T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN SERYA ESASLI ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI: SİNTERLENME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Kim. Müh. Dilara GÜÇTAŞ

DANIŞMAN
Prof. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
PROSES VE REAKTÖR TASARIMI PROGRAMI

İSTANBUL-2020

Bu çalışma 19.06.2020 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Prof. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU
Gebze Teknik Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; bu lisansüstü teze İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 32459 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca deneyimlerinden ve bilgisinden yararlandığım, güler yüzünü ve sıcakkanlılığını benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman her konuda bana yardımcı olan, kendilerinden çok şey öğrendiğim değerli hocalarım Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ'e ve Dr. Öğr. Ü. Gülşen ALBAYRAK ARI'ya çok teşekkür ederim.

Her başım sıkıştığında yardımlarını esirgemeyen, güler yüzleri ve samimiyetleriyle kendimi her zaman iyi hissettiren sevgili hocalarım Dr. Öğr. Ü. Hasan ÖZDEMİR'e ve Arş. Gör. Dr. Vedat SARIBOĞA'ya teşekkürü borç bilirim.

Her derdime koşan, her sorunumu çözmek için çabalayan, hayatımda olduğu için çok şanslı hissettiğim en yakın arkadaşım Ahmet Güray GÜREL'e çok teşekkür ederim.

Son olarak beni bu günlere getiren, koşulsuz sevgilerini ve desteklerini esirgemeyen, hayatımdaki en değerli varlıklarım anneme, babama ve ağabeyime çok teşekkür ederim.

Mayıs, 2020 Dilara GÜÇTAŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **i**
İÇİNDEKİLER ..... **ii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **iv**
TABLO LİSTESİ ..... **vii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **viii**
ÖZET ..... **ix**
SUMMARY ..... **xi**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **3**
2.1. YAKIT HÜCRELERİ TEKNOLOJİSİ 3
2.1.1. Çalışma Prensibi 4
2.1.2. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması 5
2.2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ (SOFC) 7
2.2.1. Hücre Yapısı ve Çalışma Prensibi 8
2.2.2. Hücre Bileşenleri ve Dizaynı 9
2.2.2.1 Anot 10
2.2.2.2. Katot 10
2.2.2.3. Elektrolit 11
2.2.3. Katkılı Serya Elektrolitler 13
2.3. SİNTERLEME PROSESİ 17
2.3.1. Sinterlemede İtici Güçler 18
2.3.2. Katı Hal Sinterleme 20
2.3.3. Sinterleme Aşamaları 20
2.3.4. Sinterlenme Mekanizmaları 22
2.3.4.1. Kafes (Hacim) Difüzyonu 25
2.3.4.2. Tane Sınırı Difüzyonu 25
2.3.4.3. Yüzey Difüzyonu 26
2.3.5. Kristalin Yapılarda Kusurlar 26
2.3.6. Tane Büyümesi Kinetiği 28
3. MALZEME VE YÖNTEM **31**
3.1. ELEKTROLİT TOZLARININ SENTEZİNDE KULLANILAN MALZEMELER 31

3.2. ELEKTROLİT TOZLARININ HAZIRLANMASI 31
3.2.1. Selüloz Kâğıdına Hapsetme 32
3.2.2. Kitosana Hapsetme 35
3.2.3. Poli Vinil Alkole (PVA) Hapsetme 40
3.3. TOZLARIN PELLET HALİNE GETİRİLMESİ 43
3.4. PELLETLERİN SİNTERLENMESİ 44
3.5. TOZLARIN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER 46
3.5.1. Sıcaklığa Bağlı Kütle Kaybı Analizi (TG/DTA) 46
3.5.2. X-Işını Difraktometresi Analizi (XRD) 46
3.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi 47
3.5.4. Yoğunluk Ölçümü 48
3.5.5. Ortalama Tane Boyutu Analizi 49
3.5.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 51
4. BULGULAR 54
4.1. ENERJİ DAĞILIMLI X-IŞINI SPEKTROSKOPİSİ (EDS) SONUÇLARI 54
4.2. TG/DTA ANALİZİ SONUÇLARI 54
4.3. XRD ANALİZ SONUÇLARI 56
4.4. YOĞUNLUK ÖLÇÜM SONUÇLARI 62
4.5. SEM ANALİZ SONUÇLARI 65
4.6. ORTALAMA TANE BOYUTU ANALİZ SONUÇLARI 71
4.7. ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ (EIS) ANALİZ SONUÇLARI 79
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 84
KAYNAKLAR 93
ÖZGEÇMİŞ 99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Yakıt Hücresi Yapısı 4
Şekil 2.2: Oksijen iyonu iletimi gerçekleştiren bir katı oksit yakıt hücresi çalışma prensibi. ... 8
Şekil 2.3: Düzlemsel (a) ve borusal (b) SOFC sistemleri 9
Şekil 2.4: Kübik florit yapılı YSZ eldesi 12
Şekil 2.5: Yitriya ve skandiya katkılı YSZ bileşiğinin 1000 ℃'deki iletkenliği 12
Şekil 2.6: (a) Saf CeO_2 kübik florit yapısı, (b) trivalent katyon katkılanmış serya yapısı, (c) divalent katyon katkılanmış serya yapısı 14
Şekil 2.7: Sinterleme Teknikleri 17
Şekil 2.8: Sinterlenmeye yardımcı itici güçler 18
Şekil 2.9: İki küre modeli 20
Şekil 2.10: Sinterlenme aşamaları 21
Şekil 2.11: Sıcaklık ve zamanın malzemenin büzülmesi üzerine etkisi 22
Şekil 2.12: Katı hal sinterleme sırasında gerçekleşen madde transferleri. 1, 2 ve 3 numaralı mekanizmalar yoğunlaştırıcı olmayan, 4, 5 ve 6 numaralı mekanizmalar ise yoğunlaştırıcı mekanizmalardır 23
Şekil 2.13: Gözenek şekli ve gözenek stabilitesi, dihedral açı ve gözenek koordinasyon sayısı ile belirlenir. (a) İçbükey yüzeylere sahip gözenek küçülürken (b) dışbükey yüzeylere sahip gözenek büyür (veya metastabil hale gelir) 24
Şekil 2.14: (a) Boşluk mekanizması yoluyla, (b) Interstisyel mekanizma yoluyla kafes difüzyonu 25
Şekil 2.15: Farklı sitelerin gösterildiği bir katının yüzeyi 26
Şekil 2.16: Kristalin bir katıda nokta kusurları 27
Şekil 2.17: Kristal yapıda Frenkel ve Schottky kusurları. 28
Şekil 2.18: Tane boyutu ve kristalit boyutu. 28
Şekil 3.1: Katyon çözeltisi 32
Şekil 3.2: Kalsinasyon sonucu elde edilen köpük formunda yapı. 33
Şekil 3.3: Öğütme aşaması. 33
Şekil 3.4: Öğütme sonrası elde edilen elektrolit tozları. 33
Şekil 3.5: Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemine ait akış şeması. 34
Şekil 3.6: Katyon çözeltisi (solda) ve kitosan çözeltisi (sağda). 35
Şekil 3.7: Kitosan + katyon çözeltisinin NH_4OH çözeltisi üzerine damlatılması. 36
Şekil 3.8: Elde edilen kürelerin alkol ve destile su ile yıkanması. 36
Şekil 3.9: Yıkama sonrası kurumaya bırakılan küreler. 37
Şekil 3.10: 80 ℃'de kuruma sonrası küreler. 37
Şekil 3.11: 600 ℃ 'de 6 saat kalsinasyon öncesi küreler. 38
Şekil 3.12: Kalsinasyon sonucu elde edilen SDC20 elektrolit tozları. 38
Şekil 3.13: Kitosana hapsetme yöntemine ait akış şeması. 39
Şekil 3.14: PVA çözeltisi. 40
Şekil 3.15: Kuruma sonrası elde edilen film yapı. 41
Şekil 3.16: 600 ℃'de 6 saat kalsinasyon aşaması. 41
Şekil 3.17: PVA'ya hapsetme yöntemine ait akış şeması. 42

Şekil 3.18: Hidrolik pres yardımıyla tozların pellet haline getirilmesi (solda), presleme sonrası elde edilen pelletler (sağda). 43
Şekil 3.19: Pelletlerin farklı sıcaklıklarda ve farklı süreler boyunca sinterlenmesi. 44
Şekil 3.20: Sinter öncesi pelletler. 45
Şekil 3.21: Sinter sonrası pelletler. 45
Şekil 3.22: TG/DTA cihazı. 46
Şekil 3.23: Kaplama cihazı 48
Şekil 3.24: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM). 48
Şekil 3.25: ImageJ programı ile lineer kesişim noktası metodunun uygulanışı. 50
Şekil 3.26: Seramik elektrolitlerde görülen Nyquist eğrisi. 52
Şekil 3.27: Empedans ölçüm cihazı. 52
Şekil 4.1: Kitosana hapsetme yöntemi ile hazırlanmış tozlara ait TG/DTA sonuçları. 54
Şekil 4.2: PVA'ya hapsetme yöntemi ile hazırlanmış tozlara ait TG/DTA sonuçları. 55
Şekil 4.3: Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemi ile hazırlanmış tozlara ait TG/DTA sonuçları. 56
Şekil 4.4: 600 °C'de kalsinasyon sonrası numunelerin XRD diyagramları. 57
Şekil 4.5: 1200 °C'de (a) 5 dakika, (b) 1 saat ve (c) 6 saat sinterlenmiş numunelere ait XRD diyagramları. 58
Şekil 4.6: 1300 °C'de (a) 5 dakika, (b) 1 saat ve (c) 6 saat sinterlenmiş numunelere ait XRD diyagramları. 59
Şekil 4.7: 1400 °C'de (a) 5 dakika, (b) 1 saat ve (c) 6 saat sinterlenmiş numunelere ait XRD diyagramları. 60
Şekil 4.8 : Kitosana hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelerin Sıcaklık-Bağıl Yoğunluk grafiği. 63
Şekil 4.9: PVA'ya hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelerin Sıcaklık-Bağıl Yoğunluk grafiği. 64
Şekil 4.10: Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelerin Sıcaklık-Bağıl Yoğunluk grafiği. 64
Şekil 4.11: Referans numunelerin Sıcaklık-Bağıl Yoğunluk grafiği. 65
Şekil 4.12: 600 °C'de kalsine edilmiş numunelerin SEM görüntüleri. 66
Şekil 4.13: 1200 °C'de 5 dakika sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri. 66
Şekil 4.14: 1200 °C'de 1 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri. 67
Şekil 4.15: 1200 °C'de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri. 67
Şekil 4.16: 1300 °C'de 5 dakika sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri. 68
Şekil 4.17: 1300 °C'de 1 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri. 68
Şekil 4.18: 1300 °C'de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri. 69
Şekil 4.19: 1400 °C'de 5 dakika sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri. 69
Şekil 4.20: 1400 °C'de 1 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri. 70
Şekil 4.21: 1400 °C'de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri. 70
Şekil 4.22: 1400-5-P numunesine lineer kesişim metodunun uygulanışı ve elde edilen histogram grafiği. 71
Şekil 4.23: Kitosana hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait zaman-tane boyutu grafiği. 73

Şekil 4.24: PVA'ya hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait zaman-tane boyutu grafiği. 73
Şekil 4.25: Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait zaman-tane boyutu grafiği. 74
Şekil 4.26: Referans numunelere ait zaman-tane boyutu grafiği. 74
Şekil 4.27: Kitosana hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait ln(t)-lnD grafiği. 75
Şekil 4.28: PVA'ya hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait lnt-lnD grafiği. 75
Şekil 4.29: Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait lnt-lnD grafiği. 76
Şekil 4.30: Referans numunelere ait lnt-lnD grafiği. 76
Şekil 4.31: Kitosana hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait 1/T- ln(D^n/t) grafiği. 77
Şekil 4.32: PVA'ya hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait 1/T- ln(D^n/t) grafiği.. 77
Şekil 4.33: Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait 1/T- ln(D^n/t) grafiği. 78
Şekil 4.34: Referans numunelere ait 1/T- ln(D^n/t) grafiği. 78
Şekil 4.35: 1200 ℃'de 6 saat sinterlenmiş numunelerin 800 ℃'deki empedans spektrumları. 79
Şekil 4.36: 1300 ℃'de 6 saat sinterlenmiş numunelerin 800 ℃'deki empedans spektrumları. 80
Şekil 4.37: 1400 ℃'de 6 saat sinterlenmiş numunelerin 800 ℃'deki empedans spektrumları. 80
Şekil 4.38: Kitosana hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelerin Arrhenius eğrileri. 81
Şekil 4.39: PVA'ya hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelerin Arrhenius eğrileri. 82
Şekil 4.40: Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelerin Arrhenius eğrileri. 82
Şekil 4.41: Referans numunelerin Arrhenius eğrileri. 83

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Yakıt hücresi çeşitlerinin farklı parametrelere göre karşılaştırılması 7
Tablo 2.2: Katkılı serya bileşiklerine ait literatür tablosu. 16
Tablo 2.3: Katı hal sinterlenmesi sırasında gerçekleşen madde transfer olayları. 24
Tablo 2.4: Samaryum katkılı serya bileşiklerine ait literatür tablosu. 30
Tablo 3.1: Elektrolit tozlarının sentezinde kullanılan malzemeler. 31
Tablo 4.1: SDC20 numunelerine ait EDS sonuçları. 54
Tablo 4.2: Kalsinasyon sonrası toz numunelerin kristalin boyutu ve kafes parametresi değerleri. 57
Tablo 4.3: 1200 ℃, 1300 ℃ ve 1400 ℃'de sinterlenmiş numunelerin kristalin boyutları ve kafes parametreleri. 61
Tablo 4.4: 1200 ℃, 1300 ℃ ve 1400 ℃'de, 5 dakika, 1 saat ve 6 saat sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri. 62
Tablo 4.5: Numunelerin ortalama tane boyutları. 72
Tablo 4.6: Numunelerin sinterlenme aktivasyon enerjileri. 79
Tablo 4.7: Numunelerin 800 ℃'de ölçüm sonucu elde edilen iyonik iletkenlik değerleri. 81
Tablo 4.8: Numunelerin aktivasyon enerjileri. 83

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	**Açıklama**
A^o	: Angström
a	: Kafes Parametresi
D	: Tane Boyutu
E_A	: Aktivasyon Enerjisi
Q	: Tane Büyümesi Aktivasyon Enerjisi
Re	: Elektrod Direnci
R_{gb}	: Tane Sınırı Direnci
R_{gi}	: Tane İçi Direnci
σ	: İyonik İletkenlik

Kısaltmalar	**Açıklama**
AFC	: Alkali Yakıt Hücresi
CIP	: Soğuk İzostatik Pres
DMFC	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskoposi
MCFC	: Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
PEMFC	: Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi
PAFC	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
PVA	: Poli Vinil Alkol
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SDC	: Samaryum Katkılı Seryum Oksit
SOFC	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
TG/DTA	: Termal Gravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
YSZ	: Yitriya Stabilize Zirkonya

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN SERYA ESASLI ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI: SİNTERLENME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Dilara GÜÇTAŞ

İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER

Enerji ihtiyacının giderek artması, fosil yakıtların tükenmesi ve küresel ısınmanın da etkilerini göstermesiyle beraber insanoğlu temiz enerji arayışı içerisine girmiştir. Bu noktada elektrokimyasal dönüştürücüler olan yakıt hücreleri üzerine gerçekleştirilen çalışmalar da giderek artmaktadır. Yakıt hücreleri, yüksek enerji dönüşümleri ve düşük çevresel etkileri sayesinde geleceğin enerji üretim teknolojisi olma yolunda ilerlemektedir.

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.

Çeşitli elektrolit malzemeleri arasında katkılı serya elektrolitler orta işletim sıcaklıklarında (500-800 °C) yüksek iletkenlik değerleriyle dikkat çekmektedir. Bu malzemelerin özelliklerinin iyileştirilmesi, iletkenlik değerlerini etkileyen parametrelerin iyi anlaşılmasına bağlıdır.

Malzemenin üretim yöntemi, kalsinasyon ve sinterleme koşulları, malzemenin yoğunluğu ve daha birçok alt etmen iyonik iletkenlik değerini etkilemektedir. Çeşitli üretim teknikleri arasında hapsetme teknikleri basit yapılarıyla dikkat çekmektedir. Sinterleme prosesi ise başlı başına ele alınması gereken bir konudur. Sinterleme tekniği, sinter sıcaklığı, ısıtma hızı ve sinter süresi malzemenin özelliklerini ciddi ölçüde değiştirmektedir.

Bu çalışmanın temel amacı, farklı hapsetme yöntemleriyle üretilmiş samaryum katkılı serya elektrolitlerin farklı sinterlenme koşullarına maruz bırakılarak özelliklerinin incelenmesidir. Bu bağlamda düşük, orta ve yüksek sıcaklıklar ve sürelerde sinterlenen elektrolitler incelenmiş ve sinterlenmeyi sağlayan temel mekanizma açığa çıkarılarak, değişik koşulların son ürün üzerine etkileri belirlenmiştir.

Mayıs 2020, 111 sayfa.

Anahtar kelimeler: Katı oksit yakıt hücreleri, elektrolit, samaryum katkılı serya, sinterlenme, tane büyümesi.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

PREPARATION OF THE CERIA-BASED ELECTROLYTES FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS: INVESTIGATION OF THE SINTERING KINETICS

Dilara GÜÇTAŞ

İstanbul University – Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER

With the increasing need for energy, the depletion of fossil fuels and the effects of global warming, human beings are in search of clean energy. At this point, studies on fuel cells, which are electrochemical converters, are gradually increasing. Fuel cells are on the way to become the energy production technology of the future thanks to their high energy conversions and low environmental effects.

Among the fuel cell types, solid oxide fuel cells attract attention with their high conversion ratios and wide application areas. However, solid oxide fuel cells are an expensive technology as high efficiency brings along high operating temperatures (800-1000 °C). Most of the studies carried out today are based on the synthesis of electrolytes with high ionic conductivity, which will provide high efficiency at lower temperatures.

Among the various electrolyte materials, doped ceria electrolytes attract attention with their high conductivity values at intermediate operating temperatures (500-800 °C). Improving the

properties of these materials depends on a good understanding of the parameters affecting the conductivity values.

The production method of the material, calcination and sintering conditions, density of the material, and many other sub-factors affect the ionic conductivity value. Among the various production techniques, templating methods draw attention with their simple structures. The sintering process is a subject that should be handled by itself. Sintering technique, sintering temperature, heating rate, and sintering time significantly change the properties of the material.

The main purpose of this study is to investigate the properties of samarium-doped-ceria electrolytes produced by different templating methods by exposing them to different sintering conditions. In this context, the electrolytes sintered at low, medium, and high temperatures, and durations were examined and the basic mechanism providing sintering was exposed, and the effects of different conditions on the end product were determined.

May 2020, 111 pages.

Keywords: Solid oxide fuel cells, electrolytes, samarium-doped-ceria, sintering, grain growth.

1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde modern şehir hayatının gelişmesi ve ekonomik kalkınmanın devam etmesiyle enerji ihtiyacı da artmaya devam etmektedir. Enerjiye ulaşmak çağımızın gereği ve temel bir insan hakkıdır. Enerjinin üretim, iletim ve dağıtım aşamalarında toplum çıkarlarının gözetilmesi, çevreye, iklime ve doğaya olumsuz etkilerin minimum düzeyde tutulması gereklidir. Enerjinin tüm tüketicilere yeterli ve sürekli, düşük maliyetli, kaliteli ve güvenilir bir şekilde sunulması temel bir enerji politikası olarak ele alınmalıdır. Elektrik enerjisi, insan yaşamının zorunlu bir ihtiyacı, ortak bir gereksinim olarak toplumsal yapının vazgeçilmez bir ögesidir.

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın verilerine göre 2019 yılı Eylül ayı sonu itibarıyla elektrik üretiminde ülkemiz kurulu gücü 90.720 MW'a ulaşmıştır. Yine 2019 yılı Eylül ayı sonu verilerine göre kurulu gücümüzün kaynaklara göre dağılımı; yüzde 31,4'ü hidrolik enerji, yüzde 28,6'sı doğal gaz, yüzde 22,4'ü kömür, yüzde 8,1'i rüzgâr, yüzde 6,2'si güneş, yüzde 1,6'sı jeotermal ve yüzde 1,7'si ise diğer kaynaklar şeklindedir [1].

Ülkemizin enerji ihtiyacı genellikle ithal enerji kaynakları tarafından sağlanmış, fosil kaynaklı ve ithalat mercekli, yüksek maliyetli yatırımlar yapılmış ve bunlara bağlı olarak enerjideki dışa bağımlılık Türkiye için önemli boyutlara ulaşmıştır. İklim değişikliğinin olumsuz sonuçlarının sınırlanabilmesi ve ülke ekonomisinin gelişebilmesi için enerji üretiminde ağırlığın, fosil kaynaklar yerine, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına verilmesi gerekmektedir.

Yakıt hücreleri, ülkemizin ileri enerji teknolojileri konusunda gelişebilmesi, enerji üretiminin neden olduğu çevre kirliliğinin azaltılması sonucu yaşam kalitesinin artırılması ve dışa bağımlılığın azaltılması açısından önemli bir teknolojidir. Bu teknolojinin geliştirilerek daha verimli ve daha ekonomik hale getirilmesi hücre bileşenlerinin performansına bağlıdır. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin performansı birçok farklı parametreye dayansa da en önemli parametre elektrolit bileşenidir.

Elektrolitler, hücre içerisinde enerji üretiminin gerçekleşebilmesi için gerekli iyon taşınımını sağlayan yapılardır. Günümüzde farklı bileşikler elektrolit malzemesi olarak kullanılabilmektedir. Bu noktadaki temel sorun elektrolitlerden yüksek iletkenlik değeri alınabilmesi için oldukça yüksek çalışma sıcaklıkları (800-1000°C) kullanılması gerekliliğidir.

Bu durum malzeme seçimini kısıtlamakta, maliyeti artırmakta ve hücrenin ömrünü kısaltmaktadır. Bu olumsuzluklar nedeniyle katı oksit yakıt hücreleri için orta sıcaklık bölgesi denilen 500-800°C arasında yüksek performans sağlayacak yeni elektrolit malzemelerin üretilmesi üzerine çalışılmaktadır. Bu bağlamda literatür çalışmaları incelendiğinde katkılı serya bileşiklerinin ön plana çıktığı görülmektedir. Yapıda oksijen boşluğu oluşturarak iletkenliği artırmak amacıyla seryum okside samaryum, gadolinyum ve neodmiyum gibi pek çok katkı yapılmaktadır.

Elektrolit performansını etkileyen parametreler arasında katkı malzemesi dışında üretim yöntemi de çok önemli rol oynamaktadır. Literatürde yer alan pek çok farklı yöntemle katkılı serya bileşikleri sentezlenebilir. Bu yöntemler genel anlamda yakma, çöktürme ve hapsetme teknikleri başlığı altında incelenebilir. Yapılan çalışmalarda her yöntemin farklı şekillerde hücre performansına etki ettiği görülmektedir. Üretim yönteminin yanı sıra kalsinasyon ve sinterleme aşamalarının da elektrolitlerin performansını ciddi ölçüde etkilediği bilinmektedir. Elektrolitlerin yoğun ve gözeneksiz yapılar olması gerektiğinden sinterleme sıcaklığının ve süresinin seçimi elektrolitlerin iletkenliği üzerinde belirleyici rol oynamaktadır.

Literatür çalışmaları incelendiğinde katkılı serya bileşiklerinin farklı sıcaklık aralıklarında ve farklı sürelerde sinterlendiği görülmektedir. Sonuç olarak nihai üründe farklı iletkenlik değerlerine ulaşılmaktadır. Bu durum sinterleme aşaması hakkındaki yetersiz bilgiden ileri gelmektedir. Sinterlenme kinetiği hakkında net bir bilgi bulunmamakta ve optimum sinterleme koşulları bilinmemektedir.

Bu çalışma kapsamında üç farklı hapsetme tekniği kullanılarak %20 mol katkılı serya bileşikleri sentezlenmiş, elde edilen ürünler farklı sıcaklıklarda ve farklı süreler boyunca sinterlenerek yapıdaki değişimler gözlenmiş, tane büyümeleri ve yoğunlukları takip edilerek sinterlenme kinetiği incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. YAKIT HÜCRELERİ TEKNOLOJİSİ

Günümüzde fosil yakıtlar hızla tükenirken benzin, dizel, kömür ve doğal gaz kullanımının yol açtığı küresel ısınma ile çevre kirliliği artmaktadır. Gelecek kuşaklara yaşanabilir bir gezegen bırakmayı hedefleyen insanoğlu, her geçen gün dünyanın en temiz teknolojilerinden biri olan yakıt pillerine daha fazla odaklanmaktadır.

Yakıt pilleri, temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm cihazlarıdır. Bir türbin veya buhar kazanı kullanılmadan, sadece kimyasal reaksiyon ile elektrik enerjisi üretirler. Hidrojen (H_2) ve oksijen (O_2) arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elde edilen enerjinin verimi % 70'lere kadar ulaşabilir.

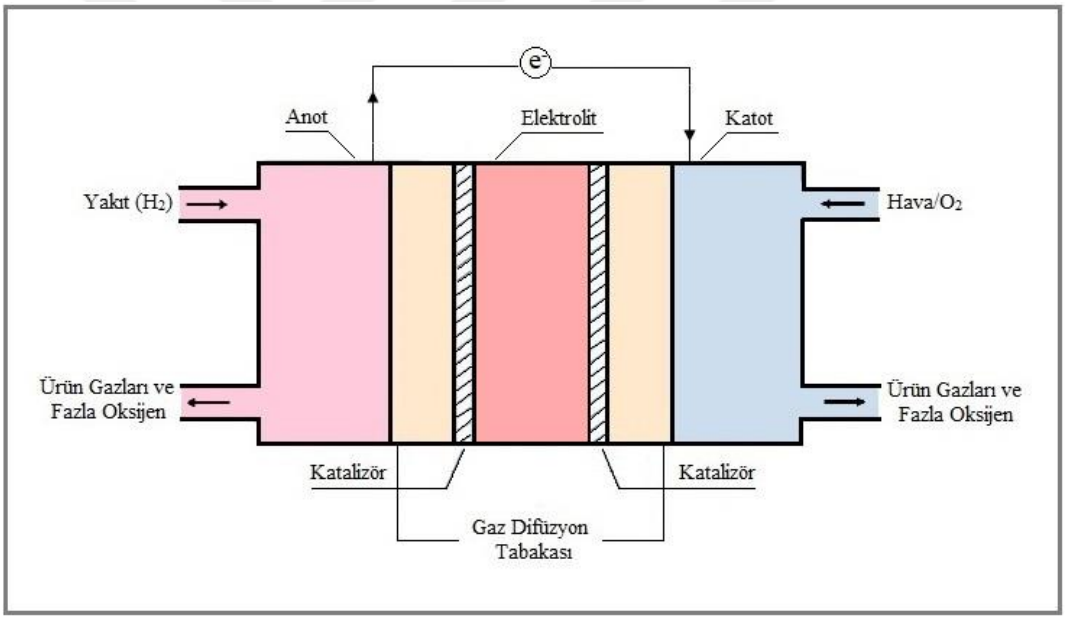
Geleneksel enerji üretim sistemlerinde elektrik enerjisi eldesi aşamalı olarak gerçekleşmektedir. Bu tesislerde yakıtın ısı enerjisi önce mekanik enerjiye ardından elektrik enerjisine çevrilir. Yakıt hücreleri ise konvansiyonel sistemlerden farklı olarak enerji dönüşüm aşamalarına gerek duymadan yakıttaki kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilme özelliğine sahiptirler. Bu sebeple yakıt hücrelerinin verimliliği geleneksel yöntemlere göre daha fazladır. Aynı zamanda yakıt hücreleri, düşük çevresel etkileri (düşük sera gazı emisyonu, sessiz çalışma, katı atık içermemesi), yakıt çeşitliliği (doğal gaz, LPG, metanol, nafta), atık ısının değerlendirilebilmesi ve güvenli çalışma koşulları nedeniyle geleneksel sistemler ile kıyaslandığında oldukça avantajlı konumdadır.

Elektrokimyasal bir proses ile elektrik üretiyor olmaları bakımından piller ve aküler ile benzerlik gösterirler. Pillerin ve akülerin sağladıkları enerji, içerisinde depo edilmiş olan enerji ile sınırlıdır. Yakıt hücreleri ise yakıt ve hava sağlandığı sürece bu dönüşümü sürekli olarak gerçekleştirebilirler.

Yakıt hücreleri, 19. yüzyılda ortaya çıkmasına rağmen hala tam olarak ticarileşmiş bir teknoloji değildir. Bunun en önemli sebebi ortaya çıktığı dönemde fosil yakıtların bol miktarda bulunması ve böyle bir teknolojiye ihtiyaç olmadığının düşünülmesidir. Fakat zaman geçtikçe petrol fiyatlarındaki artış ve küresel ısınmanın etkilerinin görülmesiyle beraber bu teknoloji üzerine daha fazla çalışma gerçekleştirilmeye başlanmış ve insanoğlu daha temiz ve güvenli bir enerji kaynağı arayışına girmiştir.

2.1.1. Çalışma Prensibi

Yakıt hücresi, yakıt (hidrojen) ve oksitleyicinin (hava) kimyasal enerjisini yanma olmaksızın ve başka bir ara eleman kullanılmadan doğrudan ve sürekli olarak elektrik ve ısı formunda kullanılabilen enerjiye çeviren güç üretim elemanıdır. Basitleştirilmiş bir hücre yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir. Yakıt hücreleri bir elektrolit tabakası ile bu tabakaya her iki yanından temas eden negatif (anot) ve pozitif (katot) elektrolitlerden oluşur. Yakıt görevi gören hidrojen sürekli olarak anot elektroduna, oksidant ise sürekli olarak katot elektroduna beslenir. Elektrotlar üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon sonucu elektrik akımı üretilir. Elektrolit tabakası yalnızca iyon taşınımını gerçekleştirirken oluşan elektronlara karşı yalıtkan görevi görür. Bu serbest elektronlar elektriksel dış devre yardımıyla katot tarafına taşınırlar. Hücre içerisinde gerçekleşen reaksiyon aslında elektrolizin tam tersidir [2]. Hidrojen ve oksijen katotta yeniden birleşerek su açığa çıkar.



Şekil 2.1: Yakıt Hücresi Yapısı

Anot elektrodu üzerinde hidrojen yükseltgenerek proton oluşturur. Katot üzerinde ise oksijen ve protonlar indirgenir ve su açığa çıkarır. Yakıt hücresi içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

Anot Reaksiyonu: $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ (2.1)

Katot Reaksiyonu: $1/2O_2 + 2H^+ \longrightarrow H_2O$ (2.2)

Toplam Reaksiyon: $H_2 + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O$ (2.3)

2.1.2. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması

Günümüzde kullanılmakta ve geliştirilmekte olan pek çok çeşit yakıt hücresi türü mevcuttur. Bu yakıt hücrelerinin her ne kadar çalışma prensipleri benzer olsa da, işletim koşulları ve uygulama alanları farklılık göstermektedir. Yakıt hücreleri, pozitif ve negatif iki elektrot ile bunlar arasında yer alan bir elektrolitten oluşur. İşletim sıcaklığına ve basıncına göre sınıflandırılabildikleri gibi çoğunlukla kullanılan elektrolitin türüne göre sınıflandırılırlar. Elektrolit malzemesinin türüne göre yakıt hücreleri;

- Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi (PEMFC)
- Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMFC)
- Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)
- Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)
- Alkali Yakıt Hücresi (AFC)
- Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)

Burada belirtilen yakıt hücrelerinin dışında deneme aşamasında, çok yaygınlaşmamış başka yakıt hücresi türleri de mevcuttur. Bunlardan bazıları yüksek bazıları ise düşük sıcaklıklarda çalışabilmektedirler. Bazıları hidrojenle çalışabilirken, bazıları karbon monoksit veya alkol ile bazıları kömür, bazıları ise borhidrürle çalışabilmektedirler. Bazıları katı iken bazıları sıvı içerisine daldırılmış elektrotlar şeklinde olabilmektedir.

Günümüzde sıklıkla tercih edilen ve üzerinde ağırlıklı olarak çalışılan yakıt hücrelerinden biri **Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri**dir. Bir PEM yakıt hücresinin en önemli bileşeni başka bir deyişle çekirdeği, membran-elektrot çiftidir. Bu kısım membran ve elektrokatalizörlerden oluşur ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği bölümdür. Elektrotlar arasında yer alan membranın rolü, üretilen protonların anottan katoda geçişini sağlamaktır [3]. Protonlar katoda doğru taşınırken aynı zamanda su ve ısı açığa çıkar. Oluşan serbest elektronlar ise dış devreden geçerek akım üretir. Ticari olarak kullanılan membran 1970'lerde Dupont firması tarafından geliştirilen Nafion'dur [4]. 100 °C'nin altında olabilen çalışma sıcaklığı, operasyon kolaylığı, atık ısının değerlendirilebilmesi ve geniş uygulama alanı nedeniyle günümüzde oldukça tercih edilen bir teknolojidir. Bunların yanı sıra pahalı platin katalizör kullanımı gerektirmesi ve yakıt olarak saf H_2 kullanımı en önemli dezavantajlarındandır.

Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri, diğer hücre çeşitlerine göre daha yeni bir teknolojidir. PEM yakıt hücresi gibi elektrolit olarak bir polimer membran kullanılır. Yakıt olarak ise H_2 yerine metanol tercih edilir. Anota beslenen metanol su yardımıyla parçalanarak protonları ve elektronları oluşturur. Oluşan protonlar membran üzerinden katoda göç eder ve burada oksijen ile birleşerek su oluşturur.

Fosforik Asit Yakıt Hücreleri, 175-200 ℃ aralığında çalışırlar. Elektrolit olarak sıvı fosforik asit kullanılır. Diğer yakıt hücrelerine kıyasla yakıt içerisinde yer alan safsızlıklara karşı yüksek tolerans gösterir. Hücre içerisinde gerçekleşen reaskiyonlar PEM yakıt hücresi ile aynıdır ve yine yakıt olarak H_2 kullanılır [4]. En önemli dezavantajı ise PEM yakıt hücresinde olduğu gibi pahalı platin katalizör kullanımıdır.

Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri, 600-700 ℃ gibi oldukça yüksek sıcaklıklarda işletilirler. Elektrolit olarak kullanılan eriyik haldeki karbonat ile temas halinde iyi iletkenliğe sahip iki adet gözenekli elektrottan meydana gelir [5]. Yakıt olarak çeşitli hidrokarbonlar kullanılabilir. Yakıt çeşitliliğindeki esneklik, pahalı metal katalizör kullanımı gerektirmemesi ve atık ısının değerlendirilebilmesi en önemli avantajları arasında yer alır. Ancak yüksek sıcaklıkta çalışmanın maliyeti artırması ve hücre ömrünü kısaltması önemli dezavantajlarıdır.

Alkali Yakıt Hücreleri ise, elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi kullanır. NASA'nın uzay görevleri için kullandığı ilk yakıt hücrelerinden biridir. 100 ℃ civarındaki işletim sıcaklığıyla birlikte % 60 civarında bir verimliliğe ulaşılabilir ve hücre içerisinde anottan katoda negatif iyon taşınımı gerçekleşir [5]. Düşük sıcaklığın getirdiği hızlı kurulum imkânı ve hücre elemanlarının korozif olmayışı avantajları arasında yer alırken, pahalı katalizör kullanımı ve katalizör zehirlenmesi bu yakıt hücresinin en önemli problemleridir.

Katı Oksit Yakıt Hücreleri, 800-1000 ℃ gibi çok yüksek sıcaklıklarda yüksek verime ulaşır. Kullanılan elektrolit katı, gözeneksiz, yüksek yoğunluklu ve oksit yapılı malzemelerdir. Günümüzde çok çeşitli elektrolit malzemeleri bulunsa da en yaygın kullanılanı yitriya-stabilize zirkonyadır (YSZ). Çeşitli hidrokarbonların yakıt olarak kullanılması mümkündür ve hücre içerisinde katottan anoda O^{2-} iyonu taşınımı gerçekleşir. Bu sebeple kullanılan elektrolit O^{2-} iyonu açısından yüksek iletkenlik ve elektronik açıdan yüksek yalıtkanlık göstermelidir. Yüksek verim için yüksek sıcaklıkta çalışma zorunluluğu ve pahalı hücre bileşenleri en önemli dezavantajlarını oluşturur. Avantajları ise geniş uygulama alanı, yakıt çeşitliliği ve atık ısının değerlendirilebilmesi olarak sayılabilir.

Tablo 2.1: Yakıt hücresi çeşitlerinin farklı parametrelere göre karşılaştırılması. [4,6]

	PEMFC	**DMFC**	**PAFC**	**MCFC**	**AFC**	**SOFC**
Elekrolit Malzemesi	Nafion	Nafion	Fosforik Asit	Eriyik Karbonat	KOH Çözeltisi	Oksit Yapılı Seramikler (YSZ, SDC)
İşletim Sıcaklığı (°C)	60-120	60-120	175-200	600-700	100	800-1000
Mobil İyon	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	OH^-	O^{2-}
Yakıt	H_2	Metanol (CH_3OH)	H_2	H_2, CO, doğal gaz, propan	H_2, hidrazin	Doğal gaz, propan, CO, CH_4
Verim (%)	40-50	40-55	45-50	50-60	50-60	50-60
Güç (kW/m^{-3})	3,8–6,5	~0,6	0,8–1,9	1,5–2,6	~1	0,1–1,5
Uygulama Alanları	Ulaşım araçları, askeri sistemler	Ulaşım araçları, enerji depolama sistemleri	Ticari uygulamalar (Oteller, hastaneler)	Elektrik santralleri	Ulaşım ve uzay çalışmaları	Ticari ve sanayi uygulamalar, elektrik santralleri

2.2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ (SOFC)

En yüksek çalışma sıcaklığı aralığına (800-1000 °C) sahip yakıt hücresi türü olan katı oksit yakıt hücreleri, yüksek verimlilikleri, düşük çevresel etkileri ve geniş uygulama alanları sebebiyle son yıllarda enerji üretimi için oldukça yüksek potansiyel sağlamaktadır.

Tipik bir SOFC hücresinin üç anahtar bileşeni; anot, katot ve elektrolittir. Tamamıyla katı oksit yapısında oluşu, sıvı bileşen içeren yakıt hücrelerinde görülen korozyon ve sızdırma problemlerini önler. Ayrıca bu durum hücre konfigürasyonundaki sınırlamaları da ortadan kaldırmaktadır. SOFC'de elektrolit tabakası yoğun ve elektronik olarak yalıtkan özellik gösterirken aynı zamanda iyon taşınımı için de bir yol oluşturur. Elektrolit, anot ve katot adı verilen iki gözenekli elektrot arasında yer alır. Anot ve katot sırasıyla yakıtın oksidasyon ve oksijenin redüksiyon reaksiyonlarının gerçekleştiği kısımlardır. Bu yakıt hücreleri, kullanılan elektrolit malzemesine göre oksijen iletken (O-SOFC) veya proton iletken (H-SOFC) olabilmektedir [7].

2.2.1. Hücre Yapısı ve Çalışma Prensibi

Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit olarak seramik yapılı oksit malzemeler kullanılır. Elektrolitin her iki yanında yer alan anot ve katot ise çeşitli metal oksitlerden hazırlanır. Anot elektroduna yakıt, katot elektroduna ise hava veya saf oksijen beslemesi yapılır. Hücre içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

Anot Reaksiyonu: $H_2 + O^{2-} \longrightarrow H_2O + 2e^-$ (H_2 beslemesi durumunda) (2.4)

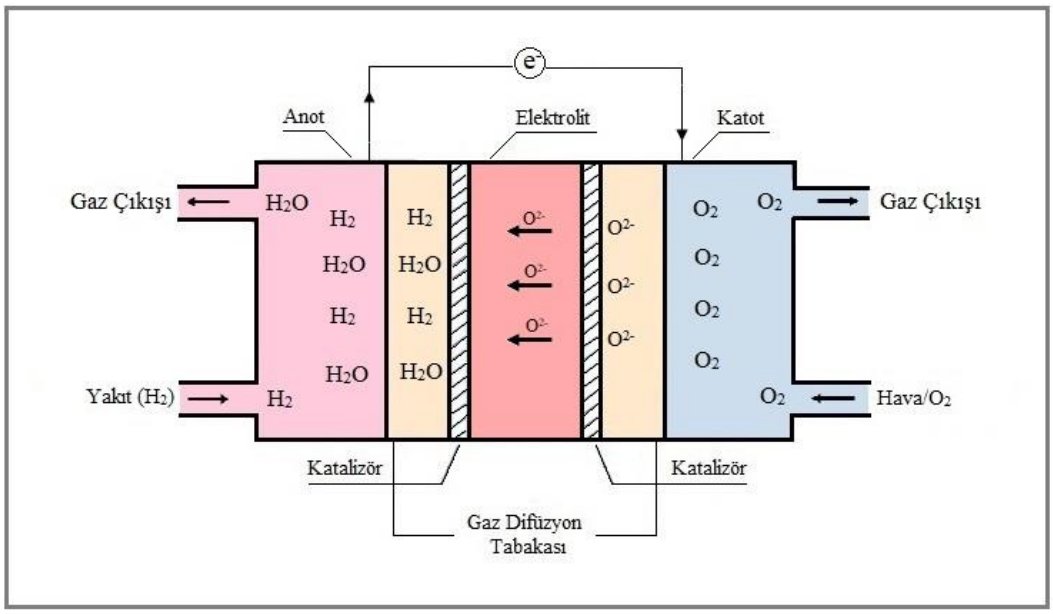
$CO + O^{2-} \longrightarrow CO_2 + 2O^-$ (CO beslemesi durumunda) (2.5)

$CH_4 + 4O_2 \longrightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$ (CH_4 beslemesi durumunda) (2.6)

Katot Reaksiyonu: $O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$ (2.7)

Toplam Reaksiyon: $H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$ (2.8)

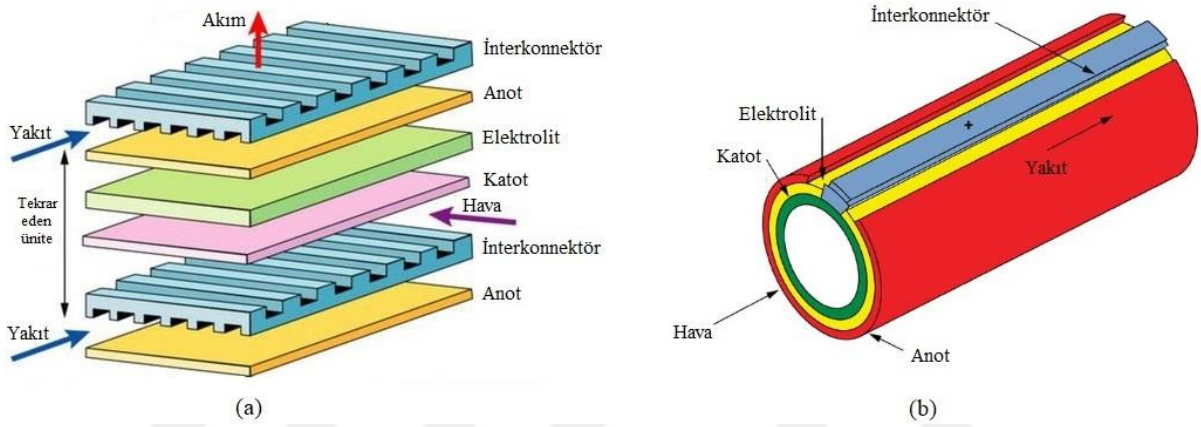
Anot elektroduna beslenen hidrojen molekülleri anot-elektrolit arayüzeyinde yükseltgenerek iki elektronunu bırakır (2.4). Oluşan elektronlar dış devreyi takip ederek anottan katoda doğru göç ederler. Bu arada katot elektroduna beslenen oksijen, katot-elektrolit arayüzeyinde anottan gelen elektronlarla birleşerek O^{2-} iyonlarına indirgenir (2.7). Daha sonra oluşan oksijen iyonları elektrolit üzerinden geçerek anot bölgesine göç eder. Burada protonlar ile karşılaşarak buhar formunda su açığa çıkarırlar. Harici devreden gerçekleşen elektron taşınımı ile elektriksel güç üretimi gerçekleşir. Hücre içerisinde gerçekleşen olayların şematik gösterimi Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2: Oksijen iyonu iletimi gerçekleştiren bir katı oksit yakıt hücresi çalışma prensibi.

2.2.2. Hücre Bileşenleri ve Dizaynı

Katı oksit yakıt hücreleri, genel olarak borusal ve düzlemsel olmak üzere iki farklı tasarımdan oluşmaktadır. Düzlemsel sistemler (Şekil 2.3 a) borusal sistemlere (Şekil 2.3. b) göre daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler. Buna karşın sistemi devreye alma veya devreden çıkarma süreleri borusal sistemlere göre daha uzun zaman almakta ve gaz sızdırmazlık özellikleri daha düşük olabilmektedir. Borusal sistem ise, düzlemsel tasarıma göre üretim zorluğu ve yüksek maliyet gibi dezavantajları olmasına rağmen, yüksek düzeyde sızdırmazlık özelliği ve interkonnektör (iç bağlantı) gerektirmemesi bakımlarından avantaj sağlamaktadır [8].



Şekil 2.3: Düzlemsel (a) ve borusal (b) SOFC sistemleri [9].

Katı oksit yakıt hücrelerinin en önemli bileşenleri elektrolit, anot ve katot grubudur. Bunların yanında yakıt da önemli bir parametre olarak sayılabilir. Anot ve katot elektrotları, elektronik ve iyonik iletkenlikten oluşan karma bir iletkenlik özelliği gösterirken, elektrolitler yüksek sıcaklıklarda baskın olarak O^{2-} iyonu iletkenliğine sahiptirler. Aynı zamanda elektrotlar gaz geçişini sağlayacak şekilde gözenekli yapıdayken, elektrolitler son derece yoğun ve gözeneksiz bir yapıdadır. Elektrotların görevi, üzerinde barındırdığı katalizörler yardımıyla reaktanlar arasındaki elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesini sağlamaktır. Yakıt elektrodu (anot), yüzeyinin her noktasına hidrojeni dağıtarak dış devreden geçecek olan elektronların oluşumunu sağlar. Hava elektrodu (katot), beslenen oksijeni yüzeyinde dağıtır ve dış devreden gelen elektronları kullanarak oksijen iyonu üretimini gerçekleştirir. Elektrolit ise oluşan oksijen iyonlarının katot bölgesinden anot bölgesine taşınmasından sorumludur. Elektrolitler hücrenin yapısına göre oksijen veya hidrojen iyonu iletken olabilirler. Burada değişen şey suyun nerede oluştuğudur. Eğer elektrolit oksijen iyonu taşıyorsa su, yakıtın beslendiği tarafta; hidrojen iyonu taşıyorsa havanın beslendiği tarafta oluşur.

2.2.2.1 Anot

Katı oksit yakıt hücrelerinde anot elektrodu, yakıtın beslendiği ve yükseltgendiği kısımdır. Reaktan ve ürün gazlarının taşınımını sağlamak amacıyla gözenekli yapıda üretilirler. Aynı zamanda SOFC'nin çalışma sıcaklığında yüksek iletkenlik ve yüksek kararlılık sağlayacak şekilde sentezlenirler.

Yüksek saflıkta Ni, NiO, Pt, Ag, Fe, Co gibi maddeler ve bunların yanında katı elektrolit-metal toz karışımları (sermet) anot elektrotu olarak kullanılabilir. Sermet sistemleri, toz metallerin içerisine, farklı oranlarda katı elektrolit eklenerek üretilirler. Hücre performansını artırıcı yönde etki yaptıkları bilinmektedir. En sık kullanılan anot elektrodu Ni-YSZ sermet yapısıdır. Daha çok elektrolit olarak YSZ yapısının tercih edildiği durumlarda kullanılır. NiO-YSZ toz karışımının yüksek sıcaklıklarda Ni-YSZ yapısına dönüştürülmesi sonucu elde edilir. Nikel, iyi bir elektronik iletken olmasının yanı sıra aynı zamanda iyi bir hidrojen katalizörüdür. Karışıma YSZ ilavesinin sebebi ise elektrodun termal genleşme katsayısının elektrolitin termal genleşme sayısıma yakın olmasını sağlamaktır. Aynı zamanda bu durum Ni taneciklerinin yüksek sıcaklık dolayısıyla sinterlenmelerinin de önüne geçer [10]. Elektrolit olarak serya esaslı (SDC, GDC) malzemelerin kullanıldığı durumlarda ise anot elektrodu olarak Ni-SDC, Ni-GDC yapıları tercih edilir.

2.2.2.2. Katot

Katı oksit yakıt hücrelerinde katot elektrodu, havanın beslendiği ve oksijenin indirgendiği kısımdır. Yine anot gibi gözenekli yapıda üretilirler. Karma iletken yapıda oluşu sayesinde elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan oksijen iyonlarını elektrolit tabakasına doğru iletir.

Katot elektrodu olarak daha çok üretim kolaylığı, yüksek katalitik aktivitesi ve yüksek sıcaklıklardaki kararlılığı sebebiyle perovskit yapılı malzemeler tercih edilir. Perovskit yapısı ABO_3 şeklinde sembolize edilir. Burada A: La, Nd, Pr gibi nadir elementleri simgelerken, B: Co, Fe, Mn gibi geçiş metallerini ifade eder. En sık kullanılan katot elektrodu materyalleri için $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-y}$ (LSM) ve $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-y}$ (LCM) yapıları örnek verilebilir. Bu malzemelerin katı oksit yakıt hücreleri için 800 °C'de yeterli katalitik aktiviteyi gösterdikleri bilinmektedir. Ancak düşük sıcaklıklarda yüksek polarizasyon dirençleri sebebiyle katalitik aktiviteleri düşüktür [10]. Günümüzde elektrodun katalitik aktivitesinin, iyonik ve elektronik iletkenliklerinin artırılabilmesi için çift fazlı sistemler oluşturulmuştur. Perovskit yapılı elektrot malzemeleri ile elektrolit malzemeleri belli oranlarda karıştırılarak iki fazlı elektronik-iyonik iletken yapılar elde edilir. Bu şekilde elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşebileceği aktif sitelerin sayısı artırılarak daha yüksek performanslı elektrotlar sentezlenebilmektedir.

2.2.2.3. Elektrolit

Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolitler katot bölgesindeki oksijen iyonlarını anot bölgesine taşıyan yapılardır. Hücrede gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların hızı elektrolit üzerinden taşınan oksijen iyonu miktarı ile doğru orantılıdır. Görevi gereği yüksek oksijen iyonu iletken ve elektronik yalıtkan olmaları en önemli özellikleridir. Bunun yanı sıra diğer hücre bileşenleri ile kimyasal etkileşime girmemeleri ve çalışma sıcaklığında yüksek kararlılık göstermeleri hücre performansı açısından son derece önemlidir. Yoğun yapıları sayesinde hücreye mukavemet kazandıran elektrolitlerin uzun süreli kullanımdan sonra da sahip olduğu özellikleri korumaları gerekmektedir.

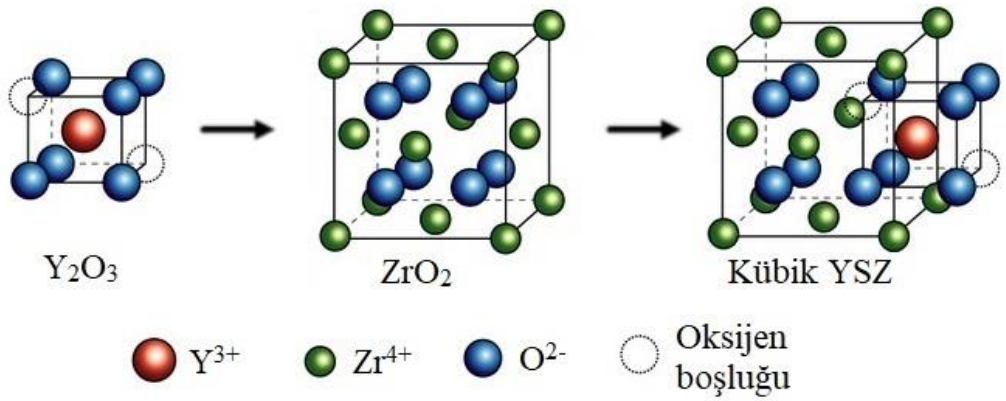
İyi bir elektrolit malzemesinden beklenen özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir [11].

- O^{2-} iyonu taşınımı için iletken
- Elektriksel olarak yalıtkan
- Yüksek sıcaklıklarda kimyasal olarak stabil
- İndirgenme ve yükseltgenme ortamlarında kimyasal olarak stabil
- Gözeneksiz/gaz geçişini engelleyici
- Homojen kalınlıkta ve mümkün olan en ince yapıda
- Elektrot bileşenler ile kimyasal/termal uyumlu
- Ekonomik

Elektrolitler üzerinden oksijen iyonu taşınımı kristal yapılardaki oksijen boşlukları/kusurları sayesinde gerçekleşir. Yüksek değerlikli ana faz içerisinde düşük değerlikli dopant katyonun çözünmesi sonucu oksijen boşlukları oluşur ve iyon taşınımı oluşan boşluklar üzerinden ilerleyerek gerçekleşir. Bu sebeple katı oksit elektrolitler yüksek miktarda oksijen boşluğu içeren malzemelerden seçilir.

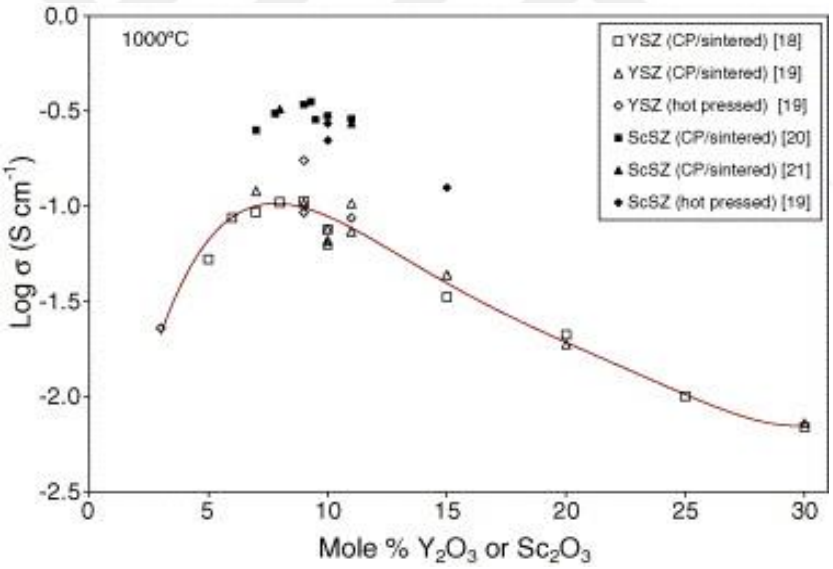
Günümüzde en sık tercih edilen ticarileşme seviyesindeki elektrolit malzemesi yitriya stabilize zirkonya ($(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$, 8YSZ) bileşiğidir. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi Zr^{4+} içeren ZrO_2 yapısına, Y^{3+} içeren Y_2O_3 katkılanması sonucu kristal yapıda oksijen boşlukları ($V^{\bullet\bullet}_O$) oluşturmak mümkündür. Bu durum Kröger-Vink notasyonu olarak aşağıdaki gibi ifade edilir [12].

$$Y_2O_3 \longrightarrow 2Y'_{Zr} + 3O^x_O + V^{\bullet\bullet}_O \qquad (2.9)$$



Şekil 2.4: Kübik florit yapılı YSZ eldesi [13].

Elde edilen oksijen boşlukları/kusurları katot bölgesinde oluşan O^{2-} iyonlarının elektrolit üzerinden taşınımını iyileştirir. Bu şekilde kafes içerisine aşılanan Y^{3+} iyonu miktarı arttıkça oksijen boşluklarının artması dolayısıyla iyonik iletkenliğin de arttığı söylenebilir. Ancak gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda optimum katkı oranının %8 olduğu belirlenmiştir [12].



Şekil 2.5: Yitriya ve skandiya katkılı YSZ bileşiğinin 1000 °C'deki iletkenliği [12]

Üretim kolaylığı ve düşük maliyeti sebebiyle ön plana çıkan bu bileşik yüksek işletim sıcaklıklarında iyi iyonik iletkenlik değerlerine sahip olsa da düşük sıcaklıklarda iyonik iletkenliği zayıftır.

YSZ'ye alternatif olarak katkılı serya bileşikleri (Gd, Sm, Nd, Sr vb. katkılı CeO_2), perovskit (ABO_3) kristal yapılı seramikler (Lantan Gallat temelli), bizmut oksit (B_2O_3) temelli seramikler, lantan molibden oksitler ($La_2Mo_2O_9$) , baryum indiyum oksitler ($BaIn_2O_4$, $Ba_4In_6O_{13}$, $Ba_2In_2O_5$,

$Ba_3In_2O_6$), apatit yapılı seramikler ($Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$), piroklor ($A_2B_2O_6$, $A_2B_2O_7$ …) yapılı seramikler önerilmiştir.

2.2.3. Katkılı Serya Elektrolitler

Hücreden iyi bir performans elde etmek ve verimliliği artırmak için, iyonik iletkenlikleri yüksek elektrolit malzemelerine ve süper aktif elektrot mazlemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda fonksiyonel malzeme çeşitliliğinin artması ve üretim tekniklerinin hızla gelişmesiyle, orta ile yüksek sıcaklık (600-1000 °C) aralığında tatmin edici performanslar elde edilmiştir [14]. Buna rağmen dünya çapında SOFC'lerin çalışma sıcaklığını 500 °C ve aşağısına düşürmeye yönelik bir eğilim söz konusudur. Düşük çalışma sıcaklığının, yatırım ve işletme maliyetlerini ciddi ölçüde azaltması ve aynı zamanda sistem güvenilirliğini artırması söz konusu olduğundan bu durum daha etkili bir ticarileştirme sağlayacaktır [15]. Düşük sıcaklıkla birlikte devreye alma ve devreden çıkarma işlemlerinin hızlanması ve SOFC'lerin taşınabilir cihazlar gibi geniş uygulama alanlarında kullanılabilmesi ihtimali araştırmacıları düşük sıcaklık çalışmalarına teşvik etmektedir.

SOFC'lerin kalbi olan elektrolit, tek hücre performansında önemli bir rol oynar. Elektrolit performansının artırılmasında son yıllarda iki önemli çözüm geliştirilmiştir. Birincisi elektrolit kalınlığını azaltmaktır çünkü elektrolitlerde ohmik kayıplar bu parametreyle doğru orantılıdır [7-16]. Elektrolit kalınlığının azaltılması, SOFC'nin sabit bir performansla daha düşük bir sıcaklıkta çalışmasına izin verir. İkincisi ise, hücre fabrikasyonuna fayda sağlayacak kalın bir elektrolit tabakasının kullanılmasına izin veren yeni yüksek iyonik iletken ve kararlı elektrolit malzemeleri geliştirmektir [7]. Bu bağlamda çok sayıda farklı elektrolit malzemeleri geliştirilmiş, iyonik iletkenlikleri test edilmiştir.

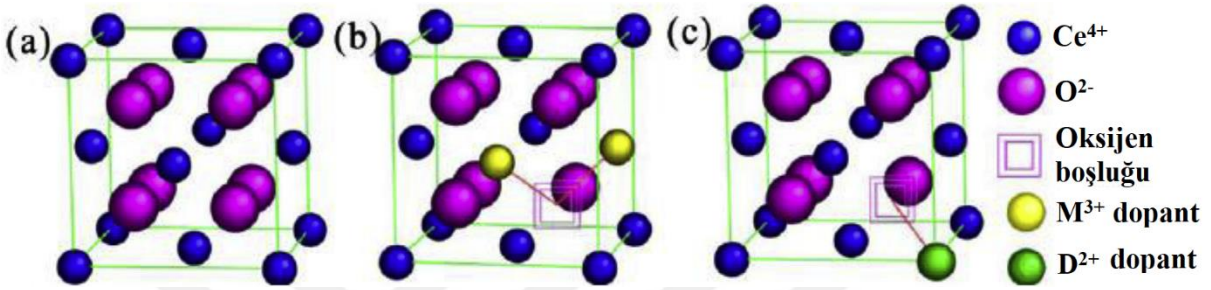
Önerilen elektrolit malzemeleri arasında en çok dikkat çekenler katkılı serya bileşikleridir. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi serya bileşikleri de YSZ bileşikleri gibi kübik florit yapıdadır ve elektrotlar ile yapısal olarak uyumluluk gösterir. Katkılı serya bileşiklerinin iletkenlikleri düşük sıcaklıklarda bile YSZ bileşiklerine göre daha iyidir [17]. Bu durum Ce^{4+} katyonunun iyonik yarıçapının (0,97 Aº), Zr^{4+} katyonunun iyonik yarıçapından (0,84 Aº) büyük olmasından kaynaklanır. Böylelikle O^{2-} iyonlarının göç edebileceği daha geniş bir alan mevcut olur [18].

Florit yapılı saf seryum oksit (CeO_2) yüksek iyonik iletkenlik için yeterli miktarda oksijen iyonu boşluğu içermez. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi Ce^{4+} katyonunun aliovalent (1+, 2+ veya 3+) katyonlarla değiştirilmesiyle yapıda oksijen boşluğu elde etmek mümkündür.

Bu durum Kröger-Vink notasyonu olarak aşağıdaki gibi ifade edilir [19].

$$O^{x}_{O} + 2Ce^{x}_{Ce} + M_2O_3 \longleftrightarrow 2M'_{Ce} + 3O^{x}_{O} + V^{\bullet\bullet}_{O} \qquad (2.10)$$

Seryum oksit ana fazı üzerine özellikle lantan serisi ve toprak metalleri (Sm, Gd, Nd, La, Dy, Ca, Mg, Ba, Sr vb.) katyonlarının tekli, ikili veya çoklu katkılanması sonucu çok sayıda farklı elektrolit malzemesi elde etmek mümkündür.



Şekil 2.6: (a) Saf CeO_2 kübik florit yapısı, (b) trivalent katyon katkılanmış serya yapısı, (c) divalent katyon katkılanmış serya yapısı [18].

Bu tez çalışmasına da konu olan samaryum katkılı serya (SDC) bileşiklerinin 500 °C'de iyonik iletkenliği 0,01 $S.cm^{-1}$'dir. Aynı sıcaklıkta YSZ bileşiğinin iyonik iletkenliği ise 0,005 $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yine aynı sıcaklıkta lantan ve yitriyum katkılı serya bileşiklerinin iyonik iletkenlikleri ise sırasıyla 0,0087 ve 0,00348 $S.cm^{-1}$'dir.Bu durum dopantın kritik iyonik yarıçapı (r_c) ile açıklanabilir. Kritik iyonik yarıçap, konak kafesin hacminde herhangi bir değişikliğe neden olmayan, yani ideal katkı maddesi olarak adlandırılan dopantın iyonik yarıçapı olarak tanımlanır. Sm^{3+} katyonunun iyonik yarıçapı (0,1079 nm) konak katyonun iyonik yarıçapına (0,1038 nm) oldukça yakındır [19]. Kafes içerisine eklenen Sm^{3+} katyonu miktarı arttıkça iyonik iletkenlik artar. Ancak bu durum bir maksimum noktaya kadar bu şekilde edecektir. Literatür çalışmaları incelendiğinde CeO_2 fazı üzerine molce %20 Sm_2O_3 katkısının ($Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$, SDC20) üstün sonuçlar verdiği görülmüştür.

Katkılı serya bileşiklerinin sentezlenmesi için literatürde çok sayıda farklı yöntem yer almaktadır. Bu yöntemler yakma, çöktürme ve hapsetme teknikleri başlıkları altında incelenebilir. Yapılan çalışmalarda yöntem farkının elde edilen elektrolitin performansına etkisi net değildir. Farklı yöntemlerin farklı sonuçlar verdiği bilinmekle beraber hangi yöntemin en yüksek performanslı elektrolit eldesi sağladığı bilinmemektedir. Bunun yanında elektrolit hazırlama prosedüründe yöntemin yanı sıra kalsinasyon ve sinterleme aşamalarının da iyon

iletimi için çok önemli parametreler oluşu dolayısıyla bu aşamalardaki farklılıklar net bir yargıya varılabilmesinin önüne geçmiştir.

Yakma teknikleri, çeşitli seramiklerin, katalizörlerin ve nanomalzemelerin hazırlanabilmesi için kolay ve kullanışlı bir yöntemdir [20]. Bu teknikte ana prensip, bir oksidan ve yakıt arasında gerçekleşen termal olarak indüklenmiş bir redoks reaksiyonudur. Geleneksel katı hal teknikleri ile karşılaştırıldığında bu yöntem ile düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede, homojen yapıda ve nano boyutta toz sentezi gerçekleştirmek mümkündür [21].

Yakma teknikleri, yakıt olarak kullanılacak organik türe göre şekillendirilir. En sık tercih edilen yakıt türleri arasında sitrik asit, glisin, etilen glikol ve üre sayılabilir. Çoğunlukla stokiyometrik oranlarda kullanılan metal katyonları ve yakıtın jelleşmesini takiben kendiliğinden yanma sonucu oluşan organo-metalik yapının kalsinasyonu ile serya tozları elde edilir.

Çöktürme teknikleri ise metal türlerinin bir çöktürme ajanı vasıtasıyla hidroksit, okzalat ve format formlarında çöktürülmesini takiben kalsinasyon sonucu serya tozlarının eldesine dayanır. Yaygın kullanılan çöktürme ajanları amonyum hidroksit, amonyum karbonat, okzalik asit ve hekzametilen tetraamindir.

Hapsetme teknikleri ise diğer yöntemlere göre nispeten basit oluşu dolayısıyla dikkat çekmektedir. Kompleks yapılı oksit bileşiklerin yüksek saflıkta, ultra ince boyutta ve yüksek homojenlikte üretilebilmesi açısından geleneksel katı hal yöntemlerine göre oldukça avantajlıdır [22]. Prosedür olarak çözelti formundaki metal katyonlarının bir matriks içerisinde hapsedilmesi, kalsinasyon yolu ile matriksin bozundurulması ve organik içeriğin uzaklaştırılması aşamalarını içerir. Bu şekilde selüloz kâğıdı, kitosan ve poli vinil alkol gibi çeşitli polimerik yapılara hapsetme işlemi yapılabileceği gibi metal tuzlarını içeren çözeltinin dondurarak kurutulması (freze drying) yoluyla da serya tozlarının eldesi mümkündür.

Toz sentezi ve kalsinasyon aşamalarından sonra çoğunlukla pellet haline getirilen serya bileşikleri sinterleme aşamasına tabi tutulur. Sinterleme, gözenekli yapıdaki katıların, tane sınırlarının temas noktalarının büyümesini ve gözenek hacminin azalmasını sağlayan bir ısıl işlemdir. Elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri için sinterleme işlemi belirleyici bir aşamadır. Sinterlenme sıcaklığı ve süresinin iyonik taşınımı üzerine doğrudan etki ettiği bilinmektedir.

Literatürde farklı üretim yöntemleri ile sentezlenmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş birçok katkılı serya bileşiği üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen iyonik iletkenlik ve aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 2.2'de özetlenmiştir.

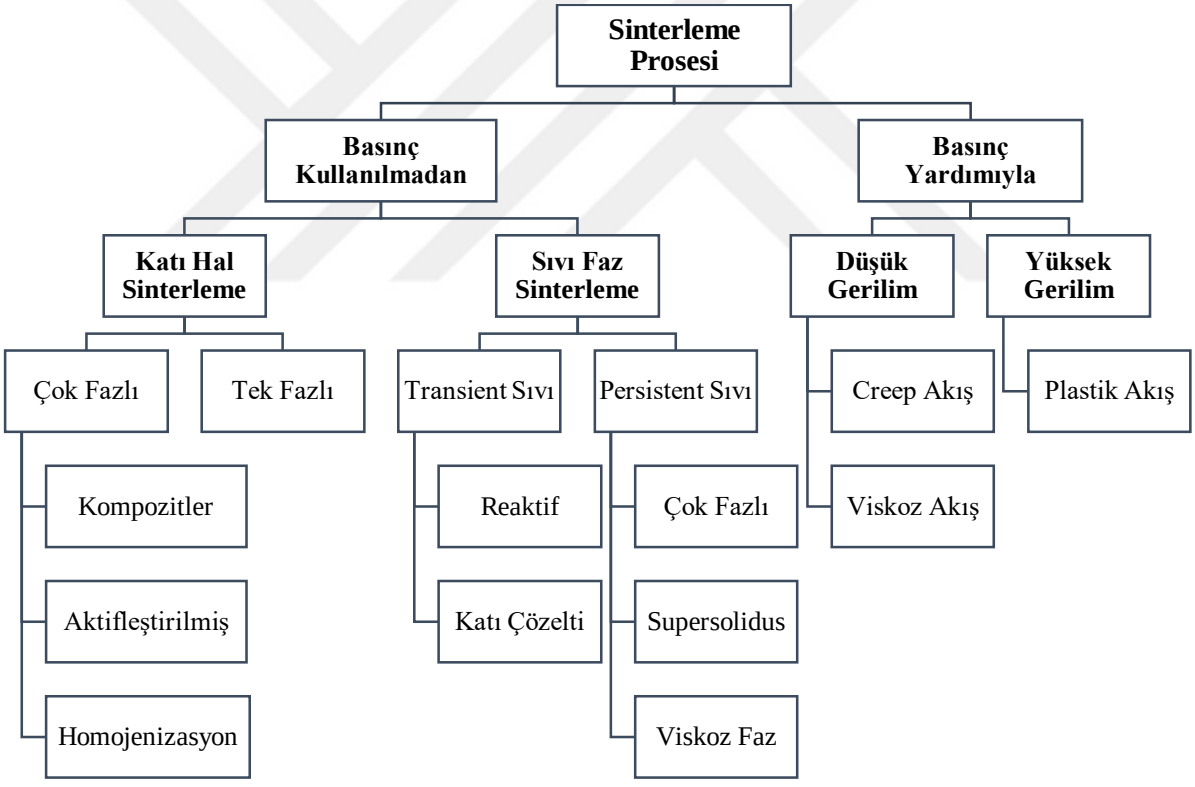
Tablo 2.2: Katkılı serya bileşiklerine ait literatür tablosu.

Malzeme	**Üretim Yöntemi**	**Sinterleme Sıcaklığı (°C)**	**Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)**	**İletkenlik ($x10^{-2}$, $S.cm^{-1}$)**	**Aktivasyon Enerjisi (eV)**	**Referans**
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	PVA'ya Hapsetme	1300	-	3,3 (700 °C)	-	23
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	Hidroksit Çöktürme	1500 (5 sa)	600 (2 sa)	2,23 (800 °C)	0,89	24
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	Karbonat Çöktürme	1200 (5 sa)	600 (2 sa)	3,8 (700 °C)	0,80	25
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	Sitrat-Nitrat Yakma	1400 (6 sa)	500 (2 sa)	3,08 (700 °C)	0,92	26
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	Üre-Nitrat Yakma	1350 (4 sa)	-	8,2 (800 °C)	-	27
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	Poliol	1400 (6 sa)	500 (4 sa)	4,29 (800 °C)	0,72	28
$Ce_{0.82}Gd_{0.1}Er_{0.08}O_{1.91}$	Selüloz Kâğıdına Hapsetme	1400 (6 sa)	500 (4 sa)	3,57 (800 °C)	0,804	29
$Sm_{0.1}Ca_{0.1}Ce_{0.8}O_{x}$	Selüloz Kâğıdına Hapsetme	1200 (6 sa)	800 (6 sa)	3,2 (800 °C)	0,66	30
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	Sol-jel	1400 (10 sa)	-	0,5 (600 °C)	0,97	31
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	Glisin-Nitrat Yakma	1350 (5 sa)	-	1,6 (600 °C)	0,82	32
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	Karbonat Çöktürme	1500 (4 sa)	-	1,2 (600 °C)	0,62	33
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	Okzalat Çöktürme	1350 (5 sa)	-	2,0 (600 °C)	0,78	34

2.3. SİNTERLEME PROSESİ

Seramik bir yapının yoğunlaştırılma aşaması sinterlenme olarak ifade edilir. Hemen hemen tüm seramik yapıların istenilen mikroyapıya ulaşmak amacıyla sinterlenmesi gerekir. Tanım olarak sinterleme, genellikle atomik ölçekte meydana gelen kütle transfer olayları yoluyla partikülleri düzenli ve ağırlıklı olarak katı bir yapıya bağlamak için uygulanan termal bir işlemdir. Partiküllerin bağlanması mukavemeti artırır ve sistem enerjisini düşürür [35]. Esasında, ısı yardımıyla partiküller arasındaki gözeneklerin ortadan kaldırılması ve tane büyümesini takiben partiküllerin birbirine kuvvetli bağlarla bağlanması olarak da ifade edilebilir.

Temel olarak sinterleme prosesi katı hal ve sıvı faz sinterleme olarak iki kategoride incelense de sinterleme işleminin basınç kullanılarak veya kullanılmadan gerçekleştirilmesine göre de sınıflandırılabilir. Şekil 2.7'de günümüzde kullanılan sinterleme teknikleri verilmiştir.



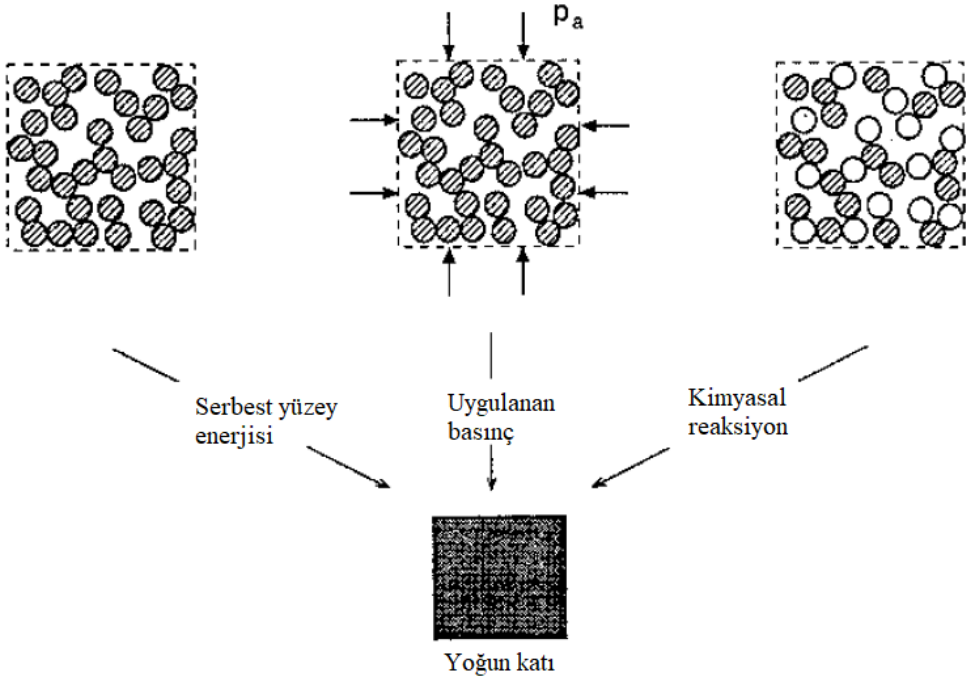
Şekil 2.7: Sinterleme Teknikleri [36]

Çoğu endüstriyel sinterleme işlemi, herhangi bir basınç uygulaması olmadan gerçekleştirilir. Basınç destekli sinterleme teknikleri, sıcak izostatik presleme, sıcak presleme ve spark presleme işlemlerini içerir. Bu şekilde ısı ve basınç aynı anda uygulanarak yüksek fraksiyonel yoğunluklara ulaşılır.

Basınç desteksiz sinterleme işlemleri katı hal ve sıvı faz sinterleme şeklinde iki aşamada incelenir. Kompozit ve alaşım elde etmek için kullanılan çok fazlı sinterleme işlemleri, katı hal sinterleme başlığı altında yer alır. Kompakt homojenizasyonu birbiri içerisinde çözünebilen tozlardan alaşım elde edilmek istenildiğinde kullanılır. Aktifleştirilmiş sinterleme ise tane sınırları ile temasa geçerek sinterlenmeyi artıran az miktarda çözünmeyen bir türün varlığın içerir. Ortamda sıvı fazın varlığı ise sinterlenme hızını iyileştirir. Transient (geçici) ve persistent (kalıcı) şeklinde iki tür sıvının varlığı söz konusudur. Transient (geçici) sıvı faz sinterleme işleminde, ısıtma sırasında sıvı açığa çıkar ancak bu sıvı daha sonra katı hal içerisinde çözünür. Persistent (kalıcı) sıvı faz ise sinterleme döngüsünün yüksek sıcaklık kısmı boyunca mevcuttur ve supersolidus sıvı faz sinterleme kullanılarak veya bir toz karışımından elde edilebilir [36].

2.3.1. Sinterlemede İtici Güçler

Diğer tüm tek yönlü süreçlerde olduğu gibi, sinterleme de sistemin serbest enerjisinin azalması ile gerçekleşir. Serbest enerjinin bu şekilde düşmesine neden olan kaynaklara sinterlemenin itici güçleri denir. Sinterleme işleminin üç olası itici gücü şunlardır; parçacık yüzeylerinin eğriliği, harici olarak uygulanan basınç ve kimyasal reaksiyon [37].



Şekil 2.8: Sinterlenmeye yardımcı itici güçler [37].

Partikül yüzeylerinin eğriliği, herhangi bir harici stres veya kimyasal reaksiyon olmadığı durumlarda sinterleme için itici gücü sağlar. Bu durumu açıklamak adına yarıçapı ‘a’ olan

küresel partüküllerden oluşan bir toz ele alınabilir. Toplam partikül sayısı aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$N = \frac{3M}{4\pi a^3 \rho} = \frac{3V_m}{4\pi a^3} \quad (2.11)$$

Bu formülde ρ, iç gözenek içermediği kabul edilen partiküllerin yoğunluğunu, M molekül ağırlığını, V_m ise molar hacmi ifade eder. Bu durumda partikül sisteminin yüzey alanı denklem (2.12) ile verilir;

$$S_A = 4\pi a^2 N = 3V_m/a \quad (2.12)$$

Partikülün spesifik yüzey enerjisi γ_{SV} ile ifade edilirse (yüzey enerjisi/birim alan), partikül sisteminin yüzey serbest enerjisi aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir;

$$E_S = 3\gamma_{SV}V_m/a \quad (2.12)$$

E_S, partiküllerden tamamen yoğun bir yapı elde edebilmek için yeterli güç sağlandığında, sistemin yüzey serbest enerjisindeki azalmayı ifade etmektedir.

Kimyasal reaksiyonun yokluğunda, harici olarak **uygulanan basınç**, sıcak presleme ve sıcak izostatik preslemede olduğu gibi ısıtma işleminin önemli bir kısmına uygulandığında itici güce büyük katkı sağlar. Yüzey eğriliğinin katkısı, çoğu pratik durumda harici basınç tarafından sağlanandan çok daha küçüktür. Harici basınç durumunda, 1 mol parçacık için yapılan iş yaklaşık olarak aşağıdaki denklem ile verilir;

$$W = P_a V_m \quad (2.13)$$

Denklemde P_a uygulanan basıncı, V_m molar hacmi ve W ise uygulanan basınç sonucu ortaya çıkan itici gücü temsil etmektedir.

Bir **kimyasal reaksiyon**, teorik olarak sinterlenme için itici güç oluşturabilir. Böyle bir durumda serbest enerjideki değişim şu şekilde ifade edilir;

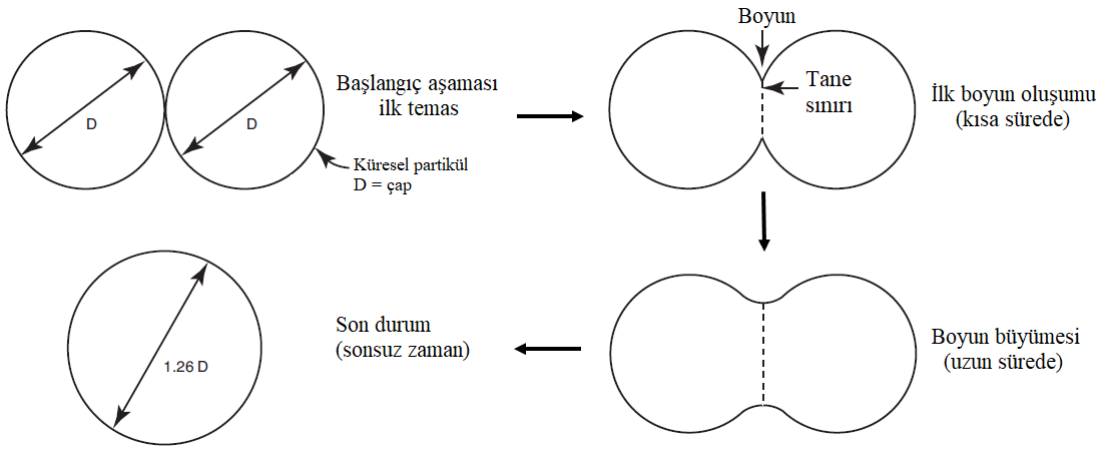
$$\Delta G^0 = -RT\ln K_{eq} \quad (2.14)$$

Burada, R gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı ve K_{eq} ise reaksiyonun denge sabitini ifade eder. Enerjideki bu düşüş, basınç uygulandığı durumda açığa çıkan itici güce göre çok daha büyüktür. Ancak uygulamada, gelişmiş seramiklerde yoğunlaştırma sürecini yürütmek için kasıtlı olarak

bir kimyasal reaksiyon neredeyse hiç kullanılmaz. Çünkü sinterleme ile aynı anda bir kimyasal reaksiyon meydana geldiğinde mikroyapı kontrolü oldukça zordur [37].

2.3.2. Katı Hal Sinterleme

Katı hal sinterleme, herhangi bir sıvı fazın tanımlanmadığı durumu ifade eder. Sinterleme prosesi için geliştirilen ilk modeller, düz bir plakaya tutturulmuş bir kürenin büyük bir enerji farkı gösterdiği, çünkü kürenin daha fazla yüzey alanına ve dolayısıyla daha fazla yüzey enerjisine sahip olduğu üzerine kurulmuştur. Buna göre, ilk sinterleme çalışmalarında, küreler ve plakalar arasındaki ve daha sonra temas eden küreler arasındaki boyun büyüklüğü ölçülmüştür. İki küre modeli ise, daha sonra Şekil 2.8'de gösterildiği gibi başlangıç küre çapının 1.26 katı çapa sahip tek bir büyük küre oluşturmak üzere kaynaşan, eşit temasta iki eşit boyutlu küreyi göz önünde bulundurur [35].



Şekil 2.9: İki küre modeli [35].

2.3.3. Sinterleme Aşamaları

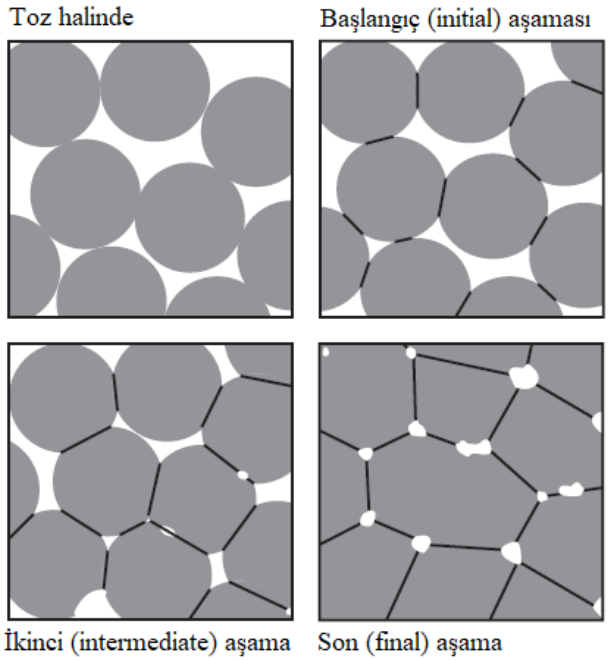
Sinterleme işlemi, tanelerin birbirine yaklaşmasını ve gözenekliliğin azalmasını içeren birbirini takip eden başlangıç (initial) aşaması, ikinci (intermediate) aşama ve son (final) aşama olmak üzere üç aşamadan oluşur. **Başlangıç (initial) aşaması**, partiküllerin yeniden düzenlenmesi ve partüküllerin temas noktalarında boyun oluşumunun başlamasını içerir. Yeniden düzenleme işlemi, partiküllerin temas noktalarını artırmak amacıyla hafifçe hareket etmeleri ve dönmeleri sonucu gerçekleşir. Partiküller birbirine yüzey enerjilerinin en yüksek olduğu ve kütle transferinin gerçekleştiği temas noktalarından bağlanır [38].

Sinterlenmenin **ikinci (intermediate) aşamasın**da, partiküller arasında oluşan boyunun büyüdüğü görülür. Gözeneklilik azalır ve partiküllerin merkezleri birbirine yaklaşır. Bu durum yapıda büzülmeyle sonuçlanır. Tane sınırları hareket etmeye başlar ve artık "tane" olarak

adlandırılan bir partikül yanındaki taneyi yutacak şekilde büyümeye başlar. Böylece yapının geometrisinde boyun oluşumunu artıracak ve gözenekliliğin azalmasını devam ettirecek şekilde değişimler gerçekleşir. İkinci aşama sinterleme, gözenek kanalları birbirine bağlı olduğu sürece devam eder ve gözenek izole hale geldiğinde sona erer. Yapıda gerçeleşen büzülmenin büyük kısmı ikinci aşamada gerçekleşir.

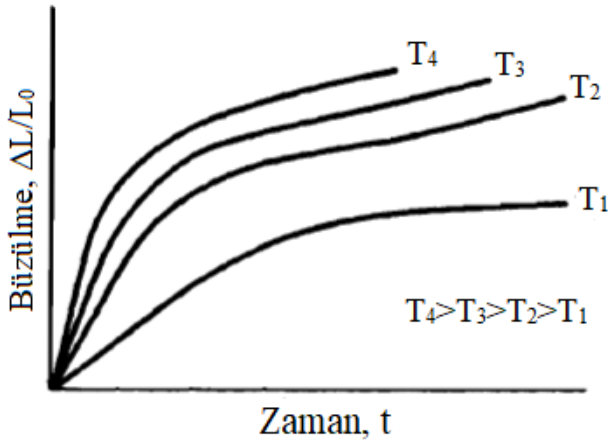
Sinterlenmenin **son (final) aşaması** kalan gözenekliliğin ortadan kaldırılmasını içerir. Gözeneklilik, tane sınırları boyunca gerçekleşen boşluk (vacancy) difüzyonu ile gerçekleşir. Bu nedenle gözenekler tane sınırlarına yakın konumlarda bulunmalıdır. Gözenek giderimi ve boşluk difüzyonu, tane sınırlarının hareketi ve kontrollü tane büyümesiyle gerçekleşir. Eğer taneler çok hızlı büyürse, tane sınırları gözeneklerden daha hızlı hareket eder ve gözenekler tane içerisinde kalır. Tane büyümeye devam ettikçe, gözenek tane sınırından iyice uzaklaşır ve yok olma ihtimali azalır. Bu yüzden maksimum gözenek giderimi için tane büyümesinin kontrollü gerçekleştirilmesi gerekir [38].

Sinterlenme sırasında gerçekleşen olaylar şekil 2.10'da gösterilmiştir. Özetle başlangıç (initial) aşamasında partikül pozisyonları yeniden düzenlenir ve boyun oluşumu başlar. İkinci (intermediate) aşama da ise boyun büyümesi, tane büyümesi, gözenekliliğin azalması ve büzülme gerçekleşir. Son (final) aşama, gözenek fazının ortadan kalkmasını ve tanelerin iyice büyümesini içerir.



Şekil 2.10: Sinterlenme aşamaları [35]

Sinterleme sonucunda gözeneksiz ve oldukça yoğun bir yapı elde edebilmek için ısıtmanın kontrolü son derece önemlidir. Malzemeler üzerine genellikle iki farklı ısıtma süreci uygulanır. Bunlarda birincisi, sabit bir ısıtma hızında ısıtmaktır. Malzeme, istenilen sıcaklığa kadar sabit ve düşük bir ısıtma hızıyla ısıtılır ve sonrasında soğutulur. İkinci durumda ise izotermal ısıtma uygulanır. Malzeme, kontrollü bir şekilde istenilen sıcaklığa kadar ısıtılır, bu sıcaklıkta belli bir süre bekletilir ardında yine kontrollü bir şekilde soğutulur. Bunların dışında malzemenin ön ısıtma sonucu mukavemet kazandırılmasının ardından asıl sinterleme işlemine geçildiği ve malzemenin ilk hedef sıcaklığına ısıtıldıktan sonra gerçek sinterleme sıcaklığına soğutulmasını içeren iki adımlı ısıtma metodları da mevcuttur.



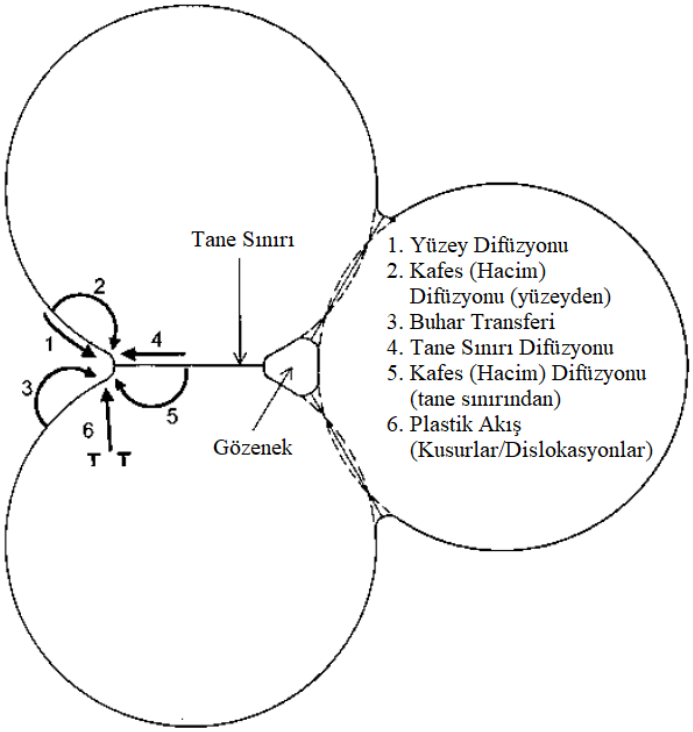
Şekil 2.11: Sıcaklık ve zamanın malzemenin büzülmesi üzerine etkisi [38].

Şekil 2.11, sıcaklık ve zamanın sinterlenme kapasitesi üzerine etkisini göstermektedir. Sıcaklık arttıkça malzemedeki büzülme oranının yani dolayısıyla sinterlenmenin arttığı söylenebilir. Zaman parametresi ise sıcaklıktan biraz daha farklıdır. Sinterlenme süresinin artmasının kısa süre içerisinde sinterlenmeyi ciddi oranda artırdığı sonrasında ise sürenin etkisinin azaldığı gözlemlenmiştir [38].

2.3.4. Sinterlenme Mekanizmaları

İtici güç (yüzey serbest enerjisindeki azalma) sinterleme için bir motivasyon sağlasa da sinterleme işlemi esasında madde transferi ile gerçekleşir. Kristalin katılarda madde transferi, sinterleme mekanizmalarını tanımlayan belirli yollar boyunca atomların, iyonların veya moleküllerin difüzyonu ile gerçekleşir. Cam gibi amorf malzemelerde ise baskın sinterleme mekanizması viskoz akıştır [39].

Kristal malzemelerin sinterlenmesi en az altı mekanizma ile gerçekleşebilir: buhar transferi (buharlaşma/yoğunlaşma), yüzey difüzyonu, kafes (hacim) difüzyonu, tane sınırı difüzyonu ve tane sınırlarından veya kusurlar yoluyla gerçekleşen plastik akış. Şekil 2.11 sinterlenen taneler için madde transfer yollarının şematik bir temsilini göstermektedir.



Şekil 2.12: Katı hal sinterleme sırasında gerçekleşen madde transferleri. 1, 2 ve 3 numaralı mekanizmalar yoğunlaştırıcı olmayan, 4, 5 ve 6 numaralı mekanizmalar ise yoğunlaştırıcı mekanizmalardır [37].

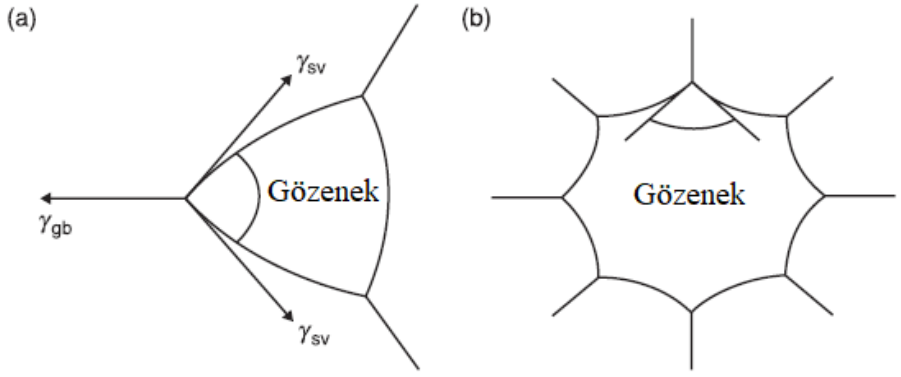
Bu mekanizmalar genellikle yoğunlaştırıcı ve yoğunlaştırıcı olmayan mekanizmalar olarak ikiye ayrılır. Buhar transferi (evaporasyon-kondenzasyon), yüzey difüzyonu ve partikül yüzeylerinden boyuna kafes difüzyonu boyun büyümesine ve partiküllerin yoğunlaşma olmadan büyümesine neden olur. Yoğunlaştırıcı mekanizmalar olan tane sınırı difüzyonu, tane sınırından boyuna kafes difüzyonu ve plastik akış, boyun büyümesine ve yoğunlaşmaya (büzülmeye) neden olur. Yoğunlaştırıcı olmayan mekanizmalar baskın olduğunda, tane büyümesiyle beraber gözenekli bir ürün elde edilirken yoğunlaştırma mekanizmalarının hâkim olduğu koşullar altında ise son derece yoğun bir ürün elde edilir. Şekil 2.11'de gösterilen mekanizmalar Tablo 2.3'te özetlenmiştir [39].

Tablo 2.3: Katı hal sinterlenmesi sırasında gerçekleşen madde transfer olayları [39].

Yol	Difüzyon Mekanizması	Transfer Edilen Madde Kaynağı	Sonuç
1	Yüzey Difüzyonu	Yüzey	Tane Büyümesi
2	Kafes (Hacim)) Difüzyonu	Yüzey	Tane Büyümesi
3	Evaporasyon-Kondenzasyon	Yüzey	Tane Büyümesi
4	Tane Sınırı Difüzyonu	Tane Sınırları	Yoğunlaşma
5	Kafes (Hacim) Difüzyonu	Tane Sınırları	Yoğunlaşma
6	Plastik Akış	Kusurlar/ Dislokasyonlar	Yoğunlaşma

Tane sınırı difüzyonu ve hacim (kafes) difüzyonu seramikler için önemli yoğunlaştırma mekanizmalarıdır. Sinterleme stresine yanıt olarak dislokasyonlar sonucu gerçekleşen hacim difüzyonu ise, düşük dislokasyon yoğunluğu nedeniyle seramiklerin sinterlenmesinde esasen hiçbir rol oynamaz.

Polikristalin malzemelerde tane sınırlarının varlığı, serbest yüzey alanının ortadan kaldırılmasından kaynaklanan enerji azalmasının tamamen yoğunlaştırma sürecine katkıda bulunmasını önler. Enerji düşüşünün bir kısmı, tane büyüme sürecine katkıda bulunur ve yoğunlaştırma için itici güçte bir azalmaya yol açar. Tane sınırlarının varlığı, gözeneklerin (ve tanelerin) sinterleme sırasında madde taşınmasını etkileyebilecek denge şekillerini de belirler. Şekil 2.13'te tanelerle çevrili varsayımsal bir gözenek gösterilmiştir. Kuvvetler gözeneklerin yüzeylerinin tane sınırına ulaştığı bağlantı noktasında dengelenmelidir [35].



Şekil 2.13: Gözenek şekli ve gözenek stabilitesi, dihedral açı ve gözenek koordinasyon sayısı ile belirlenir. (a) İçbükey yüzeylere sahip gözenek küçülürken (b) dışbükey yüzeylere sahip gözenek büyür (veya metastabil hale gelir) [35].

Bağlantı noktasında, katı-buhar arayüzündeki gerilim (γ_{sv}) bu arayüze teğet olurken, tane sınırındaki gerilim (γ_{gb}), sınır düzlemindedir. Bu kuvvetlerin dengesi aşağıdaki denklemi verir;

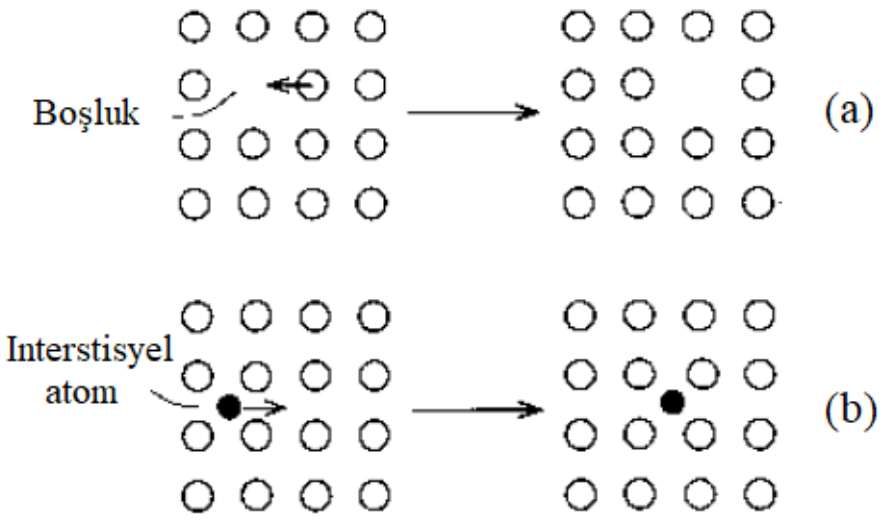
$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv}\cos(\frac{\psi}{2}) \quad (2.15)$$

Bu denklemde ψ, dihedral açıyı temsil etmektedir. Büyük bir dihedral açı, yoğunlaşmayı artıran düşük tane sınırı enerjisini gösterir. Öte yandan, küçük bir dihedral açı, sinterleme sırasında serbest yüzeylerin tane sınırları ile değiştirilmesi nedeniyle yoğunlaşmanın önlenmesine yol açabilir [35].

2.3.4.1. Kafes (Hacim) Difüzyonu

Kafes difüzyonu, nokta kusurlarının kafes boyunca hareketi ile gerçekleşir. Kusurların türüne (boşluk veya interstisyel) bağlı olarak kafes difüzyonu boşluk mekanizması veya isterstisyel mekanizma tarafından meydana gelebilir. Boşluk ve interstisyel difüzyon açık farkla en önemli kafes difüzyon mekanizmalarıdır.

Boşluk difüzyonunda normal bir kafes bölgesindeki atom yerini boş bir bölgeyle değiştirir. (Şekil 7.11a). Atomun hareketi boşluğun tersidir, bu nedenle atomun hareketi (yani atom difüzyonu) veya aynı şekilde boşluğun hareketi (yani boşluk difüzyonu) izlenebilir. Atomların ve boşlukların difüzyon katsayıları birbiriyle ilişkili olsa da, eşit değildir. **İnterstisyel difüzyon**da ise, kafesin interstisyel bölgelerinde bulunan atomların yeterince küçük olduğu durumda, komşu interstisyel bölgelere atlamaları mümkündür [40].



Şekil 2.14: (a) Boşluk mekanizması yoluyla, (b) Interstisyel mekanizma yoluyla kafes difüzyonu [40].

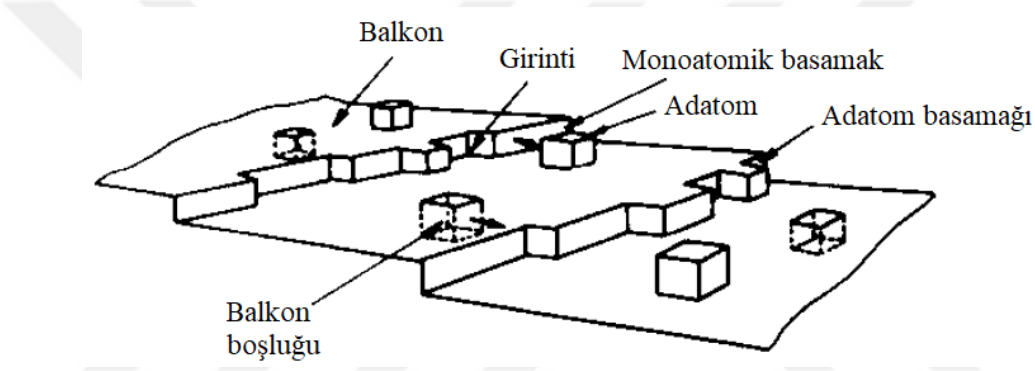
2.3.4.2. Tane Sınırı Difüzyonu

Polikristalin malzemelerde, kristaller veya taneler, kafes uyuşmazlığı ve tane sınırları adı verilen bozukluk ile birbirinden ayrılır. Tane sınırının oldukça kusurlu doğası nedeniyle, tane

sınırı difüzyonunun bitişik tanelerde kafes difüzyonundan daha hızlı olmasını beklenir. Tane sınırı bölgesinin genişliğinin 0,5-1 nm olduğu varsayılmaktadır. Sabit bir tane sınırı genişliği için, tane sınırı tarafından işgal edilen katının fraksiyonu azalan tane büyüklüğü ile artar, bu nedenle birkaç tane üzerinden hesaplanan ortalama tane sınırı difüzyonu oranı tane boyutuna bağlıdır [40].

2.3.4.3. Yüzey Difüzyonu

Kristalin bir katının serbest yüzeyi tam olarak düz değildir (Şekil 2.14). Yapıda bazı boşluklar, teraslar, girintiler, kenarlar ve adatomlar mevcuttur. Boşlukların göçü ve adatomların hareketi, yüzey difüzyonunun ana mekanizmalarını oluşturur. Difüzyon işleminin 0,5-1 nm kalınlığa sahip ince bir yüzey tabakası ile sınırlı olduğu varsayılmaktadır.



Şekil 2.15: Farklı sitelerin gösterildiği bir katının yüzeyi [40].

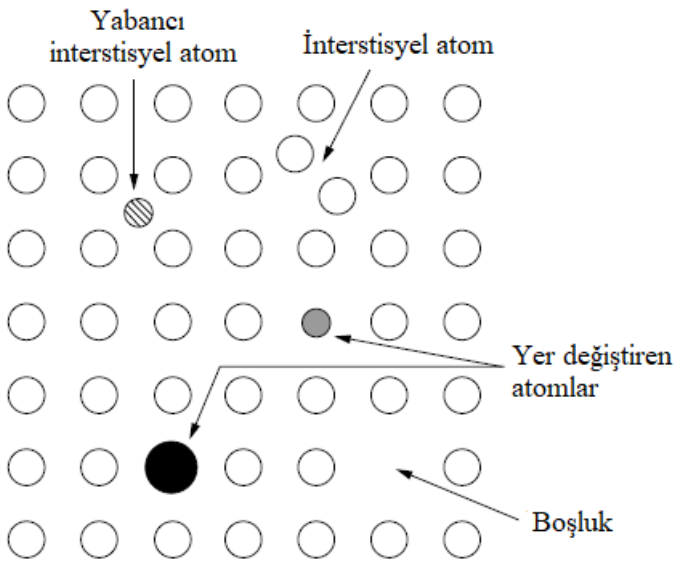
Yüzeydeki atomlar, kafes kütlesi içerisindeki atomlardan daha az komşuya sahip olduğundan ve daha gevşek bağlandığından, yüzey difüzyonu için aktivasyon enerjisinin kafes difüzyonu için olandan daha az olması beklenir. Düşük aktivasyon enerjisi nedeniyle, yüzey difüzyonunun göreceli önemi azalan sıcaklıkla artar. Genellikle, kafes difüzyonu D_l, tane sınırı difüzyonu D_{gb} ve yüzey difüzyonu D_s için difüzyon katsayılarının $D_l < D_{gb} < D_s$ sırasıyla arttığı ve karşılık gelen aktivasyon enerjilerinin $Q_l > Q_{gb} > Q_s$ olarak değiştiği belirtilmiştir. Ancak, bu ilişkiler her zaman doğru olmayabilir [40].

2.3.5. Kristalin Yapılarda Kusurlar

İtici güçler, sinterleme için bir motivasyon sağlıyor olsa da, sinterleme aslında kristalin katılarda atomların, iyonların veya moleküllerin difüzyonu sonucu bir madde transferi ile gerçekleşir. Kristal katılar her zaman ideal yapıda değillerdir. Yapılarında herhangi bir sıcaklıkta, farklı kusurlar bulundururlar. Kütle transferinin gerçekleşmesin sağlayan da bu kusurların varlığıdır. Kusurlar maddenin transfer hızını kontrol ettikleri için sinterleme, tane

büyümesi ve sünme gibi süreçlerin oranlarını da kontrol ederler. Kristalin katılardaki kusurlar, atomların (veya iyonların) kristal örgüde ideal bir şekilde düzenlenmemesinden kaynaklanan yapısal nedenlerden dolayı veya inorganik bileşiklerin atomların değerliği ile belirlenen sabit bileşimden sapması sonucu oluşan kimyasal nedenlerle açığa çıkabilir. Bir kristalin katı içinde üç farklı yapısal kusur türü mevcuttur. Bunlar, nokta kusurları, çizgi kusurları ve düzlemsel kusurlardır.

Nokta kusurları, bir kafes noktası ve yakın çevresi ile ilişkilidir. Bunlar, eksik atomları veya boş pozisyonları, atomlar arasındaki boşlukları işgal eden interstisyel atomları ve normalde başka bir atom türü tarafından işgal edilecek alanlarda oturan atomları içerir. Bu nokta kusurları, kristalin bir katı için Şekil 2.16'da gösterilmektedir. Saf kristallerde oluşan nokta kusurlarına bazen içsel veya doğal kusurlar da denir [37].

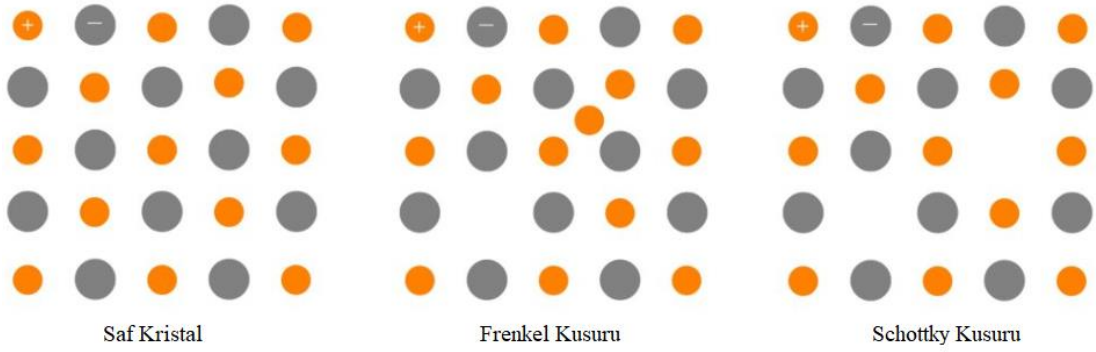


Şekil 2.16: Kristalin bir katıda nokta kusurları [37].

Bir seramik yapıdaki en yaygın ve önemli iki içsel kristalin kusur Frenkel ve Schottky kusurlarıdır. Bu kusurlara ek olarak, iyonik bileşiklerde elektronik kusurlar da (serbest elektronlar ve elektron boşlukları) mevcuttur.

Frenkel kusuru, bir atomun (iyonun) ardında boşluk bırakarak bir interstisyel alana girmesiyle oluşur. Böylece yapıda hem interstisyel atom hem de boşluk mevcut olur. Yapıdaki atom sayısı değişmediğinden yapının yoğunluğu etkilemez. İyonik bileşiklere özgü **Schottky kusuru** ise stokiyometrik katyon ve anyon çiftleri boşluğundan oluşur. Yani tek bir Schottky kusuru iki adet iyon boşluğu oluşmasına neden olur. İyonlar yapıyı temelli olarak terk ederler. Oluşan

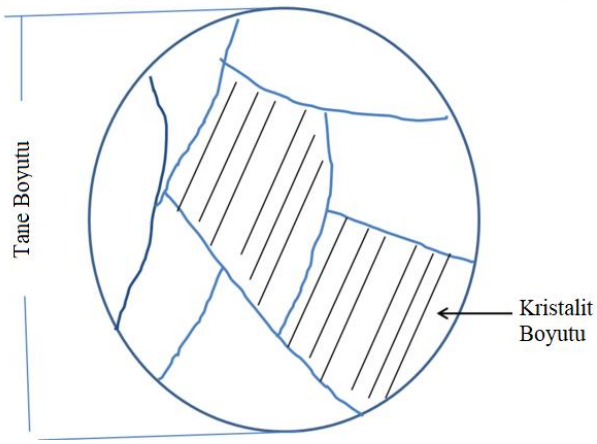
boşluklar sebebiyle yapının yoğunluğunda azalmaya neden olurlar. Bu kusurlar Şekil 2.17'de gösterilmiştir [37].



Şekil 2.17: Kristal yapıda Frenkel ve Schottky kusurları.

2.3.6. Tane Büyümesi Kinetiği

Tane büyümesi, polikristalitlerin ortalama tane boyutundaki artışı ifade eder. Polikristalit yapılar, farklı oryantasyonlarda düzenlenmiş çok sayıda kristalit yapıdan oluşur. Kristalit ise tek kristal yapısında ve toz formundaki yapıyı ifade etmektedir. Taneler ise tek bir kristal yapıdan veya birden fazla kristalitin bir araya gelmesi sonucu oluşabilir. Bu durumda tane boyutu, kristalit boyutundan büyük olabileceği gibi eşit de olabilmektedir.



Şekil 2.18: Tane boyutu ve kristalit boyutu.

Seramik malzemelerin tane boyutu, sinterleme sıcaklığı arttıkça artar. Tane büyümesi kinetiği, normal tane büyümesi ve anormal tane büyümesi olarak iki şekilde incelenir. Normal tane büyümesinde ortalama tane büyüklüğü zamanla artar, fakat tane büyüklüğü dağılımı kendi içinde benzer kalır (zamanla değişmez). Anormal tane büyümesi, birkaç tane büyük tanenin daha küçük tanelere göre hızla büyüdüğü ve bimodal tane büyüklüğü dağılımı sağladığı süreçtir [40].

Polikristal yapılarda normal tane büyümesi en net olarak saf, tek fazlı katılar için açıklanabilmiştir. Ancak bu durumda bile, tane sınırlarının enerjileri değiştikçe, büyüme kinetiği de sınırdan sınıra değişmektedir. Bu nedenle tane büyümesinin en basit sistemler için bile ayrıntılı analizi oldukça zordur. Kinetiği basitleştirmek için sabit tane sınırı enerjisi varsayımı yapılmıştır. Buna göre klasik tane büyümesi kinetiği denklem (2.16) ve (2.17) ile verilir [41].

$$D^n - D_0^n = Kt \tag{2.16}$$

$$K = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \tag{2.17}$$

D = Ortalama tane boyutu

t = Zaman

D_0 = t=0 anındaki başlangıç tane boyutu

n = Tane büyümesi katsayısı (2 ve 4 arasında bir sayıdır.)

K_0 = Hız sabiti

Q = Tane büyümesinin aktivasyon enerjisi

R = Boltzmann Sabiti ($8{,}617 \times 10^{-5}$ eV/K)

Tane büyüme katsayısının (n) değeri sinterleme sırasında baskın olan difüzyon mekanizmasına göre değişmektedir. Hacim difüzyonu baskın ise n=3; tane sınırı difüzyonu baskın n=4 olduğu belirtilmiştir [42].

Seramik tozunun başlangıçtaki tane boyutu (D_0), son durumdaki tane boyutuna (D) göre çok küçük olacağından (D_0^n) terimi ihmal edilebilir. Bu durumda denklem (2.16) aşağıdaki gibi sadeleştirilebilir.

$$\frac{D^n}{t} = K_o e^{-\frac{Q}{RT}} \tag{2.18}$$

Aynı denklem logaritmik ölçekte yazıldığında;

$$\ln\left(\frac{D^n}{t}\right) = \ln K_0 - Q/RT \tag{2.19}$$

Uygun bir sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisinin sabit olduğu kabul edilerek, n değeri ln(D)-ln(t) grafiğinin eğimi kullanılarak hesaplanabilir. Sonrasında denklem (2.19) kullanılarak aktivasyon enerjisinin hesaplanması mümkündür [41].

Gerçekleştirilen literatür çalışmaları sonucunda SDC20 bileşiğinin sinterleme sıcaklığı ve süresinin tane boyutu üzerinde belirleyici bir parametre olduğu anlaşılmaktadır. Sinterleme parametrelerinin samaryum katkılı serya bileşikleri üzerindeki etkisi Tablo 2.4'te özetlenmiştir.

Tablo 2.4: Samaryum katkılı serya bileşiklerine ait literatür tablosu.

Ürün	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (sa)	Tane Boyutu (nm)	Referans
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	1600	10	10400	43
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ + 150 ppm SiO_2	1600	10	8933	44
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	1400	5	1000-2000	45
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	1200	6	600 – 6000	30
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	1400	6	400-5000	28
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	1350	4	1000	46
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	1400	5	500 - 2000	47
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	1500	5	3390	48
$Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$	1200	6	<500 nm	49
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	1400	2	200-600	50
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	1300	5	294	51
$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	1400	5	<1000	52

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. ELEKTROLİT TOZLARININ SENTEZİNDE KULLANILAN MALZEMELER

Selüloz Kâğıdına Hapsetme, Kitosana Hapsetme ve Poli Vinil Alkole Hapsetme yöntemleri ile hazırlanan elektrolitler için gerekli olan malzemeler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Elektrolit tozlarının sentezinde kullanılan malzemeler.

Malzemeler	**Marka**	**Formülü**	**CAS Numarası**
Seryum (III) Nitrat Hekzahidrat	Alfa Aeser	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	10294-41-4
Samaryum (III) Nitrat Hekzahidrat	Alfa Aeser	$Sm(NO_3)_3.6H_2O$	13759-83-6
Kitosan	Sigma Aldrich	$(C_6H_{11}NO_4)_n$	9012-76-4
Poli Vinil Alkol	VWR	$(C_2H_4O)_n$	9002-89-5
Poli Etilen Glikol	MERCK	$(C_2H_4O)_n.H_2O$	25322-68-3
Amonyum Hidroksit	Sigma Aldrich	NH_4OH	133-21-6
SDC20-TC	Fuel Cell Materials	$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$	
Süzgeç Kâğıdı	Macherey-Nagel		
Etil Alkol			
Destile Su			

3.2. ELEKTROLİT TOZLARININ HAZIRLANMASI

Katkılı serya elektrolit tozlarının hazırlanması için literatürde çok çeşitli yöntemler yer almaktadır. Geleneksel katı hal reaksiyonunun yanı sıra çözelti fazında gerçekleştirilen reaksiyonlar son dönemlerde dikkat çekmektedir. Bu yöntemler genel anlamda yakma, çöktürme ve hapsetme teknikleri olarak sınıflandırılabilir.

Gerçekleştirilen çalışmalarda her yöntemin elektrolit performansı üzerine farklı şekillerde etki ettiği görülmektedir. Bu çalışmada diğer yöntemlere göre basit ve pratik oluşuyla dikkat çeken hapsetme yöntemleri kullanılmıştır. %20 mol samaryum katkılı seryum oksit ($Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$, SDC20) tozları selüloz kâğıdına hapsetme, kitosana hapsetme ve poli vinil alkole hapsetme yöntemleriyle hazırlanmıştır.

3.2.1. Selüloz Kâğıdına Hapsetme

Selüloz, bitkilerde ve doğal liflerde bulunan, aynı zamanda bazı bakteri türleri (örn., Asetobakter, xylinum) tarafından biyolojik olarak sentezlenen, hidrofobik, biyolojik olarak parçalanabilir bir polimerdir [53]. Asetobakter türlerinden elde edilen selüloz, ideal mekanik ve fiziksel özelliklere sahip lifli bir nanoyapıya sahiptir [54].

Metal oksit malzemelerin sentezlenmesi için kullanılan çeşitli yöntemlerin arasında Selüloz Kâğıdına Hapsetme yöntemi basitliğiyle ön plana çıkmaktadır. Bu yöntem ile geleneksel katı hal yöntemlerine göre oldukça ince partikül boyutuna sahip, yüksek saflıkta ve homojenlikte ürünler elde edilebilir. Yöntemde selüloz kaynağı olarak külsüz süzgeç kâğıtları kullanılabilir. Elektrolit tozlarının sentezinin üç aşamada gerçekleştiği söylenebilir;

- Katyon çözeltisinin selüloz kâğıdına emdirilmesi
- Kurutma
- Kalsinasyon

Buna göre 1 M katyon çözeltisi hazırlamak amacıyla Seryum (III) Nitrat Hekzahidrat ve Samaryum (III) Nitrat Hekzahidrat tuzlarından gerekli miktarlarda tartılmış ve 58 mL destile suda çözünmüştür. Homojen çözelti elde edildikten sonra 12,5 cm çapındaki külsüz süzgeç kağıtlarına pipet yardımıyla damlatma yoluyla tüm çözelti emdirilmiştir.



Şekil 3.1: Katyon çözeltisi

Külsüz süzgeç kâğıdına gerçekleştirilen TG/DTA analizi sonucunda süzgeç kâğıdının 500 °C'ye kadar tamamen bozunduğu ve geride bir kalıntı bırakmadığı görülmüştür. Buna istinaden emdirilme yapılmış süzgeç kâğıtları katlanarak birbiri üzerine istiflenmiş ve 550 °C'de önceden ısıtılmış fırına alınmıştır. Bu sıcaklıkta 1 saat bekletilerek süzgeç kâğıtlarının tamamen

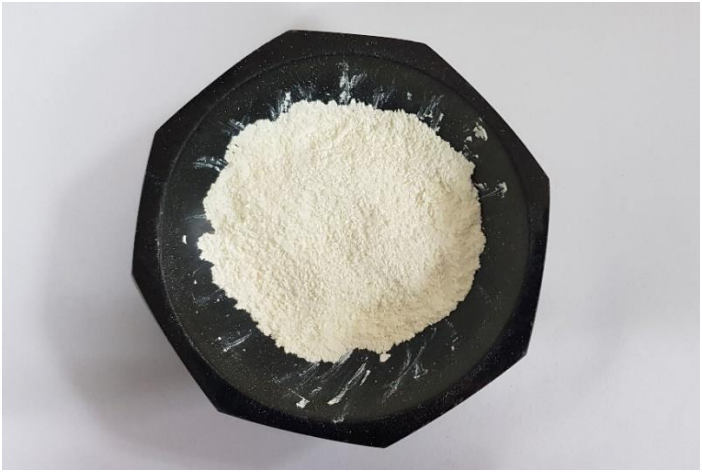
bozunması sağlanmıştır. Sonrasında fırın sıcaklığı 600 ℃'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 6 saat boyunca kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon sonunda oda sıcaklığına ulaşan elektrolit tozları öğütülmüştür.



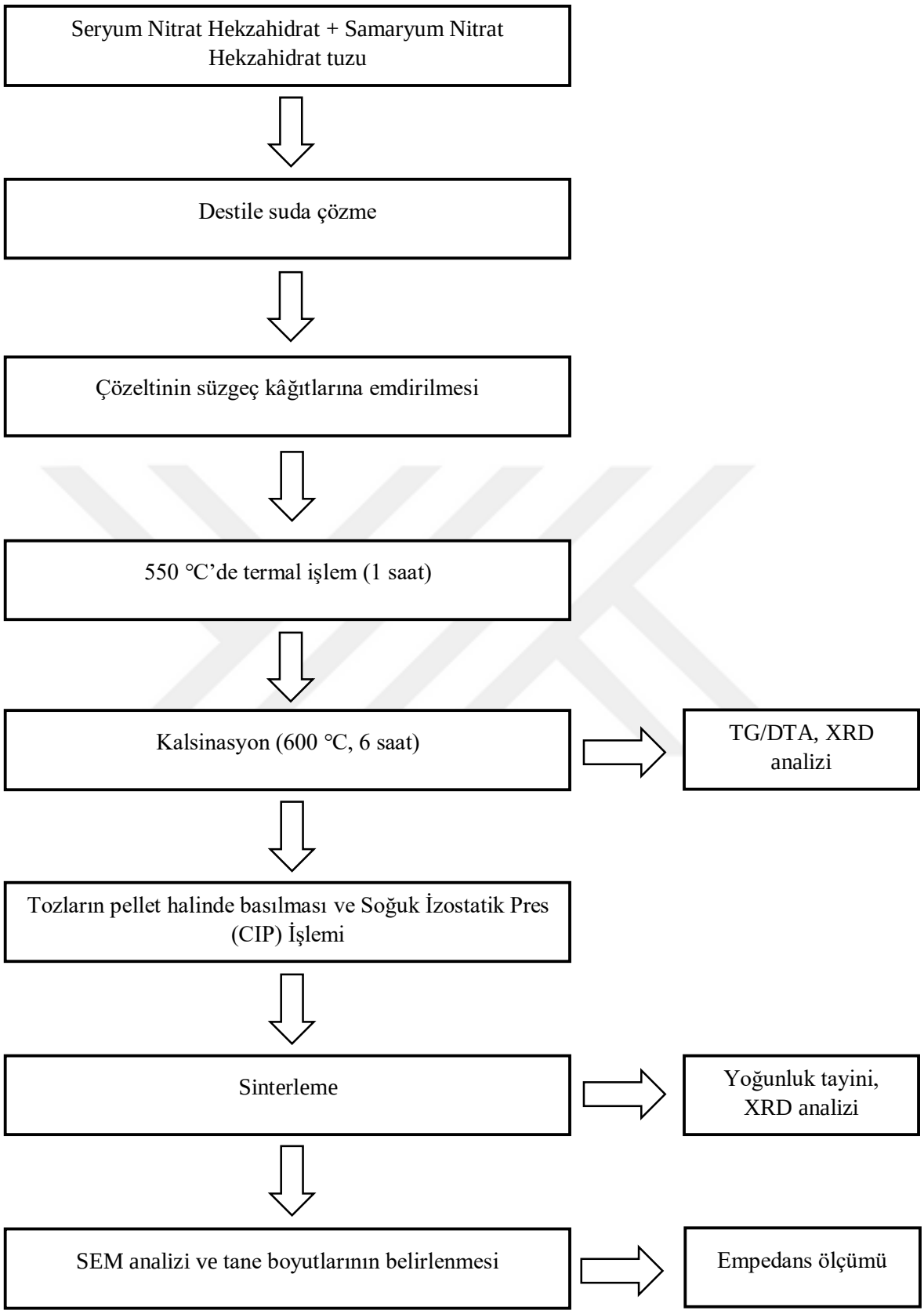
Şekil 3.2: Kalsinasyon sonucu elde edilen köpük formunda yapı.



Şekil 3.3: Öğütme aşaması.



Şekil 3.4: Öğütme sonrası elde edilen elektrolit tozları.



Şekil 3.5: Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemine ait akış şeması.

3.2.2. Kitosana Hapsetme

Gerçekleştirilen literatür çalışmaları, doğal polimerlerin gözenekli malzemelerin üretiminde hapsetme ajanı olarak kullanılabileceğini göstermiştir. [55, 56]. Özellikle katyonik bir polielektrolit olan kitosan çalışmalarda sıklıkla yer almaktadır.

Kitosan, glikozamin ve N-asetil glikozamin çiftinden oluşan bir lineer kopolimerdir. Kitinin kısmi asetilasyonu ile elde edilir ve kullanım alanı oldukça geniş doğal bir polisakkarittir. Kitin ise karides, yengeç, ıstakoz ve kalamar gibi kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarından çıkarılır. Bu polimer aynı zamanda bazı böceklerin kabuklarında da yer alır. Selülozdan sonra en çok bulunan doğal polimerdir. Toksik olmayan ve biyolojik olarak çözünebilen bir doğal polimer olarak bilinir ve sahip olduğu karakteristik özellikler nedeniyle atık suların arıtımı, tarım, kozmetik ve eczacılık gibi çok çeşitli uygulamalar için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. [57, 58]

Çalışmada hacimce %3'lük 85 mL asetik asit çözeltisine 1,7 g kitosan katılmış ve 1 gece boyunca homojen karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. 1 M katyon çözeltisi hazırlamak amacıyla Seryum (III) Nitrat Hekzahidrat ve Samaryum (III) Nitrat Hekzahidrat tuzları 58 mL destile suda çözünmüştür.



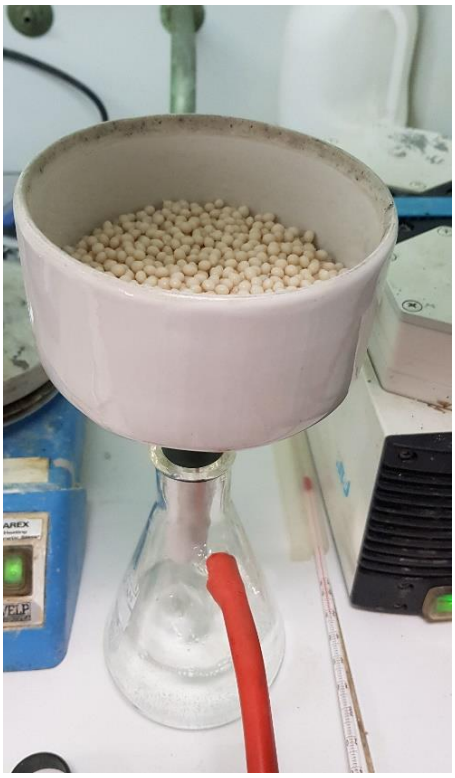
Şekil 3.6: Katyon çözeltisi (solda) ve kitosan çözeltisi (sağda).

Hazırlanan katyon çözeltisi karıştırma altında kitosan çözeltisine ilave edilmiştir. Homojenliği sağlamak amacıyla tekrar bir gece boyunca karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında katyon-kitosan çözeltisi 200 mL NH_4OH çözeltisi üzerine karıştırma altında damla damla ilave edilmiştir. Damlatma sonucu oluşan jel küreler vakum altında 3 kere destile su ve 3 kere etil

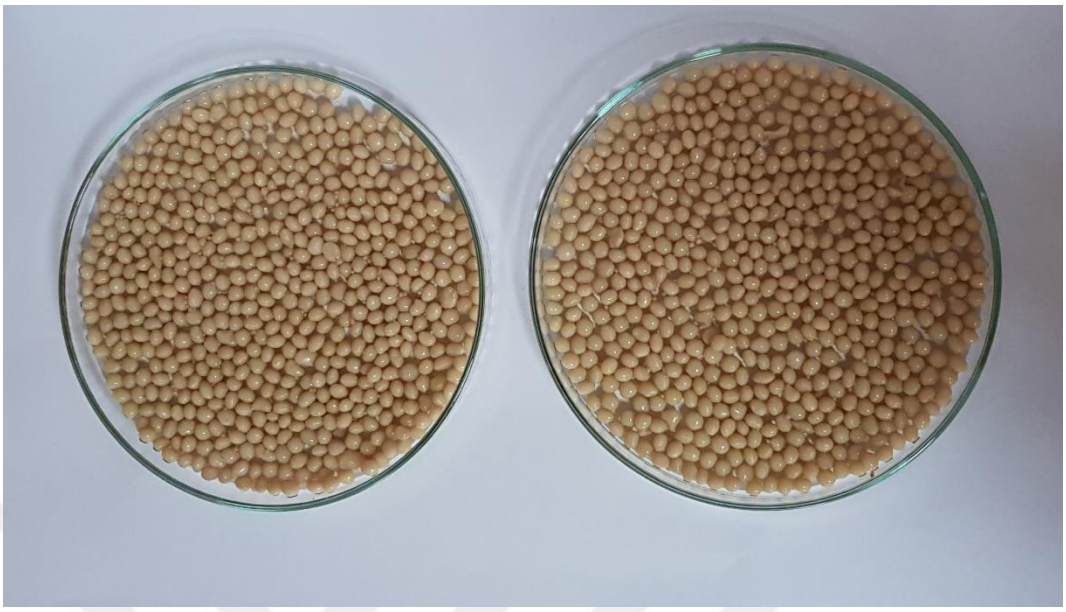
alkol kullanılarak yıkandıktan sonra 80 ℃'de gece boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan küreler takiben 600 ℃'de 6 saat boyunca kalsine edilmiştir. Elde edilen tozlar öğütülmüştür.



Şekil 3.7: Kitosan + katyon çözeltisinin NH_4OH çözeltisi üzerine damlatılması.



Şekil 3.8: Elde edilen kürelerin alkol ve destile su ile yıkanması.



Şekil 3.9: Yıkama sonrası kurumaya bırakılan küreler.



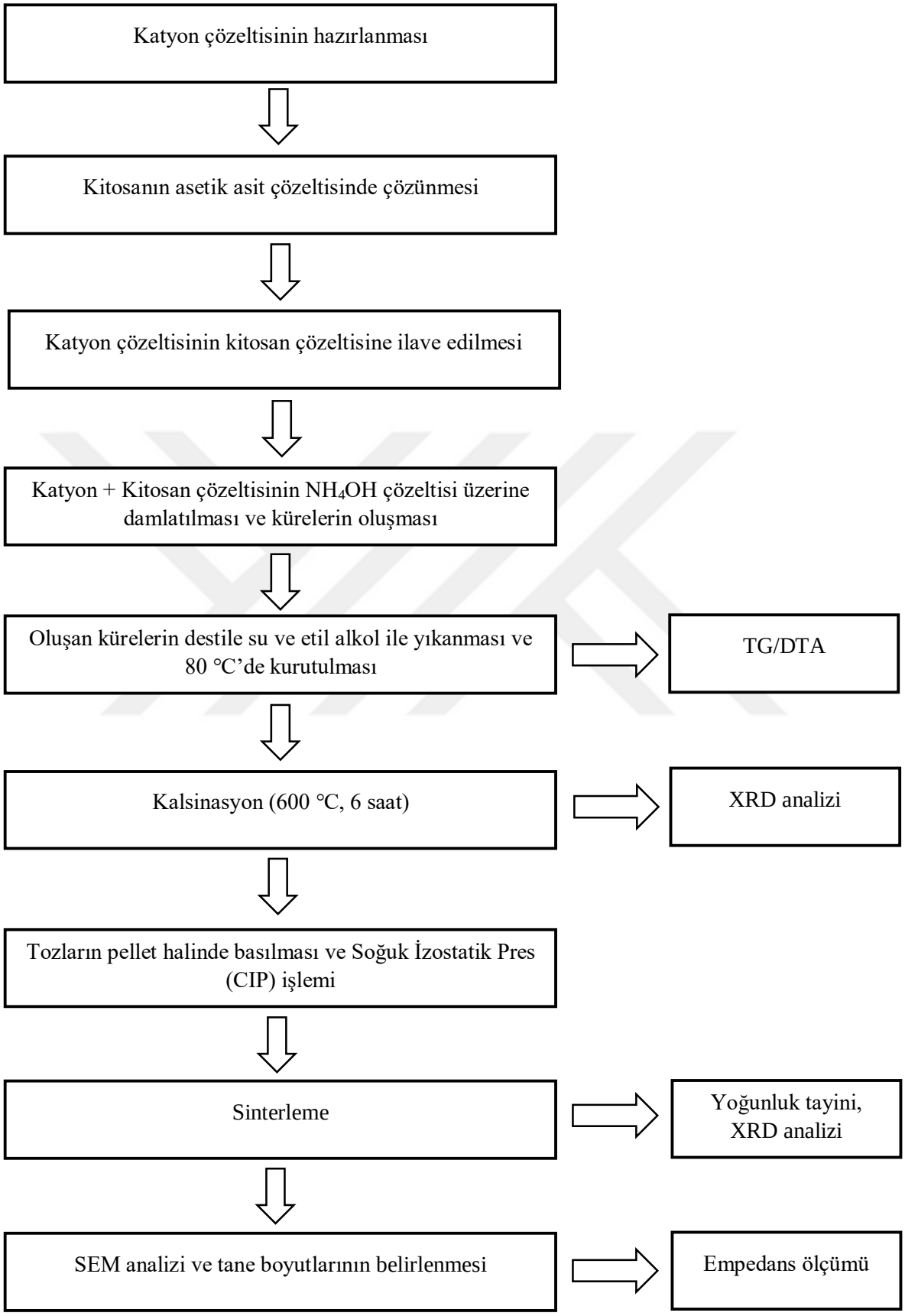
Şekil 3.10: 80 °C'de kuruma sonrası küreler.



Şekil 3.11: 600 ℃ 'de 6 saat kalsinasyon öncesi küreler.



Şekil 3.12: Kalsinasyon sonucu elde edilen SDC20 elektrolit tozları.



Şekil 3.13: Kitosana hapsetme yöntemine ait akış şeması.

3.2.3. Poli Vinil Alkole (PVA) Hapsetme

Poli vinil alkol, yüksek biyouyumluluk ve biyoçözünürlük gösteren, hidrofilitesi yüksek ve bu özellikleri sebebiyle geniş bir kullanım alanına sahip sentetik bir polimerdir. Sahip olduğu yüksek mekanik kuvvet yapısında bulunan çapraz bağlı hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır [59].

Bu yöntem, suda çözünen metal tuzlarının yine suda çözünen bir polimer matriks içerisinde dağıtılması, kurutulması ve kalsinasyonu aşamalarını içerir [60]. Yapılan çalışmalarda kullanılan PVA miktarının metal katyonu ile 1:1 oranında olmasının uygun olduğu, etkin karıştırma için de PVA çözeltisinin ağırlıkça %5 olması gerektiği belirtilmiştir. Buna göre destile su ile ağırlıkça %5'lik hazırlanan PVA çözeltisinin içerisine kurutma sonrası elde edilen filmin dayanıklılığını artırmak amacıyla 1 gram Poli Etilen Glikol ilave edilmiştir. Karışım gece boyunca karıştırılarak homojen hale gelmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.14: PVA çözeltisi.

Bu esnada Seryum (III) Nitrat Hekzahidrat ve Samaryum (III) Nitrat Hekzahidrat tuzları tartılmış ve homojen hale gelen PVA çözeltisine eklenmiştir. Tekrar homojenliği sağlamak amacıyla 48 saat boyunca çözelti karıştırılmaya devam edilmiştir.

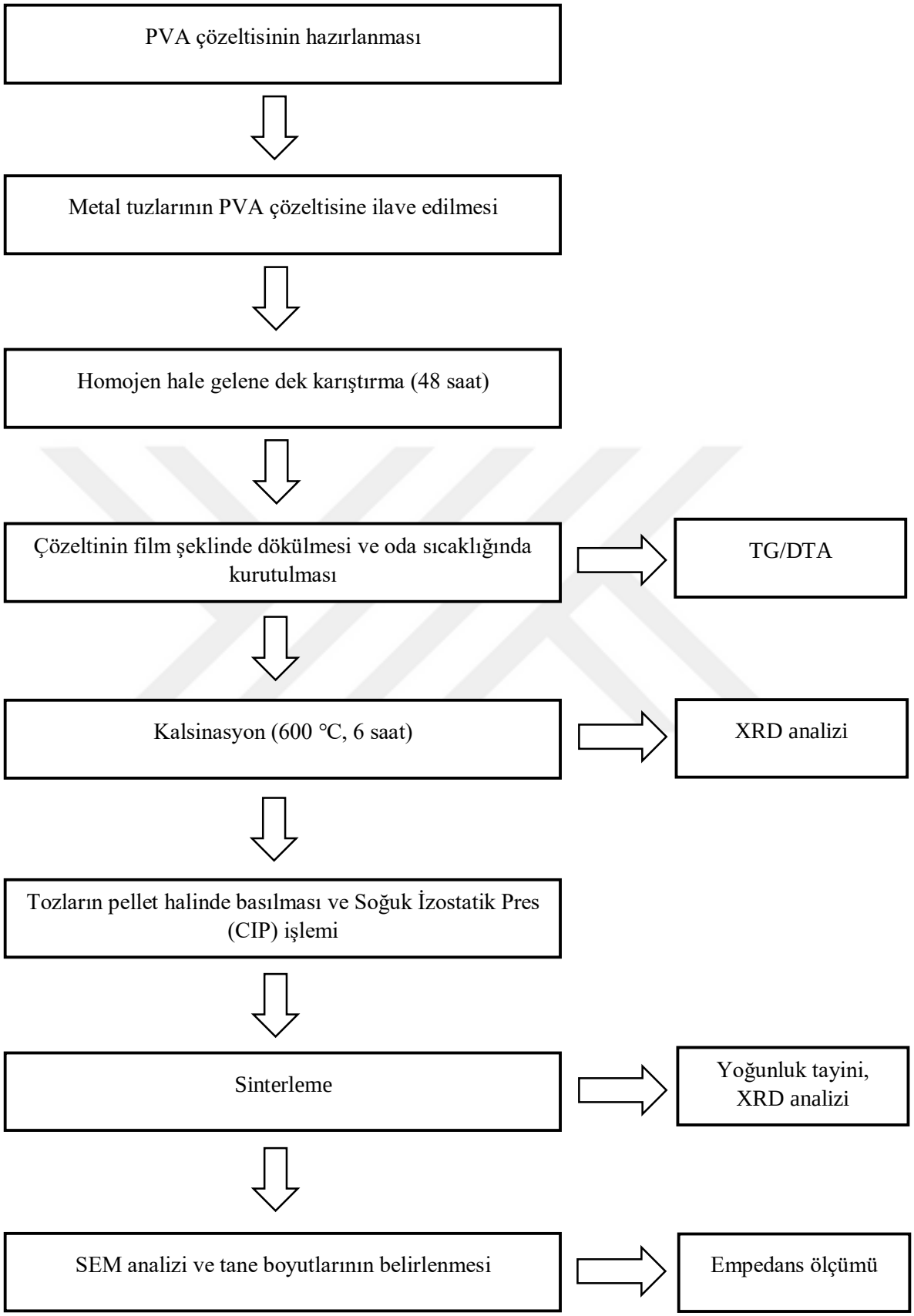
Sonrasında çözelti film şeklinde dökülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruma sonucu elde edilen esnek yapıdaki film 600 ℃'de 6 saat boyunca kalsine edilmiştir. Elde edilen tozlar öğütülmüştür.



Şekil 3.15: Kuruma sonrası elde edilen film yapı.



Şekil 3.16: 600 ℃'de 6 saat kalsinasyon aşaması.



Şekil 3.17: PVA'ya hapsetme yöntemine ait akış şeması.

3.3. TOZLARIN PELLET HALİNE GETİRİLMESİ

Selüloz kâğıdına hapsetme, kitosana hapsetme ve PVA'ya hapsetme yöntemleriyle hazırlanan SDC20 tozları 600 °C'de 6 saat boyunca kalsine edildikten sonra havanda öğütülmüştür. Toz halindeki numunelerin yoğunluk tayinlerinin yapılabilmesi, yüzey görüntülerinin alınıp morfolojik yapılarının incelenebilmesi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yardımıyla iyonik iletkenliklerinin tayin edilebilmesi için sabit bir şekle getirilmesi gerekmektedir. Literatürde elektrolit tozlarının analiz amacıyla pellet (disk) haline getirilmesi tercih edilmektedir. Bu sebeple sentezlenen ve Fuel Cell Materials firmasından alınmış referans olarak kullanılan ticari SDC20 tozlarından 0,5 gram tartılarak yüksek basınçlı hidrolik pres ve 10 mm çapındaki paslanmaz çelik pellet kalıbı yardımıyla 10 MPa basınç altında pelletler elde edilmiştir.

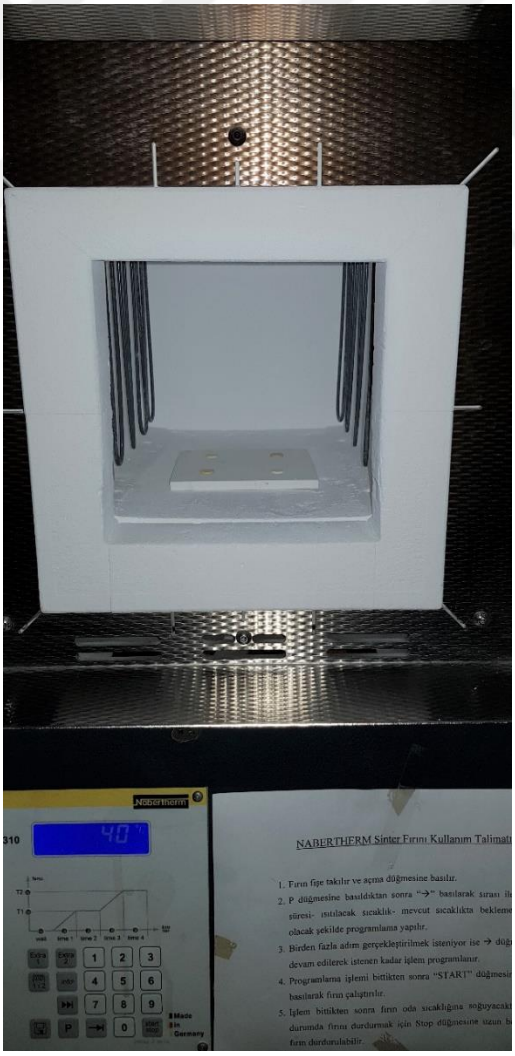


Şekil 3.18: Hidrolik pres yardımıyla tozların pellet haline getirilmesi (solda), presleme sonrası elde edilen pelletler (sağda).

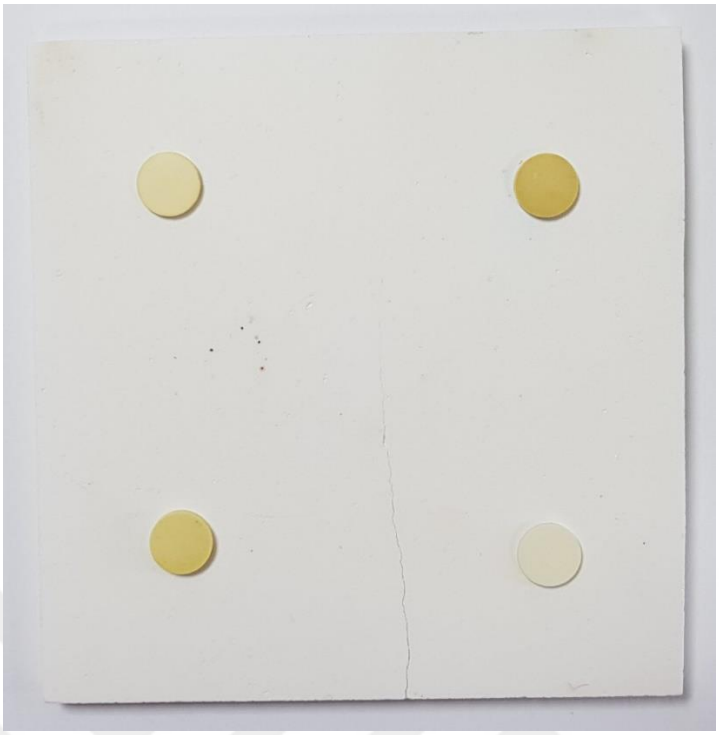
Elde edilen pelletler oldukça gevrek durumdadır ve kolayca kırılabilmektedirler. Mukavemetlerini artırmak amacıyla pelletler Soğuk İzostatik Pres (CIP) yardımıyla 200 MPa basınç altında 20 dakika bekletilmiştir.

3.4. PELLETLERİN SİNTERLENMESİ

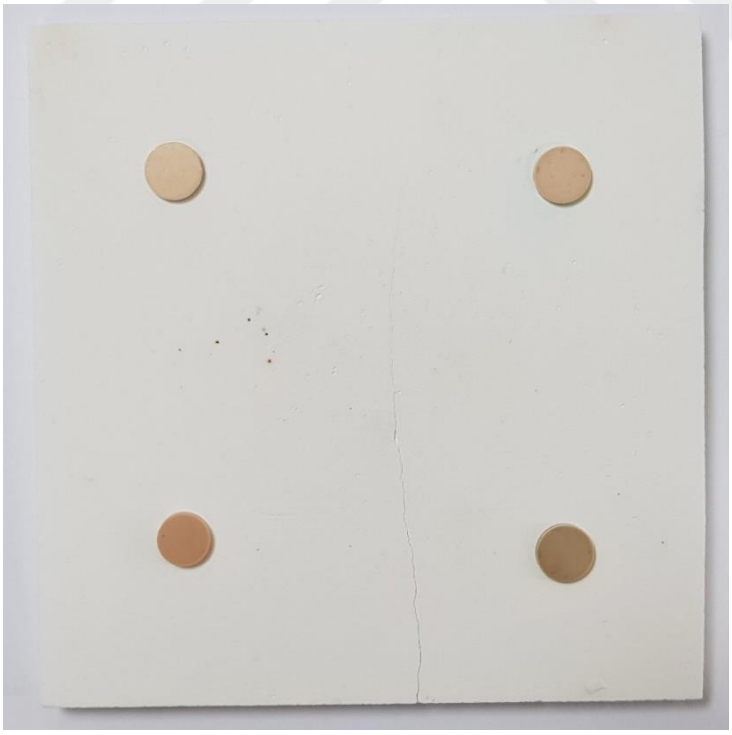
Soğuk izostatik Press işlemiyle mukavemet kazandırılmış pelletler sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinter sonrası tane boyutları arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacıyla çalışmada 3 farklı sinterleme sıcaklığı ve 3 farklı sinterleme süresi kullanılmıştır. Buna göre selüloz kâğıdına hapsetme, kitosana hapsetme ve PVA'ya hapsetme yöntemlerine göre hazırlanmış pelletler ve referans pelletler 1200 ℃, 1300 ℃ ve 1400 ℃'de 5 dakika, 1 saat ve 6 saat boyunca sinterlenmiştir. Sinterleme işleminden önce ve sonra numuneler tartılmış ve çapları ve kalınlıkları ölçülerek pelletlerdeki ağırlık kaybı, boyut azalması ve renk değişimleri takip edilmiştir. Sinterlenen tüm SDC20 numuneleri sinterleme sıcaklığına ve süresine göre isimlendirilmiştir. Örneğin, 1200-5-K numunesi kitosana hapsetme yöntemiyle hazırlanmış, 1200 ℃'de 5 dakika sinterlenmiş SDC20 numunesini ifade etmektedir. Referans numunelerle birlikte toplamda 36 adet numune üzerinden analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.19: Pelletlerin farklı sıcaklıklarda ve farklı süreler boyunca sinterlenmesi.



Şekil 3.20: Sinter öncesi pelletler.



Şekil 3.21: Sinter sonrası pelletler.

3.5. TOZLARIN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER

3.5.1. Sıcaklığa Bağlı Kütle Kaybı Analizi (TG/DTA)

Malzemelerin sıcaklığa bağlı kütle kaybının ve bozunma sıcaklıklarının tayininde termogravimetrik (TG) analizden yararlanılır. Diferansiyel termal analiz (DTA) ise hal değişimi veya kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan enerji değişimlerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır. Bu çalışmada TG/DTA analizleri Seiko EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.22: TG/DTA cihazı.

3.5.2. X-Işını Difraktometresi Analizi (XRD)

X ışını kırınımı (XRD), kristalin malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan oldukça yaygın bir tekniktir. Yapısal özellikler, fazlar, kristal yönelimler, ortalama tane boyutu, kristalinite ve kristal kusurları gibi konularda bilgi verir. Yani XRD verilerinin malzemenin atomik düzenlemesinin parmak izi olduğu söylenebilir [61].

Bu çalışmada sentezlenen toz numuneler 600 °C'de kalsine edildikten sonra istenen fazların oluşup oluşmadığını kontrol etmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Analiz, İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazı ile 1°/dk tarama hızıyla 20°-80° tarama aralığında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra pellet haline getirilen ve sinterlenen numuneler öğütülerek kristalin boyutlarının ve kafes parametrelerinin belirlenmesi amacıyla tekrar XRD analizine tabi tutulmuştur.

Tüm numunelerin ortalama kristalit boyutları Debye-Scherrer formülü (denklem (3.1)) yardımıyla 100'lük pikin SDC20'yi karakterize ettiği 2θ ~ 28,5º bölgesindeki pik verisinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0{,}9\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{3.1}$$

D = Kristalit boyutu (nm)

λ = X-Ray dalga boyu (0,15418 nm)

β = 100'lük pikin yarı yüksekliğindeki genişliği (radyan),

θ = Bragg açısı

Ardından numunelerin kafes parametreleri denklem (3.2) ve denklem (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{3.2}$$

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{3.3}$$

a = Kafes parametresi (Aº)

d = Atomik düzlemler arasındaki mesafe

λ = X-Ray dalga boyu (1,5418 Aº)

h, k, l = Düzlemin Miller indisleri

3.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu malzemelerin yüzey morfolojisinin incelenebildiği oldukça yaygın bir yöntemdir. Bir elektron demeti ile numune yüzeyi taranarak görüntü elde edilir. Elektron demetinin numunedeki atomlarla etkileşimini sağlayabilmek amacıyla öncelikle numune yüzeyi altın ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi SC7620 Sputter Coater marka kaplama cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kaplama cihazı Şekil 3.23'te verilmiştir.



Şekil 3.23: Kaplama cihazı

Altın ile kaplanan numunelerin yüzeyinden farklı büyütmelerde FEI Quanta FEG marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak görüntüler alınmıştır. Bu şekilde numunelerin mikroyapıları incelenmiş ve tane boyutları belirlenmiştir.



Şekil 3.24: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).

3.5.4. Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen numunelerin yoğunluk tayini iki farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiş ve bu yöntemler kıyaslanarak bağıl yoğunluklar hesaplanmıştır. Öncelikle Arşimet Tekniği yardımıyla numunelerin deneysel yoğunlukları tayin edilmiştir.

Arşimet tekniği sıvı içerisine batırılan numunenin yerini aldığı sıvının ağırlığına eşit miktarda ağırlık kaybettiğini ifade etmektedir. Buna göre denklem (3.4) kullanılarak numunelerin deneysel yoğunlukları belirlenmiştir.

$$d = \frac{W \cdot \rho}{W_1 - W_2} \quad (3.4)$$

d = Deneysel yoğunluk ($g.cm^{-3}$)

W = Numunenin havadaki ağırlığı (g)

W_1 = Numunenin ıslak haldeki ağırlığı (g)

W_2 = Numunenin su içerisindeki ağırlığı (g)

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

Elektrolitlerin teorik yoğunlukları ise XRD analizi sonucunda elde edilen kafes parametreleri ve denklem (3.5) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{4[xM_d + (1-x)M_{Ce} + (2-\frac{x}{2})M_O]}{N_A(a^3)} \quad (3.5)$$

ρ = Teorik Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)

x = Dopant konsantrasyonu

M_d = Dopantın atom ağırlığı

M_{Ce} = Seryumun atom ağırlığı

M_O = Oksijenin atom ağırlığı

N_A = Avogadro sayısı ($6,022x10^{23}$)

a = Kafes parametresi

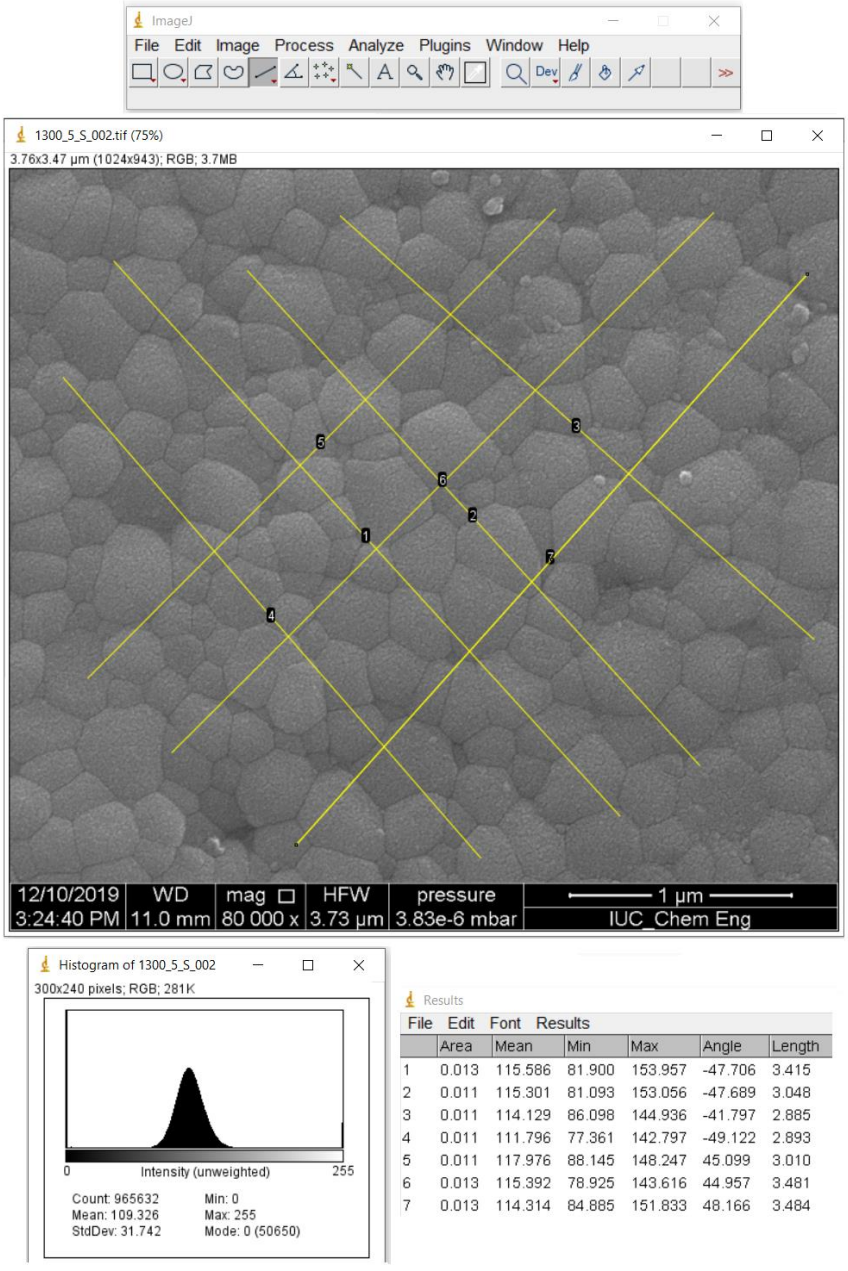
Sentezlenen elektrolitlerin yoğunluklarının teorik yoğunluk değerlerine ne kadar yaklaştığını belirlemek amacıyla deneysel yoğunluk değerleri, teorik yoğunluk değerlerine bölünerek bağıl (relatif) yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Bağıl Yoğunluk} = \frac{\text{Deneysel Yoğunluk}}{\text{Teorik Yoğunluk}} \times 100 \quad (3.6)$$

3.5.5. Ortalama Tane Boyutu Analizi

Sinterlenen numunelerin ortalama tane boyutları alınan SEM görüntüleri aracılığıyla hesaplanmıştır. Öncelikle her numune için numunenin üç farklı noktasından alınan üç farklı

SEM görüntüsü belirlenmiştir. Tane boyutlarının hesaplanmasında Lineer Kesişim Noktası metodu kullanılmıştır. Bu metoda göre SEM görüntüsü üzerine yedi adet doğru parçası çizilir. Çizilen doğru parçalarının uzunluğu belirlenir. Her bir doğru parçasının kaç adet tane sınırıyla kesiştiği hesaplanır. Doğru parçasının uzunluğunun kesişen tane sınırı sayısına bölünmesi sonucu ortalama tane boyutu elde edilir. Yapılan ölçümlerin doğruluk oranını artırmak amacıyla tüm işlemler ImageJ isimli görüntü işleme programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.25, 1300-5-S isimli numune için lineer kesişim noktası metodunun nasıl uygulandığını göstermektedir.



	Area	Mean	Min	Max	Angle	Length
1	0.013	115.586	81.900	153.957	-47.706	3.415
2	0.011	115.301	81.093	153.056	-47.689	3.048
3	0.011	114.129	86.098	144.936	-41.797	2.885
4	0.011	111.796	77.361	142.797	-49.122	2.893
5	0.011	117.976	88.145	148.247	45.099	3.010
6	0.013	115.392	78.925	143.616	44.957	3.481
7	0.013	114.314	84.885	151.833	48.166	3.484

Şekil 3.25: ImageJ programı ile lineer kesişim noktası metodunun uygulanışı.

Program çıktısı olarak alınan doğru parçalarının uzunluğu toplanır. Her bir doğru parçasının kaç adet tane sınırıyla kesiştiği hesaplanır. Toplam kesişim noktası sayısı belirlenir. Son olarak toplam doğru parçası uzunluğu, toplam kesişim noktası sayısına bölünür. Bu işlem her bir numune için 3 farklı görüntü kullanılarak tekrarlanır. Elde edilen sonuçların ortalaması alınarak ortalama tane boyutu hesaplanır.

3.5.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

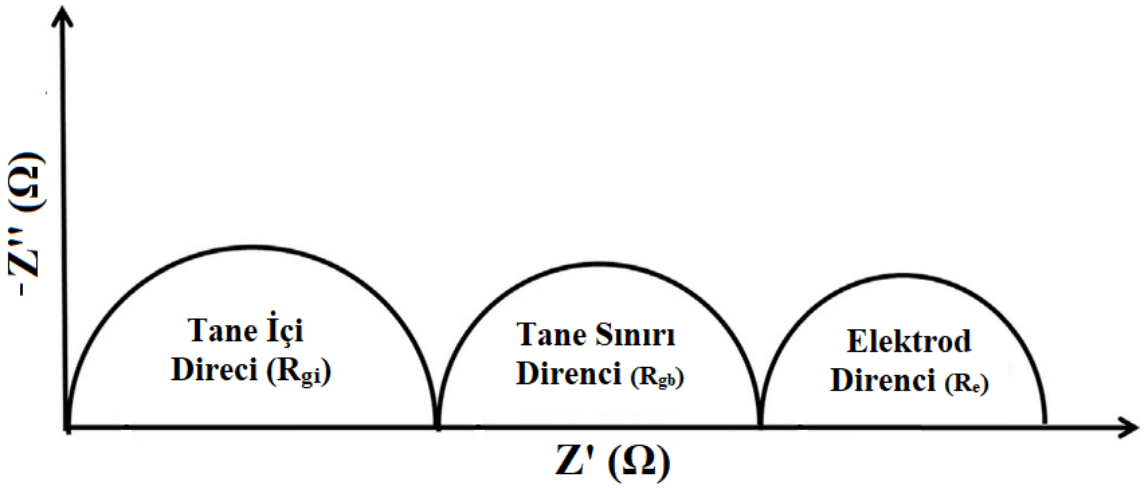
Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), malzemelerin elektriksel özelliklerini karakterize etmek için elektronik olarak iletken elektrotlar kullanır. Elektrolit veya elektrot malzemelerinin elektrokimyasal davranışının değerlendirilmesi, elektrotlara voltaj uygulanması ve verdikleri tepkinin gözlemlenmesi yoluyla gerçekleştirilir [62]. İlk olarak Bauerle [63], oksijen iyonik iletkenliğini belirlemek için empedans spektroskopisi kullanımını önermiştir. SOFC elektrolitleri oksijen iyonu iletkendir; bu nedenle, bu teknik kullanılarak incelenebilirler. Empedans spektroskopisi, iyonik, yarı iletken veya yalıtkan katılardaki mobil yükleri araştırmak için önemli bir tekniktir. Ayrıca, bu karakterizasyon yöntemi, bir numunenin tane sınırının, tanenin ve elektrotun direncini veya empedansını ölçmek için de kullanılabilir [64].

Empedans ölçümü malzemeye uygulanan gerilimin (voltajın) ve malzemenin verdiği cevabın ölçülmesi şeklinde gerçekleştirilir. Malzemeye uygulanan voltaj V(t) = V0.cos(wt) ve sistemin verdiği yanıt ise i(t) = i0.cos(wt-ϕ) şeklinde ifade edilir. Böylece empedans değeri denklem (3.7) ile verilir.

$$Z = \frac{V_0 \cos(wt)}{i_0 \cos(wt-\phi)} = Z_0 \frac{\cos(wt)}{\cos(wt-\phi)} = Z_0(\cos\phi + j.\sin\phi) \quad (3.7)$$

Denklemde de görüldüğü gibi empedans değeri reel (Z_0.cosϕ) ve imajiner (Z_0.j.sinϕ) kısımlar içerir. Bu şekilde x-ekseninde reel, y ekseninde de imajiner (sanal) kısımlar kullanılarak Nyquist eğrileri çizilir. Empedans verileri sıklıkla Nyquist eğrileri şeklinde ifade edilir ve iletkenlik değerleri eğri üzerinde yer alan yarım daireler aracılığıyla hesaplanır. Şekil 3.26'da görüldüğü gibi iyonik iletken özellik gösteren malzemelerin empedans spektrumları tane içi direncini, tane sınırı direncini ve elektrolit-elektrot arayüzeyini temsil eden üç yarım daireden oluşur. Sıcaklığa ve numuneye bağlı olarak her zaman bu üç yarım daire oluşmayabilir. Bu yarım dairelerden ilkinin reel ekseni (x-ekseni) kestiği nokta numunenin tane içi direncini (R_{gi}), ikinci yarım dairenin reel ekseni nokta ise tane içi direnci ile tane sınırı direncinin (R_{gb})

toplamını ifade eder. Toplam direnç ile tane içi direncinin farkından tane sınırı direnci hesaplanabilir [30].



Şekil 3.26: Seramik elektrolitlerde görülen Nyquist eğrisi.

Hazırlanan elektrolitlerin empedans ölçümleri Gamry Reference 600 Potantiostat/Galvanostat/ZRA isimli cihaz ile yapılmıştır. Ölçümler, 250-600 °C aralığında 50 °C'lik, 600-800 °C aralığında ise 25 °C'lik artışlarla ve 300.000-1 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Empedans ölçümü öncesinde pellet haline getirilen numunelerin her iki yüzeyine de gümüş pasta sürülmüş ve gümüş teller ile tutturularak 800 °C'de 1 saat termal işleme tabi tutulmuştur.



Şekil 3.27: Empedans ölçüm cihazı.

Empedans ölçüm işlemleri tamamlandıktan sonra her numunenin iyon iletimine gösterdiği direnç, Nyquist eğrileri kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen direnç değerlerinden denklem (3.8) yardımıyla iyonik iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{l}{A.R_{toplam}} \tag{3.8}$$

σ = İyonik iletkenlik ($S.cm^{-1}$)

l = Numunenin kalınlığı (cm)

A = Numunenin yüzey alanı (cm^2)

R = Toplam direnç (ohm)

Elektrolit numunelerinin aktivasyon enerjileri ise elde edilen iyonik iletkenlik değerleri kullanılarak Arrhenius bağıntısı (denklem (3.9)) yardımıyla hesaplanır.

$$\sigma = \frac{\sigma^0}{T} e^{\frac{-E_A}{kT}} \tag{3.9}$$

σ = İyonik iletkenlik ($S.cm^{-1}$)

σ^0 = Üstel faktör

T = Ölçüm sıcaklığı (K)

K = Boltzmann sabiti ($8{,}617x10^{-5}$ $eV.K^{-1}$)

E_A = Aktivasyon enerjisi (eV)

4. BULGULAR

4.1. ENERJİ DAĞILIMLI X-IŞINI SPEKTROSKOPİSİ (EDS) SONUÇLARI

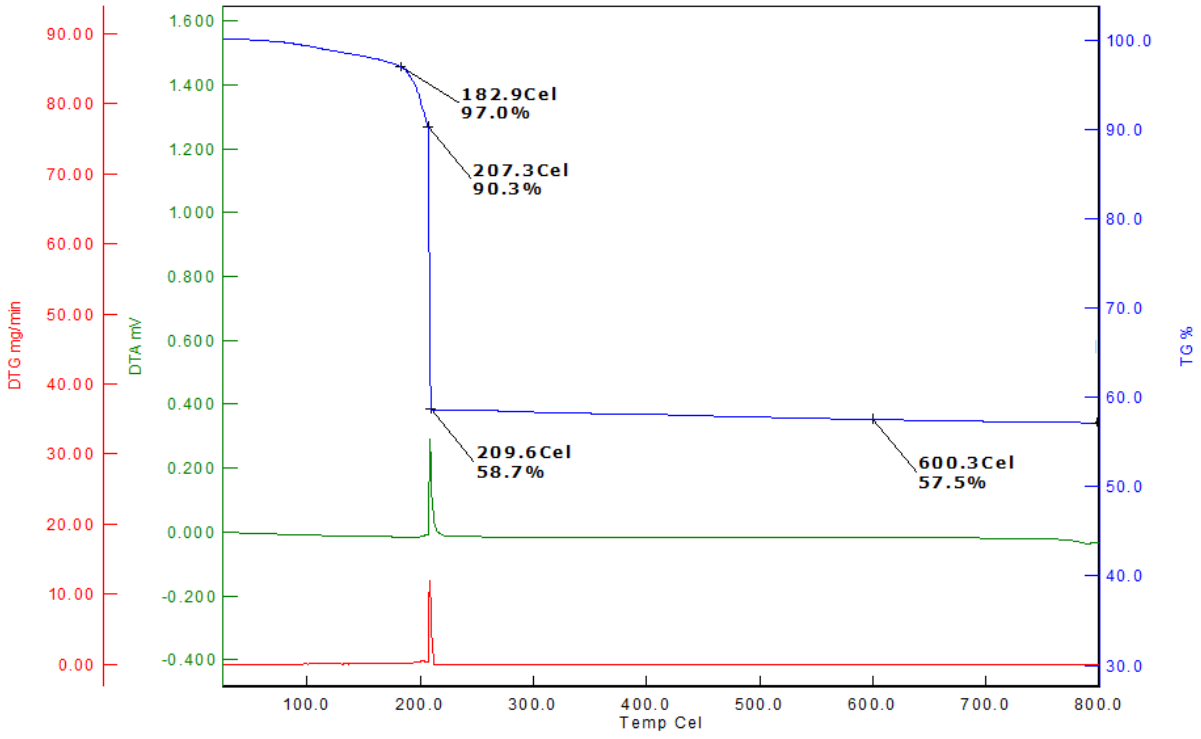
Üç farklı yönteme göre hazırlanan malzemelerin gerçek kompozisyonlarını belirlemek amacıyla 600 °C'de kalsine edilmiş toz numunelere EDS analizi uygulanmıştır. Analiz sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: SDC20 numunelerine ait EDS sonuçları.

Malzeme	Teorik Kompozisyon	Gerçek Kompozisyon
SDC20-K	$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$	$Ce_{0,755}Sm_{0,245}O_{1,9}$
SDC20-P	$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$	$Ce_{0,761}Sm_{0,239}O_{1,9}$
SDC20-S	$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$	$Ce_{0,755}Sm_{0,245}O_{1,9}$

4.2. TG/DTA ANALİZİ SONUÇLARI

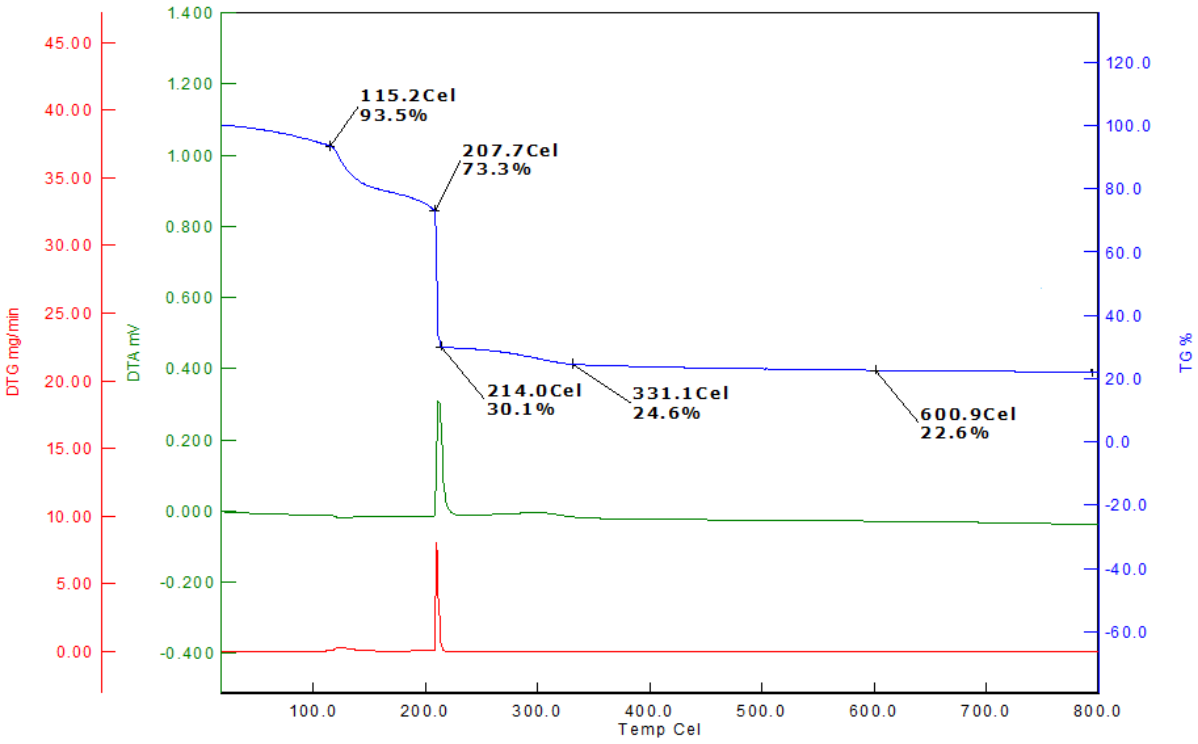
Kitosana hapsetme yöntemine göre hazırlanan SDC20 tozlarına ait TG/DTA analiz sonuçları Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1: Kitosana hapsetme yöntemi ile hazırlanmış tozlara ait TG/DTA sonuçları.

Şekil incelendiğinde yapının bozunmasının iki ana aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Öncelikle oda sıcaklığından yaklaşık 183 °C'ye kadar olan %3'lük kütle kaybı, yapının içerisinde yer alan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Sonrasında yaklaşık 210 °C'ye kadar gerçekleşen %38'lik kütle kaybı ise kitosanın dekompozisyonu sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu noktada saf SDC20 yapısının oluştuğu söylenebilir. Daha sonra kalsinasyon sıcaklığı olan 600 °C'ye kadar yaklaşık %1'lik bir kütle kaybının gerçekleştiği görülmüştür.

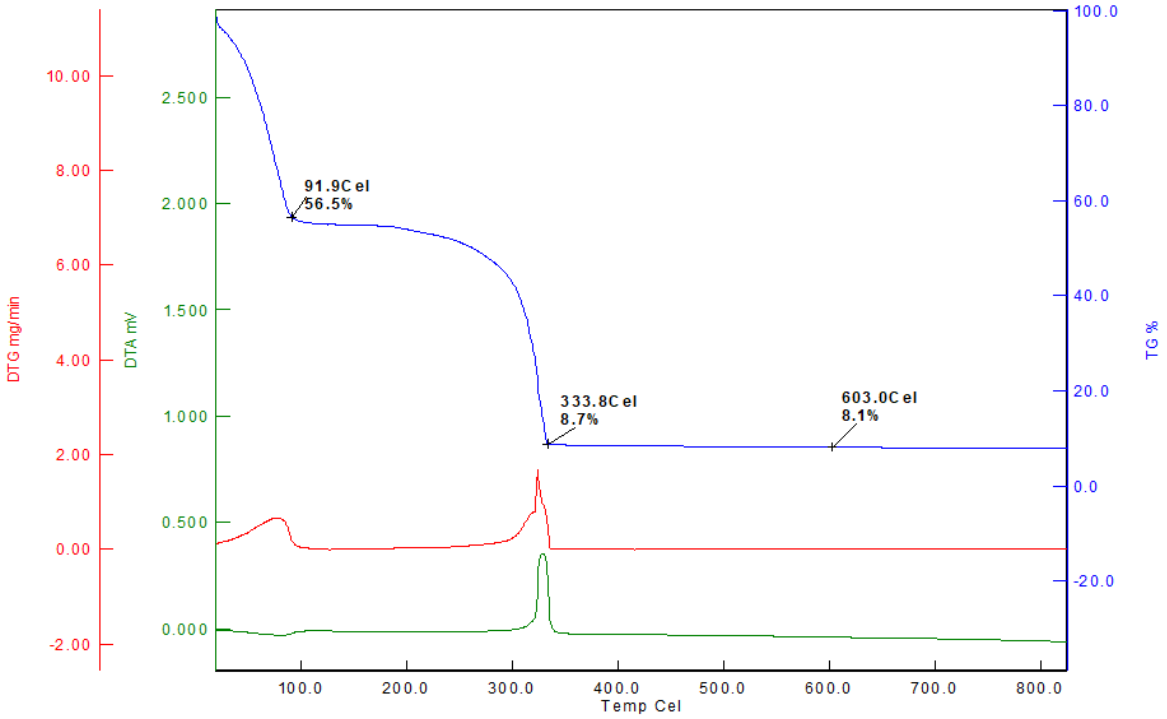
PVA'ya hapsetme yöntemine göre hazırlanmış SDC20 tozlarına ait TG/DTA analiz sonuçları ise Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2: PVA'ya hapsetme yöntemi ile hazırlanmış tozlara ait TG/DTA sonuçları.

Oda sıcaklığından 115 °C'ye kadar gerçekleşen %6,5'luk kütle kaybı, yapı içerisindeki suyun buharlaşmasından ileri gelmektedir. Bu noktadan sonra yapının dekompozisyonu başlamış ve 207 – 214 °C aralığında %43'lük ani bir kütle kaybı ile birlikte SDC20 yapısı oluşmuştur. 330 °C'ye kadar yapı içerisine kalan atık maddeler giderilmiş ve devamında kalsinasyon sıcaklığı olan 600 °C'ye kadar kayda değer bir kütle kaybı görülmemiştir.

Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemine göre hazırlanmış SDC20 tozlarına ait TG/DTA sonuçları Şekil 4.3'te verilmiştir.



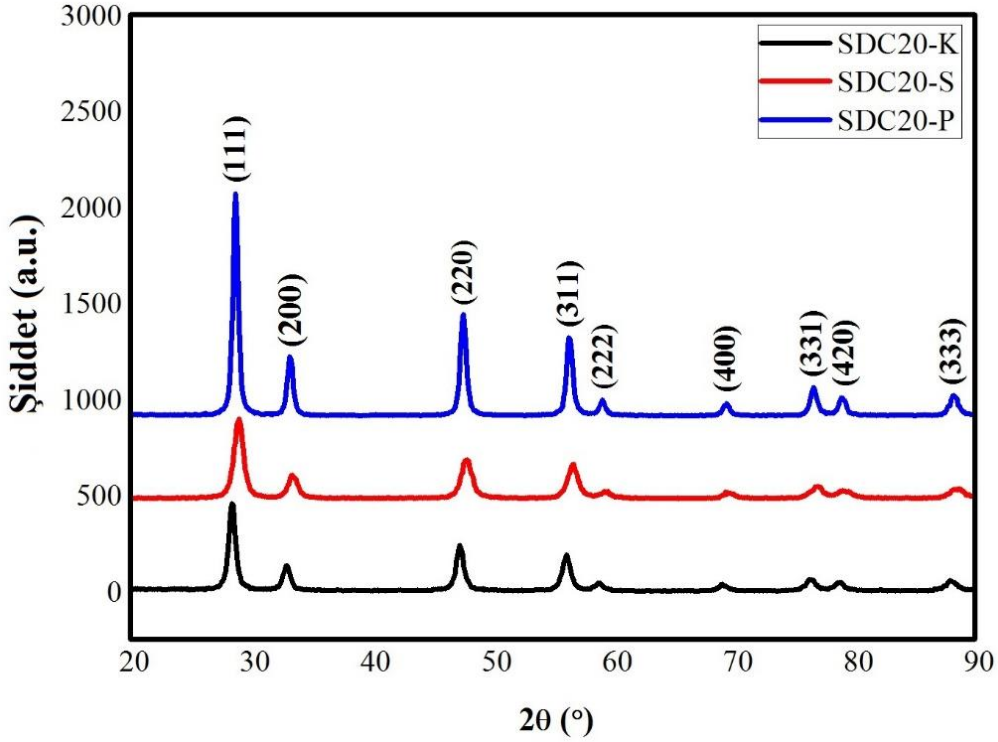
Şekil 4.3: Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemi ile hazırlanmış tozlara ait TG/DTA sonuçları.

Oda sıcaklığından 100 °C civarına kadar gerçekleşen kütle kaybının yapı içerisinde yer alan suyun buharlaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Ardından tek aşama 'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiş ve yapının dekompozisyonu ile beraber saf SDC20 oluşmuştur. Devamında 600 °C'ye kadar herhangi bir kütle kaybı görülmemektedir.

4.3. XRD ANALİZ SONUÇLARI

Kitosana hapsetme, PVA'ya hapsetme ve Selüloz Kâğıdına hapsetme yöntemleri kullanılarak hazırlanan SDC20 numunelerine faz yapılarının incelenebilmesi amacıyla kalsinasyon ve sinter sonrasında XRD Analizi uygulanmıştır.

Numunelere ait 600 °C'de 6 saat kalsinasyon sonrası XRD grafikleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre üç numunenin de 600 °C'de kristalin yapıda olduğu görülmektedir. Numuneler kalsinasyon sonucunda kübik florit yapılı CeO_2 yapısına ulaşmış (JCPDS Card No:34-394) ve analiz sonuçlarında başka bir faza rastlanmamıştır. Dopant samaryum tamamen CeO_2 fazına yerleşmiştir. XRD verilerinin sentezlenen tüm numuneler için (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (333) düzlemlerine ait pikleri içerdiği görülmüştür.



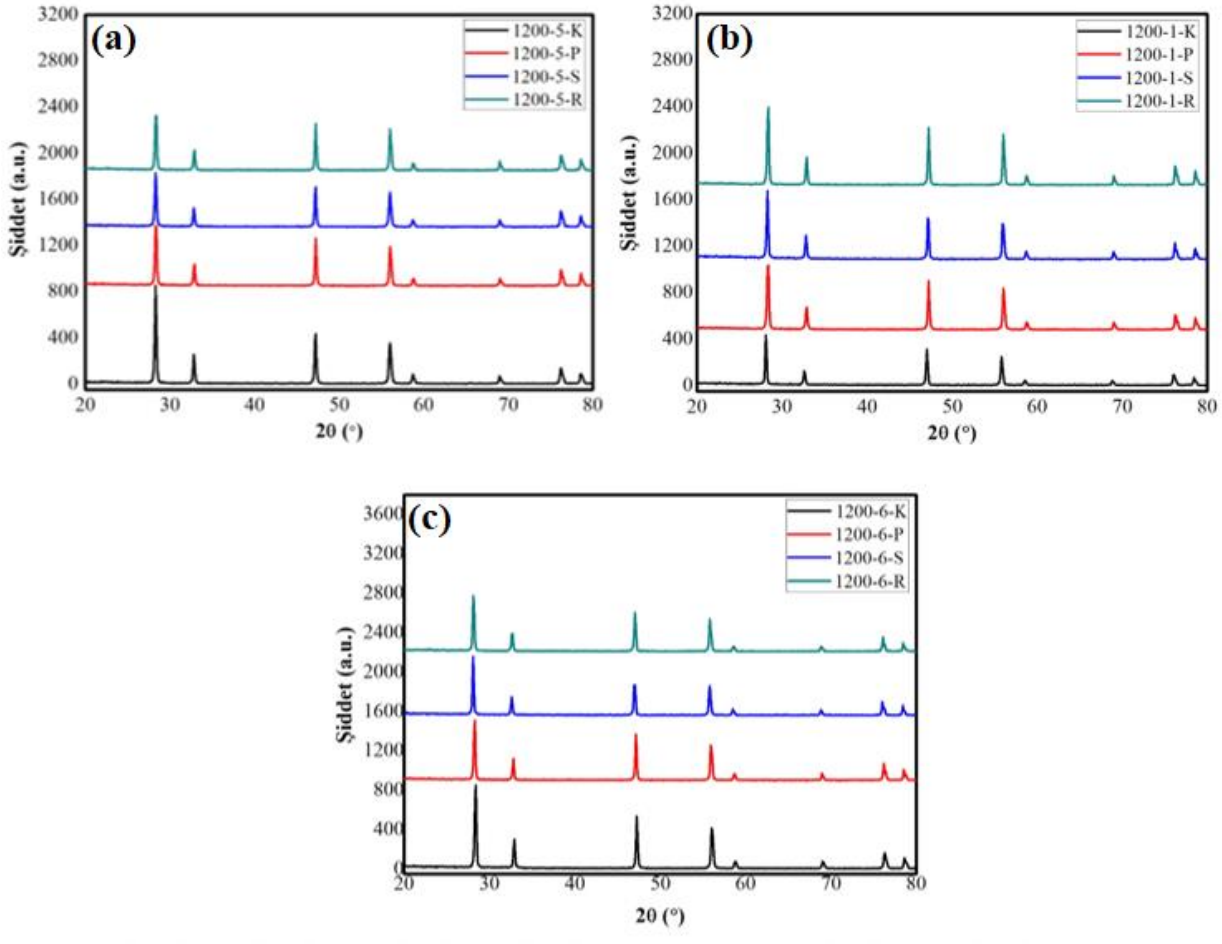
Şekil 4.4: 600 °C'de kalsinasyon sonrası numunelerin XRD diyagramları.

Kalsinasyon sonrası XRD verileri kullanılarak hesaplanan kristalin boyutları ve kafes parametreleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

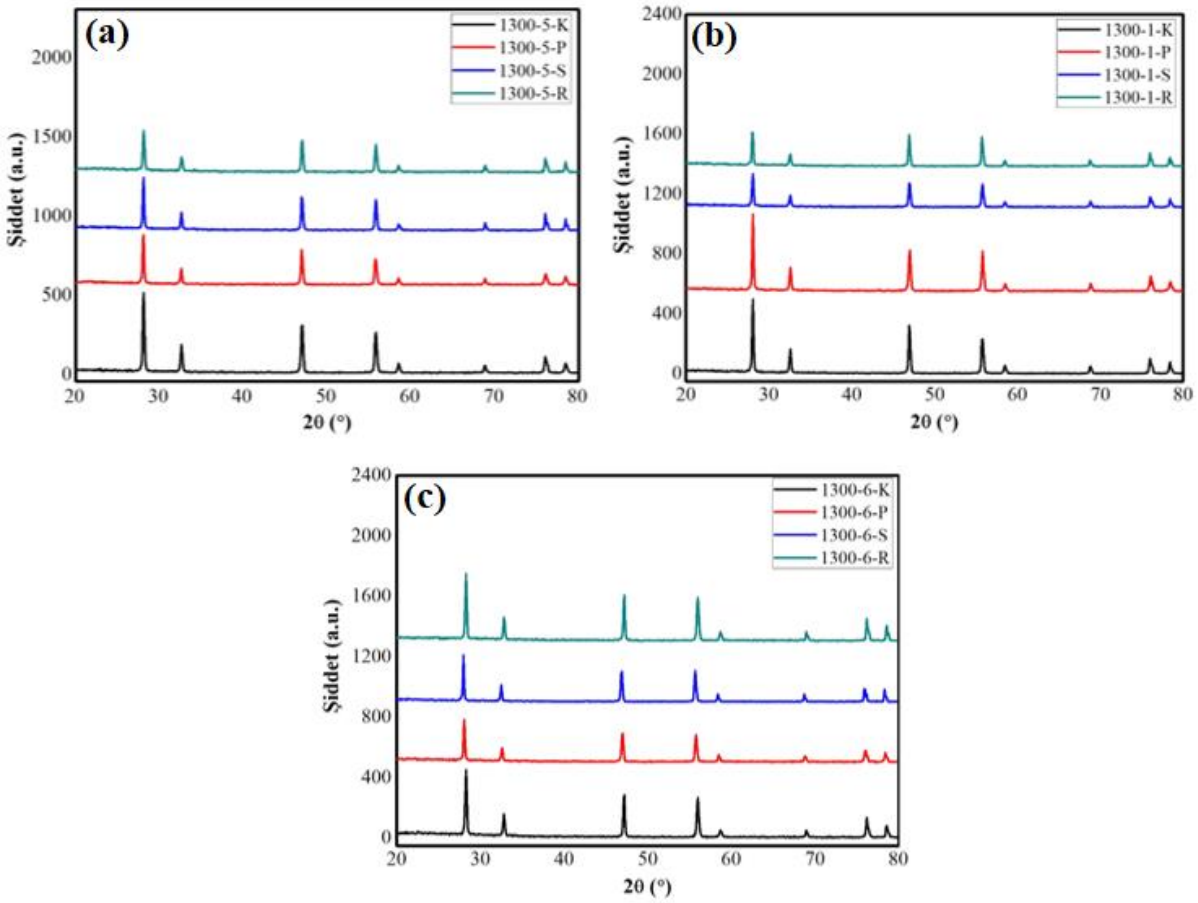
Tablo 4.2: Kalsinasyon sonrası toz numunelerin kristalin boyutu ve kafes parametresi değerleri.

Yöntem	Kristalin Boyutu (nm)	Kafes Parametresi (A^0)
Selüloz Kâğıdına Hapsetme	11,58	5,425
Kitosana Hapsetme	14,38	5,428
PVA'ya Hapsetme	17,91	5,425

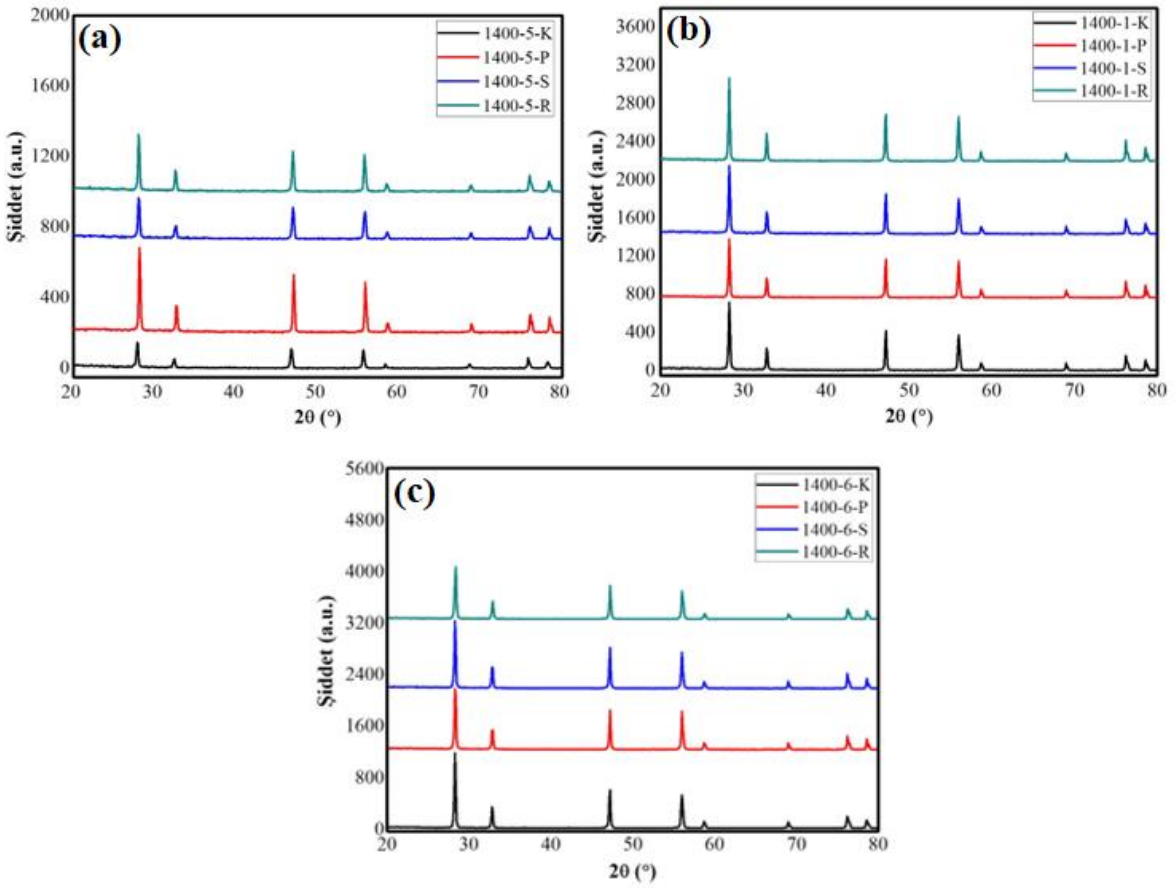
Elektrolitlerin sinter sonrası kristalin boyutlarının ve kafes parametrelerinin hesaplanabilmesi amacıyla pellet halindeki numuneler öğütülürek tekrar XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen XRD grafikleri Şekil 4.5 – Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.5: 1200 °C'de (a) 5 dakika, (b) 1 saat ve (c) 6 saat sinterlenmiş numunelere ait XRD diyagramları.



Şekil 4.6: 1300 °C'de (a) 5 dakika, (b) 1 saat ve (c) 6 saat sinterlenmiş numunelere ait XRD diyagramları.



Şekil 4.7: 1400 °C'de (a) 5 dakika, (b) 1 saat ve (c) 6 saat sinterlenmiş numunelere ait XRD diyagramları.

Elde edilen veriler kullanılarak denklem (3.1), (3.2) ve (3.3) yardımıyla her numunenin sinter sonrası kristalin boyutu ve kafes parametresi hesaplanmıştır. Numunelere ait kristalin boyutları ve kafes parametreleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: 1200 ℃, 1300 ℃ ve 1400 ℃'de sinterlenmiş numunelerin kristalin boyutları ve kafes parametreleri.

Numune	Kafes Parametresi (A°)	Kristalin Boyutu (nm)
1200-5-K	5,436	39,820
1200-1-K	5,440	42,780
1200-6-K	5,432	37,550
1300-5-K	5,444	34,230
1300-1-K	5,444	39,980
1300-6-K	5,436	38,730
1400-5-K	5,451	30,430
1400-1-K	5,448	37,840
1400-6-K	5,436	45,060
1200-5-P	5,436	43,020
1200-1-P	5,436	33,970
1200-6-P	5,436	40,190
1300-5-P	5,440	36,410
1300-1-P	5,440	42,570
1300-6-P	5,440	40,170
1400-5-P	5,440	36,260
1400-1-P	5,436	46,520
1400-6-P	5,436	37,880
1200-5-S	5,436	37,220
1200-1-S	5,436	40,760
1200-6-S	5,440	44,800
1300-5-S	5,440	41,740
1300-1-S	5,440	36,880
1300-6-S	5,444	45,750
1400-5-S	5,440	29,810
1400-1-S	5,436	40,960
1400-6-S	5,436	42,800
1200-5-R	5,436	34,240
1200-1-R	5,436	37,550
1200-6-R	5,440	37,860
1300-5-R	5,440	34,920
1300-1-R	5,444	35,650
1300-6-R	5,436	43,230
1400-5-R	5,444	33,950
1400-1-R	5,436	46,520
1400-6-R	5,432	38,740

4.4. YOĞUNLUK ÖLÇÜM SONUÇLARI

Sinterlenen numunelerin önce Arşimet Tekniği ile denklem (3.4) kullanılarak deneysel yoğunlukları hesaplanmıştır. Daha sonra sinter sonrası XRD sonuçlarından elde edilen kafes parametreleri kullanılarak denklem (3.5) yardımıyla teorik yoğunlukları hesaplanmıştır. Son olarak denklem (3.6) kullanılarak % bağıl (relatif) yoğunluk hesabı yapılmıştır. Tüm numunelere ait elde edilen yoğunluk verileri Tablo 4.4'te verilmiştir.

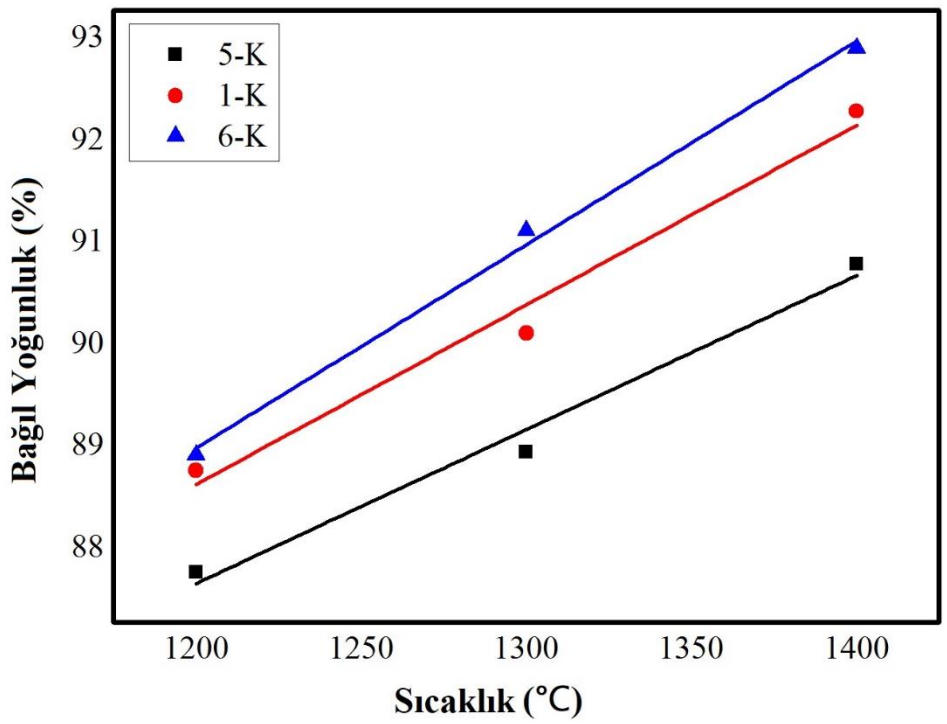
Tablo 4.4: 1200 ℃, 1300 ℃ ve 1400 ℃'de, 5 dakika, 1 saat ve 6 saat sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri.

Numune	Deneysel Yoğunluk (g/cm^3)	Teorik Yoğunluk (g/cm^3)	Bağıl Yoğunluk (%)
1200-5-K	6,261	7,136	87,739
1200-1-K	6,300	7,120	88,484
1200-6-K	6,357	7,151	88,887
1300-5-K	6,317	7,104	88,920
1300-1-K	6,400	7,104	90,087
1300-6-K	6,500	7,136	91,092
1400-5-K	6,423	7,077	90,760
1400-1-K	6,540	7,089	92,265
1400-6-K	6,628	7,136	92,882
1200-5-P	6,320	7,136	88,569
1200-1-P	6,422	7,136	89,995
1200-6-P	6,446	7,136	90,336
1300-5-P	6,410	7,120	90,029
1300-1-P	6,473	7,120	90,908
1300-6-P	6,491	7,120	91,164
1400-5-P	6,460	7,120	90,731
1400-1-P	6,570	7,136	92,073
1400-6-P	6,638	7,136	93,027
1200-5-S	6,305	7,136	88,359
1200-1-S	6,493	7,136	90,998
1200-6-S	6,675	7,120	93,745
1300-5-S	6,450	7,120	90,593
1300-1-S	6,663	7,120	93,578
1300-6-S	6,705	7,104	94,380
1400-5-S	6,658	7,120	93,508
1400-1-S	6,806	7,136	95,382
1400-6-S	6,892	7,136	96,588

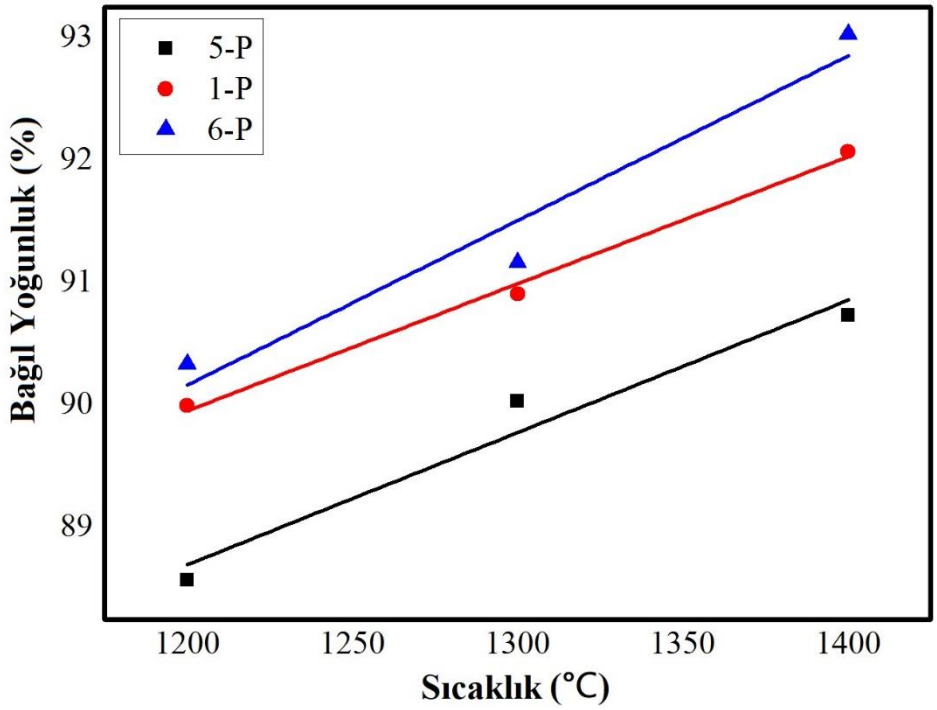
Tablo 4.5 (devam): 1200 ℃, 1300 ℃ ve 1400 ℃'de, 5 dakika, 1 saat ve 6 saat sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri.

Numune	Deneysel Yoğunluk (g/cm^3)	Teorik Yoğunluk (g/cm^3)	Bağıl Yoğunluk (%)
1200-5-R	6,237	7,136	87,408
1200-1-R	6,422	7,136	89,995
1200-6-R	6,657	7,120	93,500
1300-5-R	6,521	7,120	91,588
1300-1-R	6,584	7,104	92,670
1300-6-R	6,729	7,136	94,303
1400-5-R	6,737	7,104	94,829
1400-1-R	6,868	7,136	96,242
1400-6-R	6,985	7,151	97,667

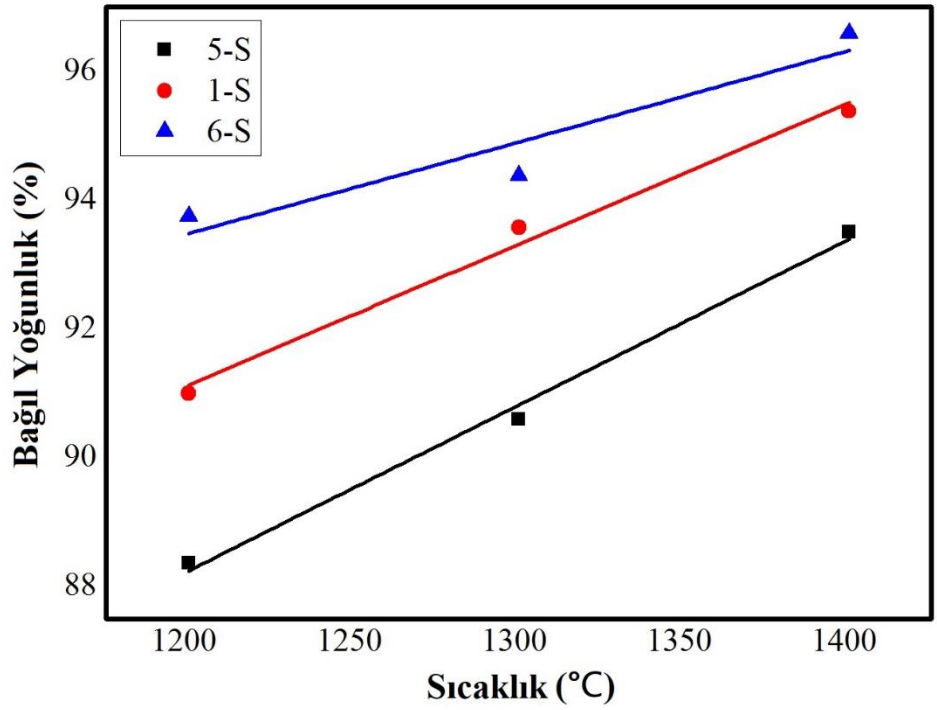
Numunelerin sıcaklığa ve zamana karşı bağıl yoğunluklarındaki değişimi gösteren grafikler Şekil 4.8 – Şekil 4.11'de verilmiştir.



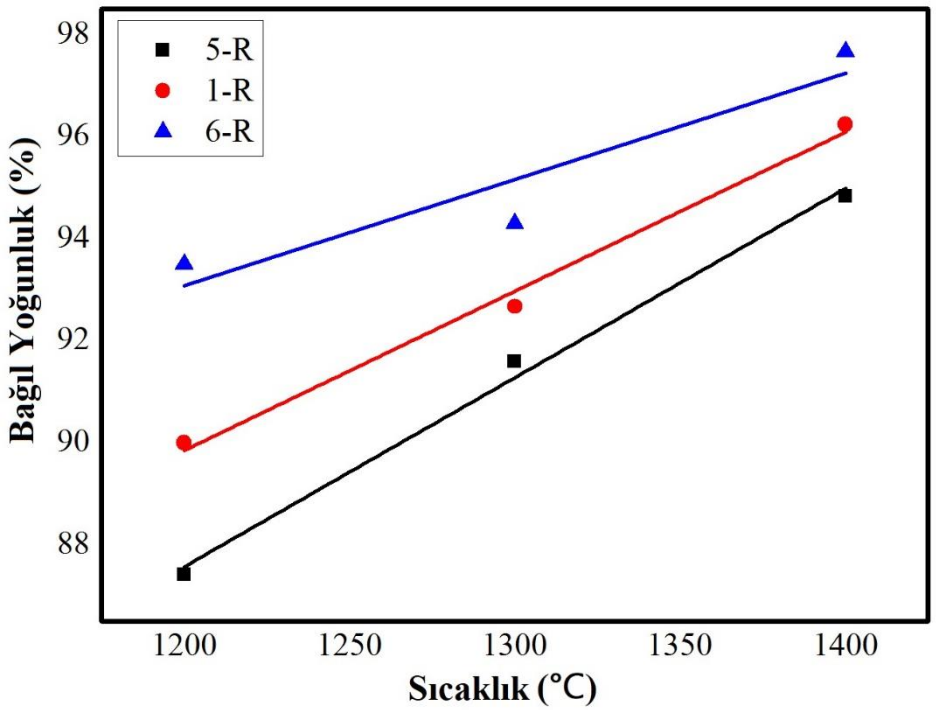
Şekil 4.8 : Kitosana hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelerin Sıcaklık-Bağıl Yoğunluk grafiği.



Şekil 4.9: PVA'ya hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelerin Sıcaklık-Bağıl Yoğunluk grafiği.



Şekil 4.10: Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelerin Sıcaklık-Bağıl Yoğunluk grafiği.

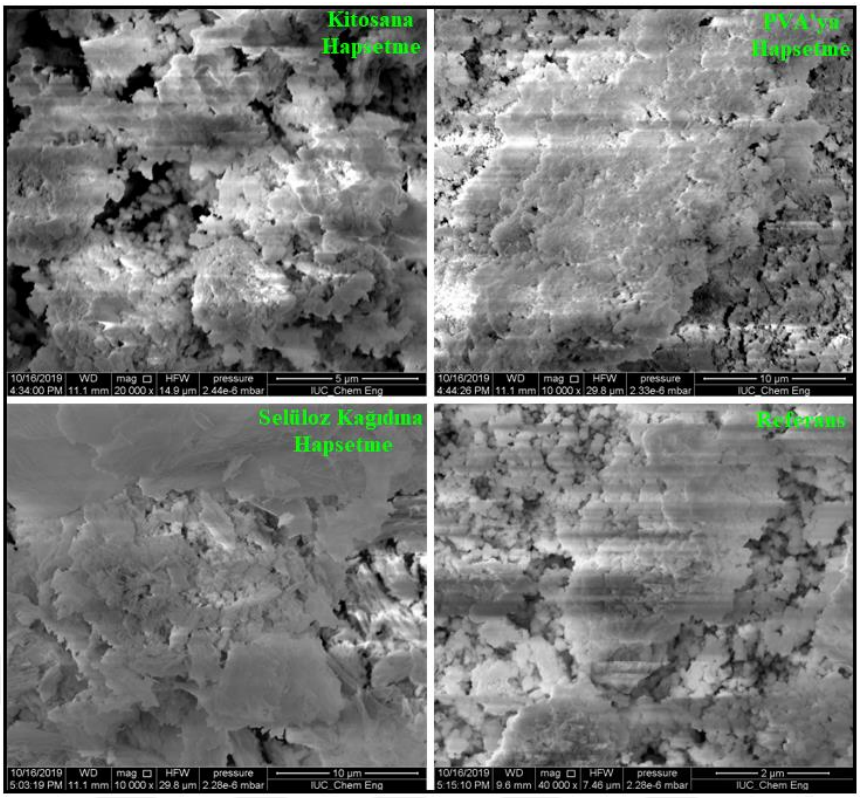


Şekil 4.11: Referans numunelerin Sıcaklık-Bağıl Yoğunluk grafiği.

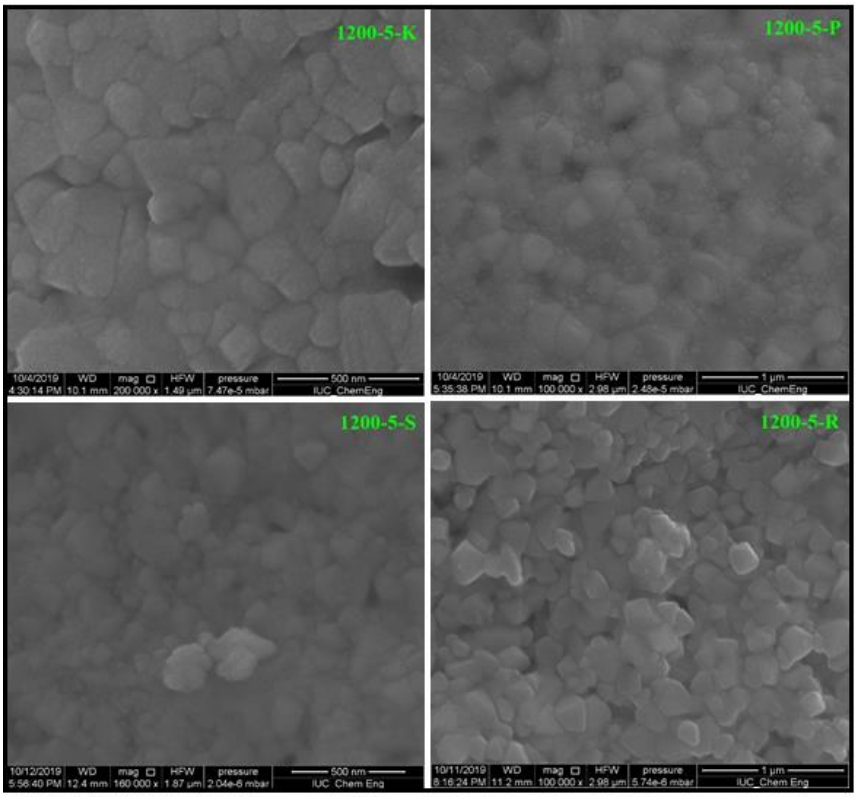
4.5. SEM ANALİZ SONUÇLARI

Sentezlenen toz numunelerin 600 °C'de kalsinasyonları sonrasında Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yüzey görüntüleri alınmıştır. Daha sonra sinterlenmiş pellet halindeki numunelerin de yoğunluk ölçümlerinin tamamlanmasının ardından yine Taramalı Elektron Mikroskobu ile yüzey görüntüleri alınarak tane büyümeleri incelenmiştir. Görüntü alabilmek için öncelikle numune yüzeyleri Sputter Coater cihazı yardımıyla altın ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi bittikten sonra numunelerin farklı büyütmelerde görüntüleri alınmış, yüzey morfolojisi incelenmiş ve tane büyümeleri takip edilmiştir.

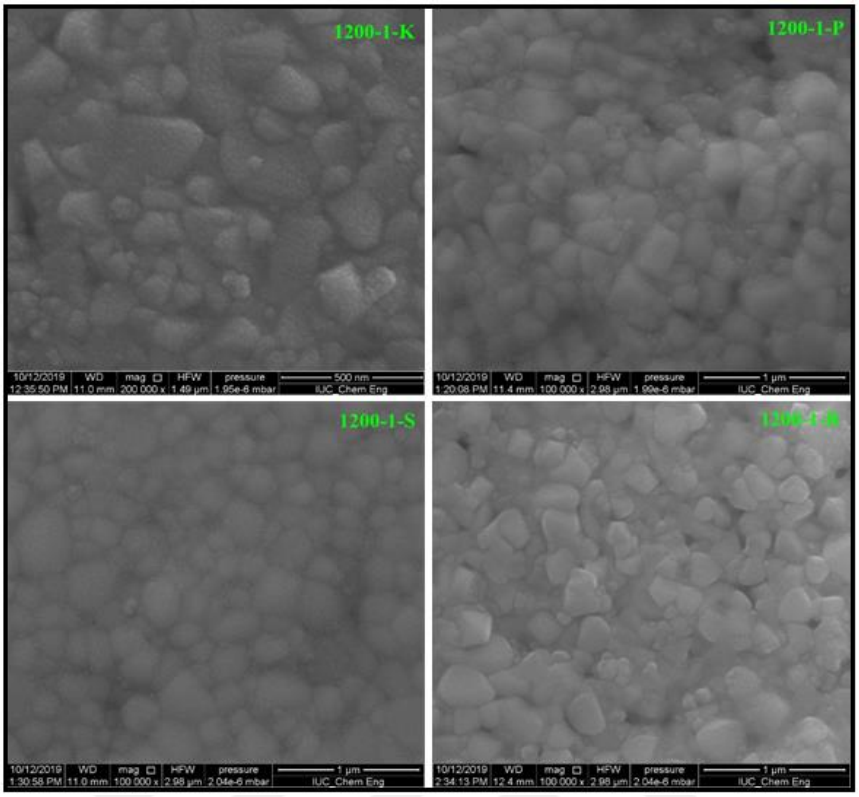
SEM analizi sonucu elde edilen görüntüler Şekil 4.12 – 4.21'de verilmiştir.



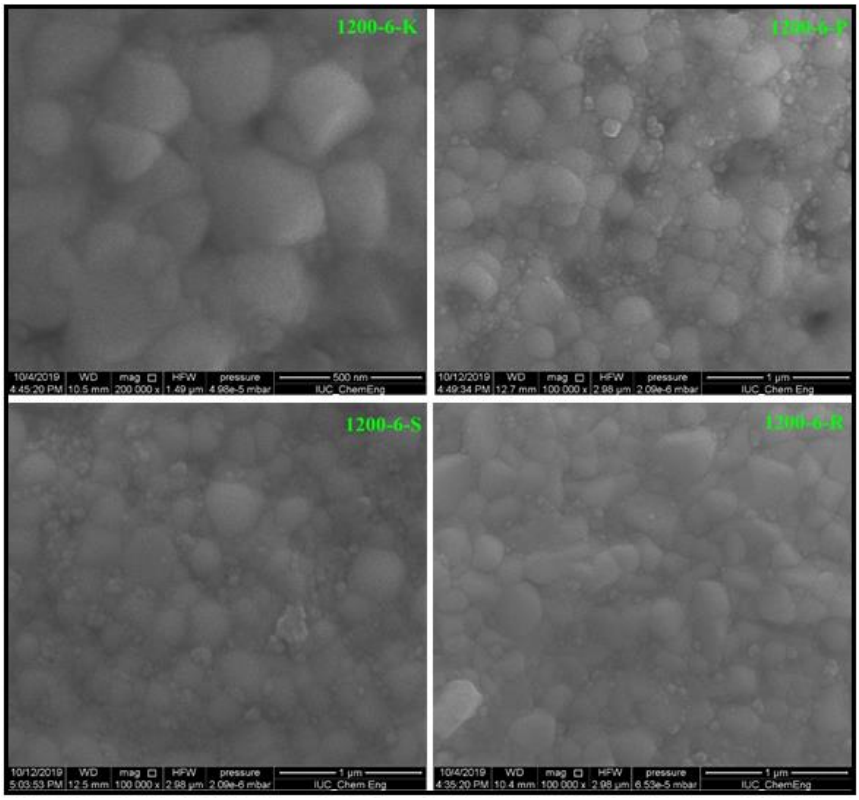
Şekil 4.12: 600 ℃'de kalsine edilmiş numunelerin SEM görüntüleri.



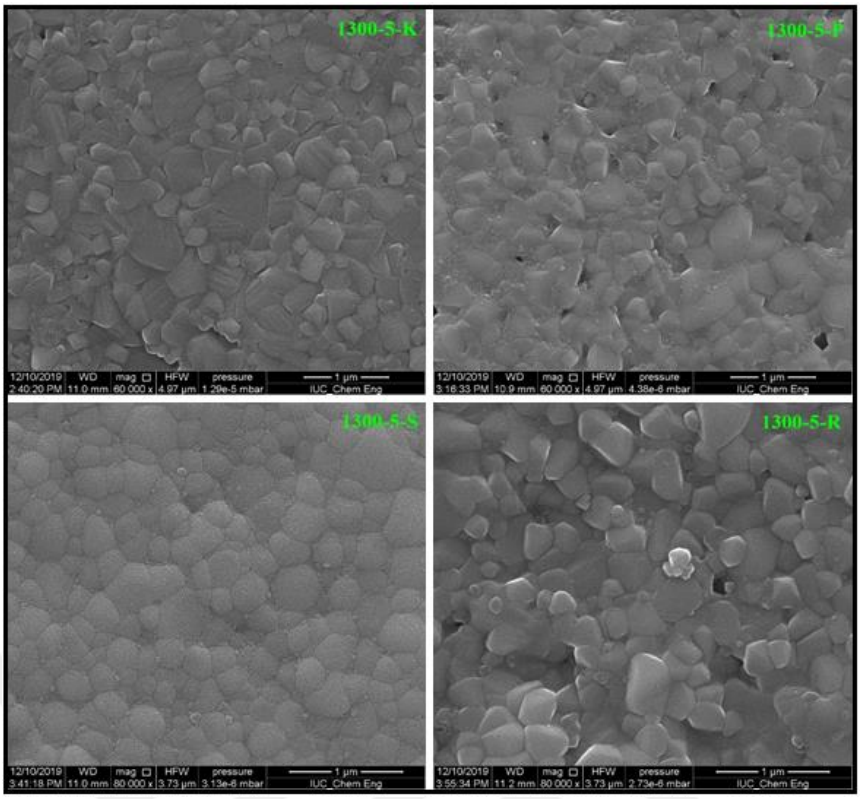
Şekil 4.13: 1200 ℃'de 5 dakika sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri.



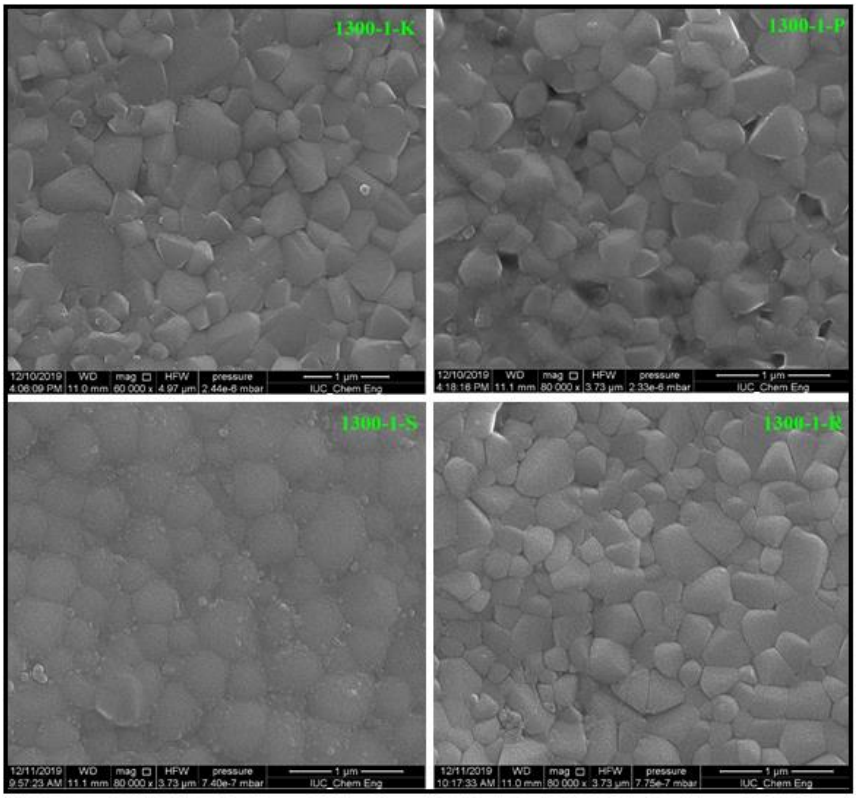
Şekil 4.14: 1200 ℃'de 1 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri.



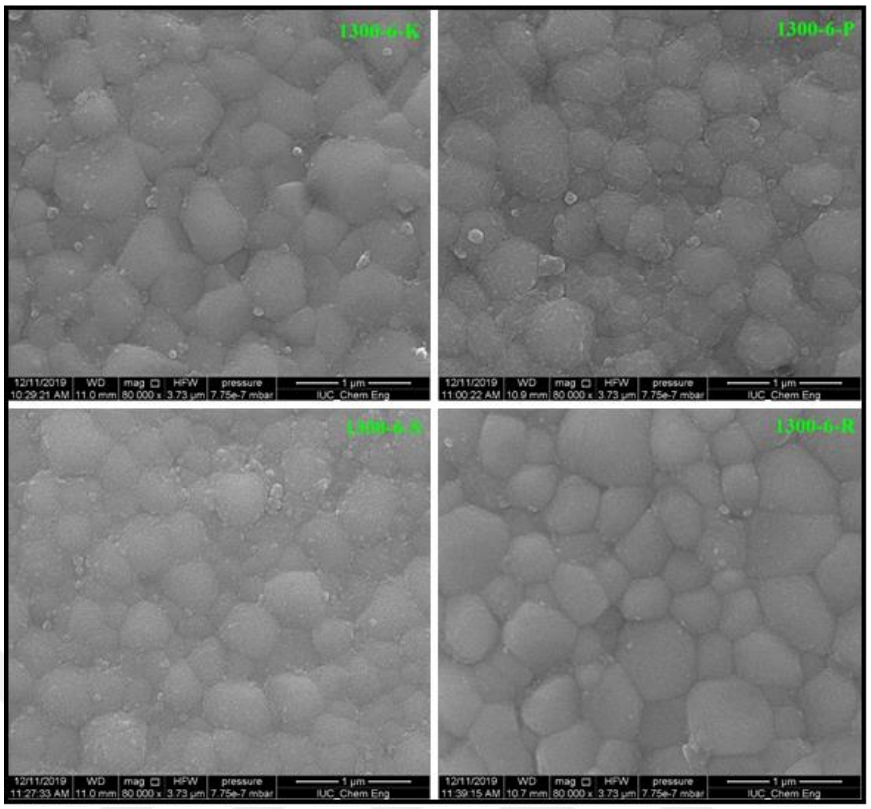
Şekil 4.15: 1200 ℃'de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri.



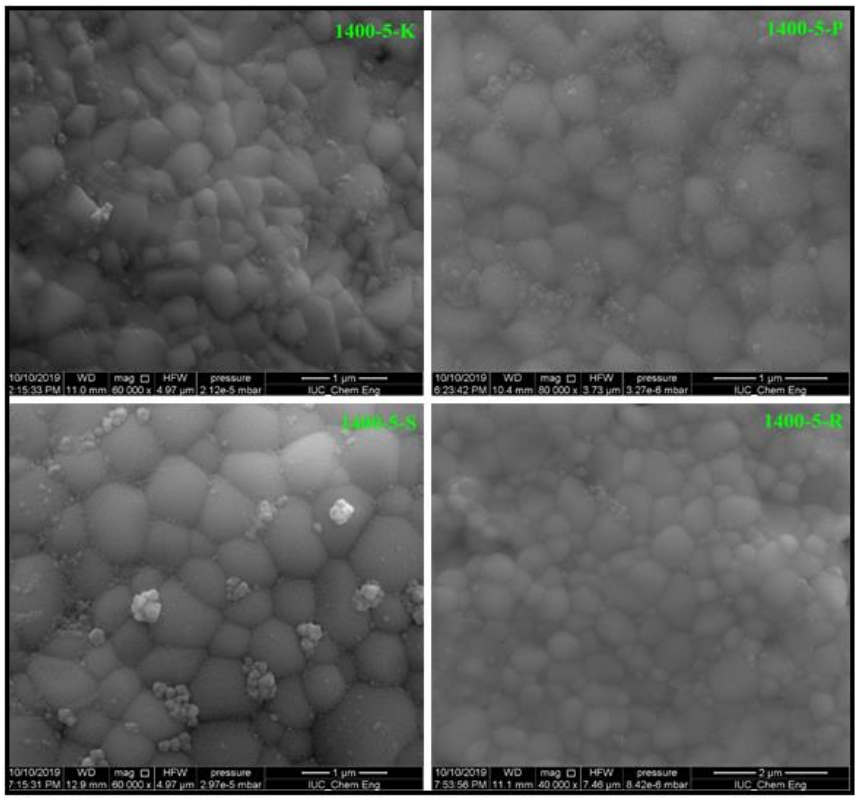
Şekil 4.16: 1300 ℃'de 5 dakika sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri.



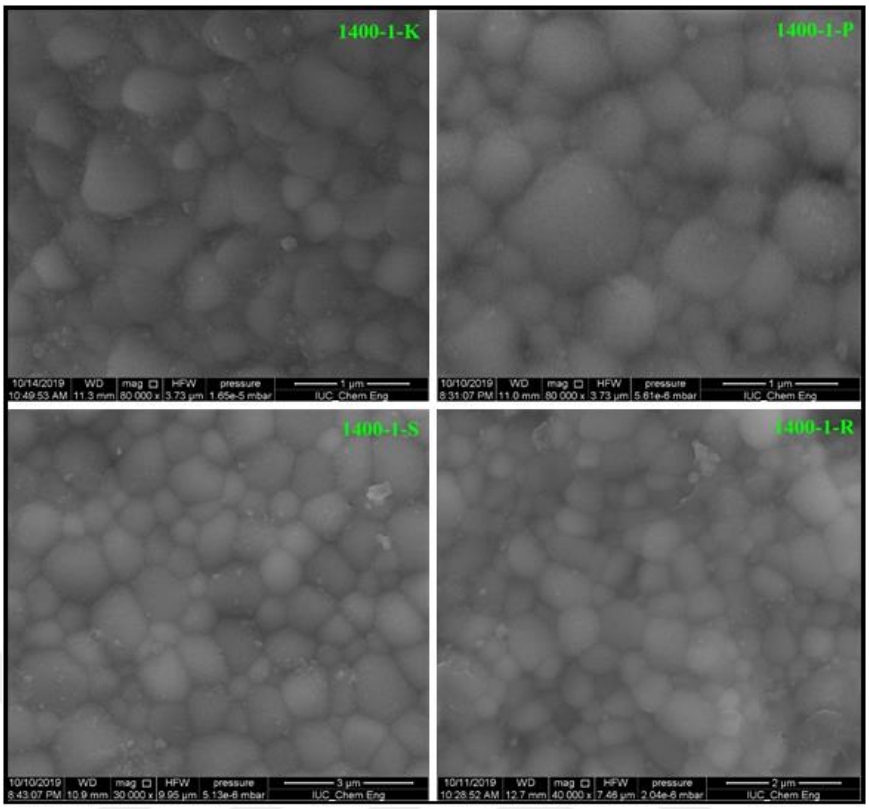
Şekil 4.17: 1300 ℃'de 1 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri.



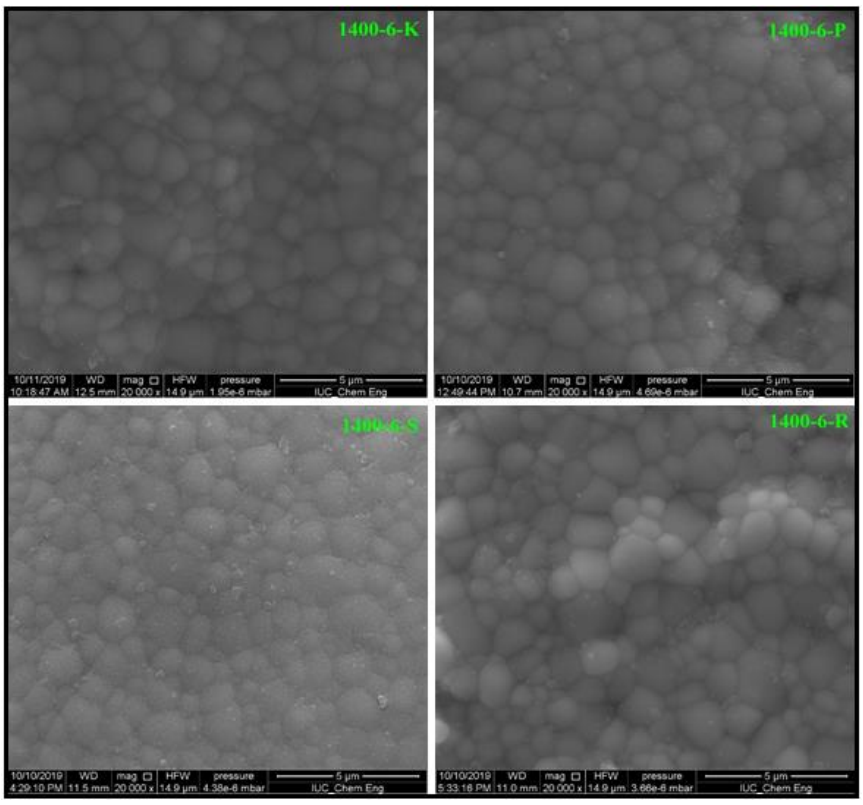
Şekil 4.18: 1300 °C'de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri.



Şekil 4.19: 1400 °C'de 5 dakika sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri.



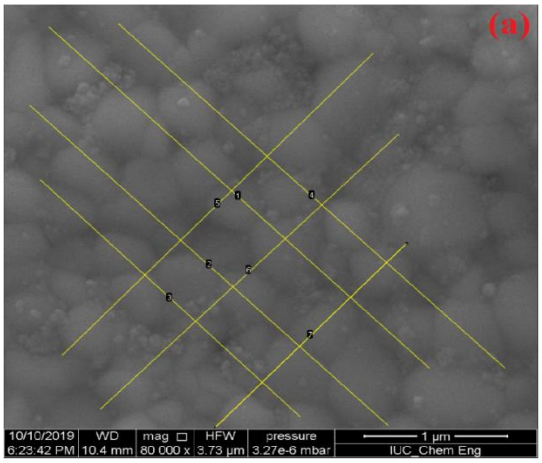
Şekil 4.20: 1400 °C'de 1 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri.

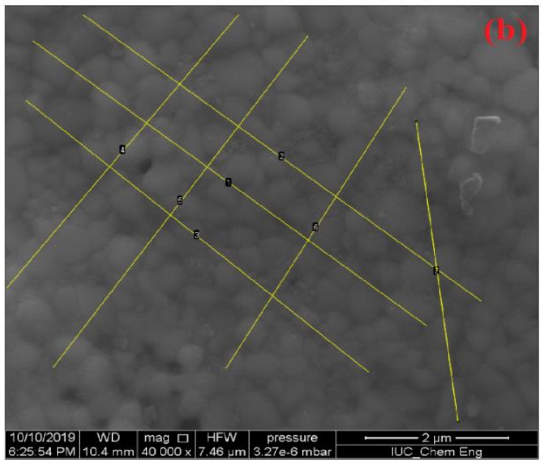


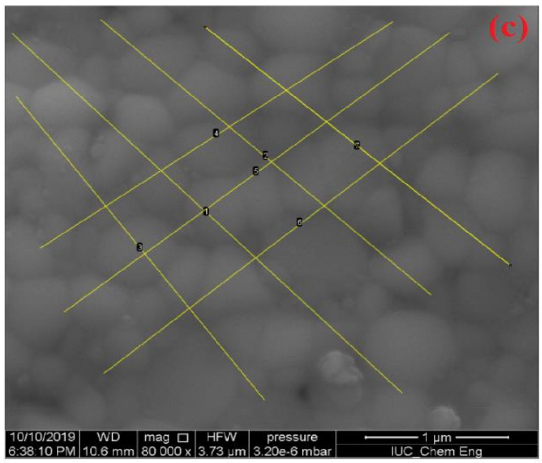
Şekil 4.21: 1400 °C'de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri.

4.6. ORTALAMA TANE BOYUTU ANALİZ SONUÇLARI

Lineer kesişim noktası metodu kullanılarak tüm numunelerin üç farklı bölgesinden alınan SEM görüntüleri aracılığıyla ortalama tane boyutları hesaplanmıştır. 1400-5-P numunesi için Lineer Kesişim Metodunun uygulanışı ve elde edilen Histogram grafiği Şekil 4.22'de verilmiştir. Tüm numunelere ait tane boyutu analiz sonuçları ise Tablo 4.5'te verilmiştir.



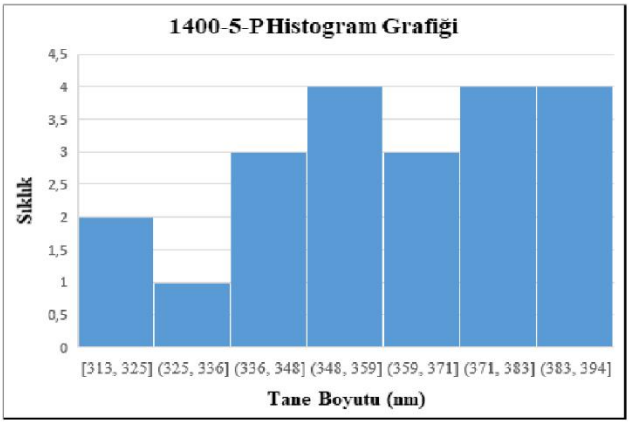




(a)	Uzunluk	Kesişim Noktası	Tane Boyutu
1	3.735	11	339,545
2	3.508	10	350,800
3	2.569	8	321,125
4	3.777	10	377,700
5	3.169	9	352,111
6	2.963	8	370,375
7	1.951	6	325,167

(b)	Uzunluk	Kesişim Noktası	Tane Boyutu
1	7.097	18	394,278
2	7.151	19	376,368
3	6.401	17	376,529
4	5.326	15	355,067
5	6.246	18	347,000
6	5.010	16	313,125
7	4.658	12	388,167

(c)	Uzunluk	Kesişim Noktası	Tane Boyutu
1	3.886	10	388,600
2	3.142	8	392,750
3	2.901	8	362,625
4	3.029	8	378,625
5	3.459	10	345,900
6	3.606	10	360,600
7	2.820	8	352,500



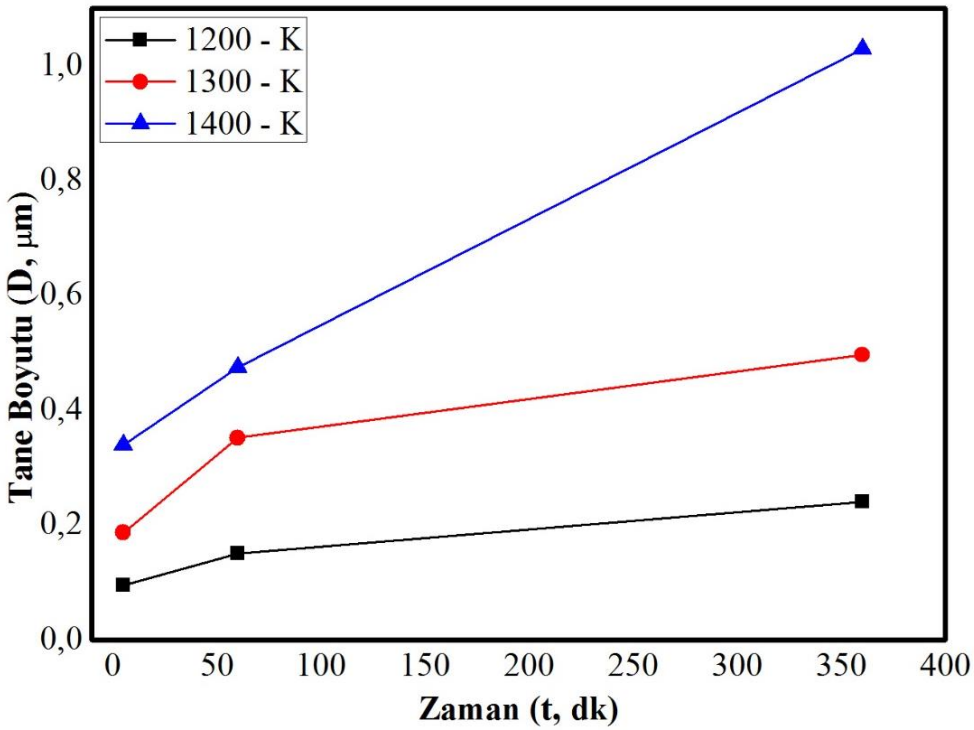
Ortalama Tane Boyutu (D) = 360,427 nm

Şekil 4.22: 1400-5-P numunesine lineer kesişim metodunun uygulanışı ve elde edilen histogram grafiği.

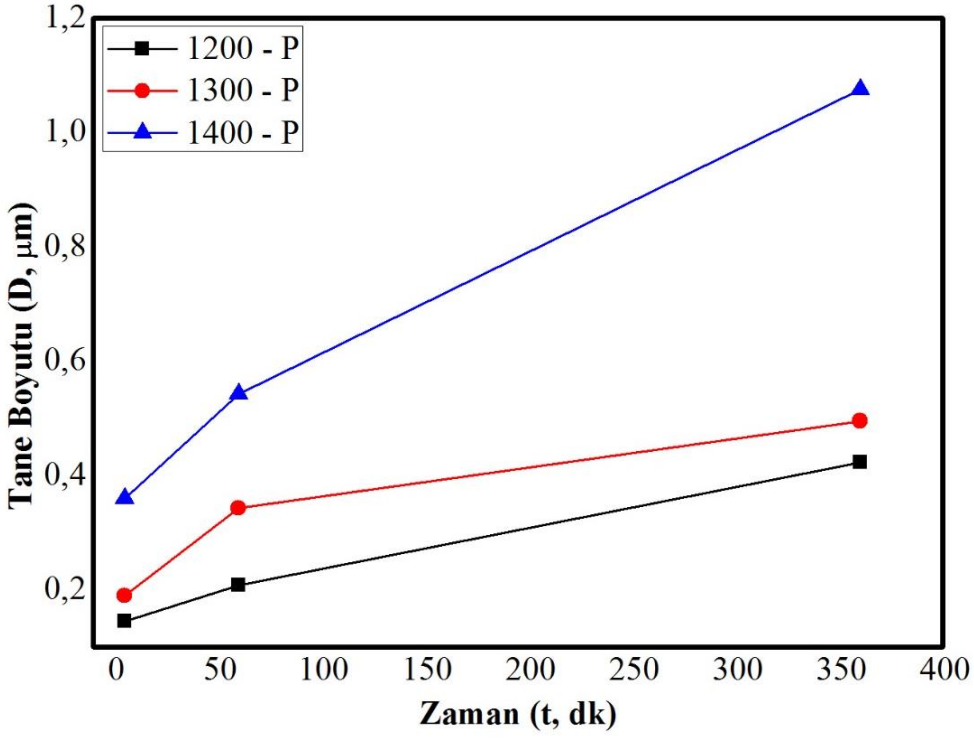
Tablo 4.5: Numunelerin ortalama tane boyutları.

Numune	Ortalama Tane Boyutu (D, µm)	Numune	Ortalama Tane Boyutu (D, µm)
1200-5-K	95,338	1200-5-S	122,185
1200-1-K	150,823	1200-1-S	189,823
1200-6-K	240,056	1200-6-S	351,521
1300-5-K	186,984	1300-5-S	213,317
1300-1-K	352,028	1300-1-S	392,652
1300-5-K	497,185	1300-5-S	598,942
1400-5-K	340,004	1400-5-S	399,453
1400-1-K	475,275	1400-1-S	806,279
1400-6-K	1029,003	1400-6-S	1066,804
1200-5-P	145,660	1200-5-R	97,429
1200-1-P	208,699	1200-1-R	178,049
1200-6-P	423,671	1200-6-R	258,794
1300-5-P	190,276	1300-5-R	179,940
1300-1-P	343,210	1300-1-R	300,836
1300-6-P	495,643	1300-6-R	511,363
1400-5-P	360,427	1400-5-R	367,817
1400-1-P	542,483	1400-1-R	556,876
1400-6-P	1074,688	1400-6-R	1038,834

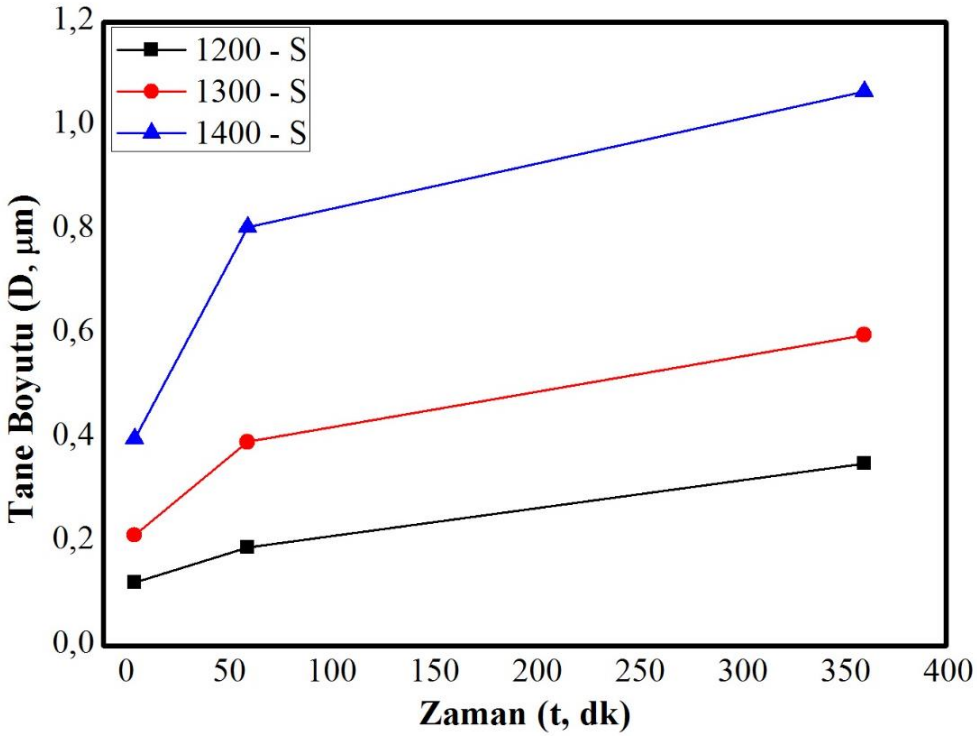
Numunelere ait ortalama tane boyutunun zamana ve sıcaklığa karşı değişimini gösteren grafikler Şekil 4.22 – Şekil 4.25'te verilmiştir.



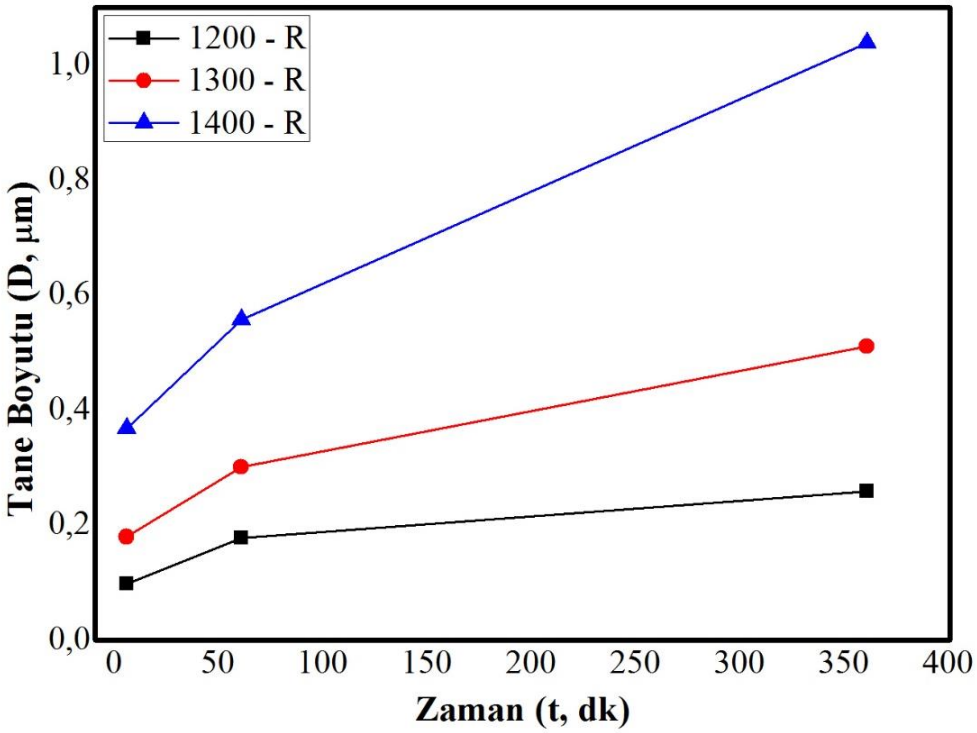
Şekil 4.23: Kitosana hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait zaman-tane boyutu grafiği.



Şekil 4.24: PVA'ya hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait zaman-tane boyutu grafiği.

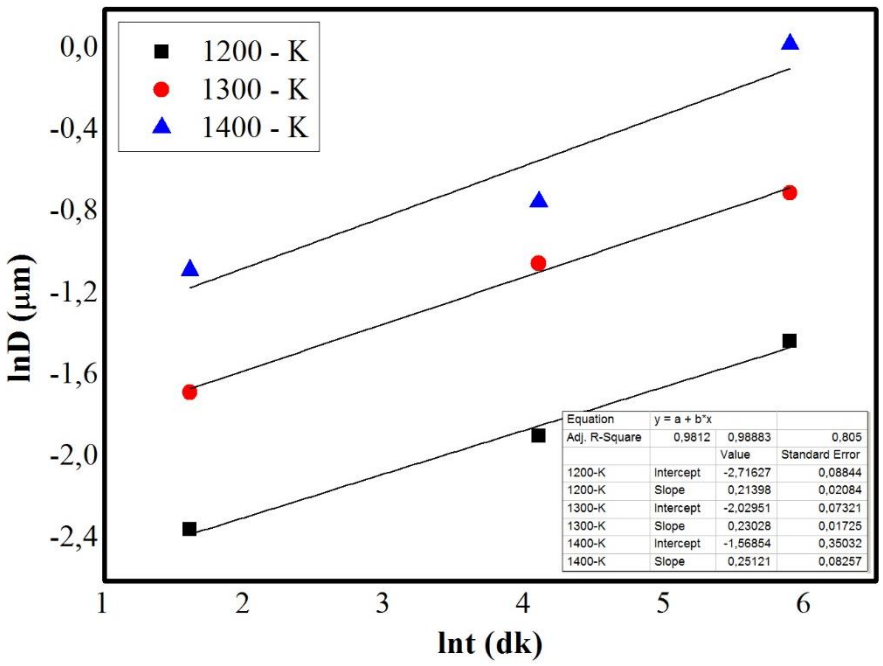


Şekil 4.25: Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait zaman-tane boyutu grafiği.

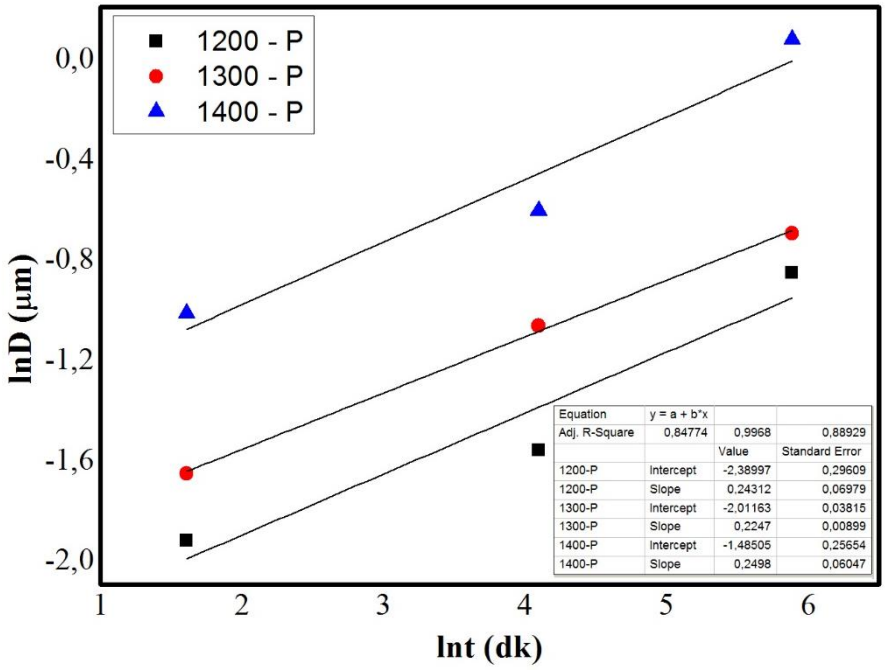


Şekil 4.26: Referans numunelere ait zaman-tane boyutu grafiği.

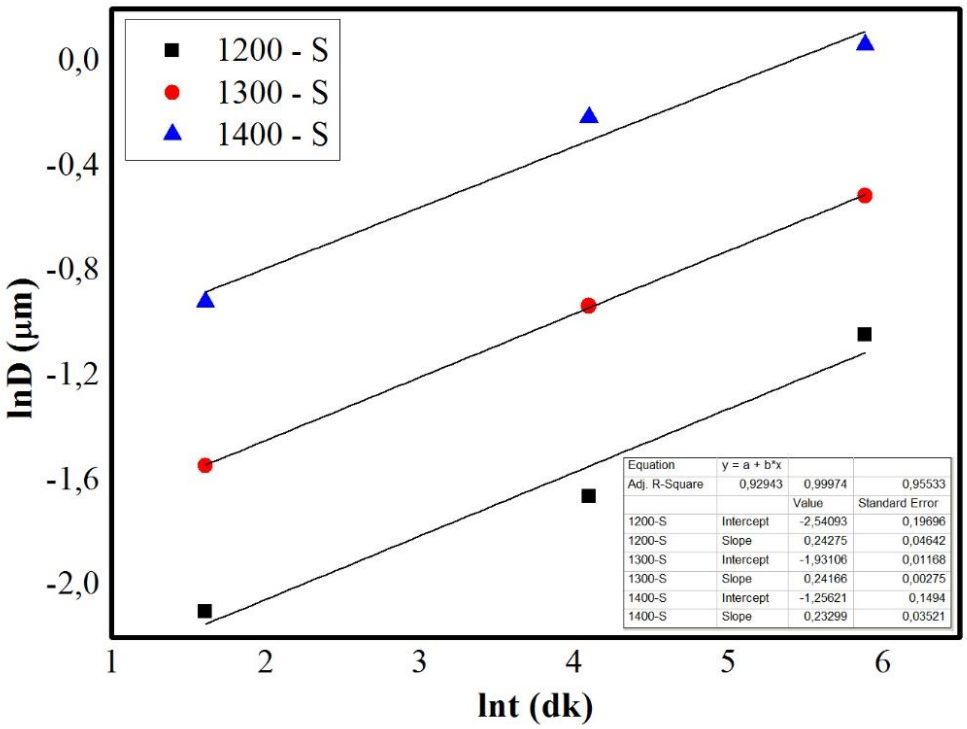
Hesaplanan tane boyutları denklem (2.16)'da yerine yazılarak lnt-LnD grafikleri çizilmiştir. Elde edilen grafiklerden tane büyüme katsayısı (n) hesaplanmıştır. Çizilen grafiklerin eğimi 1/n değerini verir. Her numune için n değerinin yaklaşık 4 olduğu görülmüştür. Bu durum sinterlenme prosesinin tane sınırı difüzyonu baskın olarak gerçekleştiğini gösterir.



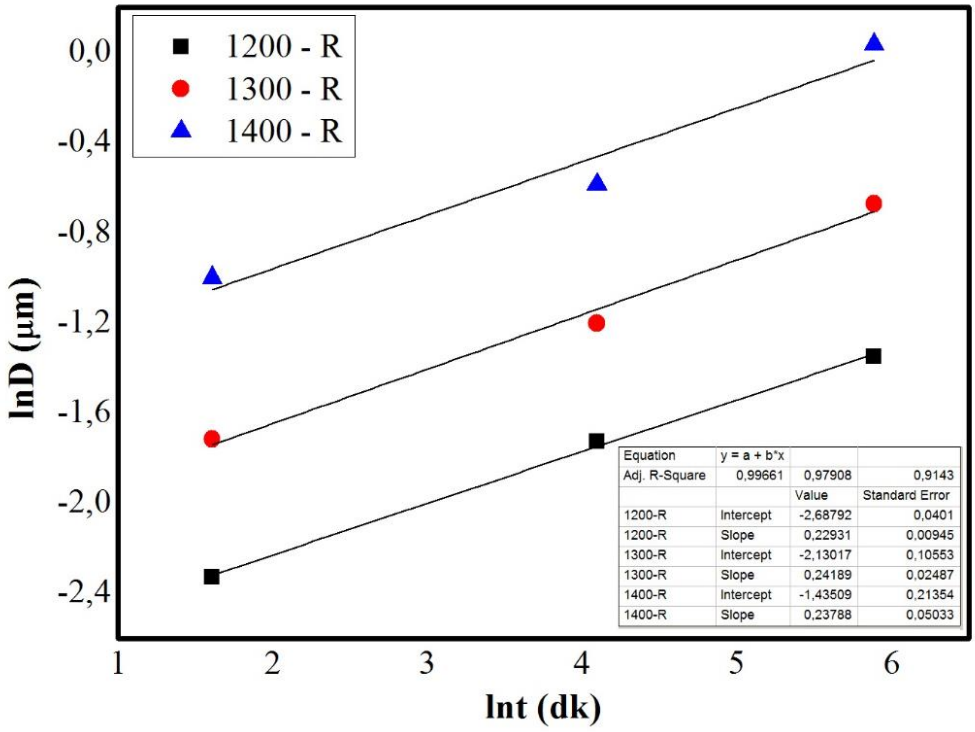
Şekil 4.27: Kitosana hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait ln(t)-lnD grafiği.



Şekil 4.28: PVA'ya hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait lnt-lnD grafiği.

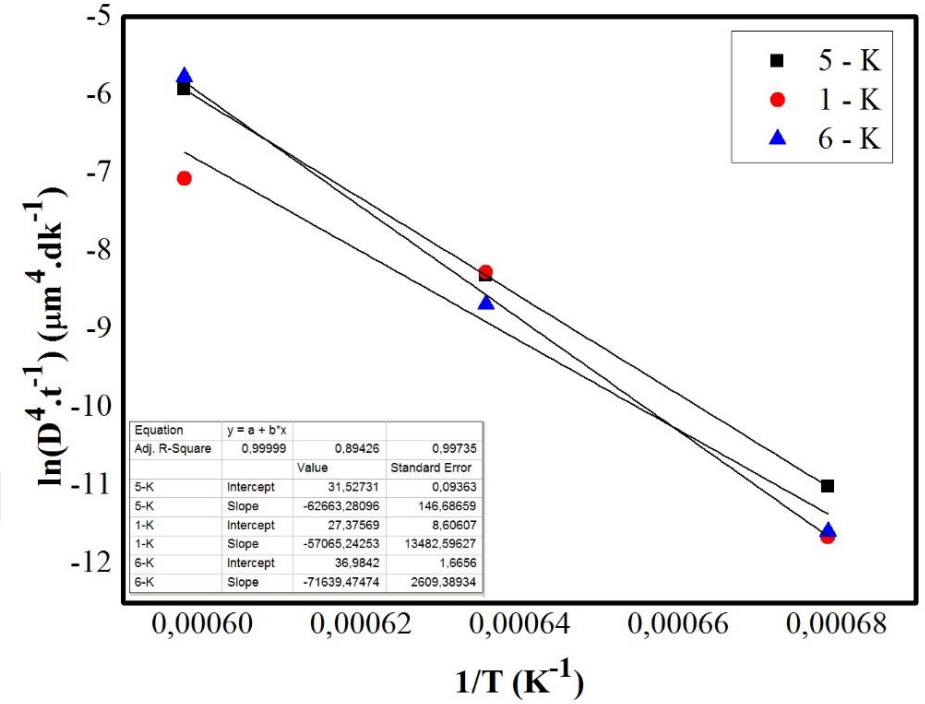


Şekil 4.29: Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait lnt-lnD grafiği.



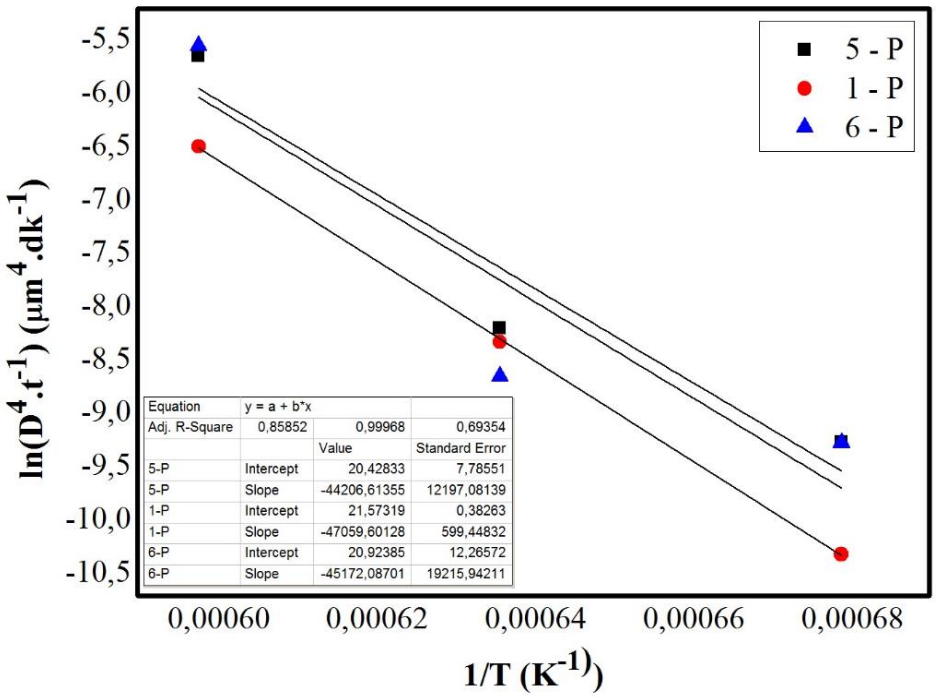
Şekil 4.30: Referans numunelere ait lnt-lnD grafiği.

Hesaplanan tane büyüme katsayısı, denklem (2.19)'da yerine yazılarak 1/T – ln(D^n/t) grafikleri çizilmiştir. Çizilen grafiklerin eğiminden sinterlenme aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.



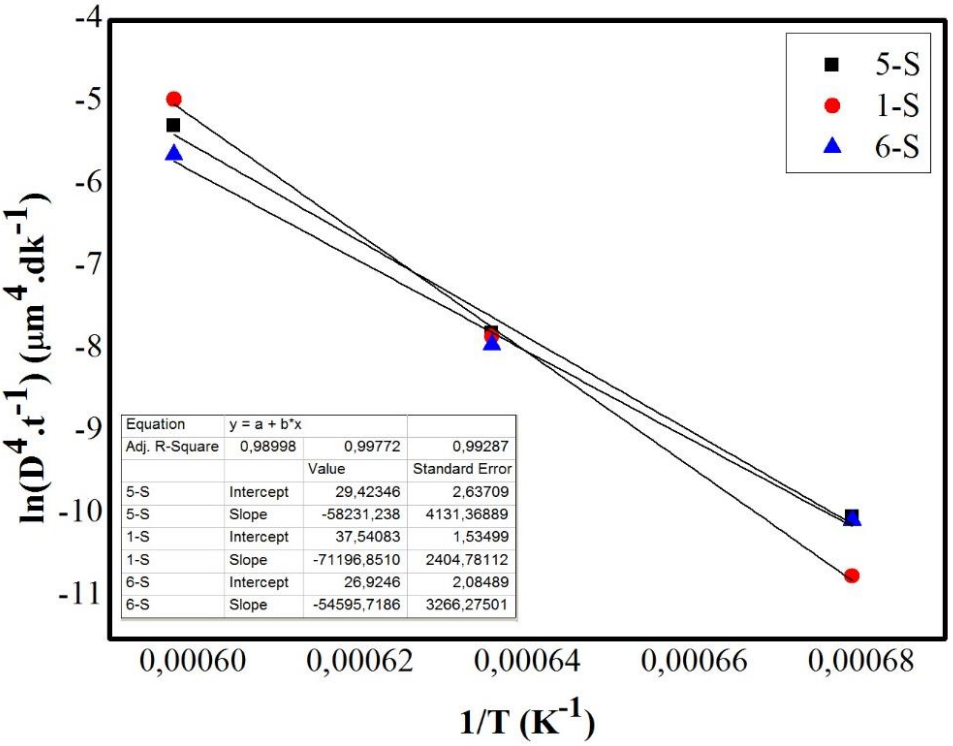
Equation	y = a + b*x		
Adj. R-Square	0,99999	0,89426	0,99735
		Value	Standard Error
5-K	Intercept	31,52731	0,09363
5-K	Slope	-62663,28096	146,68659
1-K	Intercept	27,37569	8,60607
1-K	Slope	-57065,24253	13482,59627
6-K	Intercept	36,9842	1,6656
6-K	Slope	-71639,47474	2609,38934

Şekil 4.31: Kitosana hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait 1/T- ln(D^n/t) grafiği.

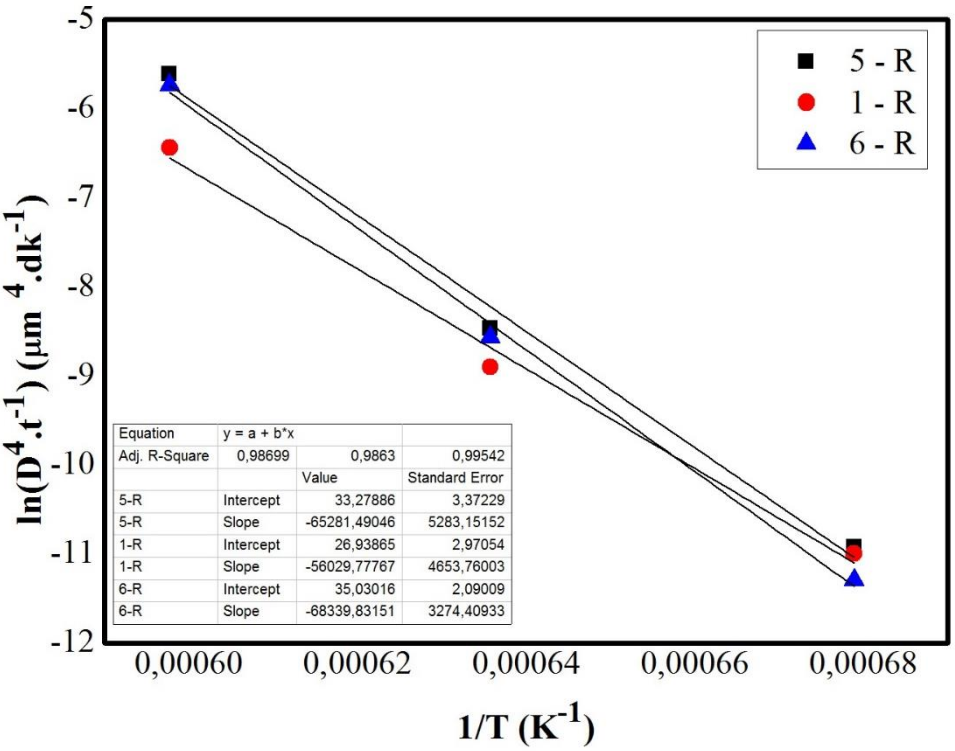


Equation	y = a + b*x		
Adj. R-Square	0,85852	0,99968	0,69354
		Value	Standard Error
5-P	Intercept	20,42833	7,78551
5-P	Slope	-44206,61355	12197,08139
1-P	Intercept	21,57319	0,38263
1-P	Slope	-47059,60128	599,44832
6-P	Intercept	20,92385	12,26572
6-P	Slope	-45172,08701	19215,94211

Şekil 4.32: PVA'ya hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait 1/T- ln(D^n/t) grafiği.



Şekil 4.33: Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelere ait 1/T- ln(D^n/t) grafiği.



Şekil 4.34: Referans numunelere ait 1/T- ln(D^n/t) grafiği.

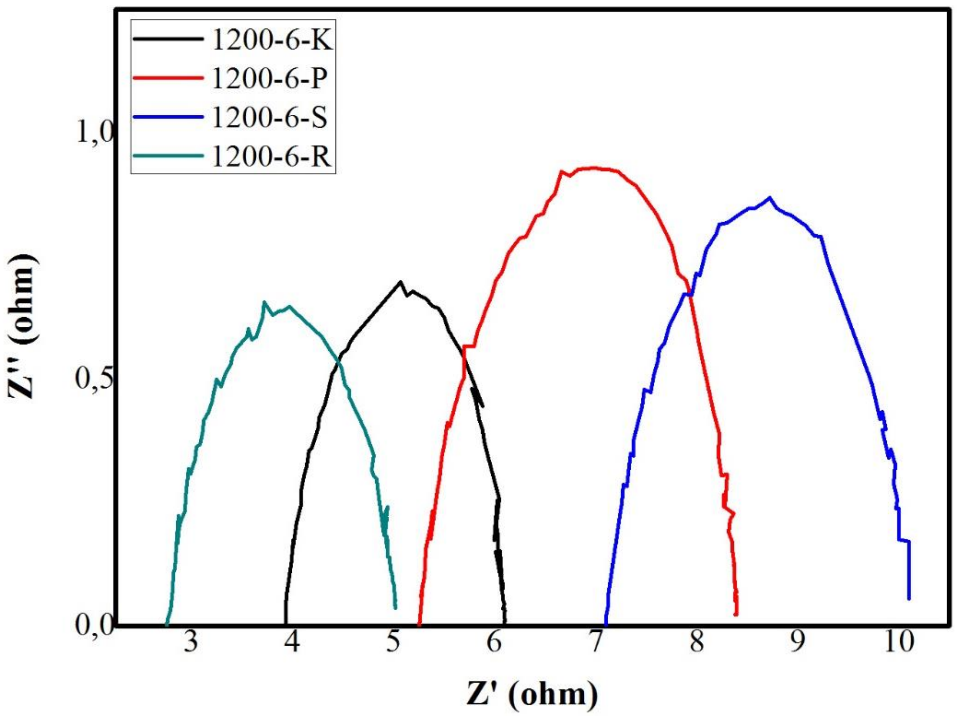
Grafiklerin eğiminden hesaplanan sinterlenme aktivasyon enerjileri (Q) Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Numunelerin sinterlenme aktivasyon enerjileri.

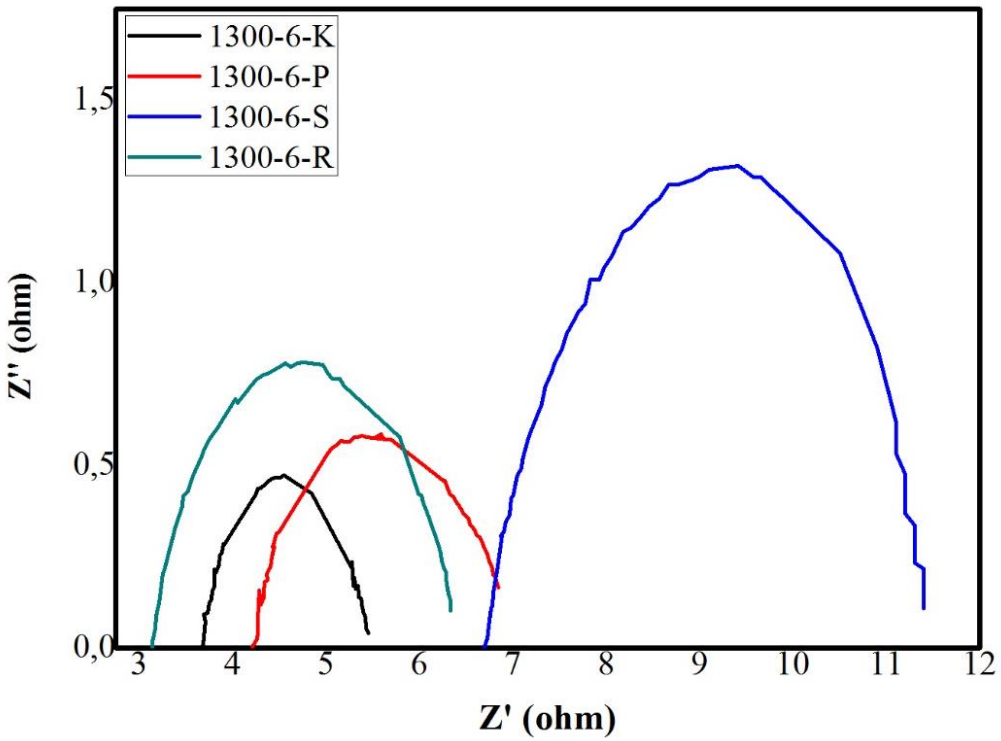
Ürün	Sinterlenme Aktivasyon Enerjisi (Q, eV)
SDC20 - 5 - K	5,400
SDC20 - 1 - K	4,917
SDC20 - 6 - K	6,173
SDC20 - 5 - P	3,809
SDC20 - 1 - P	4,055
SDC20 - 6 - P	3,892
SDC20 - 5 - S	5,018
SDC20 - 1 - S	6,135
SDC20 - 6 - S	4,705
SDC20 - 5 - R	5,625
SDC20 - 1 - R	4,828
SDC20 - 6 - R	5,889

4.7. ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ (EIS) ANALİZ SONUÇLARI

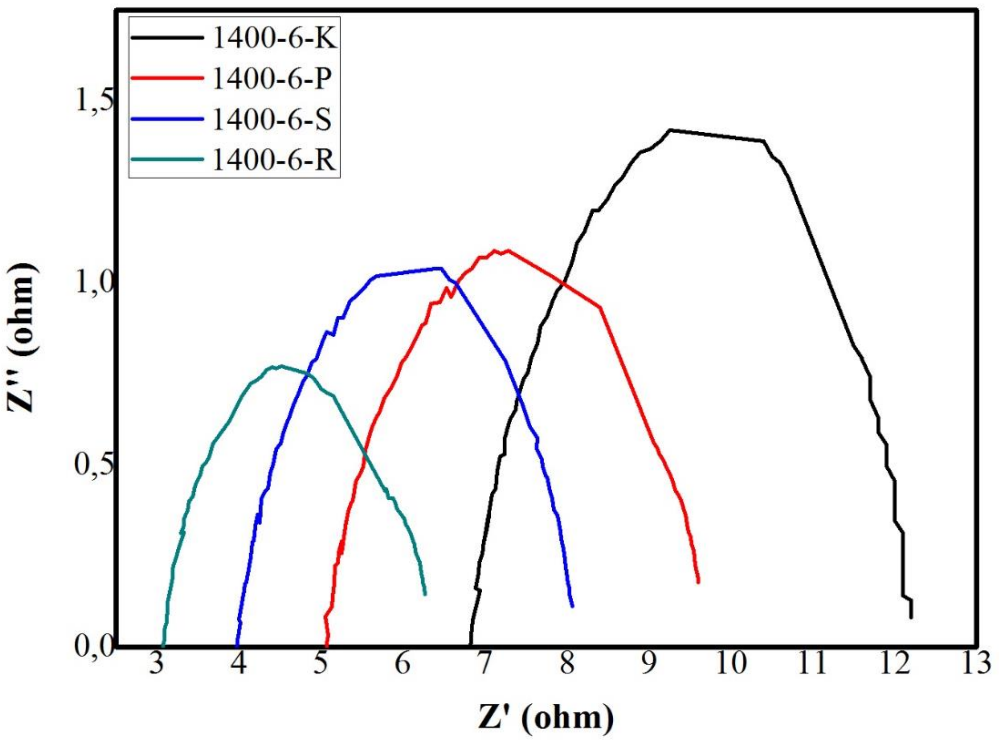
1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C'de 6 saat sinterlenmiş numunelerin 800 °C'deki empedans spektrumları Şekil 4.40-4.42'de verilmiştir.



Şekil 4.35: 1200 °C'de 6 saat sinterlenmiş numunelerin 800 °C'deki empedans spektrumları.



Şekil 4.36: 1300 °C'de 6 saat sinterlenmiş numunelerin 800 °C'deki empedans spektrumları.



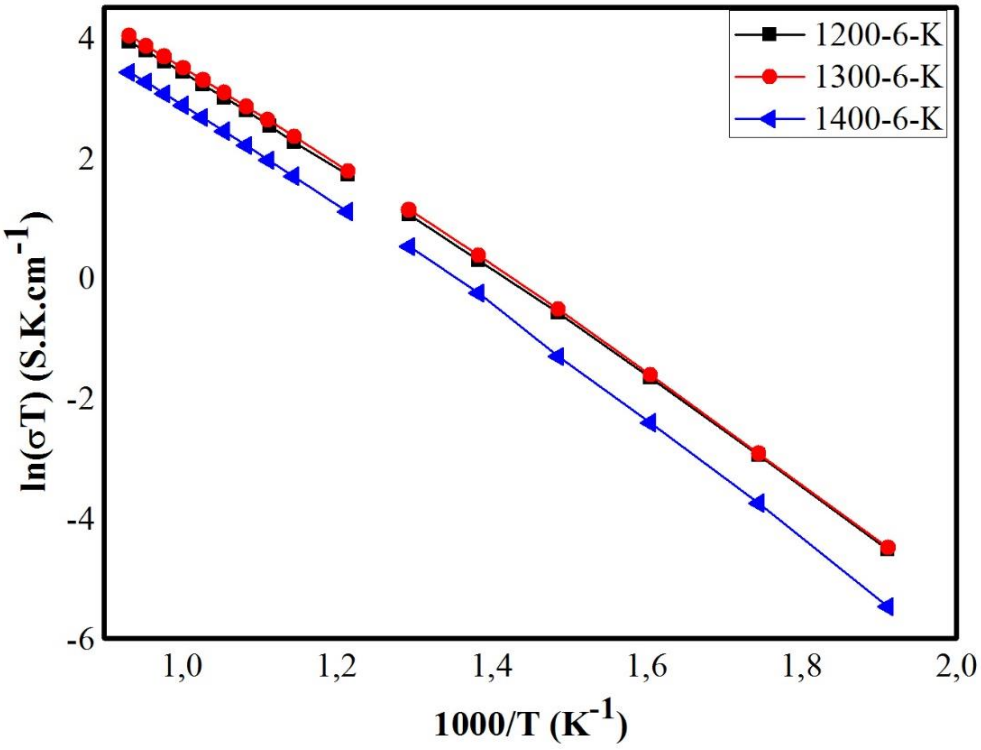
Şekil 4.37: 1400 °C'de 6 saat sinterlenmiş numunelerin 800 °C'deki empedans spektrumları.

Tüm numunelerin 800 ℃'deki iyonik iletkenlik değerleri, empedans spektrumlarında elde edilen verilerle denklem (3.8) kullanılarak hesaplanmıştır. İyonik iletkenlik değerleri Tablo 'da verilmiştir.

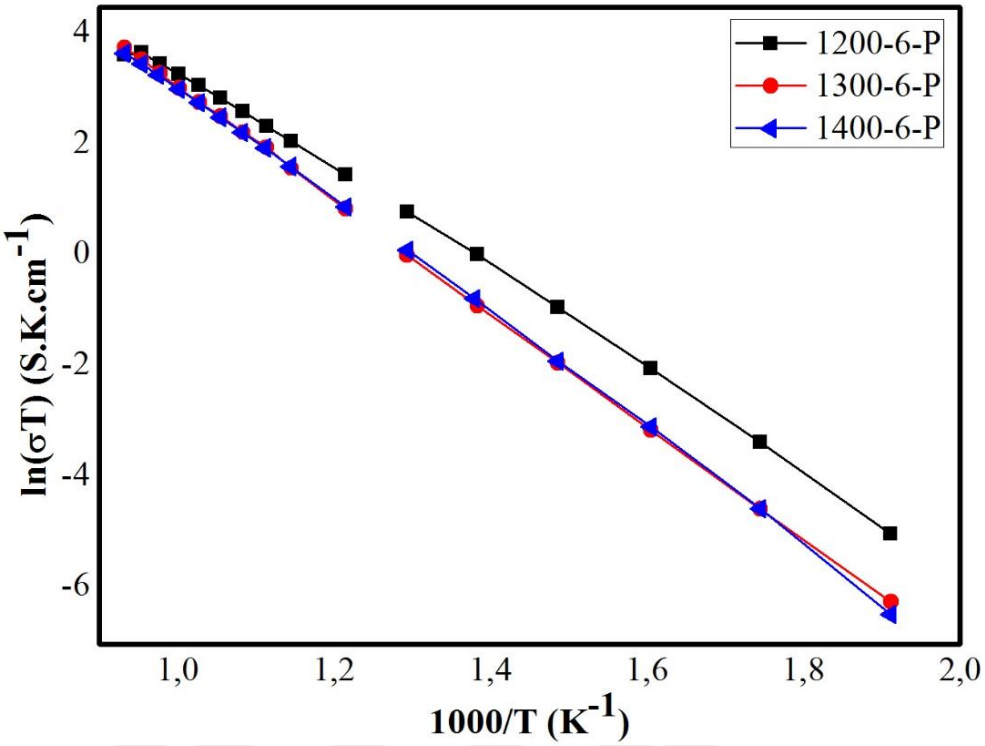
Tablo 4.7: Numunelerin 800 ℃'de ölçüm sonucu elde edilen iyonik iletkenlik değerleri.

Numune	İyonik İletkenlik (σ, $S.cm^{-1}$)
1200-6-K	0,047
1300-6-K	0,052
1400-6-K	0,028
1200-6-P	0,036
1300-6-P	0,041
1400-6-P	0,037
1200-6-S	0,033
1300-6-S	0,030
1400-6-S	0,050
1200-6-R	0,062
1300-6-R	0,056
1400-6-R	0,056

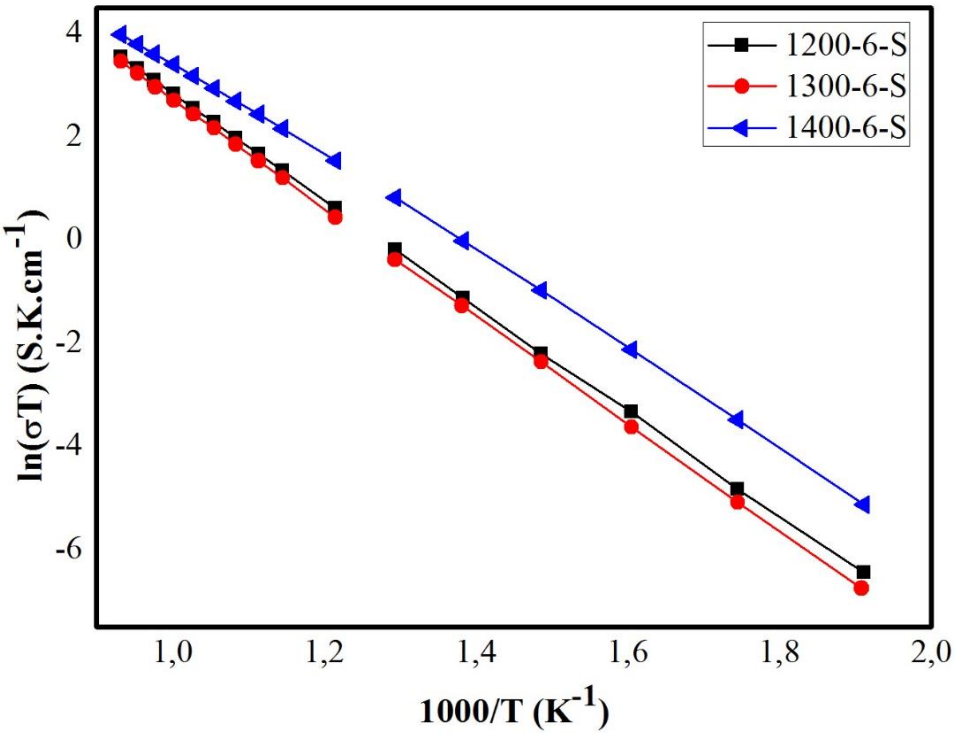
Elde edilen iyonik iletkenlik verileri kullanılarak numunelerin Arrhenius eğrileri çizilmiştir. Elde edilen eğriler Şekil 4.37 - Şekil 4.40'da verilmiştir.



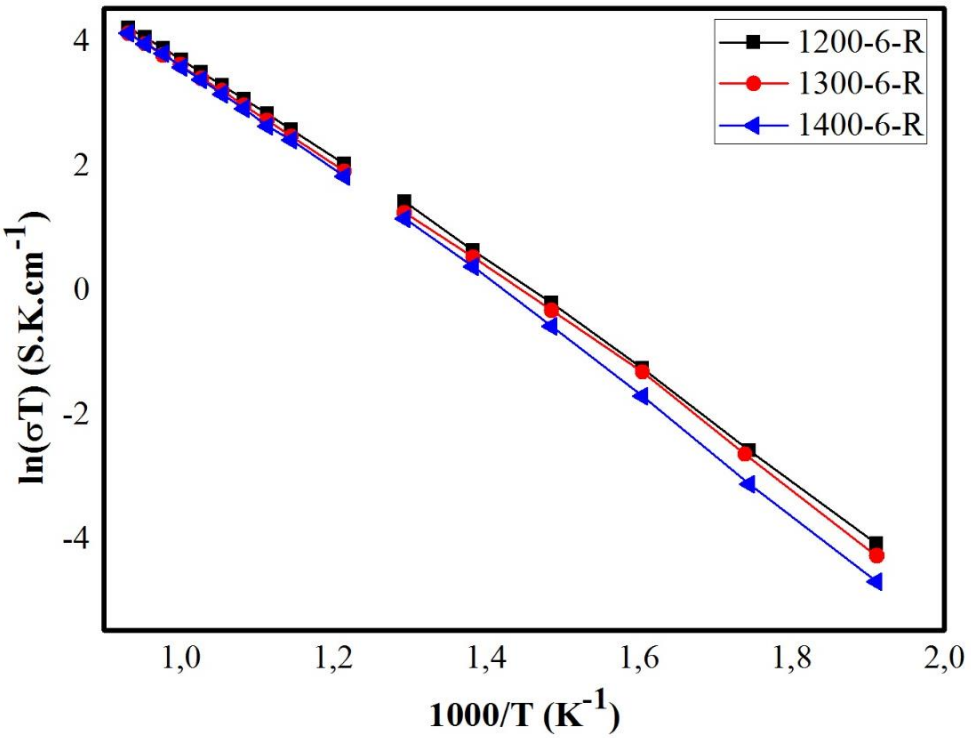
Şekil 4.38: Kitosana hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelerin Arrhenius eğrileri.



Şekil 4.39: PVA'ya hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelerin Arrhenius eğrileri.



Şekil 4.40: Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numunelerin Arrhenius eğrileri.



Şekil 4.41: Referans numunelerin Arrhenius eğrileri.

Çizilen Arrhenius eğrileri kullanılarak denklem (3.9) yardımıyla numunelerin düşük sıcaklık (250-500 ℃) ve yüksek sıcaklık (500-800 ℃) için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8: Numunelerin aktivasyon enerjileri.

Numune	E_A (Yüksek Sıcaklık, eV)	E_A (Düşük Sıcaklık, eV)
1200-6-K	0,678	0,778
1300-6-K	0,685	0,786
1400-6-K	0,710	0,834
1200-6-P	0,692	0,811
1300-6-P	0,880	0,872
1400-6-P	0,841	0,911
1200-6-S	0,892	0,872
1300-6-S	0,916	0,896
1400-6-S	0,742	0,829
1200-6-R	0,667	0,767
1300-6-R	0,672	0,770
1400-6-R	0,706	0,819

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere geliştirilmekte olan çok sayıda elektrolit malzemesi bulunmaktadır. Bunlar arasında samaryum katkılı serya (SDC) malzemeleri gösterdiği yüksek iletkenlik sebebiyle oldukça dikkat çekmektedir. İyonik iletkenlik üzerine yapılan çalışmaların yanı sıra, bu malzemelerin performanslarını artırabilmek adına sinterlenme kabiliyetleri üzerinde de çalışılmaktadır. Samaryum katkılı serya elektrolitlerin sinterleme sıcaklığının ve süresinin malzemenin özellikleri üzerine etkilerini net olarak ortaya koyan bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit malzemesi olarak kullanılmak üzere kitosana hapsetme, polivinil alkole hapsetme ve selüloz kâğıdına hapsetme yöntemleri kullanılarak molce %20 samaryum katkılı seryum oksit ($Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$, SDC20) bileşikleri hazırlanmıştır.

Hazırlanan elektrolit tozlarının teorik kompozisyona karşı gerçek kompozisyonlarını belirlemek amacıyla EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda üç yöntemle hazırlanan tozların hepsinin gerçek kompozisyonlarının teorik kompozisyona çok yakın olduğu görülmüştür.

Hazırlanan bileşiklerin termal davranışları Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.1 incelendiğinde kitosana hapsetme yöntemiyle sentezlenen tozların 200 °C civarında toplamda yaklaşık %45'lik bir kütle kaybıyla birlikte dekompozisyonunun gerçekleştiği görülmektedir. 210 °C'den itibaren 800 °C'ye kadar önemli bir kütle kaybına rastlanmamıştır. Şekil 4.2'de PVA'ya hapsetme yöntemiyle sentezlenen tozların termal davranışı görülmektedir. Bu yöntemde 100-330 °C aralığında toplamda %75'lik bir kütle kaybıyla beraber yapı dekompozisyona uğramıştır. 330 °C sonrasında 800 °C'ye kadar herhangi bir kütle kaybına rastlanmamıştır. Şekil 4.3'te ise selüloz kâğıdına hapsetme yöntemiyle semtezlenen tozların termal davranışı görülmektedir. 60-330 °C aralığında yapının dekompozisyonu gerçeklemiş ve yaklaşık %80'lik bir kütle kaybına rastlanmıştır. Yine 330 °C sonrasında kayda değer bir kütle kaybı görülmemiştir. Üç yöntem kendi arasında kıyaslandığında verim açısından en avantajlı yöntemin kitosana hapsetme yöntemi olduğu söylenebilir.

Hazırlanan elektrolitler 600 °C'de 6 saat kalsine edildikten sonra XRD analizine tabi tutulmuştur. Üç numuneye ait XRD diyagramları Şekil 4.4'te verilmiştir. Analiz sonucunda üç

numunenin de belirtilen kalsinasyon sıcaklığında kristalin yapıda olduğu ve kübik florit yapılı CeO_2 yapısına ulaştığı görülmektedir. XRD diyagramları incelendiğinde yapı içerisinde dopant Sm_2O_3 fazına rastlanmadığı görülmektedir. Bu durum dopantın tamamıyla CeO_2 kafesine yerleştiğini gösterir. Tüm örneklerin literatüre uygun olarak (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (333) düzlemlerine ait pikleri içerdiği görülmektedir. Numunelerin 600 °C'de kalsinasyon sonrası kristalin boyutları ve kafes parametreleri ise denklem (3.1), (3.2) ve (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır. Numunelerin kalsinasyon sonrası kristalin boyutları 11-18 nm aralığındadır. Kafes parametrelerinin ise 5,425-5,428 A° aralığında olduğu görülmüştür.

Numuneler kalsinasyon sonrasında 10 mm çapında kalıp kullanılarak pellet haline getirilmiştir. Elde edilen pelletler 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C'de 5 dakika, 1 saat ve 6 saat boyunca sinterlenmiştir. Ayrıca Fuel Cell Materials firmasından temin edilen SDC20 tozları referans olarak kullanılmış ve bu tozlarda yine pellet haline getirilerek aynı sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenmiştir.

Numuneler sinterleme işlemleri tamamlandıktan sonra da XRD analizine tabi tutulmuştur. Referans numunelerini de içeren tüm numunelerin XRD diyagramları Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7'de verilmiştir. Kalsinasyon ve sinter sonrası XRD diyagramları incelendiğinde tüm düzlemlere ait piklerin sinterleme sonrasında keskinleştiği ve daraldığı görülmektedir. Bu durum sinterleme prosesinin numunelerin kristalin boyutlarını artırdığının ve malzemenin kristalinitesini iyileştirdiğinin bir göstergesidir. Sinterlenen numunelerin kristalin boyutları 29,8-46,5 nm aralığında, kafes parametreleri ise 5,432-5,451 **A°** aralığındadır.

Sinterleme prosesi, katı oksit elektrolitlerin karakteristiğini ciddi ölçüde etkilemektedir. Genellikle herhangi bir basınç etkisi olmadan katı hal sinterleme koşullarına maruz bırakılan elektrolitler için sinterlenmenin sıcaklığı ve süresi yüksek iletkenlik gösteren elektrolitler sentezleyebilmek maksadıyla uzun zamandır önemli bir çalışma konusu olmuştur. Sinterlenme prosesini inceleyebilmek amacıyla çalışmada literatürde de sıklıkla tercih edilen 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklıkları tercih edilmiştir. Sinterlenmenin süresinin malzemenin özellikleri üzerine etkilerini ortaya koyabilmek için ise 5 dakika gibi oldukça düşük bir sinter süresi, 1 saat gibi görece uzun bir süre ve 6 saat gibi çok uzun bir süre tercih edilmiştir. Tüm sinterleme işlemleri izotermal olarak 5 °C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme sonucunda tüm numunelerin yoğunluk ölçümleri alınmıştır. Deneysel yoğunluğu hesaplamak için Arşimet Tekniği kullanılmıştır. Deneysel yoğunluk verileri incelendiğinde

sinterleme sıcaklığı arttıkça numunelerin yoğunluklarının da arttığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında beklenildiği üzere aynı sıcaklıkta sinter süresinin artması da yine yoğunluğu artırmıştır. Ayrıca 1200 °C'de 6 saat boyunca gerçekleştirilen sinterleme sonucu elde edilen deneysel yoğunluk değerine, 1300 °C'de 5 dakika sinterleme gerçekleştirerek yaklaşıldığı görülmüştür. Aynı şekilde 1300 °C'de 6 saat sinterleme yaparak elde edilen yoğunluk değerleriyle 1400 °C'de 5 dakika sinterleme sonucu elde edilen değerlerin birbirine çok yakın olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Referans numuneler ayrı tutulduğunda sentezlenen numuneler arasında 6,892 $g.cm^{-3}$ ile en yüksek deneysel yoğunluğa sahip ürün 1400-6-S numunesidir. Bu ürünün sinter öncesi ve sonrası boyutları incelendiğinde %18,92'lik bir büzülmeye sahip olduğu görülmüştür. Aynı şartlarda sinterlenen 1400-6-P ve 1400-6-K numunelerinin büzülmeleri ise sırasıyla %13,45 ve %12,41'dir. Bu durum selüloz kâğıdına hapsetme yöntemiyle sentezlenen numunelerin sinterlenebilirliğinin diğer yöntemler ile sentezlenen numunelere göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

Numunelerin teorik yoğunlukları ise denklem (3.5) kullanılarak hesaplanmıştır. Teorik yoğunluk değerleri 7,104 - 7,151 g/cm^3 aralığındadır. Elektrolitlerin deneysel yoğunluklarının teorik yoğunluğa ne kadar yaklaştığını tespit edebilmek amacıyla denklem (3.6) kullanılarak bağıl yoğunluklar hesaplanmıştır. Numunelerin bağıl yoğunlukları %87-97 aralığındadır. Yoğunlukların sıcaklık ile değişimini veren grafikler Şekil 4.8 – 4.11'de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde tüm numunelerin yoğunlukları ile sinter sıcaklığı ve süresi arasında doğru orantı olduğu görülmektedir.

Elektrolitlerin yüzey morfolojilerini inceleyebilmek amacıyla her numunenin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile farklı büyütmelerde yüzey görüntüleri alınmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde özellikle 1200 °C'de sinterlenen numunelerde çok sayıda mikro çatlaklara ve gözeneklere rastlanmıştır. Bu durum numunelerin deneysel yoğunluklarının düşük olmasının sebeplerinden biridir. 1200 °C'de 5 dakika ve 1 saat sinterlenen numunelerde tane boyutu dağılımının homojen olmadığı, yapıda küçük ve büyük çok sayıda gözenek olduğu, tane sınırlarının net seçilemediği ve tanelerin belirli bir şekle sahip olmadığı görülmüştür. Sinter süresi 6 saate çıkarıldığında ise yapıdaki gözenekler azalmış, taneler büyümüş ve tane sınırları netleşmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1300 °C'ye çıkarıldığında yapıdaki gözeneklerin ciddi ölçüde azaldığı görülmektedir. Bunun yanında tane sınırları netleşmiş, taneler büyümüş ve tane boyutu dağılımı daha homojen hale gelmiştir. Ancak yine de 1300 °C'de 6 saat sinterleme yapmanın bile numunelerin yoğunluğunu teorik yoğunluklarına yaklaştırmaya yetmediği görülmüştür.

1400 °C'de 6 saat sinterleme sonucunda ise en yüksek yoğunluk değerlerine ulaşılmış, taneler büyümüş, hekzagonal yapıya ulaşmış ve yapıdaki gözeneklilik daha da azalmıştır.

SEM görüntüleri kullanılarak lineer kesişim metodu yardımıyla elektrolitlerin ortalama tane boyutları hesaplanmıştır. En yüksek tane boyutlarına 1400 °C'de 6 saat sinterleme sonucunda ulaşıldığı görülmüştür. Bu noktada yöntemden bağımsız olarak tüm numunelerin 1400 °C'de 6 saat sinter sonucu elde edilen tane boyutları 1 μm civarındadır. En düşük sinter sıcaklığı ve süresi olan 1200 °C ve 5 dakikada ise tane boyutları 100-150 nm aralığındadır. Sıcaklık arttıkça aynı sinter süresinde numunelerin tane boyutları doğrusal olarak artmıştır. Ancak sinter süresinin etkisi bu noktada üzerinde durulması gereken bir konudur. Yoğunluk açısından bakıldığında 1300 °C'de 6 saat sinterleme ile 1400 °C'de 5 dakika sinterleme arasında ciddi bir fark görülmemiş olsa da tane boyutları açısından durum farklıdır. Örneğin 1400 °C'de 5 dakika sinterlenmiş 1400-5-P numunesinin ortalama tane boyutu 360,427 nm iken 1300 °C'de 6 saat sinterlenmiş 1400-6-P numunesinin ortalama tane boyutu 495,643 nm'dir. Bu noktada sinterleme süresini uzatmanın numunenin tane boyutlarını artırmada olumlu etki yaptığı sonucuna ulaşılabilir. Ancak süreye bağlı tane boyutundaki artışın doğrusal olmadığı söylenebilir. Şekil 4.22 – 4.25'te verilen zamana ve sıcaklığa bağlı tane boyutundaki değişimi gösteren grafikler incelendiğinde sinter süresinin 5 dakikadan 1 saate çıkarılmasının tane boyutlarını 1,5-2 katına çıkardığı görülmektedir. Ancak süre 6 saate kadar uzatıldığında tane boyutlarındaki artışın aynı oranda gerçekleşmediği anlaşılmıştır. Bu durum tane büyümesinin belli bir noktada sınırlandığını göstermektedir.

Tane boyutları ve sinter süresinin logaritmik ölçekte çizilen grafikleri Şekil 4.26 – 4.29' da verilmiştir. Bu grafiklerin eğimi denklem (2.18)'den anlaşılacağı gibi 1/n değerini verir. Burada "n" değeri tane büyümesi kinetiğini ifade eden üstel bir katsayıdır ve 2-4 arasında yer alır. Çizilen tüm grafiklerde n değerinin yaklaşık 4 civarında olduğu görülmüştür. Bu durum tane büyümesinin tane sınırı difüzyonu baskın olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak bazı numunelerde n değerinin 4,5 civarında olduğu görülmüştür. Bu durum numunedeki tane büyümesinin tek bir kinetiğe bağlı olmayabileceği ve bimodal büyüme göstermiş olabileceğini ifade etmektedir. Buna göre literatürde taneler büyüme hızlarına göre sınıflandırılarak sinterlenme kinetiğinin incelendiği görülmüştür. Numunenin tane boyutu analizi gerçekleştirilirken taneler boyutlarına göre hızlı büyüyen ve yavaş büyüyen taneler olarak ayrılır. Numune yüzeyinin haritası çıkarılarak ve hızlı ve yavaş büyüyen tane sayıları belirlenerek bir kinetik denkleme ulaşılması mümkün olabilmektedir [65].

Hesaplanan n=4 değeri denklem (2.19)'da yerine yazılarak numunelerin sinterlenme aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. En düşük aktivasyon enerjisi değerine PVA'ya hapsetme yöntemiyle hazırlanmış ve üç sıcaklıkta da 5 dakika sinterlenmiş numunelerde (3,809 eV), en yüksek aktivasyon enerjisi değerine ise kitosana hapsetme yöntemi ile hazırlanmış ve üç sıcaklıkta da 6 saat sinterlenmiş numunelerde (6,173 eV) rastlanmıştır. Bu değer literatürde karbonat çöktürme yöntemiyle hazırlanmış SDC20 için 4 saat sinterleme sonucunda 254 kj/mol (2.633 eV) olarak verilmiştir [66]. Üretim yöntemindeki ve sinterleme şartlarındaki farklılıklar sinterlenme aktivasyon enerjisi için farklı değerler elde edilmesine yol açmaktadır. Literatürde bu konudaki çalışmaların yetersiz oluşu sebebiyle sinter süresindeki artış ile beraber sentez yöntemindeki değişikliklerin aktivasyon enerjisindeki değişimler ile bağlantısı tam olarak açıklanamamıştır.

Bir katı oksit yakıt hücresinin en önemli bileşeni elektrolittir. Bir elektrolitin en önemli parametresi ise hücrenin toplam gücünü belirleyecek olan iyonik iletkenlik değeridir. Katı oksit elektrolitler oksijen iyonu iletken malzemelerdir. Oksijen iyonu iletkenliği arttıkça hücreden elde edilecek güç de artacaktır. Elektrolitlerin iyonik iletkenliği, elektrolit tozlarının hazırlama yöntemine, kalsinasyon sıcaklığına, sinter sıcaklığına ve süresine, yapı içerisindeki safsızlıklara, malzemenin yoğunluğuna ve hücrenin çalışma sıcaklığına göre değişiklik gösterir. Elektrolitten yüksek performans elde edebilmek için tüm bu parametrelerin optimum koşullarda bir araya getirilmesi gerekir.

Katı oksit elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yardımıyla ölçülebilir. Bu yöntem toplam iyonik iletkenlik değerinin yanı sıra tane içi ve tane sınırı dirençleri hakkında da bilgi verir. Malzemenin elektriksel özelliklerinin karakterize edilebilmesi için elektronik olarak iletken elektrotlar kullanılır. Elektrotlara uygulanan voltaj ve sistemin verdiği cevap kontrol edilerek malzemenin davranışı incelenir [62]. Oksijen iyonik iletkenliğini belirlemek için empedans spektroskopisinin kullanımı ilk olarak Bauerle tarafından başlatılmıştır [63]. Ölçüm sonucu elde edilen empedans değerleri reel ve imajiner kısımlar içerir. Reel kısma (Z') karşı imajiner kısmın (Z'') çizildiği grafikler Nyquist eğrileri olarak ifade edilir. Düşük sıcaklıklarda alınan ölçümler sonucu çizilen Nyquist eğrileri genellikle üç yarım daireden oluşur. İlk yarım daire tane içi direncini (R_{gi}), ikinci yarım daire tane sınırı direncini (R_{gb}), üçüncü yarım daire ise elektrod direncini (R_e) ifade etmektedir. Ancak örneğin doğasına ve deney şartlarına bağlı olarak bu üç yarım daire her zaman oluşmayabilir. Genellikle 500 °C'nin altında gerçekleştirilen ölçümlerde üç yarım daire

görülmektedir. Sıcaklık arttıkça tane içi direncini ifade eden birinci yarım daire yok olur ve sadece tane sınırı direnci ile elektrod direncini simgeleyen ikinci ve üçüncü daire görülür. 500 ℃'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise tane sınırı direnci de kaybolarak geriye sadece elektrod direncini simgeleyen üçüncü yarım daire kalır. Yani yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ölçümlerde yalnızca tane içi ve tane sınırı direnci toplamının ölçülmesi mümkündür.

Bu tez çalışmasında iyonik iletkenliğin, elektrolit tozlarının hazırlama yöntemi ve sinter sıcaklığı ile değişimini incelemek amacıyla, hazırlanan tüm numuneler arasından sadece 6 saat sinterlemeye tabi tutulmuş örneklerin iletkenlikleri ölçülmüştür. Bu bağlamda 1200 ℃, 1300 ℃ ve 1400 ℃'de 6 saat sinterlenmiş 12 numunenin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile toplam iyonik iletkenlik değerleri tayin edilmiştir. İyonik iletkenlik değerleri, ölçüm sonrası çizilen Nyquist eğrilerinden elde edilen toplam direnç (R_{gi} + R_{gb}) değerleri kullanılarak denklem (3.8) yardımıyla hesaplanmıştır. Numunelerin Nyquist eğrileri Şekil 4.35 – 4.37'de verilmiştir. Hesaplanan iyonik iletkenlik değerleri ise Tablo 4.8'de gösterilmiştir. Tüm numuneler arasında üç sinter sıcaklığı için de geçerli olmak üzere en yüksek iyonik iletkenlik değerleri referans tozlar kullanılarak hazırlanan numunelerde elde edilmiştir. Referans numuneler dışında en yüksek iletkenlik değerine 0,052 $S.cm^{-1}$ ile kitosana hapsetme yöntemi ile hazırlanmış ve 1300 ℃'de 6 saat sinterlenmiş 1300-6-K numunesinde ulaşılmıştır. En düşük iyonik iletkenlik değerine sahip numune ise 0,030 $S.cm^{-1}$ ile 1300-6-S numunesidir. Kitosana hapsetme ve PVA'ya hapsetme yöntemleri ile hazırlanan numunelerde sinter süresinin 1200 ℃'den 1300 ℃'ye çıkarılması sonucu iyonik iletkenliğin iyileştiği görülmüştür. Sinter sıcaklığının 1400 ℃'ye çıkarılması ise iyonik iletkenliklerin düşmesine sebep olmuştur. Bu durum gerçekleştirilen bir çok literatür çalışması [25,51] ile uyumludur. İyonik iletkenlik genellikle yoğunluk artışı ile artar ve aktivasyon enerjisi artışı ile azalır. XRD analizi, sinterleme sıcaklığının artmasının oksijen boşluğu oluşumuna neden olduğunu göstermektedir [51]. Sinter sıcaklığının 1200 ℃'den 1300 ℃'ye çıkması sonucu iyonik iletkenlikteki artış, malzemenin yoğunluğunun iyileştirilmesine bağlanabilir. 1300 °C'nin üzerindeki sinter sıcaklıklarında iyonik iletkenliklerinin azalması ise, yüksek sinter sıcaklıklarında seryum iyonlarının indirgenmesi sonucu yüksek konsantrasyonda olan oksijen boşluklarının birleşmesiyle açıklanabilir. Bunun dışında yüksek sıcaklıklarda tanelerin fazla büyümesinin iyonik iletkenlik üzerine olumsuz etki gösterdiği düşünmektedir. Tane sınırlarının belirginleşmesi ve derinleşmesinin iyon taşınımını engelleyici bir rol oynadığı düşünülebilir.

Selüloz kâğıdına hapsetme yöntemi ile hazırlanan numunelerde ise 1200 ℃ ve 1300 ℃'de sinter sonrası elde edilen iletkenlik değerleri aynı seviyede kalırken, sinter sıcaklığının 1400 ℃'ye çıkarılması iyonik iletkenliği ciddi ölçüde iyileştirmiştir. Hesaplanan aktivasyon enerjisine bakıldığında da aynı trend görülmektedir. 1400-6-S numunesi kendi serisi içerisinde en düşük aktivasyon enerjisine sahip numunedir. Aynı zamanda bu numunenin yoğunluğu aynı sinter şartları altında PVA'ya hapsetme ve kitosana hapsetme yöntemleriyle hazırlanmış numunelerin yoğunluklarından çok daha büyüktür. Bu durum iyonik iletkenlik üzerine yöntem farkının önemini ortaya koymaktadır. Selüloz kağıdına hapsetme yöntemi ile, diğer yöntemlere kıyasla çok daha küçük partikül boyutuna sahip elektrolit tozları elde edilmiştir. Toz numunelerin XRD analiz sonuçları incelendiğinde en küçük kristalin boyutuna sahip numunenin selüloz kâğıdına hapsetme yöntemiyle hazırlanmış numune olduğu söylenebilir. Bu durum sinterleme aşamasında çok daha yoğun bir yapı elde edilebilmesine olanak sağlamış olabilir.

Empedans ölçümü sonrası elde edilen iyonik iletkenlik değerleri kullanılarak, denklem (3.9) yardımıyla numunelerin Arrhenius eğrileri çizilmiştir. Çizilen grafikler doğrusal gibi görünse de aslında katkılı serya elektrolitlerin Arrhenius eğrileri düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde farklı eğimler veren iki doğrudan oluşmaktadır. Bu durum doğrunun lineerliğinin değiştiği noktada iletim mekanizmasının da değiştiğini gösterir. Böylece Arrhenius eğrileri kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri de değişecektir. Aktivasyon enerjisi, oksijen iyonlarının elektrostatik çekim kuvvetini yenerek harekete başlayıp kristal boşluklarında sıçrama yapabilmesi için gerekli enerji miktarıdır. Katkılı serya elektrolitleri için Arrhenius eğrilerindeki eğim farklılığının meydana geldiği sıcaklık yaklaşık 500 ℃'dir.

Elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri düşük sıcaklık bölgesi (250-500 ℃) ve yüksek sıcaklık bölgesi (500-800 ℃) için denklem (5.1) ve (5.2) ile verilir.

$$\text{Düşük sıcaklık bölgesinde} \quad : \sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{\frac{-(\Delta H_m + \Delta H_a)}{kT}} \tag{5.1}$$

$$\text{Yüksek sıcaklık bölgesinde} : \sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{\frac{-(\Delta H_m)}{kT}} \tag{5.2}$$

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

Düşük sıcaklıklarda iyon iletimi için gerekli aktivasyon enrjisi, migrasyon ve asosiyasyon için gerekli aktivasyon enerjilerinin toplamına eşittir ($E_m = \Delta H_m$, $E_a = \Delta H_a$, $E = E_m + E_a$). Yüksek sıcaklıklarda ise aktivasyon enerjisi, oksijen iyonlarının migrasyonu için gerekli aktivayon enerjisine eşittir ($E = E_m$).

İletkenlik ölçümleri alınan numunelerin Arrhenius eğrileri Şekil 4.38 – 4.41'de verilmiştir. Denklem (5.1) ve (5.2) kullanılarak hesaplanan düşük ve yüksek sıcaklık aktivasyon enerjileri ise Tablo 4.9'da verilmiştir.

En düşük aktivasyon enerjisine sahip olan ürün 1200-6-R numunesidir (0,667 eV, 500-800 °C aralığında). Bu ürün aynı zamanda en yüksek iyonik iletkenlik gösteren numunedir. En yüksek aktivasyon enerjisi ise 1300-6-S numunesinde elde edilmiştir (0,916 eV, 500-800 °C aralığında). Bu ürün de en düşük iyonik iletkenliğe sahip numunelerden biridir. Genel olarak sinter sıcaklığının artmasıyla birlikte hem düşük sıcaklık hem de yüksek sıcaklık bölgeleri için aktivasyon enerjilerinin de arttığı görülmüştür.

Sonuç;

Bu tez çalışması kapsamında kitosana hapsetme, poli vinil alkole hapsetme ve selüloz kâğıdına hapsetme yöntemleri kullanılarak %20 mol samaryum katkılı seryum oksit (SDC20) elektrolit bileşikleri hazırlanmış, hazırlanan tozlar 600 °C'de 6 saat kalsine edildikten sonra 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C'de beşer dakika, birer saat ve altışar saat boyunca sinterlenmiştir. Sentezlenen tozların yanında satın alınan ticari SDC20 tozları da referans olarak kullanılmıştır. Toplamda 36 numune üzerinden elektrolitlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

- Sentezlenen numunelerin termogravimetrik analizleri sonucunda üç numunenin de kalsinasyon sıcaklığı olarak seçilen 600 °C ve üzerinde herhangi bir kütle kaybı göstermediği görülmüştür.
- 600 °C'de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrası numunelere XRD analizi uygulanmış ve kalsinasyon sonucunda numunelerin kübik florit CeO_2 yapısına ulaştığı ve herhangi bir safsızlık içermediği görülmüştür. Kalsinasyon sonrası kristalin boyutları 11-18 nm, kafes parametreleri ise 5,425 – 5,428 A^0 aralığındadır.

- Pellet haline getirilen referans numunelerde dahil üç yöntemle sentezlenen numunelerin hepsi 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C'de 5 dakika, 1 saat ve 6 saat boyunca sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi 5 °C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir.
- Sinter sonrası XRD grafikleri incelendiğinde sinterleme sonucunda piklerin keskinleştiği ve daraldığı görülmektedir. Sinterlenen numunelerin kristalin boyutları 29,8 – 46,5 nm aralığındadır. Kafes parametreleri de artmış ve 5,432 – 5,451 A^0 aralığında olduğu tespit edilmiştir.
- Pelletlerin deneysel yoğunlukları Arşimet tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Numunelerin yoğunluklarının sinter sıcaklığı ve süresine bağlı olarak artış gösterdiği ve yoğunlukların 6,261 – 6,985 g/cm^3 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Ardından sinter sonrası kafes parametresi değerleri kullanılarak teorik yoğunlukları hesaplanmıştır. Numunelerin bağıl yoğunlukları ise %87-97 aralığındadır.
- Tüm pelletlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yüzey görüntüleri alınmıştır. Özellikle 1200 °C'de sinterlenen numunelerde çok sayıda mikro çatlaklara ve gözeneklere rastlanmıştır. Sinter sıcaklığı ve süresi arttıkça morfolojik özelliklerin iyileştiği, gözenekliliğin azaldığı, tanelerin hekzagonal yapıya ulaştığı görülmüştür.
- SEM görüntüleri kullanılarak linner kesişim metodu yardımıyla numunelerin ortalama tane boyutları belirlenmiştir. En büyük tane boyutlarına 1400 °C'de 6 saat sinterlenen numunelerde ulaşıldığı görülmüştür. Bu numunelerin tane boyutu 1 μm civarındadır. Kinetik denklem incelendiğinde ise tane büyüme katsayısının yaklaşık 4 olduğu tespit edilmiştir. Bu durum tane büyüme mekanizmasının tane sınırı difüzyonu baskın olduğunu göstermektedir.
- İyonik iletkenlik ölçümü yalnızca 6 saat sinterleme yapılmış numuneler üzerine uygulanmıştır. En yüksek iyonik iletkenlik değerine referans numunelerde ulaşıldığı tespit edilmiştir. Sentezlenen numuneler arasında ise en yüksek iyonik iletkenlik (0,052 S.cm^{-1}) 1300-6-K numunesinde elde edilmiştir. Aynı zamanda bu numunenin yüksek sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjisi 0,685 eV olarak hesaplanmıştır. Genel olarak sinter sıcaklığı ve süresi arttıkça aktivasyon enerjilerinin de arttığı tespit edilmiştir.

Elde edilen deneysel veriler ışığında sinterleme prosesinin katkılı serya elektrolitlerin özellikleri üzerine etkileri incelenmiş ve sinterleme sıcaklığının ve süresinin önemi ortaya konmaya çalışılmıştır. Sinterleme parametrelerinin malzemenin morfolojik özelliklerini ciddi şekilde değiştirdiği ve elektrolitlerden maksimum performans alabilmek için bu parametrelerin

optimum koşullarda uygulanması gerektiği anlaşılmıştır. İlerleyen çalışmalarda bu elektrolitlerin sinterleme kinetiği üzerine daha fazla çalışma gerçekleştirerek, sinterleme mekanizmalarının daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Elektrik [Ziyaret Tarihi: 30.03.2020]

[2] Wilberforce, T., Alaswad, A., Palumbo, A., Dassisti, M., Olabi, A.G., 2016, Advances in stationary and portable fuel cell applications, International Journal of Hydrogen Energy, 41 (37), 16509-16522.

[3] Ahmad MI, Zaidi SMJ, Rahman SU., 2006, Proton conductivity and characterization of novel composite membranes for medium-temperature fuel cells. Desalination 193, 387-397.

[4] Peighambardoust, S.J., Rowshanzamir, S., Amjadi, M., 2010, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, International Journal of Hydrogen Energy, 35, 9349-9384.

[5] Farooque M, Maru HC., 2001, Fuel cells—the clean and efficient power generators.IEEE Proc, 89, 1819–29.

[6] Kirubakaran, A., Jain, S., Nema R.K., 2009, A review on fuel cell technologies and power electronic interface, Reneawable and Sustainable Energy Reviews, 13, 2430-2440.

[7] 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.

[8] Pastor, M., Maiti, S., Pandey, A., Biswas, K., Manna, 2009, Synthesis and characterization of nanocrystalline dysprosia stabilized zirconia based electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cell, Journal of Alloys and Compounds, 475, (1-2), 587–591.

[9] Jamil, S.M., Othman, M.H., Rahman, M.A., Jaafar, J., Ismail, A.F., Li, K., 2015, Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: A review, Journal of the European Ceramic Society, 35 (1), 1-22.

[10] Luebbe, H, 2012, Micro-tubular Solid Oxide Fuel Cells with Nickelate Cathode-support. Doktora Tezi, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

[11] Ighodaro, O., Scott, K., Xing, L., 2017, An Isothermal Study of the Electrochemical Performance of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Journal of Power and Energy Engineering, 5, 97-122.

[12] Fergus, J.W., 2006, Electrolytes for solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 162, 30-40.

[13] Smith, Q. B., 2016, Impedance Spectroscopy Studies of Yttria Stabilized Zirconia Under Extreme Conditions, UNLV Theses, Dissertations, Professional Papers, and Capstones. 2747.

[14] Shao, Z.P., Haile, S.M., 2004, A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. Nature, 431, 170-173.

[15] De Souza S., Visco S.J., De Jonghe L.C., 1997, Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature, Solid State Ionics, 98, 57-61.

[16] Tsuchiya, M., Lai, B.K., Ramanathan, S., 2011, Scalable nanostructured membranes for solid-okxide fuel cells, Nature Nanotechnology, 6, 282-286.

[17] Jaiswal, N., Tanwar, K., Suman, R., Kumar, D., Upadhyay, S., Parkash O., A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells, 2019, Journal of Alloys and Compounds, 781, 984-1005.

[18] Li, Z.P., Mori, T., Zou, J., Drennan, J., 2013, Defects clustering and ordering in di-and trivalently doped ceria, Materials Research Bulletin. 48, 807-812.

[19] Singh, B., Ghosh, S., Aich, S., Roy, B., 2017, Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review, Journal of Power Sources, 339, 103-135.

[20] Patil, K.C., Aruna, S.T., Mimani, T., 2002, Combustion synthesis: an update. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 6, 507–512.

[21] Deganello, F., Marcì, G., Deganello, G., 2009, Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach, Journal of the European Ceramic Society 29, 439–450.

[22] Matovic, B., Dohcevic-Mitrovic, Z., Radovic, M., Brankovic, Z., Brankovic, G., Boskovic, S., Popovic, Z.V., 2009, Synthesis and characterization of ceria based nanometric powders, Journal of Power Sources, 193, 146–149.

[23] Ma, J., Jiang, C., Zhou, X., Meng, G., Liu, X., 2006, Polyvinyl alcohol-induced low temperature synthesis of CeO_2-based powders, Journal of Power Sources, 162, 1082–1087.

[24] Fu, Y., Wen, S., Lu, C., 2008, Preparation and Characterization of Samaria-Doped Ceria Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cells, Journal of the American Ceramic Society, 91, (1), 127–131.

[25] Li, H., Xia, C., Zhu, M., Zhou, Z., Meng, G., 2006, Reactive $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ powder synthesized by carbonate coprecipitation: Sintering and electrical characteristics, Acta Materialia, 54, 721–727.

[26] Kosinski, M.R., Baker, R.T., 2011, Preparation and property–performance relationships in samarium-doped ceria nanopowders for solid oxide fuel cell electrolytes, Journal of Power Sources, 196, 2498–2512.

[27] Chen, M., Kim, B., Xu, Q., Ahn, B., Kang, W., Huang, D., 2009, Synthesis and electrical properties of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ ceramics for IT-SOFC electrolytes by urea-combustion technique, Ceramics International, 35, 1335–1343.

[28] Dönmez, G., Sarıboğa, V., Altınçekiç, T., Öksüzömer, M.A.F., 2015, Polyol Synthesis and Investigation of $Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}$ (RE = Sm, Gd, Nd, La,$0 \leq x \leq 0.25$) Electrolytes for IT-SOFCs, Journal of the American Ceramic Society, 98, (2), 501–509.

[29] Arabacı, A., Sarıboğa, V., Öksüzömer, M.A.F., 2014, Er and Gd Co-Doped Ceria-Based Electrolyte Materials for IT-SOFCs Prepared by the Cellulose-Templating Method, Metallurgical and Materials Transactions A, 45A, 5259.

[30] Özdemir, H., Sarıboğa, V., Öksüzömer, M.A.F., Gürkaynak, M.A., 2012, Preparation and characterization of Ca-Sm-Ce mixed oxides via cellulose templating method for solid oxide fuel cell applications, Journal of Power Sources, 219, 155-162.

[31] Huang, W., Shuk, P., Greenblatt, M., 1997, Properties of sol-gel prepared $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ solid electrolytes, Solid State Ionics, 100, 23-27.

[32] Peng, R., Xia, C., Fu, Q., Meng, G., Peng, D., 2002, Sintering and electrical properties of $(CeO_2)_{0,8}(Sm_2O_3)_{0,1}$ powders prepared by glycine-nitrate process, Materials Letters, 56, (6), 1043-1047.

[33] Mori, T., Wang, Y.R., Drennan, J., Auchterlonie, G., Li, J.G., Ikegami, T., 2004, Influence of particle morphology on nanostructural feature and conducting property in Sm-doped CeO_2 sintered body, Solid State Ionics, 175, 641-649.

[34] Peng, R., Xia, C., Peng, D., Meng G., 2004, Effect of powder preparation on $(CeO_2)_{0,8}(Sm_2O_3)_{0,1}$, Materials Letters, 58, 604-608.

[35] Fang, Z.Z., 2010, Sintering of advanced materials fundamentals and processes, Woodhead publishing in materials, Cambridge, ISBN 978-1-84569-562-0

[36] German, R.M, 2014, Sintering: From empirical observations to scientific principles, Butterworth-Heinemann-Elsevier, Amerika Birleşik Devletleri, ISBN: 978-0-12-401682-8

[37] Rahaman, M.N., 2007, Sintering of ceramics, CRC Press, Boca Raton, ISBN: 978-1-4200-0705-3

[38] Richerson, D.W., 1992, Modern ceramic engineering, Marcel Dekker, Inc., New York

[39] Boch, P., Niepce, J.C., 2007, Ceramic materials, processes, properties and applications, ISTE Ltd., California

[40] Rahaman, M.N., 1995, Seramic processing and sintering, Marcel Dekker, Inc. New York

[41] Marrero-Lopez, D., Martin-Sedeno, M.C., Pena-Martinez, J., Ruiz-Morales, J.C., Nunez-Coello, P., Ramos-Barrado, J.R., 2011, Microstructure and conductivity of $La_{1-x}Sr_xGa_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ electrolytes prepared using the freeze-drying method, Journal of the American Ceramic Society, 94, (4), 1031–1039.

[42] Le, S., Zhu, S., Zhu, X., Sun, K., 2013, Densification of $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ with the addition of lithium oxide as sintering aid, Journal of Power Sources, 222, 367-372.

[43] Ge, L., Ni, Q., Cai, G., Sang, T., Guo, L., 2016, Improving SiO_2 impurity tolerance of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$: Synergy of CaO and ZnO in scavenging grain-boundary resistive phases, Journal of Power Sources, 324, 582-588.

[44] Ge, L., Gu, Y., Zhang, Y., Li, X., Ni, Q., Guo, L., 2018, Effect of sintering aids on the densification and electrical properties of SiO_2–containing $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ ceramic, Journal of the European Ceramic Society, 38, 2553–2561.

[45] Zhang, X., Deces-Petit, C., Yick, S. Robertson, M., Kesler, O., Maric, R., Ghosh, D., 2006, A study on sintering aids for $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ electrolyte, Journal of Power Sources, 162, 480–485.

[46] Jaiswal, N., Upadhyay, S., Kumar, D., Parkash, o., 2014, Sm^{3+} and Sr^{2+} co-doped ceria prepared by citrate-nitrate auto-combustion method, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 543-551.

[47] Liu, Y., Li, B., Wei, X., Pan, W., 2008, Citric–Nitrate Combustion Synthesis and Electrical Conductivity of the Sm^{3+} and Nd^{3+} Co-Doped Ceria Electrolyte, Journal of the American Ceramic Society, 91, (12), 3926–3930.

[48] Fu, Y, Chen, S., Huang, J., 2010, Preparation and characterization of $Ce_{0.8}M_{0.2}O_{2-\delta}$ (M = Y, Gd, Sm, Nd, La) solid electrolyte materials for solid oxide fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, 35, 745 – 752.

[49] Mangalarajaa, R.V., Ananthakumarb, S., Paulrajc, M., Pesentia, H., Lópeza, M., Camurria, C.P., Barcosd, L.A., Avilad, R.E., 2012, Electrical and thermal characterization of Sm3+ doped ceria electrolytes synthesized by combustion technique, Journal of Alloys and Compounds, 510, 134– 140.

[50] Wu, W., Huang, J., Chiba, A., 2010, Synthesis and properties of samaria-doped ceria electrolyte for IT-SOFCs by EDTA-citrate complexing method, Journal of Power Sources, 195, 5868–5874.

[51] Tian, R., Zhao, F., Chen, F., Xia, C., 2011, Sintering of Samarium-doped ceria powders prepared by a glycine-nitrate process, Solid State Ionics, 192, 580–583.

[52] Choi, K., Choi, Y., Park, M., Kodash, V.Y., Groza, J.R., Lee, J., 2008, Effects of alumina additions on sintering behavior of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ ceramics synthesized by Pechini method, Journal of Alloys and Compounds, 463, 484–487.

[53] Sannino, A., Dimitri, C, Madaghiele, M., 2009, Biodegradable cellulose-based hydrogels: design and applications, Materials, 2 (2), 353-373.

[54] Czaja, W.K., Young, D.J., Kawecki, M., Brown, R.M., 2007, The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications, Biomacromolecules, 8, (1), 1-12.

[55] Pinheiro Braga, T., Chagas Gomes, E.C., Freitas de Sousa, A., Villarreal Carreno, N.L., Longuinotti, E., Valentini, A., 2009, Journal of Non-Crystalline Solids, 355, 860–866.

[56] Anilreddy, B., Preparation and characterization of iron oxide nanoparticles on disaccharid templates, 2009, Journal of Pharmaceutical Research and Health Care, 1, (2), 172–183.

[57] Nakamatsu, J., Torres, F.G., Troncoso, O.P., Min-Lin, Y., Boccaccini, A.R., 2006, Processing and characterization of porous structures from chitosan and starch for tissue engineering scaffolds, Biomacromolecules, 7, (12), 3345–3355.

[58] Morais, W.A., de Almeida, A.L.P., Pereira, M.R., Fonseca, J.L.C., 2008, Equilibrium and kinetics analysis of methyl orange sorption on chitosan spheres, Carbohydrate Research, 343, 2489–2493.

[59] Fan, L., Yang, H., Yang, J., Peng, M., Hu, J., 2016, Preparation and characterization of chitosan/gelatin PVA hydrogel for wound dressings, Carbohydrate Polymers, 146, 427-434.

[60] Jiang, C., Ma, J., Liu, X., Meng, G., 2007, Electrochemical performance of a solid oxide fuel cell based on $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ electrolyte synthesized by a polymer assisted combustion method, Journal of Power Sources, 165, 134–137.

[61] Fultz, B., Howe, J.M., 2001, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg, Almanya.

[62] Barsoukov, E., MacDonald, J.R., 2005, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, 2nd edition, Wiley, Hoboken.

[63] Bauerle, J.E., Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, 1969, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 30, 2657–70.

[64] Luo, J., Ball, R.J., Stevens, R., 2004, Gadolinia doped ceria/yttria stabilised zirconia electrolytes for solid oxide fuel cell applications, Journal of Materials Science, 39, 235-40.

[65] Rheinheimer, W., Schoof, E., Selzer, M., Nestler, B., Hoffmann, M.J., 2019, Non-Arrhenius grain growth in strontium titanate: Quantification of bimodal grain growth, Acta Materialia, 174, 105-115.

[66] Li, J.G., Ikegami, T., Mori, T., 2004, Low temperature processing of dense samarium-doped CeO_2 ceramics: sintering and grain growth behaviors, Acta Materialia, 52, 2221–2228.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad-Soyad : Dilara GÜÇTAŞ
Adres : Hadımköy Mah. Mevlana Cad. No: 128/C Arnavutköy / İstanbul
Tel (GSM) : (536) 448 04 95
E-mail : dilara.guctas@istanbul.edu.tr
Doğum Tarihi : 04/08/1995
Doğum Yeri : Ümraniye / İSTANBUL

Eğitim Bilgileri

– 2017 – 2020 : Yüksek Lisans / İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı
– 2013 - 2017 : Lisans / İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
– 2009 - 2013 : Lise / Hadımköy Örfi Çetinkaya Anadolu Lisesi

İş Deneyimleri

– 17/08/2015 - 04/09/2015 : Stajyer / Akçansa Çimento San. Tic. Ltd. Şti.
– 06/07/2015 - 08/07/2016 : Laboratuvar Asistanı / Arel Üniversitesi
– 15/07/2016 - 25/08/2016 : Stajyer / Mercedes-Benz Türk A.Ş.
– 06/03/2018 - Günümüz : Araştırma Görevlisi / İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Hakemli Kongre / Sempozyum Bildiri Kitaplarında Yer Alan Yayınlar

- EFFECT OF GLYCOL TYPE ON THE PECHINI PROCESS: THE PREPARATION OF 20SDC ELECTROLYTE MATERIALS FOR IT-SOFCs SARIBOĞA V., GÜÇTAŞ D., ÖKSÜZÖMER M. A. F. 1st INTERNATIONAL BALKAN CHEMISTRY CONGRESS, Edirne, Türkiye, 17 - 20 September 2018, ss.2

- VARIOUS AUTO-COMBUSTION ROUTES FOR SYNTHESIS OF $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ AS AN ELECTROLYTE FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS: INVESTIGATION OF DIFFERENT FUEL TYPES GÜÇTAŞ D., SARIBOĞA V., ÖKSÜZÖMER M. A. F. 1st INTERNATIONAL BALKAN CHEMISTRYCONGRESS, Edirne, Türkiye, 17 - 20 September 2018, ss.1