T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİTRAT NİTRAT YÖNTEMİYLE SERYUM OKSİT ESASLI ELEKTROLİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Emine Elif OCAKCI

DANIŞMAN
Prof. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2020

Bu çalışma,8.09.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafındanKimya Mühendisliği Anabilim Dalı,Proses ve Reaktör Tasarımı Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

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

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

Dr. Öğr. Üyesi Nuri SOLAK
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de 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.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarıma ışık tutan, yardımlarını esirgemeyen ve beni her konuda destekleyen tez danışmanım Prof. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimimde çalışmalarım boyunca sağladıkları her türlü destek için hocalarım Dr. Öğr. Üy. Hasan ÖZDEMİR ve Ar. Gör. Dr. Vedat SARIBOĞA'ya çok teşekkür ederim. Her zaman ve her koşulda laboratuvarında çalışma yapmama olanak sağlayan Dr. Öğr. Üy. Nuri SOLAK ve ekibine çok teşekkür ederim. Her birini tanıdığım için kendimi şanslı hissettiğim, yardımlarını benden esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Ecem ÇİFTÇİOĞLU, Ar. Gör.Dilara GÜÇTAŞ ve Eymen KONYALI'ya en samimi dileklerimle teşekkür ederim.

Ve son olarak beni bugünlere kadar getiren, her koşulda yanımda olan ve bana koşulsuz sevgilerini sunan bu dünyadaki en büyük şansım canım annem, babam ve abilerime çok teşekkür ederim.

Ağustos 2020 Emine Elif OCAKCI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **xii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiv**
ÖZET ..... **xvi**
SUMMARY ..... **xviii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1. YAKIT HÜCRELERİ 4
2.1.1. YAKIT HÜCRESİ TEKNOLOJİSİNİN TARİHÇESİ 4
2.1.2. YAKIT HÜCRESİNİN AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI 5
2.1.2.1. Yakıt Hücresi Avantajları *5*
2.1.2.2. Yakıt Hücresi Dezavantajları *5*
2.1.3. YAKIT HÜCRELERİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ 6
2.1.4. YAKIT HÜCRELERİNİN SINIFLANDIRILIMASI 7
2.1.4.1.Alkali Yakıt Hücresi *9*
2.1.4.2. Fosforik Asit Yakıt Hücresi *10*
2.1.4.3. Polimer Elektrolitli Membran Yakıt Hücresi *11*
2.1.4.4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi *12*
2.2.KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ 13
2.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Dizaynı ve Operasyonu 14
2.2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenleri 17
2.2.2.1.Elektrolit *18*
2.2.2.2.Anot *20*
2.2.2.3.Katot *21*
2.2.2.4.Ara Bağlantı Malzemeleri *22*
2.3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN ELEKTROLİTLER 22

2.3.1. Bizmut Oksit 24
2.3.2. Stabilize Zirkonya 25
2.3.3. $LaGaO_3$ ve $LaAlO_3$ Esaslı Elektrolitler 27
2.3.4.Katkılı Serya 29
3. MALZEME VE YÖNTEM 32
3.1. KULLANILAN MALZEMELER 32
3.2. ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI 32
3.2.1. Metal Katkılı Serya Tozlarının Hazırlanması 32
3.2.1.1.Sitrat-Nitrat Yakma Yöntemi 34
3.2.2. Pelletlerin Hazırlanması 37
3.3. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN YÖNTEMLER 38
3.3.1. Termogravimetrik Analiz (TG-DTA) 38
3.3.2. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi 39
3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi 39
3.3.4. Enerji Yayınım Spektroskopisi Ölçümleri (EDS) 41
3.3.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi 41
3.3.6. Yoğunluk Ölçümü 42
4.BULGULAR 44
4.1. TOZ NUMUNELERİN KARAKTERİZASYONU 44
4.1.1. TG/DTA ANALİZİ SONUÇLARI 44
4.1.1.1. Tek Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerin TG-DTA Analizleri 45
4.1.1.2. İkili Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerin TG-DTA Analizleri 46
4.1.1.3. Üçlü Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerin TG-DTA Analizleri 48
4.1.2. EDS SONUÇLARI 49
4.1.3. X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları 50
4.1.3.1. Tek Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerin XRD Analizleri 50
4.1.3.2. İkili Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerin XRD Analizleri 57
4.1.3.3. Üçlü Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerin XRD Analizleri 63
4.1.4. Toz Numunelerin SEM Analizi Sonuçları 65
4.1.4.1. Kalsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri 65
4.1.4.2. Stronsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri 65
4.1.4.3. Magnezyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri 66
4.1.4.4.Kalsiyum ve Stronsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri 67
4.1.4.5.Kalsiyum-Magnezyum ve Magnezyum-Stronsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri 67

4.1.4.6.Stronsiyum, Magnezyum ve Kalsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri 68
4.2. PELLET NUMUNELERİN KARAKTERİZASYONU 68
4.2.1. Yoğunluk Ölçümü Sonuçları 68
4.2.2. Pellet Numunelerin SEM ve EDX Analizi Sonuçları 70
4.2.2.1. Kalsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri 70
4.2.2.2. Stronsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri 71
4.2.2.3. Magnezyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri 72
4.2.2.4. Kalsiyum ve Stronsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri 73
4.2.2.5. Kalsiyum-Magnezyum ve Magnezyım-Stronsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görünüleri 74
4.2.2.6.Kalsiyum, Magnezyum ve Stronsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri 75
4.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Sonuçları 77
4.2.3.1.Tek Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerine Ait Sonuçlar 77
4.2.3.2. İkili Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerine Ait Sonuçlar 85
4.2.3.3.Üçlü Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerine Ait Sonuçlar 93
5.TARTIŞMA VE SONUÇ 96
KAYNAKLAR 110
ÖZGEÇMİŞ 117

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: William Grove tarafından geliştirilen ilk yakıt hücresi[9]. **5**
Şekil 2.2: Yakıt hücresinin çalışma prensibine dair şema [55]. **6**
Şekil 2.3: Yakıt hücresinin genel yapısı. **7**
Şekil 2.4: Yakıt hücresi türlerinin genel yapısı ve işletim mekanizmaları. **9**
Şekil 2.5: Alkali yakıt hücresi..... **10**
Şekil 2.6: Fosforik asit yakıt hücresi. **11**
Şekil 2.7: Polimer elektrolitli membran yakıt hücresi. **12**
Şekil 2.8: Erimiş karbonat yakıt hücresi. **13**
Şekil 2.9: Katı oksit yakıt hücresinin kimyasal diyagramı[1]..... **14**
Şekil 2.10: Katı oksit yakıt hücresi. **15**
Şekil 2.11: Katı oksit yakıt hücrelerinin fabrikasyon modelleri (a)tübüler yapılı yakıt hücresi modeli (b) düzlemsel yapılı yakıt hücresi modeli **16**
Şekil 2.12: YSZ ve ZrO_2 yapısındaki oksijen boşluğu oluşumunun gösterimi..... **19**
Şekil 2.13: Farklı elektrolit malzemelerin iyonik iletkenliğinin çalışma sıcaklığı ile değişimi..... **20**
Şekil 2.14: Ni/YSZ anot üzerinde üç faz sınırının gösterimi. **21**
Şekil 2.15: Florit kristal yapısı. **23**
Şekil 2.16: Çeşitli elektrolit malzemelerin iletkenlik grafiği[43]. **24**
Şekil 2.17: Zirkonyum oksit fazlarının gösterimi. **26**
Şekil 2.18: ZrO_2 –metal oksit sistemlerinde katkı oranına bağlı olarak sabit sıcaklıkta iletkenlik değişimleri[47]. **27**
Şekil 2.19: $LaGaO_3$ 'ün kübik yapısının gösterimi. **28**
Şekil 2.20: $LaGaO_3$ esaslı elektrolitlerin iletkenlik grafiği[7]..... **28**
Şekil 2.21: Kübik CeO_2 yapısı (solda) ile katkılarla O^{2-} boşluğu oluşturulmuş CeO_2 yapısı(sağda). ... **29**
Şekil 2.22: Farklı türlerdeki dopant iyonları arasındaki iyon yarıçapı ve iletkenlik ilişkisi grafiği. **30**
Şekil 3.1: Sitrat-nitrat yöntemi proses akış diyagramı. **33**
Şekil 3.2: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ sentezinde sitrik asit çözeltisi (solda) ve metal nitrat tuzu çözeltisi (sağda). **35**
Şekil 3.3: Sitrik asit ve metal nitrat tuzu çözeltisi. **35**
Şekil 3.4: Çözeltinin jelleşmesinin ardından gaz çıkışıyla kabarması. **36**
Şekil 3.5: Termal işleme tabi tutulan numune.. ..... **36**
Şekil 3.6: Oluşan toz numunenin agatta dövülmeden önceki(solda) ve sonraki hali(sağda). **37**

Şekil 3.7: Kalsinasyondan önceki (solda) ve kalsinasyondan sonraki (sağda) numune. **37**
Şekil 3.8: 6 saat sinterleme işleminin ardından elde edilen pelletler. **37**
Şekil 3.9: Sinterleme işlemi ardından her iki tarafı da gümüş telle kaplanan pelletler. **38**
Şekil 3.10: TG-DTA cihazı. **39**
Şekil 3.11: Taramalı elektron mikroskobu cihazı. **41**
Şekil 3.12: Kaplama cihazı. **40**
Şekil 3.13: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analiz cihazı. **42**
Şekil 4.1: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Ca_{0,21}Ce_{0,79}O_{1,895}$ 'a ait TG/DTA grafiği. **45**
Şekil 4.2: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Mg_{0,11}Ce_{0,89}O_{1,945}$ 'a ait TG/DTA grafiği. **45**
Şekil 4.3: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Sr_{0,04}Ce_{0,96}O_{1,98}$ 'a ait TG/DTA grafiği. **46**
Şekil 4.4: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Sr_{0,06}Mg_{0,12}Ce_{0,82}O_{1,82}$ 'a ait TG/DTA grafiği. ... **46**
Şekil 4.5: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Sr_{0,06}Ca_{0,21}Ce_{0,73}O_{1,73}$ 'a ait TG/DTA grafiği..... **47**
Şekil 4.6: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ 'a ait TG/DTA grafiği. .. **47**
Şekil 4.7: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Ca_{0,20}Sr_{0,06}Mg_{0,12}Ce_{0,62}O_{1,62}$'a ait TG/DTA grafiği. **48**
Şekil 4.8: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Ca_{0,21}Sr_{0,02}Mg_{0,12}Ce_{0,65}O_{1,65}$'a ait TG/DTA grafiği. **48**
Şekil 4.9: CCO20 örneğine ait EDS spektrumu grafiği. **50**
Şekil 4.10: Kalsinasyon sonrası $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerine ait XRD örneği. **50**
Şekil 4.11: Sinter sonrası $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerine ait XRD örneği. **51**
Şekil 4.12: Kalsinasyon sonrası $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerine ait XRD örneği. **53**
Şekil 4.13: Sinter sonrası $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerine ait XRD örneği. **54**
Şekil 4.14: Kalsinasyon sonrası $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerine ait XRD örneği. **55**
Şekil 4.15: Sinter sonrası $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerine ait XRD örneği. **56**
Şekil 4.16: Kalsinasyon sonrası $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ numunelerine ait XRD örneği. **57**
Şekil 4.17: Sinter sonrası $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ numunelerine ait XRD örneği. **58**
Şekil 4.18: Kalsinasyon sonrası $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ numunelerine ait XRD örneği. **59**
Şekil 4.19: Sinter sonrası $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ numunelerine ait XRD örneği. **60**
Şekil 4.20: Kalsinasyon sonrası $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Ce_{0,67}O_{1,67}$ ve $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ numunelerine ait XRD örneği **61**
Şekil 4.21: Sinter sonrası $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Ce_{0,67}O_{1,67}$ ve $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ numunelerine ait XRD örneği **62**
Şekil 4.22: Kalsinasyon sonrası $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{211wz}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ numunelerine ait XRD örneği. **63**
Şekil 4.23: Sinter sonrası $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{211wz}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ **64**
Şekil 4.24: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ tozlarına ait kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri. **65**

Şekil 4.25: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ tozlarına ait kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri. **66**
Şekil 4.26: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ tozlarına ait kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri. **66**
Şekil 4.27: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ tozlarına ait kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri..... **67**
Şekil 4.28: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ tozlarına ait kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri..... **67**
Şekil 4.29: $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Ce_{0,67}O_{1,67}$ ve $Sr_{0,06}Mg_{0,12}Ce_{0,82}O_{1,82}$ tozlarına ait kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri. **67**
Şekil 4.30: $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ tozlarına ait kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri. **68**
Şekil 4.31: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ pelletlerine ait sinter sonrası SEM VE EDX görüntüleri. **71**
Şekil 4.32: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ pelletlerine ait sinter sonrası SEM ve EDX görüntüleri. **72**
Şekil 4.33: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ pelletlerine ait sinter sonrası SEM ve EDX görüntüleri. **73**
Şekil 4.34: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ pelletlerine ait sinter sonrası SEM ve EDX görüntüleri. **73**
Şekil 4.35: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ pelletlerine ait sinter sonrası SEM ve EDX görüntüleri..... **74**
Şekil 4.36: $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Ce_{0,67}O_{1,67}$ ve $Sr_{0,06}Mg_{0,12}Ce_{0,82}O_{1,82}$ pelletlerine ait sinter sonrası SEM ve EDX görüntüleri. **75**
Şekil4.37: $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ pelletine ait sinter sonrası SEM görünütüsü ile $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ pelletine ait sinter sonrası SEM ve EDX görüntüleri. **76**
Şekil 4.38: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 300°C'deki empedans spektrum grafiği. **77**
Şekil 4.39: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 500°C'deki empedans spektrum grafiği. **78**
Şekil 4.40: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 800°C'deki empedans spektrum grafiği. **78**
Şekil 4.41: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ elektrolitlerinin dopant konsantrasyonu-iletkenlik ilişkisi..... **79**
Şekil 4.42: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ elektrolit numunelerine ait Arrhenius grafiği. **79**
Şekil 4.43: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 300°C'deki empedans spektrum grafiği. **80**
Şekil 4.44: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 500°C'deki empedans spektrum grafiği. **81**
Şekil 4.45: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 800°C'deki empedans spektrum grafiği. **81**
Şekil 4.46: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ elektrolitlerinin dopant konsantrasyonu-iletkenlik ilişkisi. **82**
Şekil 4.47: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ elektrolit numunelerine ait Arrhenius grafiği. **82**
Şekil 4.48: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 500°C'deki empedans spektrum grafiği. **83**
Şekil 4.49: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 800°C'deki empedans spektrum grafiği. **83**
Şekil 4.50: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ elektrolitlerinin dopant konsantrasyonu-iletkenlik ilişkisi. **84**
Şekil 4.51: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ elektrolit numunelerine ait Arrhenius grafiği. **84**
Şekil 4.52: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ numunelerinin 300°C'deki empedans spektrum grafiği. **85**
Şekil 4.53: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$) numunelerinin 500°C'deki empedans spektrum grafiği. **86**
Şekil 4.54: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$) numunelerinin 800°C'deki empedans spektrum grafiği. **86**
Şekil 4.55: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$) elektrolitlerinin dopant konsantrasyonu-iletkenlik ilişkisi..... **87**
Şekil 4.56: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$) elektrolit numunelerine ait Arrhenius grafiği. **87**
Şekil 4.57: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ numunelerinin 300°C'deki empedans spektrum grafiği. **88**

Şekil 4.58: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ numunelerinin 500°C'deki empedans spektrum grafiği. **89**
Şekil 4.59: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ numunelerinin 800°C'deki empedans spektrum grafiği. **89**
Şekil 4.60: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ elektrolitlerinin dopant konsantrasyonu-iletkenlik ilişkisi..... **90**
Şekil 4.61: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ elektrolit numunelerine ait Arrhenius grafiği. **90**
Şekil 4.62: $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ ve $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ numunelerinin 300°C'deki empedans spektrum grafiği. **91**
Şekil 4.63: $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ ve $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ numunelerinin 500°C'deki empedans spektrum grafiği. **91**
Şekil 4.64: $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ ve $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ numunelerinin 800°C'deki empedans spektrum grafiği. **92**
Şekil 4.65: $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ ve $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ elektrolit numunelerine ait Arrhenius grafiği. **92**
Şekil 4.66: $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ numunelerinin 300°C'deki empedans spektrum grafiği. **93**
Şekil 4.67: $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ numunelerinin 500°C'deki empedans spektrum grafiği. **93**
Şekil 4.68: $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ numunelerinin 800°C'deki empedans spektrum grafiği. **94**
Şekil 4.69: $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ elektrolit numunelerine ait Arrhenius grafiği. **94**
Şekil 5.1: Saf serya hücre yapısı. **97**
Şekil 5.2: Florit yapılı seryanın yapısındaki dopant katyonu ve oksijen boşluğunun gösterimi. **97**
Şekil 5.3: Seramik elektrolitler için eşdeğer devre ile tane içi, tane sınırı ve elektrota göre Bauerle modellenmesi [83]. **100**

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Elektrolit malzemelerine göre yakıt hücresi türleri ve genel özellikleri[8]. **8**
Tablo 2. 2: Farklı oranlarda katkılamaların bizmut oksitin iyonik iletkenliğine etkisi. **25**
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler. **32**
Tablo 4.1: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait EDS sonuçları. **49**
Tablo 4.2: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait EDS sonuçları. **49**
Tablo 4.3: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait EDS sonuçları. **49**
Tablo 4.4: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametresi değerleri..... **52**
Tablo 4.5: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametresi değerleri..... **54**
Tablo 4.6: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametresi değerleri..... **56**
Tablo 4.7: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ malzemelerine ait sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametresi değerleri..... **58**
Tablo 4.8: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ malzemelerine ait sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametresi değerleri. **60**
Tablo 4.9: $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Ce_{0,67}O_{1,67}$ ve $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ malzemelerine ait sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametresi değerleri. **62**
Tablo 4.10: $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}$ $Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ malzemelerine ait sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametresi değerleri. **64**
Tablo 4.11: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları. **68**
Tablo 4.12: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları. **68**
Tablo 4.13: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları. **69**
Tablo 4.14: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları. **69**
Tablo 4.15: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları. **69**
Tablo 4.16: $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ ve $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları. **70**
Tablo 4.17: $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ ve $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları. **70**
Tablo 4.18: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait aktivasyon enerjisi tablosu. **80**
Tablo 4.19: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait aktivasyon enerjisi tablosu. **83**

Tablo 4.20: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait aktivasyon enerjisi tablosu. **85**
Tablo 4.21: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$) malzemelerine ait aktivasyon enerjisi tablosu. **88**
Tablo 4.22: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ malzemelerine ait aktivasyon enerjisi tablosu. **91**
Tablo 4.23: $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ ve $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ malzemelerine ait aktivasyon enerjisi tablosu. **93**
Tablo 4.24: $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ malzemelerine ait aktivasyon enerjisi tablosu. **95**
Tablo 5.1: Seryum ve dopant iyonlarının iyonik yarıçap değerleri. **99**
Tablo 5.2: Kalsiyum katkılı serya elektrolitlerinin iletkenlik değerleri. **101**
Tablo 5.3: Stronsiyum katkılı serya elektrolitlerinin iletkenlik değerleri. **102**
Tablo 5.4: Magnezyum katkılı serya elektrolitlerinin iletkenlik değerleri. **102**
Tablo 5.5: Kalsiyum ve stronsiyum katkılı serya elektrolitlerinin iletkenlik değerleri. **103**
Tablo 5.6: Kalsiyum ve stronsiyum katkılı serya elektrolitlerinin iletkenlik değerleri. **104**
Tablo 5.7: Magnezyum-stronsiyum ve magnezyum-kalsiyum katkılı serya elektrolitlerinin iletkenlik değerleri **104**
Tablo 5.8: Magnezyum, kalsiyum ve stronsiyum katkılı serya elektrolitlerinin iletkenlik değerleri. **105**

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

A˚ : Angstrom
Ca : Kalsiyum
˚C : derece Celcius
cm : santimetre
g : gram
Mg : Magnezyum
Sr : Stronsiyum
S : Siemens

Kısaltmalar **Açıklama**

AYH : Alkali Yakıt Hücresi
BYO : Bizmut Yitriyum Oksit
BCN : Baryum Serat
CDC : Kalsiyum Katkılı Seryum Oksit
CIP : Soğuk İzostatik Pres
DTA : Diferansiyel Termal Analiz
EKYH : Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
EDX : Enerji Dağılmlı X- Işını
FAYH : Fosforik Asit Yakıt Hücresi
GDC : Gadolinyum Katkılı Seryum Oksit
KOYH : Katı Oksit Yakıt Hücresi
LSGM : Lantan Stronsiyum Magnezyum Galyum Oksit
PEMYH : Polimerik Membran Yakıt Hücresi
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
SDC : Samaryum Katkılı Seryum Oksit
SYC : Stronsiyum Serat
ScSZ : Skandiyum Stabilize Zirkonya
TPB : Üç Fazlı Sınır
TG : Termogravimetrik
TGA : Termogravimetrik Analiz

YSZ : Yitriya Stabilize Zirkonya

YDC : Yitriyum Katkılı Seryum Oksit

XRD : X-Işını Kırınımı

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİTRAT NİTRAT YÖNTEMİYLE SERYUM OKSİT ESASLI ELEKTROLİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Emine Elif OCAKCI

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Ülkemizde ve dünyada giderek artan enerji ihtiyacı sebebiyle alternatif enerji üretim yöntemleri giderek önem kazanmaktadır. Bu bağlamda katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) hidrojen ve hidrokarbonların direkt olarak elektrik enerjisine çevrilmesinde yüksek verimleri, büyük kapasiteli kullanımları ve yerleşik elektrik üretim tesislerine kıyasla daha çevreci olması nedeniyle önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Katı oksit yakıt hücresinde kritik öneme sahip iyonik iletkenliğin sağlandığı elektrolit yapıları üzerine birçok araştırma yapılmış ve YSZ (yitriyum katkılı zirkonya), SDC (samaryum katkılı serya), GDC (gadolinyum katkılı serya) ve LSGM (stronsiyum ve magnezyum katkılı lantan gallat) gibi yapıların 600-1000°C arasında yüksek iyonik iletkenlik gösterdiği saptanmıştır. Ancak YSZ yüksek iyonik iletkenlik sağlayabilmek için diğer elektrolitlerden daha yüksek çalışma sıcaklığı gerektirmektedir (>800°C). SDC, GDC, LSGM gibi elektrolitlerin ise nadir toprak metal oksit kullanımı nedeniyle maliyetleri yüksek olmaktadır. Bu nedenle araştırmalar alternatif elektrolit yapıları üzerine yoğunlaşmıştır.

Literatürde Ca, Sr ve Mg gibi toprak alkali metallerin CeO_2 içerisine katkılanması ile yüksek iyonik iletkenlik elde edilebileceği ortaya konmuştur. Ayrıca Sm'nin yanına belirli miktarlarda eklenmeleri ile performansın arttırabileceği de belirtilmiştir. Ancak yapılan çalışmalarda bu komponentlerin çözünürlük limiti, ikili katkılamalar sonucu iyonik iletkenlikleri ve hücre performansları neredeyse hiç incelenmemiştir.

Bu tez çalışmasının amacı, CeO_2 fazına katkılanan ve maliyetli olan nadir toprak elementlerine (Sm, Gd, Nd) alternatif olarak iyon-iletim performansında kayba uğramadan ve ekonomik açıdan daha uygun olması amaçlanarak Ca, Sr ve Mg gibi toprak alkali metallerin katkılanması yapılmıştır. CeO_2 içerisindeki çözünürlükleri incelenmiş ve çözünürlük limitleri belirlenmiştir. Bu sayede olası safsızlıkların oluşmasının önüne geçilerek, çözünürlük limiti

ve altındaki farklı oranlarda tekli ve ikili katkıların iyonik iletkenlikleri belirlenmiştir. Ayrıca, en yüksek iletkenlik gösteren ikili katkılı elektrolite diğer komponent farklı oranlarda eklenecek ve üçlü katkılı elektrolitler hazırlanarak iyonik iletkenlikleri incelenmiştir. Son olarak, en yüksek iyonik iletkenliği gösteren tekli, ikili ve üçlü elektrolit yapıları kullanılarak tekli hücreler hazırlanacak ve SDC yapısı ile yakıt hücresi performansları karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak elde edilen veriler incelendiğinde literatürde farklı sentez yöntemleriyle sentezlenen SDC-20 elektrolit malzemelerine göre daha uygun maliyette daha yüksek iyonik iletkenliğin elde edildiği görülmüştür.

Elektrolitlerin sentezi sitrat nitrat yakma tekniği ile gerçekleştirilmiş ve karakterizasyonu için TG/DTA, XRD, SEM, EDX kullanılmıştır. Elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri 200-800°C arasında Empedans Spektroskopisi ile belirlenmiştir.

Ağustos 2020, 117 sayfa.

Anahtar kelimeler: KOYH, elektrolit, Ca katkılı CeO_2 ,Sr katkılı CeO_2 ,Mg katkılı CeO_2 , İkili katkılı CeO_2, Üçlü katkılı CeO_2

SUMMARY

M.Sc. THESIS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CERIUM OXIDE BASED ELECTROLYTE MATERIALS BY CITRATE NITRATE METHOD

Emine Elif OCAKCI

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

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

Due to the increasing need for energy in our country and in the world, alternative energy production methods are becoming increasingly important. In this context, solid oxide fuel cells (SOFC) have become an important research subject due to their high efficiency in the direct conversion of hydrogen and hydrocarbons into electrical energy, their large capacity use and being more environmentally friendly compared to established electricity generation facilities. Many studies have been conducted on electrolyte structures in which ionic conductivity is provided, which is critical in solid oxide fuel cell, and structures such as YSZ (yttrium doped zirconia), SDC (samarium doped seria), GDC (gadolinium doped seria) and LSGM (strontium and magnesium doped lanthanum gallate) It has been found that it shows high ionic conductivity between 600-1000 °C. However, YSZ requires a higher operating temperature than other electrolytes (>800 °C) in order to provide high ionic conductivity. Electrolytes such as SDC, GDC, LSGM have high costs due to the use of rare earth metal oxides. Therefore, research has focused on alternative electrolyte structures.

It has been demonstrated in the literature that high ionic conductivity can be obtained by doped alkaline earth metals such as Ca, Sr and Mg into CeO_2. It is also stated that the performance can be increased by adding certain amounts next to Sm. However, the solubility limit of these components, their ionic conductivity and cell performances as a result of double doped were almost never examined in the studies.

The aim of this thesis study was to add alkaline earth metals such as Ca, Sr and Mg as an alternative to the costly rare earth elements (Sm, Gd, Nd) contributed to the CeO2 phase without losing ion-conduction performance and to be more economically viable. Their solubilities in CeO2 were examined and solubility limits were determined. In this way, the formation of possible impurities was prevented, and the ionic conductivity of single and double additives at different ratios at and below the solubility limit was determined. In

addition, the other component will be added to the double-doped electrolyte, which shows the highest conductivity, in different proportions, and triple-doped electrolytes were prepared and their ionic conductivity was investigated. Finally, single cells will be prepared using single, double and triple electrolyte structures showing the highest ionic conductivity and the SDC structure and fuel cell performances will be compared. Consequently, when the data obtained were examined, it was seen that higher ionic conductivity was obtained at a more affordable cost compared to SDC-20 electrolyte materials synthesized by different synthesis methods in the literature.

The synthesis of electrolytes was performed by citrate nitrate burning technique and TG / DTA, XRD, SEM, EDX were used for characterization. The ionic conductivity of the electrolytes was determined between 200-800 ° C by Impedance Spectroscopy.

August 2020, 117 pages.

Keywords: SOFC, electrolyte, Ca doped CeO_2, Sr doped CeO_2, Mg doped CeO_2, Double doped CeO_2, Triple doped CeO_2

1. GİRİŞ

Enerji, insana yönelik tüm faaliyetlerin ve üretim basamaklarının gerçekleşmesi için gerekli temel kaynaktır. Sürdürülebilir kalkınmanın ekonomik, sosyal ve çevresel boyutlarının tartışılmasında önemli bir faktördür. İnsanlığın gelişimi ile birlikte enerji ihtiyacı da sürekli olarak artmaktadır. Günümüzde gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin en önemli gereksinimi enerjidir. Her ne kadar tam bir ölçüt olmasa da ülkelerin gelişmişlik düzeyleri, üretip tükettikleri enerji ile ölçülür. Endüstrileşme ile baş gösteren buhar gücü gereksinimi ile kömür kullanımı büyük bir hızla artmıştır.

Daha sonraları elektrik enerjisinin kullanılmaya başlanması ve içten yanmalı motorların kullanım alanının genişlemesi, elektrik üretiminde kömür ve petrol kullanımını büyük bir hızla artırmıştır. Sonunda endüstri ve yaşam için en önemli hammadde, fosil yakıtlar olmuştur. Bu yakıtların tükenmesi ve fiyatlarının devamlı artması, enerji üretimi fosil yakıta bağlı olan bir ülke için çok büyük bir problemdir. Fosil yakıtta dışa bağımlılık, fosil yakıt ile üretilen enerjide dışa bağımlılık demektir ve bu da enerjide dışa bağımlılık anlamına gelir. Kullanılan enerjide dışa bağımlılık ülke ekonomisine çok büyük zararlar verir. Bu durumda, fosil yakıtlara alternatif olabilecek, yeni, yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç önem arz eder.

Alternatif enerji kaynakları arasında en çok dikkati çeken hidrojen enerjisinin yakıt olarak kullanıldığı yakıt hücreleridir. Yakıt hücreleri hidrojen ekonomisi için önemli bir teknoloji olup petrol ve diğer fosil yakıtlara göre daha temiz ve daha yüksek verimlilikte alternatifler sunarak dünyadaki enerji üretim tekniklerini büyük ölçüde değiştirme potansiyeline sahiptir. Yakıt hücresi sisteme dışarıdan sağlanan yakıt ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesini sağlayacak olan oksitleyicinin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çevirebilen güç aletidir. Yakıt hücresi sistemi bir yanma reaksiyonu vermediği için çok daha fazla elektrik üretmektedir. Bu sistemi pilden ayıran en büyük özellik, güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve yakıt sağlandığı sürece güç üretiminin devamlı olacak olmasıdır.

Yakıt hücreleri oldukça yüksek pazar potansiyeline sahiptir. Gelecek yıllar içerisinde özellikle elektrik güç jeneratörleri ve taşınabilir güç araçları için ana güç kaynağı olarak yakıt pillerinin kullanılması beklenmektedir. Dünyanın gelişmiş ülkeleri ve önde gelen otomotiv şirketleri yakıt hücrelerinin araştırılması ve geliştirilmesi için çok yüksek miktarlarda para ve zaman harcamaktadırlar. Yakıt hücreleri yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, yakıtın doğrudan veya dolaylı beslenmesine, kullanılan elektrot ve elektrolit cinsine ve operasyon sıcaklığına bağlı olarak farklı kombinasyonlarda bulunabilir.

Katı oksit yakıt hücresi, hidrokarbon yakıtlardan elektrik üretiminde en çok kullanılan yakıt hücresi çeşididir. Bunun en önemli nedeni yüksek operasyon sıcaklığına bağlı olarak yüksek verim sağlamasıdır. Ayrıca yapısının diğer yakıt hücresi çeşitlerine göre daha basit oluşu, safsızlıklara karşı daha tolere olabilmesi, dışarıdan bir yakıt reform ünitesine ihtiyacı olmaması ve modüler oluşu gibi özellikleri de üstünlükleri arasında sıralanabilir. SOFC'in kullanımında en temel sorun yüksek operasyon sıcaklığı ile alakalı olarak materyal seçiminin sınırlı olmasıdır. Bu nedenle uygun materyallerin geliştirilmesi ve seramik yapıların fabrikasyonu KOYH'nin ticari olarak daha yaygın hale gelebilmesi için gerçekleştirilmesi gereken en önemli basamaklardır. KOYH üretimini hızlandırabilmek için öncelikle maliyetin düşürülmesi gerekmektedir. Bunun en etkili yöntemi ise yakıt hücresinin çalışma sıcaklığının düşürülmesidir. Mevcut KOYH 1000^{o}C civarında bir çalışma sıcaklığına sahiptir ve bu sıcaklık hem hücre materyalleri arasında istenmeyen tepkimelere neden olur hem de maliyeti arttırır. Bu nedenle son yıllardaki çalışmalar KOYH sıcaklığını 800^{o}C'nin altına çekmeye yöneliktir. Orta sıcaklık KOYH geliştirilmesinde önem arz eden başlıca husus istenilen çalışma sıcaklık aralığında istenilen özelliklere sahip malzemenin üretilebilmesidir.

Katı oksit yakıt hücreleriyle ilgili araştırmalar, hücrenin operasyon sıcaklığının 500-800 °C aralığına düşürülmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Araştırmaların bu yönde eğilim göstermesi sonucunda bu yeni işletme sıcaklıklarına uygun hücre materyallerinin geliştirilmesi gerekmiştir. Seryum oksit esaslı elektrolitler de bu sıcaklık rejimindeki yüksek iyonik iletkenlikleri sebebiyle umut vermekte ve araştırma konusu olarak dikkat çekmektedir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde elektrolitteki oksijen boşluk miktarını artırmak için seryum okside gadolinyum, samaryum, yitriyum başta olmak üzere pek çok katkının yapıldığı görülmektedir. Yapılan katkının tipine, miktarına ve hazırlama yöntemine bağlı olarak seryum oksit esaslı elektrolitler farklı elektrokimyasal özellikler göstermektedir. İstenen iletkenliği sağlayan elektrolitler sentezlenirse orta işletim sıcaklıklarında (500-800°C) katı oksit yakıt

hücrelerinden yüksek performans sağlanması mümkün hale gelecektir. Bu ihtiyaçtan yola çıkılarak yapılan bu tez çalışmasının temel amacı; üstün iyon iletimine sahip olan nadir toprak elementi Sm, Gd, Nd katkılı CeO_2 elektrolit malzemesine alternatif, serya CeO_2 ana fazında Ca, Mg, Sr gibi ucuz toprak alkalilerin çözülmesi ile iyon iletimi noktasında performans kaybettirmeden katı oksit yakıt hücresi türüne ismini veren katı, oksit yapılı elektrolit malzemesinin esas sorunu olan ekonomik dezavantajının ortadan kaldırılmasıdır.

Bu çalışma kapsamında orta işletim sıcaklıklarında (500-800 ºC) yüksek performans sağlayan ve daha ekonomik elektrolit malzemeleri elde edilmiş, en yüksek iletkenliği hangi katkının sağladığı ve bu katkının miktarı belirlenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. YAKIT HÜCRELERİ

Giderek artan enerji ihtiyacıyla birlikte, insanlardaki çevre bilincinin artması ve enerji ihtiyacını gidermek amacıyla kullanılmakta olan fosil yakıtların hızla tükenmesi gibi nedenler dolayısıyla araştırmalar yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde yoğunlaşmıştır. Rüzgar türbini, mikro-türbinler ve yakıt hücreleri gibi sistemler enerjiye olan talebi karşılamada ciddi rol almaktadır. Bu yenilebilir enerji kaynakları arasında yer alan yakıt hücreleri, hem ısı hem de güç ürettiğinden ötürü daha fazla dikkat çekmektedir [4].

Çeşitli enerji dönüşüm sistemleri arasında yakıt hücreleri, yüksek enerji yoğunluğu ile beraber sundukları çevresel ve teknik faydalar sayesinde en umut verici teknolojilerden biri olarak kabul edilmiştir [1].

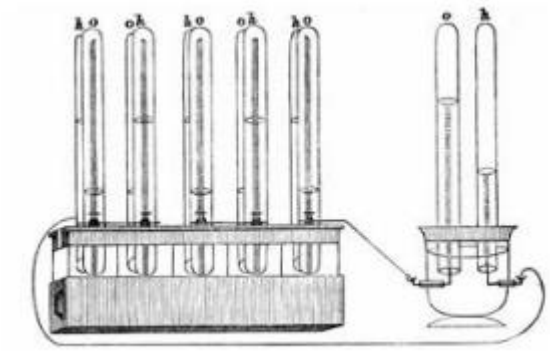
Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmenin yanı sıra oksidan miktarını azaltmak için yakıt oksidasyonunu kullanan elektrokimyasal cihazlar olarak tanımlanabilir. Ayrıca yakıt hücrelerini, yakıt gazının kimyasal enerjisini yüksek verimlilikle ve çevre dostu bir şekilde doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen elektrokimyasal reaktörler olarakta ifade edebiliriz [2-3].

Çeşitli yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer alan yakıt hücresi, tüketicilerin taleplerini karşılayacak şekilde yüksek verimliliğe sahip olmasının yanı sıra, temiz ve uygun maliyetli güç kaynağı olması nedeniyle daha fazla popülerlik kazanmaktadır [4].

2.1.1. YAKIT HÜCRESİ TEKNOLOJİSİNİN TARİHÇESİ

Yakıt hücresinin temel prensibi, İsviçreli bilim insanı Christian Friedrich Schönbein tarafından 1838 yılında keşfedilmiştir. Sir William Grove, 1839 yılında suyun elektrolizinin tersi bir mekanizmaya sahip olan ilk yakıt hücresini geliştirmiştir. 1950'de Cambridge Üniversitesi'nden Francis Bacon, ilk 5 kW'lık alkalin yakıt hücresini üretmiştir ve ardından alkalin yakıt hücresinin gelişmesi ile birlikte uzay mekiği uygulamalarında elektrik üretilmesine ihtiyaç duyulması ile NASA, 1970'li yıllarda 12 kW'lık bir alkalin yakıt hücresi geliştirmiştir [5-6]. Japonya, Kanada gibi ülkeler yakıt hücrelerinin ar-ge çalışmaları için fonlar oluştururken diğer birçok ülke kurulum maliyetinin fazla olması nedeniyle bu konuyu

çok uzun süre dikkate almamıştır. Bu nedenle yüksek kurulum maliyetini azaltmak amacıyla araştırmalar yapılmaktadır [4].



Şekil 2.1: William Grove tarafından geliştirilen ilk yakıt hücresi[9].

2.1.2. YAKIT HÜCRESİNİN AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI

2.1.2.1. Yakıt Hücresi Avantajları

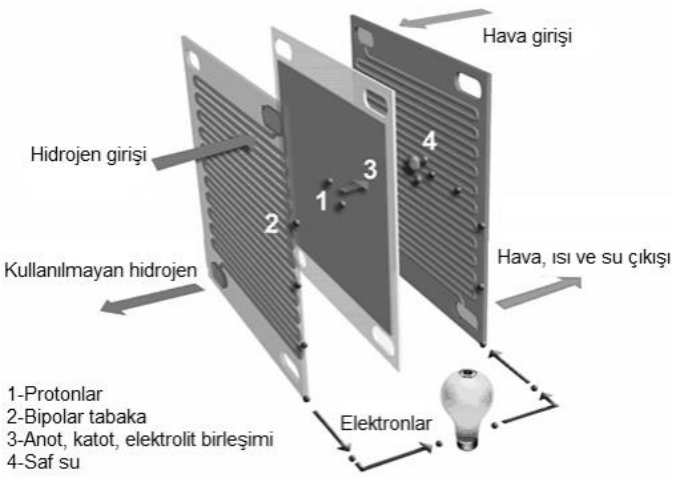
- Hareketli parçaları olmaması nedeniyle gürültü ve çevre kirliliğine neden olmaması
- Kentsel alanlarda sağlığa zararlı olan fotokimyasal duman ve sis oluşumunu en aza indirgemesi
- Ölçü, boyut ve yakıt esnekliğine sahip olması
- Modüler sisteme sahip olup taşınabilmesi
- Katı atık problemi olmayıp yan ürün olarak oluşan ısının geri kazanılabilmesi
- Uzun ömürlü olması

2.1.2.2. Yakıt Hücresi Dezavantajları

- Üretimleri ve araştırma faaliyetlerinin pahalı olması
- Araştırma ve geliştirme faaliyetleri için yüksek teknolojiye ihtiyaç duyulması
- Yakıt hücrelerinde kullanılan bazı yakıt türleri için dağıtım altyapısının bulunmaması
- Seri üretiminin henüz tam bir şekilde gerçekleştirilmemesi
- Ömrünün içindeki maddeye bağlı olması ve tam belirlenememesi
- Yakıt bulunabilirliği ve yakıtın depolanması sorunu [7-8].

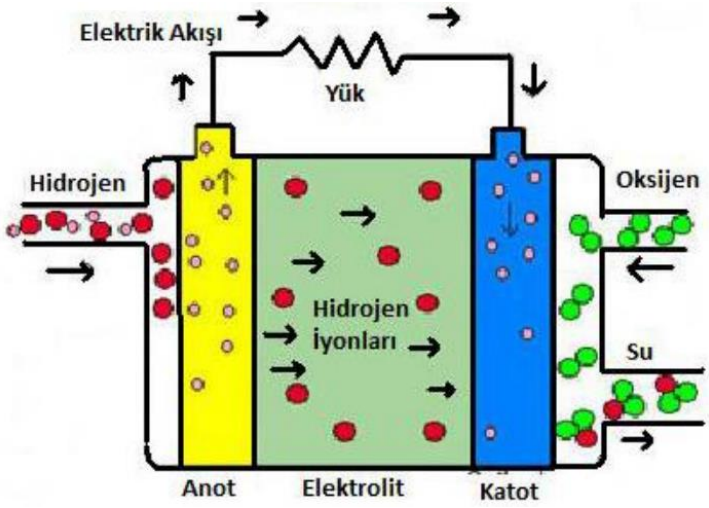
2.1.3. YAKIT HÜCRELERİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ

Yakıt hücresi, anot ve katot olarak adlandırılan iki elektrot ve bu elektrotların arasına sıkıştırılmış elektrolitten oluşmaktadır. Bu iki uç elektrot tabaka içerisinde oksijen ve hidrojeni dağıtmak amacıyla kanallar mevcuttur. Devamlı olarak hidrojen yakıtı anot elektroda beslenirken oksijen ya da hava kesintisiz bir biçimde yakıt hücresinin katot elektroduna beslenir. Bir katalizörün işlemi güçlendirip hızlandırmasıyla hidrojen yakıtı, pozitif ve negatif iyonlarına ayrışır ve membran aracılığıyla pozitif iyonlar anottan katota doğru geçiş yapar. Membran, pozitif iyonların geçişine izin verirken elektronlar için yalıtkan davranır. Yakıt hücresinin genel bir şeması ve işleyişi Şekil 2.2' de verilmiştir.[7-9].



Şekil 2.2: Yakıt hücresinin çalışma prensibine dair şema [55].

Membranın yalıtkan davrandığı serbest elektronlar, dış devreden katoda doğru yol alıp oksijenle birleşerek su molekülüne dönüşmeden elektrik üretmiş olurlar. Böylece yakıt hücresi çevreye zarar vermeden kimyasal süreçle elektrik enerjisini elde etmektedir [10].



Şekil 2.3: Yakıt hücresinin genel yapısı.

Anot ve katotta gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir[8]:

Anot reaksiyonu : $H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-$ (2.1)

Katot reaksiyonu : $1/2\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O$ (2.2)

Toplam reaksiyon: $H_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow H_2O$ (2.3)

2.1.4. YAKIT HÜCRELERİNİN SINIFLANDIRILIMASI

Yakıt hücreleri çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. Elektrolit malzemesine göre, çalışma sıcaklığına (yüksek, orta ve düşük sıcaklık) göre, çalışma basıncına (yüksek, orta ve düşük basınç) göre, yakıtın hücreye beslenme şekline (doğrudan ve dolaylı) göre sınıflandırılmakta olup en yaygın sınıflandırma biçimi elektrolit tipine göre olandır.

Elektrolit malzemesi ile birbirinden farklılaşan 5 ana tip yakıt hücresi vardır:

1. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)
2. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)
3. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)
4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)
5. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)

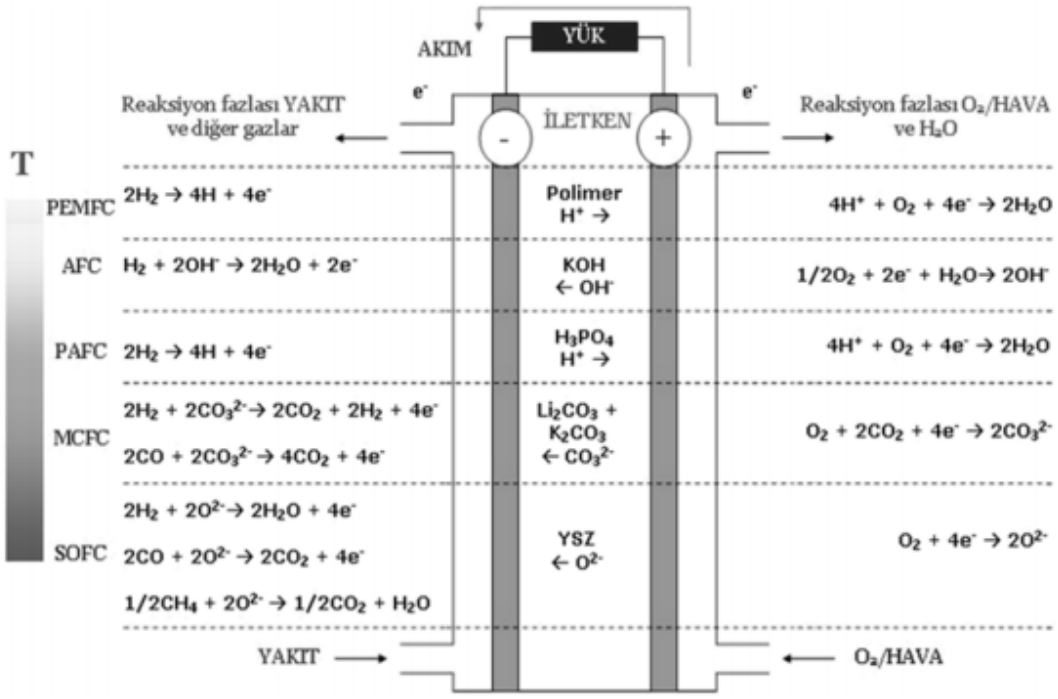
Tablo 2.1: Elektrolit malzemelerine göre yakıt hücresi türleri ve genel özellikleri[8].

	FAYH	**PEMYH**	**AYH**	**EKYH**	**KOYH**
Elektrolit	Sıvı H_3PO_4	Polimer membran	Bazik Çözeltiler (NaOH,KOH)	Erimiş Karbonat	Seramik (YSZ,SDC)
İşletim Sıcaklığı(˚C)	200˚C	80˚C	60-220˚C	650˚C	600-1000˚C
Taşınan İyon	H^+	H^+	OH^-	CO_3^{2-}	O^{2-}
Katalizör	Platin	Platin	Platin	Nikel	Perovskit
Hücre Komponenti	Karbon bazlı	Karbon bazlı	Karbon bazlı	Paslanmaz bazlı	Seramik bazlı
Yakıt	H_2,alkol	H_2	H_2, hidrazin	H2,CO, doğal gaz, propan,dizel	Doğal gaz, propan,CO,CH4
Verim	%40-50	%40-50	%50-55	%50-60	%45-60

Yakıt hücrelerinin, hücre operasyon sıcaklığına göre sınıflandırılmasında çalışma sıcaklığı 250°C' den düşük olan PEMYH, FAYH ve AYH gibi yakıt hücreleri''düşük sıcaklık yakıt hücresi''olarak adlandırılırken 600-1000°C sıcaklık aralığında çalışan EKYH ve KOYH gibi yakıt hücrelerine ise ''yüksek sıcaklık yakıt hücresi''olarak adlandırılmaktadır [56].

Yakıt hücresi çeşidine göre tercih edilen yakıt; hem çalışma sıcaklığına etki eder hem de katalizör seçiminde etkilidir. Yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde reaksiyon hızı düşük sıcaklık

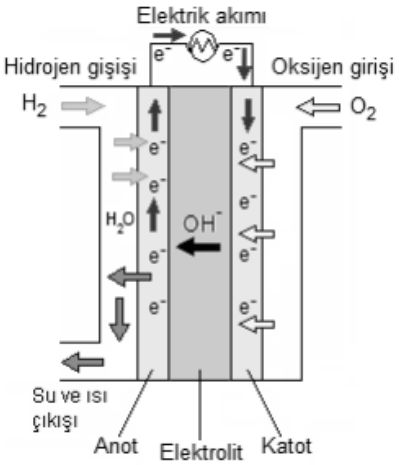
yakıt hücrelerindeki kadar düşük olmayıp sadece hücrenin operasyon sıcaklığı reaksiyonu hızlandırmak için yeterlidir. Fakat düşük sıcaklık yakıt hücrelerinde reaksiyon hızı çok yavaş olup reaksiyonu hızlandırıp verimi artırmak için platin gibi pahalı katalizörler kullanılır ve bu durumda maliyet artar.



Şekil 2.4: Yakıt hücresi türlerinin genel yapısı ve işletim mekanizmaları.

2.1.4.1.Alkali Yakıt Hücresi

Alkali yakıt hücresi, geliştirilen ilk modern yakıt hücresi olup Apolla uzay aracına elektrik üretmek için kullanılmıştır. Alkali yakıt hücresinin elektroliti KOH çözeltisi olup soğutucu olarak da kullanılır. Yakıt olarak hidrojen kullanılır. Şekil 2.5'te görüldüğü üzere KOH çözeltisi hidroksit iyonlarını katottan anoda iletir ve 60-220°C civarında düşük sıcaklıklarda çalışır [9].



Şekil 2.5: Alkali yakıt hücresi.

Anot reaksiyonu : $2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$ (2.4)

Katot reaksiyonu: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (2.5)

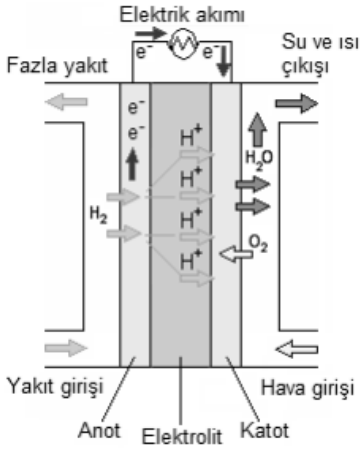
Toplam reaksiyon: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (2.6)

Alkali yakıt hücreleri, polimer elektrolitli membran yakıt hücrelerine göre bazı avantajları bulunmaktadır. Alkali yakıt hücrelerinde alkali ortam daha az korozif olduğundan dolayı; ucuz bir katalizör olan gümüş kullanılabilir. Polimer elektrolitli membran yakıt hücrelerinde giriş gazlarının nemlendirilmesi gerekirken alkali yakıt hücresinde sıvı elektrolit kullanıldığı için bu durum gerekmez [57].

Alkali yakıt hücrelerinin dezavantajı ise elektrolitlerin CO_2 hassasiyetidir. Yakıt ve hücre ortamı karbonatı üreten CO_2'i içerir ve karbonatlar da kimyasal reaksiyona engel olur. Bu nedenle fazla miktarda saf hidrojene ihtiyaç duyulur ve maliyet artar [58].

2.1.4.2. Fosforik Asit Yakıt Hücresi

Saf fosforik asit elektrolit olarak kullanılmaktadır. Genellikle stasyoner güç sistemleri için kullanılmaktadır. Fosforik asit 220°C' nin üzerinde dayanıksız olup 150°C'nin altında ise zayıf iletkenliğe sahip olduğu için yakıt hücresinin işletim sıcaklığı bu aralıktadır.



Şekil 2.6: Fosforik asit yakıt hücresi.

Anot Reaksiyonu : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (2.7)

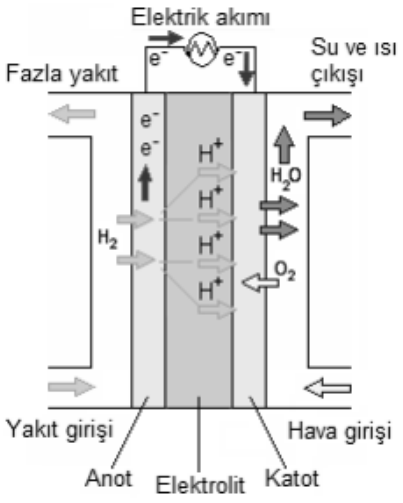
Katot Reaksiyonu : $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (2.8)

Toplam Reaksiyon: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ (2.9)

Atık ısının geri kazanımı, suyun kolay yönetimi ve CO'a karşı düşük hassasiyet gibi avantajlara sahipken platin gibi maliyetli katalizöre ihtiyaç duyulması, elektrolitin korozif gibi dezavantajları bulunmaktadır [60].

2.1.4.3. Polimer Elektrolitli Membran Yakıt Hücresi

Genellikle elektrolit olarak polimer esaslı nafion kullanılır. Yakıt olarak hidrojen, oksitleyici olarak da havanın oksijenini kullanır. Polimer, küçük ve hafif olduğundan dolayı geçirgen zar olarak da adlandırılmaktadır. Polimer zar hidrojen atomlarının geçmesine izin verirken elektronların ve ağır gazların geçişine izin vermemektedir. Hidrojen atomları iyonize olmak üzere anota geçiş yaparken pozitif iyonlar yarı geçirgen zardan katot tarafına geçerler. Katotta, hidrojen atomları ile hava oksijeni birleşerek su meydana getirir [61].



Şekil 2.7: Polimer elektrolitli membran yakıt hücresi.

Anot Reaksiyonu : $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ (2.10)

Katot Reaksiyonu: $4e^- + 4H^+ + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (2.11)

Toplam Reaksiyon: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (2.12)

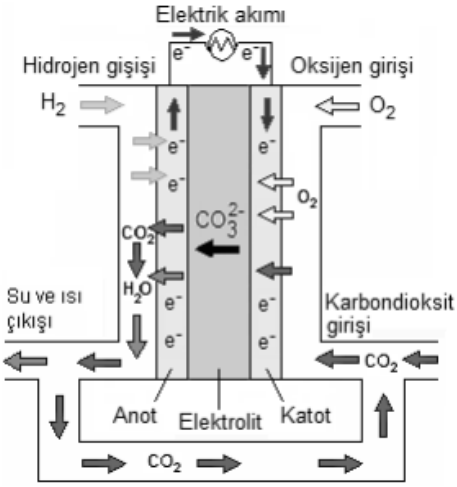
Yaklaşık %40–50 verime sahip yakıt hücresi ile günümüzde 50 kW üniteler çalışmakta ve 250 kW üniteler için araştırmalar devam etmekte olup tasarım aşamasındadır[61].

Bu yakıt hücresinde kullanılan geçirgen zarın kalınlığı yaklaşık 50 μm'dır. Su ile doyurulmuş olan geçirgen zarın iyonik iletkenliği artacağından verimliliği de artmaktadır[64].

Yakıt hücresinde kullanılan geçirgen zarın bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar; zarın seçici geçirgen olması yani protonlara (H^+) karşı geçirgen olurken oksijen ve diğer ağır gazların geçişine izin vermemesi, uzun süreli kullanımda mekanik, ısıl ve kimyasal mukavemetinin fazla olması şeklinde sıralanabilir[65].

2.1.4.4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi

Erimiş karbonat yakıt hücresi yaklaşık 650˚C'de çalışır. Yüksek sıcaklıklarda alkali karbonatlar iletken erimiş tuz haline gelip yüksek operasyon sıcaklığı ile kimyasal reaksiyon gerekli seviyeye yükselir. Karbonat iyonları iyonik iletkenliği sağlamakla birlikte anottaki hidrojeni oksitleyerek anotta su ve CO_2 üretilir. Katotta ise karbonat iyonları üretilir. Bu yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar ekzotermiktir.



Şekil 2.8: Erimiş karbonat yakıt hücresi.

Anot Reaksiyonu : $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow CO_2 + H_2O + 2e^-$ (2.13)

Katot Reaksiyonu: $1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ (2.14)

Toplam Reaksiyon: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow 2H_2O$ (2.15)

Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için platin gibi maliyetli katalizör gerekmemesi, yakıt esnekliğine sahip olması ve oluşan atık ısıdan yararlanabilmesi gibi avantajları varken diğer taraftan erimiş karbonat elektrolitinin korozif olması, yüksek sıcaklıkta çalışmanın mekanik stabiliteyi ve hücre ömrünü etkilemesi ve buna ek olarak bu sıcaklıklarda çalışmaya dayanıklı madde isteği gibi dezavantajlara sahiptir [59].

2.2.KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ

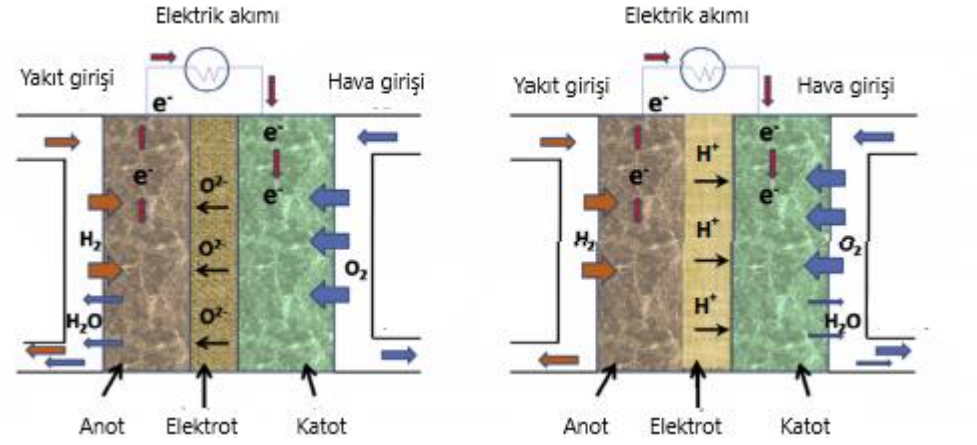
Katı oksit yakıt hücresi, temiz ve yakıt esnekliğine sahip olmasının yanı sıra ve %70'in üzerinde yüksek elektrik verimliliği sunan bir elektrokimyasal enerji dönüştürme cihazıdır [15-17]. Katı oksit yakıt hücresi, yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücresi sistemlerinden biri olup çalışma sıcaklığı 800 ila 1000˚C arasında değişmektedir (Marefati ve Mehrpooya, 2019) [63]. Uygulama alanları, endüstriyel alanlar, yüksek kapasiteli enerji üretim tesislerinde ve alternatif güç kaynakları şeklinde sıralanabilir. Motorlu taşıtlarda da diğer yakıt hücreleri tarafından kullanılmaktadır. Katı oksit yakıt hücresinde elektrolit olarak katı seramik malzeme ve genellikle katı hal itriyum stabilize zirkonya kullanılır. Katı oksit yakıt hücresinde anot olarak nikel alaşımı kullanılırken katot lantan stronsiyum manganitten yapılır. Yüksek

operasyon sıcaklığında çalışıldığı için maliyetli ve değerli metal içeren katalizör kullanımına gerek duyulmaz(Marefati ve Mehrpooya, 2019) [63].

2.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Dizaynı ve Operasyonu

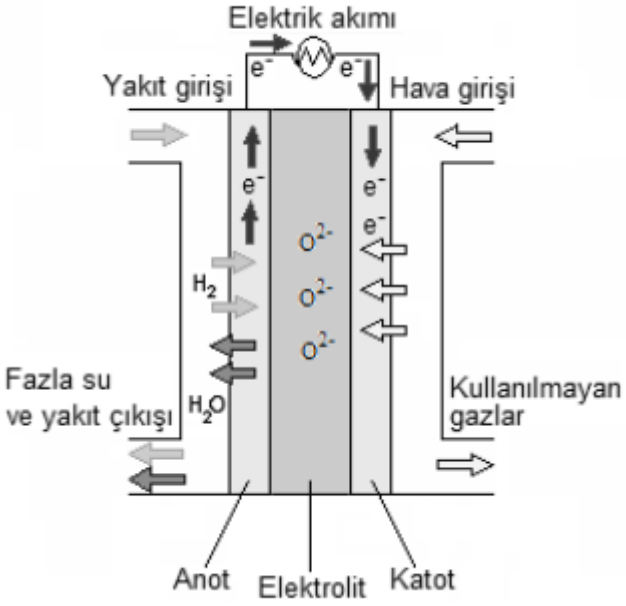
Katı oksit yakıt hücresi, tamamen katı yapıda olup elektrolit olarak oksit-iyon iletkenlikli bir seramik yapıya dayanan bir yakıt hücresi olup yakıttaki safsızlıklara karşı düşük hassasiyet ve yüksek verimlilik şeklinde sıralanabilecek avantajlara sahiptir [2].Katı ve gaz olmak üzere iki fazdan oluşup diğer yakıt hücresi türlerine göre basittir.

Bir katı oksit yakıt hücresi, bir iyon ileten katı elektrolit tabakası yoluyla oksit iyonlarının (veya protonların) difüzyonu yoluyla yakıtın bir oksitleyici ile reaksiyonu sonucu faydalı elektrik üretir [18].



Şekil 2.9: Katı oksit yakıt hücresinin kimyasal diyagramı[1].

Katı oksit yakıt hücresi, Şekil 2.9 'da gösterildiği üzere katot ve anot arasına sıkıştırılmış yoğun bir elektrolit katmanından oluşur. Katı oksit yakıt hücresi, bir oksit iyonu elektrolit boyunca proton iletiminde kullanabilir [1]. Anotta yakıtın oksidasyonu ile üretilen elektronlar, harici devreyi tamamlayan katottaki oksijen azaltımı için kabul edilir. Böylece elektrik, anottan katoda elektronların akışı tarafından üretilir. Akım, oksit iyonlarının ya da protonların katı bir elektrolitten difüzyonu yoluyla elde edildiğinden, yüksek iyonik iletkenlik (0.1 S/cm) elde etmek için yüksek çalışma sıcaklıklarının (800-1000˚C) kullanılması zorunlu hale gelir [17-19].



Şekil 2.10: Katı oksit yakıt hücresi.

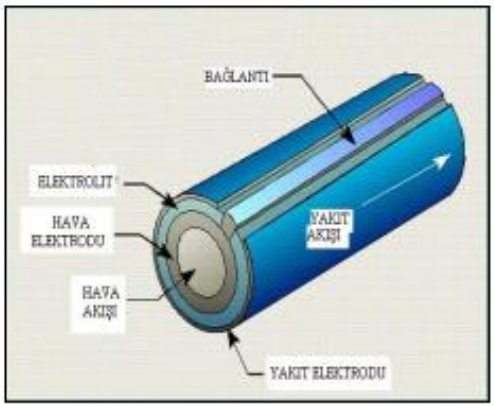
Katot Reaksiyonu : $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ (2.16)

Anot Reaksiyonu : $2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^-$ (2.17)

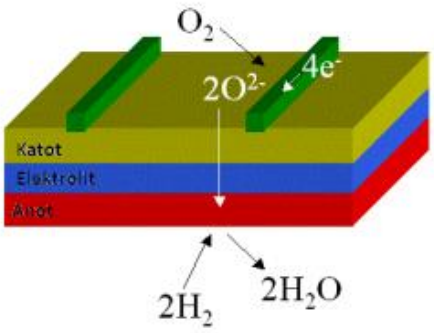
Toplam Reaksiyon: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (2.18)

Katı oksit yakıt hücresinde, anot kısma hidrojen beslenirken katot yardımıyla oksijen beslenir. Elektrolitin bir tarafında hidrojenin yanmasıyla oksijen yoğunluğu ciddi şekilde azalırken elektrot hem yüzeyde oksijen iyonlarının oksitlenen yakıtla reaksiyona girmesini sağlar hem de elektronların serbest kalmasını sağlar. Havaya maruz kalan diğer yüzeyde ise elektrolit boyunca oksijen iyonlarının katottan anoda çekilmesine neden olan oksijen konsantrasyon gradienti oluşur. Anot ve katot arasında elektriksel temas olması durumunda elektronlar anottan daima oksijen beslemesi yapılan katoda taşınır ve toplam elektriksel yük dengesinin korunması için oksijen iyonları da katottan anoda taşınır. Yakıtın yanması ile elektrik üretilmiş olur [14].

Diğer yakıt hücrelerinden farklı olarak katı oksit yakıt hücresinin düzlemsel ve tübüler olmak üzere iki geometrisi vardır (De-Troya ve diğerleri, 2016) [62]. Düzlemsel katı oksit yakıt hücresinde iki elektrot ve bir elektrolit bulunurken tübüler yapılı katı oksit yakıt hücresinde, iç ve dış tüp elektrotlar ile bir elektrolit bulunmaktadır. Hava akışı içeride olup yakıt hücrenin dış tarafından beslenir. Düzlemsel yapılı yakıt hücresi tübüler yapılı yakıt hücresine göre daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir ve üretilmesi daha kolaydır.



(a)



(b)

Şekil 2.11: Katı oksit yakıt hücrelerinin fabrikasyon modelleri (a)tübüler yapılı yakıt hücresi modeli (b) düzlemsel yapılı yakıt hücresi modeli

Düzlemsel yakıt hücresi üretiminde elde edilen güç yoğunluğu ve üretim kolaylığı nedeniyle en çok tercih edilen yakıt hücresi modelidir [29].

Katı oksit yakıt hücresinin en önemli avantajı yüksek verimli elektrik üretimidir ve bu işlem sırasında yüksek kalitede atık ısı üretir. Ayrıca, LNG, metanol, hidrojen ve dizel gibi hidrokarbonlar gibi birden fazla yakıt seçeneğine sahiptir. Yakıtın yeniden düzenlenmesi hücre biriminde gerçekleşir (Tronstad ve ark., 2017) [21].

2.2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenleri

Tipik bir katı oksit yakıt hücresi tek hücrede bir anot, bir katot ve bir elektrolitten oluşur. (Şekil 2.10) Bu tek hücreler, daha yüksek bir güç üretmek amacıyla büyük bir montaj ile bir araya getirilir. Katı elektrolit, sadece katot ile anot taşıyan O^{2-} iyonları arasındaki boşluğu doldurur. Bu, elektronları, dış devre yoluyla hücrenin içinden geçen taşıma aracı olarak bırakır. İki elektrottan anotta yakıt oksidasyonu ve katotta oksijenin azalması gerçekleşir. İki elektrot, reaktanlar, yani yakıt ve katı elektrolit arasında reaksiyon meydana getirme işlevine sahiptir. İşlem sırasında iki elektrot tüketilmemeli veya aşınmamalıdır. Böylece, yakıt hücresinin üç bileşeni, elektrotları, katı elektroliti ve gaz halindeki yakıtları birbiri ile uyumlu çalışır. Katot pozitif elektrot, anot negatif elektrot gibi çalışır (Şekil2.9) [10-11]. Doğada pozitif olan oksijen iyonları katot elektrodunun yüzeyi üzerinde oldukça dağılır. Katı elektrolitten geçen oksijen iyonları ve su oluşturmak için hidrojen ile yeniden birleştirme seçeneği ile dış devreden elektronlar için bir iletken yol oluşturur. Anot doğada negatiftir, hidrojen gazı yakıtından elde edilen pozitif iyonların tüm yüzeyi boyunca eşit olarak dağıtılmasına izin verir. Harici devrede yararlı bir güç olarak kullanılan hidrojen molekülünden salınan elektronların iletimi gerçekleşir[11-12-13].

Doğru malzemenin seçilmesi, ticari olarak uygulanabilir ve verimli bir katı oksit yakıt hücresi geliştirme sürecindeki en önemli adımlardan biridir. Katı oksit yakıt hücresinin tüm bileşenlerinde kullanılan malzemeler nadir toprak elementleri içerir ve nadir toprak elementlerinin maliyeti sadece bileşiklerinin üretim maliyetine değil, aynı zamanda nadir topraklara ilişkin katı sanayi politikalarından da etkilenir ki bunun nedeni askeri amaçlar için hayati derecede önemli ve temiz enerji malzemelerinden biri olarak kabul edilmesidir. Birçok araştırmacı, benzer ya da daha yüksek verimlilik elde etmek için kullanılabilecek alternatif uygun ve daha bol materyaller geliştirmeye çalışmıştır [22]. Farklı bileşenler için malzeme seçerken önemli bir husus, birbirleriyle uyumluluklarıdır. Yüksek çalışma sıcaklıklarında, malzemeler sadece termal gerilimlere maruz kalmaz, aynı zamanda elektrot elektrolit sınırında yüksek termal gerilimler de indüklenebilir. Bitişik parçaların kimyasındaki değişiklikler difüzyon kinetiğinin desteklenmesi ile sağlanabilir [22-23].

Zirkonya bazlı katı oksit yakıt hücresi, kapsamlı bir şekilde araştırılmış bir sistemdir ve teknik olarak diğerlerinden daha olgun ve ileri düzeydedir. ZrO_2 tabanlı katı oksit yakıt hücresinin gelecekte ilk ticarileştirilmiş yakıt hücresi olması muhtemeldir. İlginç bir şekilde, saf ZrO_2 bir katı oksit yakıt hücresinde kullanmak için pratik değildir. CeO_2 tabanlı katı oksit yakıt

hücreleri büyük ölçüde düşük sıcaklık (<600°C) uygulamaları ile sınırlıdır. Oksijen kaybından kaynaklanan CeO_2 elektrolitlerinde elektronların iletimi ve boyutsal kararsızlık yeterince baskılanabilir. $LaGaO_3$ bazlı elektrolitlerin üretimi, katı oksit yakıt hücresi araştırmaları alanında yeni ve hayati bir gelişmedir. Nispeten düşük sıcaklıklarda daha yüksek oksit-iyon iletkenliği ve kristal yapısının katot malzemelerinkine benzerliği nedeniyle, genellikle $LaGaO_3$ bazlı malzemenin iyi bir elektrolit seçeneği olma konusunda büyük bir potansiyele sahip olduğu tahmin edilmektedir [23].

2.2.2.1.Elektrolit

İki elektrot arasında yer alan katı elektrolit esas olarak iyonları iletebilen seramik bir malzemedir. Bir oksit-iyon (O^{2-}) veya proton (H^+) taşıma ortamı olabilir[10-11].

Katı elektrolit, aşağıdaki malzeme özelliklerine uygun olmalıdır [14-15].

(i) Malzeme, oksit iyonu veya protonun daha yüksek iletkenlik derecelerine sahip olmalıdır. 1-100 μm katı elektrolit kalınlığı için 0.01-0.1 S/cm iletkenlik arzu edilir. Elektrolit düşük oksit iyonu iletken bir ortamsa, daha yüksek ohmik kayıplara yol açacaktır, bu da doğrusal olmayan iletkenlik özellikleri anlamına gelir.

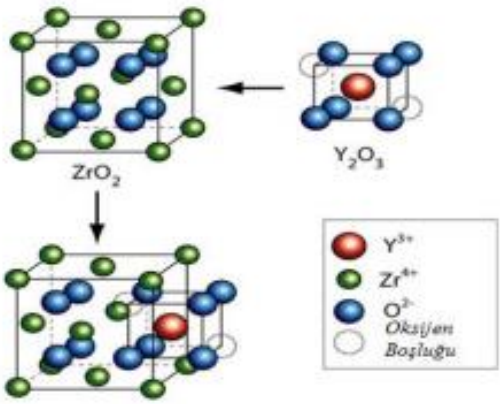
(ii) Elektrolit, düşük bir elektronik iletkenlik ortamı olmalıdır, çünkü yüksek elektronik iletim sırası, önemli miktarda elektrik üretmeden daha fazla voltaj kaybı ve O_2 kaçağı ile sonuçlanır.

(iii) Katı elektrolitin mekanik mukavemeti, etkili bir şekilde stres giyebilmesi için yeterince yüksek olmalıdır.

(iv) Malzemenin termal stabilitesi mükemmel olmalıdır.

(v) Hammaddeler maliyetli olmamalı ve işleme yöntemi de uygun maliyetli olmalıdır.

Verimli elektrolit malzemeleri olarak kullanılmak üzere tasarlanmış birçok seramik malzeme vardır. Yitriya stabilize zirkonya (YSZ), katı oksit yakıt hücresinde katı elektrolit olarak en yaygın kullanılan malzemedir [14-15]. Yitriyum oksit hem zirkonyum oksidin kübik yapısını korur hem de kristal yapıda boşluklar oluşturarak katotta indirgenmiş O^{2-} iyonu kimyasal potansiyel fark sayesinde boşluktan boşluğa atlayarak anot tarafına geçer. ZrO_2'nin kristalin düzeninde her bir zirkonyum iyonuna iki oksit iyonunu bağlarken, Y_2O_3'te her yitriyum iyonuna 1,5 oksit iyonunu bağlar ve sonuç olarak oksijen boşlukları oluşmuş olur (Şekil 2.12) [14-22]. Zirkonyumun yanı sıra CeO_2 nadir toprak elementleriyle (CaO, MgO, Y_2O_3, Sc_2O_3 ile Nd_2O_3, Sm_2O_3, Yb_2O_3) katkılanarak oksijen iyon iletkenliğine sahip olur.

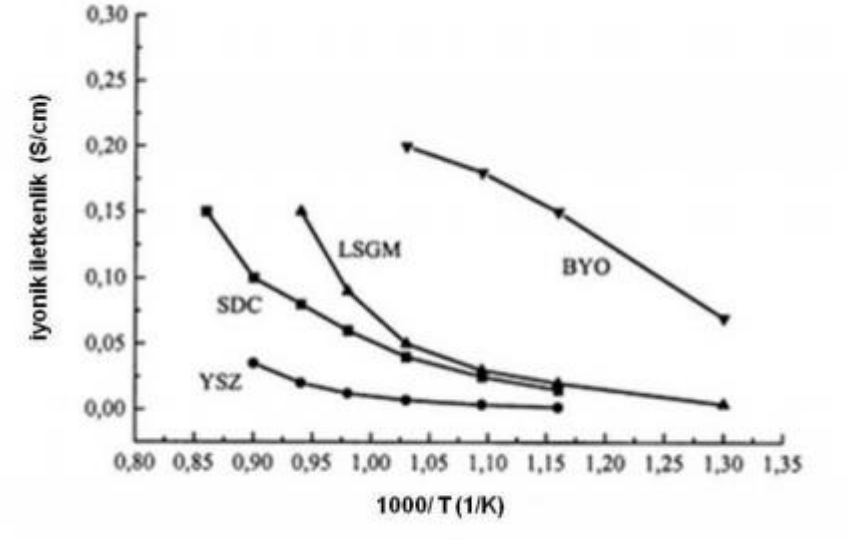


Şekil 2.12: YSZ ve ZrO_2 yapısındaki oksijen boşluğu oluşumunun gösterimi.

Başka bir malzeme olan skandiyum stabilize zirkonya (ScSZ), YSZ'ye kıyasla daha yüksek iletkenlikle birlikte daha iyi stabiliteye sahiptir [15-16].

Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan diğer seramik elektrolit yapıları şu şekildedir:

- Samaryum katkılı seryum oksit (SDC)
- Gadolinyum katkılı seryum oksit (GDC)
- Yitriyum katkılı seryum oksit (YDC)
- Kalsiyum katkılı seryum oksit (CDC)
- Lantan stronsiyum magnezyum galyum oksit (LSGM)
- Bizmut yitriyum oksit (BYO)
- Baryum serat (BCN)
- Stronsiyum serat (SYC) [14].



Şekil 2.13: Farklı elektrolit malzemelerin iyonik iletkenliğinin çalışma sıcaklığı ile değişimi.

Şekil 2.13'e göre en düşük iletkenliğe YSZ 'nin sahip olmasına rağmen mekanik dayanımının diğer elektrolit türlerine göre üstün olması, maliyetinin düşük olması gibi nedenlerden dolayı en çok tercih edilen elektrolittir[14].

2.2.2.2.Anot

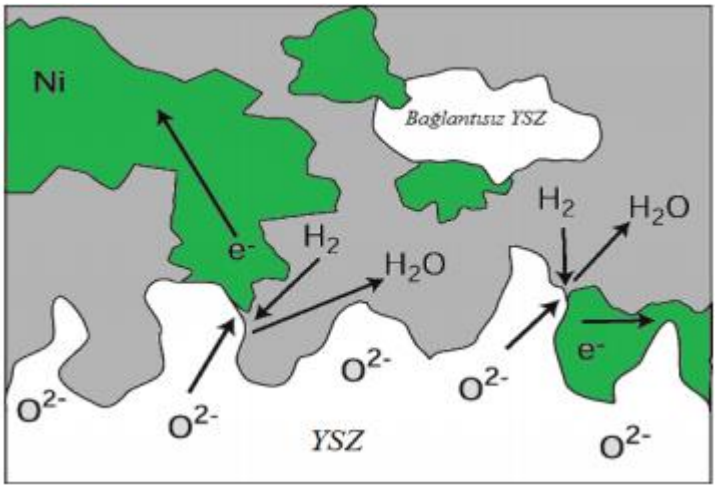
Anot materyalin seçimi, optimize edilmiş koşullar altında hücrelerin üretimine dayanan elektrokimyasal performansı içeren ve materyalin mikro yapısına bağlı olarak katı oksit yakıt hücresi teknolojisinde önemli bir husustur [24-25]. Anotta H_2 ve doğal gaz gibi yakıtların oksidasyonu gerçekleşir.

Bir anodik malzeme, yüksek derecede elektronik iletkenliğe, iyi stabilite faktörüne, hücredeki diğer bileşenlerle verimli termal uyumluluğa, taşıyıcı gazların atmosferi altında etkili bir şekilde taşınması için optimize edilmiş gözenekli oksidasyon reaksiyonlarına neden olan yeterli elektrokatalitik verime sahip olmalıdır. Bütün bu faktörler birleştiğinde, oksidasyon reaksiyonunun polarizasyon kayıplarını en aza indirerek yüksek performanslı KOYH'lerini yönlendirir. Kroger-Vink denklemi $H_2^{'}$nin oksidasyonunu şu şekilde özetler [21].

$$H_2 + O^{2-}{}_{YSZ} \rightarrow H_2O + 2e^- + V_{YSZ} \qquad (2.19)$$

Bir KOYH 'nin performansı büyük ölçüde imalat yöntemi ile belirlenen anot yapısına bağlıdır. Ayrıca, bazı yönlerde elektrokimyasal reaksiyonlar normal heterojen reaksiyonlardan oldukça farklıdır. Bu nedenle anodun mikroskopik ölçekte nasıl çalıştığını düşünmek gerekir.

Elektrokimyasal reaksiyonun sadece oksijen iyonu iletkeninin (elektrolit), elektron ileten metal fazının ve gaz fazının tamamlandığı alanların toplanması olarak tanımlanan üç fazlı sınırda (TPB) meydana gelebileceği iyi bilinmektedir. Elektrolit ile TPB' nin bulunduğu anot arasındaki bölgenin şematik bir resmi Şekil 2.14'te gösterilmiştir [22].



Şekil 2.14: Ni/YSZ anot üzerinde üç faz sınırının gösterimi.

Üç fazdan herhangi birinde bağlantıda bir arıza varsa, reaksiyon gerçekleşemez. Elektrolitten gelen iyonlar reaksiyon sahasına ulaşamazsa, gaz fazı yakıt molekülleri bölgeye ulaşamazsa veya elektronlar bölgeden uzaklaştırılamazsa, bu bölge hücrenin performansına katkıda bulunamaz [26-27-28]. Esasen, iyonların elektrolit içinden difüzyonu performansı kısmen sınırladığı sürece, anodun oksit fazındaki fazla iyonların konsantrasyonu önemsiz olacaktır. Üç faz sınırının hem anotların hem de katotların optimizasyonu için önemli etkileri vardır. En gelişmiş yakıt hücresi elektrotları tipik olarak birbirine bağlı elektronik ve iyonik olarak iletken faz, gaz fazı gözenekliliği içeren karmaşık bir mikro /nano yapıya sahiptir.

2.2.2.3.Katot

Hava ya da oksijen elektrodu olarak bilinen katot, hücrede oksijenin indirgenme reaksiyonları bu elektrotta gerçekleşir.

Elektriksel özelliklerin incelenmesi, bir katot materyalinin seçilmesindeki ilk adımdır. Katot malzeme, çevresindeki bileşenlerle kimyasal olarak uyumlu olmasının yanı sıra yüksek iyonik ve elektronik iletkenliğe sahip olmalıdır. Kütle transferi kayıplarını önlemek için katot malzemesi ince ve gözenekli olma kabiliyetine sahip olmalıdır, fakat aynı zamanda oksijen değişimi ve akım dağılımı için yeterli yüzey alanı sağlayacak kadar kalın olmalıdır. Bu malzemenin oksitleyici ortamda stabilitesi, artmış etkileşim için büyük bir üçlü faz sınırının varlığı gibi hücrenin işleyişi için önemlidir.

Oksijen ayrışmasını katalizleme ve elektrolit yüzeyine yapışma, katot malzemelerinin çok arzu edilen özellikleridir. Katot malzemelerinin ek gereksinimleri arasında basit imalat süreci ve düşük göreceli maliyet bulunmaktadır. Katot malzemenin işleyişi çalışma sıcaklığına, mikro yapıya ve tane boyutuna bağlıdır. Oluşum veya biriktirme işlemi katot malzemelerinin performansının bir başka belirleyicisidir[22].

2.2.2.4.Ara Bağlantı Malzemeleri

Katı oksit yakıt hücreleri yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarından ötürü hücreler arası elektriksel iletkenliği sağlamak adına seramik malzemeler kullanılmaktadır. Ara bağlantı malzemesinde bulunması gereken özellikler şu şekilde sıralanabilir:

• Yüksek elektriksel iletkenlik ve düşük iyonik iletkenlik

• Yakıt ve havada kimyasal kararlılık

• Diğer hücre bileşenleri ile eşleşen termal genleşme

• Yüksek mekanik dayanım

• Yüksek ısı iletkenliği

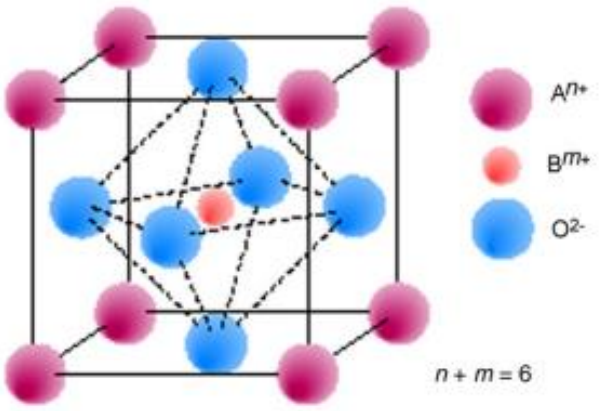
• Diğer hücre bileşenlerine karşı kimyasal kararlılık

(La, Sr, Ca)(Cr, Mg)O_3 ve (Y, Ca)CrO_3 sistemlerinden oluşan kompozisyonlar başlıca ara bağlantı malzemeleridir[7-66].

2.3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN ELEKTROLİTLER

Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit malzemelerinin hazırlanması, araştırılmaya ve geliştirilmeye gereksinim duyulan en önemli yakıt hücresi teknolojisi alanlarından biridir. Yakıt hücresi verimi iyonik iletkenliğe doğrudan bağlı olduğundan, bu nedenle katı oksit yakıt hücresi için elektrolitler öneme sahiptir.

Katı oksit yakıt hücrelerinde, elektrolit oksijen iyonik iletken özelliğine sahip olmalıdır. Katı elektrolitlerde oksijen iyonlarının iletimi kristal birim hücrede sıcaklığın etkisiyle oksijen iyonlarının komşu boş örgülere hareketiyle sağlanır. Katı elektrolitlerde baskın oksijen kusurları içeren kristal yapıya sahip bileşikler kullanılır. Bu kristal yapılara örnek olarak ZrO_2, CeO_2 ve Bi_2O_3 temelli florit yapılar, $LaGaO_3$ temelli perovskitler, $Bi_4V_2O_{11}$ ve $La_2Mo_2O_9$ türevleri verilebilinir[30].



Şekil 2.15: Florit kristal yapısı.

ZrO_2 tipi katı elektrolitler üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda yakıt hücresi veriminin yüksek operasyon sıcaklığında elde edildiği bilgisine ulaşılmıştır. Endüstriyel uygulamalarda, düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim elde edebilmek amacıyla orta sıcaklıktaki katı oksit yakıt hücresi üretimi hedeflenmiştir. Orta sıcaklık katı oksit yakıt hücrelerinden kullanılan ve geliştirilmekte olan katı elektrolitler CeO_2, Bi_2O_3, $LaGaO_3$'tır[31].

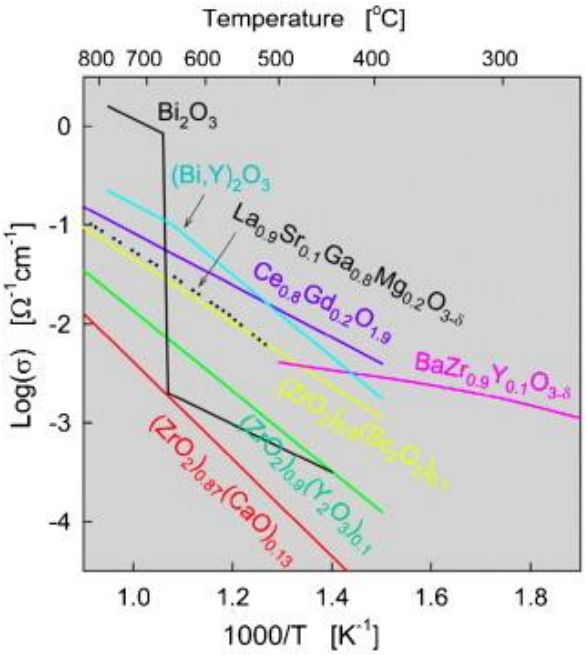
Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolit malzemede aranan başlıca özellikler;

- Yeterli oksijen iyon iletkenliği (>0,03 Scm^{-1})
- İhmal edilecek kadar düşük elektriksel iletkenlik
- Yükseltgeyici ve indirgeyici koşullarda kararlılık
- Hücrenin çalışması sırasında yoğunluk ve geçirmezliktir (Gong et al., 2006).

Elektrolit malzeme diğer yakıt hücresi bileşenleri ile kimyasal ve mekanik açıdan da uyum sağlamalıdır. Bu nedenle sıcaklık ve basınç gibi parametrelerin sınırlandırılması tüm bileşenler için uygun olmalıdır. Elektrolit malzemelerin geliştirilmesinde, operasyon sıcaklığının orta sıcaklıkta katı oksit yakıt hücrelerinde 500^oC-800^oC'ye düşürülmesi önemli bir husustur. KOYH'lerde en çok tercih edilen YSZ elektroliti florit yapılı olup bunu takiben ve yine florit yapılı katkılanmış serya da düşük sıcaklıkta çalışan (600^oC-800^oC) KOYH'ler için düşünülmüştür[48].

2.3.1. Bizmut Oksit

Bizmut oksit (Bi_2O_3), yüksek simetrik florit yapısı ve yüksek oksijen boşluğu yüzdesi nedeniyle orta sıcaklıkta katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılan potansiyel bir seramik malzeme olarak kabul edilmiştir. Oda sıcaklığında, monoklinik α-faz kararlı fazdır. Isıtma sırasında, 730°C' nin üstündeki sıcaklıklarda florit kübik yapılı δ fazı olup 730°C ile erime noktası olan 825°C aralığında stabildir. Bu durumda oda sıcaklığında oksijen boşlukları dizili iken 730°C üzerinde düzenli ve düzensiz boşluklar oluşur ve iletkenlik düşer. α, β ve γ fazları nispeten düşük iyonik iletkenlik gösterirken δ faz, yitriya stabilize zirkonyadan (YSZ) iki kat büyüklükte daha yüksek iyonik iletkenlik gösterir. δ- Bi_2O_3 fazı 800°C'de (>1 $S.cm^{-1}$) diğer oksit iyonu ileten malzemelere göre en yüksek iletkenliğe sahiptir[27-37-38-39-40].



Şekil 2.16: Çeşitli elektrolit malzemelerin iletkenlik grafiği[43].

Literatürde bizmut oksite yapılan katkılamalar ile iletkenliğin değişimi gösterilmiştir (Şekil 2.16) [43].

Tablo 2. 2: Farklı oranlarda katkılamaların bizmut oksitin iyonik iletkenliğine etkisi.

Malzeme	Sıcaklık	İletkenlik
$(Bi_2O_3)_{0,75}$-$(Y_2O_3)_{0,25}$	500˚C	$1,2x10^{-2}$ $ohm^{-1}cm^{-1}$
	700˚C	$1,6x10^{-1}$ $ohm^{-1}cm^{-1}$
$(Bi_2O_3)_{0,8}$-$(Er_2O_3)_{0,2}$	500˚C	$2,3x10^{-2}$ ohm^{-1} cm^{-1}
	700˚C	$3,7x10^{-1}$ ohm^{-1} cm^{-1}

Bizmut oksit düşük kısmi oksijen basınçlarında (10-13 atm) bozunarak indirgenir ve bizmut metaline dönüşür. Katı oksit yakıt hücresi elektroliti olarak kullanılırken indirgen ortamlardan sakınılmalıdır. Bu durum, bizmut oksit elektrolit için dezavantajdır [34-35-36].

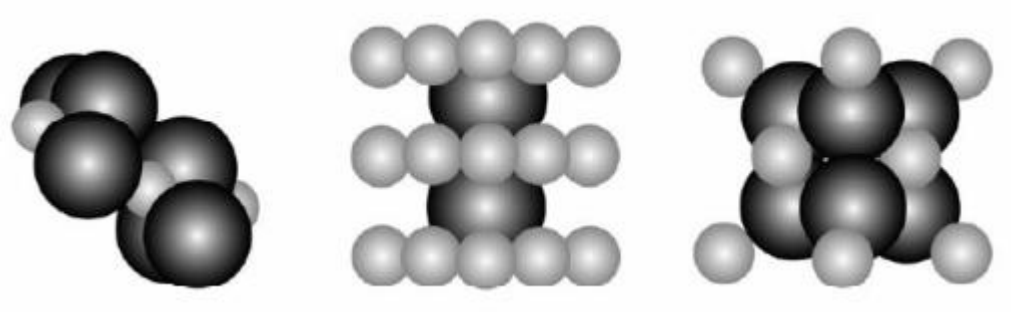
2.3.2. Stabilize Zirkonya

Zirkonya, mükemmel mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle dikkat çeken elektrolit türlerinden birisidir. Zirkonya, temel KOYH bileşenlerine, gözenekli anot, yoğun elektrolit membran ve bazen gözenekli katoda gelir. Gaz temini, ürünlerle reaksiyonun giderilmesi ve ayrıca elektrolit, elektrotların katı fazı ve gaz fazı arasında üçlü faz reaktan sınırı sağlayan katalitik alanların optimize edilmesi için elektrotların gözenekliliği gereklidir. Kübik fazda stabilize edilmiş, tamamen stabilize zirkonya (FSZ) olarak adlandırılan zirkonya, elektriksel özellikleri, çalışma sıcaklıklarında hem oksitleyici hem de atmosferik ortamlardaki atmosferik indirgenlik özellikleri nedeniyle KOYH üretimi için en gelişmiş, yaygın olarak kullanılan elektrolit malzemedir.

Genel olarak, KOYH elektrolitleri için zirkonya, zirkonya kristal kafesinde oksijen boşlukları oluşturmak için üç değerlikli katkı maddeleri ($Y^{3+,}$ Sc^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+} vb.) ile stabilize edilir. Sadece oksijen boşluklarının varlığı zirkonyanın daha yüksek sıcaklıklarda oksijen iyonu

iletkeni olarak hareket etmesine izin verir. Stabilize edici katkı maddesinin doğası ve konsantrasyonu zirkonya elektrolitinin özelliklerini tanımlar [41].

ZrO_2, monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal fazda bulunmaktadır (Şekil2.17).



(a) **(b)** **(c)**

Şekil 2.17: Zirkonyum oksit fazlarının gösterimi.

a.Monoklinik b.Tetragonal c.Kübik

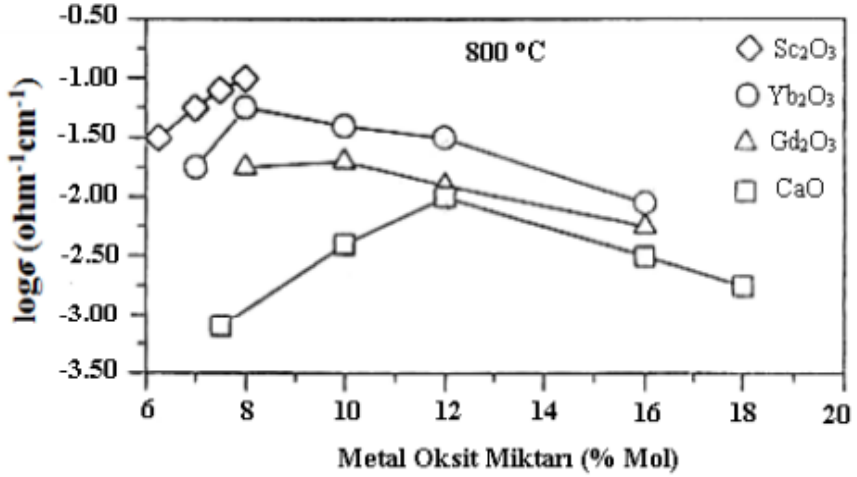
$$\text{Monokilink (m- } ZrO_2) \xleftrightarrow{1170^\circ C} \text{Tetragonal(t-}ZrO_2) \xleftrightarrow{2370^\circ C} \text{Kübik(c- } ZrO_2) \xleftrightarrow{2680^\circ C} \text{Sıvı}$$

Zirkonya, oda sıcaklığında monoklinik fazda olup 1170˚C'ye kadar kararlıdır.1727˚C'nin altındaki sıcaklıklarda zirkonyumun kimyasal olarak kararlı oksittir. Yüksek sıcaklıklarda ZrO_2'in bir kısmı ZrO'e dönüşür ve oksijen açığa çıkar. Şemadan da anlaşıldığı gibi 2370˚C'ye kadar tetraganol faz kararlı olup bunun üzerindeki sıcaklıklardan sonra kübik yapıya dönüşür ve erime sıcaklığına kadar bu yapıda kalır [42-43].

ZrO_2 sistemine toprak alkali, nadir toprak ve Y^{3+}iyonları katkılanarak oksijen boşluklarının oluşması sağlanır[44]. Zirkonya Ca^{2+},Mg^{2+},Y^{3+} gibi düşük değerlikli oksitlerle Zr^{4+} iyonlarıyla atomlar şeklinde değişim yapar ve katı karışım oluşturarak katı elektrolit olarak kullanılır. Bu oluşum Kröger-Vink ile gösterilir.

$$Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Y'_{Zr} + V''_O + 3O^x_O \qquad (2.20)$$

Yer değiştirme katı-hal reaksiyonunda yük denkliğini sağlamak adına kristal örgüde O^{2-} anyonik boşlukları (V''_O) oluşur. ZrO_2 kafesteki boşlukların konsantrasyonu,ilave edilen oksit malzeme yoğunluğuna bağlı olarak %4-8 arasında değişir. ZrO_2'ye ilave edilen MgO,CaO,Y_2O_3 ScO_3 ve Yb_2O_3 gibi oksit seramiklerin katı çözeltileri iyonik iletkenlikleri, kimyasal bileşim ve sıcaklığın fonksiyonu olarak gösterilir[45,46].

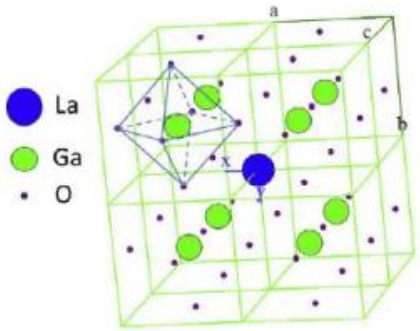


Şekil 2.18: ZrO_2 –metal oksit sistemlerinde katkı oranına bağlı olarak sabit sıcaklıkta iletkenlik değişimleri[47].

Katyon çapı, Zr^{4+} iyon çapına yakın olan malzemeler en yüksek iletkenlik değerini gösterdiği gözlemlenmiştir. Dolayısıyla artan katyon çapıyla iletkenlik düşme eğilimi göstermektedir. Çünkü daha büyük katyonlar, oksijen boşluklarının hareketini etkin şekilde bloke ederler. Şekil 2.18'de verilen iletkenlik değerleri grafiğinde de bu durum görülmektedir.

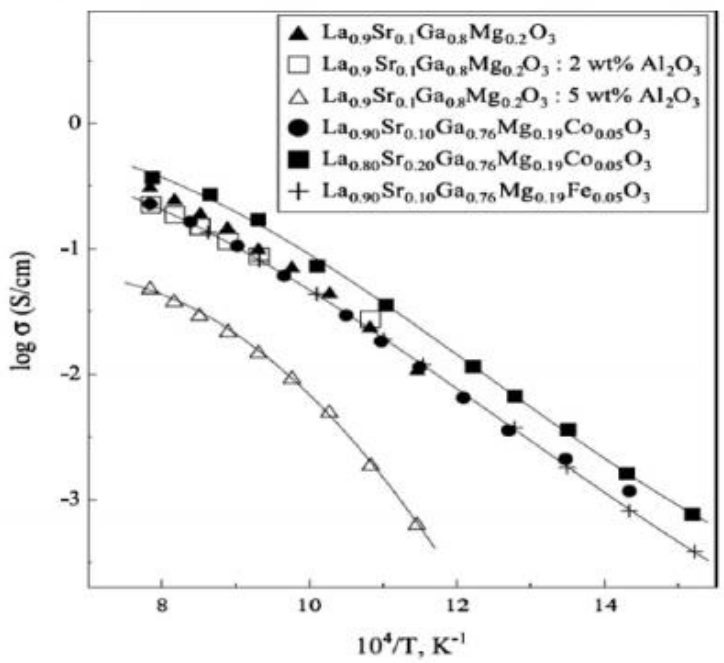
2.3.3. $LaGaO_3$ ve $LaAlO_3$ Esaslı Elektrolitler

ABO_3 formülüyle gösterilen bu elektrolit türleri perovskit yapılı malzemeler olup stabilize ZrO_2 daha yüksek iletkenliğe sahiptir. Şekil 2.19'da gösterildiği gibi kübik yapıya sahiptir. Orta sıcaklıkta (500-800°C) çalışan katı oksit yakıt hücresine uygulanabilir olması sebebiyle stabilize ZrO_2'ye alternatif olarak kabul edilmektedir.



Şekil 2.19: $LaGaO_3$ 'ün kübik yapısının gösterimi.

Galyumun maliyetinin fazla olmasının yanı sıra $LaGaO_3$'ın mekanik dayanımının zirkonyaya göre düşük olması nedeniyle Ga^{3+} tamamen ya da kısmen Al^{3+} ile yer değiştirilmesi ile oluşturulan yapılar üzerinde çalışmalar devam etmektedir. $LaGaO_3$ esaslı elektrolitler zirkonyaya gibi düşük termal genleşmeye sahiptir ve yüksek oksijen iyonik iletkenliği sağlamak için lantan, alkali toprak elementleri ile yer değiştirebilir. Bu durumun yanı sıra Mg^{2+} gibi iki değerlikli metal katyonları katkılanabilir ve böylece oksijen boşluğu konsantrasyonu artırılmış olur[67].

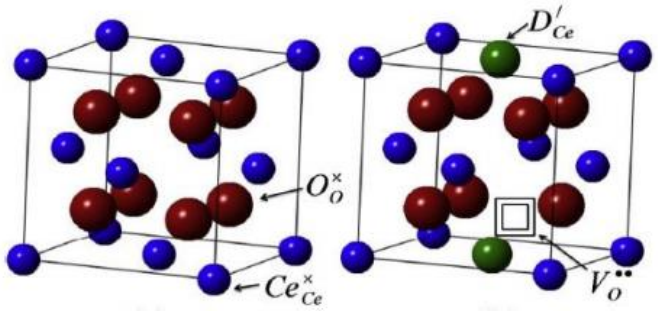


Şekil 2.20: $LaGaO_3$ esaslı elektrolitlerin iletkenlik grafiği[7].

Bu elektrolit türleri ile serya esaslı elektrolitlerle mukayese edildiğinde katkılı $LaGaO_3$'ün elektrolitik bölgesi oksijen kimyasal potansiyelini daha çok düşürmektedir.

2.3.4.Katkılı Serya

CeO_2, zirkonya gibi florit kübik bir yapıya sahip olup yaygın olarak kullanılan elektrolit malzemesidir. Düşük sıcaklıklarda daha yüksek iletkenliğe ve zirkonyumdan daha az polarizasyon direncine sahip başka bir florit yapılı seramik malzemedir [48-49]. 1 atm basınç altında ve oda sıcaklığı ile 2400^oC erime sıcaklığı arasında stabildir.



Şekil 2.21: Kübik CeO_2 yapısı (solda) ile katkılarla O^{2-} boşluğu oluşturulmuş CeO_2 yapısı(sağda).

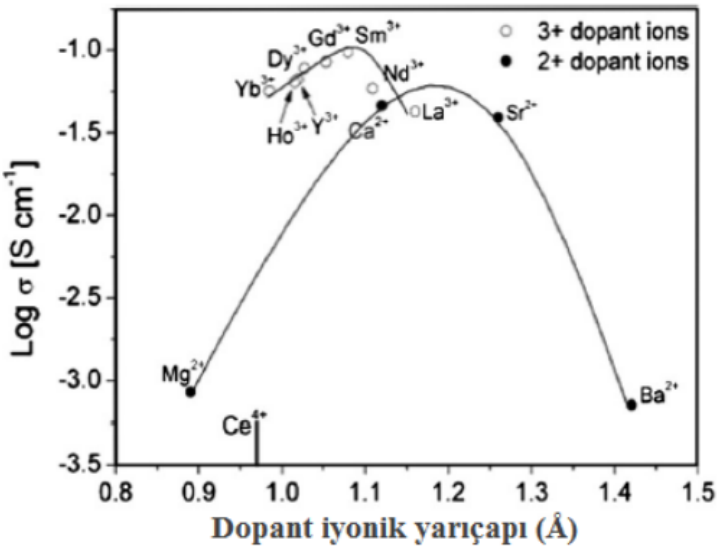
Şekil 2.21'da görüldüğü üzere saf CeO_2'te Ce^{4+} ve O^{2-} iyonlarının kübik yapıda dizilimi gösterilmektedir. Oksijen iyon difüzyonunu sağlamak amacıyla 4 adet büyük ve boş oktahedral sitelere sahiptir ve iyonik iletim difüzyon mekanizması bu siteler aracılığıyla ilerlemektedir. Fakat saf CeO_2 yeterli miktarda boş oksijen boşluklarına sahip olmadığından Gd^{3+},Sm^{3+},Y^{3+} gibi katyonlarla doplama yapılarak oksijen boşlukları oluşturulur ve yüksek iyonik iletkenlik sağlanmış olur. Oluşturulan bu kusur Kröger Vinks denklemiyle açıklanır[52].

Seryanın en büyük dezavantajı, düşük O_2 kısmi basıncı altında elektronik iletim özelliğidir. $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_2$ ve $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$'nin (CGO) katkılı serya bileşenleri, daha iyi stabiliteye sahip $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_2$ ile düşük O_2 kısmi basınç altında kullanılır. Serya ayrıca CGO ve hatta CSO'dan daha düşük iletkenliğe sahip olan Sm, Yb, La ve Nd ile katkılanabilir. Nanoyapılı alternatif tabakalı zirkonya ve serya sistemi, izole katmanlardan daha iyi iletkenliğe sahiptir[50-51].

Serya oksitlerin ana kullanımı anotlar ve elektrolitlerin yapımında görülür. Bu oksitlerin kullanımı sadece katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıklarını düşürmekle kalmaz aynı zamanda stabiliteyi, iyon hareketliliğini ve dolayısıyla hücre performansını da arttırır. Katkılı serya elektrolitleri, 600°C' nin altında zayıf iyonik iletkenlik gösterir, ayrıca enerji alanında büyük bir zorluk olan düşük mekanik mukavemet gösterir. Seyanın diğer elementlerle birlikte kullanılması, iletkenliği artırarak umut verici sonuçlar gösterir. Serya-karbonatlar yaygın olarak araştırma faaliyetlerinde kullanılmaktadır. Üçlü karbonatlar, ikili karbonatlardan daha iyidir. Serya bazlı kompozitlerin kullanımındaki bir diğer önemli sorun, yüksek sıcaklıklarda

veya ortamın düşürülmesinde Ce^{4+}'nun Ce^{3+}'a düşürülmesi nedeniyle elektronik iletimdir. Bu sorun, karbonat fazının kullanımı korozyon sorunlarına yol açmasına rağmen, ihmal edilebilir elektronik iletkenliğe sahip katkılı serya karbonatlar kullanılarak çözülmüştür. Katkılı serya, özellikle ara sıcaklık katı oksit yakıt hücreleri durumunda, oldukça iletken ve en yaygın katot ve anotlarla uyumlu olan çok umut verici bir elektrolittir. Serya kompozit bileşenleri ile katı oksit yakıt hücrelerinin performansı, farklı sıcaklıklardaki morfoloji, yoğunluk, gözeneklilik, iyonik ve elektronik iletkenlik, kompozitin çalışma sıcaklığına, çevreye, kompozitin diğer bileşenleriyle uyumluluğundan birçok faktöre bağlıdır. Bu nedenle, bu KOYH'lerin ticari kullanımı için yüksek iyonik iletkenliğe, ihmal edilebilir elektronik iletkenliğe, uzun süreli stabiliteye ve düşük sıcaklık sinterlemesine sahip serya bazlı elektrolitlerin üretilmesi hala bir zorluktur[22].

CeO_2'ye lantan (La^{3+}), yitriyum (Y^{3+}), samaryum (Sm^{3+}), gadalinyum (Gd^{3+}) gibi katyonların oksitlerinin yanı sıra M_2O_3 (M= nadir toprak elementi) katkısı da yapılabilmektedir. İyonik iletkenlikle iyon yarıçapı arasında ilişki mevcut olup Şekil 2.22'de gösterilmiştir.



Şekil 2.22: Farklı türlerdeki dopant iyonları arasındaki iyon yarıçapı ve iletkenlik ilişkisi grafiği.

İyonik iletkenliği, iyonik yarıçap maksimum 0,109 nm'ye kadar arttıkça (yitriyum, gadolinyum, samaryum sırasında) artar ve iyonik yarıçaptaki daha fazla artışla (samaryum, lantan sırasıyla) azalır. Bu durum, katkı maddesi ve CeO_2 katyonları arasındaki bağlanma enerjisiyle ilişkilendirilir [53-54].

Özellikle büyük ölçekli, santral dengi elektrik üretim sistemleri için önerilen katı oksit yakıt hücrelerindeki en temel problemlerden birisi kullanılan materyallerin ekonomik ve elde edilebilirlik olarak sıkıntılı malzemeler oluşudur. YSZ olarak anılan elektrolit malzemesinin iletkenlik problemlerine alternatif olarak ileri sürülen CeO_2-bazlı elektrolitlerde ise iletkenlik sağlamak için nadir toprak elementi olan lantanit serisi elementler Pr, Nd, Sm, Er, Gd, Tb, Dy gibi yeryüzündeki miktarları sınırlı, ekonomik olarak problemli malzemelerin kullanılma sıkıntısı vardır. Bu bağlamda bu çalışmada CeO_2 ana fazına pahalı, nadir toprak metalleri değil; Mg, Ca, Sr gibi toprak alkali metalleri kullanarak iyon iletimi kabiliyetinde kayba sebep olmayan ve ticarileşmede en temel konulardan birisi olan ekonomik sıkıntıların önüne geçilmeye çalışılacaktır. Zira elektrolit malzemesi katı oksit yakıt hücresinin ana bileşenidir. Anot-elektrolit-katot bileşkesinde anot ve katot bileşimlerinin de ~%50 oranında elektrolit malzemesinden oluşması, özellikle elektrolit destekli hücrelerde belirtilen elektrolit malzemesinin tüm hücrenin %50-90 miktarına yakınını teşkil etmesi bu materyalin ekonomikliğini ve önemini bir kademe daha öteye taşımaktadır.

Tezde amaç üstün iyon iletimine sahip olan nadir toprak elementi Sm, Gd, Nd katkılı seryum oksit elektrolit malzemesine alternatif olarak serya ana fazında Ca, Mg, Sr gibi ucuz toprak alkalilerin çözülmesi ile iyon iletimi noktasında performans kaybettirmeden katı oksit yakıt hücresi türüne ismini veren katı oksit yapılı elektrolit malzemesinin esas sorunu olan ekonomik dezavantajının ortadan kaldırılmasıdır. Bu bağlamda tezde serya ana fazında ilgili türlerin hangi mol oranında çözündüğünün tespit edilerek tekli, ikili ve üçlü katkılara yapılarak ve en iyi iyonik iletkenliğe sahip olan alkali metal katkılı seryum oksit elektrolit malzemeleri elde edilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar incelendiğinde, seryum oksit içerisine oldukça maliyetli olan Sm yerine daha uygun maliyetli Ca, Mg veya Sr katkılamanın oldukça faydalı olabileceği gözükmektedir. CeO_2 içerisine yapılan katkılamalarda kullanılan Sm, Gd, Nd gibi nadir toprak metallerin katkılama oranları molce %10-30 arasında olup, iyonik iletkenlikleri 10^{-1}-10^{-2} S/cm civarında değişmektedir [99]. Ancak kullanılan katkı malzemelerinin maliyetli olması araştırmacıları, katkı miktarının düşürülmesi veya daha uygun maliyetli katkı malzemelerinin tespiti için yeni araştırmalara sevk etmiştir. Bu amaçla laboratuarımızda yaptığımzı önceki bir çalışmada, molce %10 Ca ve Sm içeren CeO_2 ($Ca_{0,1}Sm_{0,1}CeO_x$) elektrolit malzemesinin molce %20 Sm içeren ($Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_x$) elektrolit malzemesine kıyasla 800°C'de 0,032 S/cm iletkenlik değeri ile daha yüksek performans gösterdiği tespit edilmiştir [92].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN MALZEMELER

Gerçekleştirilen reaksiyonlarda kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1'de verilmiştir.

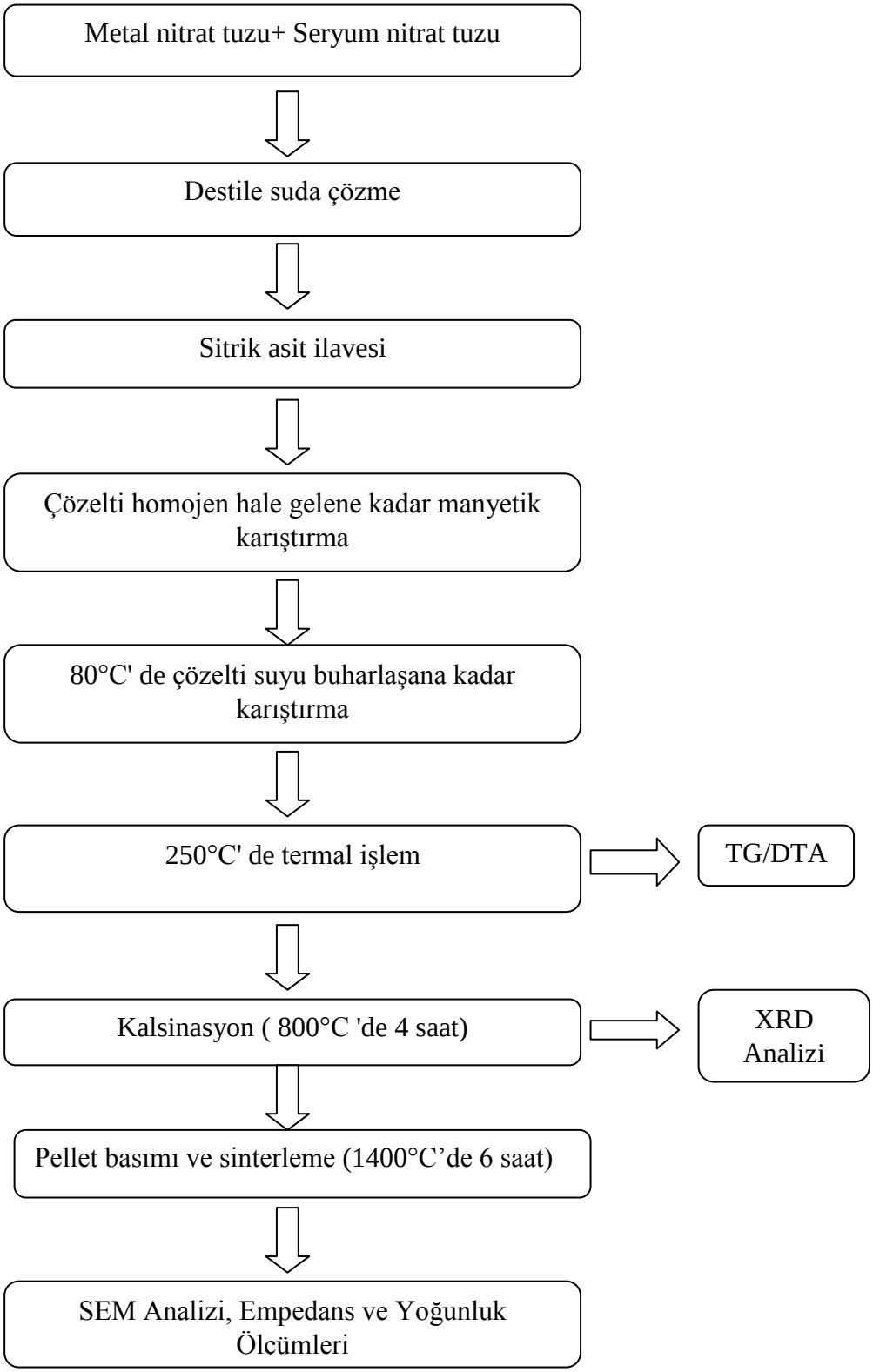
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler.

Kimyasal Maddeler	Formülü	Saflık Derecesi	Özellikleri	Üretici Firma
Seryum(III)nitrat heksa hidrat	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	99%	MA:434.22g/mol	Sigma-Aldrich
Stronsiyum(III)nitrat	$Sr(NO_3)_2$	99%	MA:211.63g/mol pH:5.0-7.0 (25°C,5%)	Sigma-Aldrich
Kalsiyum nitrat tetrahidrat	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	99%	MA:236.15g/mol pH:5.0-7.0 (25°C,5%) Yoğunluk:1.86g/ml(25°C)	Sigma-Aldrich
Magnezyum nitrat heksahidrat	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	98-102%	MA:256.41g/mol pH:5.0-8.2 (25°C)	Sigma-Aldrich
Sitrik asit monohidrat	$C_6H_8O_7.H_2O$	-	MA:210.14g/mol	Sigma-Aldrich

3.2. ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI

3.2.1. Metal Katkılı Serya Tozlarının Hazırlanması

Bu çalışmada 3 farklı toprak alkali metal (Ca, Mg ve Sr) kullanılarak her bir metal için belirlen konsantrasyon aralıklarında seryum (III) nitrat heksa hidrata katkılanarak seryum oksit esaslı malzemeler sentezlenmiştir. Sentez için sitrat-nitrat yakma yöntemi kullanılmıştır. Tekli katkılılardan; Ca için %16-24, Sr için %2-8, Mg için ise %7-13 aralığındaki numuneler sentezlenerek çözünürlükleri limitleri incelenmiştir. Elde edilen toz numunelerin XRD ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri sonucunda elde edilen verilerle üst limitler belirlenmiştir. Ca için %21, Sr için %6, Mg için %12 olarak belirlenen üst limitlerle %21Ca-%6Sr, %21Ca-%12Mg ve %6Sr-%12Mg şeklinde ikili katkılı seryum oksit elektrolitlerin yanı sıra kalsiyum üst limitini sabit tutup azalan stronsiyum katkılaması ve stronsiyum üst limitini sabit tutup azalan kalsiyum katkılaması ile ikili katkılı elektrolitler sentezlenmiştir.



Şekil 3.1: Sitrat-nitrat yöntemi proses akış diyagramı.

3.2.1.1.Sitrat-Nitrat Yakma Yöntemi

Bu yöntemde sitrik asit mono hidrat ya da sitrik asit anhidrat suda çözüldükten sonra stokiyometrik metal nitrat tuzları içeren çözelti ile karıştırılır. Sitrik asitin şelatlama kabiliyeti sayesinde homojen bir organometalik kompleks oluşumu sağlanacaktır. 80ºC sıcaklıkta su fazlası buharlaştırıldıktan sonra jelleşme gerçekleşir. Gerçekleşen jelleşmenin ardından numune termal işleme (250ºC) tabi tutulur.

Termal işlemin ardından gevrek köpük kıvamına gelen madde öğütülerek kalsine edilir ve seramik tozları elde edilmiş olur. Sitrat-nitrat çalışmalarında ana parametre SA/Metal katyonu oranıdır. Bu bağlamda gerçekleştirilen literatür araştırmasında sitrik asit fazlasının aglomerasyona sebep olduğu, eksikliğinin ise kristalizasyonun yarım kaldığı ifade edilmiştir. Yapılan çalışmalarda verilen reaksiyon ışığında bu oranın 0.5-2 arasında gerçekleştirildiği incelemelerde sitrik asitin düşük miktardaki fazlasının (SA / MK= 1.1 civarı) olmasının uygun olacağı belirtilmiştir (Li ve diğerleri,2004) [96]. Bu tez çalışmasında SA/MK oranını 1.0 olarak kullanılmıştır.

Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle tek katkılı elektrolit sentezlerinden biri olan kalsiyum katkılı seryum oksit ($Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$) sentezinde metal nitrat tuzu olan kalsiyum nitrat tetrahidrat ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$) ve seryum(III)nitrat heksahidrat ($Ce(NO_3)_3.6H_2O$) x=0,18 oranı için hesaplanmıştır. Hesaplanan metal nitrat tuzları 25 ml destile suda tamamen homojen olacak şekilde çözülür. Eş zamanlı olarak sitrik asit 50 ml destile suda çözülür. Çözeltiler homojen hale gelene dek manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Bu işlemden sonra metal nitrat çözeltisi üzerine sitrik asit çözeltisi eklenir ve bir süre daha karıştırılır. Ardından termokupl kontrollü olarak 80°C'ye ısıtılır ve suyu tamamen buharlaşana dek karıştırma işlemi sürdürülür. Su uzaklaştıktan sonra çamur kıvamında elde edilen malzeme 250°C' lik fırında termal işleme tabi tutulur. Termal işlem sonrası çamur kıvamındaki malzeme küle benzer bir hal alır. Öğütüldükten sonra 5 °C/dk ısıtma hızı ile 800 °C'de 4 saat kalsine edilir. Bu sentez aşamaları kalsiyum katkılı elektrolit sentezinde x=0,16-0,24 aralığında tekrar edilmiştir.

Tek katkılı elektrolit sentezlerinde kalsiyum katkılıda olduğu gibi stronsiyum ve magnezyum katkılı elektrolit sentezlerinde de aynı şekilde sitrat-nitrat yakma yöntemi ve sentez aşamaları kullanılarak sentez işlemi yapılmıştır. Sr katkılı seryum oksit ($Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$) elektrolit sentezinde x için 0,02-0,08 aralığında sentezlenirken; Mg katkılı seryum oksit ($Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$) sentezinde ise x aralığı 0,07-0,13'tür.



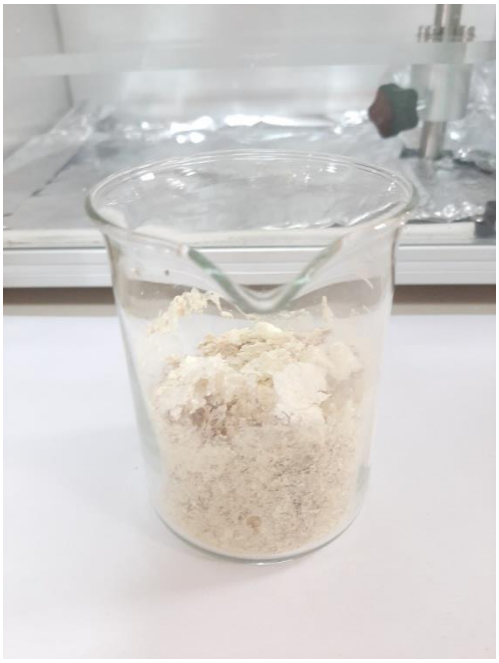
Şekil 3.2: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ sentezinde sitrik asit çözeltisi (solda) ve metal nitrat tuzu çözeltisi (sağda).



Şekil 3.3: Sitrik asit ve metal nitrat tuzu çözeltisi.



Şekil 3.4: Çözeltinin jelleşmesinin ardından gaz çıkışıyla kabarması.



Şekil 3.5: Termal işleme tabi tutulan numune.



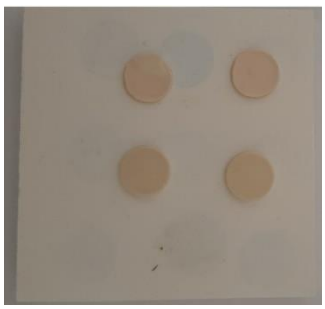
Şekil 3.6: Oluşan toz numunenin agatta öğütülmeden önceki(solda) ve sonraki hali(sağda).



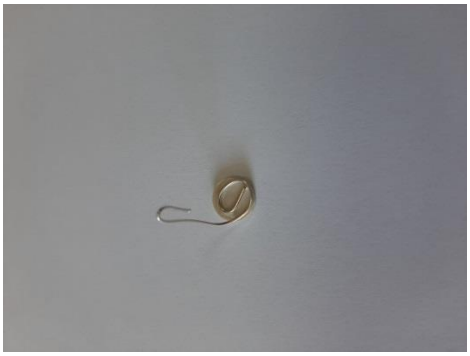
Şekil 3.7: Kalsinasyondan önceki (solda) ve kalsinasyondan sonraki (sağda) numune.

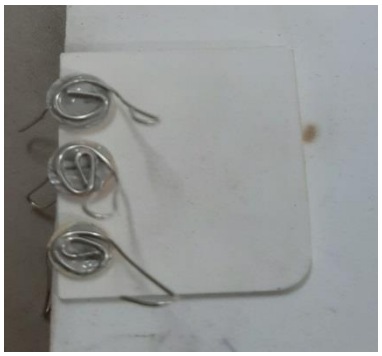
3.2.2. Pelletlerin Hazırlanması

Sitrat nitrat yakma yöntemiyle hazırlanıp kalsine edilen tozlar pellet halinde basılmak üzere 0,5 gram kadar toz tartılır. Tartılan tozlar 6 ton/m^2 basınç ile disk şeklinde pelletler basılır. Presten çıkan pelletler mekanik olarak dayanıksızdır, kolaylıkla kırılabilir. Bu yüzden 96 ton/m^2 basınçta soğuk izostatik pres (CIP) ile diskler daha sağlam hale getirilir. Ardından 5 °C/dk ısıtma hızı ile 1400°C'de 6 saat sinterleme işlemi yapılır. Sinterlemeden sonra pelletlerin kalınlıkları ve çapları ölçülür.



Şekil 3.8: 6 saat sinterleme işleminin ardından elde edilen pelletler.





Şekil 3.9: Sinterleme işlemi ardından her iki tarafı da gümüş telle kaplanan pelletler.

3.3. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN YÖNTEMLER

3.3.1. Termogravimetrik Analiz (TG-DTA)

Termogravimetrik analiz, termal analiz yöntemlerinden biridir. Termal analiz yöntemi ile bir maddenin ya da bu maddenin türevlerinin belli sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikler incelenir. Tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ölçülür. Diferansiyel termal analiz (DTA), hal değişimi veya kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan enerji değişimlerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır. DTA yöntemi, ısıtma veya soğutma sırasında, numune ve referans malzeme arasındaki sıcaklık farkı ölçümüne dayanır. Bu yöntemde, numune ve referans malzeme aynı koşullarda ısıtılmaktadır. Isıtma sırasında numunede meydana gelen hal değişimi veya kimyasal reaksiyon sonucu sıcaklığı değişir ve böylece aynı koşullarda ısıtılan referans malzemesinin sıcaklığı ile ΔT kadar bir sıcaklık farkı oluşur.

Hazırlanan elektrolit numunelerinin yapılarının sıcaklığa bağlı ağırlık değişimini karakterize edilmesi için Seiko SII Exstar 6000 TG/DTA 6300 marka termogravimetri cihazı kullanılmıştır. Termal analiz cihazı ile analiz oda sıcaklığından 1000 ºC'ye kadar hava atmosferinde 10 ºC/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.

.



Şekil 3.10: TG-DTA cihazı.

3.3.2. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

XRD analizi ile belirlenemeyecek kadar küçük tane boyutuna sahip numunelerin kristal yapı özelliklerine göre tanımlanmasında kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte analiz, homojen tane boyutuna getirilmiş olan toz numune ile yapılmaktadır.

Hazırlanan tozlar TG-DTA analizi ile kütle kaybının olmadığı sıcaklık olarak belirlenen 800°C' de kalsine edildikten sonra arzu edilen fazların ve bu fazların dışında başka yapıların oluşup oluşmadığını belirlemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş olan tozlara XRD cihazı ile 2°/dk tarama hızıyla 2θ 20°-90° tarama aralığında çekim yapılmıştır. Sinterlenmiş pelletler öğütülüp toz haline getirildikten sonra kafes parametrelerini belirlemek amacıyla da XRD analizi yapılmıştır.

3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu analizi numunelerin morfolojik yapılarını, kimyasal ve mikro yapılarını incelemek ve elementlerin dağılımını belirlemek için kullanılır. SEM analizi için, hazırlanan numuneler altınla kaplanarak kesitten ve yüzeyden görüntüler alınarak mikro yapılar incelenmiştir. Çalışmada analiz için İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa MERLAB'a ait

FEI Quanta FEG 450 marka taramalı elektron mikroskobu ile Bilkent Üniversitesi UNAM'a ait FEI Nova Nanosem 430 marka cihazı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.11: Taramalı elektron mikroskobu cihazı.

Numune altlığı üzerine bakır ya da karbon çift taraflı bant üzerine analizi yapılacak olan numuneler yapıştırılmıştır. Numuneler bant üzerine kırma kesit yüzeyi incelemesi yapacak şekilde kırılarak dik olarak yerleştirilir. SEM analizi yapılmadan önce yalıtkan numunelere kaplama yapılarak iletken olması sağlanır. Bu amaçla incelenecek numuneler Pd/Au ile kaplanmıştır. Kaplama sonrası örnekler cihaza yerleştirilerek 10-30 kV voltajda , <3x10-2 Pa vakum altında mikro yapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12: Kaplama cihazı.

3.3.4. Enerji Yayınım Spektroskopisi Ölçümleri (EDS)

EDS analizi ile SEM analizi eş zamanlı olarak yapılan bir analiz tüleridir. Bu teknikte SEM numunesinden görüntü alınırken ilgili morfolojik bölgede mevcut bulunan türlerin elementel olarak dağılımı hakkında bilgi vermektedir.

Bu analiz türünde numune üzerine düşürülen hızlandırılmış elektronlar numunenin herhangi bir yörüngesinden elektron koparark kararsız bir yapı oluşmasına neden olur. Bu yapı kararlı hale geçmek için üst yörüngelerinden birinden boşalan bölgeye elektron düşürür. Elektron düşüşü sırasında açığa çıkan X-ışını dedektörle takip edilir. Açığa çıkan enerji elementel açıdan, aynı zamanda ilgili element için yörüngeden yörüngeye göre değişim göstermekte olup karakteristiktir.

Bu analiz yöntemiyle toz numunelerin ya da kütle biçimindeki numunelerin yüzey ve kesitlerinin nanometre boyutuna kadar mikro yapısal ve morfolojik karakterizasyonunun yapılması yanı sıra numunenin farklı bölgelerindeki elementel kimyasal analizi de incelenmektedir.

Çalışmada metallerin dağılım haritalarını görebilmek için yapılan analizde UNAM'a ait olan EDAX marka cihaz ile görüntüler elde edilmiştir.

3.3.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi

Elektrolit malzemelerin elektrokimyasal davranışlarını belirlemek amacıyla kullanılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniğinde cihaz malzemeye küçük bir voltaj uyarısı gerçekleştirir ve malzemenin bu uyarıya karşı verdiği cevabı ölçer.



Şekil 3.13: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analiz cihazı**.**

Empedans ölçümlerinden önce sinterlenmiş olan pelletlerin her iki tarafına gümüş pasta ile gümüş teller tutturularak analiz öncesi ön hazırlığı tamamlanmıştır. 800 °C'de 30 dakika pelletlere termal işlem uygulanmıştır. Empedans ölçümleri Gamry 1296 marka EIS cihazı kullanılarak 300000-1Hz frekans aralığında, 20 mV'luk sinyaller yollanarak 200-800 °C sıcaklık aralığında ölçümler alınmıştır.

3.3.6. Yoğunluk Ölçümü

Empedansı çekilmiş olan pelletlerin üzerindeki gümüş pasta temizlendikten sonra numunelerin yoğunlukları Arşimed tekniği kullanılarak Denklem 3.1'de gösterilen şekilde hesaplanmıştır.

$$d = \frac{W.\rho}{W1-W2} \qquad (3.1)$$

Bu denklemde;

W:Numunenin havadaki ağırlığı (g)

W1: Numunenin ıslak haldeki kütlesi(g)

W2: Numunenin su içindeki kütlesi (g)

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

Yoğunlukları Arşimed yöntemi ile belirlenen elektrolitlerin teorik yoğunlukları kafes parametreleri ve Denklem 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Numunelerin ölçülen yoğunlukları teorik yoğunluklarına bölünerek bağıl yoğunlukları hesaplanmış ve yoğunlaşma yüzdeleri belirlenmiştir.

$$D = \frac{4*Md+4(1-x)MCe+4\left(2-\frac{x}{2}\right)MO}{NA(a3)} \quad (3.2)$$

D= Teorik yoğunluk

x= Dopant konsantrasyonu

M_d= Dopant katyonun atomik ağırlığı

M_{Ce}= Seryumun atomik ağırlığı

M_O= Oksijenin atomik ağırlığı

N_A= Avogadro sayısı

a= Kafes parametresi

4.BULGULAR

4.1. TOZ NUMUNELERİN KARAKTERİZASYONU

4.1.1. TG/DTA ANALİZİ SONUÇLARI

Sitrat-nitrat yakma yöntemi ile hazırlanmış olan elektrolit numunelerinin termal bozunma davranışı DTA ve TGA aracılığıyla analiz edilerek aşağıdaki şekillerde DTA ve TGA termogramları ile gösterilmektedir. $Ca_{0,21}Ce_{0,79}O_{1,895}$ tozunun hava atmosferinde termal bozunması Şekil 4.1'te gösterilmiştir. Kütle kaybı üç aşamada gerçekleşmiştir. İlk olarak 40-220 °C sıcaklık aralığında jelin dehidrasyonu ve su kaybına bağlı olarak %4 kadar bir kütle azalması meydana gelmiştir. %14'lik kütle kaybına karşılık gelen 220-380°C arasındaki ekzotermik zirvenin organik maddenin yanmasına atfedilmektedir. 380-800°C arasındaki küçük kayıp ise kalan sitrik asitin uzaklaşmasıyla ilişkilendirilmektedir. Bununla birlikte, sitrat-nitrat yakma yöntemi ile sentezlenen $Ca_{0,21}Ce_{0,79}O_{1,895}$ termogramı, çok aşamalı ayrışma davranışı ile farklı fakat karşılaştırılabilir bir profil sunar. Bunun nedeni, (4.1) ile (4.2) temsil edilebilen metal nitratların basit ayrışması olabilir:

$$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O_{(c)} \rightarrow CeO_{2(c)} + 3NO_{2(g)} + 0.5\ O_{2(g)} + 6H_2O_{(g)} \quad (4.1)$$

$$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O_{(c)} \rightarrow CaO_{(c)} + 2NO_{2(g)} + 0.5O_{2(g)} + 4H_2O_{(g)} \quad (4.2)$$

O_2 ve NO_2 gazı sitrik asit ile reaksiyona girebilir. Bu reaksiyonlar, sadece sitrat-nitrat yanması yoluyla hazırlanan öncüllerin deneyimlediği gibi organik maddenin daha fazla ayrışmasından sorumlu olabilir [67].

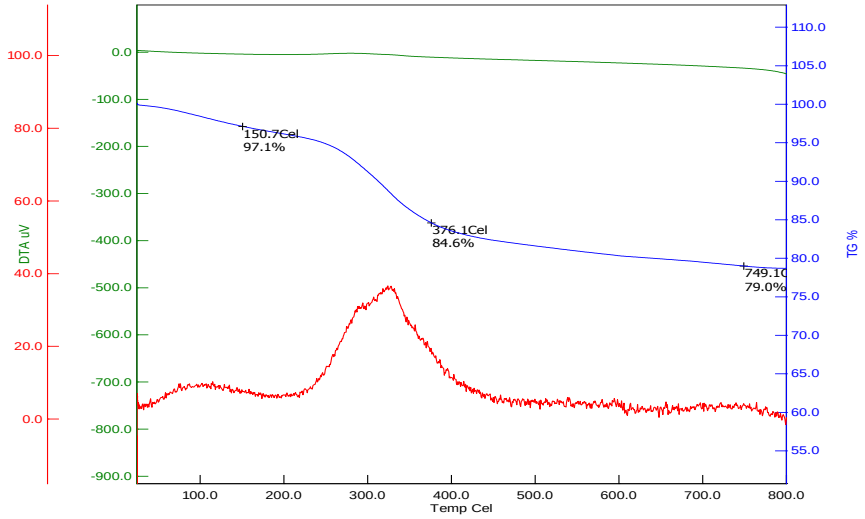
$$C_6H_8O_{7(c)} + 4.5O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 4H_2O_{(g)} \quad (4.3)$$

$$C_6H_8O_{7(c)} + 3.5NO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 4H_2O_{(g)} + 1.75\ N_{2(g)} \quad (4.4)$$

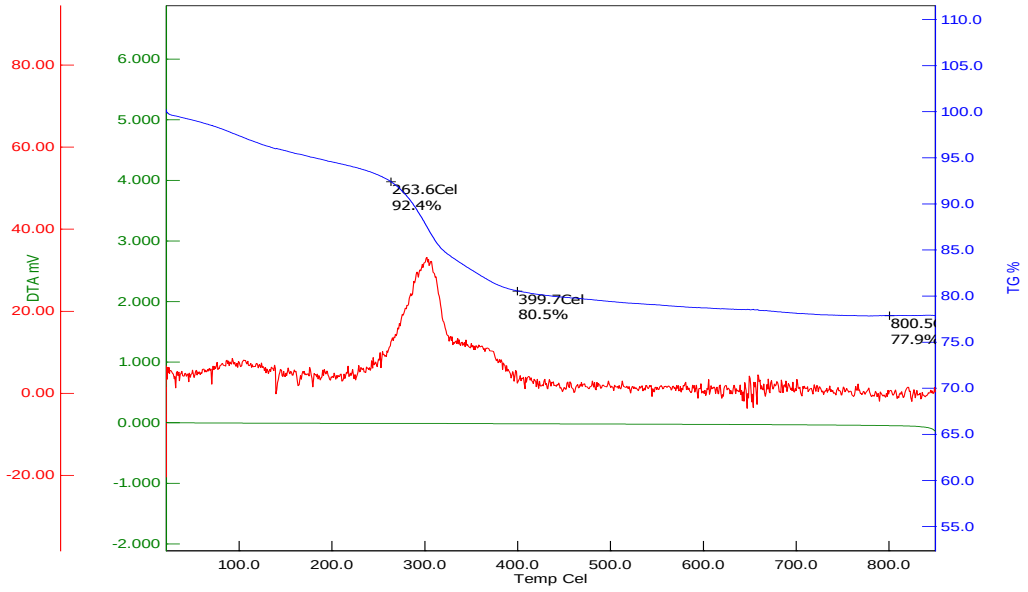
Son olarak, sentezlenen $Ca_{0,21}Ce_{0,79}O_{1,895}$ tozlarının ağırlığının 800 °C'nin üzerinde TG eğrsi üzerinde dikkate değer kütle kaybının olmadığını gözlenmiştir. Sabit olduğu, hiçbir kirlilik ve reaksiyona girmemiş nitrat olmadığını gösterir.

Sitrat-nitrat yakma yöntemi kullanılarak hazırlanan tek katkılı, ikili katkılı ve üçlü katkılı malzemelerde de benzer termal bozunum davranışını gözlenmiş olup grafikleri aşağıdaki gibidir.

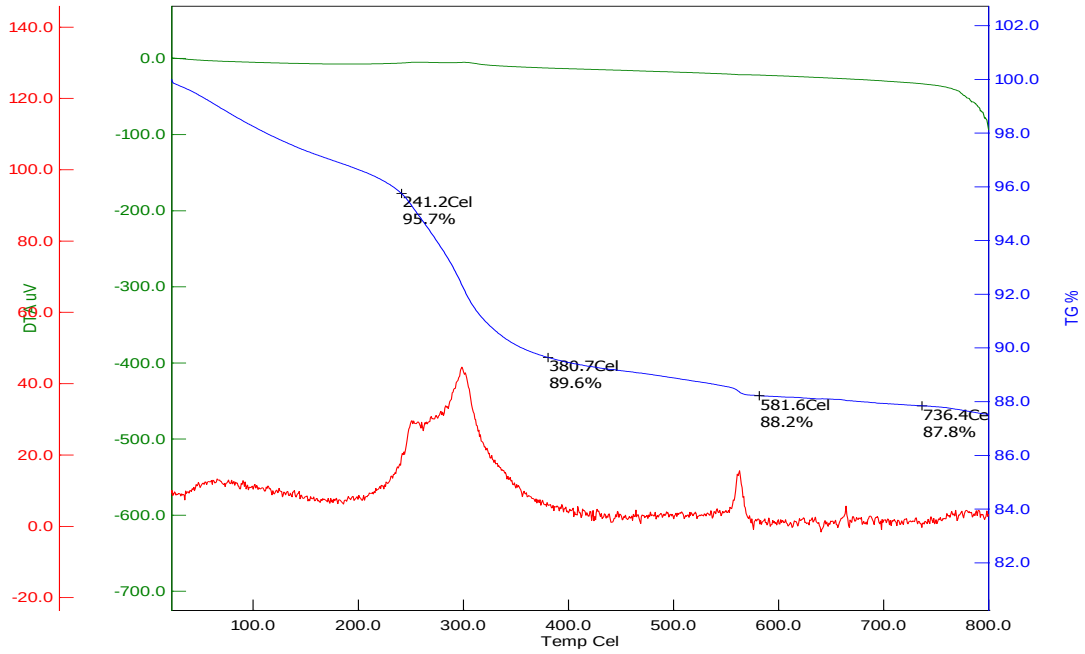
4.1.1.1. Tek Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerin TG-DTA Analizleri



Şekil 4.1: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Ca_{0,21}Ce_{0,79}O_{1,895}$'a ait TG/DTA grafiği.

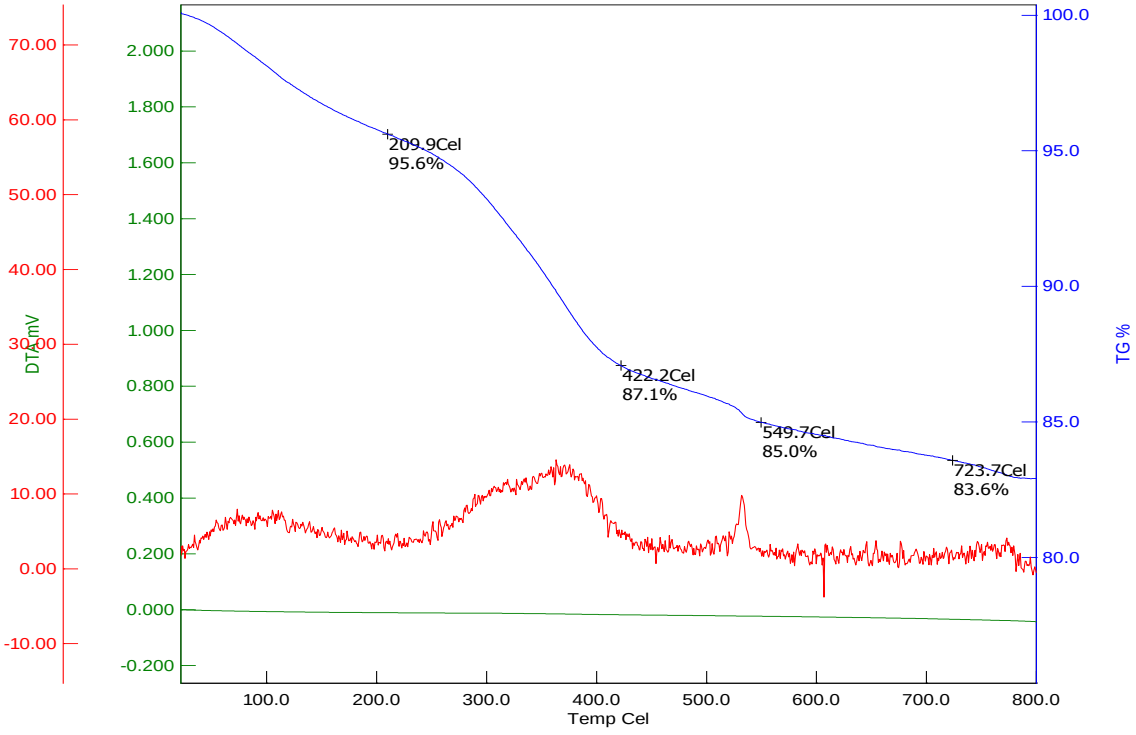


Şekil 4.2: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Mg_{0,11}Ce_{0,89}O_{1,945}$'a ait TG/DTA grafiği.

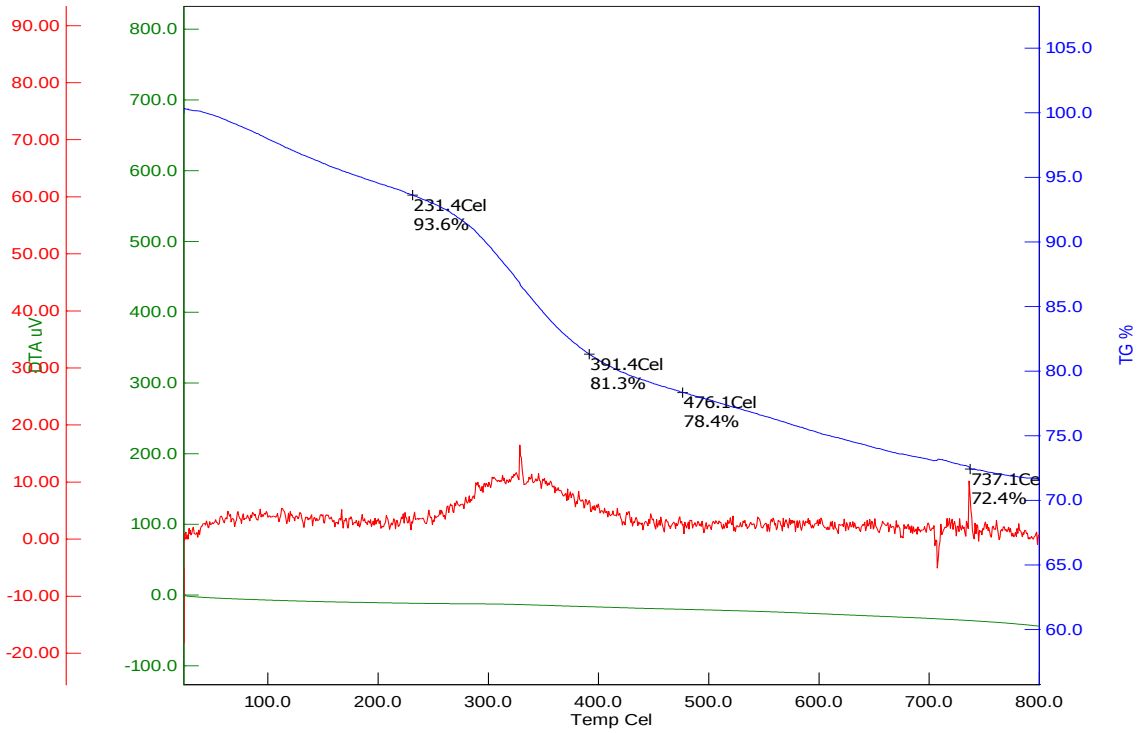


Şekil 4.3: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Sr_{0,04}Ce_{0,96}O_{1,98}$ 'a ait TG/DTA grafiği.

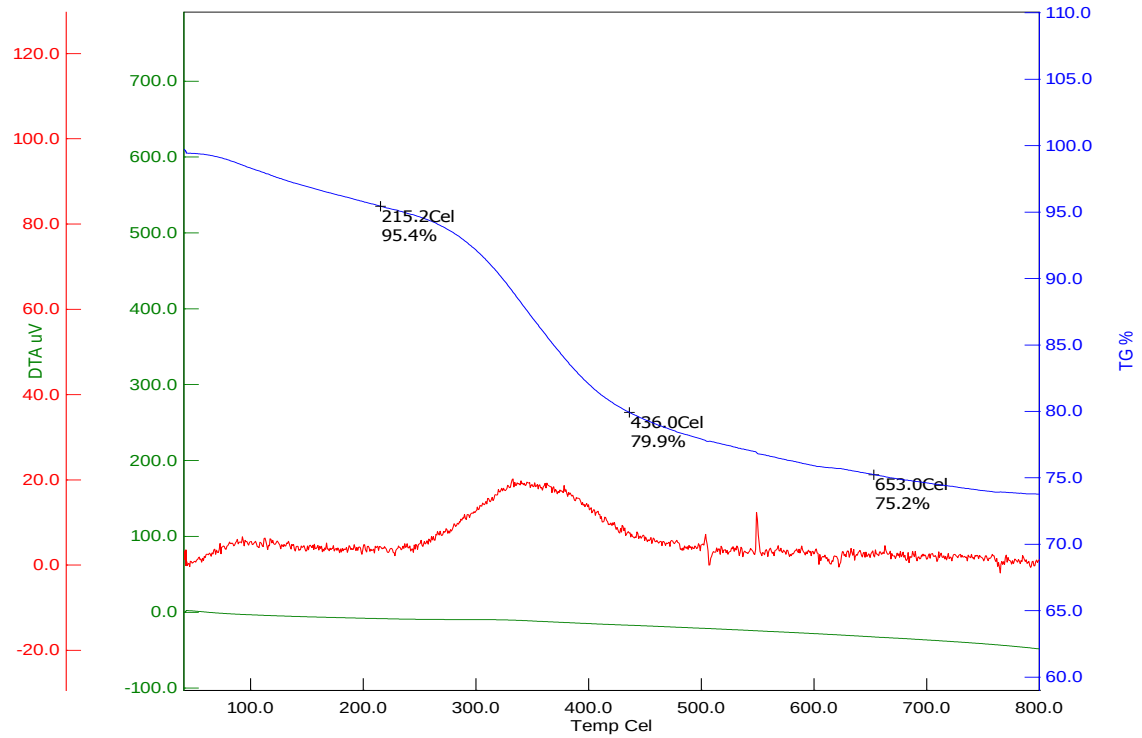
4.1.1.2. İkili Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerin TG-DTA Analizleri



Şekil 4.4: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Sr_{0,06}Mg_{0,12}Ce_{0,82}O_{1,82}$'a ait TG/DTA grafiği.

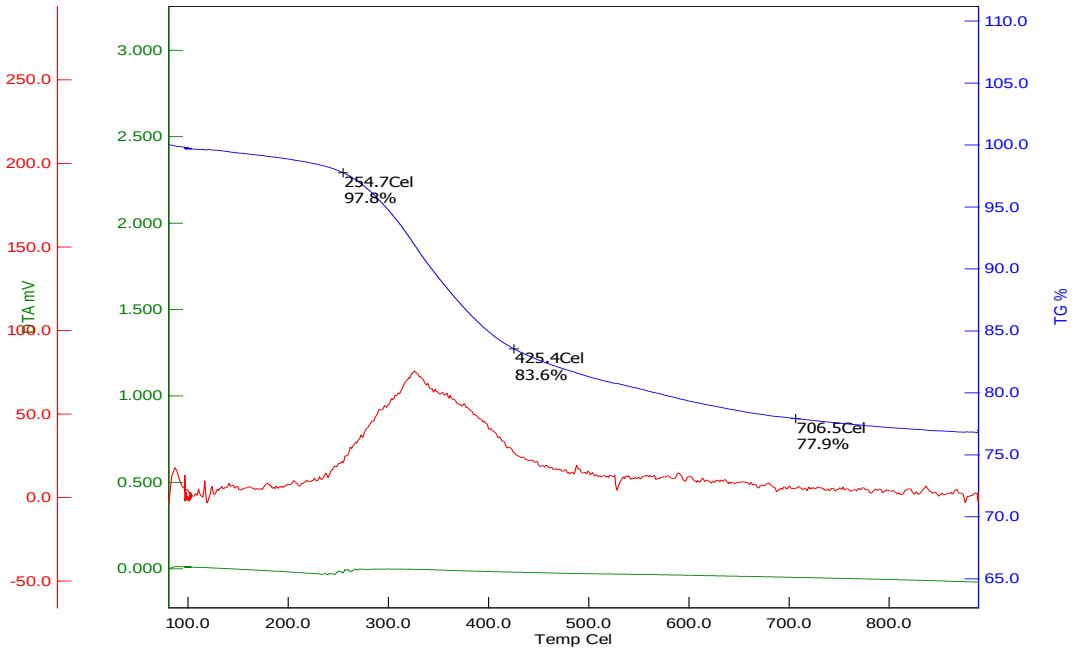


Şekil 4.5: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Sr_{0,06}Ca_{0,21}Ce_{0,73}O_{1,73}$ 'a ait TG/DTA grafiği.

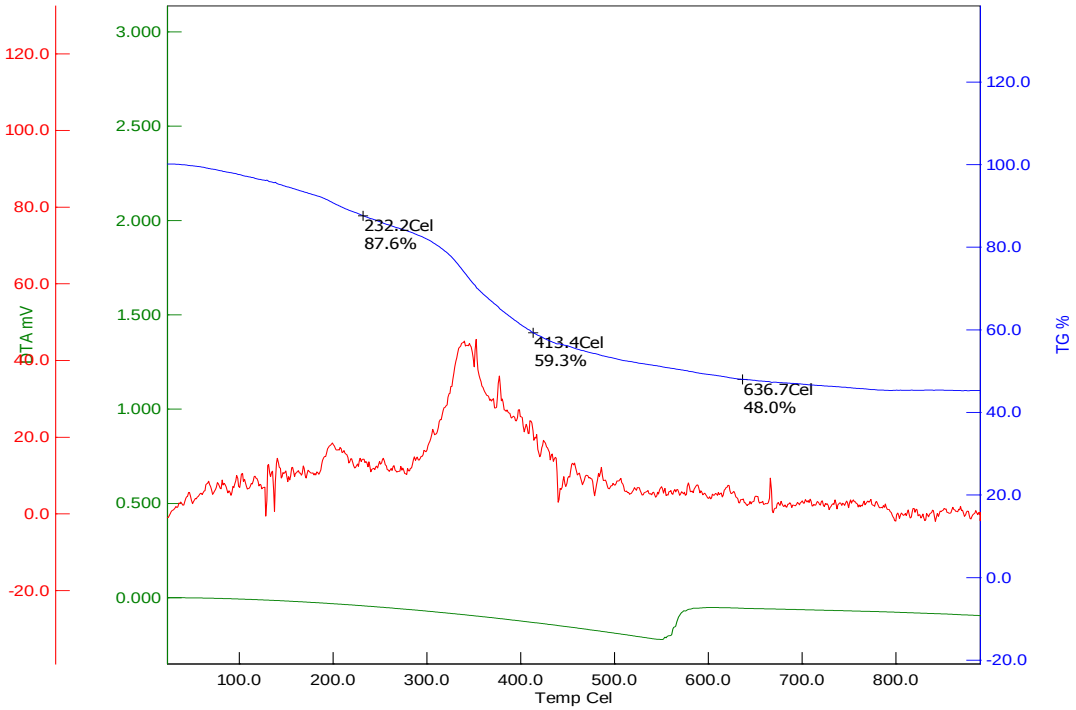


Şekil 4.6: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ 'a ait TG/DTA grafiği.

4.1.1.3. Üçlü Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerin TG-DTA Analizleri



Şekil 4.7: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Ca_{0,20}Sr_{0,06}Mg_{0,12}Ce_{0,62}O_{1,62}$'a ait TG/DTA grafiği.



Şekil 4.8: Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle hazırlanan $Ca_{0,21}Sr_{0,02}Mg_{0,12}Ce_{0,65}O_{1,65}$'a ait TG/DTA grafiği.

Sitrat-nitrat yakma yöntemiyle farklı oran ve katkı maddeleri ile tekli, ikili ve üçlü hazırlanan malzemelerin TG/DTA grafiklerinde 800°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli kütle

kayıpları olmadığı açıkça görülmektedir. Bu nedenle tüm malzemeler 800°C sıcaklıkta 4 saat kalsine edilmişlerdir.

4.1.2. EDS SONUÇLARI

Hazırlanan elektrolit malzemelerin gerçek kompozisyonlarını belirlemek için EDS analizi yapılmış olup analize ait sonuçlar Tablo 4.1-4.3'te gösterilmiştir.

Tablo 4.1: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait EDS sonuçları.

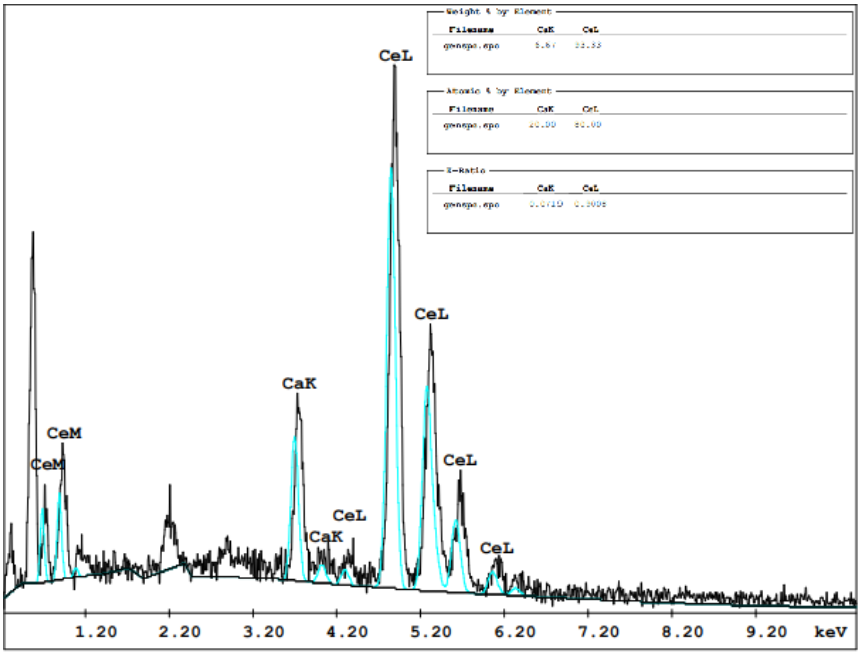
Malzeme	Teorik Kompozisyon	Gerçek Kompozisyon
Kalsiyum katkılı serya	$Ca_{0,16}Ce_{0,84}O_{1,92}$	$Ca_{0,15}Ce_{0,85}O_{1,925}$
	$Ca_{0,2}Ce_{0,80}O_{1,90}$	$Ca_{0,20}Ce_{0,80}O_{1,90}$
	$Ca_{0,22}Ce_{0,78}O_{1,89}$	$Ca_{0,21}Ce_{0,79}O_{1,895}$
	$Ca_{0,24}Ce_{0,76}O_{1,88}$	$Ca_{0,23}Ce_{0,77}O_{1,885}$

Tablo 4.2: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait EDS sonuçları.

Malzeme	Teorik Kompozisyon	Gerçek Kompozisyon
Stronsiyum katkılı serya	$Sr_{0,06}Ce_{0,94}O_{1,97}$	$Sr_{0,059}Ce_{0,941}O_{1,9705}$
	$Sr_{0,08}Ce_{0,92}O_{1,96}$	$Sr_{0,096}Ce_{0,904}O_{1,952}$
	$Sr_{0,10}Ce_{0,90}O_{1,95}$	$Sr_{0,099}Ce_{0,901}O_{1,9505}$
	$Sr_{0,12}Ce_{0,88}O_{1,94}$	$Sr_{0,095}Ce_{0,905}O_{1,951}$

Tablo 4.3: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait EDS sonuçları.

Malzeme	Teorik Kompozisyon	Gerçek Kompozisyon
Magnezyum katkılı serya	$Mg_{0,07}Ce_{0,93}O_{1,965}$	$Mg_{0,15}Ce_{0,85}O_{1,925}$
	$Mg_{0,09}Ce_{0,91}O_{1,955}$	$Mg_{0,244}Ce_{0,756}O_{1,878}$
	$Mg_{0,11}Ce_{0,89}O_{1,945}$	$Mg_{0,137}Ce_{0,863}O_{1,9315}$
	$Mg_{0,13}Ce_{0,87}O_{1,935}$	$Mg_{0,138}Ce_{0,862}O_{1,931}$

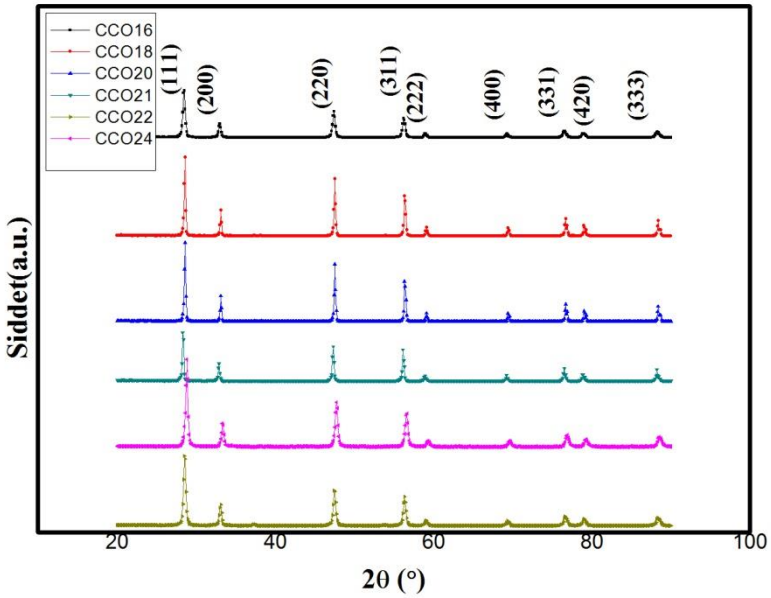


Şekil 4.9: CCO20 örneğine ait EDS spektrumu grafiği.

4.1.3. X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları

Sentezlenen malzemelerin faz yapısını incelemek ve kafes parametresini, kristalin boyutunu hesaplamak için XRD analizi yapılmıştır.

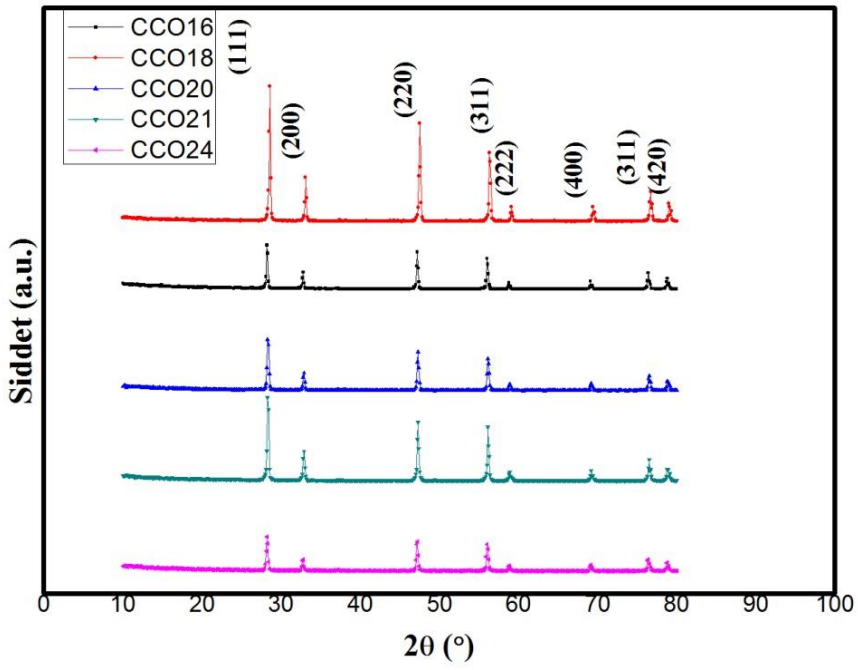
4.1.3.1. Tek Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerin XRD Analizleri



Şekil 4.10: Kalsinasyon sonrası $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerine ait XRD örneği.

$Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ (x=0,16;0,18;0,20;0,21;0,24) malzemelerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafikleri Şekil 4.10'daki gibidir. Çalışma %16 mol oranınındaki Ca'nın seryaya katkılanmasıyla başlamış olup yapıda ikinci faz görünmeyene kadar artan mol oranlarında katkılı serya malzemeleri hazırlanmıştır. XRD analizleri incelendiğinde %21 Ca katkılı serya numunesinde ikinci fazın gözlenmediği tespit edilmiştir. %21 Ca katkılı malzeme, kalsinasyon işlemi sonrası kübik florit yapılı CeO_2 tek fazındadır (JCPDS Card No:34-394), başka bir faza ait herhangi bir pik olmayıp dopant tamamen CeO_2 kafesine yerleşmiştir. Aynı malzemelerin sinter sonrası XRD grafikleri Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametreleri ise Tablo 4.4'te verilmiştir.

Optimum çözünürlük limiti %21 Ca baz alınarak deney çalışmaları bu mol oranı üzerinden devam edilmiştir.

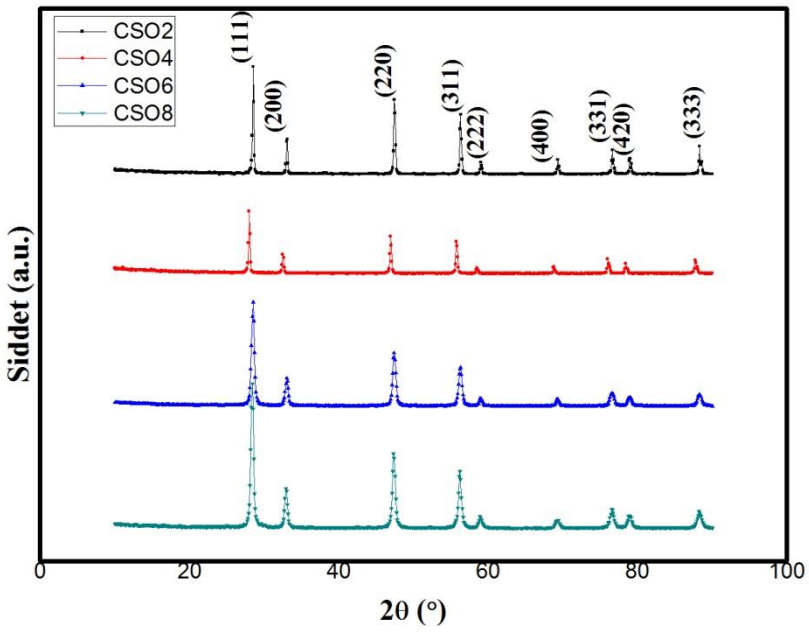


Şekil 4.11: Sinter sonrası $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerine ait XRD örneği.

Tablo 4.4: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametresi değerleri.

Malzeme	Kristalit boyut(nm)	Kafes parametresi (A˚)
CCO16	40,56	5,390
CCO18	41,38	5,398
CCO20	33,44	5,420
CCO21	38,39	5,405
CCO24	35,37	5,405

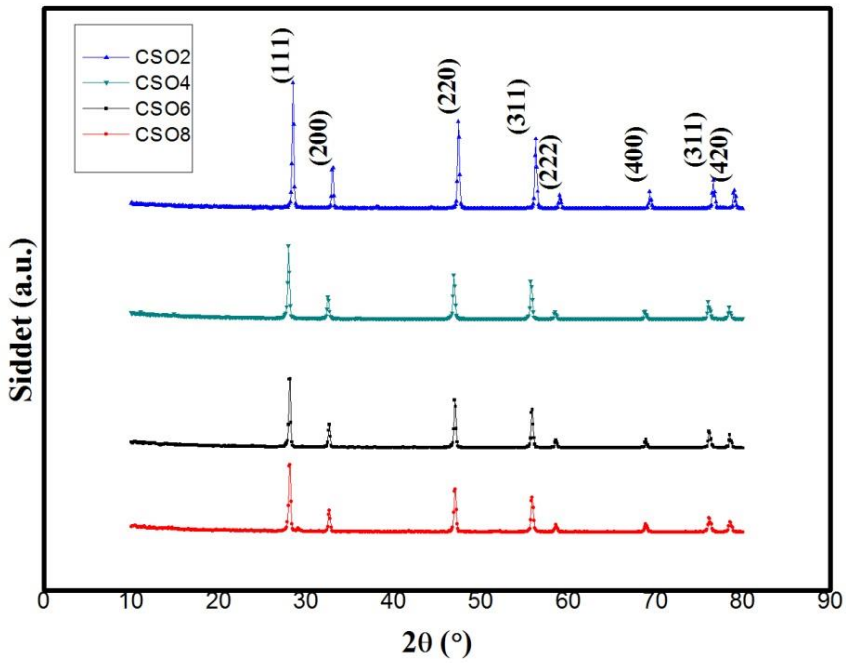
Sinterleme işlemi sırasında bir faz değişikliği olasılığı nedeniyle, sinterlemeden sonra kalsiyum katkılı serya numunelerinin XRD grafikleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Sinterlenmiş numunelerinin ortalama kristalit boyutları (D) 33-42 nm aralığındadır. Katkı maddelerinin serya kafesine dahil edilmesi ile XRD sonuçlarında küçük değişikliklere neden olan kafes parametresinin değişmesiyle sonuçlandığı bilinmektedir [68]. Ca^{2+} (1.12 A˚) 'nın iyonik yarıçapı Ce^{4+} (0.97 A˚) [69]' in iyonik yarıçapından daha büyük olduğundan, kalsiyum oksit CeO_2 matrisine difüze olduğunda kafes parametresinin genişlemesi gerekir. Beklenilen şekilde, sinterlenmiş malzemelerin kafes parametresi Tablo 4.4'te görüldüğü gibi yükselmiştir. Çözünürlük limiti olan %21 kalsiyum katkılı CCO21 numunesinden itibaren kafes parametresinin artmaması beklenirken bu sonuç elde edilmiştir. Kafes parametresindeki artış, Ca^{2+} 'nın Ce^{4+}'a dahil edilmesinin başarılı olduğunu da göstermiştir.



Şekil 4.12: Kalsinasyon sonrası $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerine ait XRD örneği.

$Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ (x=0,02;0,04;0,08) malzemelerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafikleri Şekil 4.12'deki gibidir. Sr katkılı seryum örneklerine ait XRD grafikleri incelendiğinde optimum çözünürlük limiti %6 olarak belirlenmiştir. %6 stronsiyum katkılı serya malzemesi, kalsinasyon işlemi sonrası kübik florit yapılı CeO_2 tek fazındadır (JCPDS Card No:34-394), başka bir faza ait herhangi bir pike rastlanmayıp dopant tamamen CeO_2 kafesine yerleşmiştir. Aynı malzemenin sinter sonrası XRD grafiği Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametreleri ise Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Optimum çözünürlük limiti %6 Sr baz alınarak deney çalışmaları bu mol oranı üzerinden devam edilmiştir.



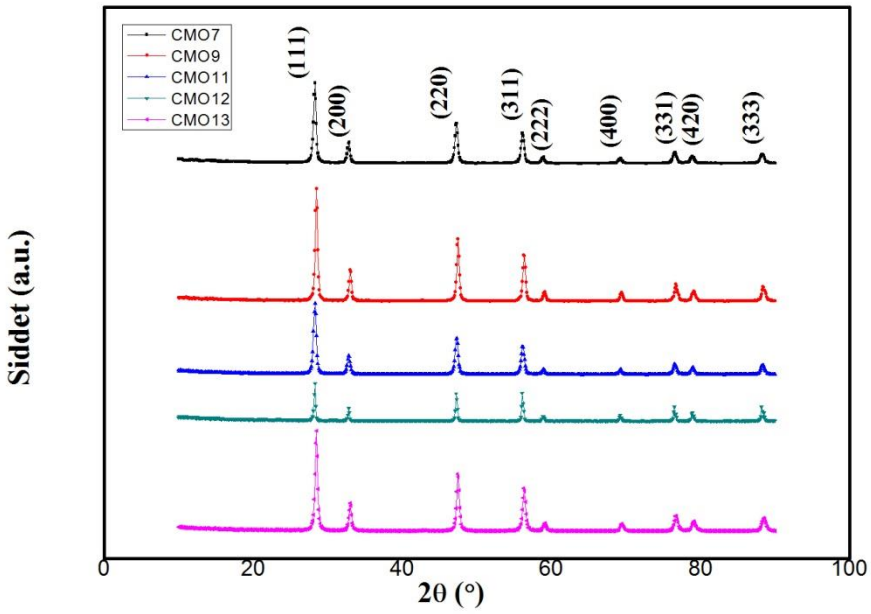
Şekil 4.13: Sinter sonrası $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerine ait XRD örneği.

Tablo 4.5: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametresi değerleri.

Malzeme	**Kristalit boyut(nm)**	**Kafes parametresi (A°)**
CSO2	40,78	5,409
CSO4	38,54	5,417
CSO6	33,83	5,421
CSO8	32,54	5,421

Sinterleme sonrası stronsiyum katkılı serya malzemelerinin XRD grafikleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Sinterlenmiş numunelerinin ortalama kristalit boyutları (D) 32-41 nm aralığındadır. Sr^{2+} (1.26 A°) 'nın iyonik yarıçapı Ce^{4+} (0.97 A°) [70]' in iyonik yarıçapından daha büyük olduğundan, stronsiyum oksit CeO_2 matrisine difüze olduğunda kafes parametresinin genişlemesi gerekir. Kafes parametresi, SrO içeriğinin mol olarak %2'e ve ardından %6'ya kadar çok hızlı bir şekilde artar ve çözünürlük limiti üzerinde artma

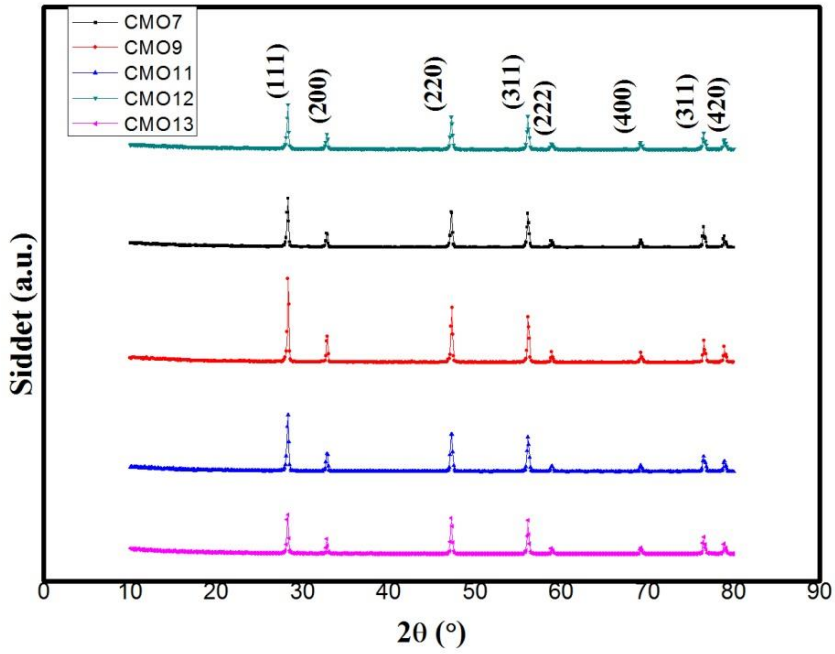
gözlenmemiştir. Kafes parametresindeki artış, Sr^{2+} 'nin Ce^{4+}'a dahil edilmesinin başarılı olduğunu da göstermiştir [71].



Şekil 4.14: Kalsinasyon sonrası $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerine ait XRD örneği.

$Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ (x= 0,07;0,09;0,11;0,13) malzemelerinin artan mol oranları ile hazırlanan katkılı serya numunelerinin kalsinasyon sonrası XRD grafikleri incelendiğinde optimum çözünürlük limiti %12 Mg olarak belirlenmiştir. %12 Mg katkılı malzeme, kalsinasyon işlemi sonrası kübik florit yapılı CeO_2 tek fazındadır (JCPDS Card No:34-394), başka bir faza ait herhangi bir pik olmayıp dopant tamamen CeO_2 kafesine yerleşmiştir. Aynı malzemenin sinter sonrası XRD grafiği Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametreleri ise Tablo 4.6'da gösterilmiştir

Optimum çözünürlük limiti %12 Mg baz alınarak deney çalışmaları bu mol oranı üzerinden devam etmiştir.



Şekil 4.15: Sinter sonrası $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerine ait XRD örneği.

Tablo 4.6: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametresi değerleri.

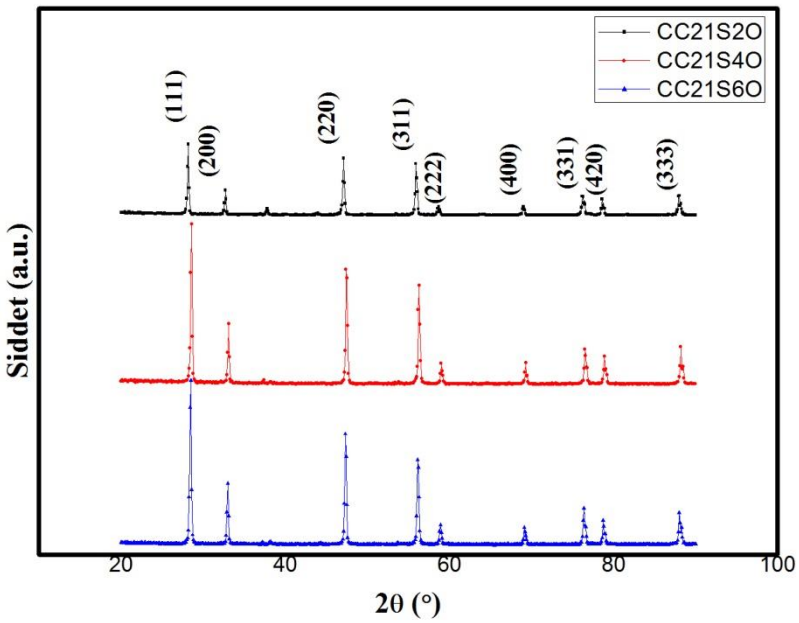
Malzeme	**Kristal boyut (nm)**	**Kafes parametresi (A˚)**
CMO7	37,22	5,402
CMO9	40,77	5,398
CMO11	34,24	5,398
CMO12	39,09	5,394
CMO13	36,27	5,390

Sinterleme sonrası magnezyum katkılı serya malzemelerinin XRD grafikleri Şekil 4.15'te verilmiştir. Sinterlenmiş numunelerinin ortalama kristalit boyutları (D) 34-41 nm aralığındadır. Mg^{2+} (0.72 A˚) 'nın iyonik yarıçapı Ce^{4+} (0.97 A˚) [72]' in iyonik yarıçapından

daha küçük olduğundan, magnezyum oksit CeO_2 matrisine difüze olduğunda kafes parametresinin artması beklenmez. % 7-%12 aralığında MgO içeriğine sahip olan seryum oksit elektrolitlerin kafes parametresinde azalma gözlenmiştir.

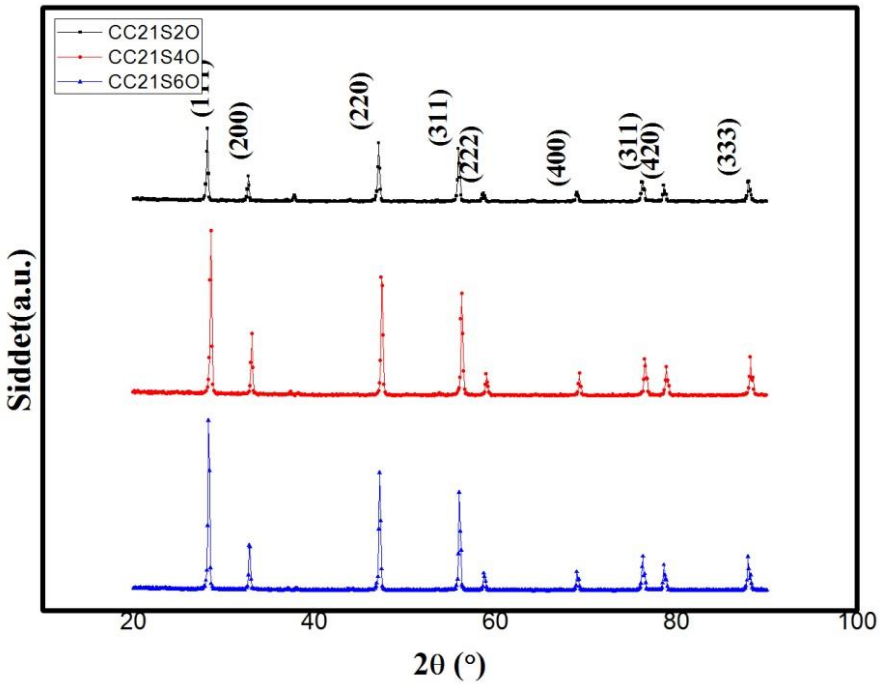
4.1.3.2. İkili Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerin XRD Analizleri

İkili katkılı serya malzemelerinin sentezinde, tekli katkılamalara ait analizler sonucu tespit edilen optimum çözünürlük limitleri kullanılmıştır.



Şekil 4.16: Kalsinasyon sonrası $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ numunelerine ait XRD örneği.

Tek katkılı seryum oksit malzemelerine ait XRD analizleri sonucunda kalsiyum ve stronsiyum için belirlenen çözünürlük limitleri baz alınarak ikili katkılı malzemeler hazırlanmıştır. Sabit olan kalsiyum dopant konsantrasyonuna karşılık, stronsiyum dopant konsantrasyonu çözünürlük limitine kadar artırılarak katkılama yapılır. $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ (x=0,02; 0,04 ve 0,06) malzemelerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafikleri Şekil 4.16'daki gibidir. Kalsiyum ve stronsiyum katkılı serya malzemesi, kalsinasyon işlemi sonrası kübik florit yapılı CeO_2 tek fazındadır (JCPDS Card No:34-394), başka bir faza ait herhangi bir pike rastlanmayıp dopant tamamen CeO_2 kafesine yerleşmiştir. Aynı malzemenin sinter sonrası XRD grafiği Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametreleri ise Tablo 4.7'de gösterilmiştir.

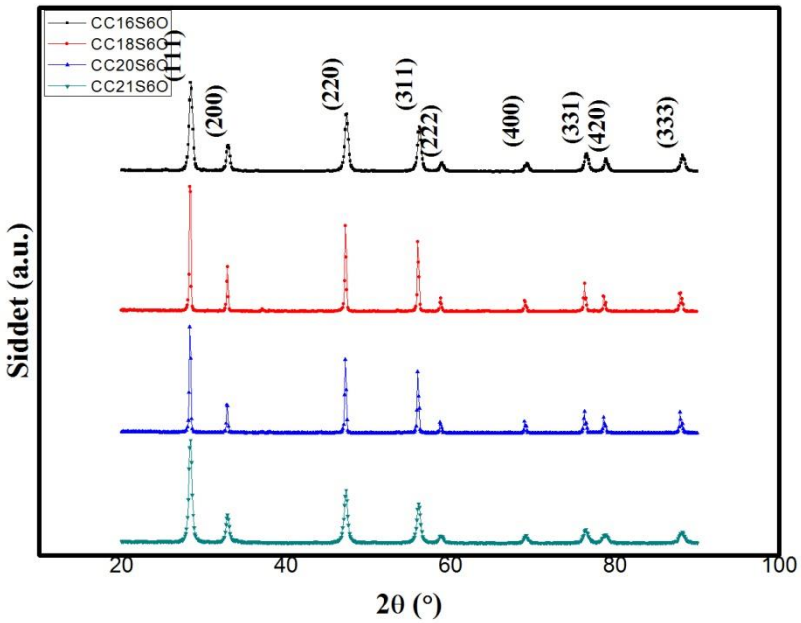


Şekil 4.17: Sinter sonrası $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ numunelerine ait XRD örneği.

Tablo 4.7: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ malzemelerine ait sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametresi değerleri.

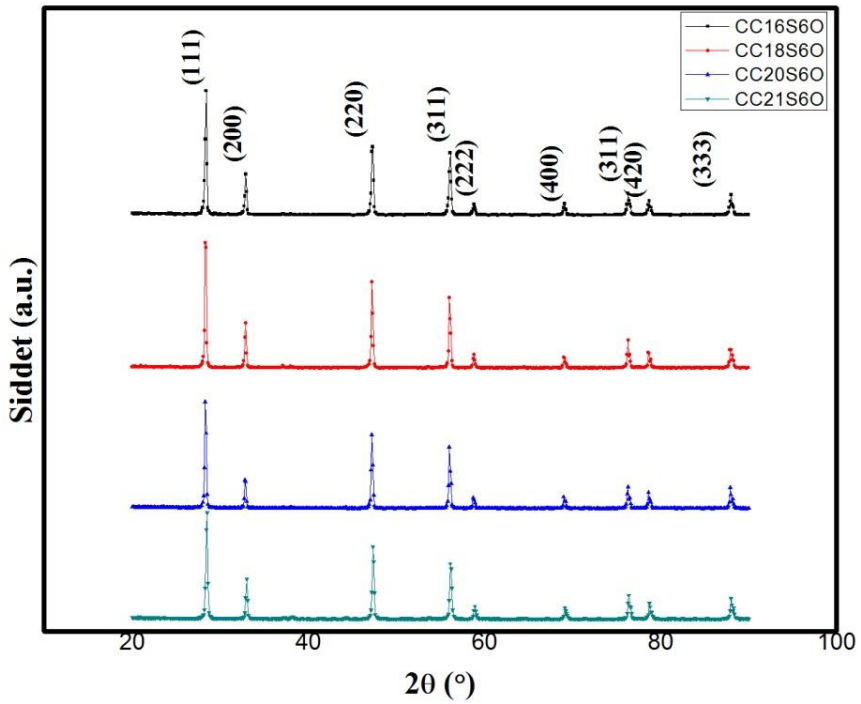
Malzeme	**Kristalit boyut(nm)**	**Kafes parametresi (A°)**
CC21S2O	41,75	5,405
CC21S4O	41,78	5,428
CC21S6O	36,91	5,432

Sinterleme sonrası kalsiyum ve stronsiyum katkılı ikili serya malzemelerinin XRD grafikleri Şekil 4.17'te gösterilmekte olup buna bağlı olarak hesaplanan kristalit boyut ve kafes parametreleri verilmiştir. Sinterlenmiş numunelerinin ortalama kristalit boyutları (D) 36-42 nm aralığındadır. Kafes parametresinin stronsiyum içeriği ile arttığı gözlenmiştir, çünkü Sr^{2+} (1.26 A°) iyon yarıçapı Ce^{4+} (0.97 A°) ve Ca^{2+} (1.12 A°) 'den daha büyüktür[73].



Şekil 4.18: Kalsinasyon sonrası $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ numunelerine ait XRD örneği.

Sabit olan stronsiyum dopant konsantrasyonuna karşılık, kalsiyum dopant konsantrasyonu çözünürlük limitine kadar artırılarak katkılama yapılmış ve ikili serya malzemeleri elde edilmiştir. $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ (x=0,16; 0,18 ve 0,20) malzemelerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafikleri Şekil 4.18'daki gibidir. Kalsiyum ve stronsiyum katkılı serya malzemesi, kalsinasyon işlemi sonrası kübik florit yapılı CeO_2 tek fazındadır (JCPDS Card No:34-394), başka bir faza ait herhangi bir pike rastlanmayıp dopant tamamen CeO_2 kafesine yerleşmiştir. Aynı malzemenin sinter sonrası XRD grafiği Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametreleri ise Tablo 4.8' de gösterilmiştir.

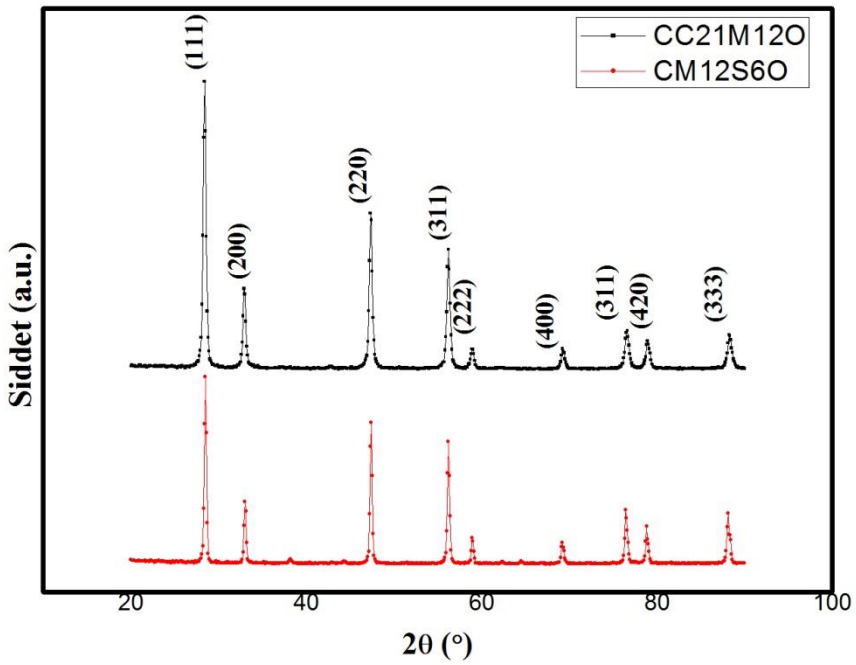


Şekil 4.19: Sinter sonrası $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ numunelerine ait XRD örneği.

Tablo 4.8: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ malzemelerine ait sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametresi değerleri.

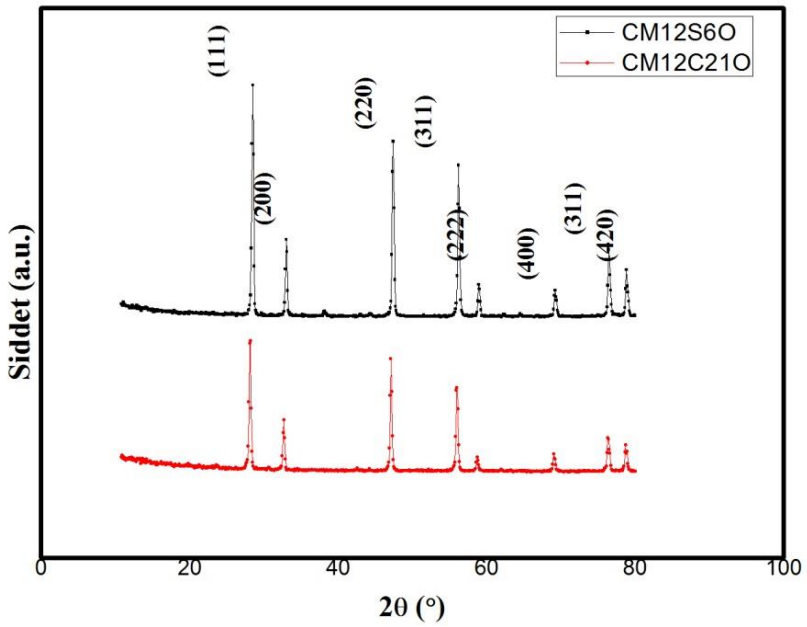
Malzeme	**Kristalit boyut(nm)**	**Kafes parametresi (A˚)**
CC16S6O	39,46	5,428
CC18S6O	37,38	5,425
CC20S6O	40,96	5,425

Sinterleme sonrası kalsiyum ve stronsiyum katkılı ikili serya malzemelerinin XRD grafikleri Şekil 4.19'da gösterilmekte olup buna bağlı olarak hesaplanan kristalit boyut ve kafes parametreleri verilmiştir. Sinterlenmiş numunelerinin ortalama kristalit boyutları (D) 37-41 nm aralığındadır. Kafes parametresi sabit olan stronsiyum içeriğine karşılık artan kalsiyum içeriği ile azaldığı gözlenmiştir, çünkü Sr^{2+} (1.26Å) iyon yarıçapı Ca^{2+} (1.12Å) 'den daha büyüktür [73].



Şekil 4.20: Kalsinasyon sonrası $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Ce_{0,67}O_{1,67}$ ve $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ numunelerine ait XRD örneği.

Sabit olan magnezyum dopant konsantrasyonuna karşılık, optimum çözünürlük limitine ait konsantrasyonlarda kalsiyum ve stronsiyum katkılaması yapılmış ve ikili serya malzemeleri elde edilmiştir $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Ce_{0,67}O_{1,67}$ ve $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ malzemelerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafikleri Şekil 4.20'deki gibidir. Kalsiyum ve stronsiyum katkılı serya malzemesi, kalsinasyon işlemi sonrası kübik florit yapılı CeO_2 tek fazındadır (JCPDS Card No:34-394), başka bir faza ait herhangi bir pike rastlanmayıp dopant tamamen CeO_2 kafesine yerleşmiştir. Aynı malzemenin sinter sonrası XRD grafiği Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametreleri ise Tablo 4.9' da gösterilmiştir.



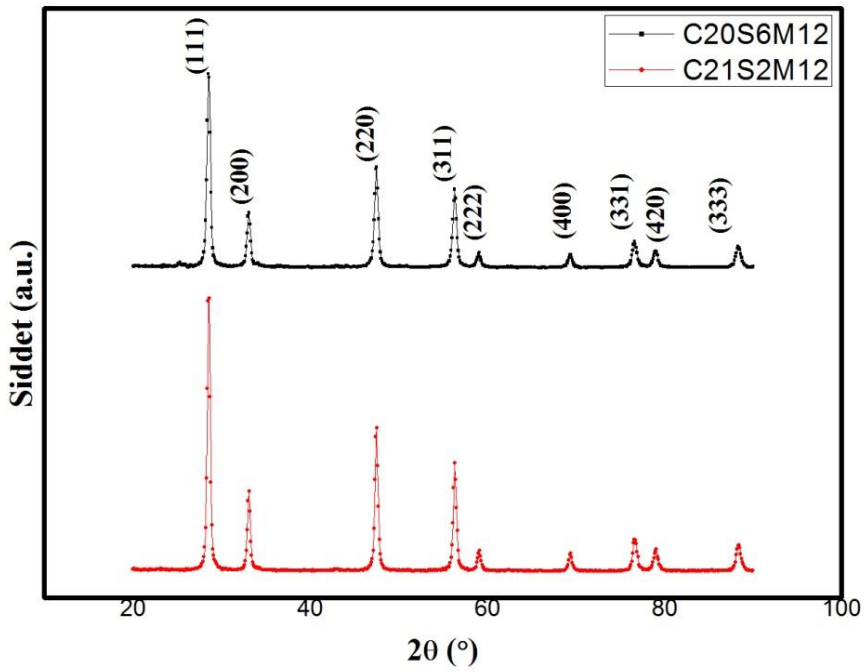
Şekil 4.21: Sinter sonrası $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Ce_{0,67}O_{1,67}$ ve $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ numunelerine ait XRD örneği.

Tablo 4.9: $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Ce_{0,67}O_{1,67}$ ve $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ malzemelerine ait sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametresi değerleri.

Malzeme	**Kristalit boyut(nm)**	**Kafes parametresi (A˚)**
CM12S6O	31,60	5,428
CM12C21O	28,62	5,387

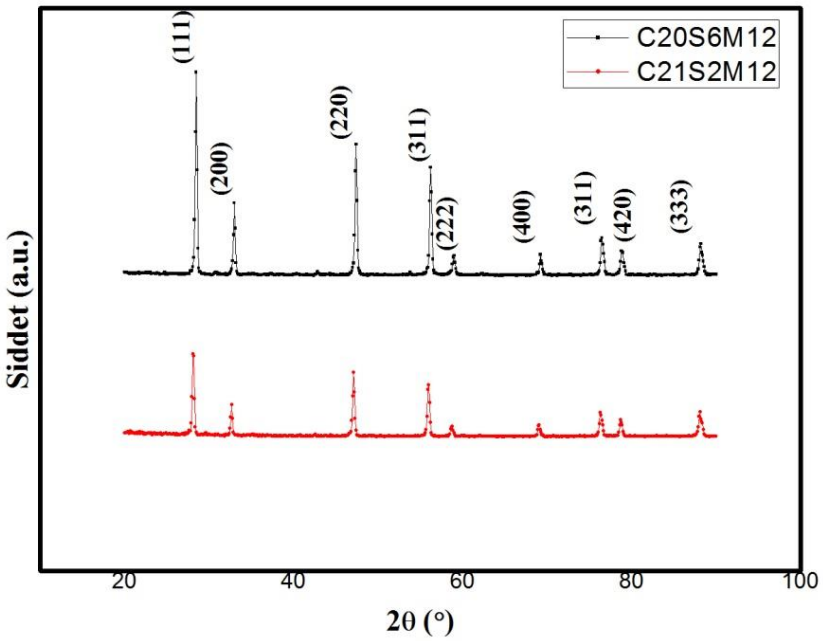
Magnezyum dopant konsantrasyonu sabit tutulup optimum çözünürlük limitinde stronsiyum ve kalsiyum katkılamaları yapılarak sırasıyla $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Ce_{0,67}O_{1,67}$ ve $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ ikili serya malzemelerinin sinterleme sonrası XRD grafikleri Şekil 4.21'de gösterilmekte olup buna bağlı olarak hesaplanan kristalit boyut ve kafes parametreleri verilmiştir. Sinterlenmiş numunelerinin ortalama kristalit boyutları (D) 28-32 nm aralığındadır. Kafes parametreleri mukayese edildiğinde stronsiyum katkılı malzemenin kalsiyum katkılı malzemeye oranla kafes parametresinin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise Sr^{2+} (1.26 A˚) iyon yarıçapının Ce^{4+} (0.97 A˚) ve Ca^{2+} (1.12 A˚) ve Mg^{2+} (0.72 A˚) 'den daha büyük olmasıdır[72-73].

4.1.3.3. Üçlü Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerin XRD Analizleri



Şekil 4.22: Kalsinasyon sonrası $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ numunelerine ait XRD örneği.

Optimum çözünürlük limiti ile en iyi iletkenlik değerine sahip olan ikili katkılı malzemeler baz alınarak magnezyum, kalsiyum ve stronsiyum dopantları ile katkılama yapılarak ve üçlü serya malzemeleri elde edilmiştir. $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ malzemelerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafikleri Şekil 4.22'deki gibidir. Kalsiyum, magnezyum ve stronsiyum katkılı serya malzemesi, kalsinasyon işlemi sonrası kübik florit yapılı CeO_2 tek fazındadır (JCPDS Card No:34-394), başka bir faza ait herhangi bir pike rastlanmayıp dopant tamamen CeO_2 kafesine yerleşmiştir. Aynı malzemenin sinter sonrası XRD grafiği Şekil 4.23'te gösterilmiştir. Sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametreleri ise Tablo 4.10' da gösterilmiştir.



Şekil 4.23: Sinter sonrası $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ numunelerine ait XRD örneği.

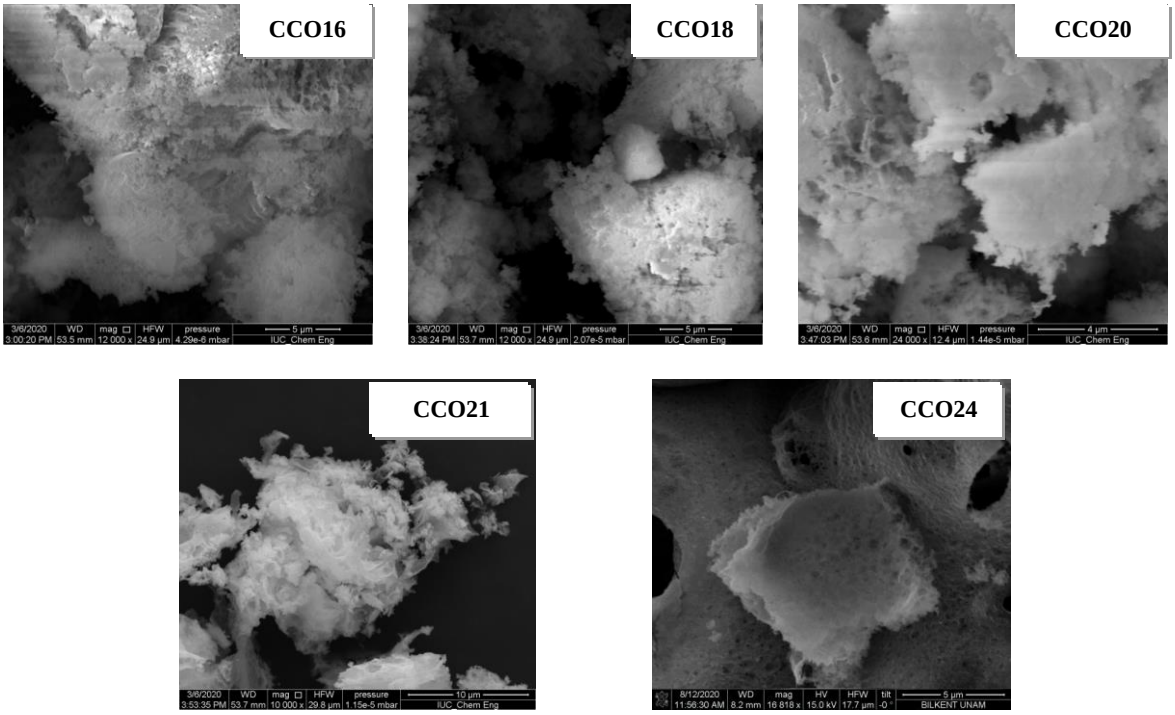
Tablo 4.10: $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}$ $Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ malzemelerine ait sinter sonrası kristalit boyut ve kafes parametresi değerleri.

Malzeme	**Kristalit boyut(nm)**	**Kafes parametresi (A°)**
C20M12S6O	35,83	5,425
C21M12S2O	31,00	5,394

Magnezyum, stronsiyum ve kalsiyum katkılamaları yapılarak elde edilen $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ üçlü serya malzemelerinin sinterleme sonrası XRD grafikleri Şekil 4.23'te gösterilmekte olup buna bağlı olarak hesaplanan kristalit boyut ve kafes parametreleri verilmiştir. Sinterlenmiş numunelerinin ortalama kristalit boyutları (D) 31-36 nm aralığındadır. Kafes parametreleri mukayese edildiğinde %6 mol içeriğine sahip stronsiyum katkılı malzemenin %2 mol stronsiyum içeriğine sahip malzemeye oranla kafes parametresi daha fazladır. Bunun sebebi ise Sr^{2+} (1.26 A°) iyon yarıçapının Ce^{4+} (0.97A°), Ca^{2+} (1.12 A°) ve Mg^{2+} (0.72 A°) 'den daha büyük olmasıdır[72,73].

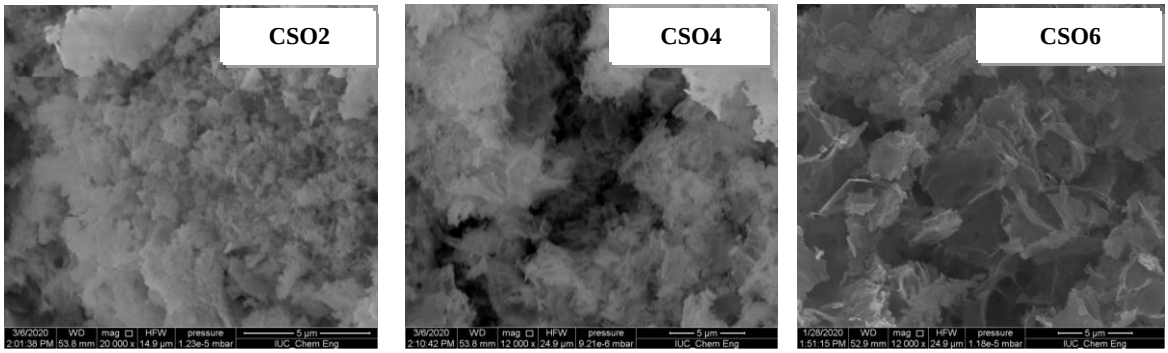
4.1.4. Toz Numunelerin SEM Analizi Sonuçları

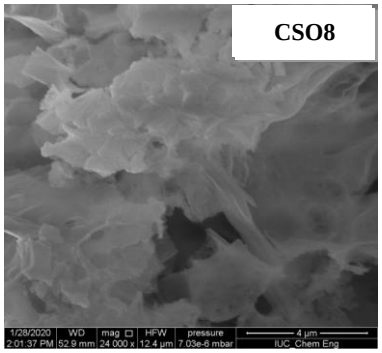
4.1.4.1. Kalsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri



Şekil 4.24: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ tozlarına ait kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri.

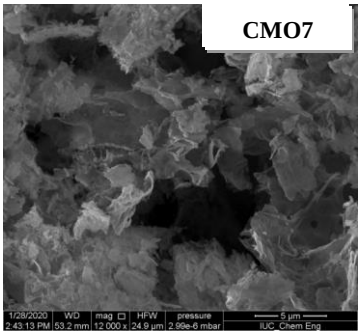
4.1.4.2. Stronsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri

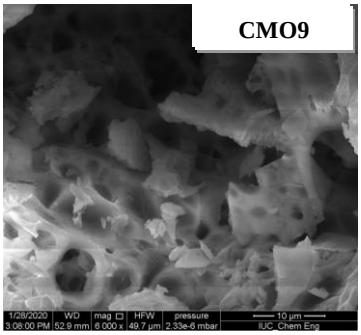


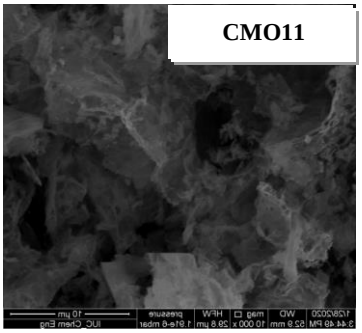


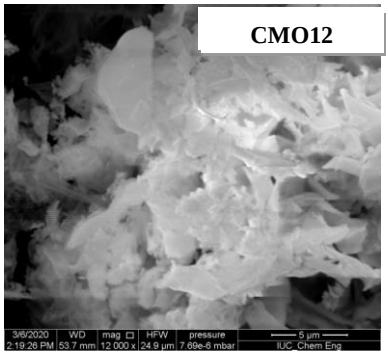
Şekil 4.25: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ tozlarına ait kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri.

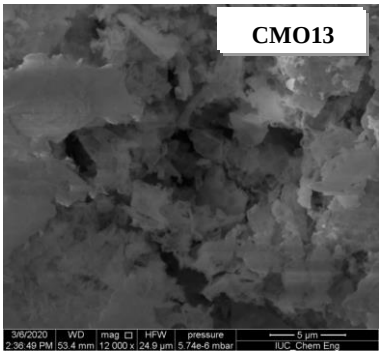
4.1.4.3. Magnezyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri





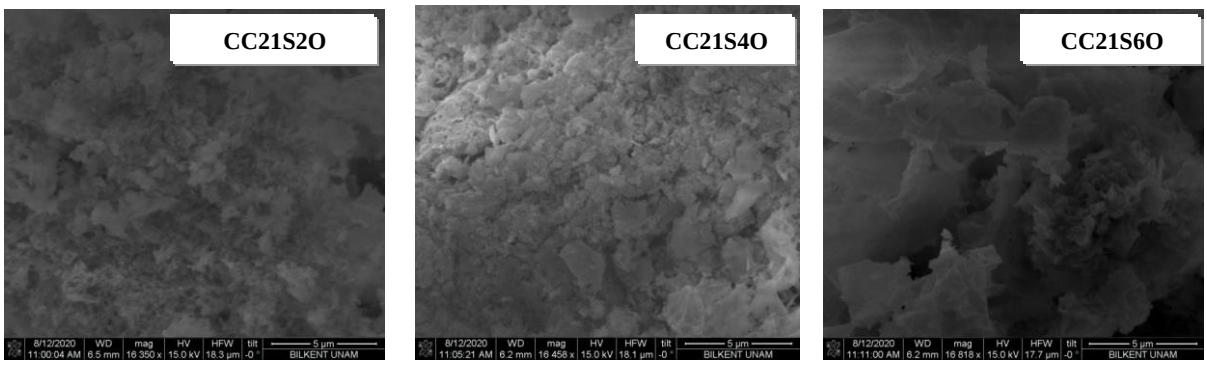




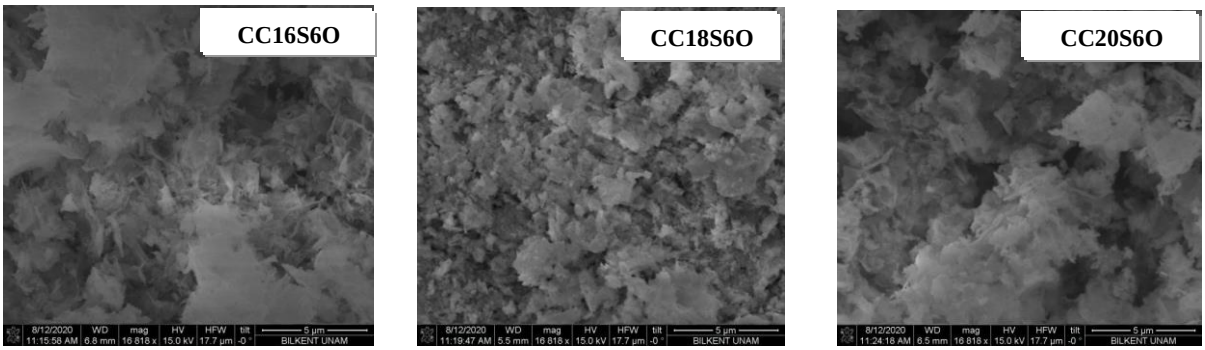


Şekil 4.26: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ tozlarına ait kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri.

4.1.4.4.Kalsiyum ve Stronsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri

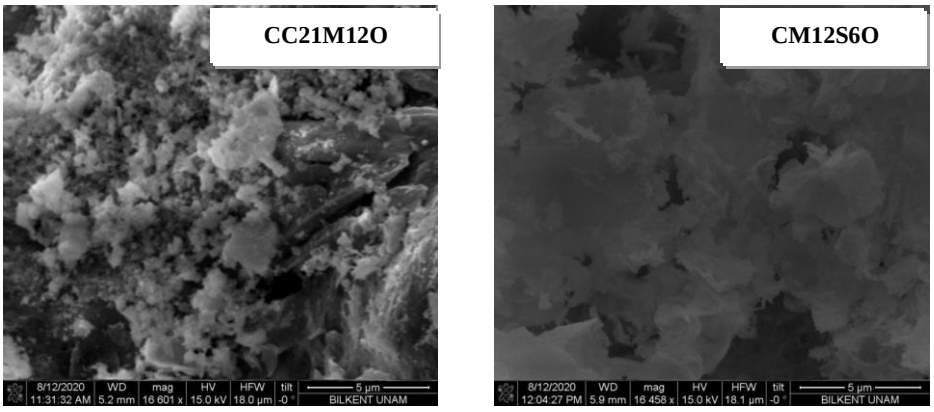


Şekil 4.27: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ tozlarına ait kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri.



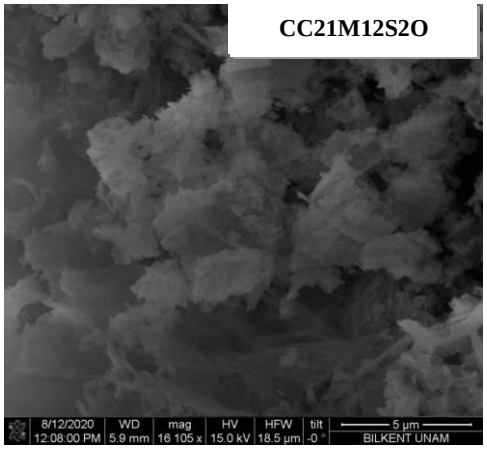
Şekil 4.28: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ tozlarına ait kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri.

4.1.4.5.Kalsiyum-Magnezyum ve Magnezyum-Stronsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri



Şekil 4.29: $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Ce_{0,67}O_{1,67}$ ve $Sr_{0,06}Mg_{0,12}Ce_{0,82}O_{1,82}$ tozlarına ait kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri.

4.1.4.6.Stronsiyum, Magnezyum ve Kalsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri



Şekil 4.30: $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ tozlarına ait kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri.

4.2. PELLET NUMUNELERİN KARAKTERİZASYONU

4.2.1. Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

Tablo 4.11: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları.

Malzeme	Deneysel Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	Teorik yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	%
CCO16	6,2439	6,5669	95
CCO18	6,2233	6,4464	96,55
CCO20	6,173	6,2780	98,32
CCO21	5,7099	6,2850	90,85
CCO24	6,0948	6,1485	99,12

Tablo 4.12: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları.

Malzeme	Deneysel Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	Teorik yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	%
CSO2	6,8832	7,1732	95,9
CSO4	6,446	7,0909	90,9
CSO6	6,6917	7,0248	95,3
CSO8	6,3172	6,9743	90,5

Tablo 4.13: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları.

Malzeme	Deneysel Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	Teorik yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	%
CMO7	6,6193	6,8860	96,1
CMO9	6,5262	6,7965	96
CMO11	6,362	6,6917	95,1
CMO12	6,625	6,6541	99,5
CMO13	6,5064	6,6162	98,3

Tablo 4.14: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları.

Malzeme	Deneysel Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	Teorik yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	%
CC21S2O	5,7288	6,2341	91,8
CC21S4O	5,5787	6,1049	91,4
CC21S6O	5,9435	6,0413	98,4

Tablo 4.15: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları.

Malzeme	Deneysel Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	Teorik yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	%
CC16S6O	6,0277	6,2792	96
CC18S6O	5,982	6,1996	96,5
CC20S6O	5,9033	6,1097	96,6

Tablo 4.16: $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ ve $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları.

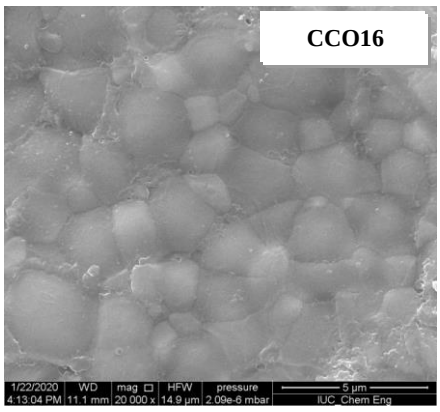
Malzeme	Deneysel Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	Teorik yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	%
CM12S6O	5,9266	6,3790	92,9
CM12C21O	5,592	5,7154	97,8

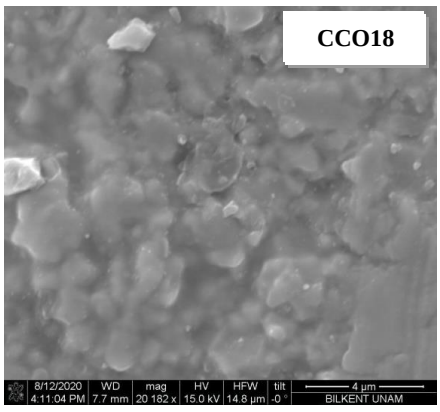
Tablo 4.17: $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ ve $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları.

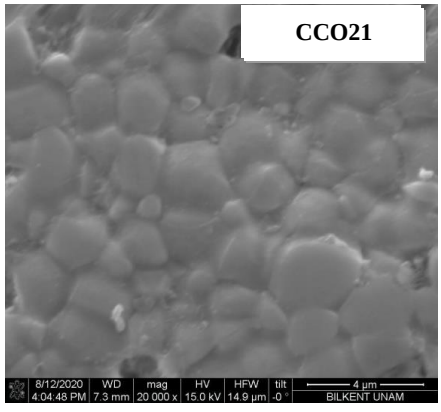
Malzeme	Deneysel Yoğunluk ($g\ cm^{-3}$)	Teorik yoğunluk ($g\ cm^{-3}$)	%
CC20M12S6O	5,2578	5,4901	95,76
CC21M12S2O	5,1719	5,6419	91,7

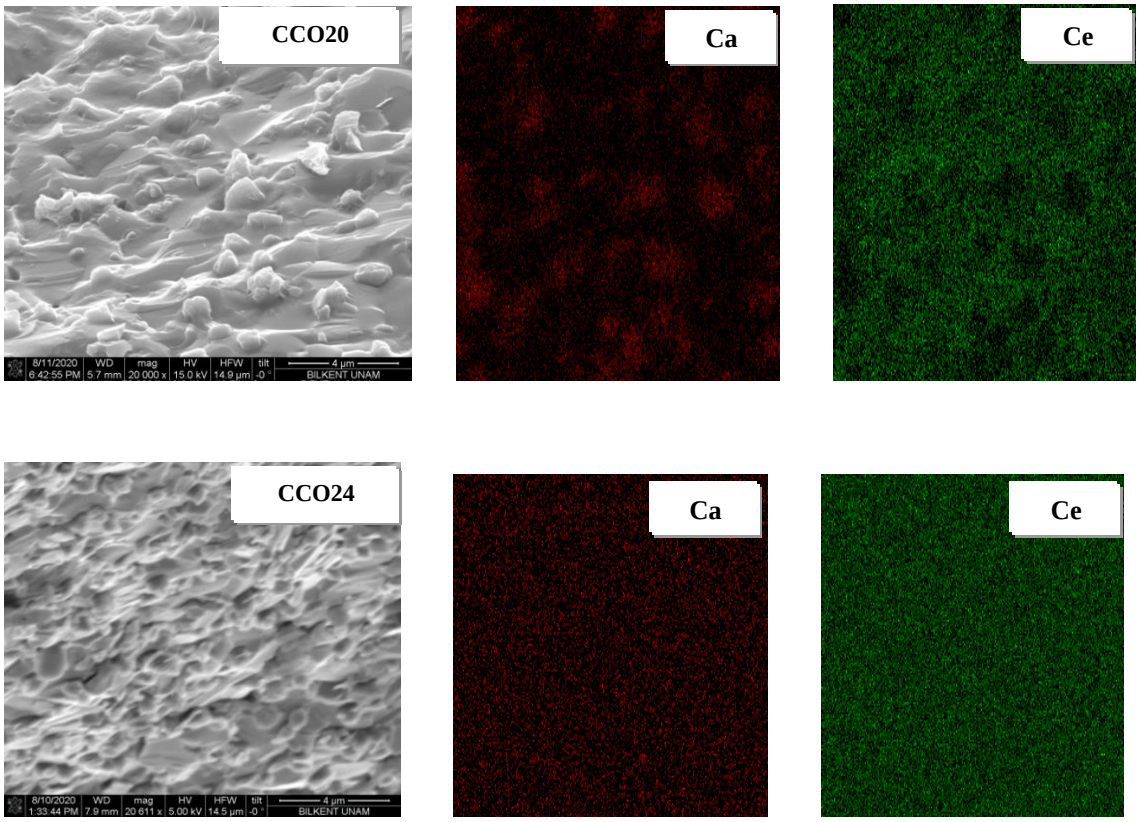
4.2.2. Pellet Numunelerin SEM ve EDX Analizi Sonuçları

4.2.2.1. Kalsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri



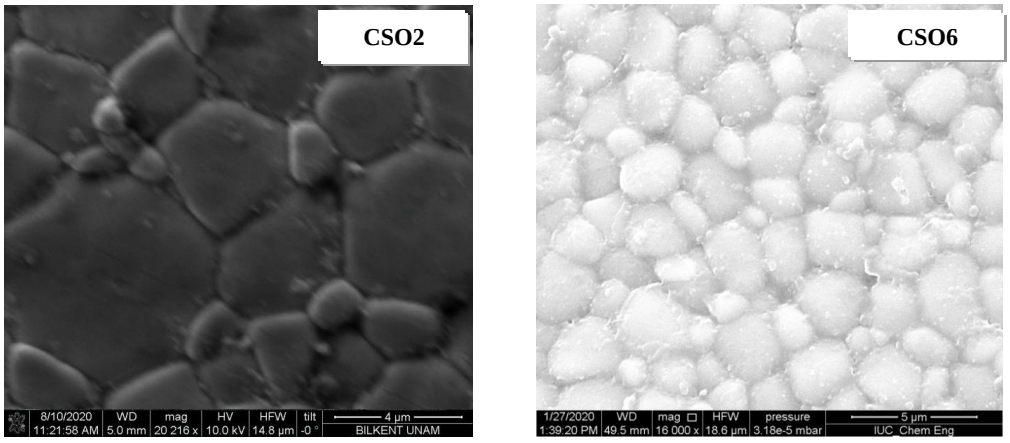


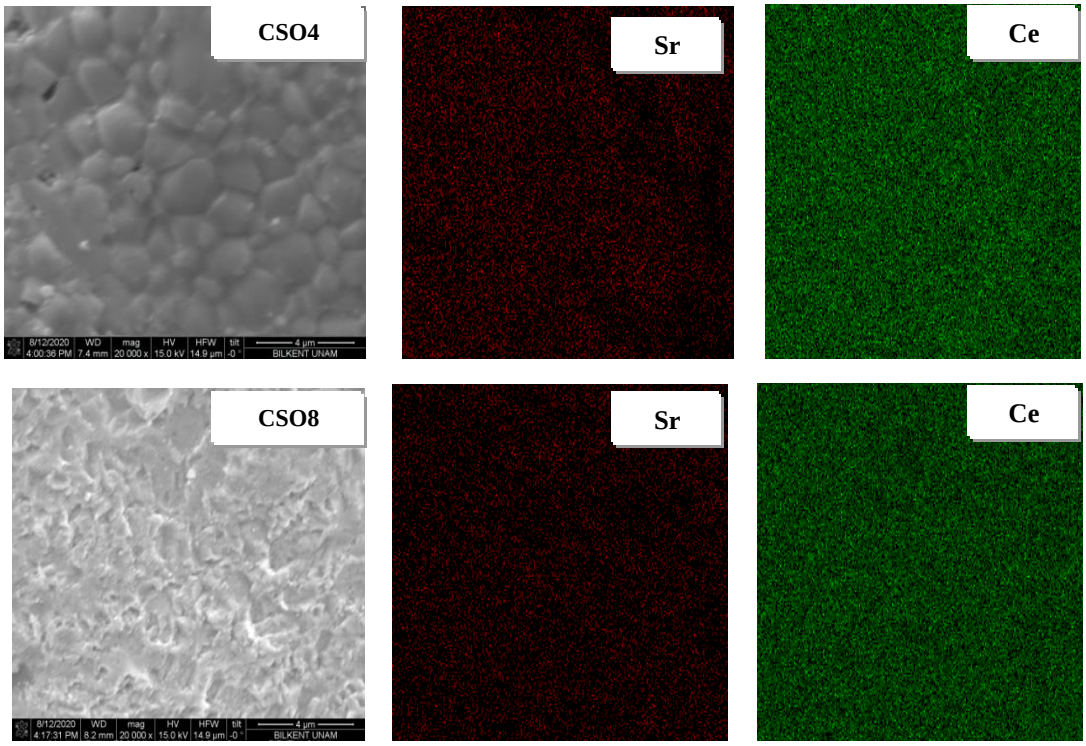




Şekil 4.31: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ pelletlerine ait sinter sonrası SEM VE EDX görüntüleri.

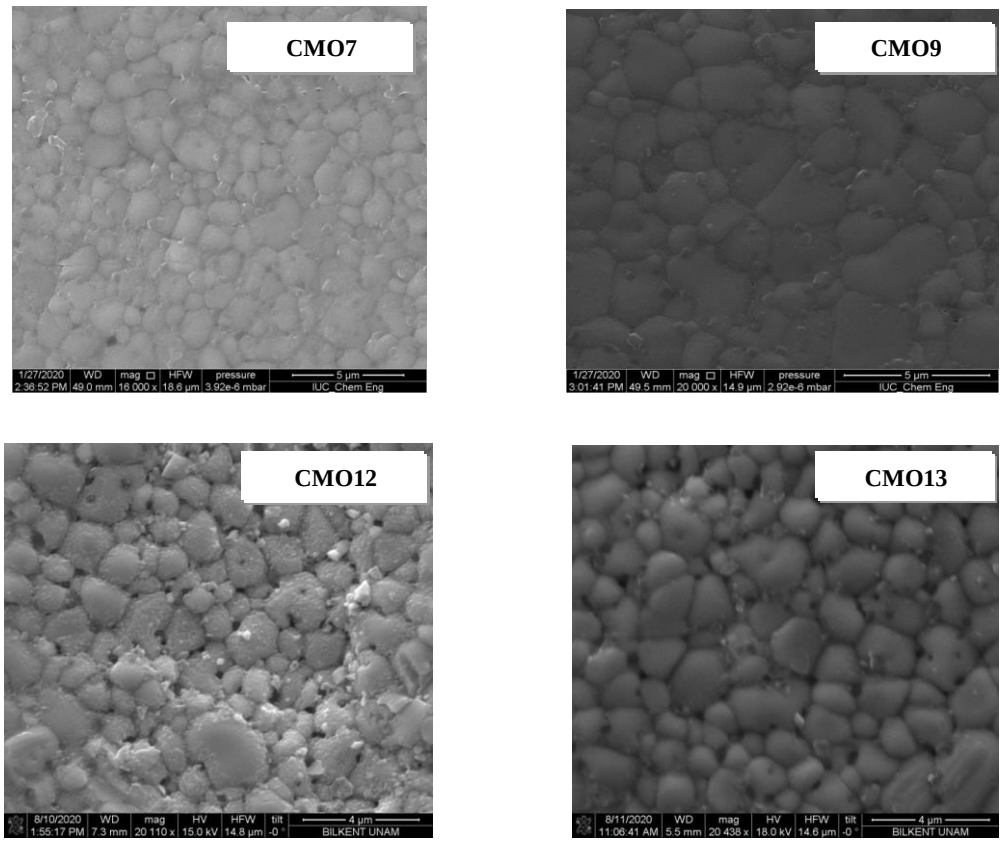
4.2.2.2. Stronsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri

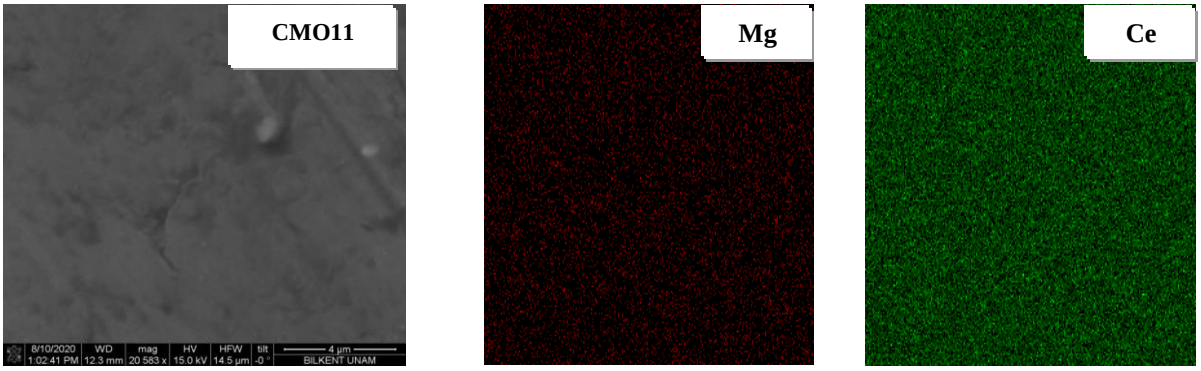




Şekil 4.32: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ pelletlerine ait sinter sonrası SEM ve EDX görüntüleri.

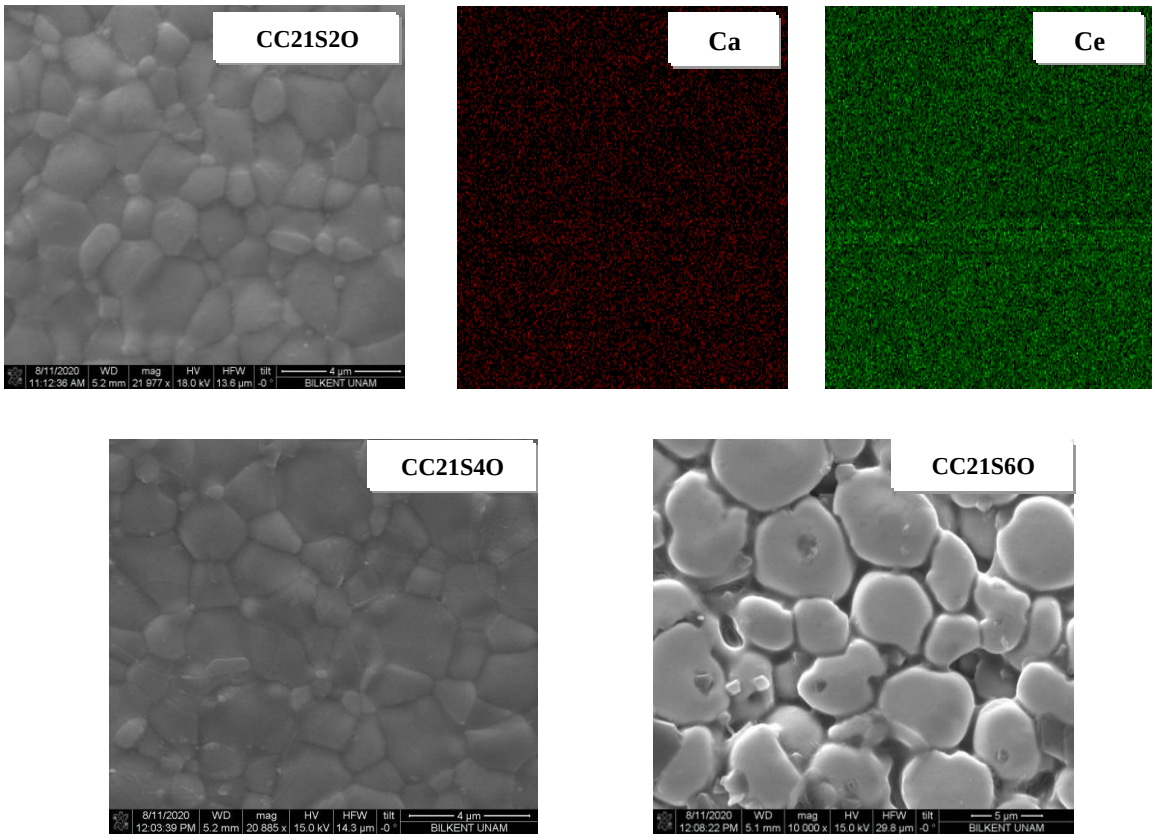
4.2.2.3. Magnezyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri



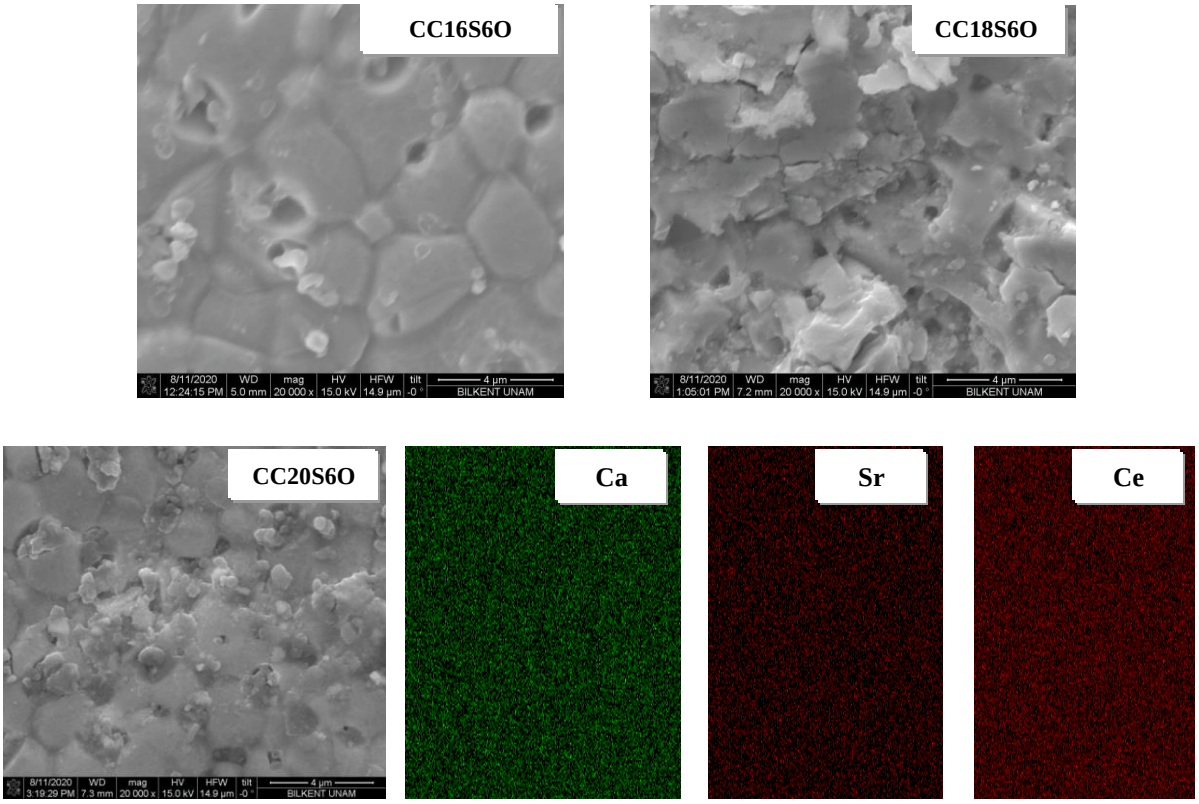


Şekil 4.33: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ pelletlerine ait sinter sonrası SEM ve EDX görüntüleri.

4.2.2.4. Kalsiyum ve Stronsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri

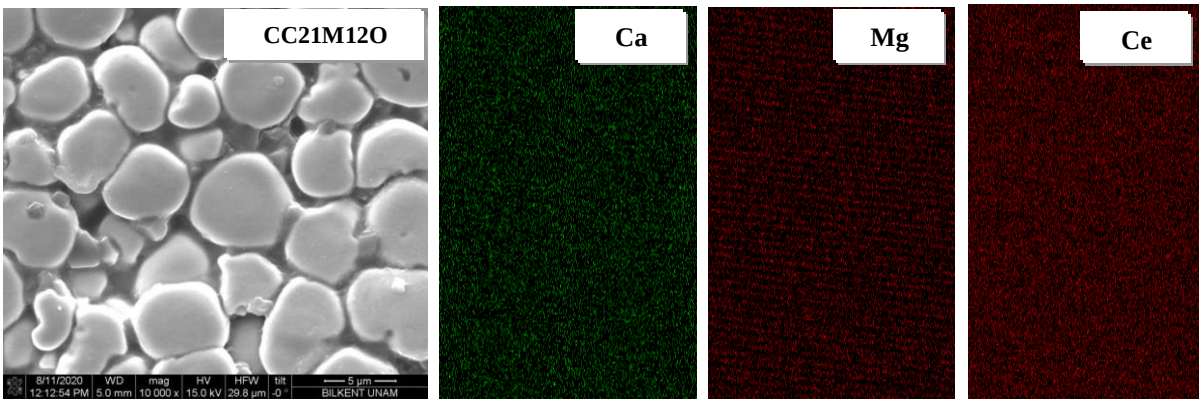


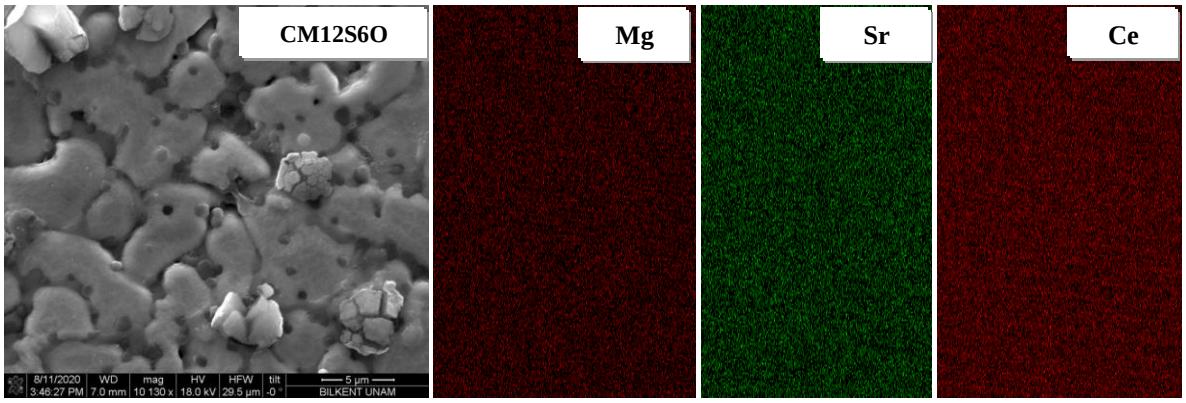
Şekil 4.34: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ pelletlerine ait sinter sonrası SEM ve EDX görüntüleri.



Şekil 4.35: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ pelletlerine ait sinter sonrası SEM ve EDX görüntüleri.

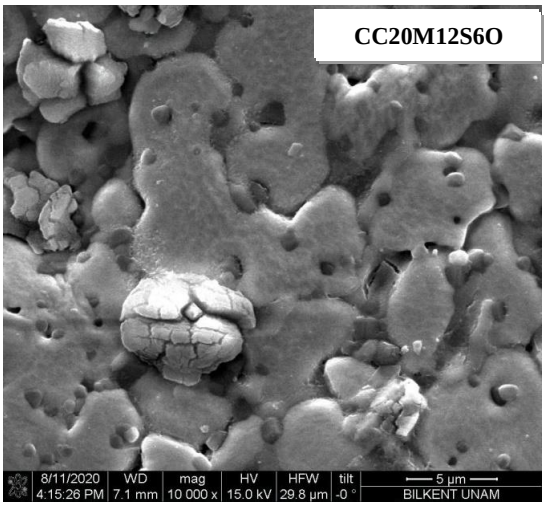
4.2.2.5. Kalsiyum-Magnezyum ve Magnezyım-Stronsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görünüleri

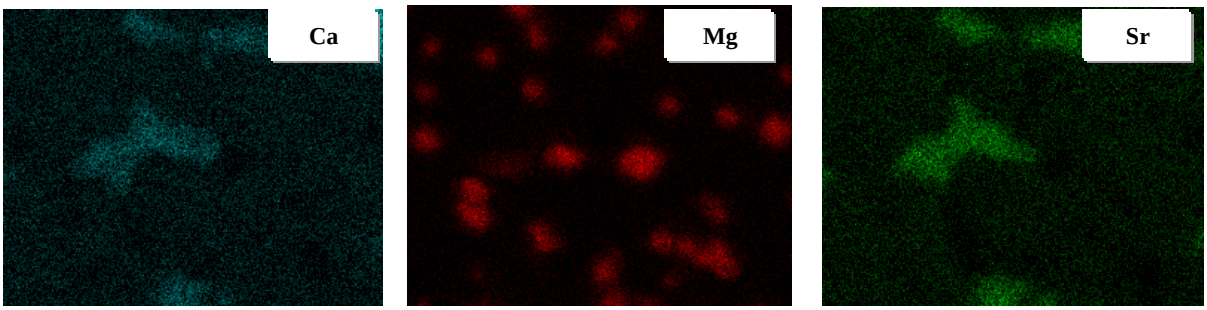


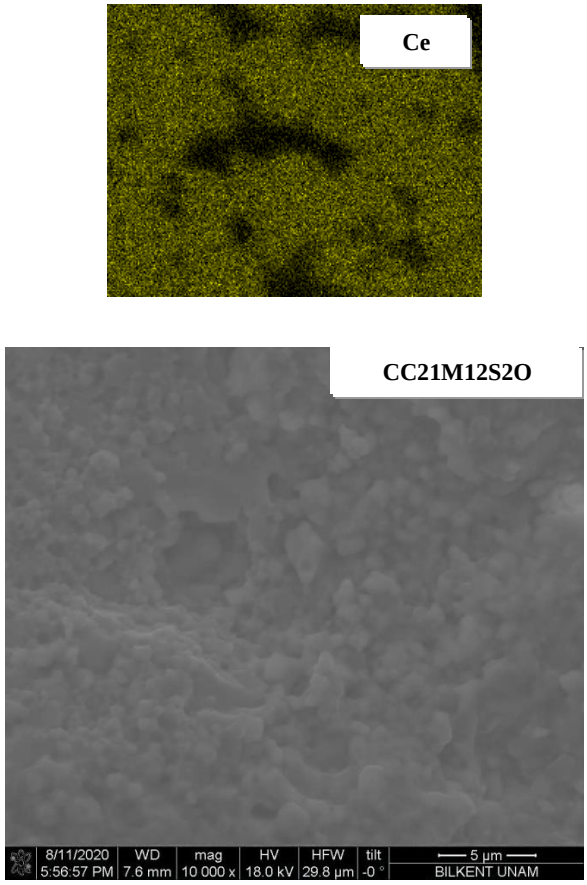


Şekil 4.36: $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Ce_{0,67}O_{1,67}$ ve $Sr_{0,06}Mg_{0,12}Ce_{0,82}O_{1,82}$ pelletlerine ait sinter sonrası SEM ve EDX görüntüleri.

4.2.2.6.Kalsiyum, Magnezyum ve Stronsiyum Katkılı Serya Numunelerinin SEM Görüntüleri



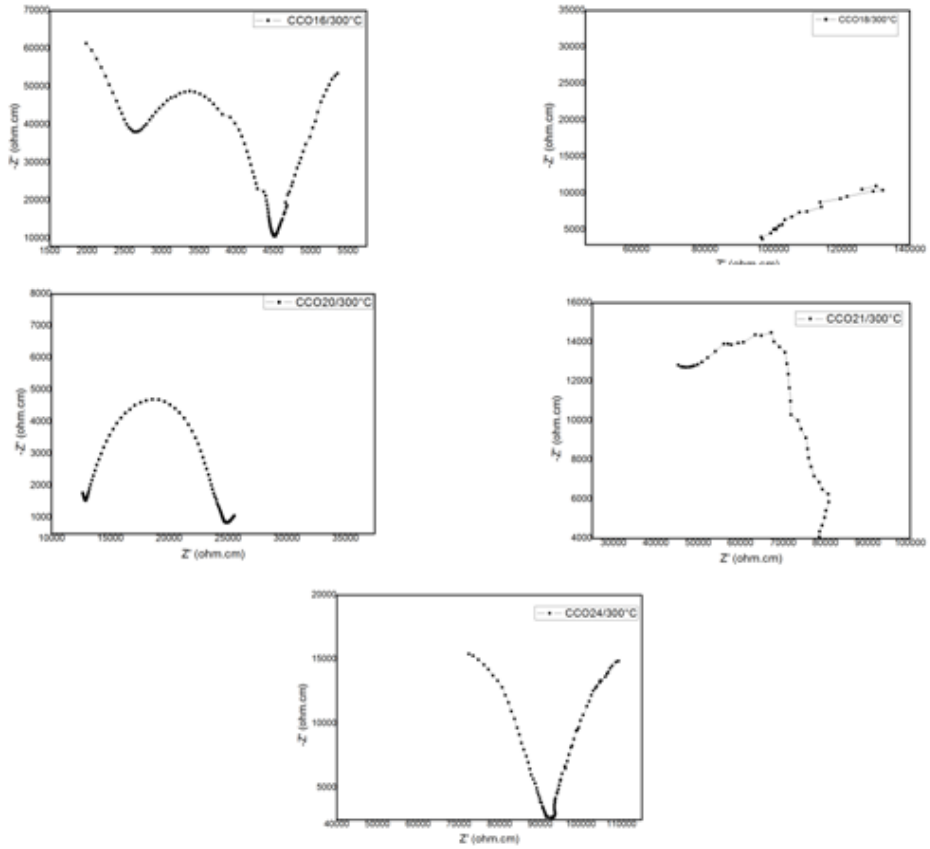




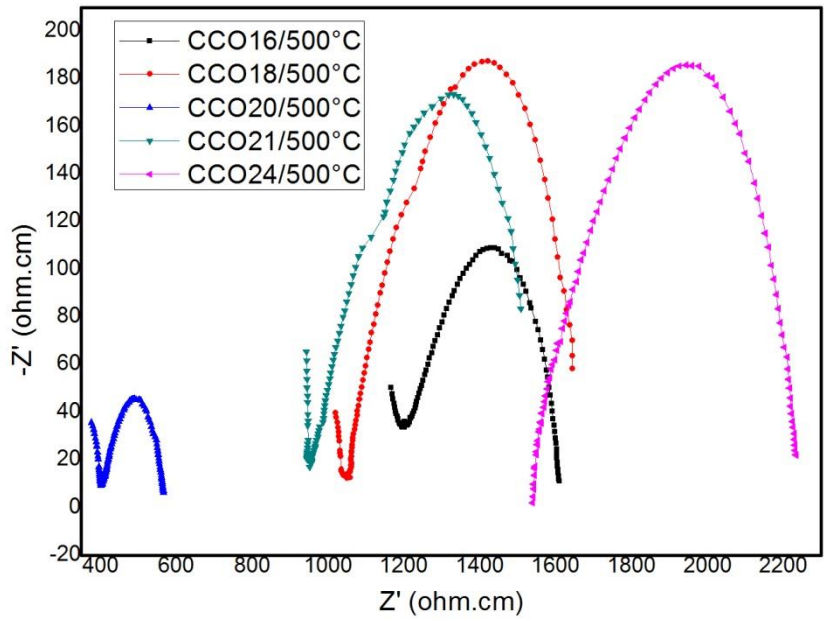
Şekil 4.37: $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ pelletine ait sinter sonrası SEM görünütüsü ile $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ pelletine ait sinter sonrası SEM ve EDX görüntüleri.

4.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Sonuçları

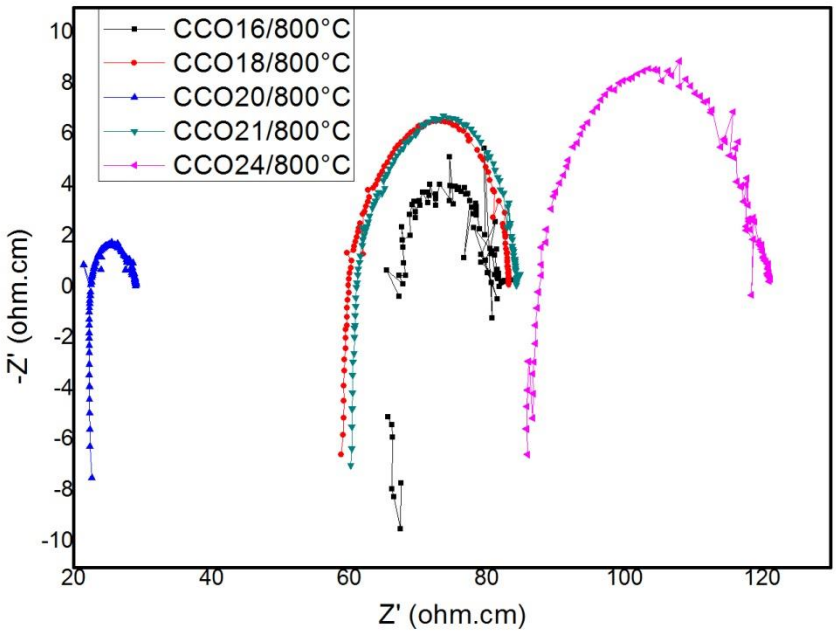
4.2.3.1. Tek Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerine Ait Sonuçlar



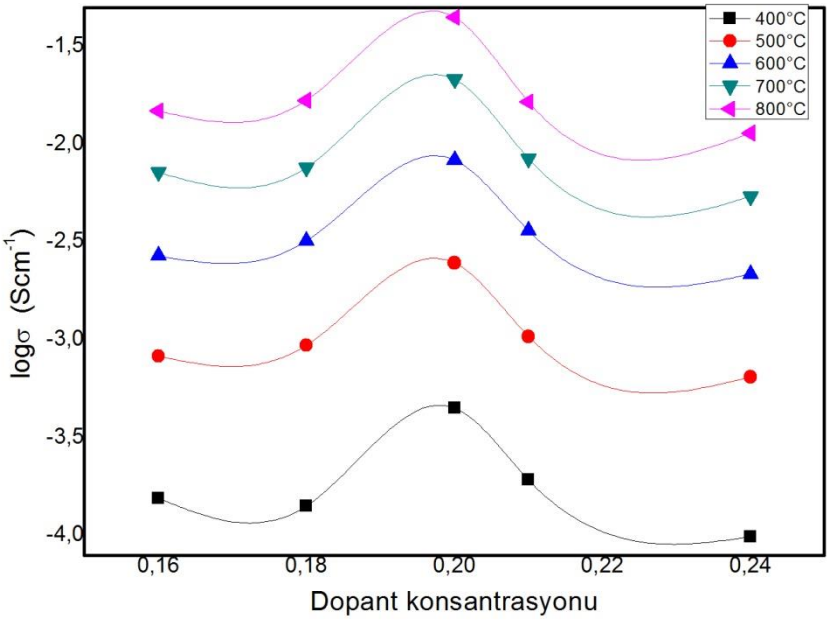
Şekil 4.38: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 300°C'deki empedans spektrum grafiği.



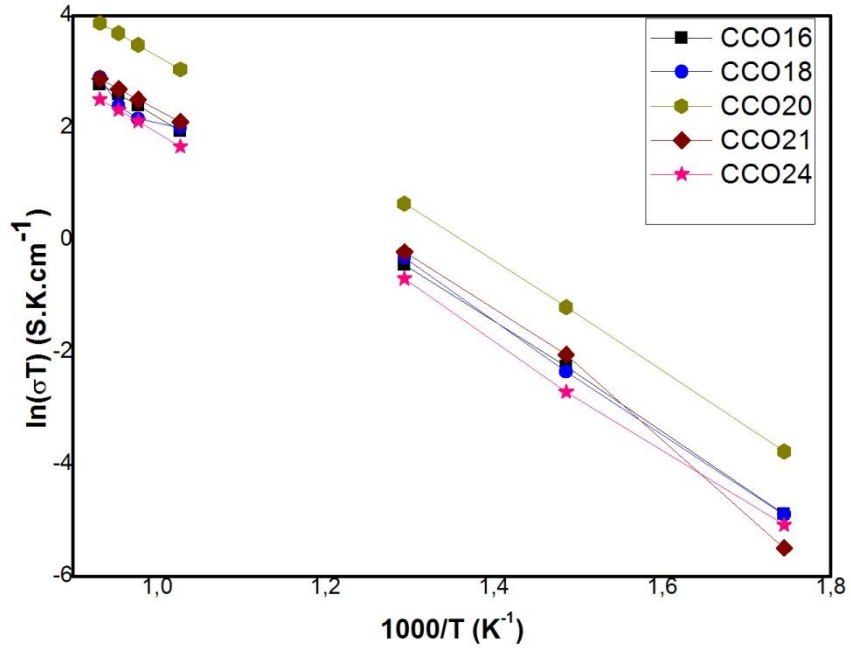
Şekil 4.39: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 500°C'deki empedans spektrum grafiği.



Şekil 4.40: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 800°C'deki empedans spektrum grafiği.



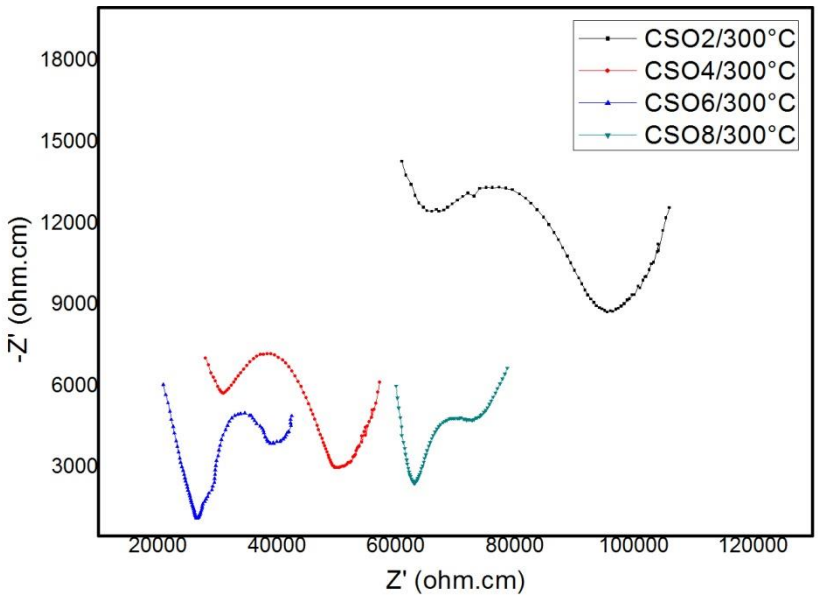
Şekil 4.41: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ elektrolitlerinin dopant konsantrasyonu-iletkenlik ilişkisi.



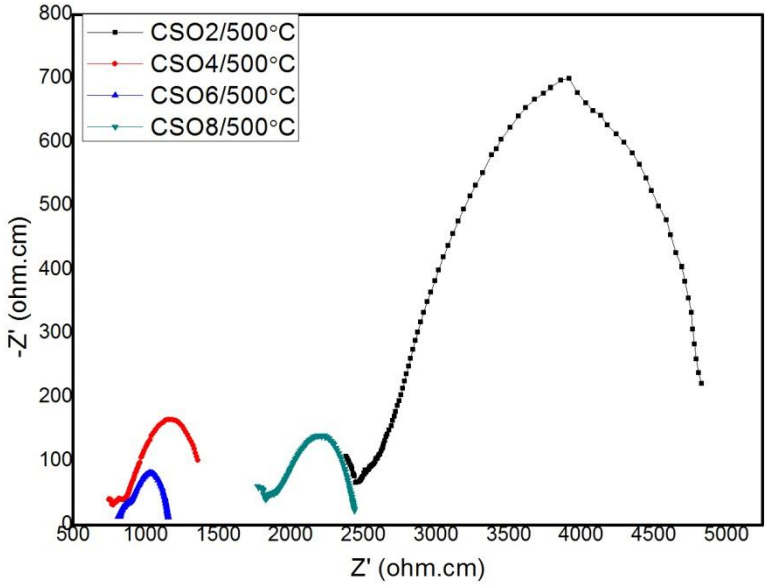
Şekil 4.42: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ elektrolit numunelerine ait Arrhenius grafiği.

Tablo 4.18: $Ca_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait aktivasyon enerjisi tablosu.

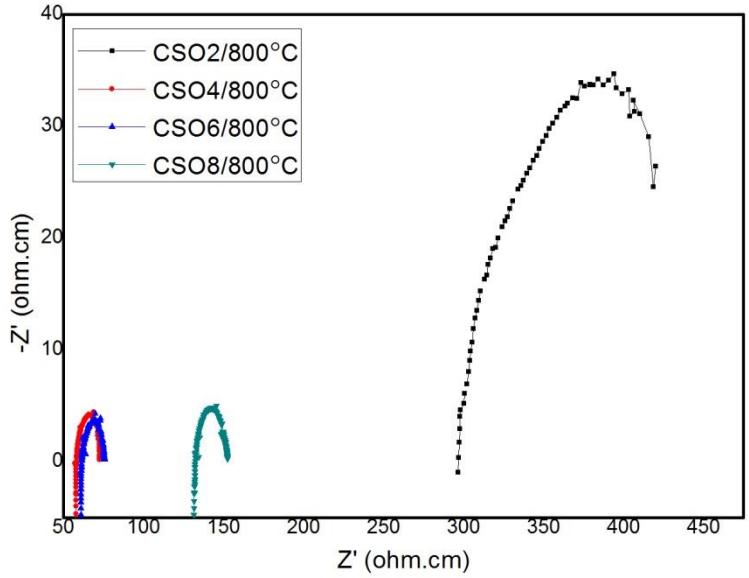
Numune	Ea(düşük sıcaklık)/eV	Ea (yüksek sıcaklık)/eV
CCO16	0,849	0,743
CCO18	0,871	0,731
CCO20	0,844	0,748
CCO21	1,014	0,686
CCO24	0,834	0,763



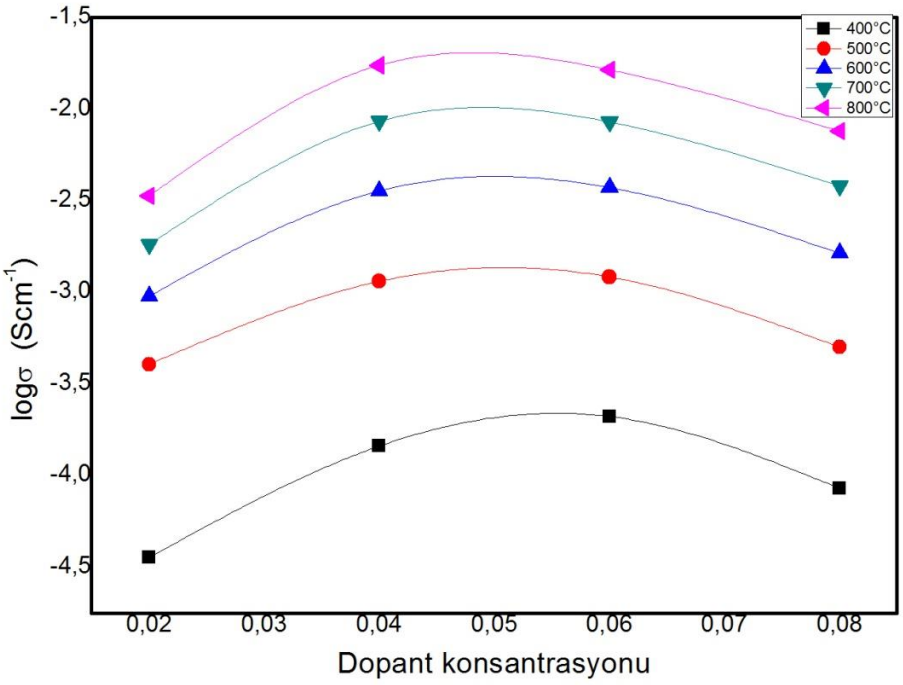
Şekil 4.43: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 300°C'deki empedans spektrum grafiği.



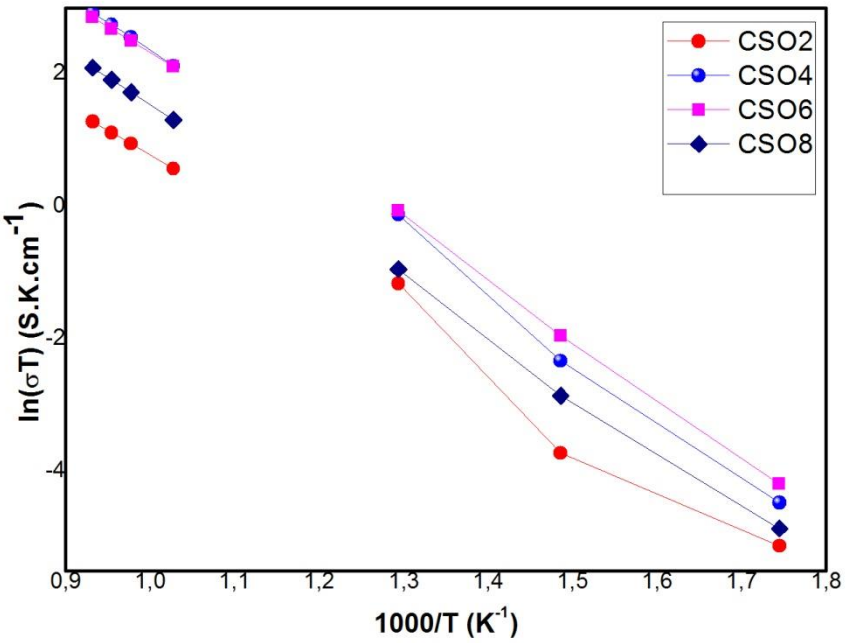
Şekil 4.44: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 500°C'deki empedans spektrum grafiği.



Şekil 4.45: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 800°C'deki empedans spektrum grafiği.



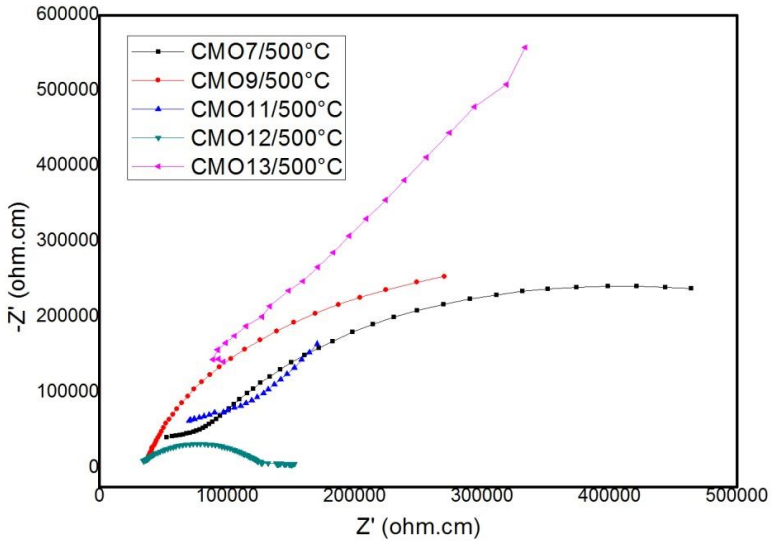
Şekil 4.46: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ elektrolitlerinin dopant konsantrasyonu-iletkenlik ilişkisi.



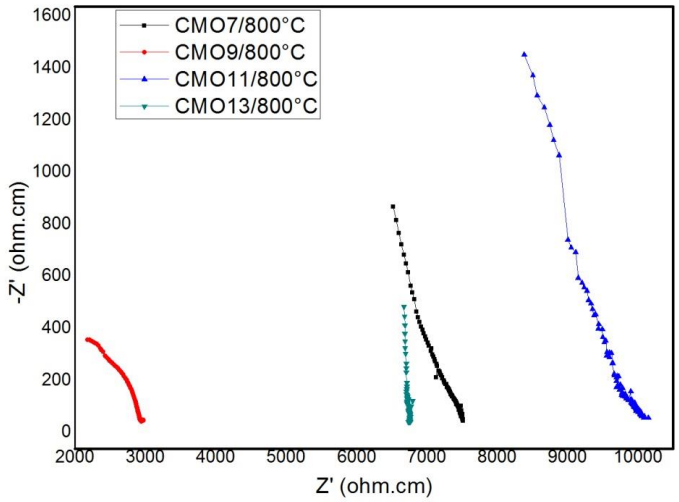
Şekil 4.47: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ elektrolit numunelerine ait Arrhenius grafiği.

Tablo 4.19: $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait aktivasyon enerjisi tablosu.

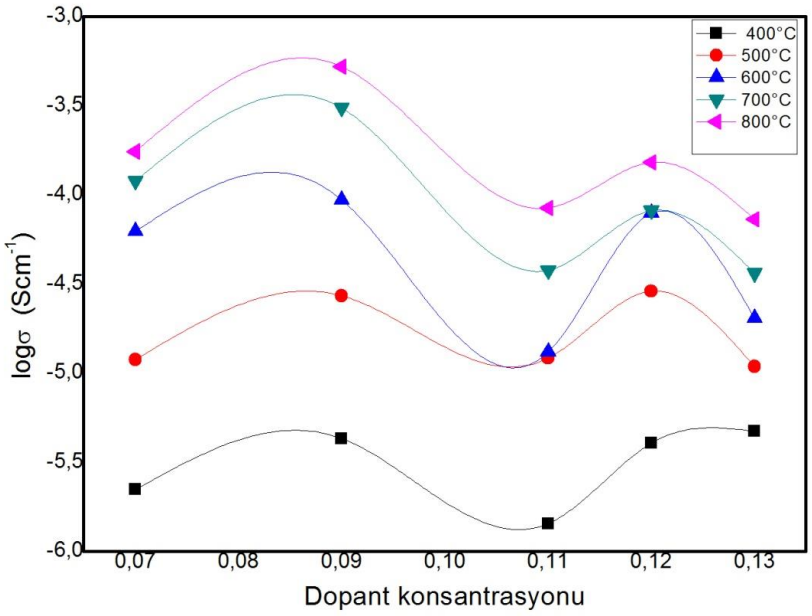
Numune	Ea(düşük sıcaklık)/eV	Ea (yüksek sıcaklık)/eV
CSO2	0,739	0,636
CSO4	0,824	0,723
CSO6	0,785	0,671
CSO8	0,743	0,709



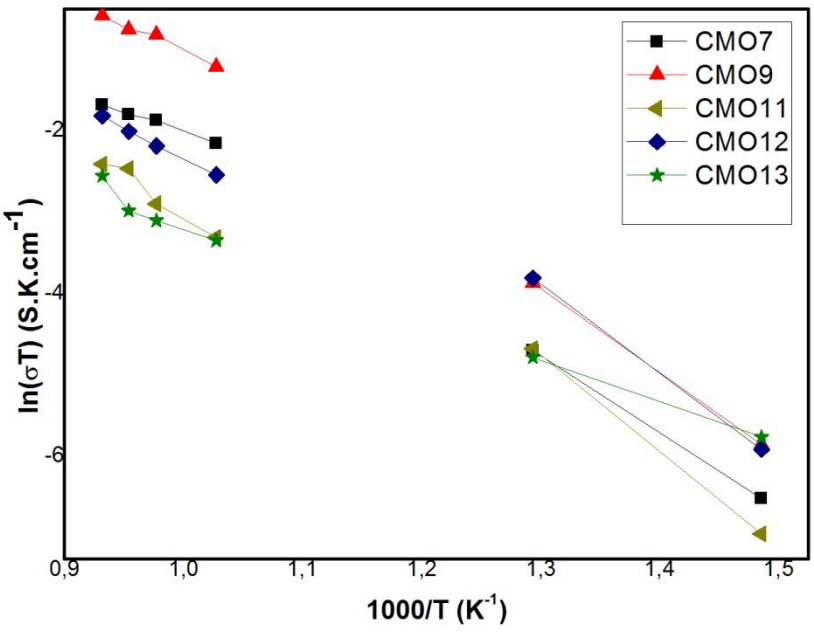
Şekil 4.48: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 500°C'deki empedans spektrum grafiği.



Şekil 4.49: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ numunelerinin 800°C'deki empedans spektrum grafiği.



Şekil 4.50: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ elektrolitlerinin dopant konsantrasyonu-iletkenlik ilişkisi.

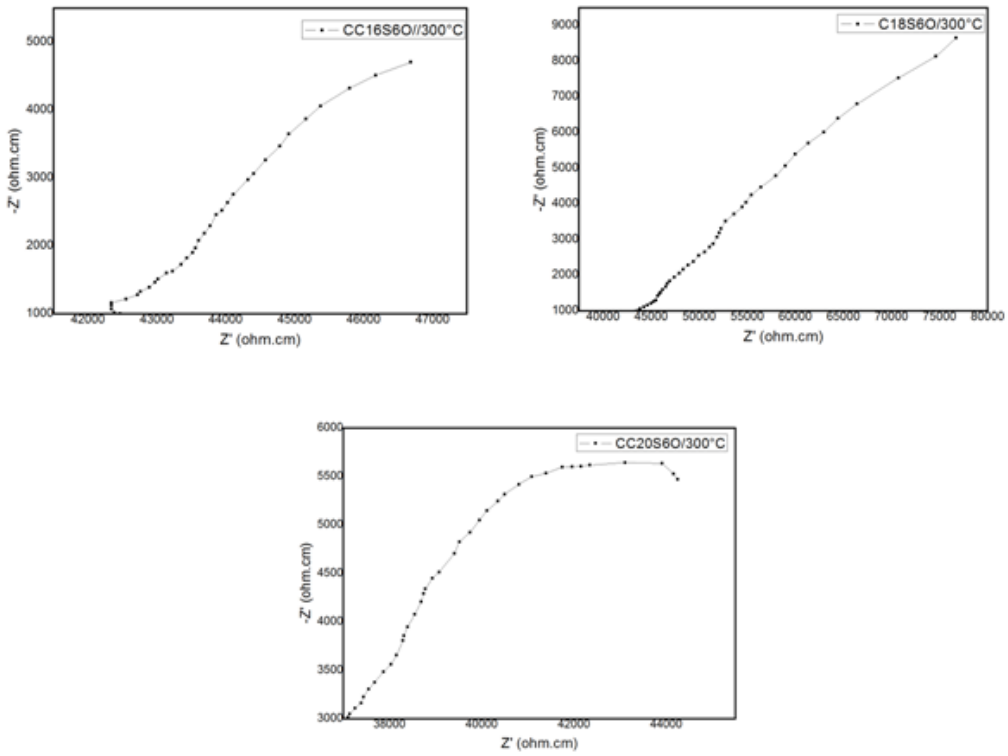


Şekil 4.51: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ elektrolit numunelerine ait Arrhenius grafiği.

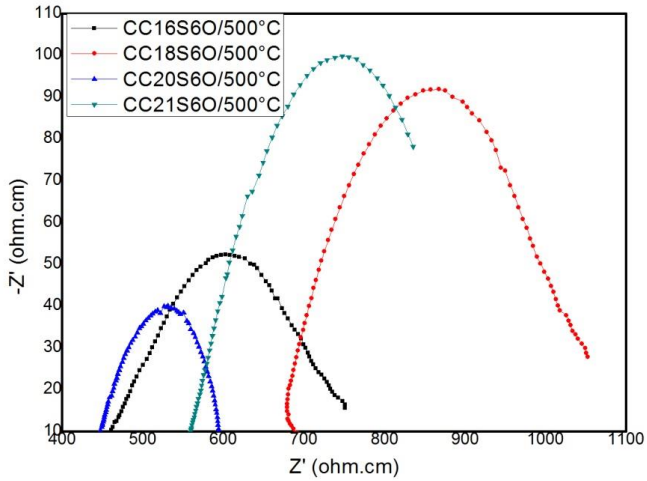
Tablo 4.20: $Mg_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$ malzemelerine ait aktivasyon enerjisi tablosu.

Numune	Ea(düşük sıcaklık)/eV	Ea (yüksek sıcaklık)/eV
CMO7	0,815	0,425
CMO9	0,889	0,552
CMO11	1,021	0,865
CMO12	0,943	0,646
CMO13	0,437	0,650

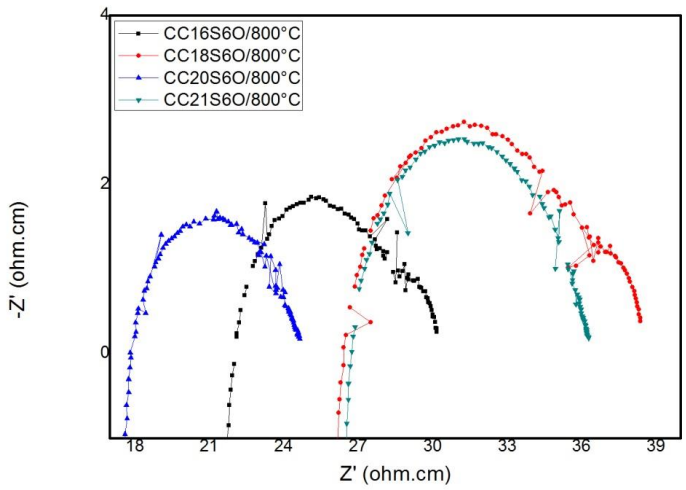
4.2.3.2. İkili Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerine Ait Sonuçlar



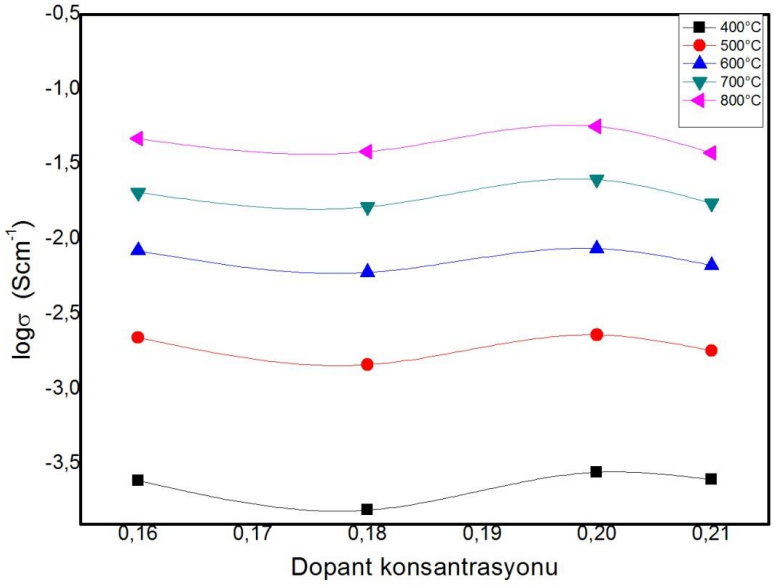
Şekil 4.52: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ numunelerinin 300°C'deki empedans spektrum grafiği.



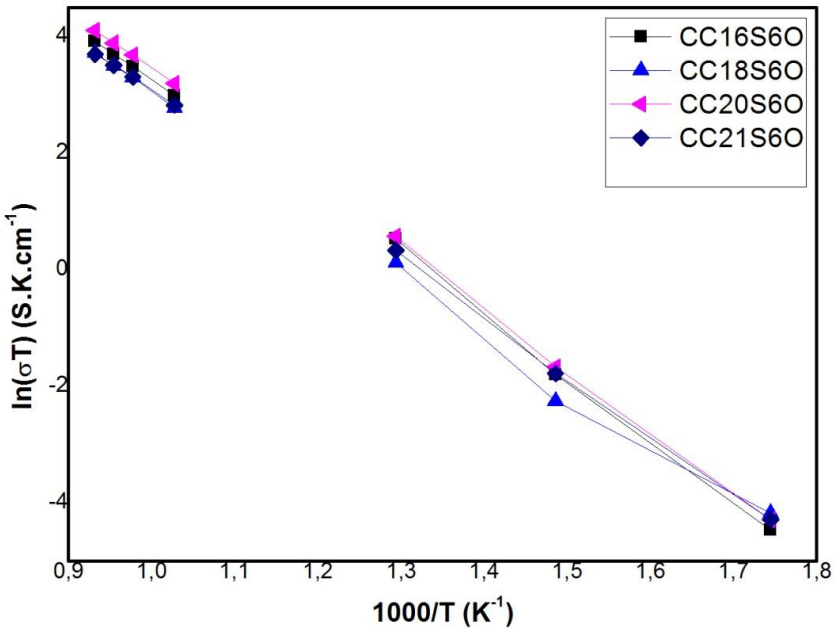
Şekil 4.53: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ numunelerinin 500°C'deki empedans spektrum grafiği.



Şekil 4.54: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ numunelerinin 800°C'deki empedans spektrum grafiği.



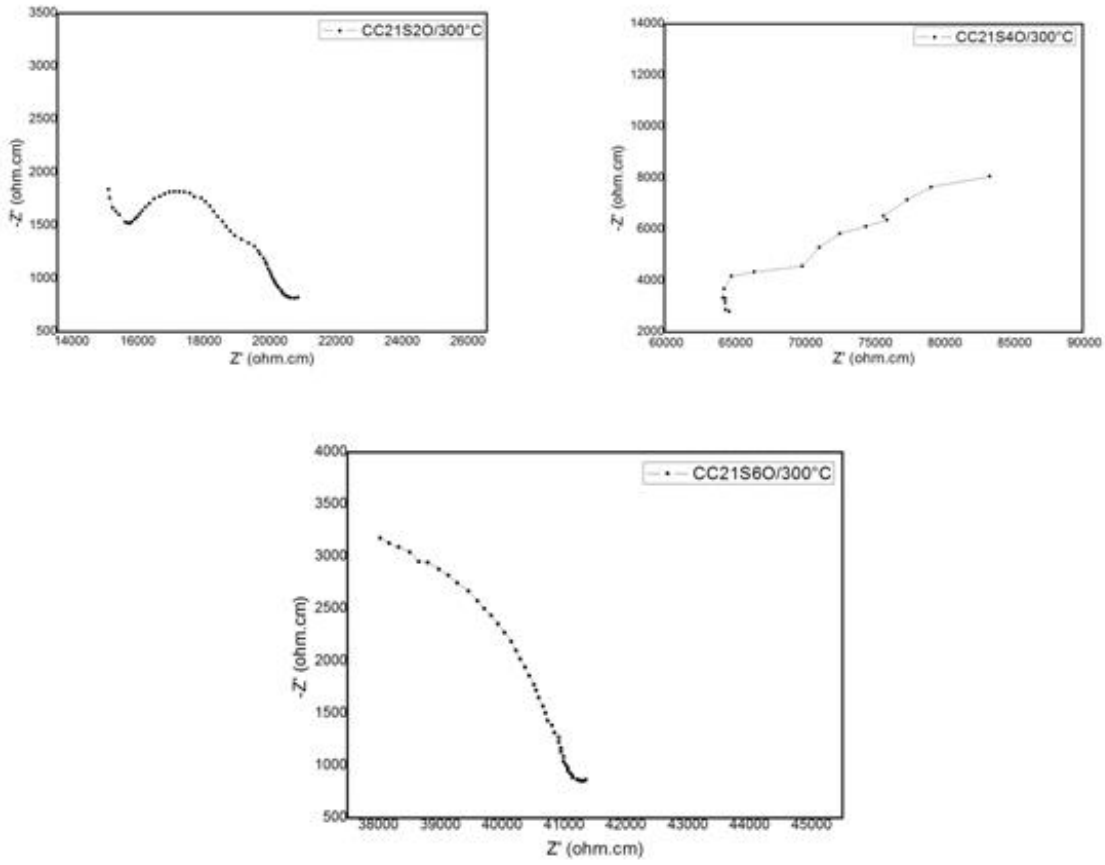
Şekil 4.55: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ elektrolitlerinin dopant konsantrasyonu-iletkenlik ilişkisi.



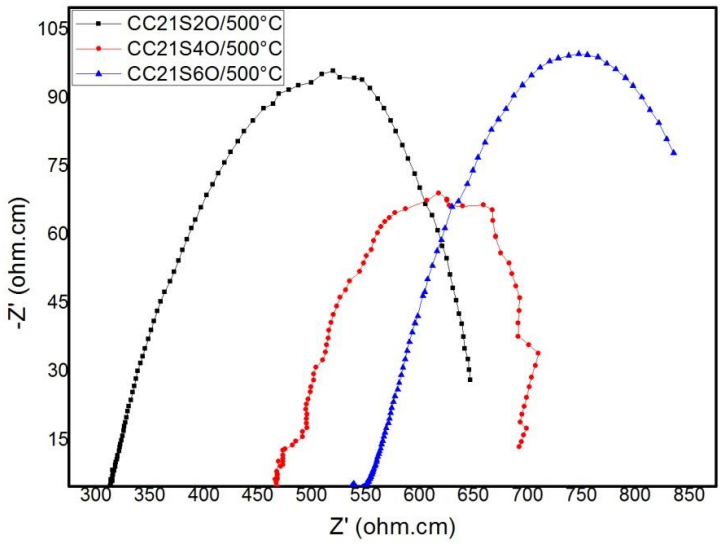
Şekil 4.56: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ elektrolit numunelerine ait Arrhenius grafiği.

Tablo 4.21: $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ malzemelerine ait aktivasyon enerjisi tablosu.

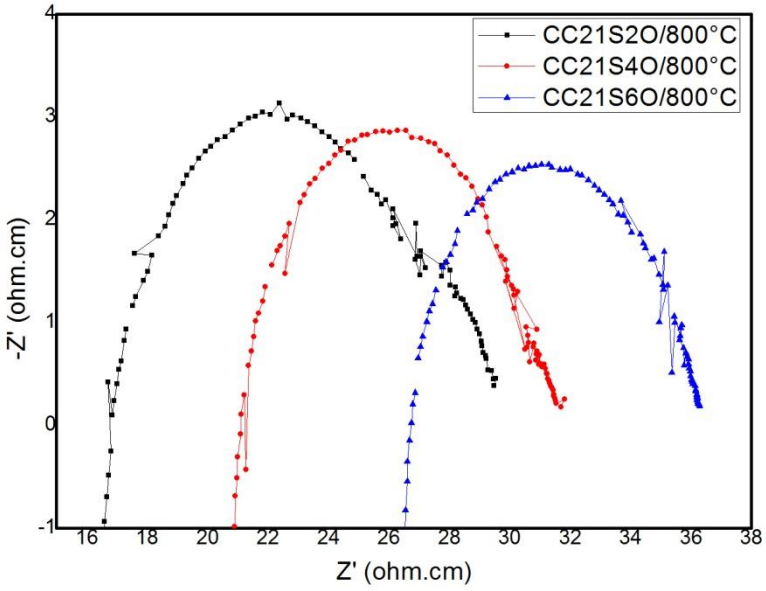
Numune	Ea(düşük sıcaklık)/eV	Ea (yüksek sıcaklık)/eV
CC16S6O	0,952	0,828
CC18S6O	0,809	0,848
CC20S6O	0,925	0,822
CC21S6O	0,878	0,787



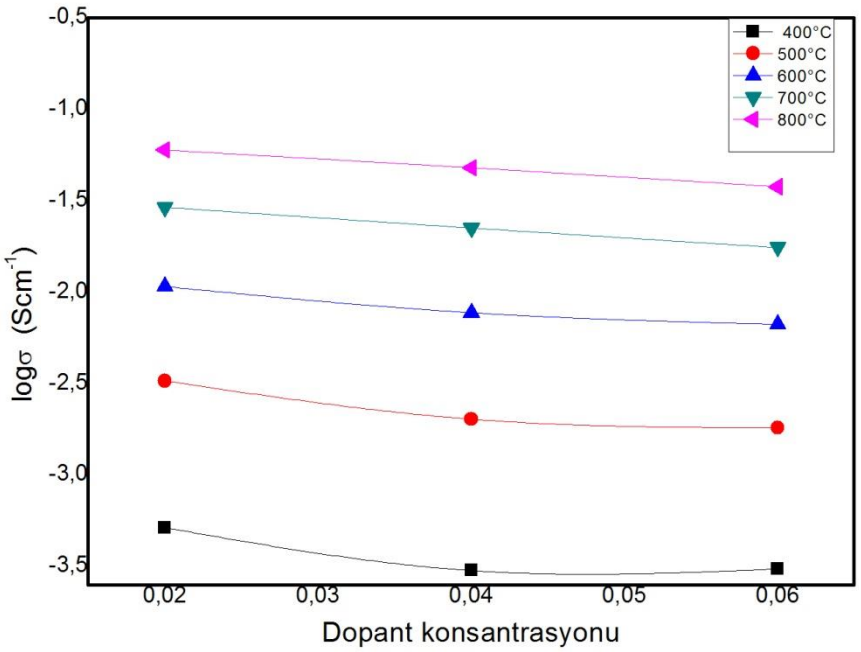
Şekil 4.57: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ numunelerinin 300°C'deki empedans spektrum grafiği.



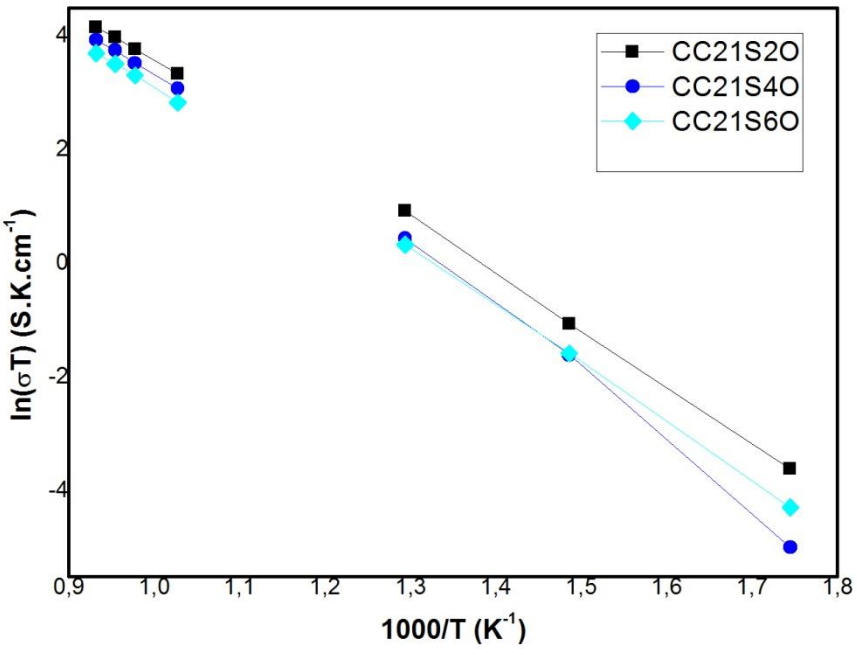
Şekil 4.58: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ numunelerinin 500°C'deki empedans spektrum grafiği.



Şekil 4.59: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ numunelerinin 800°C'deki empedans spektrum grafiği.



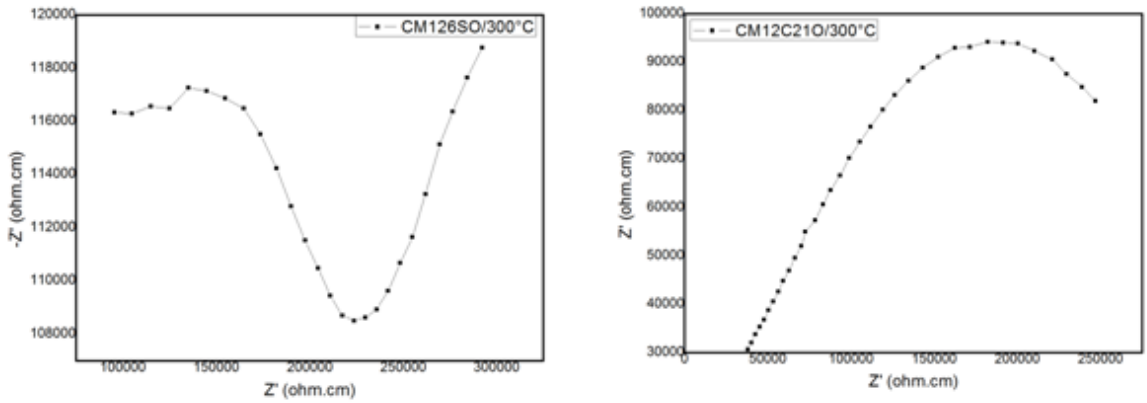
Şekil 4.60: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ elektrolitlerinin dopant konsantrasyonu-iletkenlik ilişkisi.



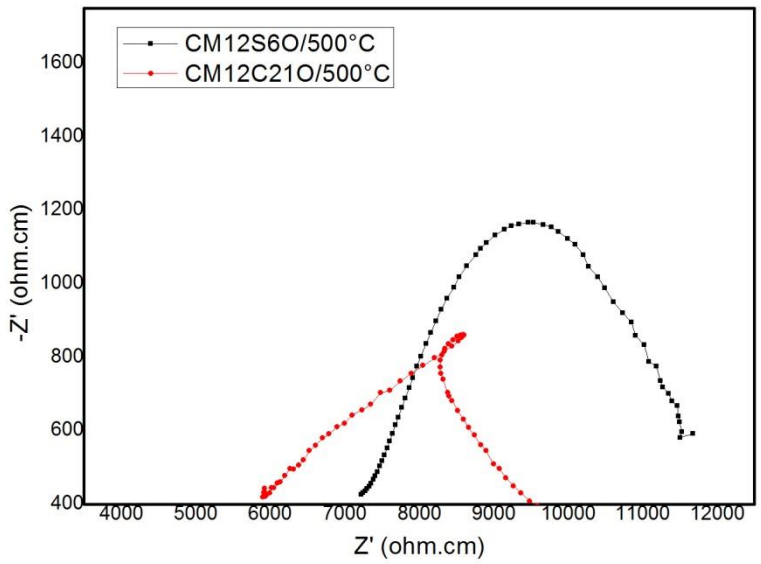
Şekil 4.61: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ elektrolit numunelerine ait Arrhenius grafiği.

Tablo 4.22: $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ malzemelerine ait aktivasyon enerjisi tablosu.

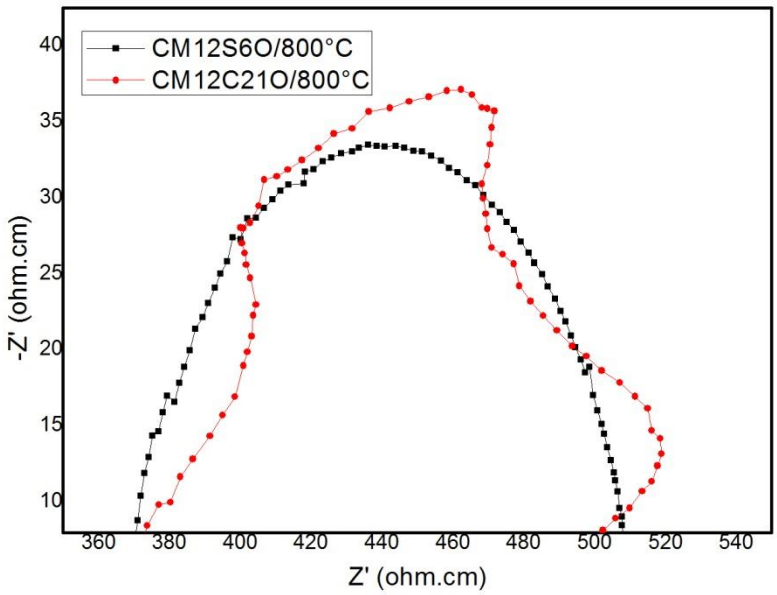
Numune	Ea(düşük sıcaklık)/eV	Ea (yüksek sıcaklık)/eV
CC21S2O	0,865	0,743
CC21S4O	1,041	0,774
CC21S6O	0,883	0,780



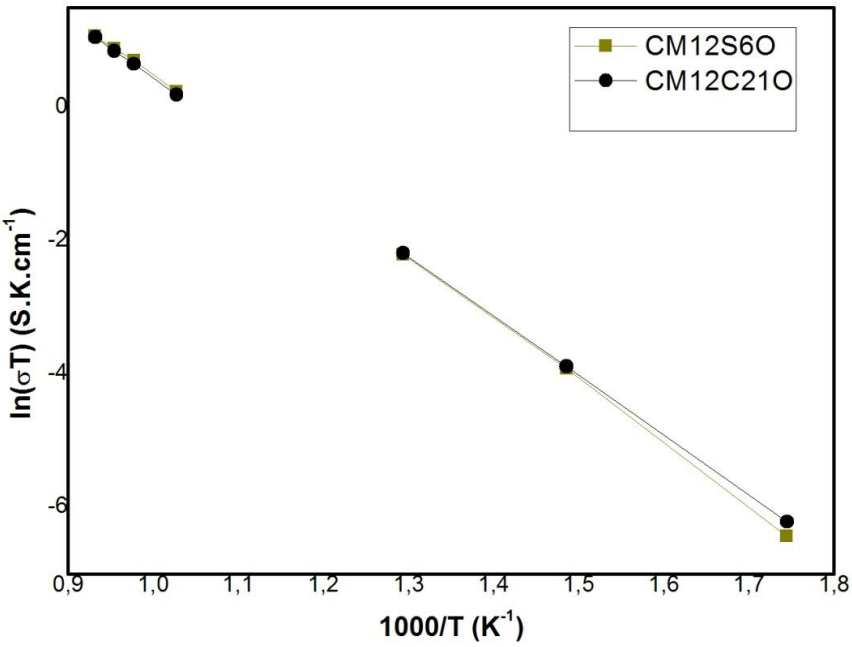
Şekil 4.62: $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ ve $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ numunelerinin 300°C'deki empedans spektrum grafiği.



Şekil 4.63: $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ ve $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ numunelerinin 500°C'deki empedans spektrum grafiği.



Şekil 4.64: $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ ve $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ numunelerinin 800°C'deki empedans spektrum grafiği.

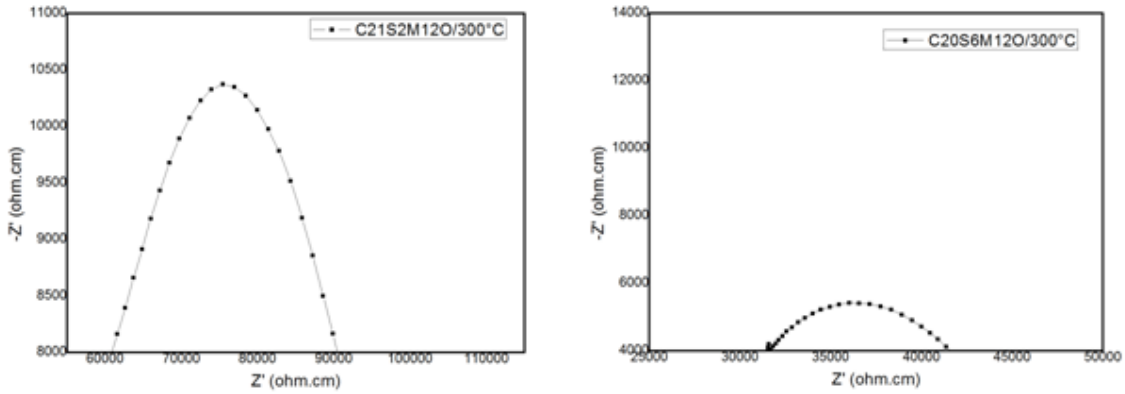


Şekil 4.65: $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ ve $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ elektrolit numunelerine ait Arrhenius grafiği.

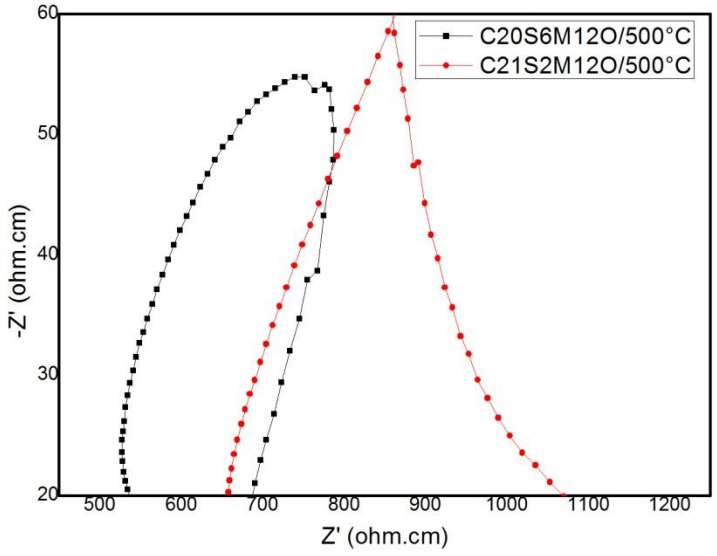
Tablo 4.23: $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ ve $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ malzemelerine ait aktivasyon enerjisi tablosu.

Numune	Ea(düşük sıcaklık)/eV	Ea (yüksek sıcaklık)/eV
CM12S6O	0,806	0,747
CM12C21O	0,769	0,776

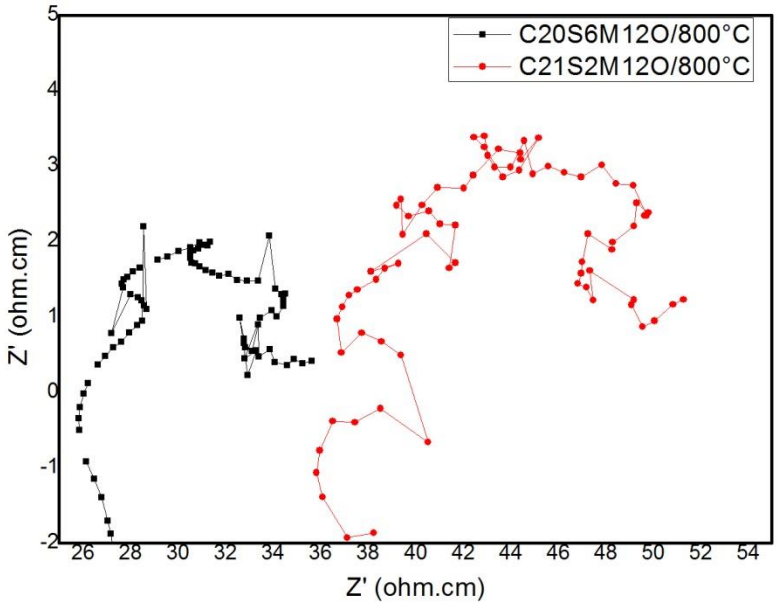
4.2.3.3.Üçlü Katkılı Seryum Oksit Elektrolit Malzemelerine Ait Sonuçlar



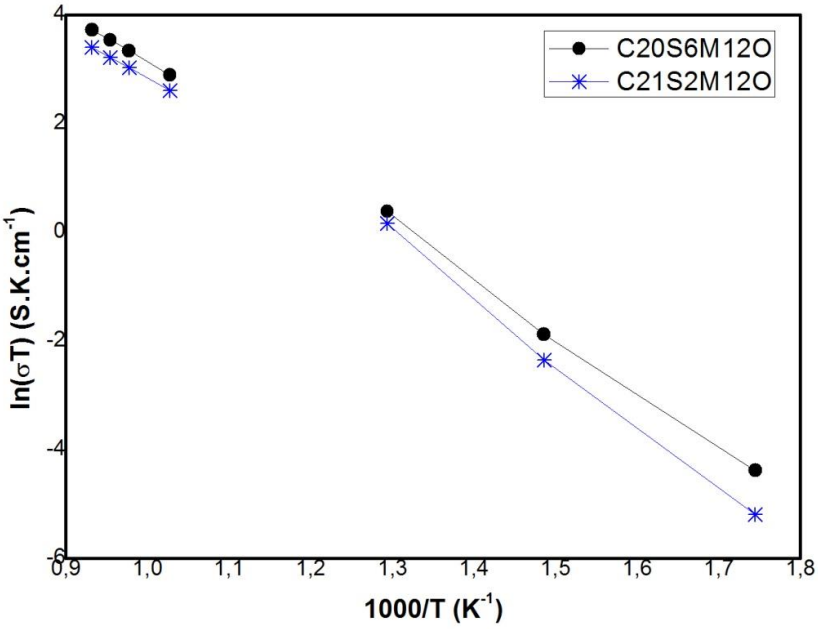
Şekil 4.66: $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ numunelerinin 300°C'deki empedans spektrum grafiği.



Şekil 4.67: $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ numunelerinin 500°C'deki empedans spektrum grafiği.



Şekil 4.68: $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ numunelerinin 800°C'deki empedans spektrum grafiği.



Şekil 4.69: $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ elektrolit numunelerine ait Arrhenius grafiği.

Tablo 4.24: $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ ve $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ malzemelerine ait aktivasyon enerjisi tablosu.

Numune	Ea(düşük sıcaklık)/eV	Ea (yüksek sıcaklık)/eV
C20M12S6O	0,905	0,750
C21M12S2O	1,018	0,714

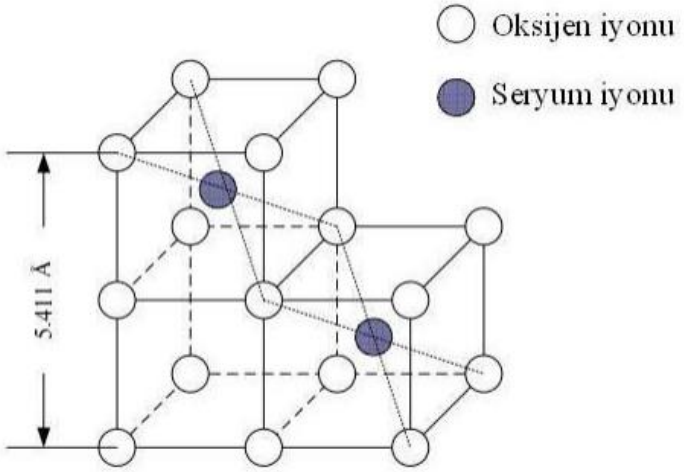
5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Son yıllarda, gelişmiş enerji dönüşümü ve depolama teknolojileri, enerji talebindeki artış ve çevresel kötüleşmeler nedeniyle yakıt hücresi teknolojileri üzerinde çok sayıda araştırmalar yapılmıştır. Katı oksit yakıt hücreleri yakıtlardaki kimyasal enerjiyi yüksek verimlilikle ve çevresel sorun olmadan doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bu tür cihazlardır. Katı oksit yakıt hücrelerinin yakıt seçimi ve yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle hızlı elektrot kinetiği gibi diğer yakıt hücrelerine göre bazı benzersiz avantajları vardır. Bununla birlikte, yüksek çalışma sıcaklığı hem geniş ölçekli ticarileştirmelerini engellemekte hem de hücrelerin kullanımının kısa ömürlü olmasına, ısıl bozunmaya ve malzemelerin korozyonuna neden olmaktadır. Bu durum katı oksit yakıt hücresinde yaygın olarak kullanılan YSZ elektrolitte istenilen iyonik iletkenliğe ulaşabilmek için yüksek operasyon sıcaklıklarında çalışıldığında yaşanmaktadır. Bu nedenle amaç, hücrelerin çalışma sıcaklıklarını düşürerek çevreci ve daha az maliyetli malzemelerin kullanımına olanak sağlamaktır[74-75].

Literatürde katı elektrolitler ile ilgili birçok malzeme sentezlenmiş ve bu malzemeler lantan galat esaslı, bizmut oksit esaslı ve seryum oksit esaslı olarak sınıflandırılabilir. Lantan gallat esaslı elektrolitler orta sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik göstermesine rağmen galyum oksitin indirgenmesi proseste ikincil fazın oluşmasına neden olacağından elektrolit geliştirilmesini sınırlamaktadır. Bizmut oksit esaslı elektrolitler de indirgen ortamda termodinamik olarak stabil olmadığından dekompozisyona uğrar ve iletkenliği azaltır ve bu gibi nedenler dezavantaj oluşturur [75].

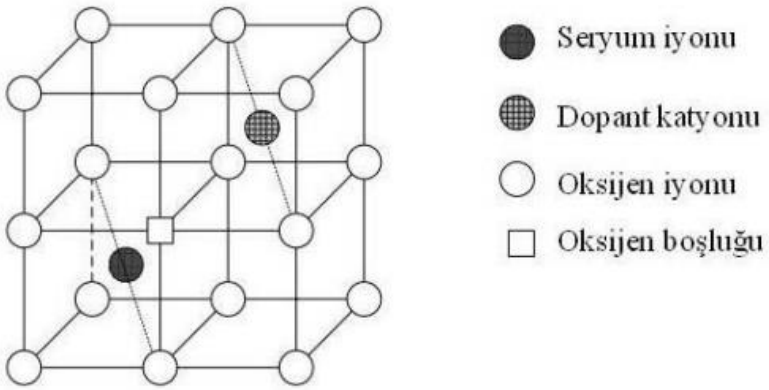
Seryum oksit esaslı elektrolitler ise orta sıcaklıklarda katı oksit yakıt hücreleri için yüksek performanslı elektrolitlerin geliştirilmesinde gelecek vaat ettiği düşünülmekte olup literatürde bunu destekleyici çalışmalar mevcuttur. Seryum oksit bazlı katı elektrolitler, 500–700°C sıcaklık aralığında umut verici iletkenlik gösterir. Ayrıca, alkali metal katkılı serya malzemelerle çalışma sıcaklığını daha da azaltır[74].

Florit yapıya sahip olan seryum oksidin karışık Ce^{3+} ve Ce^{4+} değerlik durumları, çeşitli alanlarda birçok önemli özellik kazandırır. Bununla birlikte, altıgen yapı Ce_2O_3'ün böyle avantajları yoktur, Ce^{3+} iyonları stokiyometrik olarak oksijene bağlıdır [76].



Şekil 5.1: Saf serya hücre yapısı.

Saf serya yapısı Şekil 5.1'de; şekil 5.2'de ise metal katkılı serya elektrolitteki oksijen boşlukları gösterilmektedir. Saf serya, erime noktasına kadar yükseltgen ortamlarda faz geçişi göstermediğinden yapıdaki non-stokiyometrik oksijen miktarı düşüktür bu sebeple oksijen boşluğu oluşmasını sağlayan kusur azdır ve iyonik iletkenliğin arttırılması iki ya da üç değerlikli katyonların (M^{+2} veya M^{+3})katılmasıyla yapılabilir [77].



Şekil 5.2: Florit yapılı seryanın yapısındaki dopant katyonu ve oksijen boşluğunun gösterimi.

M^{+2} veya M^{3+} serya yapısına katkılandığında yük dengesini sağlamak adına oksijen boşlukları oluşturulur ve bu durum kusur reaksiyonu olarak tanımlanır. İyonik iletkenliği artırmak amacıyla serya yapısına farklı katkılar eklenebilir. Katkı malzemesinin çeşidi ve kompozisyonu elektrolitin özelliklerini etkilemektedir[77].

Bu çalışmada farklı konsantrasyonlarda toprak alkali metal dopantlar (M^{2+}= Ca^{2+}, Sr^{2+} ,Mg^{2+}) seryum okside katkılanarak seryum oksit esaslı elektrolitler sentezlenmiştir. Sentez yöntemi olarak sitrat-nitrat yakma yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanan malzemelerin termal davranışları incelendiğinde tüm malzemelerde 800°C sonrasında kayda değer olmayan kütle kayıplarının olduğu gözlemlenmiştir. Sitrat-nitrat yöntemi ile hazırlanan malzemelerin termal davranışlarına ait grafikler Şekil 4.1-4.8 aralığındaki şekiller ile gösterilmektedir. TG-DTA analizleri sonucunda kalsinasyon sıcaklığı 800°C olarak karar verilmiş ve bu çalışmada sentezlenmiş tüm malzemeler 800°C'de 4 saat kalsine edilmiştir.

Kalsine edilmiş tüm malzemelerin istenen fazda olduğunu belirlemek ve istenmeyen başka fazların oluşup oluşmadığını kontrol etmek amacıyla yapılan XRD analizi sonuçları tüm malzemelerin florit yapıda olduğunu doğrulamaktadır. XRD sonuçlarında başka bir faz oluşumuna dair herhangi bir pik gözlenmemiştir. Elde edilen XRD verileri literatürle uyumlu olup tüm örnekler için (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (333) kırınım piklerini içermektedir [73-77].

Kalsinasyon sonrası tozların XRD desenleri, Şekil 4.10, 4.12, 4.14, 4.16, 4,18, 4.20, 4.22'de gösterilmekte olup 1400˚C'de sinterlenen tüm numunelerin toz XRD desenleri ise Şekil 4.11, 4.13, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21, 4.23'te gösterilmektedir. Bunlar, CeO_2'ye benzer kübik florit yapısına sahip tek fazlı bir katı çözeltinin oluşumunu gösterir. Kalsine edilmiş tozların XRD modeli sinterlemeden sonra elde edilenlere benzerdir ancak kırınım çizgileri daha keskin hale gelir. Bunun nedeni, sinterleme sırasında oluşan tane büyümesidir. Katkılanmış seryada 2θ değerlerinin, artan dopant konsantrasyonu içeriği ile daha düşük açılara doğru kaydığını gözlemlenmektedir. Sinterleme ile birlikte malzemenin kristalit boyutu da artmıştır[73].

Tek katkılı (Sr^{2+} ve Ca^{2+}) serya elektrolit malzemelerinde dopant konsantrasyonu arttıkça kafes parametresi de artmaktadır. Bunun sebebi Sr^{2+} ve Ca^{2+} iyon yarıçaplarının Ce^{2+} iyon yarıçapından büyük olması sebebiyle seryum kafeslerine dopant katyonlarının yerleşmesi sonucu kafeslerin genişlemesidir. Fakat Mg^{2+} katkılı serya elektrolit malzemelerinde durum tam tersine gelişmektedir. Dopant konsantrasyonu arttıkça; Mg^{2+} iyon yarıçapının Ce^{4+} iyon yarıçapından küçük olduğu için kafes parametresinin azaldığı gözlenmektedir[70-72-73].

Tablo 5.1: Seryum ve dopant iyonlarının iyonik yarıçap değerleri.

İyon	İyonik yarıçap (A°)	Referans
Ce^{4+}	0,97	73
Ca^{2+}	1,12	73
Sr^{2+}	1,26	73
Mg^{2+}	0,72	74

Çift katkılı (Ca^{2+}-Sr^{2+}; Ca^{2+}-Mg^{2+}; Mg^{2+}-Sr^{2+}) ve üçlü katkılı (Ca^{2+},Sr^{2+}, Mg^{2+}) serya elektrolit malzemelerinde de tek katkılı serya elektrolit malzemelerinde olduğu gibi dopant konsantrasyonu arttıkça dopant katyonların iyon yarıçaplarına bağlı olarak kafes parametreleri değişmektedir.

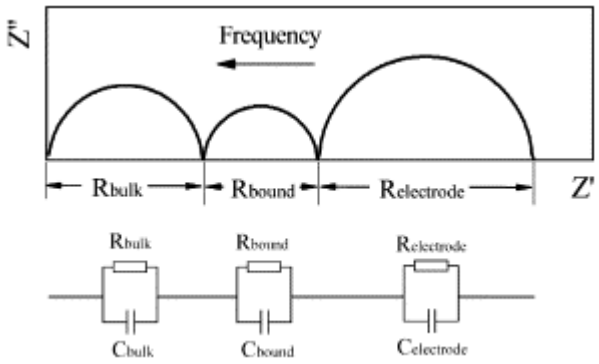
Sadece tek katkılı serya elektrolit malzemelerinden kalsiyum katyonu ile katkılanmış %20 dopant kalsiyum konsantrasyonundan itibaren bir miktar kafes parametresinde düşüş olup sabitlenmiştir. Bu durum kalsiyum serya içindeki çözünürlük limitinin %20-21 civarında olmasıyla açıklanabilir.

Literatürde dopant konsantrasyonu ile kafes parametresi arasındaki ilişkiyi açıklayan iki durum vardır. Bunlardan ilki Vegard Kuralı olup elektrolitlerin kafes parametreleri dopant konsantrasyonu arttıkça lineer olarak arttığı prensibine dayanmaktadır. Bir diğeri ise Meyer-Neldel Kuralı olup kafes parametresi ile dopant konsantrasyonu arasında ikinci dereceden polinom denklemiyle açıklanabilecek bir ilişki olduğuna dair bir prensip benimser. Bu tez çalışmasında hazırlanan elektrolitler de Vegard Kuralı' na uygun davranış göstermekte olup lineer olmayan eğrilerin oluşumu kusur kompleksinin oluşumunu göstermektedir[78-79-80].

Üretim prosesi içinde sinterleme işlemi, malzemenin yapısını ve yoğunluğunu doğrudan etkileyen ve malzeme yoğunluğunun arttırılmasında etkili ve önemli bir parametredir. Sinterleme işlemi ile gözenekli toz yapı ısıyla yoğun bir katıya dönüşür. Malzemenin yoğunluğunu etkilemesi yanı sıra toplam iyonik iletkenliği de etkilemektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda, 1400°C'de sinterlenen elektrolitlerde daha yüksek iyonik iletkenlik değerlerine ulaşılmıştır [81]. Bu tez çalışmasında da pelletler 5 ^{o}C/dk hızıyla 1400^{o}C'de 6 saat sinterlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile 20000 büyütmede elde edilen görüntüler

Şekil 4.31, 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36, 4.37'de mevcuttur. Pelletlerin dış yüzeyinden ve iç kesitlerinden alınan SEM görüntüleride sinterleme işlemi sonrasında yoğun yapıda elektrolitler oluştuğunu desteklemektedir. Yoğunluk sonuçlarına göre tüm elektrolitlerin teorik yoğunluklarına ulaşma oranları %90-99,12 arasında değişmektedir. Sinterleme işleminin ardından ise yoğunluk ölçümü yapılarak taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopi, malzemelerin ve ara yüzlerinin elektriksel özelliklerini karakterize etmek için elektronik olarak iletken elektrotlar kullanır. Elektrolit veya elektrot materyallerinin elektrokimyasal davranışının değerlendirilmesi, elektrotlara voltaj uygulanarak ve yanıtı gözlemleyerek gerçekleştirilir. Seramik esaslı elektrolitlerin iletkenliklerini belirlemek için empedans spektroskopisinin kullanımı ilk olarak Bauerle tarafından başlatılmıştır ve yapıların davranışını eşdeğer devreye benzettiği model günümüzde hala kullanılmaktadır. İyonik bir iletkenin empedans spektrumu, üç yay tarafından basitleştirilebilen tanelerden, tane sınırından ve elektrot-elektrolit ara yüzünden katkılar içerir. Ancak, numunenin doğasına ve deneyin koşullarına bağlı olarak, bu yayların hepsi gözlenemez. Üç yay, 500°C'nin altında açıkça tanımlanabilir[81-82].



Şekil 5.3: Seramik elektrolitler için eşdeğer devre ile tane içi, tane sınırı ve elektrota göre Bauerle modellenmesi [83].

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi cihazı kullanılarak hazırlanan elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri belirlenmiştir. İyonik iletkenlik ölçümü havada 200-800°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan her elektrolitin 300°C, 500°C ve 800°C'deki empedans spektrumları oluşturulmuştur. Her veri kümesi için gerçek empedansın karmaşık bir düzlemi olan Z ′, hayali empedansa karşı Z″ hazırlanmıştır. Dairelerin kesim noktalarından elektrolitlerin iyon iletimine karşılık gösterdiği dirençler belirlenmiş ve toplam iletkenlik (σT)

değerleri, aşağıdaki denklem (5.1) kullanılarak toplam direnç (R_{toplam}), kesit alanı (A) ve kalınlıktan (l) hesaplanmıştır:

$$\sigma = \frac{l}{A.Rtoplam} \quad (5.1)$$

Kalsiyum katkılı serya elektrolitlerin empedans spektrum grafikleri ve Arrhenius grafiği sırasıyla Şekil 4.38, 4.39, 4.40, 4.42'de verilmiştir. Saf serya zayıf iyonik iletken bir malzeme iken (800°C'de $1,45x10^{-4}S.cm^{-1}$) yapıya kalsiyum katkısı yapılması oksijen boşluğu konsantrasyonunu dolayısıyla iyonik iletkenliği artırmıştır. Ayrıca kalsiyum alıcı katkı maddesidir ve bu nedenle seryumun iyonik iletkenliğini ve dolayısıyla toplam iletkenliği arttırır[84]. Tablo 5.2'de kalsiyum katkılı serya elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri dopant konsantrasyonu arttıkça artmış ve $Ca_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$ kompozisyonu için maksimuma ulaşmıştır ($4,47x10^{-2}S.cm^{-1}$). Dopant konsantrasyonu %20'den fazla olduğunda ise boşlukların hareketliliği azaldığı için iyonik iletkenlik azalmıştır. Sıcaklık arttıkça oksijen iyonu hareketliliği arttığından yüksek sıcaklıklarındaki iyonik iletkenlik değerleri daha yüksektir[85].

Tablo 5.2: Kalsiyum katkılı serya elektrolitlerinin iletkenlik değerleri.

Malzeme	**500˚C**	**600˚C**	**700˚C**	**800˚C**
CCO16	$0,08x10^{-2}$	$0,27x10^{-2}$	$0,72x10^{-2}$	$1,4x10^{-2}$
CCO18	$0,094x10^{-2}$	$0,32x10^{-2}$	$0,76x10^{-2}$	$1,6x10^{-2}$
CCO20	$0,24x10^{-2}$	$0,83x10^{-2}$	$2,15x10^{-2}$	$4,47x10^{-2}$
CCO21	$0,10x10^{-2}$	$0,36x10^{-2}$	$0,84x10^{-2}$	$1,65x10^{-2}$
CCO24	$0,06x10^{-2}$	$0,21x10^{-2}$	$0,54x10^{-2}$	$1,14x10^{-2}$

Benzer şekilde stronsiyum katkılı serya elektrolitler için de empedans spektrumu grafikleri Şekil 4.43, 4.44, 4.45'te verilmiş ve iletkenlik değerlerinden yararlanılarak Şekil 4.47'deki Arrhenius grafiği çizilerek düşük ve yüksek sıcaklık aralıkları için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Tablo 5.3'te bulunan stronsiyum katkılı seryum oksit elektrolitlere ait konsantrasyon ve toplam iyonik iletkenlik ilişkisi incelendiğinde stronsiyum katkılı serya

elektrolit $Sr_{0,04}Ce_{0,96}O_{1,98}$ kompozisyonunda maksimum iletkenliğe ($1,7x10^{-2}S.cm^{-1}$) ulaşmıştır. Daha sonra $Sr_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$'in iyonik iletkenliği, artan x ile kademeli olarak azalır. Bunun nedeni $SrCeO_3$ fazının oluşumudur ve ayrıca artan x ile birlikte nötr ilişkili çiftlerin oluşma olasılığının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır[70].

Tablo 5.3: Stronsiyum katkılı serya elektrolitlerinin iletkenlik değerleri.

Malzeme	**500˚C**	**600˚C**	**700˚C**	**800˚C**
CSO2	$0,04x10^{-2}$	$0,09x10^{-2}$	$0,18x10^{-2}$	$0,33x10^{-2}$
CSO4	$0,11x10^{-2}$	$0,35x10^{-2}$	$0,85x10^{-2}$	$1,7x10^{-2}$
CSO6	$0,12x10^{-2}$	$0,37x10^{-2}$	$0,85x10^{-2}$	$1,63x10^{-2}$
CSO8	$0,05x10^{-2}$	$0,16x10^{-2}$	$0,38x10^{-2}$	$0,76x10^{-2}$

Magnezyum katkılı serya elektrolitler için de empedans spektrumu grafikleri ile Arrhenius grafiği sırasıyla 4.48, 4.49 ve 4.51'de verilmiştir. Tablo 5.4'te magnezyum katkılı serya elektrolitlerinin farklı sıcaklıklara ait iletkenlik değerleri gösterilmektedir. Konsantrasyon ve toplam iyonik iletkenlik ilişkisi incelendiğinde magnezyum katkılı serya elektrolit $Mg_{0,09}Ce_{0,91}O_{1,955}$ kompozisyonunda maksimum iletkenliğe ($0,052x10^{-2}S.cm^{-1}$) ulaşmıştır. Genel olarak magnezyum katkılı serya elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri saf seryanın iletkenlik değerine (800°C'de $1,45x10^{-4}S.cm^{-1}$) göre yüksektir. Fakat diğer tek katkılı serya elektrolitlerle karşılaştırıldığında toplam iyonik iletkenlik düşüktür. Bunun sebebi genel olarak, katkılı seryaların iyonik iletkenliği sadece oksijen boşluğu konsantrasyonundan değil, aynı zamanda kafes yapısı ve iyonik yarıçap gibi faktörlerden de etkilenmesinden kaynaklanmaktadır [86].

Tablo 5.4: Magnezyum katkılı serya elektrolitlerinin iletkenlik değerleri.

Malzeme	**500˚C**	**600˚C**	**700˚C**	**800˚C**
CMO7	$1,19x10^{-5}$	$6,25x10^{-5}$	$0, 012x10^{-2}$	$1,70x10^{-4}$
CMO9	$2,72x10^{-5}$	$9,4x10^{-5}$	$0,030x10^{-2}$	$5,20x10^{-4}$

CMO11	$1{,}22x10^{-5}$	$1{,}32x10^{-5}$	$3{,}78x10^{-5}$	$8{,}44x10^{-5}$
CMO12	$2{,}88x10^{-5}$	$7{,}88x10^{-5}$	$8{,}14x10^{-5}$	$1{,}50x10^{-4}$
CMO13	$1{,}08x10^{-5}$	$2{,}03x10^{-5}$	$3{,}63x10^{-5}$	$7{,}29x10^{-5}$

İkili katkılılardan kalsiyum-stronsiyum katkılı serya ($Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$) ve $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$) elektrolit malzemelerin empedans spektrumu grafikleri ve Arrhenius grafiği Şekil 4.52, 4.53, 4.54, 4.56, 4.57, 4,58, 4.59, 4.61'de verilmiştir. Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'da kalsiyum-stronsiyum katkılı elektrolitlerin iyonik iletkenlik değerleri bulunmaktadır. Her iki katkılama türünde de Sr ve Ca katkısının iyonik iletkenliği artırdığı gözlemlenmiştir. $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ sistemi için örnek teşkil eden literatürde çalışma mevcuttur. Yamamura ve arkadaşlarına göre ikili katkılama oksijen boşluğunun düzenini önlemektedir. Oksijen boşluklarının düzeninin ikili katkılama ile önlenmesi, aktivasyon enerjisini azaltır ve bu durum iyonik iletkenlikte artışa yol açar[97]. $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ kompozisyonundaki iyonik iletkenlik davranışı ise literatürdeki bir çalışmaya benzemektedir. Kim'e göre, dopant katyonları arasında büyük bir kafes uyuşmazlığı kafes içinde gerginliğe neden olur. Aktivasyon enerjisinde artışa neden olan iletkenliği azaltır. Sr^{2+}(1.26 A˚) ve Ce^{4+}(0.97A˚) arasındaki kafes uyuşmazlığı Ca^{2+}(1.12 A˚) ve Ce^{4+}(0.97 A˚) arasındaki kafes uyuşmazlığından daha fazladır. Bu, dopant-boşluk çiftlerinin birleşme entalpisinde bir artışa neden olur. Sonuç olarak aktivasyon enerjisi artar ve dolayısıyla iyonik iletkenlik azalır [98].

Tablo 5.5: Kalsiyum ve stronsiyum katkılı serya elektrolitlerinin iletkenlik değerleri.

Malzeme	**500˚C**	**600˚C**	**700˚C**	**800˚C**
CCO21	$0,\ 10x10^{-2}$	$0{,}36x10^{-2}$	$0{,}84x10^{-2}$	$1{,}65x10^{-2}$
CC21S2O	$0{,}32x10^{-2}$	$1{,}07x10^{-2}$	$2{,}91x10^{-2}$	$6{,}0x10^{-2}$
CC21S4O	$0{,}2x10^{-2}$	$0{,}77x10^{-2}$	$2{,}24x10^{-2}$	$4{,}70x10^{-2}$
CC21S6O	$0{,}18x10^{-2}$	$0{,}66x10^{-2}$	$1{,}75x10^{-2}$	$3{,}78x10^{-2}$

Tablo 5.6: Kalsiyum ve stronsiyum katkılı serya elektrolitlerinin iletkenlik değerleri.

Malzeme	**500˚C**	**600˚C**	**700˚C**	**800˚C**
CSO6	$0,12x10^{-2}$	$0,37x10^{-2}$	$0,85x10^{-2}$	$1,63x10^{-2}$
CC16S6O	$0,22x10^{-2}$	$0,83x10^{-2}$	$2,05x10^{-2}$	$4,69x10^{-2}$
CC18S6O	$0,14x10^{-2}$	$0,60x10^{-2}$	$1,64x10^{-2}$	$3,84x10^{-2}$
CC20S6O	$0,23x10^{-2}$	$0,86x10^{-2}$	$2,5x10^{-2}$	$5,69x10^{-2}$

İkili katkılılardan magnezyum-stronsiyum ve magnezyum-kalsiyum katkılı serya ($Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ ve $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$) elektrolit malzemelerin empedans spektrumu grafikleri ve Arrhenius grafiği Şekil 4.62, 4.63, 4.64, 4.65'te verilmiştir. Tablo 5.7'de magnezyum-stronsiyum ve magnezyum-kalsiyum ikili katkılı serya elektrolitlerine ait iletkenlik değerleri bulunmaktadır. Magnezyum optimum çözünürlük limitinde katkılanıp stronsiyum ve kalsiyum katkılaması yapılarak elde edilen ikili katkılı serya elektrolit malzemelerinin iyonik iletkenliği karşılaştırıldığında $Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,82}O_{1,82}$ kompozisyonundaki iyonik iletkenlik ($0,27x10^{-2}S.cm^{-1}$) $Mg_{0,12}Ca_{0,21}Ce_{0,67}O_{1,67}$ kompozisyonundaki iletkenlikten ($0,26x10^{-2}S.cm^{-1}$) fazladır. Bunun sebebi genel olarak, katkılı seryaların iyonik iletkenliği sadece oksijen boşluğu konsantrasyonundan bağlı olmayıp aynı zamanda kafes yapısı ve iyonik yarıçap gibi faktörlerden etkilenmesinden kaynaklanır [87].

Tablo 5.7: Magnezyum-stronsiyum ve magnezyum-kalsiyum katkılı serya elektrolitlerinin iletkenlik değerleri.

Malzeme	**500˚C**	**600˚C**	**700˚C**	**800˚C**
CM12S6O	$0,01x10^{-2}$	$0,04x10^{-2}$	$0,13x10^{-2}$	$0,27x10^{-2}$
CM12C21O	$0,01x10^{-2}$	$0,05x10^{-2}$	$0,12x10^{-2}$	$0,26x10^{-2}$

Üçlü katkılı serya elektrolitler için de empedans spektrum grafikleri ve Arrhenius grafiği Şekil 4.66, 4.67, 4,68, 4,69'da verilmiştir. Tablo 5.8'de görüldüğü üzere $Ca_{0,20}Mg_{0,12}Sr_{0,06}Ce_{0,62}O_{1,62}$ kompozisyonun iyonik iletkenliği ($3,86x10^{-2}S.cm^{-1}$) $Ca_{0,21}Mg_{0,12}Sr_{0,02}Ce_{0,65}O_{1,65}$ 'na ait iyonik iletkenlikten daha fazladır. Stronsiyumun dopant konsantrasyonu arttıkça iyonik iletkenlikte artmıştır[70]. Fakat ikili katkılı serya elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri ile karşılaştırıldığında üçlü katkılılarda istenilen performansı elde edilememiş ve toplam iletkenlik değerleri düşüktür.

Tablo 5.8: Magnezyum, kalsiyum ve stronsiyum katkılı serya elektrolitlerinin iletkenlik değerleri.

Malzeme	**500˚C**	**600˚C**	**700˚C**	**800˚C**
CC20S6M12O	$0,19x10^{-2}$	$0,69x10^{-2}$	$1,85x10^{-2}$	$3,86x10^{-2}$
CC21S2M12O	$0,15x10^{-2}$	$0,54x10^{-2}$	$1,39x10^{-2}$	$2,79x10^{-2}$

Hesaplanan toplam iyonik iletkenlik değerleri ile eşitlik 5.2'teki Arrhenius denklemi kullanılarak elektrolitlerin düşük (300-500°C) ve yüksek (600-800 °C) sıcaklık aralıklarındaki aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Eşitlikte σ toplam iyonik iletkenlik, σ_o üstel faktör, T ölçüm sıcaklığı, Ea aktivasyon enerjisi ve k Boltzman sabitidir.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} . e^{\frac{-E_a}{kT}} \qquad (5.2)$$

Katkılı serya elektrolitlerin Arrhenius grafikleri doğrusal gibi görünse de gerçekte yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerinde eğimleri farklı olan iki doğrudan oluşmaktadır. Bu farklılık iletim mekanizmasının belli bir noktadaki sıcaklıkta değiştiğini göstermektedir [88]. Katkılı serya elektrolitlerde oksijen iyon iletimi düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri için iki farklı eşitlikle verilmektedir.

Düşük sıcaklıklarda $$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} . e^{-\frac{(\Delta H_m + \Delta H_a)}{kT}} \qquad (5.3)$$

Yüksek sıcaklıklarda $$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} . e^{-\frac{(\Delta H_m)}{kT}} \qquad (5.4)$$

ΔHm oksijen iyonlarının migrasyon entalpisi ve ΔHa dopant katyonu ile oksijen boşlukları arasındaki asosiyasyon entalpisidir. Bu yüzden düşük sıcaklıklarda iletim için gereken aktivasyon enerjisi migrasyon ve asosiyasyon için gereken aktivasyon enerjilerinin toplamı olur (E= Em+ Ea). Yüksek sıcaklıklarda ise dopant-oksijen boşluğu kompleksleri disosiye olur ve serbest dopant katyonları ile oksijen boşlukları meydana gelir. Oksijen boşluklarının konsantrasyonu sıcaklıktan bağımsızdır ve dopant katyonlarının konsantrasyonuna eşittir. Bu yüzden migrasyon entalpisi yüksek sıcaklıklardaki Arrhenius doğrusunun eğiminden belirlenebilir (E =Em) [67-89].

Aktivasyon enerjisi ve kalsiyum konsantrasyonu arasındaki ilişki incelendiğinde maksimum iyonik iletkenlik gösteren %20 kalsiyum konsantrasyonuna sahip elektrolitin en düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğu görülmektedir (0,096 eV). Artan dopant konsantrasyonu ile birlikte oksijen boşlukları ve dopant katyonları arasındaki kusur oluşumları dimerlerden trimerlere ve sonra kusur kümelerine dönüşür. Oluşan bu yapılar kusurların aktifliğini bu yüzden de aktivasyon enerjisini etkiler. Dopant konsantrasyonu belli bir limiti aştıktan sonra aktivasyon enerjisinde görülen artışın sebebi budur [90-91]. Diğer tekli katkılı serya elektrolitlerde de maksimum iyonik iletkenliğe sahip olanların düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum ikili ve üçlü katkılı serya elektrolitlerinde de geçerlidir.

Sitrat-nitrat yakma yöntemi ile hazırlanan tek katkılı elektrolitlerden en yüksek iyonik iletkenlik değerini 800˚C'de CCO20 elektroliti ($4{,}47\times10^{-2}$ S.cm^{-1}) vermiştir. İkili katkılı serya elektrolitlerinden en yüksek iyonik iletkenliğe sahip olan elektrolit ise CC21S2O olup iletkenlik değeri $6{,}0\times10^{-2}$ S.cm^{-1}'dir. Üçlü katkılı serya elektrolitler arasından en yüksek iyonik iletkenliğe sahip olan elektrolit CC20S6M12O ($3{,}86\times10^{-2}$ S.cm^{-1})'dur.

Daha önce laboratuvarımızda gerçekleştirilen çalışmalarda; selüloz şablonlama yöntemi ile sentezlenen SDC20 elektrolitinin 800 °C' deki iyonik iletkenliği 3.1×10^{-2} S.cm^{-1} olarak bulunurken diğer bir çalışmada poiol yöntemiyle sentezlenen 800˚C'de SDC20 elektrolitinin iyonik iletkenliğinin $4{,}29\times10^{-2}$ S.cm^{-1} olduğu gözlenmiştir[92-95]. Literatürde bulunan başka bir çalışmada ise ultrases yöntemi sentezlenen SDC20 elektrotinin 800 °C' deki iyonik iletkenliği 3.07×10^{-2} S. cm^{-1} olarak bulunmuştur [94].

Bu kıyaslamalar sonucunda elde edilen iyonik iletkenliklerin önceki çalışmaları bir adım öne taşıdığına ve en yüksek iletkenlik değerine ($6{,}0\times10^{-2}$ S.cm^{-1}) sahip elektrolit ikili katkılılardan CC21S2O'ya aittir.

Şekil 4.31'de 1400°C'de sinterlenen kalsiyum katkılı seryum oksit elektrolitlerine ait SEM ve EDX görüntüleri bulunmaktadır. CCO20 elektrolitinin XRD analiz sonucunda safsızlıklara rastlanmamış olmasına rağmen SEM görüntüsünde Ca adacıkları görülürken aynı zamanda EDX analizi haritalandırmasında çözünmeyen CaO varlığı tespit edilmiştir. Buna rağmen CCO20 elektroliti en iyi iyonik iletkenliğe sahip elektrolit olarak belirlenmiştir. Bu durumun sebebi CaO ikincil ve yalıtkan fazları ayrı bir faz olsa da kendi içinde süreklilik olmadığından iletkenliği negatif olarak etkilememiştir. Tanenin etrafını CaO tamamen sarsa tane içinden çıkacak iyona engel olarak blok oluşturabilir; ayrı tane olur ve rastgele olursa iyon CaO yolunu izlemez ve iletkenliği etkilemez. XRD sonucunda safsızlıklara rastlanan CCO24 elektrolitine ait SEM görüntüsünde kısmi adacıklar gözlemlenmektedir. EDX analiz haritalandırmasında ise homojen dağılım görülmektedir. Bölge analizi yapıldığından dolayı bu tür sonuçla karşılaşılmış olabilir.

Şekil 4.32'de 1400°C'de sinterlenmiş olan stronsiyum katkılı seryum oksit elektrolitlerine ait analiz görüntüleri mevcuttur. CSO4 elektroliti en iyi iletkenliği gösteren elektolit olup yoğun yapılı görünüme sahiptir ve EDX analiz görüntülerinde de homojen dağılım gözlemlenmektedir. CSO8 elektrolitin XRD analizinde safsızlıklar belirlenmiş olup SEM görüntüsünde kısmi adacıklar (SrO) görülmüştür. Fakat EDX bölge analizi olduğundandır ki dağılım haritaları homojendir.

Şekil 4.33'te 1400°C'de sinterlenen CMO11 elektrolitinin XRD analizinde safsızlık görülmüş olmasına rağmen yapılan analizler bölge analizi olduğundan dolayı bu ikincil fazlar SEM ve EDX görüntülerine yansımamıştır[83,87].

Şekil 4.34'te 1400°C'de sinterlenmiş olan $Ca_{0,21}Sr_xCe_{(0,79-x)}O_{(1,79-x)}$ numunelerine ait mikrograflar gösterilmektedir. Sinterlenmiş peletlerin yüzey taramalı elektron mikrografları, yoğun bir yapı ve tane sınırları ile ayrılmış iyi tanımlanmış taneler göstermektedir. Tüm örnekler farklı boyutlarda taneler göstermektedir ve stronsiyum ikamesiyle ortalama tane boyutunun arttığı gözlemlenmektedir. Sr dopant konsantrasyonu numunelerin tane boyutunu etkilemekte olup x = 0.06 olan numunede, hem büyük tane boyutu hem de diğerlerine göre gözenekli yapı görülmektedir. $Ca_{0,21}Sr_{0,02}Ce_{0,77}O_{1,77}$ numunesine ait EDX analizi sonucunda elde edilen haritalandırmada; Sr konstrasyonu (x=0,02) düşük olduğundan ya da görüntüdeki bölgede rastlanmadığından dolayı Sr dağılım haritası çıkarılamamıştır. EDX görüntülerinde

ikincil faz görülmemekte ve homojen dağılım olduğu belirlenmiştir. SEM ve EDX görüntüleri birbirini bu konuda desteklemektedir.

Şekil 4.35'te aynı sıcaklıkta sinterlenmiş olan $Ca_xSr_{0,06}Ce_{(0,94-x)}O_{(1,94-x)}$ numunelerine ait SEM ve EDX analiz görüntüleri bulunmaktadır. CC16S6O ve CC18S6O elektrolitlerinde kısmi gözenekler görülmektedir. CC20S6O elektroliti en iyi iyonik iletkenliğe sahip olmasına rağmen XRD analizi sonucunda ikincil fazlara rastlanılmıştır. SEM görüntülerinde de ikincil fazlar görülmekte olup EDX analizi sonucu elde edilen Ca, Sr ve Ce dağılmı haritalandırmasında ise homojen dağılım görülmektedir. Çözünmeyen dopantın başka bölgede olma ihtimalinden kaynaklanıyor olabilir [92,93].

Şekil 4.36'da 1400°C'de sinterlenen CM12S6O ve C21M12O elektrolitlerinin SEM ve EDX analiz görüntüleri bulunmakta olup elektrolitlerin gözenekli ve fazla yoğun olmayan yapısı gözlemlenmektedir. XRD analizi sonucunda her iki elektrolitlerde safzılıklar görülmüş ve bu safsızlıklar SEM analizi görüntülerinde de ikincil fazlar olarak görülmektedir. Buna rağmen EDX analizi sonucu elde edilen Mg, Sr, Ca ve Ce dağılım haritalarında homojen görüntüler elde edilmiştir. Bu durum, EDX ve SEM analizlerin bölge analizi olmasından kaynaklı olabilmektedir.

Şekil 4.37'de 1400°C'de sinterlenmiş olan CC20S6M12O elektrolite ait SEM ve EDX görüntüleri verilmiştir. Bu elektrolite ait XRD analizinde safsızlıklara rastlanılmıştır ve SEM görüntülerinde de ikincil fazlar (MgO, SrO) görülmektedir. Bu durumu destekler nitelikte EDX analizi görüntülerinde Mg dağılım haritasında Mg'nin yoğun olduğu bölgeler görülmektedir. Mg'de olduğu gibi Ca ve Sr'de de kısmi olarak lokal fazlalıkların bulunduğu belirlenmiştir.

Sonuçlar ve öneriler;

Bu tez çalışmasında katı oksit yakıt hücrelerinde yaygın olarak kullanılan seryum oksit esaslı elektrolitler sitrat-nitrat yakma yöntemi ile hazırlanarak 800˚C'de kalsine edilmiş ve 1400 °C'de sinterlenmiştir. Elde edilen elektrolitlerin termal davranışı, yoğunluğu, mikro yapısı ve iyonik iletkenliği incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Hazırlanan malzemelerin 800°C'de kalsinasyonu ile seryum oksidin kübik florit yapısına ulaşılmıştır. Kalsinasyon ve sinter sonrası XRD figürlerinde seryum oksit dışında bir fazın varlığını gösteren herhangi bir pik yoktur.

- Kalsinasyon sonrası XRD değerleri malzemelerin kristalit boyutlarının 18-29 nm arasında olup sinter sonrası kristalit boyutları 28-42 nm olarak belirlenmiştir.

- Hazırlanan pelletlerin tümü 1400 °C'de 6 saat sinterlenmiş ve yoğun yapılı elektrolitler elde edilmiştir.

- Dopant konsantrasyonu arttıkça malzemelerin iyon yarıçaplarına bağlı olarak kafes parametresi değerleri doğrusal olarak artmış ve azalmıştır. Kafes parametrelerinde görülen bu davranış hazırlanan seryum oksit esaslı malzemelerin Vegard Kuralı'na uyduğunu göstermektedir. Kafes parametresi ve dopant konsantrasyonu arasındaki ilişki bir doğru denklemi ile ifade edilmektedir.

- Sıcaklık artışıyla beraber iletkenlik artmıştır. Hazırlanan elektrolitler içinde en yüksek iyonik iletkenliğe sahip elektrolit 800°C' deki $6{,}0x10^{-2}$ $S.cm^{-1}$ iyonik iletkenlik değeri ile CC21S2O'dır. Bu elektroliti azalan iletkenlik sırasıyla CC20S6O, CC21S4O,CC16S6O izlemektedir.

- Seryum oksit esaslı elektrolitlerin kullanımı hedeflenen 600-800°C sıcaklık aralığında hazırlanan elektrolitlerin aktivasyon enerjileri 0,6-1 eV aralığında hesaplanmıştır.

- Dopant katyonlarından Mg'nin hem ikili hem de üçlü katkılı elektrolit malzemelerinde avantajlı olmadığı sonucuna varılmıştır. Çok fazla sonuç olması sebebiyle elde edilen veriler daha detaylı olarak incelenerek bundan sonraki çalışmamızda Ca-Sr ikili katkılı elektrolit malzemeleri üzerinde çalışmaları genişletmeye ve daha hassas aralıklardaki mol oranları denemeye karar verildi.

KAYNAKLAR

[1]. Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., Balani, K.,2015, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology, *Progress in Materials Science*,72,141-337

[2]. Sun, C., Stimming, U., 2007, Recent anode advances in solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*,171, 247–260

[3]. Dwivedi,S.,2019, Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte, *International Journal of Hydrogen Energy*,1-26

[4]. Kırubarakan, A., Jain, S., Nema, R.K., 2009, Fuel cell technologies and power electronic interface, *Reneawable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 2430-2440.

[5]. Brian, C.,2002, Introduction to fuel cells and hydrogen technology, *IEEE Proc*,205–16..

[6]. Boudghene, S.A., Traversa, E.,2002, Fuel cells an alternative to standard sources of energy, *Reneawable and Sustainable Energy Reviews*, 6,297–306.

[7]. Singhal, S.C., Kendall,K., 2003, *High temperature solid oxide fuel cells*, Elsevier Advanced Technology, Oxford, ISBN 1856173879.

[8]. Huang,X., Zhang,Z., Jıang, J., 2006, Fuel cell technology for distributed generation an overview, *IEEE Symposium on Industrial Electron*, 1613-18.

[9]. Bıyıkoğlu, A., 2003, Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu, *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 16(3), 523-542

[10]. Singhal, S.C., 2000, Advances in solid oxide fuel cell technology, *Solid State Ionics*, 135, 305-313.

[11]. Wain-Martin, A., Moran-Ruiz, A., Laguna-Berceo, M.A., Campana, R., Larranaga A., Slater, P.R., Arriortua, M.I.,2019, SOFC cathodic layers using wet powder spraying technique with self synthesized nanopowders,*International Journal Hydrogen Energy*,14,7555-63

[12] .Perry, M.L., Fuller, T.F.,2002, A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century, *Journal Electochemical Society*, 149,59-67.

[13]. Muecke, U.P., Beckel, D., Bernard, A., Bieberle-Hütter, A., Graf, S., Infortuna, A., Müller, P., Rupp, L.M.J., Schneider,J., Gauckler, L.J., 2008, Micro solid oxide fuel cells on glass ceramic substrates, *Adverbial Function Material*,18, 1-11.

[14]. Stambouli, B.A., Traversa, E.,2002, Solid oxide fuel cells (SOFCs) an environmentally clean and efficient source of energy, *Reneawable Sustainable Energy Reviews*, 6, 433-55.

[15]. Laosiripojana, N., Wiyaratn, W., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Soottitantawat, A., Assabumrungrat, S., 2009, Reviews on solid oxide fuel cell technology, *Engineering Journal*, 13, 65-83.

[16]. Basu, R.N., 2007, Materials for solid oxide fuel cells in recent trends fuel cell science technology, New York, 286-331

[17]. Lee, T.S., Chung, J.N., Chen, Y.C., 2011, Design and optimization of a combined fuel reforming and solid oxide fuel cell system with anode off-gas recycling *Energy Convers Manage* ,52,3214–26.

[18]. Minh, N.Q.,2004, Solid oxide fuel cell technology features and applications, *Solid State Ionics*,174,271–7.

[19]. Hibino, T., 2002, An intermediate solid oxide fuel cell providing higher performance with hydrocarbons than with hydrogen, *Electrochemical Solid-State Letters*, 5,242–4.

[20]. De-Troya, J.J., Alvarez, C., Fernandez-Garrido, C., Carral, L., 2016, Analysing the possibilities of using fuel cells in ships, *International Journal Hydrogen Energy* ,41, 2853-2866.

[21]. Inal,O.B., Deniz, C., 2020, Assessment of fuel cell types for ships: Based on multicriteria decision analysis, *Journal of Cleaner Production*, 265 ,121-734

[22]. Sreedhar,I., Agarwal,B., Goyal,P.,Singh,S.A.,2019, Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry* ,848,113-315.

[23]. Huang K., Goodenough, J.B., 2009, Solid Oxide Fuel Cell Technology, Woodhead, Cambridge, 1st edn, 12, 220–268.

[24]. Cuenca, M.M.G.,2002, Novel anode materials for solid oxide fuel cells, *PhD Thesis. Universe Twente*, 1-155.

[25]. Jiang, S.,P., Chan, S.,H.,2004, A review of anode materials development in solid oxide fuel cells., *Journal of Material Science*, 39,4405-39.

[26]. Ahn,M., Lee,J., Lee,W.,2017, Nanofiber-based composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*,353,176-182.

[27]. Brown, M., Primdahl, S., Mogensen, M. J., 2000, Journal of Electrochemical Society, 147,475–485.

[28]. Tanner,C.,W., Fung, K.Z., Virkar, A.V., 1997, Journal of Electrochemical Society,144,21–30.

[29]. Suzuki, T., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y., Awano, M., 2008, Development of cube-type SOFC stacks using anode-supported tubular cells, *Journal of Power Sources*, 175, 68–74.

[30]. Jeffrey, W.F., Hui, R., Li, X., Wilykinson, D., Zhang, J., 2009, Solid Oxide Fuel Cells Materials Properties and Performance, *CRC press, Taylor-Francis Group*, London, 295.

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

[32]. Lin S.E., Wei W.C.J., 2011, Long-term degradation of Ta_2O_5 doped Bi_2O_3 systems, *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 3081- 3086.

[33]. Chockalingam R., Amarakoon V.R.W., Giesche H., 2008, Alumina/cerium oxide nano-composite electrolyte for solid oxide fuel cell applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 959–963.

[34]. Jacobson, A.J., 2010, Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Chemistry of Materials*, 22, 660-674.

[35]. Minh, N.Q., Takahashi, T., 1995, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, *Elsevier*, 69-117.

[36]. Verkerk, M. J., Keizer, K., Burggraaf, A.J.J.,1980, High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi_2O_3 system, *Journal of Applied Electrochemistry*, 10,81 – 90.

[37]. Wachsman,E.D., Lee,K.T., 2011, Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells,334,935-939.

[38]. Patakangas, J., Ma, Y., Jing,Y., Lund,P., 2014, Review and analysis of characterization methods and ionic conductivities for low-temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFC), *Journal of Power Sources*,263,315-331.

[39]. Anjaneya, K.C., Nayaka, G.P., Manjanna, J., Govindaraj,G., Ganesha, K.N., 2013, Preparation and characterization of $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.1–0.3$) as electrolyte material for intermediate temperature SOFC,26, 89-96.

[40]. Zhu, B., Zhu, W., Zhu, Z., Liu, X., Zhou, P., Yang, X., 2001, Innovative solid carbonate–ceria composite electrolyte fuel cells, *Electrochemistry Commucanications*, 3, 566-571.

[41]. Brodnikovskyia, Y., McDonaldb, N., Polishkoa, I., Brodnikovskyia, D., Brodnikovskaa, I., Brychevskyia, M., Kovalenkoc, L., Vasylyeva,O., Belousc, A., Steinberger-Wilckens, R., 2019, Properties of 10Sc1CeSZ-3.5YSZ(33-, 40-, 50-wt.%) Composite Ceramics for SOFC Application, *Elsevier*, 26–35.

[42]. Benedict,M., Pigford,T.H., Levi,H.W., 1981, Nuclear Chemical Engineering, Mc Graw-Hill Book Company, USA, 318-351

[43].Geçkinli,E.A., 1992, İleri Teknolojileri Malzemeleri,*İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası,*İstanbul,10.

[44]. Othmer, K., 1987, Zirconium and zirconium compounds, *Encyclopedia of Chemical Technology* ,24, John Wiley and Sons INC., USA, 867-902.

[45]. Moulson, A.J., Herbet, J.M., 1990, Influence of CeO_2 content on electrical properties of Y_2O_3-TZP, Electroceramics materials, properties, applications, Chapman and Hall, London,154.

[46]. Buchanan,R.J., 1990, Ceramic materials for electronics, Marcel Dekker Inc., Newyork,455.

[47]. Aktaş,B.,2008, *Baryum oksit ve lantanyum oksit katkılı kübik zirkonya seramikte mikroyapı,mekanik özellikler ve iyonik iletkenliğin incelenmesi*,Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul,236.

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

[49]. Dalslet, B., Blennow, P., Hendriksen, P.V., Bonanos, N., Lybye, D., Mogensen, M.,2006, Assessment of doped ceria as electrolyte, *Journal of Solid State Electrochemistry*,10,547-561.

[50]. Kharton, V.V., Marques, F.M.B., Atkinson, A.,2004, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, *Solid State Ionics* , 174,135-149.

[51]. Kharton, V.V., Figueiredo, F.M., Navarro, L., Naumovich, E.N., Yaremchenko, A.A., Viskup, A.P., Carneiro, A., Marques, F.M.B., Frade, J.R.,2001, Ceria-based materials for solid oxide fuel cells, *Journal of Material Science*,36,1105-1117.

[52]. Taylor, M.A., Kilo, M., Borchardt, G., Weber, S., Scherrer H., 2005, Zr-96 diffusion in polycrystalline scandia stabilized zirconia, *Journal of European Ceramic Society*, 25,1591-1595.

[53]. Butler, V., 1983, Dopant ion radius and ionic conductivity in cerium dioxide, *Solid State Ionics*, 8,109-113.

[54]. Zhang, T.S., Ma, J., Cheng, H., Chan, S.H., 2006, Ionic conductivity of high-purity Gd-doped ceria solid solutions, *Mater Res Bullet*, 41,563–8.

[55]. Larminie, J., Dicks, A., 2003, Fuel Cell Systems Explained, *Second Edition John Wiley & Sons, Ltd.*

[56]. Hoogers, G., 2002. Fuel Cell Technology Handbook, *Trier University of Applied Sciences*, CRC Press LLC, 0-8493-0877-1, 360,Germany.

[57]. Hacker, V., Wallnöfer, E., Baumgartner, W., Schaffer, T., Besenhard, J.O., Schröttner, H. Ve Schmied, M., 2005,Carbon Nanofiber-Based Active Layers for Fuel Cell Cathodes-Preparation and Characterization. Electrochemistry Communications, 7,377-382.

[58]. Cook, B., 2002, An Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology, Heliocentris, April 2002, Canada.

[59] .Vanston ve Elliot, 2003, Fuel cells: a technology forecast, *Texas State Technical College.*

[60]. Çamcı, Ö., 2005, Yakıt Pilinin Motorlu Taşıtlarda Uygulanması. Yıldız Teknik *Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 83s, İstanbul.

[61]. Kellegöz, M., ve Özkan, İ., 2004, PEM Yakıt Hücrelerinin; Üretim Aşamaları, Performansa Etkileri ve Karşılaşılabilecek Zorluklar İle Diğer Yakıt Hücrelerine Nazaran Avantajları ve Dezavantajları, *V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu Bildiri Kitabı*. Su Vakfı Yayınları, Cilt:2, 809–818, İstanbul.

[62]. De-Troya, J.J., Alvarez, C., Fernandez, C., Carral, G.L., 2016, Analysing the possibilities of using fuel cells in ships, *International Journal of Hydrogen Energy,* 41,2853-66.

[63]. Mehdi, M., Mehrpooya, M., Mousavi, S.A., 2019, Introducing an integrated SOFC, linear fresnel solar field, stirling engine and steam turbine combined cooling, heating and power process, *International Journal of Hydrogen Energy,* 44, 30256-27

[64]. Altıntaş, B., ve Donatan, S., 2003, Membran Teknolojisi ve Katkılı Membranlar (2), *Kimya Teknolojileri Dergisi. Bilişim Yayıncılık, Fuarcılık ve Tanıtım Hizmetleri A.Ş*. Sayı: 29, İstanbul.

[65]. Özdemir, E., 2002, Yakıt Pili İle Elektrik Üretimi, *3e Electrotech Dergisi Bilişim Yayıncılık, Fuarcılık ve Tanıtım Hizmetleri A.Ş.* Sayı: 94, İstanbul.

[66]. Bove, R., 1999, Solid Oxide Fuel Cells: Principles, Designs and State-of-the-Art in Industries, Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, *Anamaya Publishers,* 267-285

[67]. Gorte, R.J. , 2005, Recent Developments Towards Commercialization of Solid Oxide Fuel Cells, *AI ChE Journal*, Vol. 51, No. 9

[67]. Yang,Y.B., Sharifi, V.N., Swithenbank, J., Ma, L.,Darvell, L.I., Jones,J,M, Purrkashanian,M., Williams,A.,2008, *Energy Fuels*, 22, 306-16.

[68]. Ramesh, S., Kumar, P.V., Kistaiah, Reddy,P.V., 2010, Preparation, characterization and thermo electrical properties of co-doped $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Ca_xO_{2-\delta}$ materials, *Solid State Ionics,*181,86-91

[69]. Banerjee, S.,Devi, P.S.,2008, Understanding the effect of calcium on the properties of ceria prepared by a mixed fuel process, *Solid State Ionics,*179,661-69.

[70]. Jaiswal,N., Singh, N.K.,KumaR D., Parkash,O.,2012, Effect of strontium (Sr) doping on the conductivity of ceria, *Journal of Power Sources,*202,78-84.

[71]. Aygün, B.,Özdemir, H., Öksüzömer,M.A.F., 2019, Structural, morphological and conductivity properties of samaria doped ceria ($Sm_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$) electrolytes synthesized by electrospinning method,232,82-87.

[72]. Syed,I.A., Rao, P.K., Syed,L.A.,2016, Sintering temperature effect on density, structural and morphological properties of Mg- and Sr-doped ceria, *Journal of Taibah University for Science,*10,381-85.

[73]. Jaiswal, N., Kumar ,D., Upadhyay, S., Parkash,O.,2014, Ceria co-doped with calcium (Ca) and strontium (Sr): a potential candidate as a solid electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells,20,45-54.

[74]. Huang, B., Ye ,X.F., Wang, S.R. , Nie, H.W. , Shı, J., Hu, Q. , Qıan, J.Q. Sun, X.F. , Wen, T.L.,2006, Performance of Ni/ScSZ cermet anode modified by coating with $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ for an SOFC running on methane fuel, *Journal of Power Sources* ,162 ,1172–1181.

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

[76]. Ma,W., Mashimo,T., Tamura,S., Tokuda,M., Yoda,S., Tsushida,M., Koinuma,M., Kubota,A., Isobe,H., Yoshiasa ,A.,2020, Cerium oxide (CeO_{2-x}) nanoparticles with high Ce^{3+} proportion synthesized by pulsed plasma in liquid,*Ceramic International.*

[77]. Montanez, F.G., 2005, Samarium-based intermediate temperature solid oxide fuel cells, Yüksek lisans tezi, *The Graduate Faculty of the University of Akron.*

[78]. Aneflous, L., Musso, J.A., Villain, S., Gavarri, J.R., Benyaich, H., 2004, Effects of temperature and Nd composition on non-linear transport properties in substituted Ce1-xNdxO2-δ cerium dioxides, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 856- 865.

[79]. Stephens, I.E.L., Kilner, J.A., 2006, Ionic conductivity of $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$, *Solid State Ionics*, 177, 669-676.

[80]. Parks, T.C., Bevan, D.J., 1973, Rev. Chim. Miner., 10, 15.

[81].Öksüzömer, M.A.F., Dönmez, G., Sarıboğa,V., Altınçekiç, T.G., 2013, Microstructure and ionic conductivity properties of gadolinia doped ceria electrolytes for intermediate temperature SOFCs prepared by the polyol method, Article in press, *Ceramics International*, 39:7305-731

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

[83]. 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*,54,721-27.

[84]. Maheshwari,A., Wiemhöfer,H.,2016, Augmentation of grain boundary conductivity in Ca^{2+} doped ceria-carbonate-composite, *Acta Materialia*,103,361-69.

[85]. Jung, G.B., Huang, T.J., Chang, C.L., 2002, Effect of temperature and dopant concentration on the conductivity of samaria-doped ceria electrolyte, *J.Solid State Electrochem*., 6, 225-230.

[86]. Zheng, Y.,Gu, H.,Chen, H.,Gao, L., Zhu,X.,Guo,L.,2009, Effect of Sm and Mg co-doping on the properties of ceria-based electrolyte materials for IT-SOFCs, *Materials Research Bulletin*,44,775-79.

[87]. 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.

[88]. Zha, S., Xia, C., Meng, 2003, Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 115, 44-48.

[89]. Zhong, Z., Jiang,Y., Lian, Z., Song, X., Peng,K.,2020, Exploring the effects of divalent alkaline earth metals (Mg, Ca, Sr, Ba) doped Nd2Ce2O7 electrolyte for proton-conducting solid oxide fuel cells,*Ceramic Intertational*,46,12675-85.

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

[91]. Fu, Y.P., Wen, S.B., Lu, C.H., 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.

[92]. 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.

[93]. Jaiswal, N., Upadhyay, S., Kumar, D., Parkash., O., 2015, Ca^{2+} andSr^{2+} co-doped ceria/carbonates nanocomposites for low temperature solid oxide fuel cells: Composite effect,*Ceramic International*, 41,15162-69.

[94]. Okkay,H., Bayramoglu, M., Öksüzömer, M.A.F.,2013, $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ synthesis for solid oxide fuel cell electrolyte by ultrasound assisted co-precipitation method,*Ultrasonics Sonochemistry*,20,978-83.

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

[96].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(8), 2221-2228.

[97].Yamamura, H., Katoh, E., Ichikawa,M., Kakinuma,K., Mori T., Haneda,H.,2000, Multiple doping effect on the electrical conductivity in the $(Ce_{1-x-y}La_xM_y)O_\delta$ (M = Ca, Sr) system, *Electrochemistry*, 68 (2000), 455-459.

[98]. Kim,D.,J.,1989, Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility Limits in Fluorite- Structure MO_2 Oxide (M = Hf^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}, U^{4+})Solid Solutions,*Journal of the American Ceramic Society*,72,1415-21.

[99]. Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S.,Balani, K. 2015, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology,*Progress in Materials Science*, 72, 141-337.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Emine Elif OCAKCI
Doğum Yeri	Sivas
Doğum Tarihi	31.03.1995
Uyruğu	☒ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	05415898015
E-Posta Adresi	ocakce@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	31.05.2018

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisanüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı