



## **Anot Destekli Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde (KOYH) Elektrolit Tabakası Yoğunluğunun Artırılması**

**Program Kodu: 1002**

**Proje No: 116R072**

Proje Yürütücüsü:  
**Ar. Gör. Can SINDIRAÇ**

Araştırmacı(lar):  
Prof. Dr. Sedat AKKURT  
Dr. Öğr. Üyesi Aligül BÜYÜKAKSOY

Danışman(lar):

...

Bursiyer(ler):  
Seda ÇAKIRLAR

...

HAZİRAN 2018  
İZMİR



## ÖNSÖZ

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmekte olan 116R072 numaralı “Anot Destekli Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde (KOYH) Elektrolit Tabakası Yoğunluğunun Artırılması” isimli proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.



## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER.....	iv
TABLolar .....	vi
ÖZET .....	vii
ABSTRACT .....	viii
TEŞEKKÜR.....	ix
1.GİRİŞ .....	1
2.LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1.Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH) .....	3
2.1.1. KOYH Bileşenleri.....	6
2.1.1.1. Katot .....	6
2.1.1.2. Anot .....	6
2.1.1.3. Elektrolit.....	7
2.1.2. KOYH Tasarım Tipleri .....	9
2.2. CGO'nun Yüksek Sinterlenme Sıcaklığı Neden Düşürülmelidir?.....	10
3.GEREÇ VE YÖNTEM.....	13
3.1. Gözenekli CGO elektrolit gövdesinin hazırlanması .....	13
3.2. Polimerik Öncül Çözeltilerinin Hazırlanması ve İnfiltrasyon Prosesleri .....	13
3.3. Yoğunluk Ölçümleri.....	14
3.4 Yapısal ve Mikroyapısal Karakterizyon.....	15
3.5. Elektrokimyasal Ölçümler .....	15
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	17
4.1. İnfiltrate Edilmemiş CGO .....	17
4.2. İnfiltrasyon Etkisi.....	20
4.3. Elektriksel Özellik Ölçümleri.....	31
5. GENEL SONUÇLAR .....	39
6. KAYNAKLAR.....	42

## ŞEKİLLER

Şekil 1: Dünya nüfus artışının ve enerji tüketiminin yıl bazındaki değişimleri [ITASA/WEC (2018)].....	3
Şekil 2: Geleneksel sistemlerdeki enerji dönüşümü.....	4
Şekil 3: Türkiye’de 2016’da elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımının toplam üretimdeki payları (% olarak) [Türkiye Elektrik İletim A.Ş (2018)]. .....	4
Şekil 4: Katı Oksitli Yakıt Hücrelerinin (KOYH) Çalışma Prensibi [Beckel vd. (2003)].....	6
Şekil 5: Üçlü faz sınırında (TPB) elektrokimyasal tepkimeler gerçekleşir.....	7
Şekil 6: Bazı Katı Elektrolit malzemelerin Spesifik iyonik iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi [Steele (2001)].....	8
Şekil 7: 3 nesil farklı düzlemsel yakıt hücrelerinin şematik gösterimi .....	9
Şekil 8: CGO’nun katı hal sinterlenmesi davranışı.....	10
Şekil 9: (a) Sinterlenme sıcaklığının yüksek tutulduğu durum, (b) Sinterlenme sıcaklığının düşük tutulduğu durum.....	11
Şekil 10: (a) CGO ve (b) Fe içeren çözeltileriyle yapılan infiltrasyon yöntemindeki aşamalar.....	14
Şekil 11: İnfiltrasyon işlemi sırasında gözenekli yapının infiltrasyon çözeltisi ile doldurulması .....	14
Şekil 12: Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş CGO örneklerine ait göreceli yığın (%) yoğunluğu .....	17
Şekil 13: İnfiltrate edilmemiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen CGO örneklerine ait XRD analizi .....	18
Şekil 14: CGO tozuna ait kafes parametresinin sinterlenme sıcaklığı ile değişimi .....	19
Şekil 15: Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş a)800 b)900 c)1000 d)1100 e)1200 f)1300 g) 1400 h) 1450 i) 1500 CGO örneklerinin kırık yüzeylerinden alınmış SEM görüntüleri.....	20
Şekil 16: CGO (a) ve Fe (b) içeren çözeltilerle infiltre edilen örneklerin nihai sinterlenme öncesi infiltrasyon döngüleri sonucu ağırlık artışları.....	21
Şekil 17: (a) CGO ve (b) Fe içeren çözeltilerle infiltre edilen örneklerin nihai sinterlenme sıcaklığı ile yüzde göreceli yoğunluğun değişimi. (c) CGO ve (d) Fe çözeltilerinin konsantrasyon değişimlerinin yüzde göreceli yoğunluğa etkisi .....	22
Şekil 18: CGO ile infiltrasyonun ardından 1000 ve 1200°C’de sinterlenen örneklerin XRD analizleri.....	23
Şekil 19: Fe içeren çözelti ile infiltre edilen örneklerin 1000-1100-1200°C’de sinterlendikten sonraki XRD analizleri .....	24
Şekil 20: Fe infiltre edilmiş örneklerin 1200°C pişirme sonrası XRD analizinde pik kayması.....	25
Şekil 21: CGO çözeltisi ile infiltre edilmiş örneklerin kırık yüzeylerindeki sırasıyla üst, orta ve alt bölgelerinden alınan SEM görüntüleri. (a)-(b)-(c) 25-G-40-1000-8, (d)-(e)-(f) 25-G-40-1200-8, (g)-(h)-(i) 35-G-40-1200-8, (j)-(k)-(l) 35-G-80-1200-8. ....	26

Şekil 22: Fe içeren çözelti ile infiltre edilip pişirilmiş örneklerin kırık yüzeylerinden, sırasıyla üst, orta ve alt bölgelerinden alınan SEM görüntüleri. (a)-(b)-(c) 25-F-15-1000-8 (89,9%), (d)-(e)-(f) 25-F-15-1100-8 (97,0%), (g)-(h)-(i) 25-F-15-1200-8 (97,4%), (j)-(k)-(l) 25-F-20-1200-8 (97,7%), (m)-(n)-(o) 35-F-20-1200-8 (96,6%) Parantez içinde yüzde göreceli yoğunluk değerleri verilmiştir. ....	28
Şekil 23: 25-F-15-1100-8 örneğine ait Ce, Gd ve Fe elementlerini gösteren (a) EDS çizgi ve (b) EDS elementel analiz sonuçları. ....	29
Şekil 24: 25-F-15-1200-8 örneğine ait Ce, Gd ve Fe elementlerini gösteren (a) EDS çizgi ve (b) EDS element analizleri.....	30
Şekil 25: 25-F-15-1100-8 örneğine ait Ce, Gd ve Fe elementlerini gösteren nokta haritalama analizi görüntüleri .....	30
Şekil 26: 25-F-15-1200-8 örneğine ait Ce, Gd ve Fe elementlerini gösteren nokta haritalama analizi görüntüleri .....	30
Şekil 27: Bir Nyquist diyagramındaki parametreler .....	31
Şekil 28: Yapılan çalışmaya ait elektriksel devre modeli.....	31
Şekil 29: Kod numaraları parantez içinde belirtilen numunelerin 600 ve 700°C'de yapılan elektriksel özellik ölçüm sonuçları.....	34
Şekil 30: Seçilen dört örneğin (Şekil 29'da) empedans değerlerinin karşılaştırılması.....	35
Şekil 31: Nihai sinterleme öncesi CGO ile infiltre edilmiş ve infiltre edilmemiş örneklerin iletkenliklerinin karşılaştırılması .....	36
Şekil 32: İnfilte edilmemiş CGO ve demir infiltresinden sonra sinterlenmiş örneklerin karşılaştırılması .....	37
Şekil 33: 11 adet örneğe ait (a) 600°C (b) 700°C'deki iletkenlik değerlerinin yüzde göreceli yoğunluk ile değişimi .....	37
Şekil 34: 1-3 ve 5 numaralı örneklerin tane boyutu ve iletkenlik dağılımı .....	38



## TABLULAR

Tablo 1: Sinterlenme sıcaklığının CGO tane boyutu üzerindeki etkisi.....	20
Tablo 2: CGO ve Demir çözeltileri ile infiltre edilmiş örneklerin farklı parametreler sonundaki tane boyutu dağılımı.....	27
Tablo 3: Elektriksel ölçümleri yapılan örneklere ait kodlama sistemi.....	32
Tablo 4: Projede kullanılan örneklere ait; yoğunluk, pelet kalınlığı ve 500-700°C aralığında ölçülen ASR değerleri.....	32



## ÖZET

Gadolinium katkılı Seryum (CGO), İtريا ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) yerine, Orta Sıcaklık Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde (OS-KOYH) elektrolit malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, CGO'nun tamamen gaz geçirmez bir tabaka olması için gereken  $>95$  göreceli yoğunluğa ulaşması  $1400^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde bir sinterleme sıcaklığını gerektirmektedir. Anot destekli KOYH tasarımlarında sıklıkla kullanılan birlikte sinterleme yönteminde anot ve elektrolit birlikte sinterlenir. Yüksek sinterleme sıcaklığı yanında tozların yüzey alanları, tane boyutları ve erime sıcaklığı farklılıkları birlikte-sinterleme (co-sintering) yöntemini zorlaştırır. Bu nedenle CGO'nun sinterleme sıcaklığının azaltılması gerekmektedir. Bu projede, CGO'nun  $1400^{\circ}\text{C}$  sıcaklığın altında sinterlenebilmesi için iki aşamalı bir yöntem önerilmektedir: Birinci aşamada düşük sıcaklıkta ( $800-1000^{\circ}\text{C}$ ) önceden sinterlenmiş gözenekli CGO gövdesine CGO ve Fe içeren çözeltilerin infiltre edilmesi; ikinci aşamada ise bu numunelerin  $1000-1200^{\circ}\text{C}$  aralığında sinterlenmesiyle yüksek yoğunlaşmaya ulaşılması hedeflenmiştir. Bu işlem sayesinde, sırasıyla CGO infiltre edilen numunelerde  $1200^{\circ}\text{C}$ 'de  $95,5$  ve demir infiltre edilenlerde ise  $1100^{\circ}\text{C}$ 'de  $97,7$  yoğunluğa başarıyla ulaşılmıştır. Böylece infiltre edilen çözeltiler bu gözenekleri homojen olarak başarıyla doldurmuşlardır. Bu durum SEM ve EDS analizleri ile de teyit edilmiştir. CGO infiltre edilen örnekler incelendiğinde, hem infiltre edilen çözeltinin konsantrasyonunun artması hem de infiltasyonun döngü sayısının artışının yoğunluğu arttırdığı gözlenmiştir. Projede amaçlanan  $>95\%$  yoğunluğa CGO infiltre edildikten sonra  $1200^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenen örnekte, kayda değer bir tane büyümesi olmadan ulaşılmıştır. Öte yandan, demir infiltrasyonu yoğunlaşmayı hızlandırmada daha verimli olup,  $97,7$  yoğunluğa  $1100^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenme ile ulaşılmıştır. Bununla birlikte, sinterleme sıcaklığının  $1200^{\circ}\text{C}$ 'ye yükseltilmesi, tane boyutu büyümesine ve yeni bir bileşiğin oluşmasına yol açmaktadır. Ayrıca, sonuçlar Fe ilavesi için optimum bir seviye olduğunu ve bu sınırdan daha fazla yükleme yapmanın göreceli yoğunluk üzerinde negatif bir etkiye neden olduğu gözlenmiştir. Son olarak, hem CGO hem de Fe ile infiltre edilen numunelerin iyonik iletkenlik değerleri, hemen hemen aynı yoğunluğa sahip  $1400^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenmiş, infiltre edilmemiş CGO örneğiyle benzer sonuçlar göstermektedir. Bu da yeni yöntemin elektriksel özelliklerde beklenen değerleri sağladığını gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: KOYH, Katı Oksit Yakıt Hücreleri, İnfiltrasyon, CGO, Elektrolit, Yoğunlaştırma, Birlikte Sinterlenme, GDC, Seryum Gadolinium Oksit



## ABSTRACT

Gadolinium doped Ceria (CGO) are widely used as the electrolyte layer in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs) instead of Ytria stabilized Zirconia (YSZ). However, sintering temperature of CGO is usually above 1400°C to become fully dense (>95% relative density) to ensure a gas tight layer. In anode supported SOFC designs, fabrication of the cell requires that the anode and electrolyte layers are sintered together, a process known as co-sintering. There are difficulties in this process arising from differences of powders in their surface areas, grain sizes and melting points. Therefore, there is a need to reduce the sintering temperature of CGO. In this project, a two-step method is proposed to lower the sintering temperature of CGO to temperatures less than 1400°C. In the first step, infiltration of CGO and Fe-bearing solutions into the previously sintered porous CGO scaffold is tested. In the second step, infiltrated samples were sintered at 1000-1200°C. After CGO infiltration 95.5% density could be achieved after final sintering at 1200°C while 97.7% could be obtained at 1100°C via Fe infiltration. As a result, pores were found to be filled homogeneously as confirmed by SEM-EDS analysis. In CGO infiltration, densification was improved by higher loading and infiltration cycles. A density >95% was achieved without grain growth. On the other hand, iron infiltration was more effective to accelerate densification by reaching 97.7% at 1100°C. However, increasing sintering temperature to 1200°C gave rise to grain growth and precipitation of a new compound. Moreover, results indicated that there was an optimum level for Fe addition and further loading decreased relative densities. Finally, both CGO and Fe infiltrated samples had similar ionic conductivity values with the non-infiltrated CGO sample which was sintered at 1400°C. This indicated that the new proposed method helped successfully achieve expected values in electrochemical analysis.

Keywords: SOFC, Solid Oxide Fuel Cells, Infiltration, CGO, Electrolyte, Densification, Co-sintering, GDC, Cerium Gadolinium Oxide





## TEŞEKKÜR

Projede araştırmacı olarak görev alan sayın Prof. Dr. Sedat AKKURT'a ve sayın Dr. Öğretim Üyesi Aligül BÜYÜKAKSOY'a proje süresince verdikleri tüm destekler ve değerli katkıları için çok teşekkür ederim.

Proje süresince titiz bir biçimde çalışan lisans bursiyerimiz Seda ÇAKIRLAR'a emekleri için teşekkür ederim.

Bu projeye ait çalışmaların karakterizasyonları aşamasında bize destek olan İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü (İYTE) Malzeme Araştırma Merkezi (MAM), İYTE Enerji Mühendisliği, Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümlerine teşekkür ederim.

Verdiği finansal destek için TÜBİTAK'a tüm proje çalışanları olarak teşekkürlerimizi sunarız.



## 1.GİRİŞ

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH) günümüzde hızla artan enerji talebini karşılamada, dünyada sınırlı miktarda bulunan ve atmosfere insan sağlığına zararlı gaz salınımına sebep olan fosil yakıtların yakılması yöntemine temiz ve verimli alternatif olarak görülmektedir. KOYH'ların endüstriyel boyutta üretilip gündelik hayatta kullanılabilir hale gelmesi için birim güç üretimini maliyetinin düşürülmesi gerekmektedir; bu da daha düşük sıcaklıklara çalışan Orta-Sıcaklık KOYH'ları ile mümkün olabilir. Lakin çalışma sıcaklığı düşürüldüğünde ortaya çıkan bazı problemler vardır. Bu problemleri çözmek için geliştirilen birkaç strateji vardır. Elektrolit tabakasını inceltmek ve düşük sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlikle birlikte düşük elektrik iletkenliği gösteren malzemelerin kullanılması bunlara örnektir.

Düşük elektrolit dirençleri vermeleri nedeniyle en sık kullanılan KOYH tasarımı olan anot destekli KOYH'lar, 0,5-1 mm kalınlığında Ni – gadolinyum katkılı serya (Ni-CGO) kompozit anot ile 5-50 µm kalınlığındaki CGO elektrolit katmanlarının birlikte sinterlenmesi ile üretilir. Elektrolitin bir tarafında gözenekli anot, diğer tarafında ise gözenekli katot tabakalar bulunduğu hücresinin çalışabilmesi için oksijen ve yakıt gazlarının karışmaması gerekmektedir. Bu nedenle ortadaki elektrolit tabakası gaz geçirmez yoğun bir seramikten yapılmış olmalıdır. Projede seçilen elektrolit olan CGO'nun sinterlenmesi için en az 1400°C'ye ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek yoğunluklu seramik elektrolitin anotla birlikte pişirilmesi işlemi geleneksel olarak birlikte sinterlenme yöntemiyle yapılmaktadır ve bunun için CGO'nun sinterlenmesi için gerekli olan 1400°C'ye çıkılmalıdır. Bu sıcaklıklarda yapılan ısı işlemi anot katmanındaki Ni ve CGO fazlarının partiküllerinin büyümesine, dolayısıyla yakıt oksitlenmesinin meydana geldiği üçlü faz sınırının kısılmasına ve sonuç olarak KOYH'lardan azami güç elde edilememesine ve elektrokimyasal olarak performans düşmesine sebep olur. Ayrıca yüksek sinterlenme sıcaklıkları CGO içinde de mikro çatlaklara neden olarak, mekanik dayanımını azaltır ve uzun süreli kullanımlarda ciddi bir problem olur. Ayrıca kullanılan fırınların 1400°C'ye çıkması da ciddi bir zaman ve enerji kaybına neden olmaktadır.

Bu sorunların çözümleri için en etkili çözüm, elektrolit malzemesinin (CGO'nun) daha düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluğa ulaşmasının sağlanmasıdır. Literatürde elektrolitin (CGO) daha düşük sıcaklıkta sinterlenmesi için pişmeden önce öncül toz kompaktın içine bir çözelti infiltrasyonu önerilmiştir. Bu yolla belli bir başarı da sağlanmıştır. Ancak literatürde daha önce hiçbir çalışmada CGO toz kompaktının içine yine CGO kompozisyonuna sahip bir çözeltinin infiltrasyonu yöntemi rastlanmamıştır. Bu projede, literatürde ilk defa olarak, önceden düşük sıcaklıkta sinterlenmiş gözenekli CGO yapısına yine aynı toz kompozisyonundan oluşan sıvı öncüllerin (CGO) infiltrasyonu ile paketlenme faktörünü

arttırarak yoğunlaşma için gereken sıcaklığın düşürülmesi önerilmiştir. Fakat infiltrasyon yönteminin başarısını gösteren element dağılımının ayırt edilebileceği karakterizasyon yöntemi olmadığı için işaretleyici olarak kullanılmak üzere buna ek olarak ikinci bir infiltrasyon çözeltisi daha projede çalışılmıştır. Literatürde CGO tozlarına karıştırılıp sinterlenme işlemi öncesi eklenen, sinterlemeyi kolaylaştırıcı katkı maddeleri raporlanmıştır. Bunlardan demirin yayılım mesafelerini kısaltma yanında erime sıcaklığını da düşürerek sinterlemenin daha düşük sıcaklıkta başarılmasına yol açtığı bilinmektedir. Fakat, projede uygulanan Pechini metoduyla, CGO içine demir infiltrasyonuna yine literatürde rastlanmamıştır. Demirin karakterizasyon teknikleri ile (SEM,EDS) belirlenmesi kolay olduğu için demir içeren çözelti işaretleyici olarak seçilmiştir ancak demirin sinterlenme işlemine başka olumlu katkıları da gözlenmiştir.

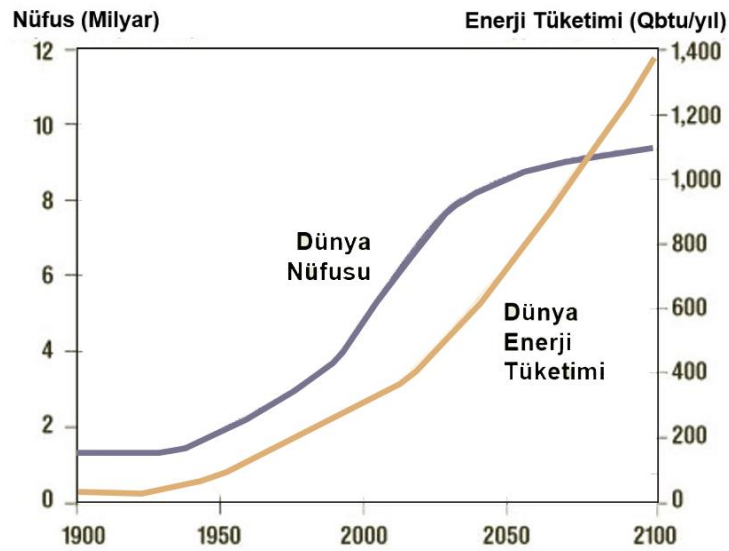
Proje kapsamında hem infiltre edilmiş numunelerin hem de karşılaştırma açısından infiltre edilmemiş numunelerin kimyasal, elektriksel ve mikroyapısal özellikleri analiz edilmiştir. Proje kapsamında bir çok örnek hazırlansa da yer tasarrufu açısından sadece belirli bir bölümü raporlanmıştır.

Projenin ana amacı olan sinterlenme sıcaklığını düşürerek yoğun bir CGO tabakası (%95) elde edilmesi her iki çözelti kullanımı yoluyla da sağlanmış olup CGO çözeltisi eklenmesi durumunda sinterlenme sıcaklığı 200°C düşürülürken, Fe eklenmesinin 300°C'lik bir düşüşe yol açtığı gözlenmiştir. Bu sıcaklıklarda referans değere göre tane boyutlarının da oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca yapılan elektriksel özellik ölçümlerinde de, %95 yoğunluğa ulaşan infiltre edilmemiş CGO elektrolitinin sahip olduğu iyonik iletkenlik değerine her iki çözelti infiltresiyle daha düşük sıcaklıklarda sinterlenen örneklerde de ulaşılmıştır.

## 2.LİTERATÜR ÖZETİ

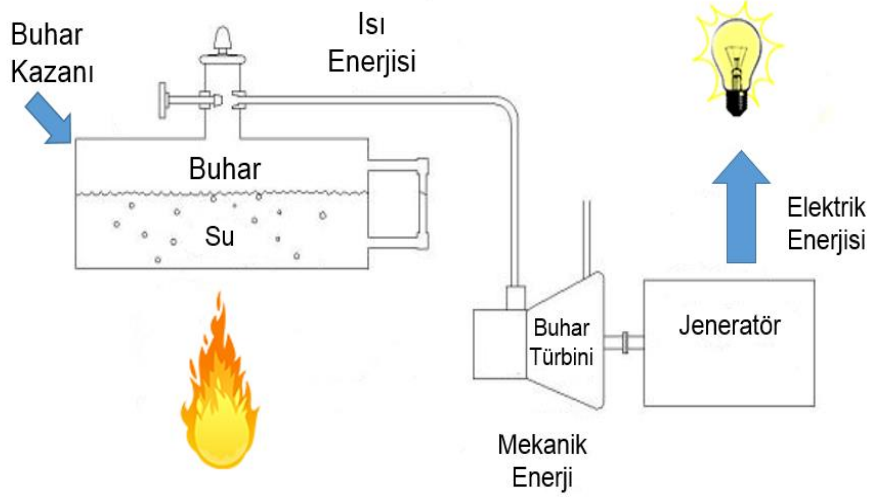
### 2.1.Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)

İlerleyen teknoloji ve bununla birlikte artan nüfusun değişen ihtiyaçları nedeniyle kişi başına düşen enerji tüketimi her geçen gün artmaktadır. Üretilen enerjinin büyük bir kısmı doğadaki sera gazı emisyonunu arttıran fosil yakıtların yanması yoluyla elde edilmektedir (Şekil 1). Bu yüzden hem çevre dostu hem de verimli enerji elde etmek günümüz mühendisleri için oldukça önemli bir görevdir [Singhal ve Kendall (2003)].



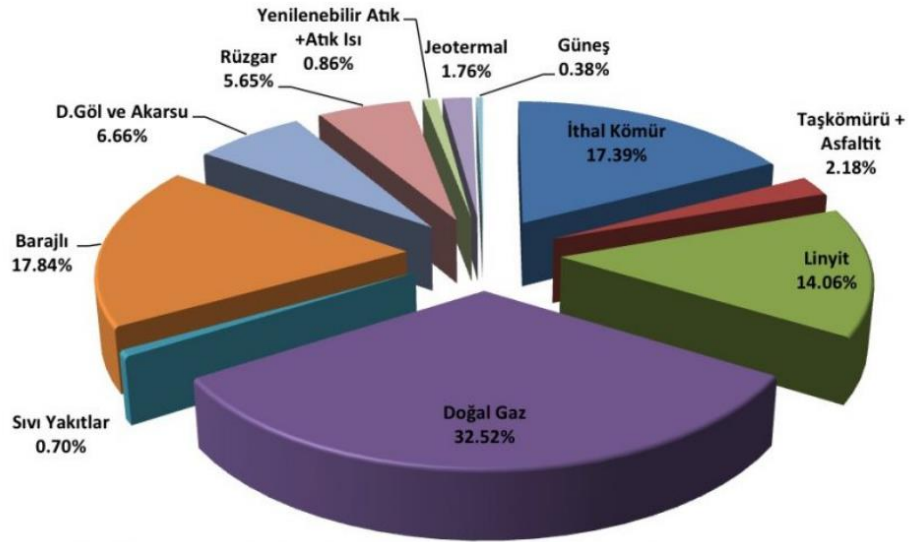
Şekil 1: Dünya nüfus artışının ve enerji tüketiminin yıl bazındaki değişimleri [ITASA/WEC (2018)]

Yakıt hücreleri, klasik güç santrallerindeki enerji üretiminin aksine; yanma reaksiyonu olmadan kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirebildiği için oldukça çevre dostu olan ve gelecek için umut vaat eden elektro-kimyasal aygıtlardır [Minh ve Takahashi (1995)]. Geleneksel sistemlerde; kimyasal enerjinin önce yanma ile ısı enerjisine, oradan da türbinde mekanik enerjiye daha sonra da jeneratörde elektrik enerjisine dönüştürülmesi süreçleri olmadan doğrudan kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü için mekanik enerji kayıpları, başta yanma sırasında Carnot çevrimi ile sınırlanan proseslerdeki verim kayıpları ve enerji iletilirken olan kayıplar olmadığı için yakıt hücreleri geleneksel enerji sistemlerine göre çok daha verimli çalışmaktadır (Şekil 2) [Appleby (1987) ve Kinoshita ve Cairns (2000)].



Şekil 2: Geleneksel sistemlerdeki enerji dönüşümü

TEİAŞ 2016 verilerine göre Türkiye'deki elektrik üretiminde kullanılan kaynakların dağılımı Şekil 3'te verilmiştir. 2016 yılı verileri dikkate alındığında dışa bağımlı olduğumuz doğal gazın elektrik üretimindeki yüksek oranı ve yenilenebilir enerjinin toplam oranda olan düşük yüzdesi dikkat çekicidir. Bu yüzden de özellikle gelecek için ümit vadeden yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi için yoğun AR-GE faaliyetleri devam etmektedir.



Şekil 3: Türkiye'de 2016'da elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımının toplam üretimdeki payları (% olarak) [Türkiye Elektrik İletim A.Ş (2018)].

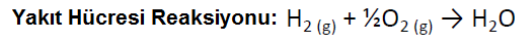
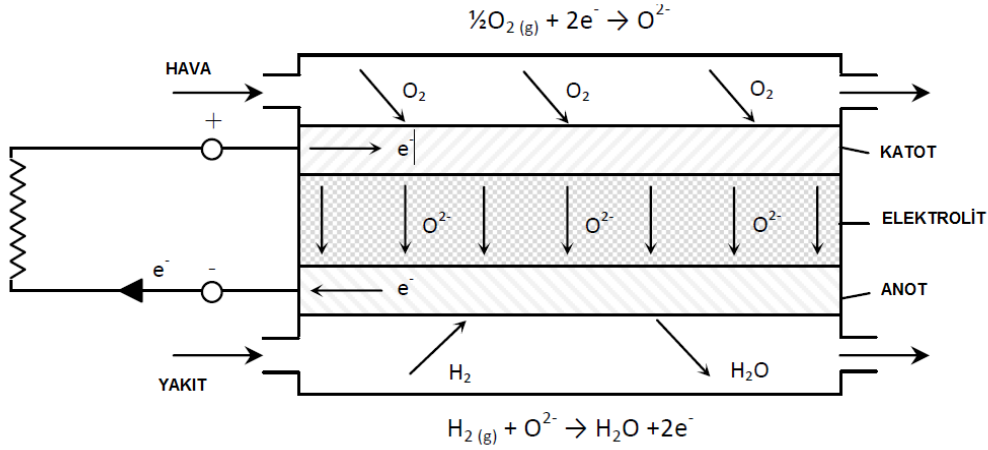
Yakıt hücreleri başta hidrojen olmak üzere hidrojen içeren birçok yakıt (hidrojen, doğalgaz, dizel, propan, vs) kullanılabilir [Minh ve Takahashi (1995)].

Yakıt hücrelerinin çalışma prensibi bataryalara benzese de, bataryaların aksine tekrar şarj edilmeye gerek duymazlar ve gerekli yakıtlar olan hidrojen ve oksijen ile beslendiği sürece elektrik üretmeye devam ederler [Singhal (2007)]. Yakıt hücreleri ulaştırmadan, havacılığa, görev görevlerinden, endüstride ve evlerde kullanıma yakıtın olması yüzünden diğer geleneksel enerji üretim sistemlerine göre daha çok umut vaat etmektedir. Yakıt hücrelerinin, geleneksel güç enerji sistemleriyle karşılaştırıldığında şu avantajlar sayılabilir [Huijmans vd. (1998)]:

- Enerji üretim verimliliği
- Çevresel kirliliğe sebep olmaması ve yan ürün olarak sadece ısı ve su ürettiği olması,
- Farklı yakıtlarla çalışabilmesi,
- Egzoz ısısının yeniden kullanılabilmesi,
- Uzun dönemli kararlılık,
- Ek cihazlara gerek olmadan modüler olması,
- Gürültüsüz çalışması sayılabilir.

Yakıt hücreleri, hücrede kullanılan elektrolit malzemelerine göre sınıflandırılırlar. Bunlar, Alkalin Yakıt Hücresi (AYH), Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH), Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH), Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH), Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH) ve Proton Değişim Membranı Yakıt Hücresi (PDMYH) olarak sıralanabilir [Kirubakaran vd. (2009)].

Diğer yakıt hücrelerine kıyasla yakıt kullanımı çeşitliliği ve yüksek verimliliğe sahip olması yüzünden [Singhal (2003)] Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH) literatürde bu dönemde yoğun olarak araştırılmaktadır. KOYH'lar elektrolit olarak yoğun ve gaz geçirmez bir seramik oksit tabakası ve bunun her iki yüzeyinde bitişik gözenekli iki farklı elektrottan oluşur. Negatif elektrotun adı anot ve pozitif olanın adı katottur. KOYH'ların çalışma prensibi oldukça basittir (Şekil 4). Anot, sistemin yakıtı olan Hidrojen ( $H_2$ ) ile beslenir. Anot tabakasında  $H_2 = 2H^+ + 2e^-$  yükseltgenme reaksiyonu meydana gelir ve iki elektron serbest kalır. Bu işlem sonucunda açığa çıkan elektronlar, hücrenin dışından bir tel üzerinden akarak elektrik enerjisini oluşturmaktadır. Diğer taraftaki katot tabakasına gelen bu elektronlar  $O_2$  gazı ile birleşerek  $O^{2-}$  iyonlarına indirgenirler ( $2e^- + O_2 = 2O^{2-}$ ). Katotta oluşan  $O^{2-}$  iyonları ise yayılım (difüzyon) yoluyla elektrolit tabakasına gelip buradan geçerek anot tabakasına ulaşır ve burada  $H^+$  ile birleşerek su moleküllerini oluşturur ( $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$ ). Böylece reaksiyonlar tamamlandığı zaman doğaya zararlı hiçbir madde üretilmeden sadece ısı, su ve elektrik enerjisi elde edilmiş olur [Ryan vd. (2015)]. Tüm bu reaksiyonların istenilen hızda çalışabilmesi için iyonik yayılım (difüzyon) oldukça önemlidir [Beckel vd. (2003)].



Şekil 4: Katı Oksitli Yakıt Hücrelerinin (KOYH) Çalışma Prensibi [Beckel vd. (2003)]

## 2.1.1. KOYH Bileşenleri

### 2.1.1.1. Katot

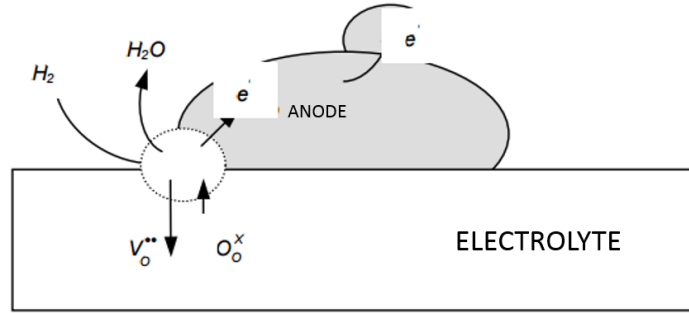
Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan katotların sahip olması gereken bazı temel özellikler vardır. En önemli madde olarak oksijeni indirgeyebilecek yüksek katalitik aktiviteye sahip tepkime alanlarının bulunması sayılabilir. Bu nedenle seçilen katot malzemesi, oksitli ortamda kararlı bir biçimde çalışmalıdır [Skinner (2001)]. Ayrıca seçilen katot, oksijen gazının iletimini sağlayacak kadar gözenekli olup aynı zamanda yüksek elektriksel ve iyonik iletkenliklere sahip olmalıdır [Chao vd. (2011)]. Yüksek çalışma sıcaklıklarında  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSM) oldukça iyi performans verse de, KOYH'un çalışma sıcaklığı  $700^\circ C$  altına düşürüldüğünde düşük iyonik iletkenlik gösterdikleri için yüksek elektrot polarizasyonuna sebep olarak düşük performans sergilemektedirler [Jiang (2008)]. Bu yüzden orta sıcaklıklarda ( $500-700^\circ C$ ) çalışabilecek Karışık İyonik-Elektronik İletken (Mixed Ionic-Electronic Conductor-MIEC) malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Düşük sıcaklıklarda  $La_{1-y}Sr_yCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$  (LSCF)'nin iyonik ve elektronik değerlerinin LSM'den daha iyi olması nedeniyle, LSCF, KOYH'larda son yıllarda katot olarak daha çok kullanılmaya başlanmıştır [Kharton vd (2004)].

### 2.1.1.2. Anot

Anot tabakasının temel fonksiyonu hidrojen içeren yakıtın oksidasyonu için yeterli katalitik aktiviteye sahip olması, oksijen iyonlarının anot/elektrolit ara yüzü içinde dağılımı için yeterli

iyonik ve elektronik iletkenliği göstermelidir [Singhal ve Kendall (2003)]. Aynı zamanda tıpkı katot tabakası gibi gazların geçişini sağlamak için yeteri kadar gözenekli olmalıdır. Ayrıca, komşu tabakalar olan elektrolit ve ara bağlantı elemanlarıyla kimyasal ve fiziksel olarak uyumlu çalışmalıdır. Söz gelimi bu tabakaların ısıl genişleme katsayıları dengeli olmalıdır aksi halde tabakalar arası çatlamlar olabilir [Büyükaksoy vd. (2012)].

Anottaki elektrokimyasal reaksiyonlar üçlü faz sınırı (Triple Phase Boundary-TPB) olarak adlandırılan bölgelerde gerçekleşir. Bu üçlü faz sınırları; oksijen iyonları, elektron ve yakıt arasında gerçekleşmektedir. Bu yüzden, anot yığını ile elektrolit arasındaki reaksiyon ortamının sayısının artması yani TPB'lerin sayısının ve sınırının artırılması gerekmektedir [Büyükaksoy vd. (2011), Büyükaksoy vd. (2012)]. Sadece elektronik iletkenliği olan bir anot malzemesinde oluşan üçlü faz sınırına ait görsel Şekil 5'de gösterilmiştir.



Şekil 5: Üçlü faz sınırında (TPB) gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeler

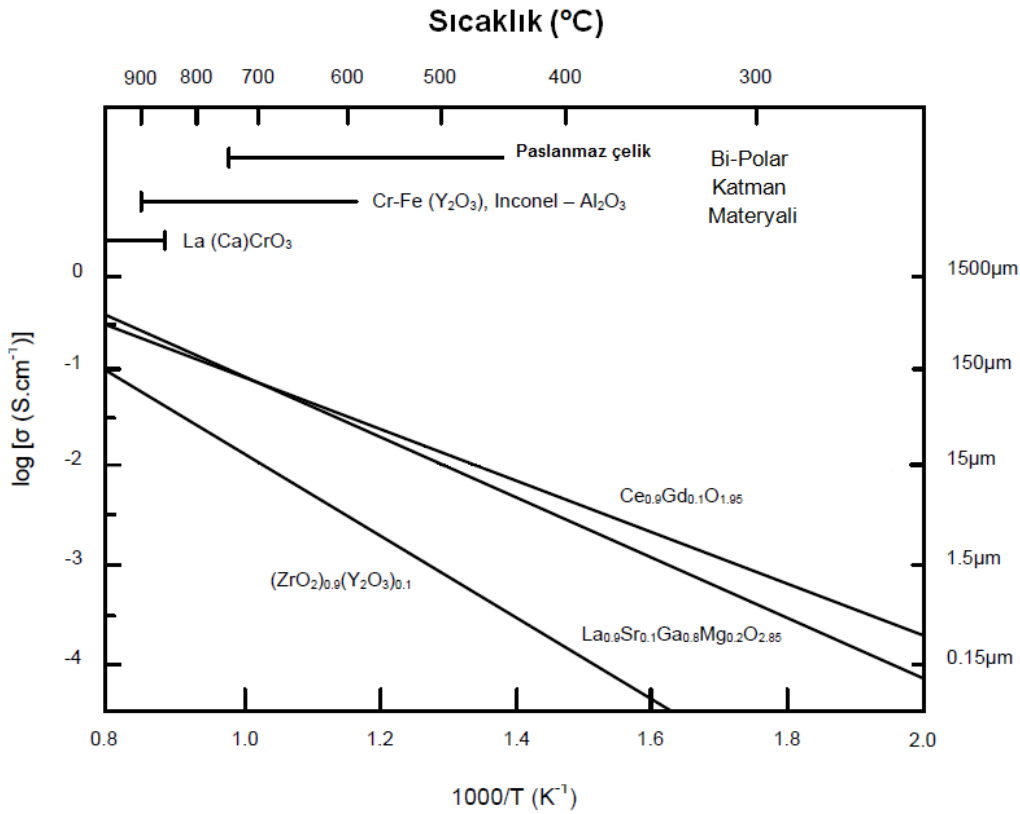
### 2.1.1.3. Elektrolit

Elektrolit tabakası KOYH'lar içinde oldukça önemli bir bileşendir. Hem oksitleyici hem de indirgeyici ortamlarda yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmaları beklenmektedir. Kısa devreleri engellemek amacıyla düşük elektronik iletkenliklere sahip olması böylece yüksek verimlilikte çalışması istenmektedir [Chao (2011)]. Ayrıca elektrolit tabakasının bir tarafında oksijen ve bir tarafında hidrojen olduğundan bu gazların birbirine karışmasını engelleyecek kadar yoğun ve gaz geçirmez bir katman olmalıdır. Bu iki gaz yüksek çalışma sıcaklıklarında kesinlikle birbirini görmemelidir, aksi halde şiddetli tepkimeler olur ve KOYH zarar görür [Garbayo vd. 2010)].

Yitriya ile kararlaştırılmış Zirkonya (YSZ) sahip olduğu yüksek mekanik mukavemet ve yüksek sıcaklıkta sahip olduğu yüksek iyonik iletkenliği yüzünden uzun süre KOYH'larda kullanılan en popüler elektrolit olmuşlardır. Fakat sıcaklık değerleri 500-700°C arasına düşürüldüğünde iyonik iletkenlikleri istenilen kadar olmadığı için yeni malzemeler araştırılmış ve Seryum bazlı elektrolitler geleneksel olan YSZ'nin yerine kullanılmaya başlanmıştır



[Garbayo vd. (2010), Badwal (1992)]. Farklı tip lantanidlerle ( $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Y}^{+3}$ ,  $\text{Gd}^{+3}$  ve  $\text{Sm}^{+3}$ ) katkılandırılmış olan serya ( $\text{CeO}_2$ ) bazlı elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır [Kharton vd. (2004), Balazs vd. (1995)].  $\text{Gd}^{+3}$  ve  $\text{Sm}^{+3}$  katkılandırılmış serya elektrolitlerin en yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür [Fagg vd. (2002), Steele (2001)]. Bazı elektrolitlere ait iyonik iletkenlikler Şekil 6'da verilmiştir. Bu projede bu nedenlerden ötürü Gd ile katkılanmış serya (CGO) kullanılmıştır. Bazı literatürde bu oksite GDC (Gadolynea Doped Ceria) adı da verilmektedir. Bu iki kısaltma da aynı anlama gelmektedir.



Şekil 6: Bazı Katı Elektrolit malzemelerin Spesifik iyonik iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi [Steele (2001)].

Bir KOYH cihazının verimli çalışabilmesi için  $\text{O}^{2-}$  iyonlarının her üç tabaka içindeki yayılımının (difüzyonu) makul bir hızda gerçekleşmesi gerekmektedir ve bunun için 800-1000°C gibi yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüksek çalışma sıcaklıkları önemli sorunlara yol açmaktadır. Bunların başında yüksek maliyetli malzemelerin kullanılması, komponentlerin çabuk bozulması, gaz yalıtım sorunları gösterilebilir [Skinner (2001)]. Bu yüzden son yıllardaki birçok çalışma Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin sıcaklıklarını düşürme konusunda yapılmaktadır. Fakat çalışma sıcaklıklarının düşürülmesi bazı negatif sonuçlar doğurmaktadır. Bunlardan en önemlisi iyonik yayılım hızının oldukça yavaşlayarak sistemin

performansının düşmesidir [Tarancón (2009)]. Sıcaklık düşürüldüğünde oluşan performans kayıplarını azaltmak için bazı çözüm yolları önerilmiştir.

1) Elektrolit kalınlığının azaltılarak oksijen iyonlarının yayınması için gereken mesafeyi kısaltıp ohmik kayıpların en aza indirilmesi [Garbayo vd (2010)]. Lakin aynı zamanda da elektrolitin içinden gaz geçişinin engelleneceği kadar yoğun olması,

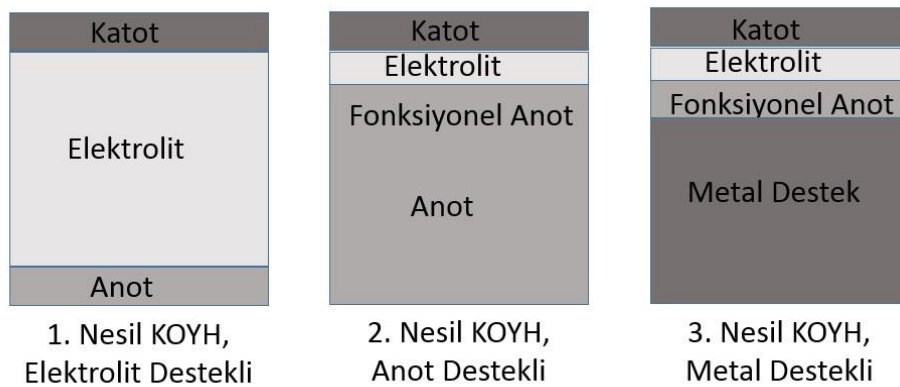
2) Orta ve düşük sıcaklıkta iyonik iletkenliği yüksek olan elektrolit malzemesinin kullanılması [Tarancón (2009)],

3) İyonik indirgenme kinetiği düşük olan geleneksel katotlar yerine Karışık İyonik- Elektronik İletken (Mixed Ionic-Electronic Conductor- MIEC) kullanılmıştır [Liv vd. (2011), Bieberle vd. (2008)].

Bu önerilerden ilk ikisi elektrolit tabakasıyla üçüncü madde ise katot tabakasıyla ilgilidir. Bu yüzden bu projede elektrolit tabakasına odaklanılmıştır. 500-700°C sıcaklık aralığında çalışan KOYH'lar Orta Sıcaklık Katı Oksit Yakıt Hücreleri olarak isimlendirilmiştir.

### 2.1.2. KOYH Tasarım Tipleri

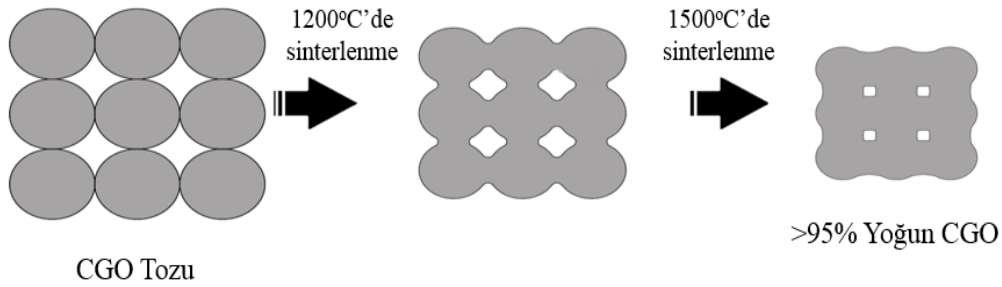
Katı oksit yakıt hücreleri düzlemsel ve boru (tubular) olarak iki tipte olabilir. Düzlemsel hücreler (planar cell) de üç değişik tasarıma sahiptir (Şekil 7). İlk ikisi elektrolit destekli ve anot destekli tasarımlardır. Bu iki tip oldukça sık kullanılan türlerdir. Üçüncü nesil, metal destekli KOYH'lar ise oldukça yeni bir teknolojidir [Tucker (2010)]. Fakat anot destekli tasarımın elektrolit destekli tasarıma göre en önemli avantajı daha düşük ohmik dirence sahip olmasıdır. Ohmik kayıplar elektrolit tabakasının inceltilmesiyle azaltılabildiği için anot destekli tasarımlardaki ohmik kayıplar daha azdır [Tullmar (2011)]. Ayrıca kullanılan malzemelerin maliyetleri de elektrolit destekli tasarıma göre daha ucuzdur ve orta-sıcaklıkta çalışmaya daha uygundur.



Şekil 7: 3 nesil farklı düzlemsel yakıt hücrelerinin şematik gösterimi

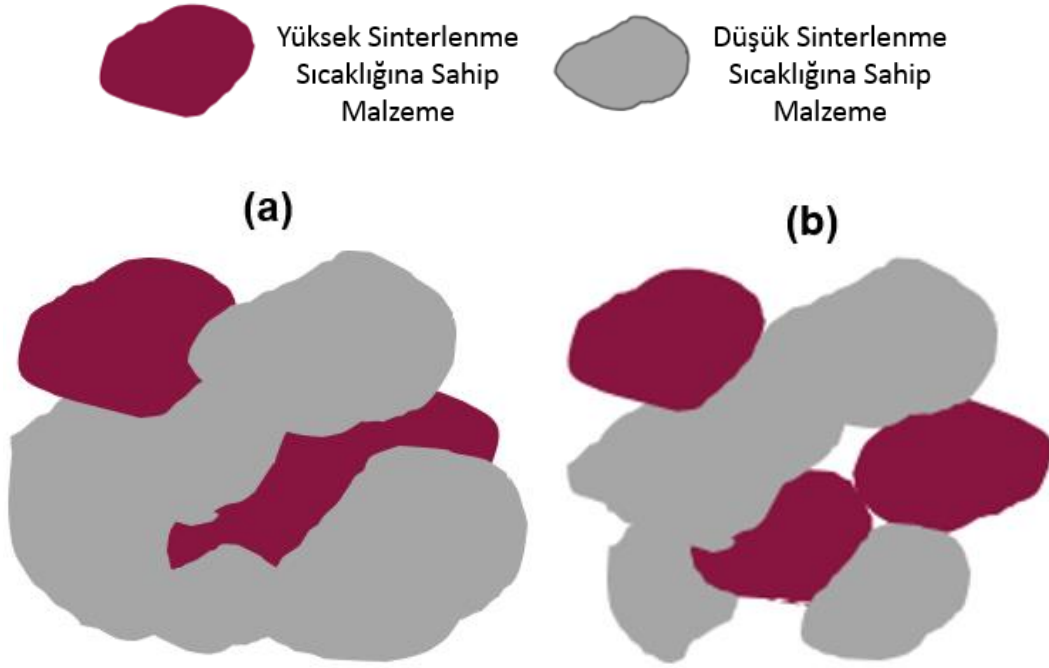
## 2.2. CGO'nun Yüksek Sinterlenme Sıcaklığı Neden Düşürülmelidir?

Projede anot destekli yakıt hücrelerindeki elektrolit malzemesi üzerine odaklanılmaktadır. Projede çalışılan elektrolit malzemesi ise, elektrolit bölümünde anlatılan sebepten ötürü Seryum Gadalyum Oxide-CGO ( $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ) seçilmiştir. Fakat CGO'nun elektrolit olarak yakıt hücresinde kullanılmak için gaz geçirgenliğini önleme zorunluluğu olan %95 göreceli yoğunluğu elde etmesi ancak 1400°C üstünde yüksek sinterlenme sıcaklıklarıyla mümkün olabilmektedir. Bu da bazı sorunlara yol açmaktadır (Şekil 8).



Şekil 8: CGO'nun katı hal sinterlenmesi davranışı

En çok kullanılan KOYH tipi olan anot destekli KOYH yapımında sıklıkla birlikte sinterlenme (Co-Sintering) tekniği uygulanmaktadır. Bu teknikte anot ve elektrolit tabakası birlikte sinterlenmektedir [Doshi (1999)]. Sinterlenme sıcaklığı farklı olan iki malzeme aynı anda ısıl işleme maruz bırakıldığı için farklı problemlerle karşılaşmaktadır. Eğer sinterlenme sıcaklığı yüksek tutulursa, taneciklerin hepsi büyür ve tanecikler arasında hiç boşluk kalmaz. Böylece elektrokimyasal performans açısından iyileşme sağlanır. Lakin daha düşük sinterlenme sıcaklığına sahip olan malzemenin tanecikleri aşırı yoğunlaşır ve istem dışı gerçekleşen bu tane büyümesi sonucu aktif yüzey alanı azalır. Bu da üçlü faz sınırının azalarak yakıt hücresinin elektriksel özelliklerinin kötüleşmesine sebep olur. Eğer sinterlenme sıcaklığı düşük tutulursa bu sefer de yüksek sinterlenme sıcaklığına sahip malzemenin tanecikleri ise yeterli olarak büyümeyebilir ve tanecikler arasında boşluklar kalır. Bu da elektriksel özellikleri olumsuz etkiler [Huang vd. (2007), Doshi (1999), Büyükkaksoy vd. (2012)] Şekil 9'da bu durum gösterilmiştir. Bu yüzden CGO'nun sinterlenme sıcaklığını düşürmek hem anot destekli hem de metal destekli yakıt hücrelerinin performansını arttırmak için elzemdir.



Şekil 9: (a) Sinterlenme sıcaklığının yüksek tutulduğu durum, (b) Sinterlenme sıcaklığının düşük tutulduğu durum.

CGO sinterlenme sıcaklığının yüksek olmasının sebep olduğu diğer bir problem ise; yüksek sıklıkta Cerium'un valans değerliğinin  $Ce^{+4}$ 'ten  $Ce^{+3}$ 'e indirgenmesiyle oluşan  $CeO_2$ ,  $Ce_2O_3$ 'e dönüşür [Prasad vd. (2010)]. Bu değişim mikro çatlakların oluşmasına sebep olur. Ayrıca yine bu indirgenme reaksiyonu yüzünden CGO'nun elektronik iletkenliği artmaktadır. Bu da açık devre voltajının (open-circuit voltage) azalarak performans kaybını oluşturur [Sato (2012)].

CGO'nun yüksek sinterlenme sıcaklığının diğer bir dezavantajı ise; kullanılan fırınların  $1400^\circ C$ 'ye çıkarken harcayacağı enerji ve zaman kaybı da eklenebilir.

Tüm bu sebeplerden ötürü bu projede CGO'nun  $1400-1500^\circ C$ 'den daha aşağı sıcaklıklarda yoğunlaştırılması üzerine çalışılmıştır. Literatürde bu konuda farklı stratejiler geliştirilmiştir. Kleinlogel'in çalışmasına göre geleneksel toz boyutları yerine, yüksek yüzey alanına sahip pahalı CGO tozlarıyla sinterlenme sıcaklığını  $1100^\circ C$  civarına çekebilmişlerdir [Kleinlogel (2010)]. Daha ucuz bir yöntem olarak; CGO içine katkı maddeleri (Sintering Aid) katılarak sinterlenme sıcaklığının düşürülmesi çalışılmıştır. Bu konuda yapılmış en temel çalışma olan Zhang vd. (2004) çalışmasına göre  $CeO_2$ 'e katılan %0,5 Fe katkısı sinterleme sıcaklığını  $1200^\circ C$  civarlarına düşürmektedir. Yapılan başka çalışmalarda da benzer sonuçlar raporlanmıştır. Inaba ve Tagawa (1996), CGO yoğunluğunun artışında oksijen yayılım hızının belirleyici olduğunu ve Fe eklenmesiyle oksijen boşlukları sayısı arttırılmakta ve dolayısıyla yoğunlaşmanın daha düşük sıcaklıklarda olacağı vurgulanmaktadır. Aynı bu

çalışma gibi Hrovat v.d.(1998) ve Kleinlogel v.d (2000) yüzde 1'den az demir eklenmesinin CGO'nun sinterlenme sıcaklığını azalttığını raporlamışlardır. Ama demir oranı için belirli bir optimum sınırın olduğu ve bu sınırın aşılmasıyla birlikte yoğunluk üzerinde negatif etkisi olduğu da not edilmiştir [Zhang (2003)].

Bu bilgiler ışığında; pahalı olmayan, ticari öncül tozlar kullanılarak sinterlenme sıcaklığının aşağıya düşürülmesi bu projenin temel amacıdır. Bunun için literatürdeki Pechini metodu [Pechini (1967)] değiştirilerek kullanılmıştır. Bu yöntem KOYH'ların anot ve katot tabakalarının oluşturulmasında sıklıkla kullanılmasına rağmen şu ana kadar elektrolit tabakasında bu yöntemin kullanılmasına rastlanmamıştır. Bu yöntemde kompakt hale getirilmiş CGO numuneleri öncelikle 800-1000°C aralığında 6 saat boyunca sinterlenerek peletlerin dağılmadan durması sağlanmıştır. Bu ön ısıtmaya tabi tutulmuş oldukça gözenekli olan CGO peleti, CGO öncül (precursor) tozlarından oluşturulmuş çözelti ile infiltre edildikten sonra 400°C civarında ısıtılarak organikler uçurulduktan sonra CGO partiküllerinin üzerinde CGO nano-parçacıklarından oluşan amorf CGO filmleri oluşturularak CGO partikülleri arasında bağlantı sağlayarak, harici bir katkı maddesi eklenmeden, ham yoğunluğun artırılmasıyla son sinterlenme sıcaklığının düşürülmesi amaçlanmıştır. Fakat infiltrasyon sonucu gözenekli CGO tabakasında CGO'nun homojen dağılıp dağılmadığını inceleyecek malzeme karakterizasyon yöntemi olan SEM-EDX yöntemi burada etkisiz kalmaktadır. EDX ile kolay tespit edilebilmesi nedeniyle demirin iyi bir işaretleyici (marker) element olması nedeniyle infiltrasyon işlemi demir kullanılarak ta yapılmıştır. Bunun yanında demir, literatürde ve yukarıda belirtildiği gibi erime derecesini düşürmesi gibi sebeplerle iyi bir sinterleme yardımcısıdır (flux). Buradan hareketle, iki tip infiltrasyon yapılması öngörülmüştür. Her iki yöntemde de seramiğin sinterleme sıcaklığı, CGO'nun geleneksel sinterlenme sıcaklığı olan 1400°C'den aşağıya çekilmiştir.

### 3.GEREÇ VE YÖNTEM

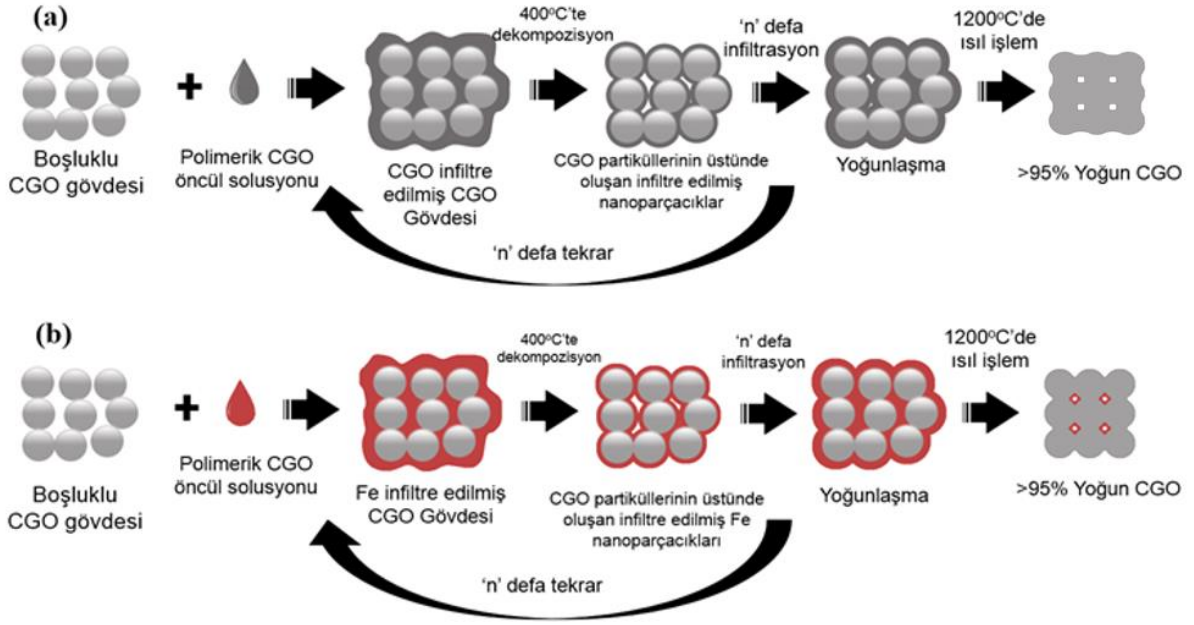
#### 3.1. Gözenekli CGO elektrolit gövdesinin hazırlanması

Hazır olarak satın alınan %10 mol Gd ile katkılanmış seryum tozu ( $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ , CGO, PRAXAIR, >99.9%) bu projede gözenekli seramik disk (pelet) oluşturmak için kullanılmıştır. Bu toza ait özelliklerden spesifik yüzey alanı değeri  $6,5 \text{ m}^2/\text{g}$  olup  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{95}$  değerleri sırasıyla  $0,4 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $0,5 \text{ }\mu\text{m}$  ve  $0,9 \text{ }\mu\text{m}$ 'dir. Bu toz  $15 \text{ mm}$  iç çapında paslanmaz çelik kalıbın içinde  $180 \text{ MPa}$ 'lık basınç ile tek eksenli pres (Carver Hidrolik Pres, Wabash, IN, ABD) ile silindirik şekilde preslenmiştir. Preslenip disk haline getirilen bu tozlar (pelet) gözenekli yapı elde edilmesi amacıyla laboratuvar fırınında (Nabatherm, LHT 02/17, Almanya) açık atmosferde  $3^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma /soğutma hızı ile  $1000^\circ\text{C}$ 'de 6 saat tutularak ısıl işleme tabi tutulmuştur

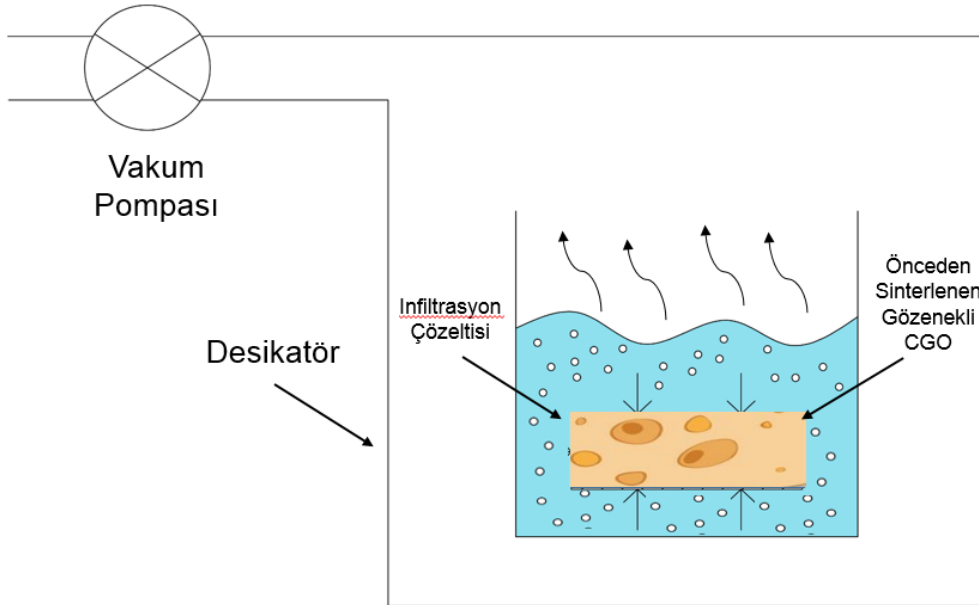
#### 3.2. Polimerik Öncül Çözeltilerinin Hazırlanması ve İnfiltrasyon Prosesleri

Gözenekli CGO gövdesini yoğunlaştırmak amacıyla iki farklı öncül çözelti kullanılmıştır.  $Ce(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ALFA-AESAR>99.5%) ve  $Gd(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma- Aldirch>99.9%) öncül tuzları kullanılarak  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$   $0.020\text{M}$ - $0.080\text{M}$  aralığı oranında hazırlanan karışım, su ve etilen glikol içinde çözülür. Daha sonra bu hazırlanan karışım  $80^\circ\text{C}$ 'de ısıtıcı tabaka üzerinde bekletilerek içerdiği tüm su buharlaştırılır. Daha sonrasında ise 2-Butoxyethanol eklenmesiyle birlikte ıslatma kabiliyeti artırılmış hale gelerek polimerik çözeltinin yüzey gerilimi azaltılmış olur. Aynı işlemler demir içeren çözelti için de uygulanmış olup başlangıç tozu olarak  $Fe(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ALFA-AESAR >99.99%) kullanılmıştır.

Şekil 10'da (a) CGO ve (b) Demir içeren çözeltilerle yapılan infiltrasyon sürecine ait adımlar görülmektedir. İlk olarak  $1000^\circ\text{C}$ 'de 6 saat ısıl işleme maruz bırakılmış gözenekli CGO peleti çözeltinin içine emdirilmesi amacıyla bırakıldıktan sonra bir ucu laboratuvar pompasına (Lanphan 2XZ-2, Zhengzhou, Çin) bağlı desikatöre konularak çözeltinin açık gözeneklere nüfuz etmesi sağlanmıştır (Şekil 11). Sonrasında ise, desikatörden alınan örnek, ısıtıcı plaka üzerinde  $400^\circ\text{C}$ 'ye kadar yavaşça ısıtılarak solventler uçurulduktan sonra örnek tekrar yavaşça soğutulmuştur. Bu işlem bir "infiltrasyon döngüsü" olarak tanımlanmıştır. Bu işlem 25 veya 35 defa tekrarlanmıştır. İnfiltrasyon döngülerinin bitmesini takiben örnekler farklı sıcaklıklarda ( $1000$ ,  $1100$  ve  $1200^\circ\text{C}$ ) nihai sinterleme işlemi uygulanmıştır.



Şekil 10: (a) CGO ve (b) Fe içeren çözeltilerle yapılan infiltrasyon yöntemindeki aşamalar



Şekil 11: İnfiltrasyon işlemi sırasında gözenekli yapının infiltrasyon çözeltisi ile doldurulması

### 3.3. Yoğunluk Ölçümleri

Yığın yoğunlukların ölçümleri C20 kodlu ASTM C20-00 (2015) standardına uygun olarak Arşimet metoduyla yapılmıştır. Yığın yoğunluk ölçümü yapıldıktan sonra Eşitlik 1'e göre göreceli yoğunluk değerleri bulunmuştur.



$$\% \text{ Göreceli Yoğunluk (\%GY)} = (d_{th}/d_s) \times 100 \quad (1)$$

Bu eşitlikte  $d_s$ , Arşimet yöntemiyle ölçülen yığın yoğunluk değeri olup,  $d_{th}$  CGO'nun teorik yoğunluğunu göstermektedir.

%10 mol gadolinyum ile katkılanmış serya'nın teorik yoğunluğu Eşitlik 2'deki formül ile bulunmuştur [Chourashiya vd. (2008) ].

$$d_{th} = \frac{4}{a^3 N_a} [(1-x) M_{Ce} + x M_{Gd} + (2 - 0.5x) M_o] \quad (2)$$

Bu eşitlikte;  $x$  katkı edilen gadolinium'un serya'ya oranını göstermektedir. Bu çalışmada %10 mol kullanıldığı için  $x=0,1$ 'dir. "a" ise CGO'nun oda sıcaklığındaki kafes parametresi değerini göstermektedir.  $N_a$  ise Avogadro sayısını gösterirken;  $M_{Ce}$ ,  $M_{Gd}$  ve  $M_o$  değerleri sırasıyla seryum, gadolinyum ve oksijenin atomik ağırlıklarını göstermektedir. Bu değerlere göre %10 mol gadolinyum ile katkılanmış seryanın teorik yoğunluğu  $7,2 \text{ g/cm}^3$  olarak bulunmuştur [Zhang vd (2003)].

### 3.4 Yapısal ve Mikroyapısal Karakterizyon

Hem infiltre edilmiş hem de infiltre edilmemiş örneklerde oluşan fazları belirlemek amacıyla X-ışını Difraksiyonu (XRD) faz analizi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü kampüsünde yer alan Malzeme Araştırma Merkezi (MAM) bünyesinde yer alan Panalytical X-Pert Pro marka-model XRD cihazında yapılmıştır. Ölçümler sırasında X-ışını kaynağı olarak  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu kullanılmıştır.

Projede yapılan örneklerin mikro yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve infiltrasyonun başarısını anlamak amacıyla element dağılımını görmek amacıyla Enerji Ayırmalı Spektrometre (EDS) kullanılmıştır. SEM-EDS analizleri, İYTE-MAM'da bulunan Philips XL 30S FEG marka-model SEM cihazıyla yapılmış olup SEM görüntüleri çekilirken ikincil elektronlar (SE) kullanılmıştır.

### 3.5. Elektrokimyasal Ölçümler

İnfiltrate edilmiş ve edilmemiş CGO peletlerinin incelenmesi için, peletlerin her iki tarafına akım toplayıcı tabaka olması için Ag pasta kaplanmıştır ve gümüş teller aracılığıyla bağlandığı potansiyostat sayesinde elektrokimyasal performansları ölçülmüştür. Gebze Teknik Üniversitesi'nde yapılan ölçümlerde Biologic potansiyostat (SP-300) kullanılmış ve fitting için EC-Lab programı kullanılmıştır. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde yapılan ölçümlerde ise Metrohm Autolab potentiostat (PGSTAT30) kullanılmış ve fitting için Nova 2.1 programı





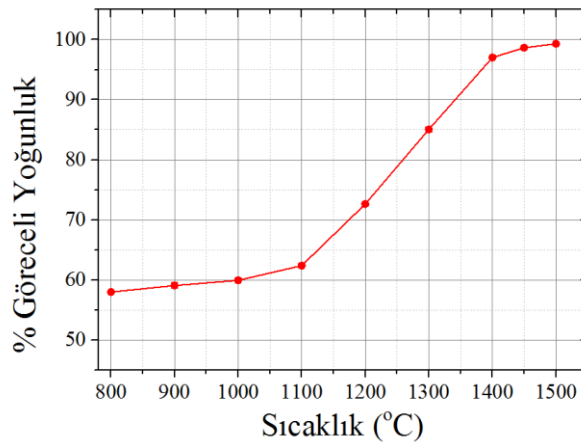
kullanılmıştır. Empedans analizi sabit hava ortamında ve 500-700°C derece aralığında, 15 mV uyarım voltajı uygulanarak ölçülmüştür. Tüm ölçümlerde numune Protherm (Alser, Ankara) marka yatay boru fırını 60 mm çapında ve 1,5m boyunda alümina boru içinde açık atmosferde tutulmuştur. Sıcaklık değerleri bağımsız termokupllarla da teyit edilmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada gözenekli CGO yapısından tamamen yoğun (>95%) CGO elde edilmesi amaçlanmıştır. İki farklı infiltrasyon çözeltisi karşılaştırılacağından dolayı kontrol (referans değer olması) amaçlı, hiç infiltre edilmemiş ticari CGO tozunun sinterlenme davranışı da incelenmiştir.

### 4.1. İnfiltre Edilmemiş CGO

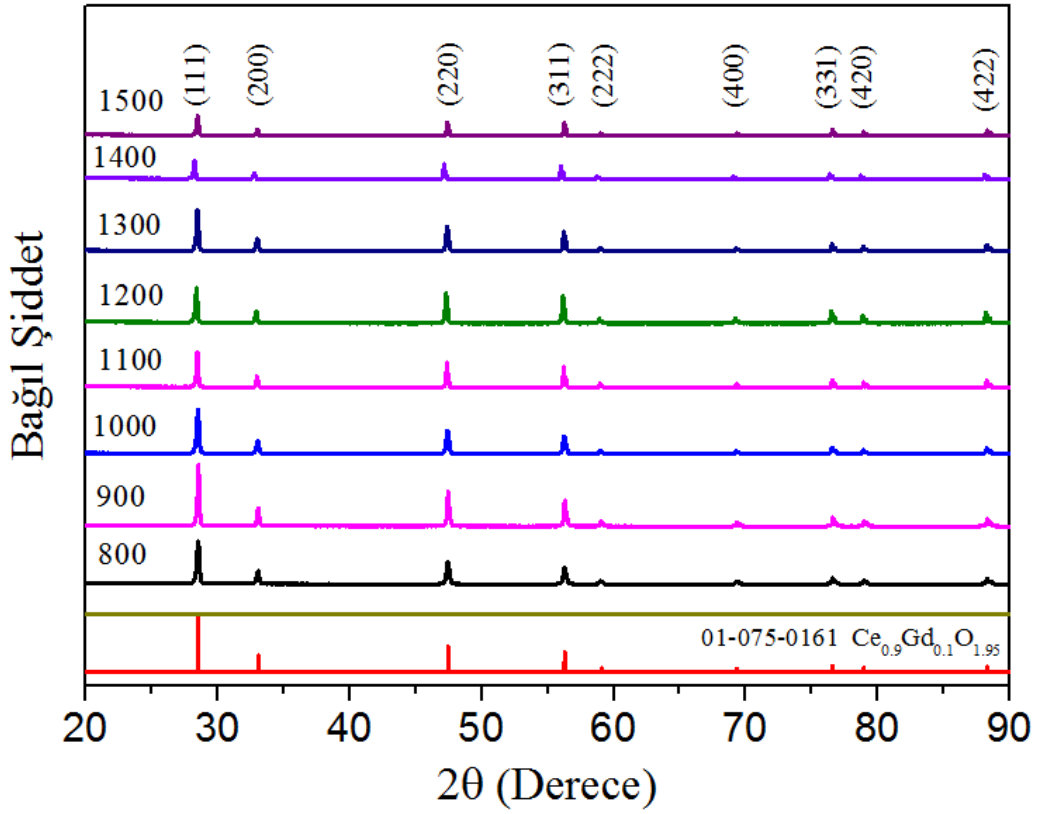
Bu deneyler infiltrasyonun yoğunlaşmaya katkısını ölçebilmek için referans değerleri olması açısından gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  peletlerin göreceli yoğunlukları Şekil 12’de gösterilmiştir. Deneysel çalışmalar bölümünde anlatıldığı gibi, yığın (bulk) yoğunluklar Denklem 1’e göre ölçülmüştür. Beklenildiği gibi, sinterlenme sıcaklığı arttıkça göreceli yığın yoğunluk oranları artmaktadır. 800-1100°C arasında önemli bir fark görülmemiştir (yaklaşık %3). Fakat 1100°C ile 1400°C arasında olan dikkat çekici yoğunlaşma tipik bir katı hal sinterlenmesi sonucunu göstermektedir. Bu aralıkta sinterleme sırasında yoğunlaşma hızı azami değerlere ulaşmaktadır. Literatürde bu tür tozların çok daha yüksek yüzey alanına sahip olanlarının sinterlenme ve yoğunlaşma davranışları çalışılmıştır [Kleinlogel ve Gauckler (2010)]. 1100°C civarında %95 göreceli yoğunluğun 200m<sup>2</sup> yüzey alanında sahip olan toz ile başarıldığı gözlenmiştir. Ancak bu çalışmada 6,5 m<sup>2</sup> yüzey alanına sahip olan tozun bu değerlere 1400°C’de çıktığı gözlenmiştir. 1400°C’de sinterlenen örneklerde %95’in üstünde göreceli yoğunluk elde edilmiştir.



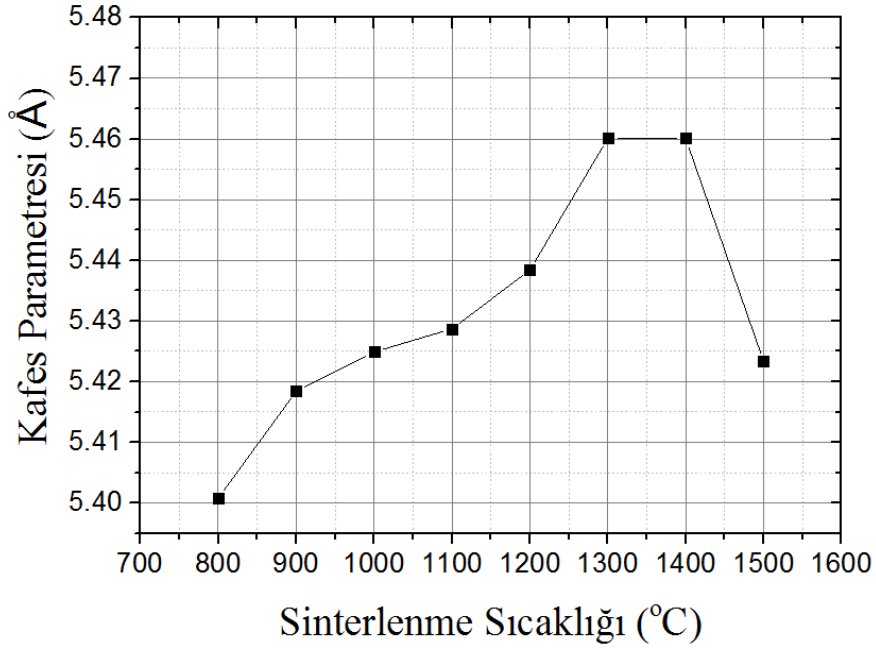
Şekil 12: Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş CGO örneklerine ait göreceli yığın (%) yoğunluğu

800°C-1500°C sıcaklıklarında sinterlenen CGO peletlerine ait XRD verileri Şekil 13’te görülmektedir. Tüm XRD desenleri JCPDF numarası 01-075-0161 kodlu CGO kübik referans

değerleriyle tamamen eşleşmiştir. Şekil 14'te ise XRD analizinden elde edilen kafes parametresindeki değişimler gösterilmektedir. Sinterlenme sıcaklığı arttıkça kafes parametresinin arttığı ve 1300°C'de maksimum değerine ulaşmış ve 1400°C'den sonra azaldığı gözlenmiştir. Kafes genişlemesi durumuna literatürde farklı çalışmalarda da rastlanmıştır [Chen ve Chen (1996) ve Chourashiya vd. (2008)]. Zhang vd.'in (2004) açıklamasına göre  $Gd^{+3}$  iyonlarının yarıçapı ( $r=1,05 \text{ \AA}$ ),  $Ce^{+4}$  iyonlarından daha büyük ( $r=0,97 \text{ \AA}$ ) olduğu için  $Gd^{+3}$ 'ün  $CeO_2$  içinde tamamen çözünmesinin kafes parametresi büyümesine yol açtığı sağladığı vurgulanmıştır.

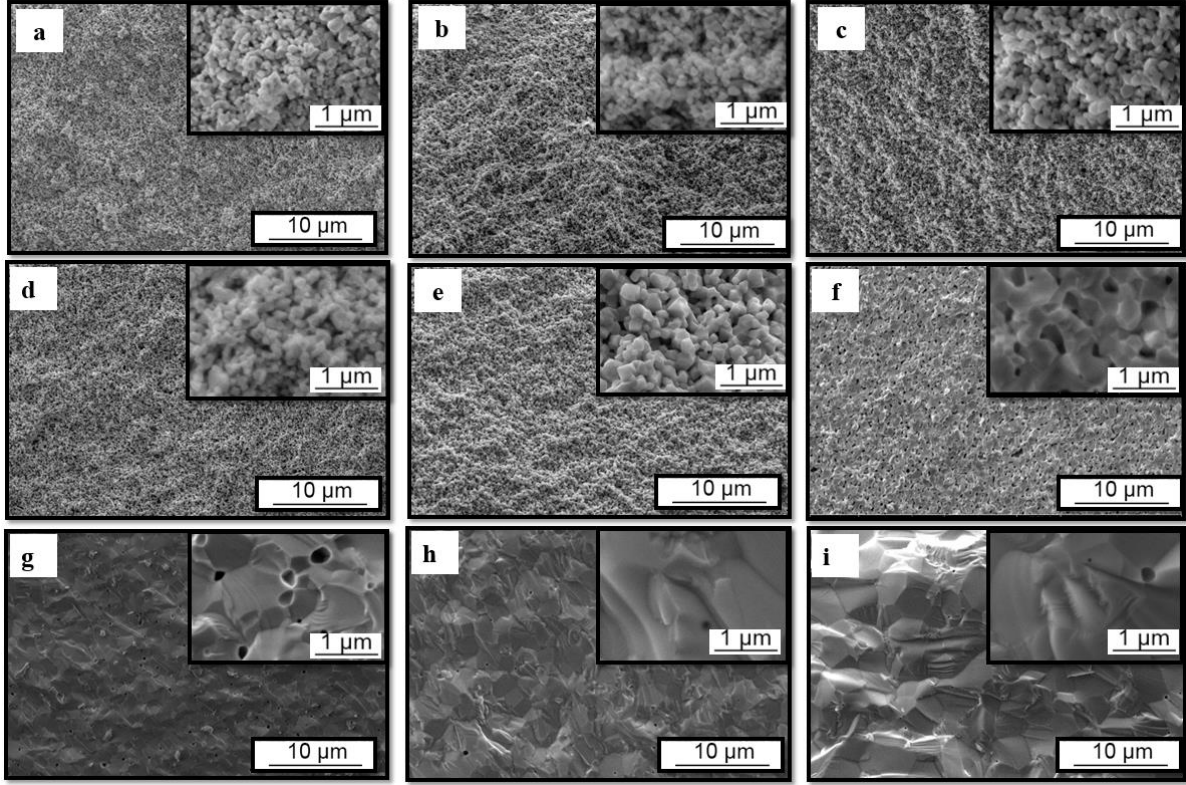


Şekil 13:İnfiltre edilmemiş ve farklı sıcaklarda sinterlenen CGO örneklerine ait XRD analizi



Şekil 14: CGO tozuna ait kafes parametresinin sinterlenme sıcaklığı ile değişimi

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen CGO peletlerin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 15'te verilmiştir. Daha yüksek büyütme değerlerindeki görüntüler de üzerine yapıştırılarak (inset) verilmiştir. Buradaki gözenek değerleri, beklendiği gibi, sinterlenme sıcaklıkları arttıkça azalmıştır ve bu değerlerin Şekil 12'de gösterilen yığın yoğunluk değerleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Çizgisel kesişim yöntemi (Linear Intercept Method) ile belirlenen ortalama tane boyutları Tablo 1'de verilmiştir. Her bir tane boyutu beş farklı çizgiden alınan ölçümlere dayanmaktadır. Yoğunluğun pek değişmediği sinterlenme sıcaklığı 800-1100°C olan örneklerin aynı şekilde tane boyutlarının da çok değişim olmamakla birlikte 163 -196 nm olarak ölçülmüştür. Lakin sinterlenme sıcaklığı 1100°C'den 1400°C'e çıkarıldığında yoğunlaşma oranı oldukça artmış olup burada ciddi bir tane büyümesi yaşanmıştır. Tane boyutu 196 nm'den 727 nm'ye çıkmıştır. 1400°C'de sinterlenen örneğe ait resim olan Şekil 15 (g) ve daha yüksek sıcaklıklarda neredeyse hiç açık gözenek gözükmemektedir ve bu da deneysel olarak ölçülen yığın yoğunluk değerleriyle tutarlıdır.



Şekil 15: Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş a)800 b)900 c)1000 d)1100 e)1200 f)1300 g) 1400 h) 1450 i) 1500 CGO örneklerinin kırık yüzeylerinden alınmış SEM görüntüleri.

Tablo 1: Sinterlenme sıcaklığının CGO tane boyutu üzerindeki etkisi

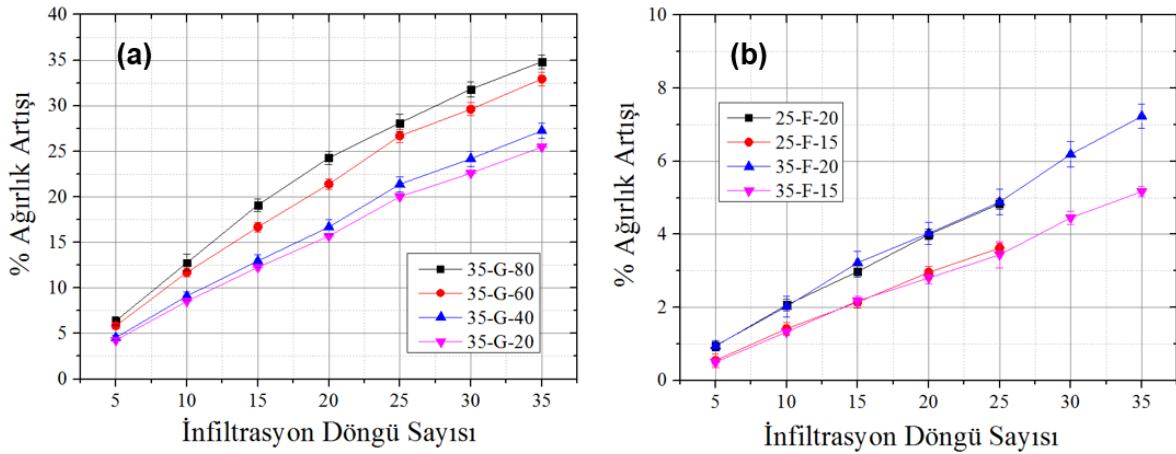
Sinterlenme Sıcaklığı (°C)	Ortalama Tane Boyutu (nm)
800	163
900	163
1000	168
1100	196
1200	217
1300	348
1400	727
1450	741
1500	765

#### 4.2. İnfiltrasyon Etkisi

Bu çalışmadaki tüm gözenekli CGO peletleri 1000°C'de 6 saat boyunca sinterlenerek yaklaşık 60% yoğunluğa ulaşıldıktan sonra infiltrasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. İnfiltrasyon işlemleri bittikten sonra ise örnekler ikinci bir sinterlenme işlemine maruz bırakılmışlardır. Bu infiltrasyon ve ikincil sinterlenme sıcaklığı işlemlerinde birçok değişik parametre denenmiştir. Bu parametreler; infiltre edilen çözeltinin konsantrasyonu, infiltrasyon

sayısı ve sinterlenme sıcaklıkları, değiştirilerek bunların CGO'nun son halinde olan yüzde göreceli yoğunluğu üstündeki etkileri incelenmiştir. Her bir deney için en az 3'er adet örnek hazırlanmıştır ve Arşimet ölçümleri de en az 3'er defa tekrarlanmıştır. Grafiklerde hata çizgileri (error bar) gösterilse de çok azında belli olmaktadır çünkü hata payımız %0,8'ten azdır. Proje raporunda yer tasarrufu bakımından, yapılan tüm çalışmalar yerine temsili bazı örnekler seçilip, onlara ait görüntüler raporlanmıştır. Takip etmenin kolaylığı açısından örnekler bir kod sistemiyle isimlendirilmiştir. Örnek olarak, 35-G-80-1200-8 kodu bu gözenekli peletin 35 defa 0.080M'lık CGO çözeltisiyle infiltre edildiğini ve hemen arkasından 1200°C'de 8 saat sinterlendiğini göstermektedir.

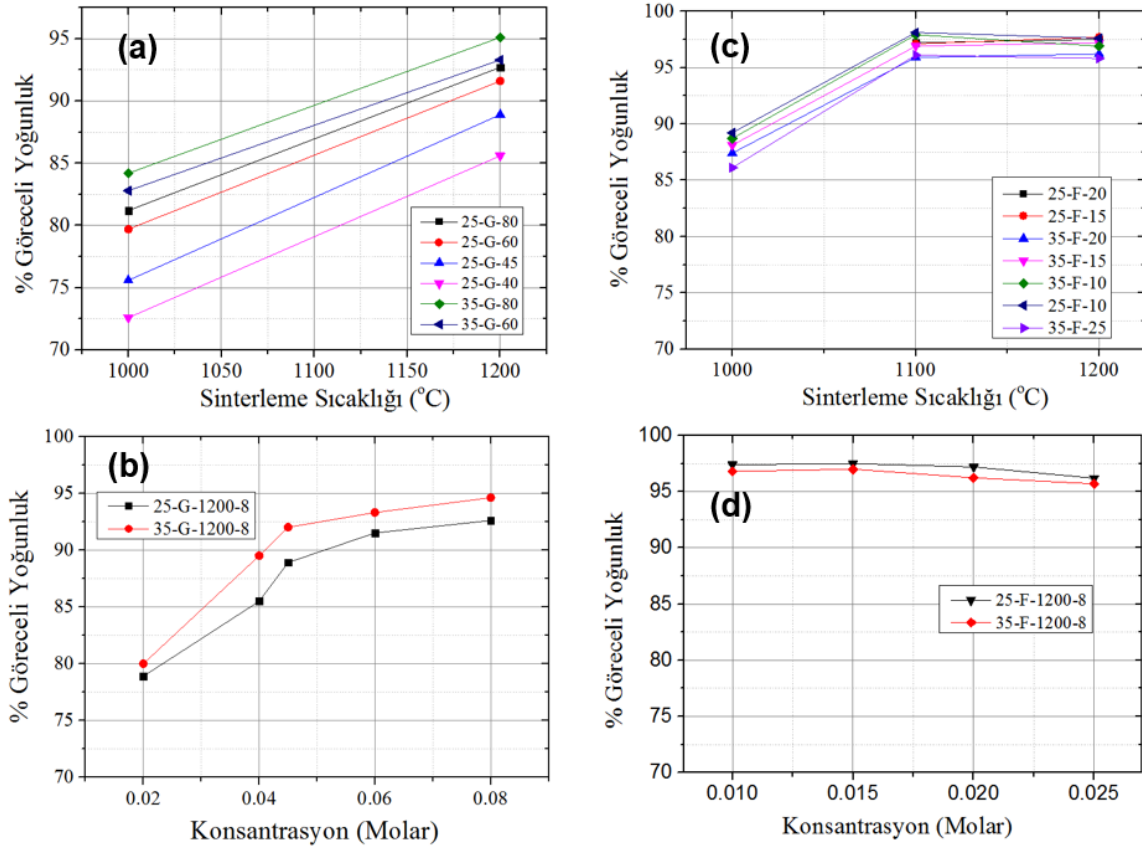
Şekil 16 (a-b) infiltrasyon sayısının ikincil sinterlenme öncesinde örnekte yüzde kaç ağırlık artışına sebep olduğu incelenmiştir. Çalışmanın bu kısmında infiltre edildikçe gözenekli CGO yapısı içinde nanopartiküllerin oluşumu amaçlanmıştır. Hem infiltre edilen çözeltinin konsantrasyonunun artırılması hem de infiltrasyon sayısının artırılması beklendiği gibi peletin ağırlığını arttırmış ve grafikten de belli olduğu gibi projede kullanılan parametrelerin üst seviyelerinde bile ne CGO ne de demir infiltrasyonunda doyum noktasına ulaşılabilmektedir.



Şekil 16: CGO (a) ve Fe (b) içeren çözeltilerle infiltre edilen örneklerin nihai sinterlenme öncesi infiltrasyon döngüleri sonucu ağırlık artışları

Projenin ana amacı CGO peletlerin daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırmak olduğu için infiltre edilen çözeltilerin konsantrasyonlarının ve son sinterlenme sıcaklığının % göreceli yoğunluk üzerindeki etkileri Şekil 17'de görülmektedir. Şekil 17 (a-b) görüldüğü gibi hem CGO çözeltisindeki konsantrasyon artışı, infiltrasyon sayısının artışı hem de nihai sinterlenme sıcaklığı artışının yoğunluk üzerinde olumlu bir etkisi olup, %95,5 yoğunluğa 35 defa 0.080 molarlık CGO ile infiltre edilen örneğin 1200°C'de 8 saat sinterlenmesiyle ulaşılmıştır. Demir infiltre edilmiş örneklerde ise durum biraz daha farklıdır. 1000°C'deki

sinterlenen örneklerde %85-90 yoğunluğa ulaşılırken, 1100°C'de dahi sinterlenen örneklerde %95'ten fazla yoğunluklara kolayca ulaşılmıştır. Şekil 12'den hatırlanabileceği gibi infiltre edilmemiş örneklerde ciddi yoğunlaşma hızı artışının başlaması için gereken sıcaklık değeri yaklaşık 1100°C'di. Demir infiltrasyonu düşük konsantrasyonlarında bile oldukça etkili olarak hem 1100 hem de 1200°C'deki tüm örnekler kolayca %95 yoğunluğa ulaşmıştır. Bir geçiş metal oksidi (Transition Metal Oxide-TMO) olan demir oksit, literatürde CGO için bir sinterlemeye yardımcı katkı maddesi (sintering aid) olarak raporlanmıştır [Nicholas ve DeJonge (2007), Zhang vd. (2003,2004)].



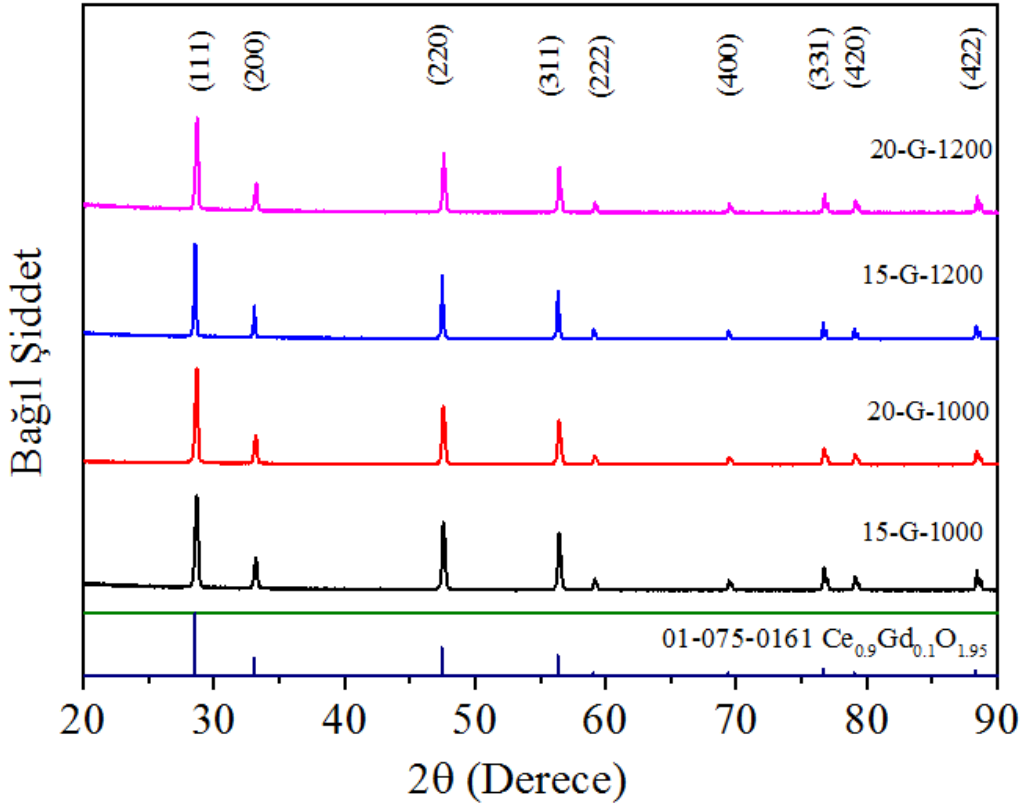
Şekil 17: (a) CGO ve (b) Fe içeren çözeltilerle infiltre edilen örneklerin nihai sinterlenme sıcaklığı ile yüzde göreceli yoğunluğun değişimi. (c) CGO ve (d) Fe çözeltilerinin konsantrasyon değişimlerinin yüzde göreceli yoğunluğa etkisi

Literatürdeki çalışmalar benzer bir şekilde, bu çalışmadaki gibi demir infiltrasyonu için maksimum sınırlar olduğunu ve bu değer üstündeki değerlerdeki konsantrasyonu veya infiltrasyon döngüsü sayısını arttırmanın sinterlenme sıcaklığından bağımsız olarak yoğunluk değerlerini biraz azalttığı gözlemlenmiştir. Aynı diğer raporlarda olduğu gibi, bu değer üstüne çıkmak yarardan çok mikro çatlaklar oluşumuna sebep olarak zararlı olacaktır.



Sinterlenme sıcaklığını 1100°C'den 1200°C çıkartmak ise yoğunluk üzerinde kayda değer bir değişim yaratmamıştır.

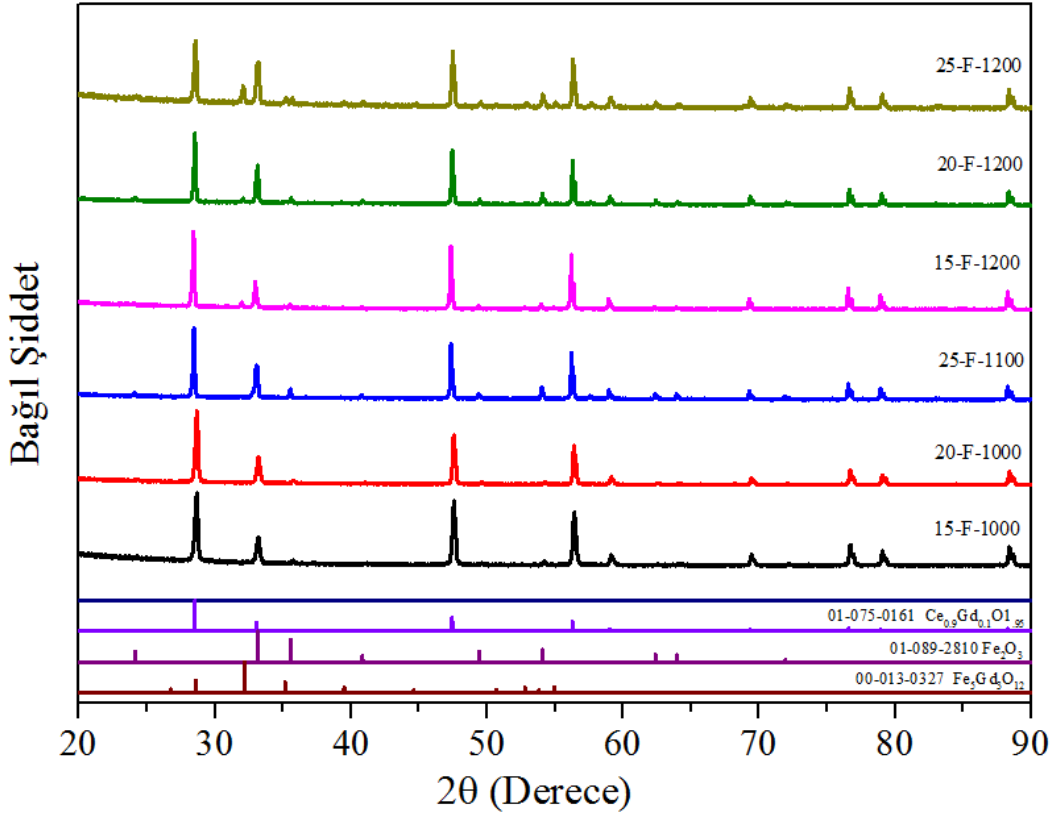
CGO çözeltisiyle ile infiltre edilmiş örneklerin 1000 ve 1200°C'de sinterlendikten sonraki durumlarını gösteren XRD desenleri Şekil 18'de verilmiştir. Beklendiği gibi tüm örneklerde sadece JCPDF numarası 01-075-0161 olan  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  fazı çizgi genişlemesi (line broadening) olmaksızın görülmüştür. İnfiltrasyon sonucunda farklı bir faz gözlenmemiştir.



Şekil 18: CGO ile infiltrasyonun ardından 1000 ve 1200°C'de sinterlenen örneklerin XRD analizleri

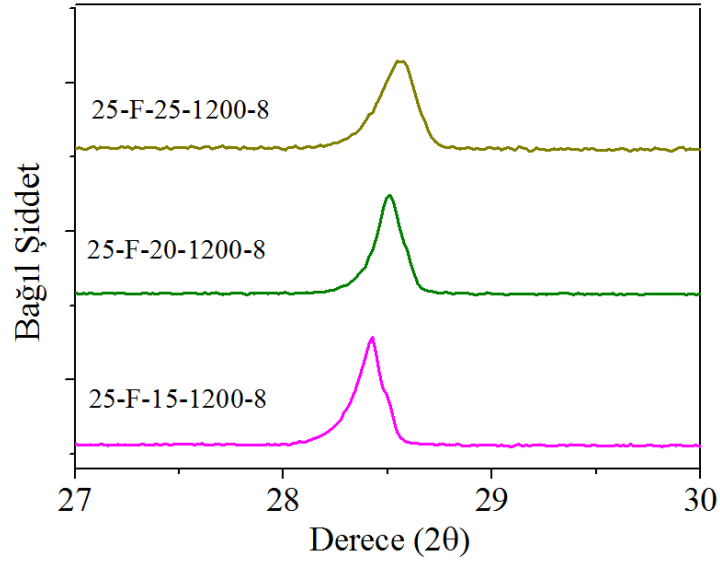
Demir ile infiltre edildikten sonra 1000,1100 ve 1200°C'de 8'er saat sinterlenen örneklere ait XRD grafikleri Şekil 19'da görülmektedir. 1000 ve 1100°C'de 8 saat sinterlenen örneklerin XRD eğrilerinde 01-075-0161 kodlu  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  ve 01-089-2810 kodlu  $Fe_2O_3$  fazları görülmüştür. Fakat sinterleme sıcaklığının 1200°C'ye artırılması sonucunda 00-013-0327 kodlu  $Fe_5Gd_3O_{12}$  bileşiğinin oluştuğu gözlenmiştir. Bu yeni faza ait en güçlü pik yüksekliğinin infiltre edilen demir konsantrasyonundaki artışla orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Yeni fazın çökmesi, demirin bir kısmının katı çözelti olarak  $CeO_2$  yapısında bulunmayacağını göstermez.





Şekil 19: Fe içeren çözelti ile infiltre edilen örneklerin 1000-1100-1200°C'de sinterlendikten sonraki XRD analizleri

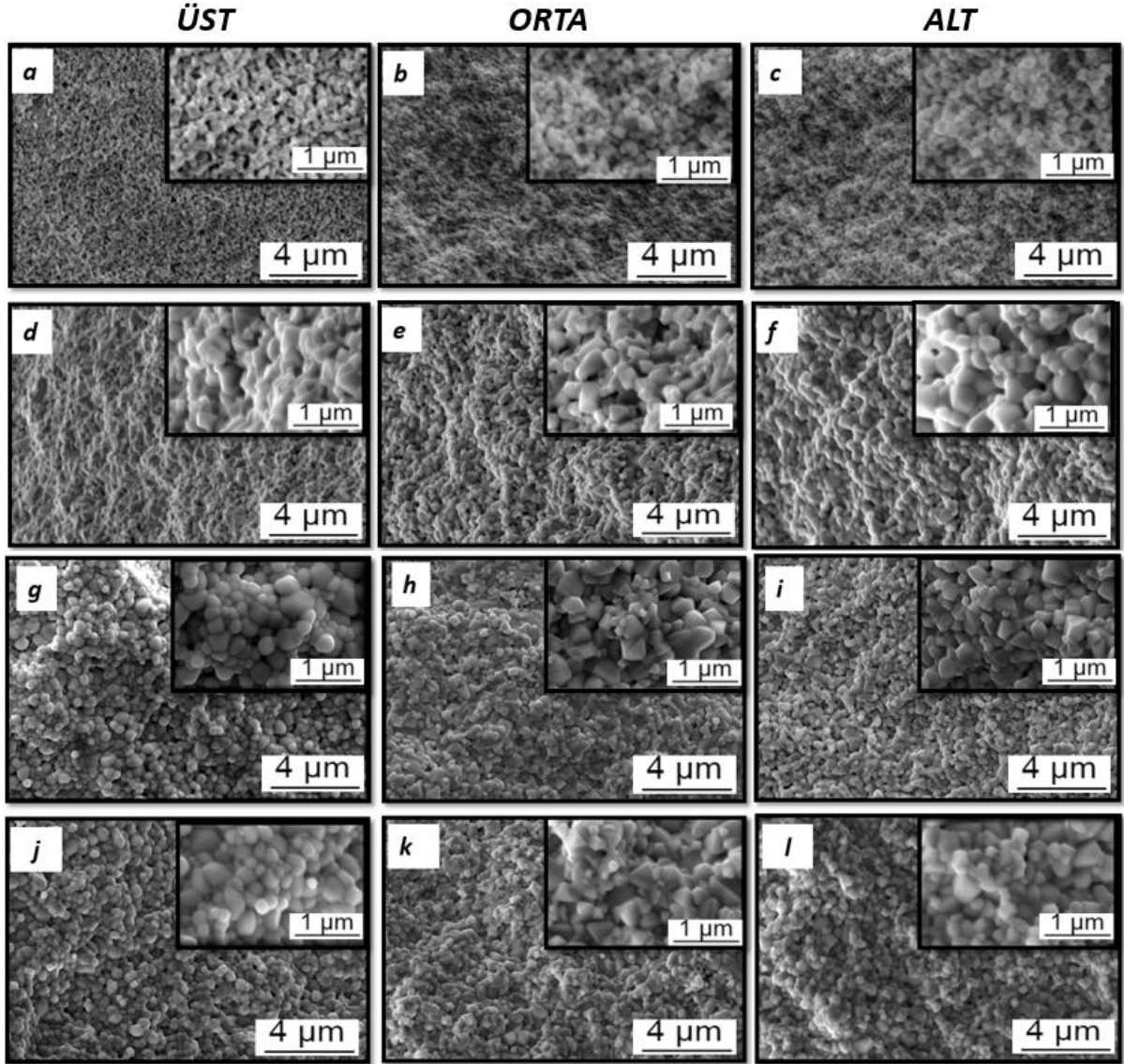
Ayrıca infiltre edilen çözeltilerdeki Fe molaritesinin artmasının bir diğer etkisi pik pozisyonlarını sağa doğru kaydırması ve kafes küçülmesine yol açması "lattice contraction" oluşturmaktadır. Bunun sebebinin eklenen demirin iyonik yarıçapının ( $r_{Fe}=0.78 \text{ \AA}$ ), ev sahibi seryum'dan ( $r_{Ce}=0.97 \text{ \AA}$ ) daha düşük olması ve bunun kafes küçülmesine yol açması olduğu literatürde değerlendirilmiştir [Jaiswal vd. (2013), Pikalova (2011), Zou vd. (2004)]. Şekil 20'de bu durum 0.015M, 0.020M ve 0.025M demir çözelti infiltrasyonuna maruz kalmış örnekler için gösterilmiştir. Ölçülen kafes parametreleri değerleri sırasıyla 5,43 Å, 5,42 Å ve 5,41 Å olarak ölçülmüştür. Ayrıca, daha ufak yarıçapa sahip demir iyonlarının hata göçünü (defect migration) arttırdığı da raporlanmıştır [Zhang vd. (2004)]. Bu da Chen ve Chen (1996) raporladığı gibi  $Gd^{+3}$ 'ün  $CeO_2$  içinde homojen olarak dağılmasını daha düşük sıcaklıklara çekmesini sağlamıştır.



Şekil 20: Fe infiltre edilmiş örneklerin 1200°C pişirme sonrası XRD analizinde pik kayması

CGO ve demir çözeltileriyle infiltre edilmiş farklı örneklerin kırılmış yüzeylerine ait SEM fotoğrafları Şekil 21-22'de gösterilmiştir. Her iki şekilde de görüldüğü gibi örneklerin üst, orta ve alt tarafından alınan görüntülerin birbirine benzemesi infiltre edilen çözeltilerin örneğin her yerine eşit olarak dağıldığını göstermektedir. Dahası bu homojen dağılım hem SEM resimleri hem de EDX analizi ile doğrulanmıştır. Tane boyutlarını daha net görebilmek amacıyla daha yüksek yakınlaştırmada alınan resimler gömülü (inset) olarak gösterilmiştir. Bu resimler üzerinden yine çizgisel kesişim yöntemi (linear intercept method) ile tane boyu ölçümü yapılmıştır.

CGO infiltre edilmiş örneklere ait görüntüler Şekil 21'de verilmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1000°C'den (Şekil 21 a-b-c), 1200°C'ye (Şekil 21 d-e-f) çıkartıldığında hem yoğunluk hem de tane boyutlarında önemli bir artış gözlenmiştir (Tablo 2). Aynı molaritede infiltrasyon sayısı arttırıldığında yoğunlukta ufak bir iyileşme gözlenmiştir (Şekil 21 g-h-i). Fakat infiltre edilen CGO çözeltisi konsantrasyonlarının artmasının yoğunluk artışında çok daha etkili olduğu görülmektedir (Şekil 21 j-k-l). Sonuç olarak %95,5 yoğunluğa ulaşan örnekte tane boyutu 352 nm olmuştur. Fakat aynı yoğunluğa ulaşan infiltre edilmemiş CGO'nun tane boyutu 727 nm idi.



Şekil 21: CGO çözeltisi ile infiltr edilmiş örneklerin kırık yüzeylerindeki sırasıyla üst, orta ve alt bölgelerinden alınan SEM görüntüleri. (a)-(b)-(c) 25-G-40-1000-8, (d)-(e)-(f) 25-G-40-1200-8, (g)-(h)-(i) 35-G-40-1200-8, (j)-(k)-(l) 35-G-80-1200-8.

Demir infiltr edildikten sonra 1000°C (Şekil 22 a-b-c), 1100°C (Şekil 22 d-e-f) ve 1200°C (Şekil 22 g-h-i) sinterlendikten sonraki durumlarını gösteren kırık yüzeylere ait SEM fotoğrafları Şekil 22’de verilmiştir. 1000°C’den 1100°C’ye çıktığında ciddi oranda tane boyutunda büyüme görülmesine de, 1100°C’den 1200°C’ye çıktığındaki tane boyutlarındaki büyüme çok barizdir. Fakat 1200°C’de sinterlenen örnekler arasında infiltrasyon sayısı veya konsantrasyondan bağımsız olarak büyük bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 22 (g-o) ve Tablo 2’de de bu durum gözlenmektedir.

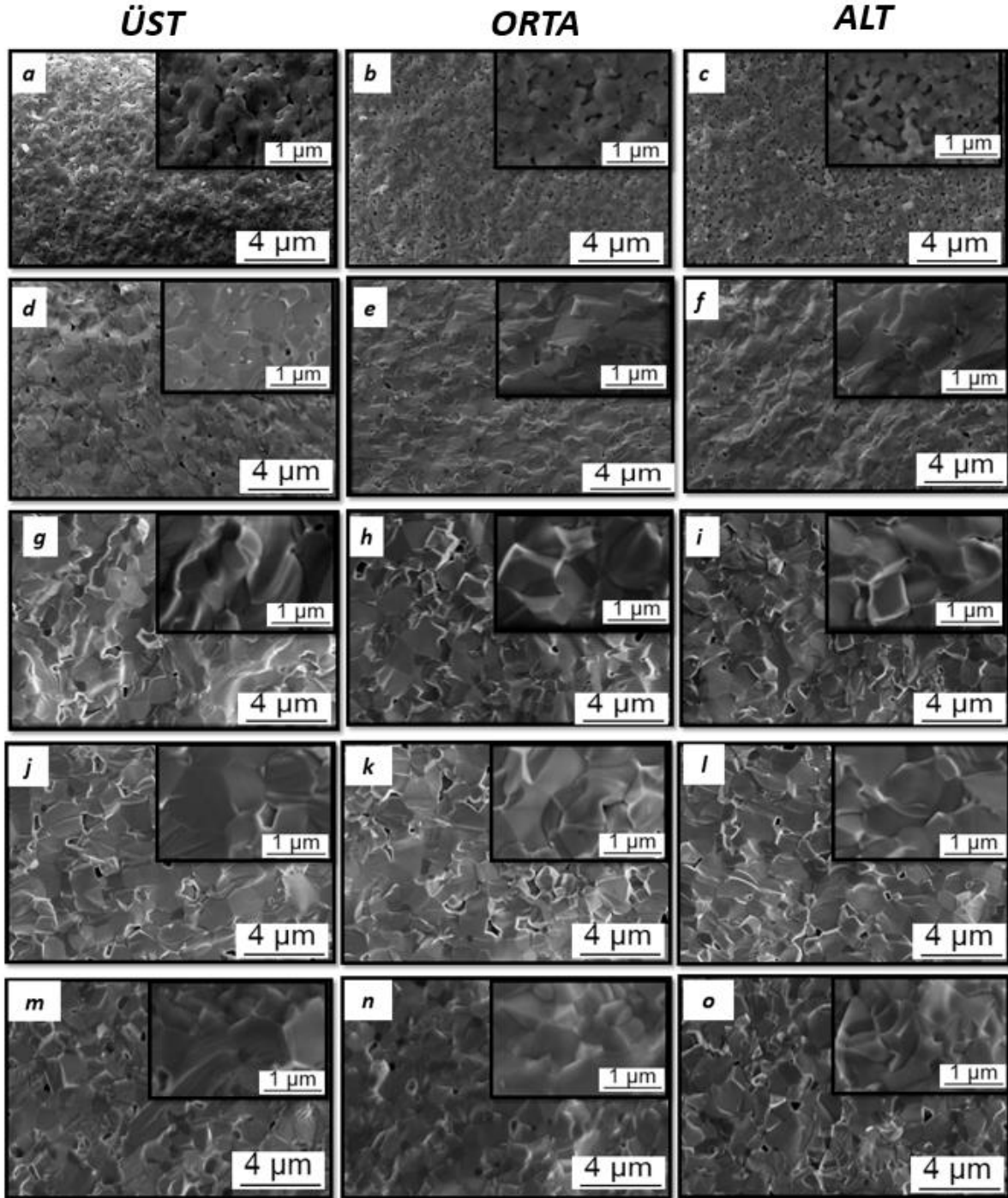
Tablo 2: CGO ve Demir çözeltileri ile farklı koşullarda infiltre edilip pişirilen örneklerin tane boyutu dağılımı

Örnek Kodu	Ortalama Tane Boyutu (nm)			
	Üst Bölge	Orta Bölge	Alt Bölge	Ort.
<b>25-G-40-1000-8</b>	243	249	252	247
<b>25-G-40-1200-8</b>	351	343	363	352
<b>35-G-40-1200-8</b>	376	382	367	375
<b>35-G-80-1200-8</b>	442,5	433,5	421	432
<b>25-F-15-1000-8</b>	321	318	333	324
<b>25-F-15-1100-8</b>	321	343	352	339
<b>25-F-15-1200-8</b>	705	706	704	705
<b>25-F-20-1200-8</b>	729	751	735	738
<b>35-F-20-1200-8</b>	750	740	735	741

Literatürdeki çalışmalar da gösteriyor ki CGO içine demir eklendiğinde yoğunlaşma prosesi 1000°C üzerinde çok hızlanmaktadır [Zhang vd. (2004)]. Bu hızlı yoğunlaşma Fe iyonlarının CGO partikülleri çevresinde boyun (necking) oluşturmasıyla açıklanabilir. Bu durum viskoz akış sinterlenmesi olarak literatürde raporlanmıştır [Zhang vd. (2004), Kleinlogel ve Gauckler (2000)]. Demir bir geçiş metal elementi olduğundan dolayı CGO gövdesi içinde hızla yayınıp sonuç olarak CGO partikülleri üzerinde ince amorf bir film oluşturarak partiküllerin “contact-area” sını arttırmaktadır. Tüm bunların sonucunda viskoz akış sinterlenmesi hem yoğunlaşma hem de tane büyümesi mekanizması arttırarak en sonda elde edilen yoğunluğun hızla artmasına sebep olur [Zhou ve Rahaman (1997), Kharton (2004)]. İkinci bir mekanizma ise, Fe<sup>+3</sup> iyonlarının yarıçapı, Ce<sup>+4</sup>’ten daha küçük olduğu için tane sınırı ve hata göçü (defect migration) sayısını arttırarak yoğunluğun daha düşük sıcaklıklarda artmasına sebep olmaktadır [Chen ve Chen (1996), Zhang (2004), Nicholas ve De Jonge (2007)]. 1200°C’deki örneklerin mikroyapıları incelendiğinde bu yoğunlaşma ve tane büyümesi mekanizmasının aktif olduğu görülmektedir. Fakat 1200°C’deki örnekler kendi arasında incelendiğinde infiltrasyon sayısı veya infiltrasyon konsantrasyonunun değişmesinin ne mikroyapı ne de yoğunluk üzerinde pek bir etkiye sebep olmadığı gözlenmiştir. Şekil 15 (f) ve Şekil 22 (a-c) karşılaştırıldığında demir infiltrasyonunun yoğunlaşmadaki etkisi açıkça görülmektedir. İki 1350°C civarında %90 yoğunluğa ulaşırken, demir infiltre edilmiş örnekler %90 yoğunluğa tane büyümesi gözlenmeden 1000°C’de ulaşılabilmişti. Daha düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluğa ulaşmak da bu çalışmanın temel amaçlarından biridir. Bu sayede gereksiz enerji harcamasının da önüne geçilebilmektedir. Bu durum, Zhang’ın (2004) ufak bir demir eklenmesiyle (<% 0.1) yoğunlaşmanın daha düşük sıcaklıklarda olması gözlemiyle de paralellik göstermektedir. 1000°C’deki sinterlenme sonucundaki bu olumlu etki sonucu, 1100 ve 1200°C’de sinterlenen örneklerle daha detaylı araştırmalar yapılması

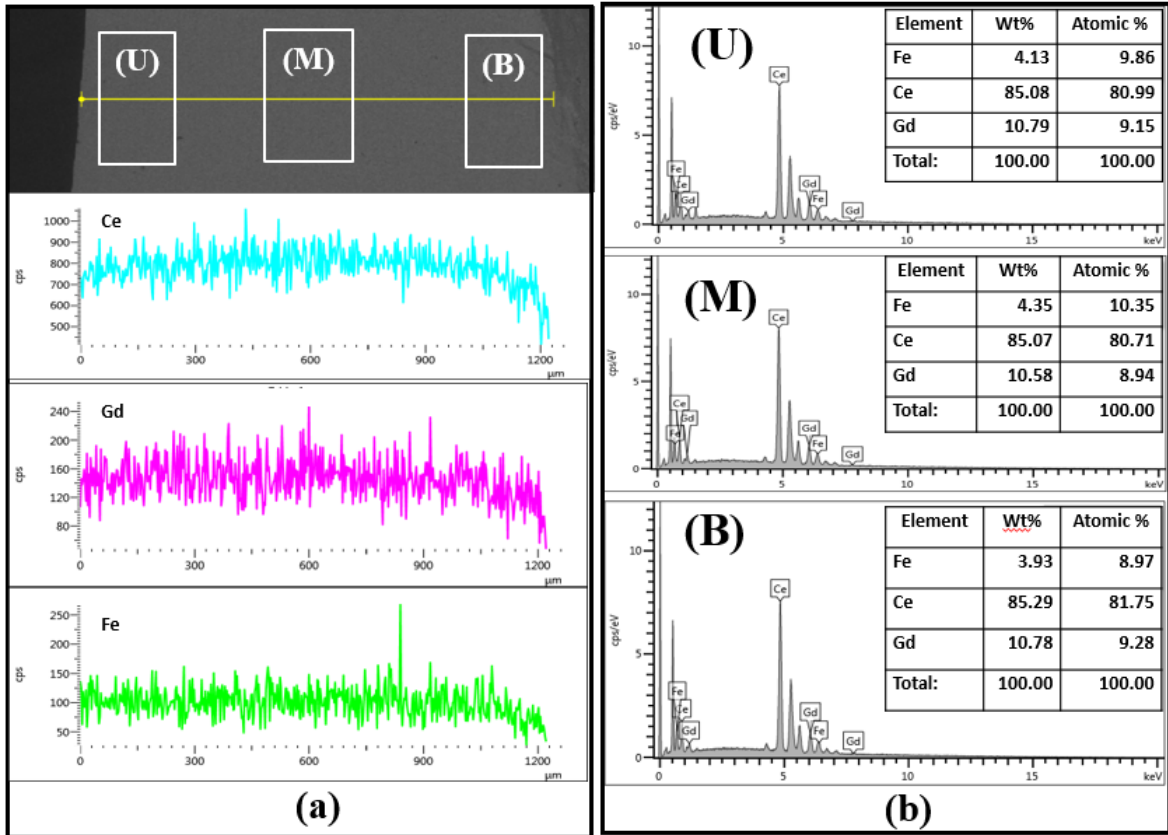


amacıyla SEM-EDX ve çizgi analizi (line scan) yöntemleri kullanılmıştır. Çünkü Şekil 19'daki XRD sonuçlarına göre 1200°C'de yeni bir faz oluşumu gözlenmiştir.



Şekil 22: Fe içeren çözelti ile infiltre edilip pişirilmiş örneklerin kırık yüzeylerinden, sırasıyla üst, orta ve alt bölgelerinden alınan SEM görüntüleri. (a)-(b)-(c) 25-F-15-1000-8 (89,9%), (d)-(e)-(f) 25-F-15-1100-8 (97,0%), (g)-(h)-(i) 25-F-15-1200-8 (97,4%), (j)-(k)-(l) 25-F-20-1200-8 (97,7%), (m)-(n)-(o) 35-F-20-1200-8 (96,6%) Parantez içinde yüzde göreceli yoğunluk değerleri verilmiştir.

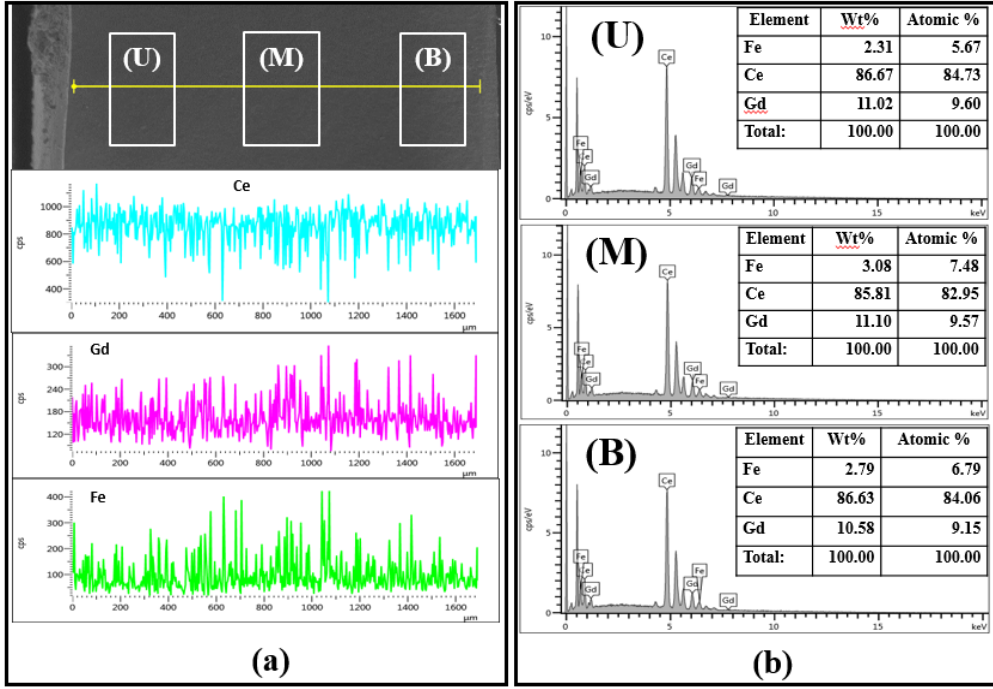
Fe, Ce ve Gd elementlerinin dağılımını gösteren nokta analiz haritalaması (dot map) Şekil 23 ve 24'te gösterilmiştir. 1100°C'de sinterlenen örneğe ait analiz haritasında Fe elementin homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir (Şekil 25). Fakat, 1200°C'de sinterlenen örnekte Fe elementi tamamen homojen dağılımı yerine, Gd elementi ile eşleştiği ve bu noktalarda Ce elementinin nispeten azaldığı gözlenmiştir (Şekil 26). Bu gözlemlerin benzerleri çizgi analizinde de görülmüştür. Şekil 23 (a) ve Şekil 24 (a) görüldüğü gibi çizgi analizinde incelenen elementler aynı haritalama yöntemindeki sonuçlar gibi Fe, Gd ve Ce elementleri incelenmiştir. 1100°C'de sinterlenen örneğe ait analizde Fe elementinin peletin kırık yüzeyinde tamamen homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. Peletin üst, orta ve alt bölgelerinde yapılan elemental analiz de göstermektedir ki, infiltre edilen çözelti tüm bölgelere nüfuz ederek (penetrasyon) tüm pelete homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. Buradaki demir oranı yaklaşık %4 oranındadır.



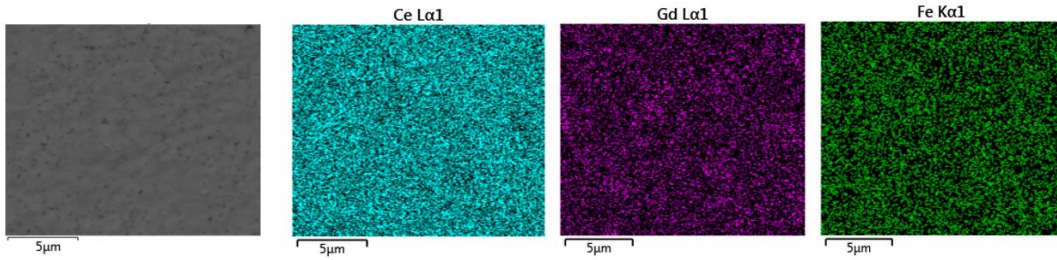
Şekil 23: 25-F-15-1100-8 örneğine ait Ce, Gd ve Fe elementlerini gösteren (a) EDS çizgi ve (b) EDS elemental analiz sonuçları.

Fakat 1200°C'deki örneğin incelenmesinde ise, aynı haritalama yönteminde olduğu gibi çizgi analizinde Fe ve Gd pikleri net bir biçimde eşleşmektedir. Ve elemental analizde görüldüğü

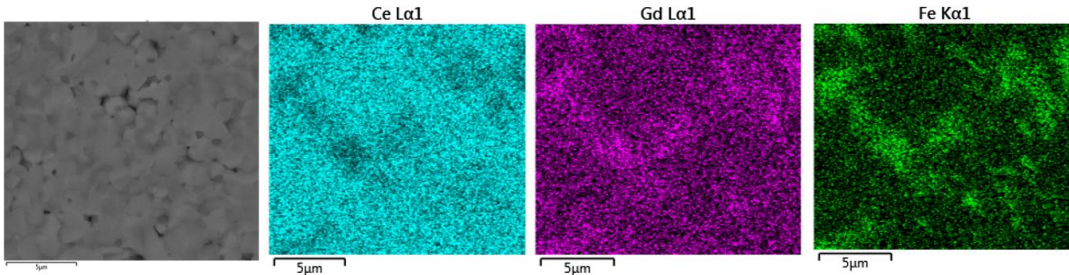
gibi, yine peletin her yerine yayılan Fe oranının %3 kadar olduğu gözlenmiştir. Bu oranın, 1100°C'de sinterlenen örnekten daha az olmasının sebebi XRD sonuçlarında da görüldüğü gibi  $Fe_5Gd_3O_{12}$  fazı oluşumudur.



Şekil 24: 25-F-15-1200-8 örneğine ait Ce, Gd ve Fe elementlerini gösteren (a) EDS çizgi ve (b) EDS element analizleri



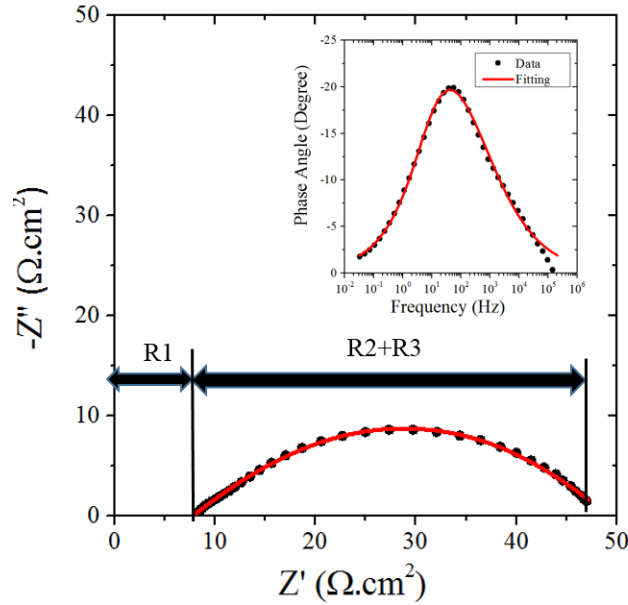
Şekil 25: 25-F-15-1100-8 örneğine ait Ce, Gd ve Fe elementlerini gösteren nokta haritalama analizi görüntüleri



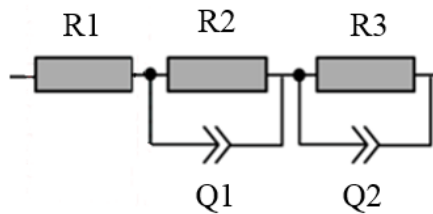
Şekil 26: 25-F-15-1200-8 örneğine ait Ce, Gd ve Fe elementlerini gösteren nokta haritalama analizi görüntüleri

### 4.3. Elektriksel Özellik Ölçümleri

Numunelerin elektriksel özellik ölçümleri sonuçlarına geçmeden önce empedans ölçümlerinin en yaygın gösterim şekli olan Nyquist grafiğindeki parametreler Şekil 27'de gösterilmiştir. Nyquist grafiğindeki Z değerleri empedans değerlerini gösterirken gömülü grafikte ise ölçüm yapılan frekansın değişimiyle faz açısının değişimi görülmektedir. Buradaki değerlerin belirlenmesi için bir eşdeğer devre kullanılmıştır. Bu devre R1 elektrolit direncini gösterirken, R2 ve R3 toplamı elektrot polarizasyon dirençlerini göstermektedir. R1, elektrolit rezistansı veya ohmik rezistans olarak da adlandırılmakta olup, bu projede elektrolit tabakasıyla ilgilenildiği için kullanılan parametre R1 olacaktır. R2 ve R3 toplamı olan polarizasyon direnci ise elektrolit tabakasına akım toplayıcı olarak kaplanan gümüş pastaya ait direnç değerini göstermektedir (Şekil 28). Örnek olarak Şekil 27'de verilen elektrolitin Alan Spesifik Resistans (ASR) değeri yaklaşık 8 ohmdur. Buradaki tüm benzetimler (curve fitting) EC-LAB ve Nova 2.1 programlarıyla yapılmıştır.



Şekil 27: Bir Nyquist diyagramındaki parametreler



Şekil 28: Yapılan çalışmaya ait elektriksel devre modeli



Raporun bu bölümünden itibaren projede örneklere verilen kod numaralarına ek olarak, grafiklerde gösterim kolaylığı olması açısından 1-11 arası bir kodlama daha yapılmıştır (Tablo 3). Bu kodlamalar Tablo 4 ve Şekil 29-34 arasındaki örnekler için kullanılmıştır.

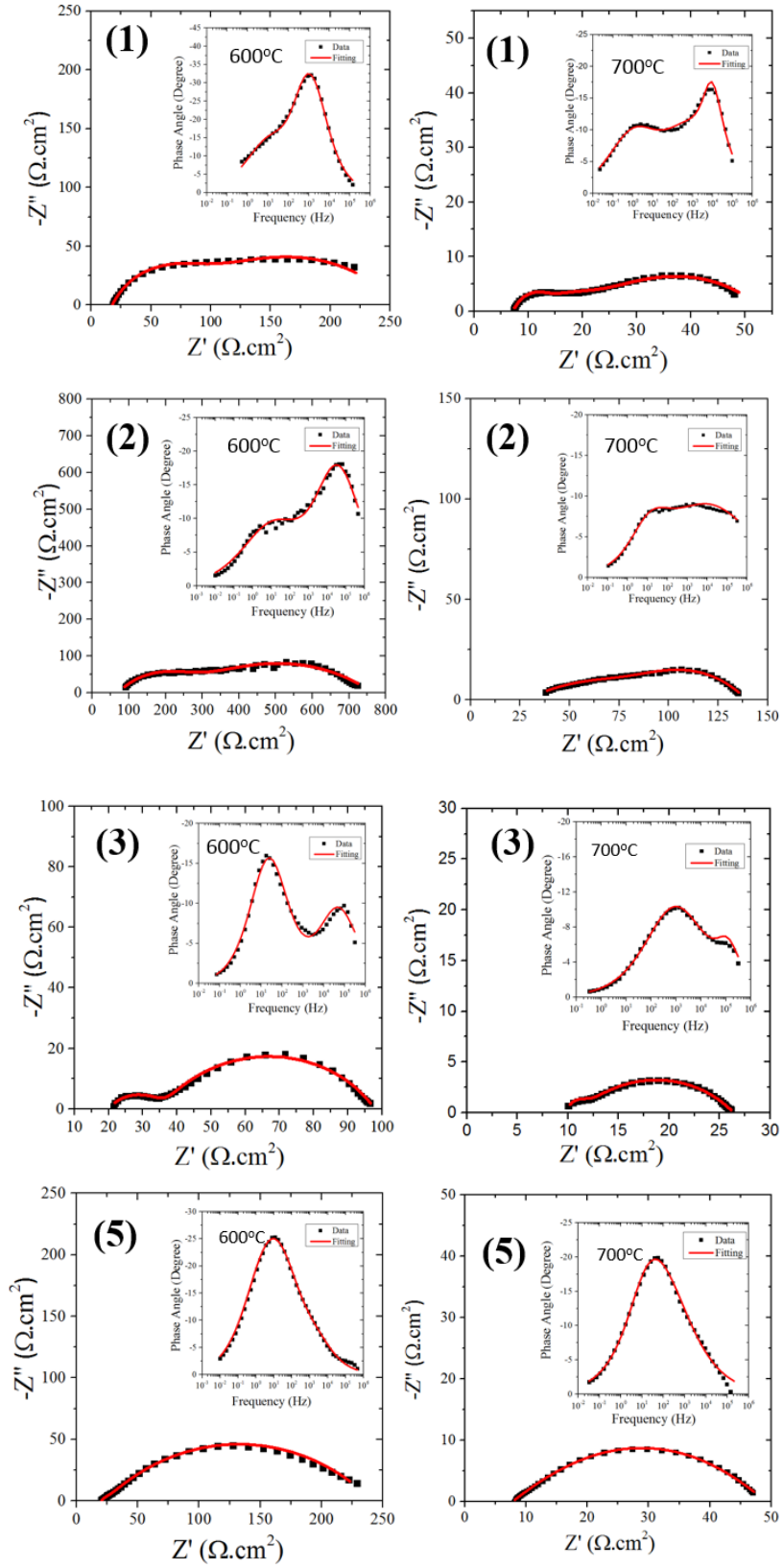
Tablo 3: Elektriksel ölçümleri yapılan örneklere ait kodlama sistemi

Örnek Kod Numarası	Ön sinterleme		İnfiltrasyon			Son sinterleme	
	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Döngü Sayısı	Çözelti Türü	Derişim (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (sat)
1	-	-	-		-	1400	8
2	-	-	-	-	-	1200	8
3	1000	6	35	CGO	0.080	1200	8
4	1000	6	35	CGO	0.040	1200	8
5	1000	6	25	Fe	0.020	1200	8
6	1000	6	25	Fe	0.015	1200	8
7	1000	6	35	Fe	0.015	1200	8
8	1000	6	35	Fe	0.020	1200	8
9	1000	6	35	Fe	0.025	1200	8
10	1000	6	25	Fe	0.015	1200	8
11	800	6	35	Fe	0.025	1100	8

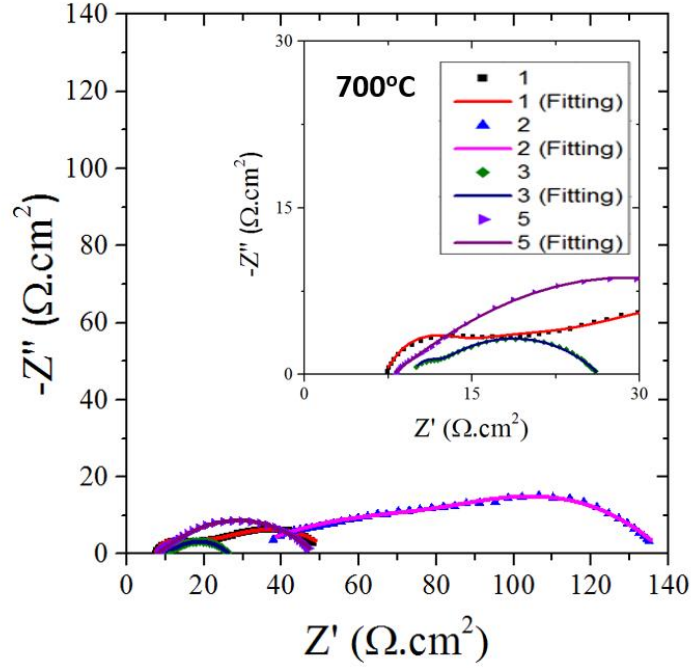
Tablo 4: Projede kullanılan örneklere ait; yoğunluk, pelet kalınlığı ve 500-700°C aralığında ölçülen ASR değerleri

Örnek No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Yoğunluk (%)	97.05	71.80	95.50	87.80	98.00	97.11	96.60	96.50	96.05	97.00	98.28	
Kalınlık (mm)	1.65	2.10	1.85	1.90	1.95	1.85	1.90	1.90	1.85	1.82	1.90	
ASR ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	700 °C	6.84	27.13	9.60	13.87	7.81	9.76	9.20	12.34	14.10	9.40	6.90
	650 °C	10.30	43.73	13.02	18.71	12.29	15.95	14.48	20.60	20.67	16.58	10.99
	600 °C	17.45	68.21	20.03	28.56	19.97	29.6	24.57	33.30	36.06	29.16	18.28
	550 °C	31.12	113.60	34.50	44.07	40.17	59.02	55.40	70.08	72.05	53.26	34.82
	500 °C	63	163	64	82	82	114	125	162	176	112	77

Şekil 29 ve Tablo 4'te görülebileceği gibi ASR değerleri 1400°C'de sinterlenmiş 1 nolu numunede 6,84  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  iken numunenin sinterlenme sıcaklığının 1200°C'ye düşürülmesi yoğunluğun azalmasıyla birlikte ASR değerinde önemli bir yükselmeye (27,13  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) yol açmıştır. Oysa 3 nolu CGO infiltre edilmiş ve 5 nolu demir infiltre edilmiş ve 1200°C'de sinterlenmiş numunelerde ASR değerleri, sırasıyla, 9,60 ve 7,81  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  olarak ölçülmüştür. Bu bulgular infiltrasyon işleminin elektriksel özelliklere olumlu yönde kuvvetli bir etkiye bulunduğu göstermektedir. Bunun yanında numune 5-10'ların ASR değerlerine bakıldığında infiltrasyon çözeltilisine fazla demir yüklemenin belli bir sınırdan sonra olumsuz sonuç verdiği gözlenmiştir. Ayrıca infiltrasyon işlemi ve deneysel yöntemin tutarlılığını sınamak için farklı zamanlarda tekrarlanan numune 6 ve 10 çok yakın ASR değerleri vermiştir. Beklenildiği gibi, tüm örneklerde ölçüm sıcaklığı artışıyla, normalize edilmiş direnç değerleri azalmıştır. Raporda bilgiyi özet halinde sunmak amacıyla Şekil 29'da sadece 4 numunenin elektriksel ölçüm sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 30'da tekrar verilmiştir. Burada da görüldüğü gibi, 1-3-5 numaralı örneklere ait elektrolit direnci değerleri hemen hemen aynı olup infiltre edilen örneklerin sadece mikroyapısal ve yoğunluk olarak değil, elektrokimyasal özellikler açısından da referans değer olan 1400°C'de sinterlenen CGO'ya denk olduğu görülmüştür.

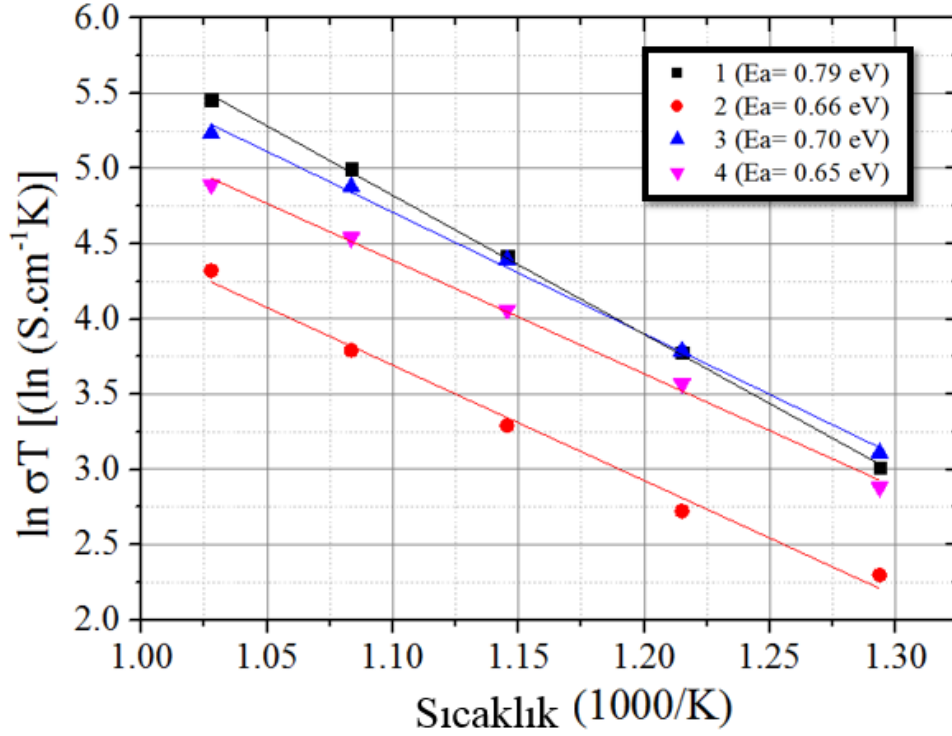


Şekil 29: Kod numaraları parantez içinde belirtilen numunelerin 600 ve 700°C'de yapılan elektriksel özellik (EİS) ölçüm sonuçları.



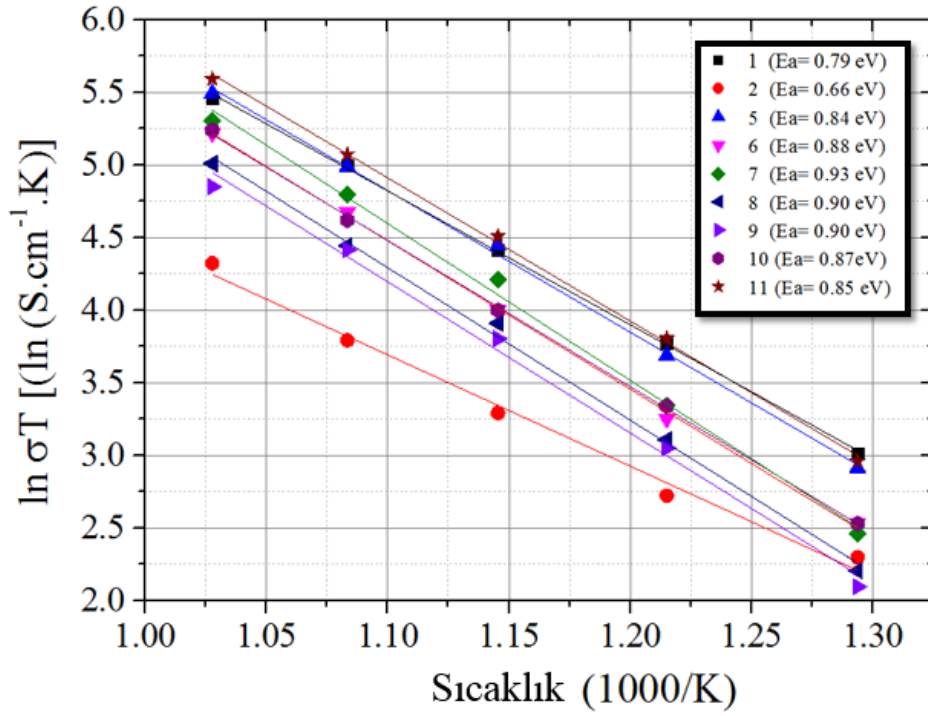
Şekil 30: Seçilen dört örneğin (Şekil 29'da) empedans değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 31 ve 32, Tablo 3'e göre kodlanan örneklerin, iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri gösterilmiştir. Toplam iletkenlik değerleri o sıcaklıklarda sahip olunan direncin (R) pelet kalınlığına bölünmesiyle bulunmuştur. Ayrıca iletkenlik eğrilerine ait aktivasyon enerji (Ea) değerleri de Şekil 31 ve 32'de verilmiştir. 1 ve 2 numaralı örnekler referans örnekleri olup; 1 numaralı örneğe ait noktalar 1400°C'de sinterlenen yüksek yoğunluğa sahip ve infiltre edilmemiş CGO örneğine ait olup, 2 numaralı örnek ise 1200°C'de sinterlenen infiltre edilmemiş CGO örneğini göstermektedir. Şekil 31'de 3 ve 4 nolu grafikler ise CGO ile infiltre edilmiş örneklere ait iletkenlik değerlerini göstermektedir. Üç numaralı örnek olan 1000-6-35-G-80-1200-8, referans değerinin iletkenlik değerlerine yakın değerler sergilemekte olup özellikle 600°C altında tamamen eşitlenmektedir. Bu da CGO infiltre edilen örneğin 600°C altında referans değerle eşdeğer bir iletkenlik oranına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca bu örneğin aktivasyon enerjisinin 1 numaralı örnekten düşük olması da başka bir avantajdır.

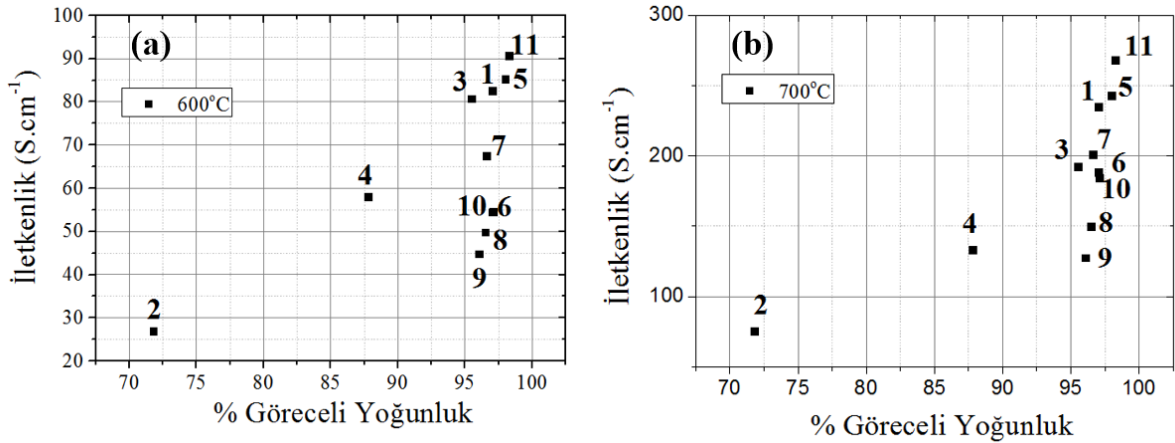


Şekil 31: Nihai sinterleme öncesi CGO ile infiltre edilmiş ve infiltre edilmemiş örneklerin iletkenliklerinin karşılaştırılması

Şekil 32’de ise demir infiltre edilen örneklerle birlikte 1400°C ve 1200°C’de sinterlenen CGO örnekleri grafikte gösterilmiştir. 5 numaralı örnek olan 1000-6-25-F-20-1200-8 kodlu örneğe ait iletkenlik değerleri hemen hemen 1 numaralı örnekle aynı olmakla birlikte, 11 numaralı örneğin iletkenlik değerleri tüm bu çalışmadaki en iyi değerler olarak bulunmuştur. Diğer infiltre edilen örneklerin aksine, bu örnek 1100°C’de sinterlenmiş olup tane boyutu 1200°C’de sinterlenen örneklere göre daha küçük ve 1200°C’de sinterlenen örneklerin aksine Fe<sub>5</sub>Gd<sub>3</sub>O<sub>12</sub> fazına sahip değildir. Aynı yoğunluk ölçümlerinde olduğu gibi, iletkenlik grafiğinde de demir yüklemesi için bir maksimum sınır olduğunu ve bu sınırın aşılması durumunda ise, iletkenlik değerlerinin de aynı yoğunluk gibi düştüğü gözlenmiştir. 600°C ve 700°C’de ölçülen iletkenlik değerlerinin, örneklerin yoğunluk değerleriyle nasıl değiştiği Şekil 33’te gösterilmiştir. Buna göre CGO yüklemesi yapılan örneklerin iletkenlik değerleri yoğunlukla doğru orantılı olarak artmıştır. Oysa demir ile infiltre edilen örneklerde benzer bir değişim gözlenmemiştir. Bunun muhtemel sebepleri demirli örneklerin çabuk yoğunlaşması ve/veya ikincil faz çökmesi etkileri olabilir. Konunun bu boyutu için ayrı deneyler yapılması yararlı olacaktır.



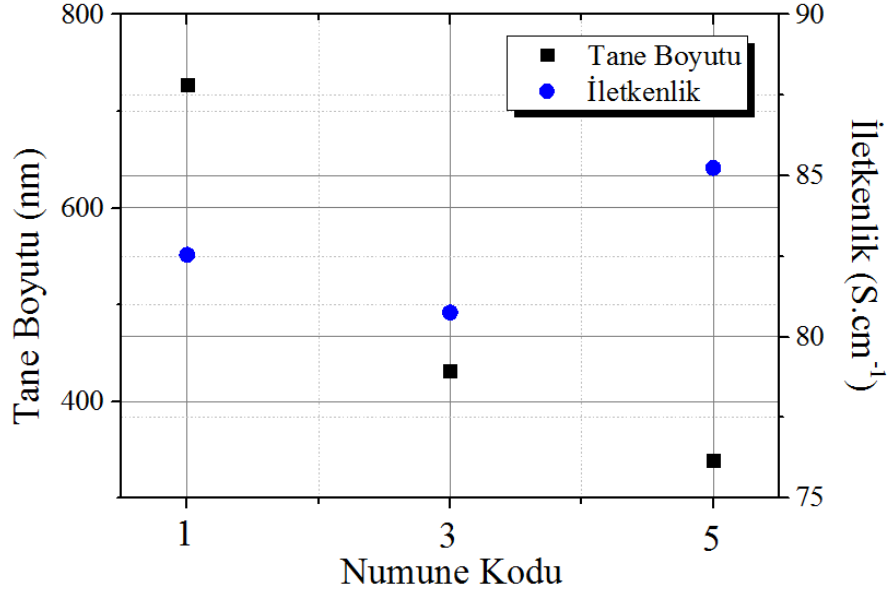
Şekil 32: İnfiltrre edilmemiş CGO ve demir infiltrresinden sonra sinterlenmiş örneklerin karşılaştırılması



Şekil 33: 11 adet örneğe ait (a) 600°C (b) 700°C'deki iletkenlik değerlerinin yüzde göreceli yoğunluk ile değişimi

Şekil 34'te 1-3 ve 5 numaralı örneklere ait tane boyutu ve iletkenlik değerlerinden de görüldüğü gibi, referans değer olan 1 numaralı infiltrre edilmeden 1400°C'de sinterlenen örneğe ait iletkenlik değerleri, Fe ve CGO infiltrresinden sonra pişirilen örneklerde de elde edilmiştir. Dahası infiltrasyon sayesinde düşük sıcaklıkta yoğunlaştırılan örnekler, bu iletkenlik değerlerine tane boyutu büyümesi olmadan ulaşılabilmiştir. Sonuç olarak elde edilen bu bilgiler ışığında, infiltrasyon yöntemi hem CGO için hem de Fe çözeltileri için

başarılı olup, elde edilen yoğunluklarla geleneksel olarak kullanılan 1400°C'de sinterlenen CGO örneği yerine kullanılabilir düzeyde toplam iletkenlik değerlerine sahip numunelerin elde edilebileceği görülmüş ve proje başarıya ulaşmıştır.



Şekil 34: 1-3 ve 5 numaralı örneklerin tane boyutu ve iletkenlik dağılımı

## 5. GENEL SONUÇLAR

Hücrede  $H_2$  ve  $O_2$  temasına engel olacak düzeyde gaz sızıntısını önlemek için KOYH'larda yüksek yoğunlukta pişirilmiş bir katı elektrolit kullanılması şarttır. Bu amaçla  $>95$  göreceli yoğunluk elde edilmesi bir gerekliliktir. Popüler bir elektrolit malzemesi olan CGO'nun,  $95$  göreceli yoğunluğun üstünde yoğunluğa sahip olması için  $1400^\circ C$ 'nin üstünde sıcaklıklarda sinterlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüksek sinterleme sıcaklığı bazı sorunlara yol açmaktadır. Örneğin, anot ve elektrolit birlikte sinterlenirken, bu iki malzemenin aşırı tane büyümesine yol açmadan dengeli bir şekilde pişirilmesi gerekmektedir. Tozların sinterlenme sıcaklık farkları bu yöntemin uygulanmasını zorlaştırmaktadır. Ayrıca, yüksek sinterlenme sıcaklığı fırında çok fazla enerji tüketirken aynı zamanda çok fazla zaman kaybına da yol açar. Bu nedenle, bu çalışmada elektrot materyalleri için yaygın olarak kullanılan polimerik öncül çözelti infiltrasyonu yönteminin, CGO elektrolit malzemesinin sinterleme sıcaklığını düşürmek amacıyla yoğunlaştırmasını sağlamak için kullanılmıştır. Bu projede,  $1000^\circ C$ 'de önceden sinterlenmiş gözenekli CGO gövdesi (porous scaffold), bu çözeltilerle emdirilerek, daha yüksek yoğunlaştırma oranlarına ulaşmasıyla  $1400^\circ C$ 'den daha düşük sıcaklıkta sinterlenmesi amaçlanmıştır. Bu da literatürde ilk kez, gözenekli CGO içine CGO çözeltisi ile denenmiştir. Lakin infiltre edilen CGO'nun gözenekli CGO içinde dağılımının karakterize edilmesi oldukça zordur. Bu yüzden, literatürde önceden CGO yoğunlaştırmasında olumlu etkileri bilinen demir çözeltisi işaretleyici olarak kullanılmıştır ve bu sayede çözelti metodunun başarısı ölçülebilmektedir.

Öncelikle, karşılaştırma yapılması açısından kullanılan CGO tozlarına ait özellikler araştırılmıştır. Çünkü literatürde de görüldüğü gibi, CGO tozunun spesifik yüzey alanı sinterlenme sıcakları üzerinde etkili olup, projede uygulanan yöntemin başarısını anlamak için bu deneyler yapılmıştır. Sinterlenen örnekler incelendiğinde,  $800-1100^\circ C$  arası yoğunlukta belirgin bir değişiklik olmamasına rağmen,  $1100^\circ C$ 'den  $1400^\circ C$ 'ye kadar göreceli yoğunluk artmakta ve bu sıcaklığın üzerinde  $>95$  yoğunluğa ulaşılmaktadır. Yoğunlaştırma sırasında ciddi bir tane büyümesi de gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatürle de uyumludur.

Gözenekli CGO gövdesini,  $1400^\circ C$ 'den daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırmak için iki farklı polimerik çözelti (demir ve CGO içeren) kullanılmıştır. Her iki infiltrasyon çözeltisi tipi için, infiltrasyon sayısı ve infiltre çözeltilerinin konsantrasyonları ile birlikte ağırlık artışı orantılı olarak artmaktadır. Her iki çözelti ile 25 veya 35 kez infiltre edilmiş örnekler 8 saat süreyle  $1000$ ,  $1100$  ve  $1200^\circ C$ 'de sinterlenmiştir.

CGO infiltre edilen numunelerin, sinterleme sıcaklığının artması, çözelti konsantrasyonunu ve infiltrasyon döngüsünün sayısının artması ile doğru orantılı olarak, yoğunlaşma eğilimi artmaktadır. Bu parameteler ışığında,  $1000^\circ C$ 'de ön sinterlemeye maruz kalan örneğin  $0.080M$  CGO çözeltisiyle 35 defa infiltre edildikten sonra  $1200^\circ C$ 'de 8 saat



süreyle sinterlenmesi sonucunda %95,5 göreceli yoğunluk elde edilmiştir. Çözeltideki CGO parçacıkları, gözenekli CGO yapısındaki CGO tanecikleri etrafında çökeliş birikirler. Bu da tanelerin sayı ve şeklinin yeniden düzenlenerek daha düşük sıcaklıklarda daha düşük tane boyutu ile birlikte yoğunlaşmasına sebep olur.

Sonunda, yoğunlaşma artışı, yoğunlaşma işlemi ve infiltre edilmemiş CGO numuneleri ile karşılaştırıldığında nispeten küçük tane büyümesi gözlenmiştir. Ayrıca, XRD analizinde CGO ile infiltre edilen örneklerde CGO fazından farklı bir faz tespit edilmemiştir.

Öte yandan, Fe çözeltisiyle infiltre edilen örneklerin CGO çözeltisiyle infiltre edilen örneklerden farklı yoğunlaşma davranışları gösterdiği belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının 1000°C'de iken bile yüzde 90 göreceli yoğunluklara oldukça hızlı bir şekilde ulaşılmıştır. Dahası, sinterlenme sıcaklığının 1000°C'den 1100°C'ye çıkarılması durumunda % göreceli yoğunluk değerlerinin önemli ölçüde arttığı ve yaklaşık 98% yoğunluğa ulaşıldığı gözlenmiştir. Fakat sinterlenme sıcaklığının 1100'den 1200°C'ye çıkartılmasının yoğunluk artışına katkı yapmadığı gibi çok az olmakla birlikte (yüzde 1'den az) bir azalmaya sebep olduğu gözlenmiştir. Sinterleme sıcaklığından bağımsız incelendiğinde ise, CGO çözeltisinin aksine, demir çözeltisinde bir üst sınır olduğu ve bu sınırın geçilmesinin büzülme oranını (shrinkage rate) azaltarak yoğunlaşmanın önüne geçtiği görülmüştür. Bu gözlem bazı diğer çalışmalarda detaylı olarak anlatılmıştır [Zhang vd. (2004)].

Fe ile infiltre edilen örneklerin XRD analizi incelendiğinde, 1000°C, 1100°C ve 1200°C'de sinterlenen tüm örneklerde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının elde edildiği görülmüştür. Lakin 1200°C'de yeni bir faz olarak Fe<sub>5</sub>Gd<sub>3</sub>O<sub>12</sub> bileşiği ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar ayrıca nokta haritası analizi ve EDX sonuçları ile de tutarlıdır. EDX sonuçları göstermektedir ki, 1100°C'de sinterlenen numunede, CGO gövdesinin içinde eşit dağılım göstermekle birlikte Fe oranı yaklaşık 4% bulunmuştur. Ancak, 1200°C'de sinterlenen örneğe ait nokta-harita analizinde açıkça görülmektedir ki, Gd ve Fe'nin aynı XRD sonuçlarında olduğu gibi bir bileşiği bir araya getirdiğini göstermektedir. Bu yeni fazın çökmesiyle birlikte matriksteki demir oranında azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi muhtemelen yeni fazın oluşurken etrafından demir alması olarak açıklanabilir.

Ayrıca yoğunluk ölçümleri, yapısal ve mikroyapısal özelliklerinin incelenmesinin üstüne, aynı örneklerin elektriksel performanslarını belirlemek amacıyla elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır. 500 ve 700°C'de ısıtılarak EIS (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi) yöntemiyle ölçüm alınan elektrolit numunelerinin iletkenlik değerleri incelendiğinde, 1400°C'de pişmiş infiltre edilmemiş CGO'nun sahip olduğu iletkenlik değerlerini, CGO ve demir çözeltileri ile infiltre edildikten sonra 1200°C'de sinterlenmiş örnekler yakalamıştır. Hatta 1100°C'de sinterlenen demirle infiltre edilmiş örnekte bu iletkenlik değerinin üstüne bile çıkmıştır. Ayrıca çıkan değerler incelendiğinde yoğunluk ile iletkenlik değerleri arasında orantılı olduğu da saptanmıştır.

Bu projede elde edilen sonuçlara ve çalışmalara ek olarak, daha da geliştirilmesi için bazı öneriler eklenebilir. Örnek olarak, infiltre edilmemiş CGO tozuna ait yoğunlaşma grafiğini daha da netleştirmek açısından dilatometre ile incelenip 1100-1400°C arası incelenebilir. Aynı mantıkla infiltre edilmiş örnekler de de yoğunlaşmanın yoğun olduğu sıcaklık aralıkları incelenebilir.

Ayrıca yöntemin başarısı başka öncül çözeltiler ve başka gövde malzemeleri ile de denebilir. Bunun yanında CGO çözeltilisinin infiltrasyon döngü sayıları arttırılarak çıkılabilecek üst noktanın tespit edilmesi çalışılabilir.

Sonuç olarak polimerik öncül çözelti infiltrasyonu yöntemi sayesinde, CGO'nun 1200°C'de % 95'lik bir yoğunluğa sinterlenebileceği gözlenmiştir. Aynı şekilde Fe çözeltilisinin infiltrasyonu sayesinde ise daha düşük sinterleme sıcaklıkları olan 1100°C'de %97'nin üstünde göreceli yoğunluğa ulaşılmış ve bu örnekler sadece yoğunluk olarak değil bir yakıt hücresinde elektrolit olarak da kullanıldığında oldukça iyi performans veren iletkenlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Böylece proje kapsamında ilk başta vaad edilen hedeflerin tamamına başarıyla ulaşılmıştır.

## 6. KAYNAKLAR

Appleby A. J.. 1987, Fuel Cells: Trends in Research and Application. Editör: Hemisphere Publishing. Berlin.

ASTM C20-00(2015), Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org.

Badwal S. P. S., 1992, "Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity", Solid State Ionics, 52(1-3), 23-32.

Balazs G.B., Glass R.S., Solid State Ionics 76 (1995) 155.

Beckel D., Bieberle-Hütter A., Harvey A., Infortuna A., Muecke U.P., Prestat M., Rupp J.L.M., Gauckler J.L. 2007. "Thin films for micro solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources, 173(1), 325-345.

Bernard A., Gmür R., Hocker A., 2008. "A micro-solid oxide fuel cell system as battery replacement", Journal of Power Sources, 177(1), 123-130.

Bieberle H.A., Beckel D., Infortuna A., Muecke U. P., Rupp J. L.M., Gauckler L. J, Rey-Mermet S., Murali P., Bieri N. R., Hotz N., Stutz M.J., Poulikakos D., Heeb P., Müller P., Bernard A., Gmür R., Hocker A., 2008. "A micro-solid oxide fuel cell system as battery replacement", Journal of Power Sources, 177(1), 123-130.

Buyukaksoy A., Petrovsky V., Dogan F., 2011, "Redox stable solid oxide fuel cells with Ni-YSZ cermet anodes prepared by polymeric precursor infiltration", Journal of the Electrochemical Society, 159 (2), 232-234.

Buyukaksoy A., Petrovsky V., Dogan F., 2012, "Stability and performance of solid oxide fuel cells with nanocomposite electrodes", Journal of the Electrochemical Society, 159 (6), 666-669.

Buyukaksoy A., Petrovsky V., Dogan F., 2012, "Redox stability of Ni-YSZ cermets prepared by polymeric precursor infiltration", ECS Transactions, 45(1), 509-514.



Chao C.C., Hsu C.M., Cui Y. ve Prinz F. B., 2011, "Improved Solid Oxide Fuel Cell Performance with Nanostructured Electrolytes", ACS Nano, 5 (7), 5692-5696.

Chen P.L., Chen I.W., Journal of American Ceramic Society, 1996, 79, 1793.

Chourashiya M.G., Patil J.Y., Pawan S.H., Jadhav L.D., Materials Chemistry and Physics, 2008, 109, 39-44.

Doshi, R. 1999. "Development of Solid-Oxide Fuel Cells That Operate at 500°C", Journal of Electrochemical Society, 146(4), 1273-1278.

Fagg D.P., Kharton V.V., Frade J.R., 2002, Journal of Electroceramics, 9, 199-207.

Garbayo I, Tarancon A., Santiso J., Peiro F., Alarcon-LLado E., Cavallaro A. ve Garcia I., 2010, "Electrical Characterization of thermomechanically stable YSZ membranes for micro solid oxide fuel cells applications", Solid State Ionics, 181, 332-331

Gyan D.S., Gupta R., Roy P.K.. 2015. "Comparison of GDC electrolyte-LSCF cathode IT-SOFC system with conventional power sources", IEEE, 1-6.

Hrovat M., Holc J., Bernik S., Makorec D., 1998, "Subsolidus phase equilibria in the NiO–CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems, Mater. Res. Bull., 38 (8), 1175–1183.

Huang H., Nakamura M., Su P., Fasching R., Saito Y., Prinz F.B., 2007, "High-performance ultrathin solid oxide fuel cells for low-temperature operation", 154(1), 20-24.

Huijmans J.P.P., Van Berkel F.P.F. ve Christie G.M.. 1998. "Intermediate temperature SOFC-a promise for the 21st century". Journal of Power Sources. 71:107-110.

Inaba H. ve Tagawa H., 1996, "Ceria-based solid electrolytes", Solid State Ionics, 83, 1.

ITASA/WEC, Population predictions: United Nations "Long- Range World Populations :Based on the 1998 Revisions"

Jaiswal N., Kumar D., Upadhyah S., Prakash O., Journal of Alloys and Compounds, 2013, 577, 456-462.



Jiang S. P., 2008, "Development of Lanthanum Strontium Manganite Perovskite Cathode Materials of Solid Oxide Fuel Cells: A Review", *Journal of Materials Science*, 43 (21), 6799-6833.

Kharton V. V., Marques F. M. B ve Atkinson A., 2004, "Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review", *Solid State Ionics*, 174(1-4), 135-149.

Kinoshita K., Cairns E. J. . 2000. *Fuel Cells in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Editör: John Wiley & Sons, Inc.

Kirubakaran A., Shailendra J., Nema R.K. 2009. "A review on fuel cell technologies and power electronic interface", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2430-2440.

Kleinlogel C., Gauckler L.J, 2000, "Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions", *Solid State Ionics*, 135 (1–4), 567-573.

Li Z.P.,Toshiyuki M., Auchterlonie G.J., Jin Z., Drennan J., Miyayama M. 2011. "The diffusions and associated interfacial layer formation between thin film electrolyte and cermet anode in IT-SOFC", *Journal of Alloys and Compounds*, 509(40), 9679-9684.

Minh N. Q., Takahashi T. 1995. *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Editör: Elsevier Science.

Nicholas J ve De Jonghe L. "Prediction and Evaluation of Sintering Aids for Cerium Gadolinium Oxide". 2007. *Solid State Ionics*. 178:1187-1194

Pikalova E. Y., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 6138-6158.

Pechini M.P., U.S. Patent, 1967, 3 330 697

Prasad D.H., Lee J.H., Lee H.W., Kim B.K., Park J.S. 2010. *Journal of Ceramic Processing Research*, 11 (5), 523-526.

Sato K., *Japanese, Journal of Applied Physics* (2012) 51, 077301.



Singhal S., Kendall K. 2003, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications. Editör: Oxford: Elsevier.

Singhal S. 2007. The Electrochemical Society Interface. p. 41-44.

Skinner S. J., 2001, "Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes", International Journal of Inorganic Materials, 3(2), 113-121.

Steele B. C. H., 2001, "Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems", Journal of Materials Science, 36 (5), 1053-1068.

Tarancón A., 2009, "Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature", Energies, 2, 1130-1150.

Tucker M.C., 2010, "Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review", Journal of Power Sources, 195 (15), 4570-4582.

Tullmar B.P., Hjelm J., Klemensø T., Ramousse S., Kromp A., Leonide A. ve Weber, A., 2011, "Manufacturing and characterization of metal-supported solid oxide fuel cells". Journal of Power Sources, 196(17), 7117-7125.

Türkiye Elektrik İletim A.Ş. , "2016 Yılı Türkiye Elektrik Enerjisi Üretimine Kaynaklara Göre Dağılımı".<https://www.teias.gov.tr/tr/i-kurulu-guc>, 26 Haziran 2018

Zhang T.S., Ma J., Leng Y.J., Chen S.H., Hing P., Kilner J.A., 2004, Solid State Ionics, 168, 187-195.

Zhang T.S., Ma J., Huang H.T., Hing P., Xia Z.T., Chan S.H., Kilner J.A., Solid State Sciences, 2003, 5, 1505.

Zhou Y. C. ve Rahaman M. N., 1997, "Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide", Acta Materialia, 45(9), 3635–3639.

Zou H., Lin Y.S., Rane N., He T., Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43, 3019-3025.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	CAN SINDIRAÇ
Proje No:	116R072
Proje Başlığı:	Anot Destekli Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde (Koyh) Elektrolit Tabakası Yoğunluğunun Artırılması
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	ALİGÜL BÜYÜKAKSOY, SEDAT AKKURT
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/07/2017 - 01/07/2018
Onaylanan Bütçe:	30000.0
Harcanan Bütçe:	28514.0
Öz:	<p>Gadolinium katkılı Seryum (CGO), İttriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) yerine, Orta Sıcaklık Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde (OS-KOYH) elektrolit malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, CGO'nun tamamen gaz geçirmez bir tabaka olması için gereken % 95'in üzerinde göreceli yoğunluğa ulaşması 1400oC'nin üzerinde bir sinterleme sıcaklığını gerektirmektedir. Anot destekli KOYH tasarımlarında sıklıkla kullanılan birlikte sinterleme yönteminde anot ve elektrolit birlikte sinterlenir. Yüksek sinterleme sıcaklığı yanında tozların yüzey alanları, tane boyutları ve erime sıcaklığı farklılıkları birlikte-sinterleme (co-sintering) yöntemini zorlaştırır. Bu nedenle CGO'nun sinterleme sıcaklığının azaltılması gerekmektedir. Bu projede, CGO'nun 1400oC sıcaklığın altında sinterlenebilmesi için iki aşamalı bir yöntem önerilmektedir. Birinci aşamada düşük sıcaklıkta (800-1000oC) önceden sinterlenmiş gözenekli CGO gövdesine CGO ve Fe içeren çözeltilerin infiltre edilmesi; ikinci aşamada ise bu numunelerin 1000-1200oC aralığında sinterlenmesiyle yüksek yoğunlaşmaya ulaşılması hedeflenmiştir. Bu işlem sayesinde, sırasıyla CGO infiltre edilen numunelerde 1200oC'de %95,5 ve demir infiltre edilenlerde ise 1100oC'de %97,7 yoğunluğa başarıyla ulaşılmıştır. Böylece infiltre edilen çözeltiler bu gözenekleri homojen olarak başarıyla doldurmuşlardır. Bu durum SEM ve EDS analizleri ile de teyit edilmiştir. CGO infiltre edilen örnekler incelendiğinde, hem infiltre edilen çözeltinin konsantrasyonunun artması hem de infiltasyonun döngü sayısının artışının yoğunluğu arttırdığı gözlenmiştir. Projede amaçlanan 95% yoğunluğa CGO infiltre edildikten sonra 1200oC'de sinterlenen örnekte, kayda değer bir tane büyümesi olmadan ulaşılmıştır. Öte yandan, demir infiltasyonu yoğunlaşmayı hızlandırmada daha verimli olup, %97,7 yoğunluğa 1100oC'de sinterlenme ile ulaşılmıştır. Bununla birlikte, sinterleme sıcaklığının 1200oC'ye yükseltilmesi, tane boyutu büyümesine ve yeni bir bileşiğin oluşmasına yol açmaktadır. Ayrıca, sonuçlar Fe ilavesi için optimum bir seviye olduğunu ve bu sınırdan daha fazla yükleme yapmanın göreceli yoğunluk üzerinde negatif bir etkiye neden olduğu gözlenmiştir. Son olarak, hem CGO hem de Fe ile infiltre edilen numunelerin iyonik iletkenlik değerleri, hemen hemen aynı yoğunluğa sahip 1400oC'de sinterlenmiş, infiltre edilmemiş CGO örneğiyle benzer sonuçlar göstermektedir. Bu da yeni yöntemin elektriksel özelliklerde beklenen değerleri sağladığını gösterilmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	KOYH, Katı Oksit Yakıt Hücreleri, İnfiltrasyon, CGO, Elektrolit, Yoğunlaştırma, Birlikte Sinterlenme
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır