



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Yüksek Lisans Tezi

LİTYUM KATKILI OKSİT YARI İLETKENLERİN KATI OKSİT
YAKIT PİLLERİNDE KULLANIMA UYGUNLUĞU

Atta ur Rehman SHERWANI

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği Programı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Musa Mutlu CAN

Ekim, 2019

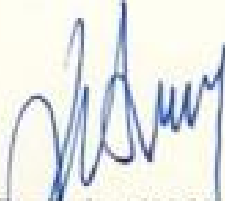
İSTANBUL

Bu çalışma, 11.11.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı, Katıhal Fiziği Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Doç. Dr. Muşa Mutlu CAN(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



Doç. Dr. Seda AKSOY ESİNOĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Ekrem AYDINER
İstanbul Üniversitesi
Fen 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’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Her şeyden önce bana sağlık ve sıhhat veren Allah'a Hamd olsun.

Bilgi, deneyim ve değerli görüşleri ile yüksek lisans çalışmalarımda bana yol gösteren ve tezimin tamamlanması için her türlü destek olan çok değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Musa Mutlu CAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez için alınan ölçümler konusunda yardımcı olan, Sabancı Üniversitesi'nden Dr. Shalima Shawuti CAN'a da teşekkür ederim.

Ayrıca, yurtdışı eğitim süresi boyunca benden manevi desteklerini esirgemeyen Anneme, Babama, kardeşlerime ve arkadaşlarıma özellikle, Tamer Karaman'a müteşekkirim.

Ekim 2019

Atta ur Rehman SHERWANI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. YAKIT HÜCRELERİ	5
2.1.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihçesi	5
2.1.2. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi.....	8
2.1.3. Yakıt Hücrelerinin Avantajları Ve Dezavantajları	10
2.1.4. Yakıt Hücrelerinin Türleri	11
2.1.5. Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)	21
2.1.5.1. KOYH Tipi Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi ve Bileşenleri.....	21
2.1.6. Elektrolit Malzemeler (Literatür Araştırması).....	26
2.1.7. Cobalt ve Lityum Katkılı Çinko Oksit Elektrolit	28
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	31
3.1. KİMYASAL YÖNTEMLE MALZEME SENTEZİ.....	31
3.1.1. Deney Düzenegi ve Malzeme Sentezi	32
3.1.2. Analiz Yöntemleri ve Cihazları	34
4. BULGULAR.....	36
4.1. YAPISAL ANALİZLER	38
4.1.1. Üretilen Tozların FullProf Analizleri	42
4.1.2. Üretilen Tozların XPS ölçümleri	46
4.1.3. Üretilen Tozların SEM görüntüsü	47
4.2. TOZLARIN PELET HALİNE GETİRİLMESİ.....	51
4.3. PELLETERİN AC ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ	61
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	68

KAYNAKLAR	75
EKLER.....	78
EK 1. X-Işın Toz Kırınım (XRD).....	78
EK 2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	78
EK 3. X-Işın fotoelektron spektrometresi (XPS)	79
EK 4. AC Empedans Spektroskopi	79
ÖZGEÇMİŞ	81



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1: Yakıt hücrelerinin çeşitleri ve kullanılan yakıtlar. [Heinzel,2001].....	3
Şekil 2.1: Yakıt Hücresinin genel yapısı. [U.S. Department of Energy,2019].....	4
Şekil 2.2: Yakıt Hücrelerinin tarihçesi. [J.M. Andu' jar, 2009].....	6
Şekil 2.3: Grove'un gaz bataryası. [Smithsonian Institution, 2018]	8
Şekil 2.4: Yakıt Hücrelerinin genel çalışma prensibi. [A.Kirubakaran,2009]	9
Şekil 2.5: Yakıt hücrelerinin türleri [Aslanbay,2010].	12
Şekil 2.6: PDMYH 'nın genel çalışma prensibi. [J.M.Andu' jar,2009]	15
Şekil 2.7: DMYH'nın genel çalışma prensibi. [J.M.Andu' jar,2009]	16
Şekil 2.8: AYH'nın genel çalışma prensibi. [J.M.Andu' jar,2009].....	17
Şekil 2.9: FAYH'nın genel çalışma prensibi. [J.M.Andu' jar,2009]	18
Şekil 2.10: EKYH'nın genel çalışma prensibi. [J.M.Andu' jar,2009]	20
Şekil 2.11: KOYH'nın genel çalışma prensibi [J.M.Andu' jar,2009].....	23
Şekil 2.12: Elektrotlarda redox oluşumun şematik gösterimi (a) proton ileten elektrolit (b) Oksijen iyonu taşıyan elektrolit [M.Cassidy,2016].	25
Şekil 2.13: Kubik flourit yapısı. [Kendal,2016]. Kırmızı (hafif gri) küreler Oksijen iyonlar ve Mor (koyu gri) küreler ise metal katyonları M^{4+} temsil eder.....	26
Şekil 2.14: Proton ileten KOYH elektrolit [Eduardo Caetano Camilo de Souza,2010].....	28
Şekil 2.15: ZnO vürzite yapısı. Zn ve O atomlarının tetrahedral hücrelerde işgal ettiği alanlar [Wang,2004].	29
Şekil 3.1: Toz üretiminde kullanılan deney düzeneği.	32
Şekil 3.2: Deneyin şematik gösterimi.	33
Şekil 4.1: Gel halde üretilen saf ZnO yapıların DT-TG analizleri.	36
Şekil 4.2: Gel halde üretilen %20 Li katkılı ($Zn_{0.70}Co_{0.10}$)O yapıların DT-TG analizleri.	37
Şekil 4.3: %10 molar oranda Co katkılı ZnO tozların XRD desenleri.....	38
Şekil 4.4: (a) %5, (b) %10 ve (c) %20 mol Li katkılı ZnO örneklerin XRD desenleri.....	39

Şekil 4.5: (a) %5, (b) %10 ve (c) %20 mol Li katkılı ($Zn_{0.95}Co_{0.05}$)O örneklerin XRD desenleri.....	40
Şekil 4.6: (a) %5, (b) %10 ve (c) %20 mol Li katkılı ($Zn_{0.90}Co_{0.10}$)O örneklerin XRD desenleri.....	41
Şekil 4.7: Saf ZnO tozları için FULLPROF analizleri.....	42
Şekil 4.8: %5 mol Li katkılı ZnO tozları için FULLPROF analizleri.....	43
Şekil 4.9: %10 mol Li katkılı ZnO tozları için FULLPROF analizleri.....	43
Şekil 4.10: %20 mol Li katkılı ZnO tozları için FULLPROF analizleri.....	44
Şekil 4.11: %5 mol Li katkılı $Zn_{0.90}Co_{0.05}O$ tozları için FULLPROF analizleri.....	44
Şekil 4.12: %10 Li katkılı $Zn_{0.85}Co_{0.05}O$ tozları için FULLPROF analizleri.....	45
Şekil 4.13: %5 mol Li katkılı $Zn_{0.85}Co_{0.10}O$ tozları için FULLPROF analizleri.....	45
Şekil 4.14 : %10 mol Li katkılı $Zn_{0.80}Co_{0.10}O$ tozları için FULLPROF analizleri.....	46
Şekil 4.15: %10 mol Li katkılı ZnO 'in genel XPS taraması.....	47
Şekil 4.16: %5 mol Li katkılı ZnO tozları.....	48
Şekil 4.17: %10 mol Li katkılı ZnO tozları.....	49
Şekil 4.18: %10 mol Li katkılı $Zn_{0.85}Co_{0.05}O$ tozları.....	50
Şekil 4.19: %10 mol Li katkılı $Zn_{0.80}Co_{0.10}O$ tozları.....	51
Şekil 4.20: 5 Ton ağırlık altında preslenerek ve 1000 °C sıcaklıkta ısıl işleme hazırlanan ZnO peletin SEM görüntüsü.....	52
Şekil 4.21: 5 Ton ağırlık altında preslenen ve 1200 °C sıcaklık değerinde 6 saat bekletilen ZnO örneklerin SEM görüntüleri.....	53
Şekil 4.22: 7 Ton ağırlık altında preslenen ve 1200°C sıcaklık değerinde 6 saat bekletilen ZnO örneklerin SEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.23: 12 Ton ağırlık altında preslenen ve 1200°C sıcaklık değerinde 6 saat bekletilen ZnO örneklerin SEM görüntüleri.....	55
Şekil 4.24: ImageJ alt programının ön yüzü.....	56
Şekil 4.25: %20 mol Li katkılı ZnO peletlerinin yüzeyleri.....	57
Şekil 4.26: %20 mol Li katkılı ($Zn_{0.75}Co_{0.05}$)O peletlerinin yüzeyleri.....	58
Şekil 4.27: %20 mol Li katkılı ($Zn_{0.70}Co_{0.10}$)O peletlerinin yüzeyleri.....	59
Şekil 4.28: (a) ZnO ve sırasıyla %20 Li katkılı (b), (c) ve (d) ($Zn_{1-x}Co_x$)O (x=0, 0.05 ve 0.10) peletlerin XRD desenleri.....	60
Şekil 4.29 : katkısız ZnO peletlerin ac empedans ölçümleri.....	61

Şekil 4.30: %5 mol Li ZnO peletlerin ac empedans ölçümleri.	62
Şekil 4.31: %10 mol Li katkılı ZnO peletlerin ac empedans ölçümleri.	62
Şekil 4.32: %20 mol Li katkılı ZnO peletlerin ac empedans ölçümleri.	63
Şekil 4.33: %5 mol Li ($Zn_{0.90}Co_{0.10}$)O peletlerin ac empedans ölçümleri.	63
Şekil 4.34: %20 mol Li katkılı ($Zn_{0.90}Co_{0.10}$)O peletlerin ac empedans ölçümleri.	64
Şekil 4.35: Saf ZnO örneklerin gevşeme zamanlarındaki değişim.	65
Şekil 4.36: %5 Li ZnO örneklerin gevşeme zamanlarındaki değişim.	65
Şekil 4.37: %10 mol Li ZnO örneklerin gevşeme zamanlarındaki değişim.	66
Şekil 4.38: %20 mol Li katkılı ZnO örneklerin gevşeme zamanlarındaki değişim.	66
Şekil 4.39: %5 mol Li katkılı ($Zn_{0.90}Co_{0.10}$)O örneklerin gevşeme zamanlarındaki değişim.	67
Şekil 4.40: %20 Li katkılı ($Zn_{0.90}Co_{0.10}$)O örneklerin gevşeme zamanlarındaki değişim.	67
Şekil 5.1: %10 mol Li katkılı ZnO, örgüde O atomun bağlanma enerjisi.	70
Şekil 5.2: %10 mol Li katkılı ZnO, örgüde Li atomun bağlanma enerjisi.	70
Şekil 5.3: Saf haldeki ZnO peletlerin aktivasyon enerji hesaplaması.	71
Şekil 5.4: %5 mol Li katkılı ZnO peletlerin aktivasyon enerji hesaplaması.	71
Şekil 5.5: %20 mol Li katkılı ZnO peletlerin aktivasyon enerji hesaplaması.	72
Şekil 5.6: %5 mol Li katkılı ($Zn_{0.90}Co_{0.10}$)O peletlerin aktivasyon enerji hesaplaması.	72
Şekil 5.7: %20 mol Li katkılı ($Zn_{0.90}Co_{0.10}$)O peletlerin aktivasyon enerji hesaplaması.	73

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1: Yakıt Hücrelerinin karşılaştırılması.....	13
Çizelge 3.1: Kullanılan kimyasallar.	31
Çizelge 3.2: XPS ölçümler için tarama aralığı.....	34
Çizelge 5.1: Reitveld analizleri ile elde edilen örgü parametreleri.	68
Çizelge 5.2: Kompleks analiz sonuçları.....	74



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
~	: Yaklaşık
µm	: mikro metre
°C	: derece santigrat
kW	: kilo vat
%	: yüzde

Kısaltmalar	Açıklama
Atm	: atmosferik basıncı
AYH	: Alkali yakıt hücresi
BaCeO₃	: Bariyum serium oksit
BSCF	: Bariyum ve Strontinum doplu lantanum kobaltit
CeO₂	: Seriyum oksit
CH₃OH	: Metanol
CO	: Karbon mono oksit
Co	: Kobalt
CO₂	: Karbon dioksit
CO₃²⁻	: Karbonat iyonu
DMYH	: Doğrudan metanol yakıt hücresi
DTA-TGA	: Diffrensiyel ve Termal gravimetrik analiz
e⁻	: elektron
EKYH	: Erimiş karbonat yakıt hücresi
eV	: elektron volt
FAYH	: Fosforik asit yakıt hücresi
GDC	: Gadmiyum doplu serium
H⁺	: Proton
H₂	: Hidrojen gaz
H₂O	: Su
KOYH	: Katı oksit yakıt hücresi
Li	: Lithyum

LMP	: Lantanum magnan perovskit
LSCF	: Demir ve Stronsiyum doplu lantanyum kobaltit
LSGM	: Lanthanum Stronsiyum galyum mangan
Ni	: Nikel
NiO	: Nikel oksit
O	: Oksijen
O₂	: Oksijen gaz
O²⁻	: Oksijen iyonu
OH⁻	: Hydroxyl iyonu
OS-KOYH	: Orta sıcaklık katı oksit yakıt hücresi
Pd	: Pladinum
PDMYHCL	: Proton değişimAaaa membran yakıt hücresi
Pt	: Platinum
ScSZ	: Skandiyumla kararlı zirkonyum oksit
SEM	: Taramalı elektron mikroskop
SrLaMn	: Stronsiyum Lantanyum Mangan
XPS	: X-ışın fotospektometre
XRD	: X-ışın kırınım deseni
YSZ	: Karalı itrium oksit
Zn	: Çinko

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

LİTYUM KATKILI OKSİT YARI İLETKENLERİN KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE KULLANIMA UYGUNLUĞU

Atta ur Rehman SHERWANI

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Musa Mutlu CAN

Yüksek lisans tez çalışmasında, kimyasal yöntem teknikleri ile çeşitli oranlarda (% 0, % 5, % 10, ve % 20 molar oranlarda) Li katkılı $Zn_{1-x}Co_xO$; ($x=0.00, 0.05, ve 0.10$) tozlar sentezlendi. Sentezlenen parçacıklar, homojen parçacık büyüklüklerine sahip ve istenilen stokiometrik oranlarda olduğu belirlendi. Tez kapsamında sentezlenen parçacıkların yapısal analizleri ve katkı atomlarına bağlı kristal yapı oluşumları incelendi. Daha sonra sentezlenen parçacıkların iyonik taşınım mekanizması için çalışmalar yapıldı.

Kimyasal yöntemle sentezlendiği Li katkılı $Zn_{1-x}Co_xO$; ($x=0.00, 0.05, ve 0.10$) parçacıkları, eş eksenli olarak 12 Ton ağırlık altında preslenerek 10 mm çapında ve 1 mm kalınlığında peletler haline getirildi. Daha sonra 1200°C sıcaklıkta 6 saat bekletildiler. Oluşturulan peletlerin AC empedans değerleri, iyonik iletkenlikleri ve iyonik iletkenlik aktivasyon enerjileri belirlendi.

KOYH için üretilen elektrolitin homojenliği ve yapısal analizleri sırasıyla, x-ışını toz kırınım metresi (XRD), X ışın fotospektrometre (XPS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlendi. AC elektriksel özellikleri ise AC empedans spektrometresiyle ölçüldü.

Ekim 2019, 97. sayfa.

Anahtar kelimeler: Oksit tarı iletkenleri, Orta Sıcaklık katı oksit yakıt hücreleri, Kimyasal Yöntemi, ZnO



SUMMARY

M.Sc. THESIS

SUITABILITY OF LITHIUM DOPED OXIDE SEMICONDUCTOR FOR USE IN SOLID OXIDE FUEL CELL

Atta ur Rahman SHERWANI

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Sciences

Department of Physics

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Musa Mutlu CAN

In this Thesis, chemical sythesis technique was used to sythesize Lithium (Li) doped $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.00, 0.05, \text{ and } 0.10$) with varied ratios (0 %, 5 %, 10 %, and 20 % molar ratio). Synthesized particles were in homogenous size and with desired stoichiometric ratio. Structural anylisis and crystal structure of doped atoms was determined and in last study on the ionic conduction mechanisim was done.

First of all, the Lithium (Li) doped $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.00, 0.05, \text{ and } 0.10$) powders produced chemically through citrate-based sol-gel route were pressed under 1.2 MPa to form 10mm wide (in diameter) & 1 mm thick pellets. Next these pellets were annealed upto 1200°C for 6 hours. AC electrical analysis were done on these pellets to obtain ionic conductivity and ionic activation energy.

The manufactured electrolyte for SOFC was check for its homogeneity. Structural anylisis were performed through X-ray powder diffraction (XRD), X Ray spectrophoyometer (XPS), and

Scanning electron microscope (SEM). AC impedance spectroscopy was utilized to determine AC electrical properties.

October 2019, 97. pages.

Keywords: Oxide Semiconductors, Intermediate temperature solid oxide fuel cells, Chemical Synthesis, ZnO



1. GİRİŞ

Sanayi devriminin gelişmesiyle birlikte enerji, teknolojinin en önemli araştırma konularından biri olmuştur. Enerji kullanımındaki artış fosil yakıtlarına olan talebi de çok ciddi oranda arttırmıştır. Özellikle fosil yakıtlarında artan tüketim nedeniyle uzmanlar tarafından yapılan öngürlere göre 2040 yıllarında dünya enerji ihtiyacını karşılayamayacaktır. Bunu yanında fosil yakıtlarının kullanımı, insan sağlığına zararlı gazların (karbon, nitrojen, sülfür tabanlı oksit bileşiklerin) çevreye salınmasına neden olmakta ve ayrıca küresel ısınmayı da arttırmaktadır [T. Hübert, 2011].

Modern ulusların gelişimi ve enerji tüketimi, birbirleri ile direkt ilişkili iki parametredir. Bu iki parametre yanında yaşanabilir çevrenin de korunmasına ihtiyaç vardır. Modern ve yaşanabilir bir dünya için güncel enerji arzında dikkat edilmesi gereken en önemli parametre ise enerji kaynaklarının çevre dostu olmasıdır. Yenilenebilir enerji üretimi, çevre dostu yakıt ve atık oluşturmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından en önemlileri, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve gel-git tabanlı enerji üretimidir. Bunlar kaynaklar dışında, hidrojen tabanlı kaynaklarda (biyokütle, biyogaz, biyoalkol) yenilenebilir enerji üretimine olumlu yönde katkı sağlarlar [R.Kothari, 2010]. Hidrojen tabanlı yenilenebilir enerji kaynakları, rezervleri azalan fosil yakıtlarının yerini alabilmektedir ve ayrıca hidrojen tabanlı enerji kaynakları hava kirliliğini ve sera gazlarını azaltacaktır. Alternatif enerji kaynağı olarak sunulan hidrojenin üretimi su gibi temiz ve zararsız kaynaklardan elde edilmektedir. Bu nedenlerle, hidrojen üretiminin artırılması ve nano teknolojinin hidrojen üretiminde kullanımı, güncel teknolojik araştırmaların temelini oluşturmaktadır [T.Hübert,2011]

Hidrojen tabanlı enerji üretimi ve tüketimi, günümüzde pek çok teknolojik uygulamada kullanılabilir. Bunlardan başlıca bilinenler, hidrojen yakıt hücreleri, otomobil teknolojileri ve taşınabilir elektronik teknolojileridir. Günümüzde en çok üzerinde durulan uygulama ise yakıt hücreleri ve hidrojen tabanlı yakıt gazlarının yakıt hücrelerinde kullanımınıdır. Yakıt hücrelerinde oluşan kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan ürün genelde sudur ve karbondioksit salınımı ortaya çıkmamaktadır. Yüksek sıcaklıkta yanmalarda düşük miktarda nitrojen oksit gözlenmesine rağmen düşük sıcaklıklarda zararlı bütün bileşikler ortadan kaldırılabilmektedir. Yakıt hücrelerinde kullanılan hidrojen tabanlı yakıt gazı, su ve elektrik

enerjisine dönüşür. Yakıt hücreleri ile ilgili teknolojik pek çok ilerleme olmasına rağmen, yakıt hücrelerinin geniş kapsamlı kullanımı ve ticarileşmesi için yapılması gereken pek çok araştırma da vardır. Enerji üretiminde hidrojenin kullanımının uygun hale gelebilmesi için, enerji üretiminde düşük maliyet, enerji kaynağının yenilenebilir olması, hidrojen tabanlı yakıtın depolanması, güvenli depolama/dolum ve yakıt bittiğinde depolama istasyonlarında tekrar dolum yapılabilmelidir [Dutta,2014; R.Kothari,2010]

Yakıt hücresi, birbirine temas halde olan anot, katot ve elektrottan oluşur. Yakıt olarak kullanılan hidrojen devamlı olarak anot olarak adlandırılan elektroda ve oksitleyici (genelde hava) ise katoda gönderilir. Hidrojen yakıtı anot terminalinde pozitif iyonlara ve negatif yüklere ayırır. Elektrotlar arasında bulunan membran yakıt hücresi tasarımına göre pozitif veya negatif iyonların anottan katoda iletimine izin verir. Her iki durumda da elektrolit membran elektronlar için yalıtkan olarak davranır. Serbest olan elektronlar ise anottan katoda, iletken bir telle giderek iyonlaşmaya veya moleküler birleşime katkı sağlamaktadır. Yakıt hücresinin şekline göre pozitif ve negatif iyonların elektrotlarda (anot veya katotta) birleşimiyle ortaya saf su çıkmaktadır [A.Kirubakaran,2009].

Yakıt hücreleri pek çok farklı tasarıma sahiptir. Yakıt hücreleri arasında Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH), hidrojeni yakıt olarak kullanmaya en uygun aday olarak gösterilmektedir. Şekil 1.1’de yakıt hücrelerinin kıyaslaması gösterilmiştir. Yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı, elektrolitin tipine göre belirlenmektedir. Yüksek elektriksel verimlilikte ve düşük sıcaklıkta çalışacak KOYH ’leri, günümüzde araştırmacıların çalıştığı en önemli konudur [Shazada Hossaina, 2017]

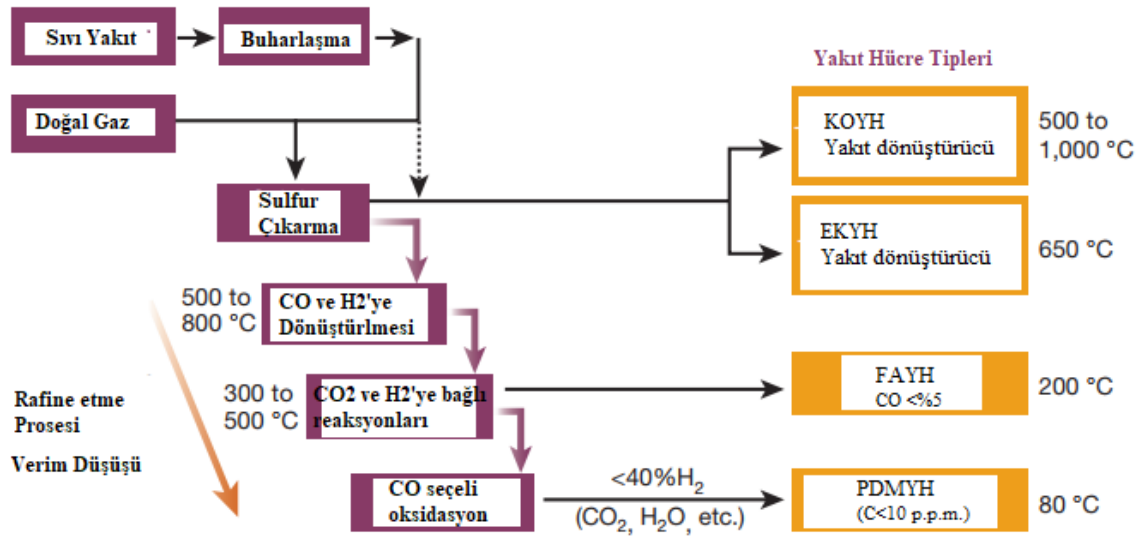
Yakıt hücrelerinde elektrokimyasal reaksiyonu oksijen iyonu veya proton iyonu oluşturabilirler. Yakıt hücrelerinde oksijen iyonlarının anoda iletilmesiyle meydana gelen kimyasal reaksiyon sonunda, anot tarafında su molekülleri oluşmaktadır. Anotta oluşan su molekülleri, anottaki yakıtla karışır ve yakıt seyrelmesine neden olur. Yakıt hücrelerinde yakıttaki seyrelmeyi ortadan kaldırmak için oksijen iyonlarının iletimi yerine proton iletici elektrotlar daha çok tercih edilirler. Proton iletken elektrotların diğer bir faydası ise düşük sıcaklıklarda çalışmasıdır. Protona iletken ideal elektrolit için gerekli özellikler;

- i. Boyutsal olarak kararlı,
- ii. Kimyasal olarak kararlı (yüksek oksitlenmeye karşı),

- iii. Elektrolitin yoğun olmasıyla gaz alışverişini engellemesi,
- iv. Yüksek miktarda proton iletkenliği,
- v. Yüksek miktarda elektronik dirençli,
- vi. Termal ve darbeye dirençli,
- vii. Kolayca elde edilebilir, düşük bütçeli ve dayanıklı olmalıdır.

Yapılan çalışmalar, protona iletken en uygun malzemelerin oksit yarıiletkenler olabileceğini göstermektedir. Oksit yarıiletkenler arasında proton iletici en popüler malzeme $BaCeO_3$ bileşikleridir ve düşük sıcaklıklarda çok yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir [Fergus,2006]

Yapılan tez çalışmasındaki amaç ise düşük proton iletkenliği olan ZnO yarıiletkenlerine, Kobalt (Co) ve Lityum (Li) atomlarının katkılanmasıyla ZnO yarıiletkenlerinin proton iletkenliğinin artırılmasıdır.

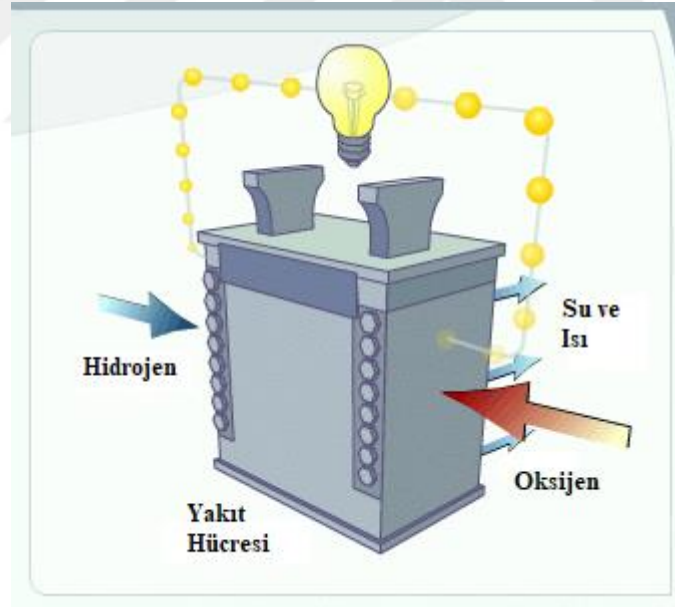


Şekil 1.1: Yakıt hücrelerinin çeşitleri ve kullanılan yakıtlar. [Heinzel,2001]

2. GENEL KISIMLAR

Yüksek verimli enerji üretimi, enerji kullanımında güvenilirlik, taşınabilirlik ve ekolojik sınırlamalardan dolayı, enerji üretiminde geleneksel güç santrallerinin inşası yerine yenilenebilir enerji kaynaklarına daha çok önem verilmektedir. Yenilenebilir enerji üretimleri arasında yakıt hücreleri, düşük çalışma sıcaklıkları ve hızlı başlangıç karakteristiklerinden dolayı elektrik ve ısı üretiminde ilgi odağı oluşturmuştur [Larmine, 2002].

Yakıt pilinin tanımı, elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan sağlanan yakıtın oluşturduğu kimyasal tepkime enerjisinin direkt olarak elektrik üretiminde kullanımını sağlayan güç üretim elemanıdır. Yakıt pillerinde çok çeşitli yakıtlar kullanılabilir. Hidrojen, metan, doğal gaz, hava gazı, LPG ve hidrazin yakıtları, yakıt hücrelerinde doğrudan beslemeyle kullanılmaktadır. Yakıt pillerine yakıt gönderimi dolaylı yolla da yapılabilir ve dolaylı yakıt gönderiminde yakıtın kullanılabilmesi için ön işlem uygulanır. Yakıtın dolaylı beslenmesine, kömür, metanol, etanol, amonyak ve hidrokarbon yakıtları örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.1: Yakıt Hücresinin genel yapısı. [U.S. Department of Energy,2019]

Hidrojen (H_2) ve oksijen (O_2) arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elde edilen ve toplam verimlilikleri % 80 'lere kadar ulaşabilen yakıt pilleri, sürekli çalışan piller veya elektrokimyasal makineler olarak da bilinmektedir (Şekil 2.1). Yakıt pillerine yakıt sağlandığı sürece yakıt hücreleri kesintisiz elektrik üretebilmektedir.

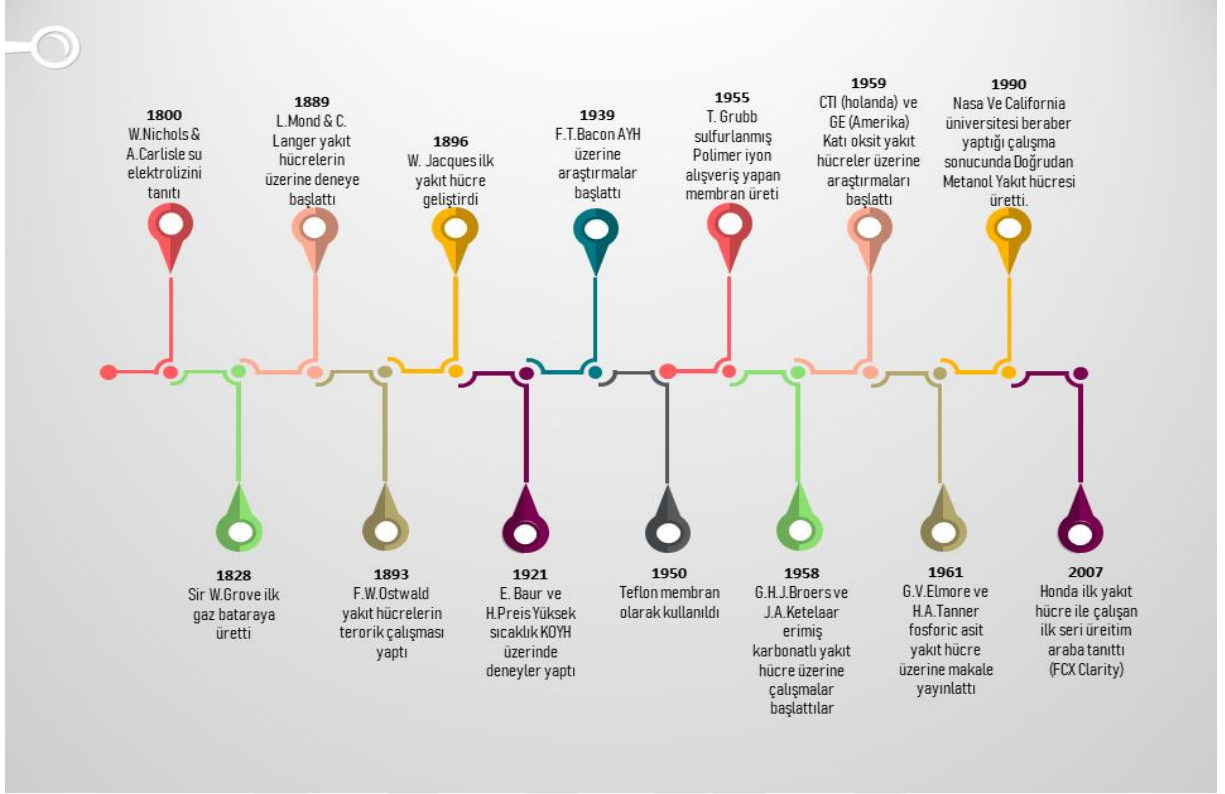
2.1. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri, sudaki elektrolizin tam tersi çalışma prensibine sahip çalışırlar. Yakıt hücreleri kimyasal tepkime sonunda açığa çıkan enerjiyi, elektrik enerjisine kayıp olmadan çevirmektedir. Çevirim sırasında, mekanik stres, iç gerilim ve harici kayıplar gözlenmemektedir. Yakıt hücrelerinde kullanılan enerji kaynakları gaz ve sıvı halde temin edildiği için enerji kaynağına göre iki türde yakıt hücresi dizaynı bulunmaktadır. Temelinde yakıt hücreleri anot elektrot, katot elektrot ve iki elektrot arasında bulunan elektrolitten (elektron iletimi kötü ve iyonik olarak iyi iletken) oluşmaktadır. [A.Kirubakaran,2009]

Hidrojen tabanlı teknolojik gelişim ve yakıt hücrelerinin üretimindeki ekonomik değişim, yakıt hücresinin geleceğini oluşturmaktadır. Yakıt hücrelerin değişebilen sıcaklık değerlerine bağlı olarak geniş çaplı uygulamaları bulunmaktadır. Yüksek miktarda verimlilik, sürekli kullanılabilme özelliği ve değişime ihtiyaç olmayan parçalar, küçültülmüş yapısı, düşük miktarda kirlilik ve arıza durumunda ani müdahale edilebilmesi nedenleriyle yakıt hücreleri teknolojisi büyük kazançlar sağlamaktadır. Ancak, yakıt hücrelerinde kullanılan malzemelerin yüksek maliyete sahip olması, ağırlığı, yüksek hacim problemleri ve yakıt depolama gibi sorunlar, yakıt hücresi teknolojinin günümüzdeki dezavantajlarındandır.

2.1.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihçesi

Yakıt hücrelerinin teknolojik gelişimi neredeyse 180 yıllık geçmişe sahiptir (Şekil 2.2). Bilim adamları yakıt hücrelerinin çalışma prensibini anlamak için temel konularda çalışmalarını tamamlamıştır [Andujar, 2009][Ortiz-Rivera,2007].



Şekil 2.2: Yakıt Hücrelerinin tarihçesi. [J.M. Andu' jar, 2009]

William R. Grove;

Çalışan bir yakıt hücresini laboratuvarında kurarak, yakıt pillerini çalıştırabilen ilk bilim adamıdır (Şekil 2.3). Sülfirik asit ortamında hidrojen ve oksijen gazlarını birbirlerinden yalıtı ve ayrı kaplara koyduğu platinyum elektrotları üzerinden de elektrik akımını keşfetti [Grimes,2007].

Ludwig Mond ve asistanı Carl Langer;

Henüz ismi belirlenmemiş bu yapılar için 1889 yılında yüksek performanslı hücre oluşturma çalışmaları yaptı ve ilk olarak **Yakıt Hücresi** adını kullandı.

Fried Wilhelm Ostwald;

1893 yılında yakıt hücresinin teorik olarak çalışma prensibini açıklandı. Bu çalışmada birleşik hücreler içerisinde oluşan reaksiyonu, fiziksel özellikler ve kimyasal reaksiyonlarla tanımladı.

William Jacques;

Dünyadaki ilk uygulamalı yakıt hücrelerini 1896'da ortaya koydu ve bunu Walther Nernst'in *kati oksit yakıt hücresi* takip etti.

Baur;

1900'lü yılların başında erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinin araştırılmasını başlattı. William Jacques, Baur'un araştırmalarını geliştirerek, 30kW 'lık yakıt hücrelerini 1930'da geliştirdi [J.M.Andu'jar2009].

Thomas Francis Bacon;

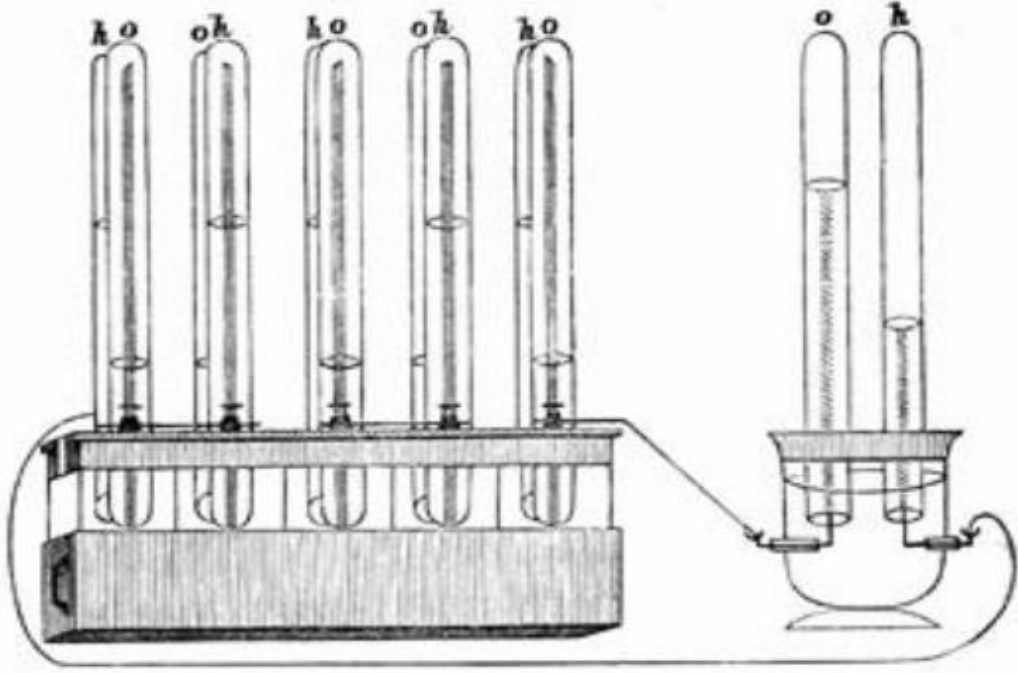
Hidrojeni, yakıt hücrelerinde yakıt kaynağı olarak düşündü. 1933 yılında başarıya ulaştı ve daha sonra Bacon tarafından 40 adet hücreye sahip yakıt hücresi (5kW güç ve %60 verim) 1959 yılında geliştirdi.

Thomas Grubbaldı;

İlk defa yakıt hücresine membran ekleyerek, sülfatlanmış polyester iyon değişim elektrolitini ortaya koydu [Grimes,2000].

G.H.J Borers ve J.A.A. Ketel Aar;

Yakıt hücresi olarak 650 °C sıcaklıkta çalışabilen magnezyum oksiti, lityum karbonat, sodyum veya potasyum ile doyurarak elektrolit geliştirdi. Geliştirilen elektrolit sayesinde çalışan ilk başarılı alkali yakıt hücresini 1960 yılında üretti. Etkili çalışma performansının bilinmesiyle birlikte NASA Ay'a gönderdiği ilk uzay aracı Apollo'nun güç sisteminde alkali yakıt hücrelerini kullandı [The Smithsonian Institution,2019].



Şekil 2.3: Grove'un gaz bataryası. [Smithsonian Institution, 2018]

Son 30 yıl süresince, yakıt hücresi alanında önemli gelişmeler oldu. Çalışmalar sonrası, teknolojik uygulamalar üzerine ağırlık verildi ve yakıt hücrelerinin kullanım alanları genişletildi. En önemli uygulama alanı olarak otomobil teknolojisi ön planda tutuldu. Yakıt hücrelerinin kullanıldığı diğer uygulama alanları ise hava taşıtları, askeri teknolojiler, elektronik aksamlar ve endüstriyel alanlar olarak sıralanabilir.

Yakıt hücreleri, bilim adamlarının yoğun uğraşları sonucu geliştirilmeye devam edilmesine rağmen çalışma prensibinde birçok sorunu da halen barındırmaktadır. Yakıt hücrelerinin performanslarının yeterli olmaması ve yüksek maliyet değerleri, yakıt hücrelerinde kullanılacak yeni malzemelerle ilgili araştırmaları devam ettirmektedir.

2.1.2. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi

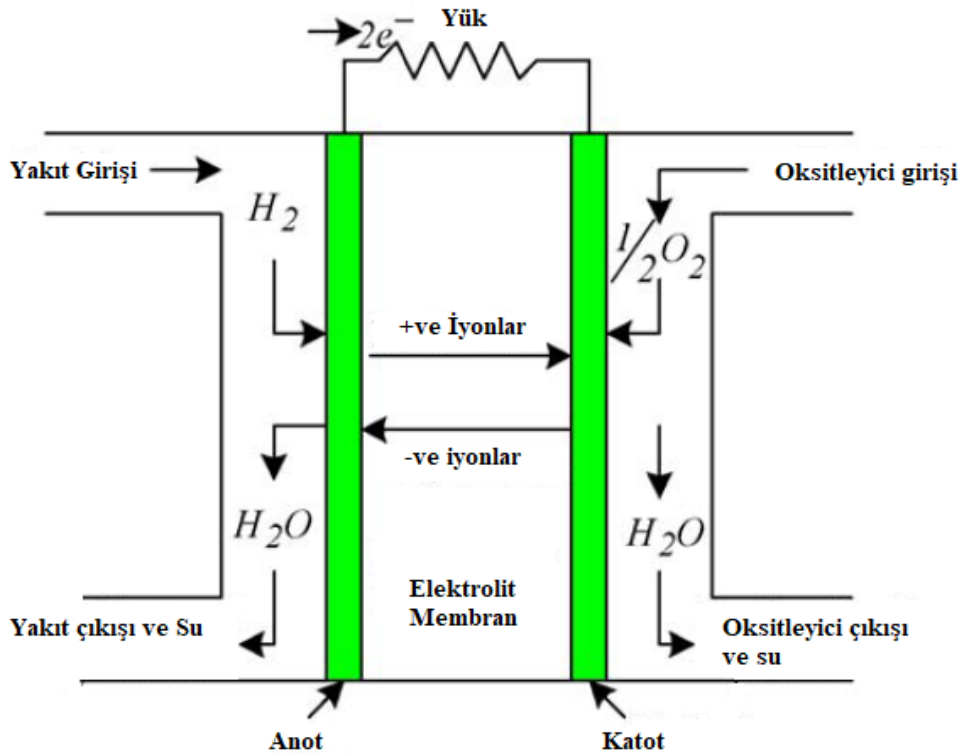
Yakıt hücreleri üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar;

- I. Anot
- II. Elektrolit
- III. Katot

olarak adlandırılmaktadır.

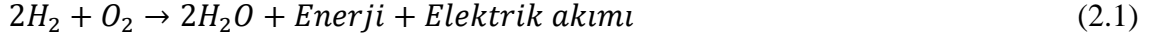
Anot ve katot, yakıt hücresinde elektrot olarak kullanılmaktadır. Elektrotlar, yakıtların kimyasal tepkimeye katılmasını, oksitleyicilerin iyonlaştırılmasını ve harici dc elektrik akımının akımını sağlamaktadır (Şekil 2.4). Yakıt hücrelerinin performansı, elektrotlar arası harici dc yük iletimiyle ilişkilidir. Elektrotlar, elektrot çevresinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlara karşın kimyasal ve mekaniksel kararlı olmalıdır. Elektrotların elektriksel iletkenliği, elektrotların yüzey alanlarıyla da doğrudan orantılıdır.

Elektrolit ise anot ile katot elektrotlar arasında ve elektrot yüzeylerine tamamen temas eden yapılardır. Elektrolit yapılar, elektriksel yalıtkan ve iyonik iletken malzemelerdir. Elektrolitler, sıcaklık değişimlerine ve kimyasal reaksiyonlara karşın uzun ömre sahip olmalıdır.



Şekil 2.4: Yakıt Hücrelerinin genel çalışma prensibi. [A.Kirubakaran,2009]

Hidrojen tabanlı yakıt hücrelerinde meydana gelen kimyasal tepkime ve tepkime sonunda oluşan atık ürünlerin kimyasal formülü, eşitlik (2.1)'de gösterildi.



Hidrojen tabanlı yakıt hücresinin atık ürünü, yakıt hücresinin çalışma sıcaklığına bağlı olarak sıvı veya gaz halinde ortaya çıkan su olarak bilinmektedir. Eğer ki oksitleyici olarak oksijen kullanılmış ise dışarı çıkan ürün atık su, eğer ki hava kullanılmış ise de su ile birlikte azot ortaya çıkmaktadır. Yakıt hücresinde yakıt olarak karbon tabanlı bileşikler kullanıldığında ise ortaya karbondioksitin çıkışı gözlemlenmiştir [Larminie,2003]. Yakıt hücresinden çıkan atık ürün, aynı zamanda yakıt hücresinin soğumasını sağlar.

Yakıt hücrelerinde kullanılacak malzeme seçimi de diğer önemli hususlardan biridir. Seçilen malzemenin uzun süre sabit performans göstermesi gerekmektedir. Mesela; elektrot malzemeleri, ohmik polarizasyondan kaynaklı düşük enerji kaybına sahip olmalıdır ve en az 0.9V açık devre voltajına sahip olmalıdır. Malzemelerin seçimi, askeri, uzay, durgun ve hareketli cihaz uygulamalar için pratik olması da büyük önem taşımaktadır [A.Kirubakaran,2009].

2.1.3. Yakıt Hücrelerinin Avantajları Ve Dezavantajları

Hidrojen doğrudan enerji kaynağı olarak kullanılamamasına rağmen, enerji kullanımında depolayıcı ve taşıyıcı özelliğe sahiptir. Hidrojen tabanlı enerji üretiminde bilinen en iyi sistem yakıt hücresidir ve yakıt hücreleriyle istenilen miktarda enerji üretimi mümkündür. Ancak diğer teknolojilerde olduğu gibi yakıt hücresinin de avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır [A.Kirubakaran,2009] [Larminie,2003] [S.Mekhilef,2012].

❖ Yüksek enerji dönüşüm verimi:

Yakıt hücreleri diğer yenilenebilir enerji sistemleri olan termal enerji, güneş enerjisi ve rüzgâr enerjisine kıyasla yüksek enerji aktarım verimliliğine sahiptir. Yakıt hücrelerinde, kimyasal enerji direkt elektrik enerjisine dönüşmektedir ve sonuç olarak ortalama % 60 miktarlarda enerji verimi ortaya koymaktadır.

❖ Düşük miktarda kirlilik:

Yakıt hücrelerinin atık ürün genel olarak su olmasından ötürü, yakıt hücreleri çevreyi kirlilememekte ve çevreye sera gazı salmamaktadır. Ayrıca, sessiz çalışma performansı ve mekanik olarak hareketli parçalarının olmamasıyla da çevreyi rahatsız etmemektedir.

❖ Hızlı reaksiyon ve yakıt çeşitliliği:

Hidrokarbon yapılar, yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılabilir. Hidrokarbonların oluşturduğu kimyasal reaksiyonlar sonucunda çok kısa zaman aralığında elektrik enerjisi üretilmektedir.

❖ Birleşik üretim:

Yakıt hücreleri, her bir hücrelerin yapısına bağlı olup paralel ve seri halde bağlanarak 10W/hücre veya 4.5 kW/hücre güçten 1MW toplam güce kadar enerji üretebilmektedir.

❖ Yüksek maliyet ve yüksek hacim:

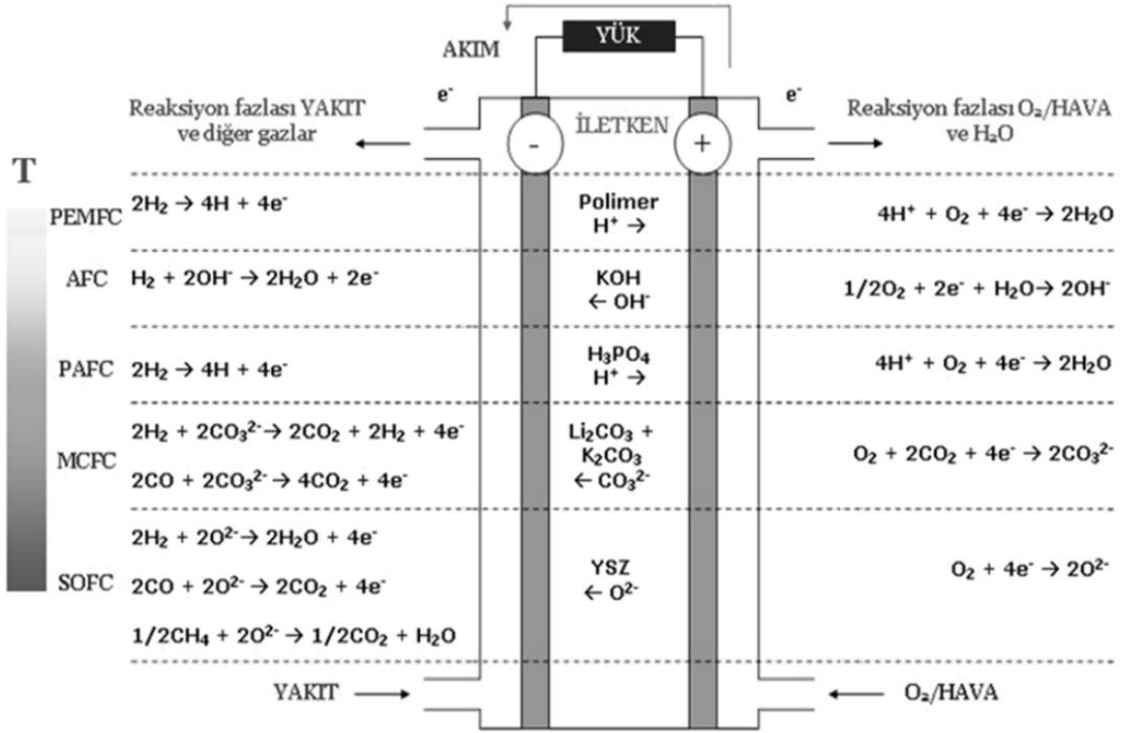
Asal metallerin (altın, gümüş ve platin) yakıt hücrelerinde kullanımının yaygın olması, yakıt hücrelerinin maliyetini arttırmaktadır. Hücrelerin hacmine göre düşük miktarda enerji sağlamasından dolayı ve daha fazla enerji üretimi için yakıt hücresi hacmen büyük üretilmelidir.

❖ Yakıt Taşıma:

Yakıt hücresinde kullanılan yakıtlardan en verimlisi hidrojen gazıdır. Hidrojen gazının depolanabilmesi ve yakıt hücrelerine hidrojen gazı gönderim teknolojilerindeki gelişmeler aynı zamanda yakıt hücresinin yaygın kullanımını da belirlemektedir.

2.1.4. Yakıt Hücrelerinin Türleri

Yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı ve ömrü, yakıt hücresinde kullanılan malzemelerin fizikokimyasal ve termokimyasal özelliklerine bağlıdır. Yakıt hücresinde kullanılan yakıtın seçimi de yakıt hücresinin çalışma sıcaklığını da etkiler. Düşük sıcaklık ortamında çalışan yakıtların kimyasal aktivitesi, yüksek sıcaklıkta çalışan yakıtlardan daha düşüktür. Düşük performanslı yakıt hücrelerin performanslarını belirli bir zaman diliminde arttırabilmek için katalizörler kullanılmakta ve sonucunda genellikle maliyetin artmasını sağlamaktadır. Şekil 2.5'de yakıt hücreleri kıyaslanmıştır.



Şekil 2.5: Yakıt hücrelerinin türleri [Aslanbay,2010].

Yakıt hücrelerinin verimi, başlangıç zamanı ve dinamik davranışları, hücrenin çalışma sıcaklığı tarafından belirlenmektedir. Başlangıç zamanı, en uygun verime ulaşana kadar geçen süredir. Çalışma sıcaklığındaki büzülme ve genişlemelere ise dinamik davranışlar denir. Çalışma sıcaklığına ulaşıldığında iç gerilim ve polarizasyon düşürülür ve iyon transferinin ivmelenmesi sağlanır. Yakıt hücrelerinin çeşitliliğinin farklı olmasına rağmen yukarıda tanımlanan parametreler genel olarak hücrelerin uygulamalarını belirlemektedir. Detaylı olarak farklı yakıt hücrelerin karşılaştırılması Çizelge 2.1 ve Şekil 2.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.1: Yakıt Hücrelerinin karşılaştırılması

	PEMYP	DMYP	FAYP	EKYP	KOYP	AYP
Elektrolit	İyon değişim membran	İyon değişim membran	Konsantre fosforik asit	Alkali karbonat karışımı	İtriyumla kararlı zirkonyum	Konsantre KOH çözeltisi
Çalışma Sıcaklığı (°C)	70-100	80-90	200-220	600-650	650-1000	80-90
Yakıt	Hidrojen	Metanol	Hidrojen	Seçilmiş bir yakıt	Bütün yakıtlar, direk besleme	Hidrojen
Transfer edilen iyon	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁻	H ⁺ / O ²⁻	OH ⁻
Katalizör	A:Pt,K:Pt	A:Pt-Rb, K:Pt	A:Pt,K:Pt	A:Ni/CrO, K:NiO	A:Ni/YSZ, K:SrLaMn	A:Ni/Pt, K:Pt/NiO
Pil donanım	Katı	Katı	İmmobilize sıvı	İmmobilize sıvı	Katı	Sıvı
Elektrik verimi (%)	40-50	30-40	40-45	50-60	50-60	55-60
Uygulamalar	Küçük üniteler	Taşınabilir cihazlar	Güç üretim tesisleri	Güç üretim tesisleri	Küçük veya büyük güç üretim tesisleri	Küçük üniteler

i. Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri (PDMYH)

Proton değişim membran yakıt hücrelerinin içerisinde proton ileten polimer elektrolit olduğunda dolayı "polimer elektrolit membran yakıt hücresi" olarak da adlandırılır. Yakıt hücresinde kullanılan polimer karbon tabanlı olup, oldukça hafif ve 50um'lik kalınlığa sahiptir. Elektrolit yapı, protonların geçişine izin verirken elektron ve diğer iyonların geçmesini engellemektedir [Larminie,2003].

PDMYH 'de elektrolit içerisine katalizör olarak davranan platin tabakalar bulunmaktadır. PDMYH tipi hücrelerde kullanılan katalizörler yardımıyla kimyasal reaksiyonlar 60 ile 80 °C gibi düşük sıcaklıkta oluşmaktadır. Fakat katalizörlerin karbondioksit ve diğer hidrokarbon tarafından korozyonlara hassastır. Bu nedenle, elektrolit içinde düşük miktarda karbondioksit oluşumu bile kontrol edilmelidir. PDMYH tipi hücrelerin karbondioksit kontrollü hale getirilmeleri de kücrenin maliyetini yükseltir.

Hidrojen gazı, PDMYH tipi yakıt hücrelerinin yakıtı olarak kullanılmaktadır. Harici bir düzenele elektrik akımı sağlayabilmek için öncelikle hidrojenlerin aktive edilip, katalizör vasıtasıyla proton iyonları ve elektronları ayırması gerekmektedir. Ayırıştırılan elektronların elektriksel iletimi, anottan katoda doğru harici devreyle sağlanır. Protonlar ise membranın içerisinden difüz ederek katotta birleşirler. İşlemler sonucunda (2.2) ile (2.4) arasındaki kimyasal reaksiyonlar meydana gelir ve atık olarak ta ortaya su çıkar (Şekil 2.6) [S.Mekhlef, 2012]

Anot:



Katot:

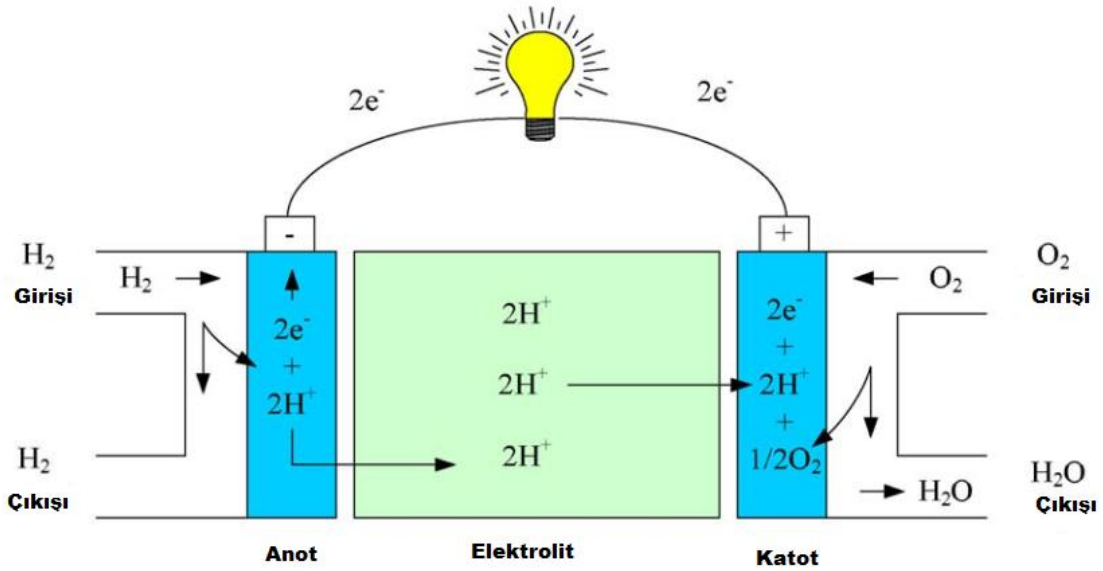


Toplam Reaksiyon:



Avantajlar: PDMYH tipi hücreler tümleşik ve dayanıklı tasarıma sahiptir. Aynı zamanda bu aygıt düşük basınç ortamında çalışarak yüksek akım, voltaj ve güç yoğunluğunu sağlayabilir. PDMYH tipi yakıt hücrelerinde, elektrolit malzeme kolaylıkla korozyona uğramazlar. PDMYH tipi yakıt hücrelerinin verimliliği, %40 ile %50 oranlarında belirlenmiştir [S. Mekhleif, 2012]

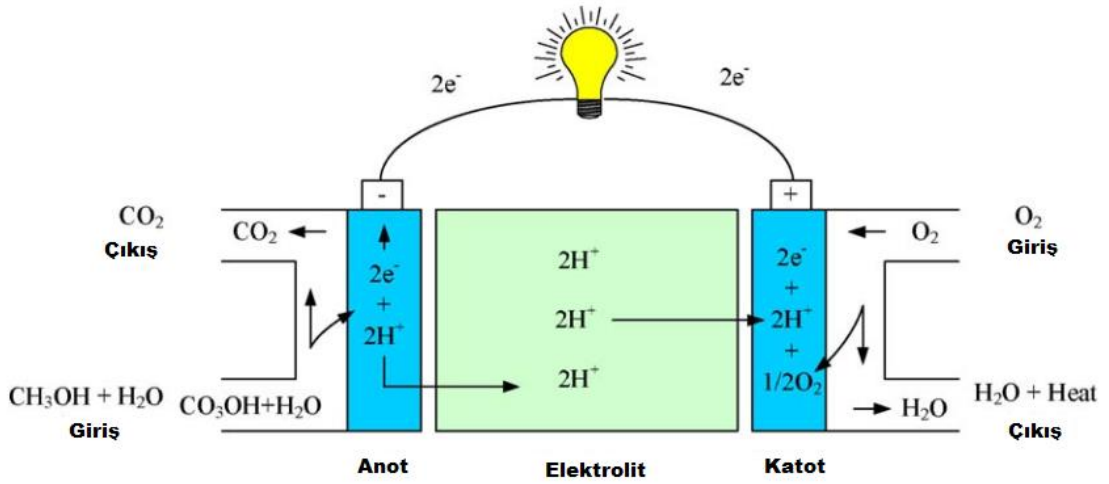
Dezavantajlar: PDMYH tipi yakıt hücresi safsızlığa karşı oldukça hassastır. Çalışma sıcaklığının 100 °C altında olması, su buharıyla sağlanan hibrit enerji üretim potansiyelini ortadan kaldırmaktadır. Bunun yanı sıra kullanılan platinin değerli metal olmasından ötürü genel maliyet oldukça artmaktadır.



Şekil 2.6: PDMYH 'nın genel çalışma prensibi. [J.M.Andu'jar,2009]

ii. Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri (DMYH)

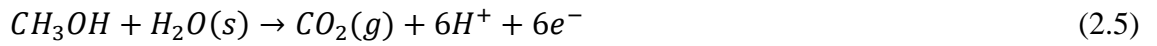
PEMFC'nin bir türevidir. Alkol bu hücrelerin yakıt kaynağıdır. Elektrolit içinde formik asit kullanılarak H⁺ iyon değişimi sağlanır ve böylece yakıt hücresinin verimi artırılır. Çalışma sıcaklığı 130 °C civarı olan bu yakıt hücresi %40 verime sahiptir.



Şekil 2.7: DMYH'nın genel çalışma prensibi. [J.M.Andu'jar,2009]

Şekil 2.7'de gösterilen DMYH tipi yakıt hücresinde platin katalizör miktarının daha büyük olması ve diğer hücrelerden daha düşük verime sahip olması dezavantajını göstermektedir. Elektrotlar arası oluşan redoks tepkimesi (2.5) ile (2.7) arasındaki kimyasal denkleme gösterildi [S.Mekhilef,2012].

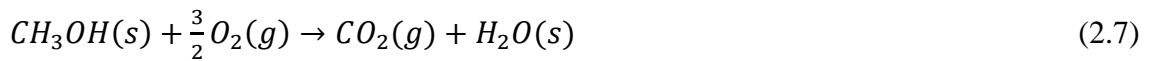
Anot:



Katot:



Toplam Reaksiyon:



iii. Alkali Yakıt Hücreleri (AYH)

Alkali yakıt hücreleri yüksek miktarda su bazlı potasyum hidroksit kullanmaktadır. Bu hücrelerin çalışma sıcaklığı 60-90 °C civarındadır. Hücredeki elektrolit hidroksil iyonlarını katottan anoda doğru ulaştırır ve bu sayede elektriksel iletimi %60 verimle ileterek 20kWa kadar güç üretmektedir.

Elektrotlarda düşük maliyetli nikel katalizörler kullanılarak, elektrokimyasal reaksiyonu hızlanmaktadır. Anotta gerçekleşen reaksiyon sonucunda su ve elektronların salınımı sağlanır. Serbest olan elektronlar harici bir devre ile katoda ulaşarak elektrik enerjisi oluşturur. Katoda ulaşan elektronlar sayesinde hidroksil yapıları tekrar oluşarak devamlı kaynak ihtiyacı sağlanır (Şekil 2.8). Redoks reaksiyonları [S.Mekhilef,2012],

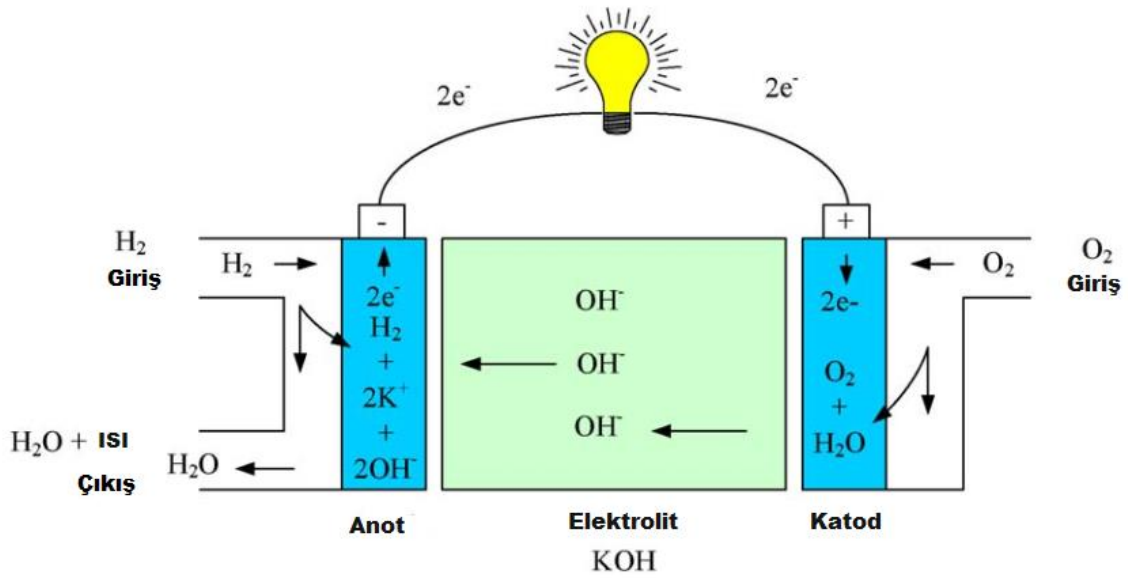
Anot:



Katot:



Toplam Reaksiyon:



Şekil 2.8: AYH'nın genel çalışma prensibi. [J.M.Andu'jar,2009]

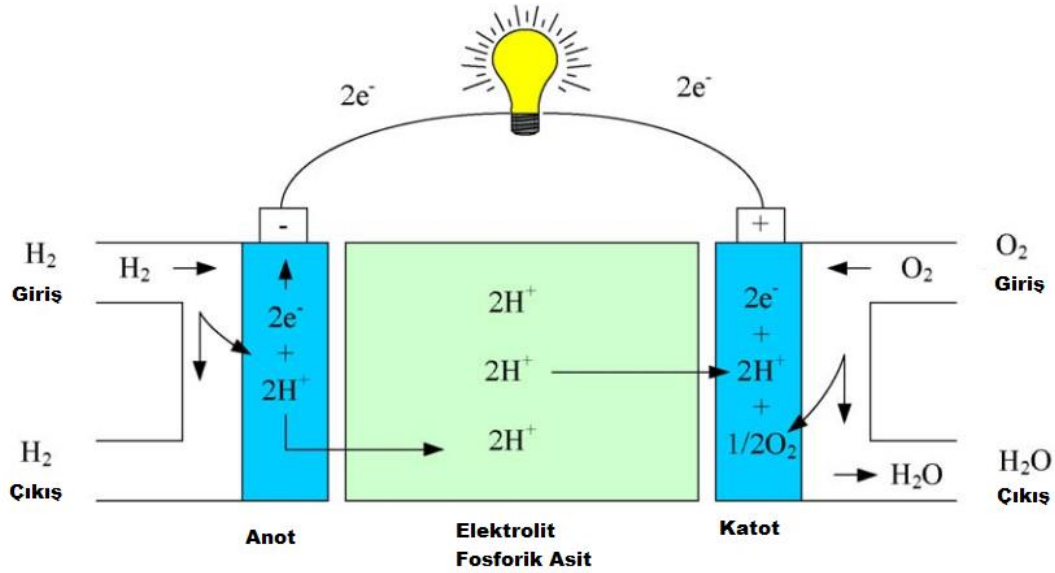
Düşük sıcaklıklarda yüksek performansla çalışması en büyük avantajlarından olup uzay araştırmalarına oldukça uygundur. NASA'nın bu yakıt hücrelerini uzay araçlarında kullandığı bilinmektedir [Ortiz-Rivera,2007]. Diğer avantajları ise reaksiyonun hızının yüksek olması ve

düşük miktarda katalizör kullanmasıdır. Ayrıca, hafif yapısı, düşük hacmi, ekonomik olması ve korozyon problemi yoktur.

AYH tipi yakıt hücrelerinde katot elektrotun oldukça temiz olması gerekmektedir ve bu da yakıt hücresi için en büyük dezavantajdır. Alkali elektrotun düşük karbon miktarı ile kimyasal reaksiyonu, katotun temizliğini bozmaktadır. Sıvı elektrolit kullanımı ile aygıtın kontrolü zorlaşmaktadır ve diğer sistemlere nazaran kısa ömürlü bir yapıya sahiptir [J.M.Andu'jar,2009].

iv. Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH)

FAYH tipi yakıt hücresinde fosforik asit elektrolit olarak kullanılmaktadır. Belirlenen çalışma sıcaklığı 200-250 °C değerindedir. Fosforik asidin kararlı olmasından dolayı platin ve platin bileşikleri katalizör olarak kullanılabilir. Fosforik asit yakıt hücreleri geniş kapsamlı hidrokarbon yakıtlarla çalışarak, %1.5 karbon monoksit korozyonunu tolere edebilmektedir. Şekil 2.9'de gösterildiği gibi elektrolit, protonları anottan katoda ve elektronları ise harici devreye ulaştırmaktadır.



Şekil 2.9: FAYH'nin genel çalışma prensibi. [J.M.Andu'jar,2009]

Elektrotlarda olan reaksiyonlar [S.Mekhilef,2012],

Anot:



Katot:



Toplam Reaksiyon:



Yakıt hücrelerinin verimi %40 civarında iken birleşik üretim ile %80 değerine ulaşabilmektedir [Ortiz-Rivera,2007]. Tekli yakıt hücreleri 1.1eV elektrik üretebilmektedir. Elektrotların uzun ömürlülüğü, yakıt hücresinde karbon monoksitten arındırılmış yakıt kullanımıyla mümkün olur. Kullanıcılar için sıvı elektrolit ciddi riskler oluşturabilir. Kimyasal tepkime sonundaki atığın su olması elektrolitleri seyreltmektedir ve bunun sonucunda da elektriksel iletimin düşmesine neden olmaktadır [J.M.Andu'jar,2009].

v. Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH)

Erimiş karbonat yakıt hücreleri ilk olarak askeri amaçla üretilmiştir. Yakıt hücrelerinde elde edilen güç 100 ile 1000W arasında değişmektedir (Ortiz-Rivera, 2007). Erimiş karbonat, EKYH tipi yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılmaktadır. Hücre içinde karbonat iyonları (CO_3^{2-}) elektrolitten geçerek dolaşımı sağlanmaktadır. Yakıt hücresinin sıcaklığı, 600 ile 700 °C aralığındadır ve 1 ile 10atm basınç aralığında çalışmaktadır. Karbondioksit ve oksijen gazları bu hücrelerin yakıtı olarak kullanılmaktadır. Katodu nikel kompoziti oluştururken, anodu nikel oksit oluşturmaktadır. Yakıt hücresi, yüksek sıcaklıklara çıkarıldığında karbonat iyonlarının iletkenliği de artmaktadır.

Anotta oluşan reaksiyon hidrojen kaynağı ve karbonat iyonları arasındadır. Bu işlem sonucunda karbondioksit, su ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Katotta gerçekleşen tepkimede ise oksijen, karbondioksit ve elektronlar karbonat oluşumun sağlamaktadır (Şekil 2.10). Bu reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerle gösterilmiştir [S.Mekhilef,2012];

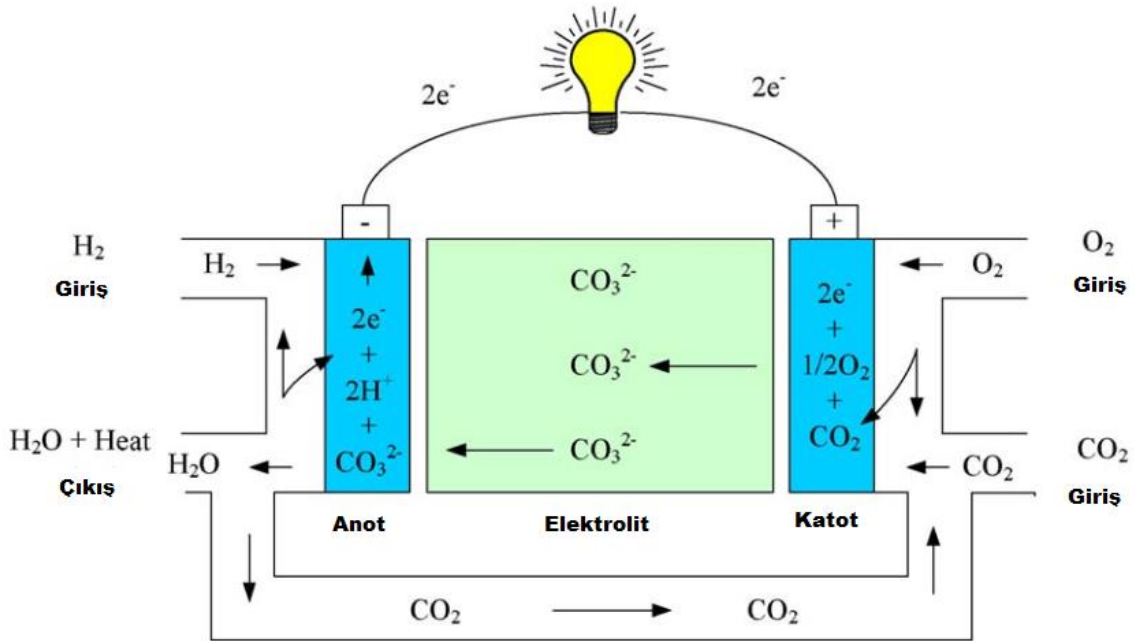
Anot:



Katot:



Toplam Reaksiyon:



Şekil 2.10: EKYH'nın genel çalışma prensibi. [J.M.Andu'jar,2009]

EKYH tipi hücrelerin yüksek sıcaklıkta çalışması, tepkime sonunda su buharı oluşturmaktadır. Çıkan su buharıyla hibrit enerji üretime sağlanarak, yakıt hücresinin verimi artmaktadır. Kimyasal tepkimenin çok hızlı olması ve katalizör olarak asal metallere ihtiyaç duyulmaması bu sistemin genel avantajlarıdır. Sonuç olarak ~% 60 oranında verim oluşmaktadır.

Elektrotta kullanılan nikel ve nikel bileşiklerinin elektrolitte çözünmesi, EKYH tipi yakıt hücrelerinin dezavantajlarıdır. Yüksek sıcaklıkta çalışan hücreler boyutsal olarak kararlı değildirler. Yakıttan kaynaklanan çok düşük miktarda sülfür, EKYH tipi yakıt hücresinin performansını azaltır. Güç üretmek için başlangıçta ısıl işleme gerek duyması da diğer dezavantajlardır [J.M.Andu'jar,2009].

2.1.5. Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)

Katı Oksit Yakıt Hücresi diğer yakıt hücrelerine nazaran daha çok ön plandadır. Hibrit enerji üretim sayesinde, yakıt hücresinin verimi % 80 ile % 85 civarındadır [S.Mekhilef,2012]. Çalışma sıcaklığı 600 °C ve 1000 °C arasında olan KOYH uzun ömürlülüğü ve dayanıklılığıyla kendini göstermektedir. KOYH tipi yakıt hücreleri yüksek güç yoğunluğuna ve hızlı kimyasal tepkimeye girebilen elektrotlara sahiptir. Hidrojen ve diğer hidrokarbonlar bu hücrelerde yakıt olarak kullanılır. Genel olarak yakıt hücrelerinde gözlenen karbon monoksit korozyonu, KOYH tipi hücrelerde oluşmamaktadır.

KOYH tipi yakıt hücrelerinde seramik kompozit elektrotlar kullanılarak, pozitif ve negatif iyonların elektrotlar arası transferi sağlanır. Yüksek sıcaklıklarda çalışmasından dolayı KOYH tipi hücrelerde katalizör olarak asal metaller yoktur. En çok kullanılan elektrolit ise zirkonyum oksit ile kararla itriyum oksittir (YSZ). YSZ yarıiletkenleri, kimyasal/termal olarak kararlı ve yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir [Singhal,2000].

KOYH tipi yakıt hücreleri hareketsiz uygulamalarda ve araçların güç elektroniğinde kullanılan "Sabit Güç Santralleri (SGS)" için oldukça uygundur. Bu yakıt hücreleri çok fazla dc enerji üretip, yüksek verim ve hızlı reaksiyon kinetiğine sahiptir. Elektrolitlere müdahale edilmesi kolay ve zararsızdır.

KOYH tipi yakıt hücreleri yüksek sıcaklıkta çalışmadan dolayı zamanla deformeler oluşmaktadır. KOYH tipi yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolitler, yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerden yapıldığı için maliyetleri oldukça yüksektir. Bu nedenle KOYH tipi yakıt hücreleri için orta sıcaklıkta çalışabilen, iyi iletkenliğe sahip, kimyasal olarak kararlı ve yüksek miktarda verime sahip yeni malzemeler araştırılmaktadır.

2.1.5.1. KOYH Tipi Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensipleri ve Bileşenleri

KOYH 'sinin çalışma prensibi genel anlamda diğer yakıt hücreleriyle aynıdır, yalnız elektrolitin yapısına bağlı olarak hidrojen veya oksitleyicinin elektrotlar arası transfer edebilmesi bu yapının farklılığını ortaya koymaktadır. KOYH 'si üç ana parçadan meydana gelmektedir;

1. Katot

2. Katı Elektrolit

3. Anot

KOYH tipi yakıt hücrelerinde elektrotlar (anot ve katot), elektrolitin iki yüzeyinde bulunurlar. Elektrotlar, yakıt hücresindeki elektrokimyasal reaksiyonların oluşumu ve dc güç üretimini sağlarlar. Her iki elektrotun direncinin düşük olması için yüksek elektro-katalitik aktivasyona ve elektronik iletkenliğe sahip olmasını gerektirir. Yakıtın oksitlenmesi için anot elektro-katalizör olarak davranır. Yakıttan ayrılan iyonların elektrolite doğru gitmesini sağlar. Elektrotlar fiziksel ve kimyasal olarak kararlı yapıya sahip olmalıdır [Jacobson,2010].

Yakıt hücrelerinde kullanılan yakıt, her zaman anot tarafından gönderilen hidrojen ve/veya hidrokarbonlarla sağlanır. Oksijen ve/veya hava katottan verilir. Elektrotlar tarafından iyonlaştırılan iyonlar elektrolitin tipine göre anottan katoda veya tam tersi şekilde performans sergiler. Ortaya çıkan ürünler, su ve ısıdır. Oluşan elektronlar ise harici bir devre ile sisteme güç sağlamaktadır. Yakıt hücresindeki reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir [S.Mekhilef,2012];

Katot:

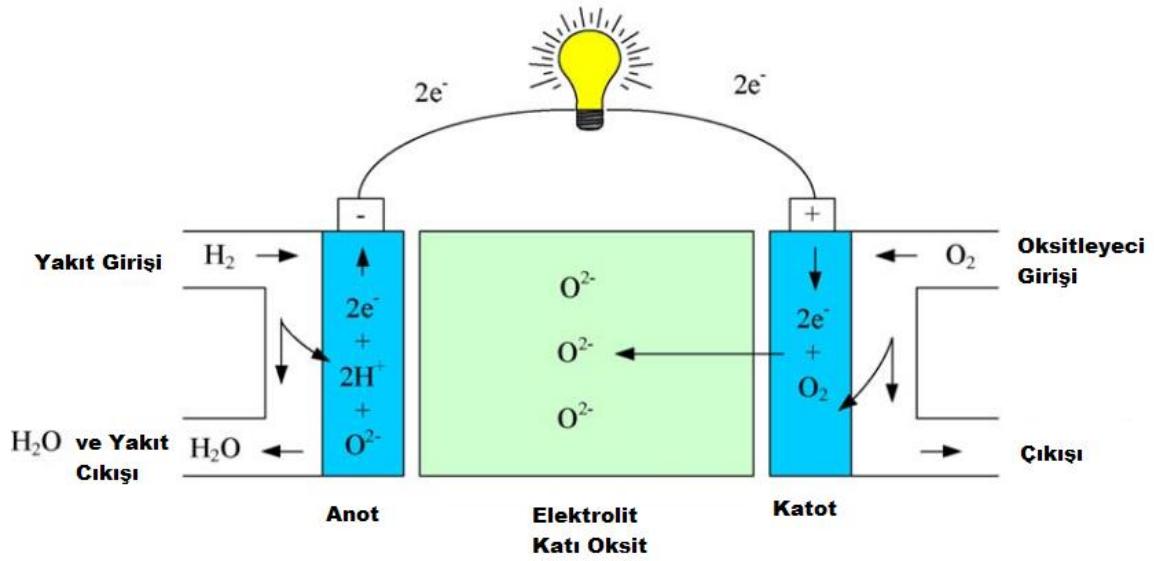


Anot:



Toplam Reaksiyon:





Şekil 2.11: KOYH'nın genel çalışma prensibi [J.M.Andu'jar,2009].

I. Katot:

Yakıt hücrelerinde oksijen ayrılma reaksiyonu genellikle yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyar. Yüksek sıcaklık KOYH tipi yakıt hücreleri, değerli metallere gerek duymadan elektrottaki reaksiyonu sağlar. KOYH tipi hücrelerde kullanılan katot malzemelerinin özellikleri şunlardır.

- Yüksek katalizör aktivitesi,
- Yüksek elektronik iletkenlik (tercihen elektronik ve iyonik karışımı iletkenlik),
- Kimyasal kararlılık ve diğer hücrelere uygunluk,
- Biçimsel kararlılık,
- Mekanik dayanıklılık özelliklerine sahip olmalıdırlar [Horita,2003][T.Kawada,2016].

Perovskit yapılar, güncel kullanılan KOYH tipi hücreler için en uygun katot malzemeleridir. İlk olarak katkılı perovskit katotlar 1969 yılında Tedmon tarafından geliştirildi [T.Kawada,2016].

İlk kullanılan LaCoO_3 'ün YSZ ile yakın mesafede kimyasal ve mekanik kararsızlığı, Lantanum Magnetit Perovskit (LMP) yapıları üzerine araştırmaları yoğunlaştırdı [T.Kawada,2016]. Yüksek elektrokimyasal performansa sahip olan LMP'ın çalışma sıcaklığı 800°C 'den daha yüksektir.

LMP katotlu KOYH'lerinde oksijen transferi için gerekli aktivasyon enerjisi oldukça yüksektir. Bu sebepten dolayı malzemenin verimliliği ve maliyeti yüksektir ve KOYH'de kullanıma

uygun değildir. İyonik-elektronik iletken perovskitler, oksijen indirgemesinde yüksek katalitik aktivasyonu olmalıdırlar. Düşük direnç, yüksek elektronik ve iyonik iletkenliğe sahip en bilindik perovskitler, demir katkılı kobaltitler ((La,Sr)(Fe,Co)O₃ (LSCF)) ve BSCF yapılarıdır [Jacobson,2010][Haile,2004].

II. Anot:

Anot olarak kullanılacak elektrotun iyonik iletkenliği yüksek olan ($\sim 1 \text{Scm}^{-1}$) malzemelerden seçilir. Ancak, anotta bu kadar yüksek iletkenlik performansı gösteren malzemenin az bulunmasından dolayı elektronik iletkenliği yüksek olan malzemelere iyonik iletkenliği yüksek atomlar katılır. Nikel katkılı YSZ anotlar, istenilen düzeyde iyonik iletkenlik gösteren malzemelerden bir tanesidir [M. Cassidy, 2016]. Anot olarak kullanıma uygun diğer perovskit yapıları (La_{0.5}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃, Florit ve Pt, Rh, Pd, Ru katkılı Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}), yüksek elektronik ve iyonik iletkenlikleriyle umut vaat etmektedirler [Chunwen Sun,2007].

KOYH tipi hücrelerin yüksek sıcaklıkta çalışmasından dolayı karbon bazlı yanıcı yakıtlar kullanılır [Jacobson,2010]. Bundan ötürü seçilecek anot malzemesi karbondioksit ve sülfür korozyonuna karşı dayanıklı olmalıdır.

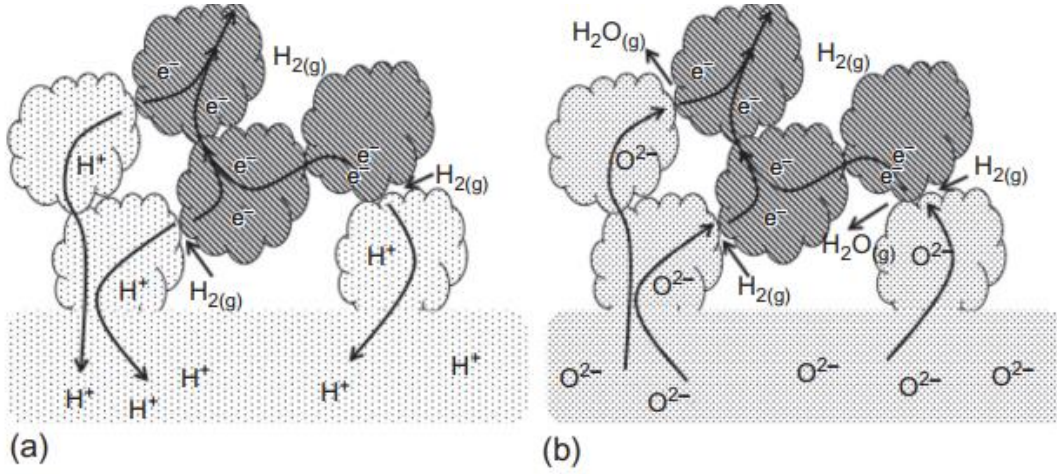
Anot, yakıt hücresindeki diğer elemanlarla fiziksel ve kimyasal olarak yakın özellikler göstermelidir. Yakıt hücresinde termal döngü sırasında fiziksel çatlakların oluşturulmaması için anotun termal genişleme katsayısının elektrolitinkine yakın olması gerekmektedir [M.Cassidy,2016].

III. Elektrolit:

KOYH tipi hücreler çok sert şartlarda çalıştığından, KOYH tipi hücrelerdeki elektrolitin özellikleri;

- i. İndirgenme ve yükseltme ortamında kararlı durmalı,
- ii. Termal ve kiyasal olarak diğer elemanlarla uyumlu olmalı,
- iii. İyonik iletkenliği yüksek, elektronik iletkenliği düşük olmalı,
- iv. Gaz kaçırmamalı,
- v. Değişebilen kısmı basınçlar altında performans sergileyebilmelidir.

Yakıt hücresinde oluşan toplam reaksiyon, hidrojen ve oksijenin birleşiminden dolayı ortaya çıkan su ve dc elektrik akımından ibarettir. Ancak, elektrolitin tipine bağlı (H^+ ve O^{2-} iyonik) olarak, atık ürünlerin oluştuğu elektrot değişmektedir (Şekil 2.12) [Kendal,2016].



Şekil 2.12: Elektrotlarda redox oluşumun şematik gösterimi (a) proton ileten elektrolit (b) Oksijen iyonu taşıyan elektrolit [M.Cassidy,2016].

Proton ileten elektrolitlerde H^+ anottan katoda ulaşarak O_2 ile reaksiyona girer. Anotta gerçekleşen yarıtepkime;

Anotta:



Oksijen ileten elektrolitlerde ise O^{2-} iyonları katottan anoda geçer ve H^+ ile birleşip ortaya su çıkartır. Sistemdeki oksijenin kısmi basıncını düşürür ve atık oluşan su yakıtın seyrelmesine yol açar.

Katotta:



Güncel olarak en popüler elektrolit malzemelerinden birisi Zirkonyum oksit katkılı İtiryum oksittir (YSZ). YSZ'nin en verimli çalışma sıcaklık değeri $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ve iyonik iletkenliği 0.1 Scm^{-1} olarak bilinmektedir [Singhal,2000].

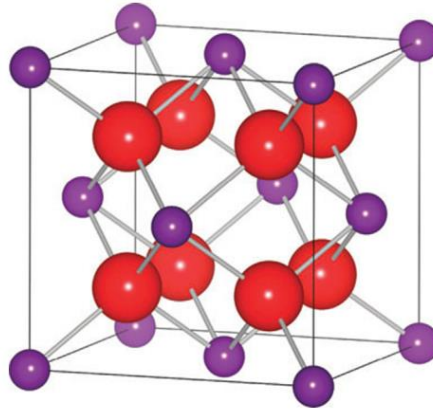
2.1.6. Elektrolit Malzemeler (Literatür Araştırması)

Araştırmaların yoğunlaştığı elektrolit tiplerine aşağıda değinilmiştir.

A. Florit-Yapılı Elektrolitler

Florit yapılar, yüzey merkezli kübik yapıya sahiptir (Şekil 2.13). Örgüdeki boşluklardan dolayı iyonların örgüdeki difüzyonu oldukça kolaydır. Florit yapılar, MO_2 ($M= Zr^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}$) kimyasal formülüne sahiptirler. Divalent veya trivalent (Ca^{2+} ve Y^{3+}) katyonları, tetravalent metallerinin yerlerine yerleşir [Kendal,2016].

İlk oksit iyonik iletken malzeme, %15 mol Y_2O_3 katkılı ZrO_2 (YSZ) 'nin olduğu 1890 yılında Nernst tarafından kanıtlandı. Baur ve Preis bu elektroliti kullanarak ilk KOYH 'leri tasarladı [Yamamoto,2000]. Diğer önemli florit yapı ise $800^\circ C$ 'de $1Scm^{-1}$ lik yüksek iletkenlik değeriyle Bizmut oksit ($\delta-Bi_2O_3$) bileşimidir. $\delta-Bi_2O_3$ yapısının dezavantajı, kimyasal yapısının kararlılığı $730^\circ C$ ile $804^\circ C$ sıcaklık aralığındadır ve $804^\circ C$ üzeri sıcaklıklarda erir. YSZ elektrolitleri performans olarak en yüksek iyonik iletkenliğe sahip malzemeler arasında gösterilmemektedir. Fakat LSGM ve CND gibi yüksek iyonik iletkenliğe sahip elektrolitlerin elektriksel iletkenlikleri, maliyetleri ve imalat zorlukları nedeniyle, YSZ elektrolitleri KOYH 'lerinde tercih edilmektedirler [Kendal,2016]. Yüksek iyonik iletkenliğiyle Skandiyumla kararlı hale getirilmiş Zirkonyum Oksit (ScSZ), düşük sıcaklık uygulamalarında YSZ 'nin alternatifidir [Jacobson,2010].



Şekil 2.13: Kubik flourit yapısı. [Kendal,2016]. Kırmızı (hafif gri) küreler Oksijen iyonlar ve Mor (koyu gri) küreler ise metal katyonları M^{4+} temsil eder.

Diğer bir florit tabanlı elektrolit malzeme ise Sezyum Oksittir (CeO_2). Son zamanlarda önerilen bu florit yapının özelliği orta sıcaklık KOYH ve düşük sıcaklık KOYH 'lerine alternatif elektrolit olarak görülmesidir. CeO_2 'nin dezavantajı, düşük sıcaklık ve kısmi basınçlı oksijen altında anotla indirgenme sağlayarak yapının elektronik iletkenliğini artırır [Kendal,2016].

B. Peroksite Elektrolit

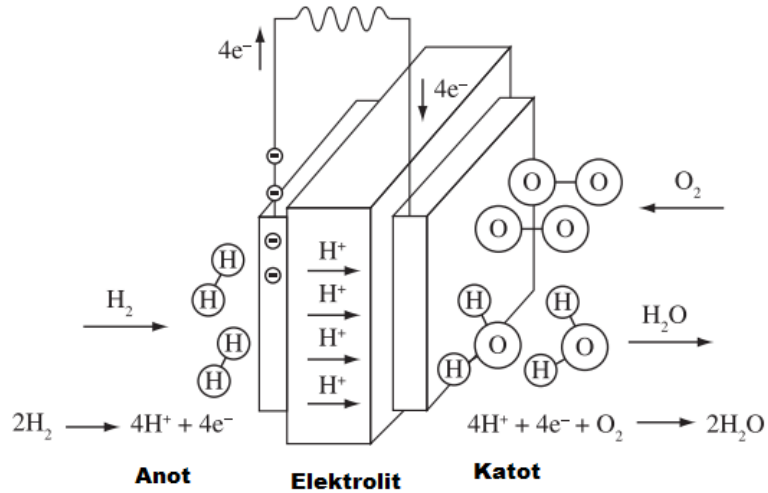
Florit yapılardan başka düşük sıcaklık KOYH'lerine uygun malzemelerden bir tanesi de pervoskit yapılardır. Peroksit tabanlı oksitlerin kimyasal formülleri ABO_3 formuna sahip olup, A ve B metalik katyonlardan oluşur. A ve B katyonları toplamda +6 iyon yüküne sahip birçok metallerin birleşiminden moleküler yapı oluşur. Örnek olarak, $K^{1+}Ta^{5+}O_3$ ve $Sr^{2+}Ti^{4+}O_3$ verilebilir. En bilindik malzemeleri Lantanum Gallate ve Lantanum Titanatetir. Kusurlu yapıya sahip olan K_2NiF_4 tipi oksitler ($LaSrGaO_4$) veya Brownmillerite ($Ba_2In_2O_5$) oksitler elektrolit olarak geleceği parlak malzemelerdendir. Birçok peroksit malzemeler gösterdikleri üstün iyonik ve elektronik iletkenliğinden dolayı elektrot olarak KOYH 'de kullanımına da uygundur [Kendal,2016].

Lantanum Aluminate ($LaAlO_3$) ve lantanyum alümineyt tabanlı malzemeler (örneği Kalsiyum katkılı $LaAlO_3$) 0.9 Scm^{-1} üstü değerlerle oldukça yüksek iyonik iletkenliğe sahip olup, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ile $800 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında çalışma sıcaklığına sahiptir. Kalsiyum, stronsiyum ve magnezyum katkılı $LaGaO_3$ malzemesinin iyonik iletkenliği, katkı elementlerinin oranına ve değişen katyonun yarıçapına bağlı olarak artmakta veya azalmaktadır. Bu sayede oksitleme için gerekli aktivasyon enerjisi de malzemenin yapısıyla birlikte değişmektedir. Şu anda kadar yapılan çalışmalarda görüldüğü üzere, bütün perovskit malzemelerin iyonik iletkenlikleri hala YSZ'nin iletkenliğinde düşüktür. Bunun sebebi ise katkılanılan elementlerin katı çözünürlüğünün perovskit yapılarda düşük olmasından kaynaklıdır [Kendal,2016][Jacobson,2010].

C. Proton İletken Elektrolitler

H^+ iyonlarının anottan katota göç etmesine izin veren ara tabaka proton iletken elektrolit olarak isimlendirilmiştir. Proton iletken elektrolitte H_2 gazı yakıt olarak kullanılır ve katotta oksijen ile tepkime gerçekleştirir (Şekil 2.13). Tepkime sonunda ise katotta saf su ortaya çıkar ve anotta bulunan yakıtı seyremez. Yakıtın seyrelememesini sağlayan bu tip elektrolit, KOYH 'lerinde kullanılabilir en uygun yapıdır. Bu tip yakıt hücrelerinde, düşük aktivasyon enerjisine sahip olan protonlar, düşük sıcaklıkta yüksek iyonik iletkenlik oluştururlar. En popüler proton iletken

elektrolit perovskit, $BaCeO_3$ olarak bilinmektedir [Fergus,2006]. Perovskit yapılarla (mesela $SrCeO_3$ ve $BaZrO_3$) yakıt hücrelerine yüksek miktarda değerlik katyonları katıldığında, perovskit elektrolitlerin iyonik iletkenliği artmaktadır ama yan etkisi olarak yapı bozulup kimyasal olarak kararlı kalmamaktadır [Tatsumi Ishihara,2003]. Perovskit oksitlerin iletkenliği ayrıca ortamın şartlarına da bağlıdır. Sulu ortamda peroksit yapılar, yüksek sıcaklıklarda artan elektriksel iletkenlik gösterir. Saf hidrojen gazı akışı altında ve yüksek sıcaklıkta ise perovskit yapılar yüksek iyonik iletkenlik oluştururlar. Literatürde bu malzemelerinin iyonik iletkenliği 600 ile $1000^\circ C$ sıcaklık arasında $10^{-2} - 10^{-3} Scm^{-1}$ olarak görülmüştür [Shazada Hossaina,2017]. Yüksek proton iletkenliği ve kimyasal olarak kararlı bir yapıya sahip $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Sc_{0.2}O_3$, KOYH 'de elektrolit olarak kullanılan oksit perovskitlere örnek olarak verilebilir [Kendal,2016].

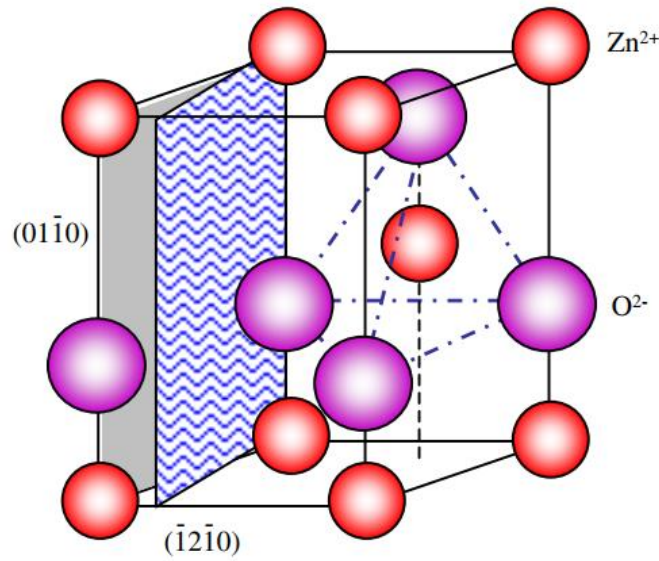


Şekil 2.14: Proton ileten KOYH elektrolit [Eduardo Caetano Camilo de Souza,2010].

2.1.7. Cobalt ve Lityum Katkılı Çinko Oksit Elektrolit

Çinko oksit (ZnO) bir adet oksijen ve bir adet çinko atomlarından oluşan bileşiğe denir. ZnO örgüde n-tipi kusurların oluşum entalpisinin düşük olması, ZnO 'in n-tipi davranış göstermesini sağlar. Kristal yapısı Vürtzit hegzagonal olan ZnO 'in örgü parametreleri $a=b=0.332nm$ ve $c=0.519$ değerine sahiptir [Wang,2004] (şekil 2.15).

Vürztit adını çinko, demir ve sülfürden oluşan mineralden almıştır. Bu yapıya benzeyen diğer birim hücrelerine de Vürztit kristal yapısı denmiştir. Vürztit, sıkı paket hegzagonal yapıya sahip olup tetragonal alanları Zn ve O atomları tarafından eşit oranda işgal edilir. İyonik bağa sahip olan ZnO'nun ilkel hücresi iki anyon (Zn) ve iki katyondan (O) oluşur. ZnO örgüye katılan atomlar, ZnO kristalinin elektronegativitesini de etkileri ve hegzagonal ZnO hücresi fiziksel değişime uğrar. Örgüdeki katkı atomları, örgü parametrelerinde değişim meydana getirir [Ü.Özgür,2005].



Şekil 2.15: ZnO vürztit yapısı. Zn ve O atomlarının tetrahedral hücrelerde işgal ettiği alanlar [Wang,2004].

Metal oksit yarıiletkenler arasında ZnO, yüksek elektriksel iletkenliği, görünür bölgede geçirgenlik ve kolaylıkla katılabilmesi sebepleriyle teknolojik uygulamalarda en çok tercih edilen yarıiletkenlerdir [Sirekhatim,2015].

Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte oksit yarıiletkenler malzemeler, yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolitler haline gelmiştir. Son yıllarda düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücresi araştırmalarında en çok araştırılan malzemelerden biri de çinko oksit olmuştur [Shawuti,2018][Shawuti S.C.,2014].

Oksit yarıiletkenlerin katı oksit yakıt hücresindeki iyonik iletkenliği ve çalışma sıcaklığı, tanecik büyüklüğüne ve katkı atomlarına göre de değişmektedir [Shawuti S.C.,2018]. Lityum

tabanlı katı oksit yakıt hücrelerinin avantajı elektrokimyasal kararlılık, termal kararlılık ve elektrik akımının kaybının az olması olarak gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, lityum katkı oksit yarıiletken malzemeler son zamanlarda üzerinde oldukça çalışılan düşük sıcaklık katı oksit yakıt hücrelerine uygun elektrolit malzemeleridir [Accardo,2016][Thangadurai,2006].

Yarıiletken malzemeler 3d geçiş metalleriyle katkılandığında hidrojen tutma kabiliyetleri artmaktadır. Geçiş metallereinden biri olan kobalt elementinin SnO₂'ye depolandığında, yüzey alanı ve yüzey kusurlarının arttığı görülmüştür. Artan kusurların yakıt hücresinde iyon geçişini kontrol etmesi beklenmektedir.

Doğal şartlarda n-tipi yarıiletken özelliğe sahip ZnO, 3.37eV civarında yasak bant aralığına sahiptir. ZnO'in p-tipi yarıiletken özelliği göstermesi alkali metaller ve geçiş metallereinin yapıya katılanmasıyla elde edilir. Örnek olarak %16 mol lityum katkı ZnO p-tipi iletkenlik gösterir. ZnO örgüde Li atomlarının çözünme oranı, birim hücrede Li atomlarının yerleşeceği konuma, noktasal kusurlara, iyonik ve elektronik iletkenliğe ve gevşeme mekanizmasına bağlıdır. Yapılan çalışmalar, Li'un ZnO örgüsüne kolayca katılanabilmektedir ve Zn eksikliğinde kaynaklanan kusurları doldurmaktadır. Doldurulan kusurlar nedeniyle Li katkı ZnO yarıiletkeninin, ZnO yarıiletkenlerine göre daha yoğun ve iyonik taşıma kabiliyetinin yüksek olması düşünülmektedir [Accardo,2016].

Bu tez çalışmasında, lityum ve kobalt katkı çinko oksit parçacıkları sol-jel kimyasal yöntemiyle sentezlendi. Parçacıkların toz kırınım metresiyle x-ışını kırınım deseleri elde edildi. Rietveld arıtım yöntemiyle de yapısal analizleri yapıldı. Yapılan analiz sonucunda Li ve Co atomlarının ZnO kristalindeki işgal alanları ve oranları belirlendi. Örgü parametrelerindeki değişim ve Li katkısı, UV-Vis Spektrofotometre ölçümleriyle sağlandı. Hidrolik pres ile 1cm'lik peletler halinde hazırlanan örneklerin KOYH'lerinde elektrolit için uygunluğu araştırıldı. İyonik iletkenlik, iyonik iletim aktivasyon enerjisi ve sıcaklığa bağımlı iyonik taşıma mekanizması, AC empedans spektrometresiyle elde edilen Nyquist eğrilerinin analizleriyle belirlendi.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Tez çalışmasında, toz halde üretilen Li katkılı $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.00, 0.05, ve 0.10$) parçacıklarının üretimi ve yakıt pillerinde elektrolit kullanımına uygun hale getirildi. Kimyasal yöntemle üretilen katkılı ZnO tozlar daha sonra 10mm çapında ve 1mm kalınlığında peletler haline getirildiler. Pelet haldeki örneklerdeki tanecikli yapı oluşumu ısıl işlemlerle düzenlendi. Daha sonra da peletlerin tanecik oluşumuna bağlı elektriksel değişimi, AC empedans ölçümleriyle belirlendi. Malzemelerin yapısal analizleri, x-ışını toz kırınım metresiyle (XRD) ve x-ışını foto spektrometre (XPS) ölçümleriyle yapıldı. Parçacık büyüklükleri ise taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) belirlendi. Daha sonra da üretilen peletlerin iyonik taşınım mekanizmaları ac empedans spektrometresi ölçümleriyle belirlendi.

3.1. KİMYASAL YÖNTEMLE MALZEME SENTEZİ

Kimyasal yöntem ile Lityum (% 0, % 5, % 10, ve % 20 mol oranlarda) katkılı $Zn_{1-x}Co_xO$; ($x=0.00, 0.05, ve 0.10$) tozlarının sentezi için öncelikle ticari olarak kimyasal tuzlar (Çizelge 3.1'de gösterilen) %99.99 saflık oranında satın alındı. Kimyasal tuzlar ve asetik asit içinde iyice karıştırılarak çoklu bileşik içeren bir çözelti hazırlandı. Daha sonra, çözelti vizkoz haline getirildi ve toz parçacık üretimi yapıldı.

Çizelge 3.1: Kullanılan kimyasallar.

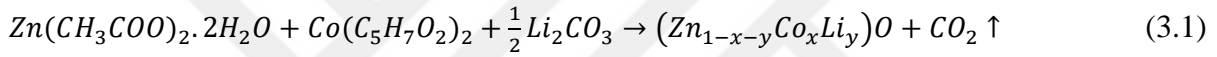
Kimyasalın adı	Açıklama
Çinko asetat $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Merck Marka
Kobalt(II) asetat $Co(C_5H_7O_2)_2$	Merck Marka
Lityum Karbonat Li_2CO_3	Merck Marka
Sitrik asit $C_6H_8O_7$	Sigma-Aldrich MArka
Saf Su H_2O	18 M Ω dirençli deiyonize su

3.1.1. Deney Düzeneği ve Malzeme Sentezi

Sol-jel tekniği ile malzeme sentezinde ilk önce sıvı solüsyonda askıya alınmış parçacıklar (sol) oluşturulur. Daha sonra yaşlanma ve kurutma ile parçacıkların yarı katı süspansiyonu (jel) elde edilir. Son olarak elde edilen jel, katılaştırılarak gözenekli yapıda katı parçacıklar elde edilir. Sol-jel tekniğinde üç ayrı basamak vardır. (i) jel oluşturulması, (ii) jel özelliklerini ayarlayabilmek için yaşlandırma yapılması ve (iii) jel içindeki çözücünün uzaklaştırılması için kurutma ve tavlama yapılmasıdır.

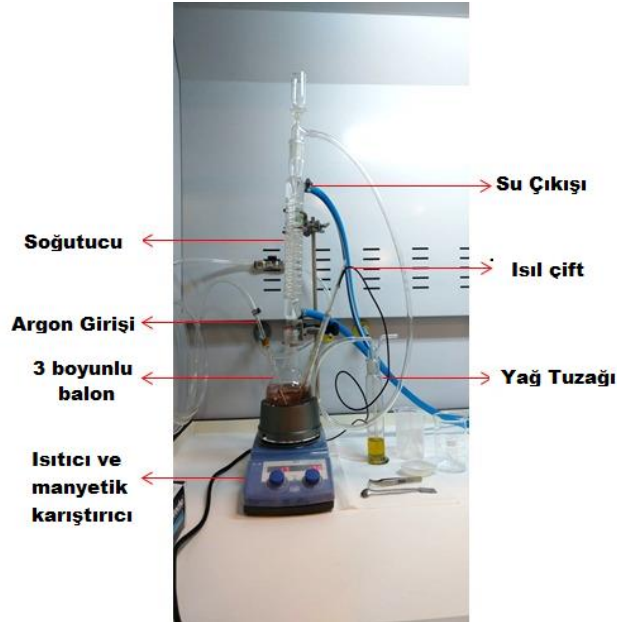
Tez çalışmasında da reflux yöntemiyle sol-jel deney düzeneği kuruldu ve malzeme üretimi sağlandı (Şekil 3.1).

Li ve Co katkılı ZnO üretiminde stokiyometrik reaksiyon (3.1) kimyasal tepkimedeki gibidir.

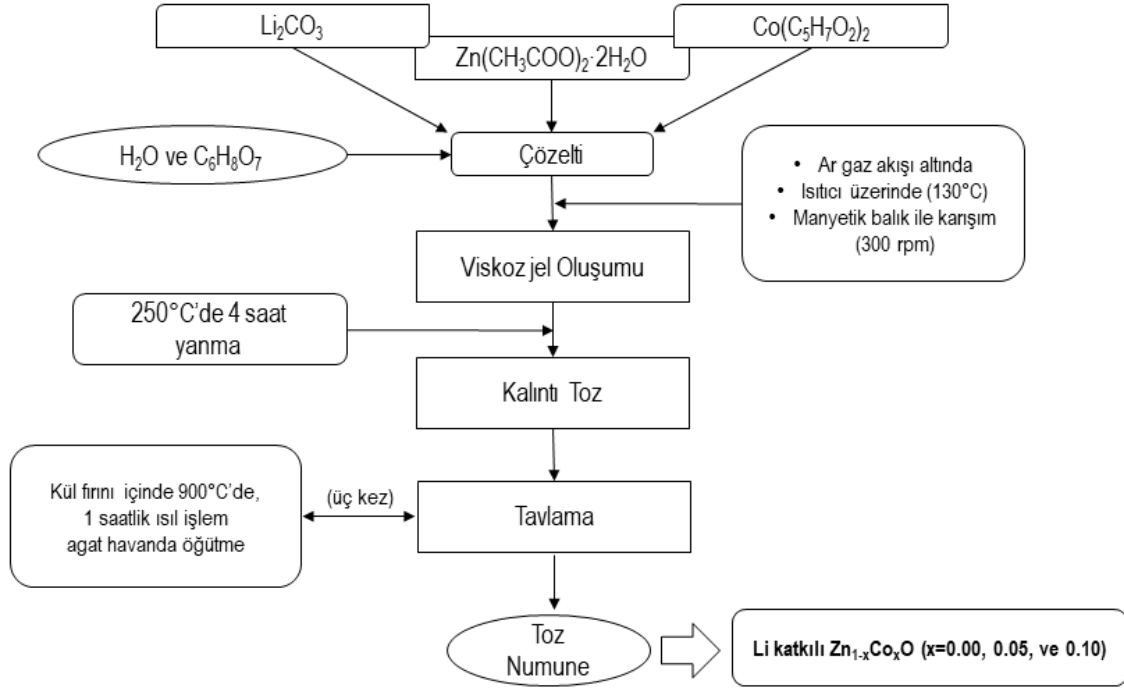


Co mol oranları; x = %0, %5 ve %10,

Li mol oranları; y = %5, %10 ve %20 olarak düzenlendi.



Şekil 3.1: Toz üretiminde kullanılan deney düzeneği.



Şekil 3.2: Deneyin şematik gösterimi.

Li ve Co katkılu ZnO tozlarının sentezinde, kimyasal tuzların toplam ağırlığının 10 katı kadar sitrik asit ve 40 katı kadar saf su kullanıldı. Şekil 3.2’de toz sentezi sırasındaki basamaklar, şematik gösterimi verildi. İlk başta kaynak tuzları saf su içinde çözelti haline getirildi. Daha sonra Ar gazı altında homojen yapıya sahip olması için manyetik karıştırıcı içinde yarım saat manyetik balık kullanarak 300rpm açısız hızla karıştırıldı. Reaksiyon, tepkime sıcaklığı 130°C’ye çıkartılarak başlatıldı. Viskoz haline gelene kadar reaksiyon 130°C’de sabit tutuldu. Daha sonraki adımda jelin kurutma işlemi 250°C’de dört saat bekletilerek gerçekleştirildi. Elde edilen kurutulmuş jel, kül fırını içinde 900°C’de ısı işlemi tabi tutuldu. Toplamda üç saat 900°C’de bekletilen örnekler her saat başı anlık olarak fırından çıkarıldı ve agata havanda öğütüldü. Üretilen tozlar daha sonrasında basınç altında sıkıştırılarak pelet haline getirildi. Her bir örnekten 1mm kalınlığında ve 10mm çapında peletler hazırlandı. Bu peletler hazırlamak için tozları uygun bir kalp içerisinde 12 ton basınç altında bekletildi. Oluşan peleler son olarak, 1200°C ‘de 6 saat ısı işlemi tabi tutuldu.

Bu işlem sonunda hazırlanan örnekler ölçüm için nemsiz ortamda saklandı.

3.1.2. Analiz Yöntemleri ve Cihazları

Kullanılan analiz yöntemleri tezin EK kesiminde kısaca anlatıldı.

1. X-Işını Toz Kırınım Metresi (XRD)

Elektrolitin bileşenlerinin hangi fazlardan oluştuğunu tespit etmek için Rigaku marka x – ışını kırınım metresi kullanıldı. XRD kırınım desenleri, $\text{Cu}_{K\alpha}$ ışınlarıyla $0,008^\circ/\text{dk}$ tarama hızında ve 10° ile 90° tarama aralığında alındı.

2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

FEG-SEM Leo Supra 35, Oberkochen, Germany marka SEM cihazı ile mikrograflar alındı. Ölçümler, 3 kV potansiyel ve $10 \mu\text{A}$ akım altında yapıldı.

3. X - Işını Spectrofotometresi (XPS)

XPS ölçümler için Thermo K alpha X ray photoelectron spectrometer cihazı kullanıldı. 0.1 eV çözünürlüğü sahip AlK_α monokromatik ışık kaynağı kullanılarak ilk önce Karbonun 284.5 eV bağlanma enerjisi referansı alındı. Daha sonra genel spektrum taraması (0 ile 1200 eV) yapıldı. Daha sonra elementlerin bağlanma enerjisi hakkında bilgi almak için uygun spektrum bölgeleri incelendi. Çizelge 3.3’de elementlerin tarama aralığı ve bağlanma enerjisi verilmektedir.

Çizelge 3.2: XPS ölçümler için tarama aralığı.

Element ve Enerji Seviyesi	Tarama bölgesi (eV)	Bağlanma Enerjisi (eV)
C 1s	281-291	284.5
Li 1s	50-60	55.7
Co 2p	775-810	779.7
Zn 2p	1019-1048	1022
O 1s	520-540	529-531

4. AC Empedans Spektrometre

Yapısal analizler sonunda malzeme sentezi, tanecik oluşumu ve örgü kusurları belirlendi. Daha sonra tanecik oluşumu ve örgü kusurlarına bağlı yüksek sıcaklıklarda ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ ile $700 \text{ }^\circ\text{C}$) ac

elektriksel analizler yapıldı. Sentezlenen malzemelerin Düşük Sıcaklık Yakıt Hücrelerine uygunluğu belirlendi.

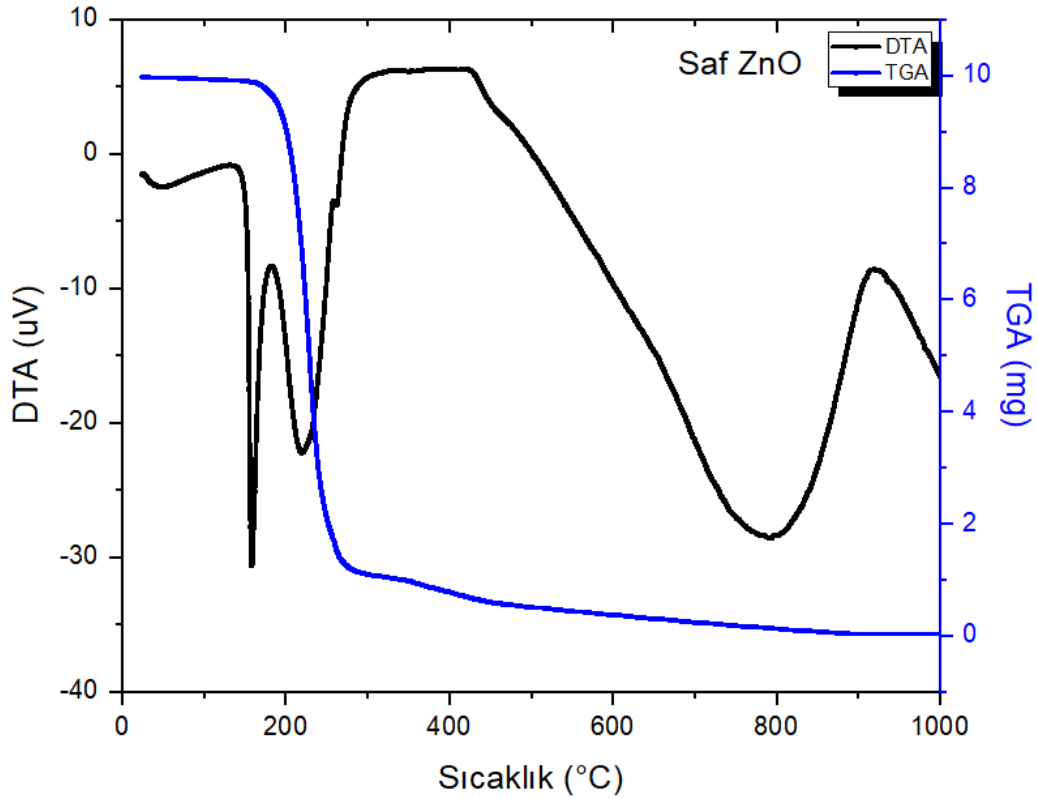
Bu çalışma kapsamında, Solartron 1260 ve 1286, Farnborough, UK AC empedans spektrometresi kullanıldı. AC besleme genliği 100 mV verildi.

Sentezlenen Li katkılı $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.00, 0.05$ ve 0.10) katı oksit yakıt hücrelerinin uygunlukları yüksek sıcaklıklarda AC elektriksel ölçümler ile belirlendi. AC Empedans ölçümleri ile karmaşık elektriksel özellikler incelendi.

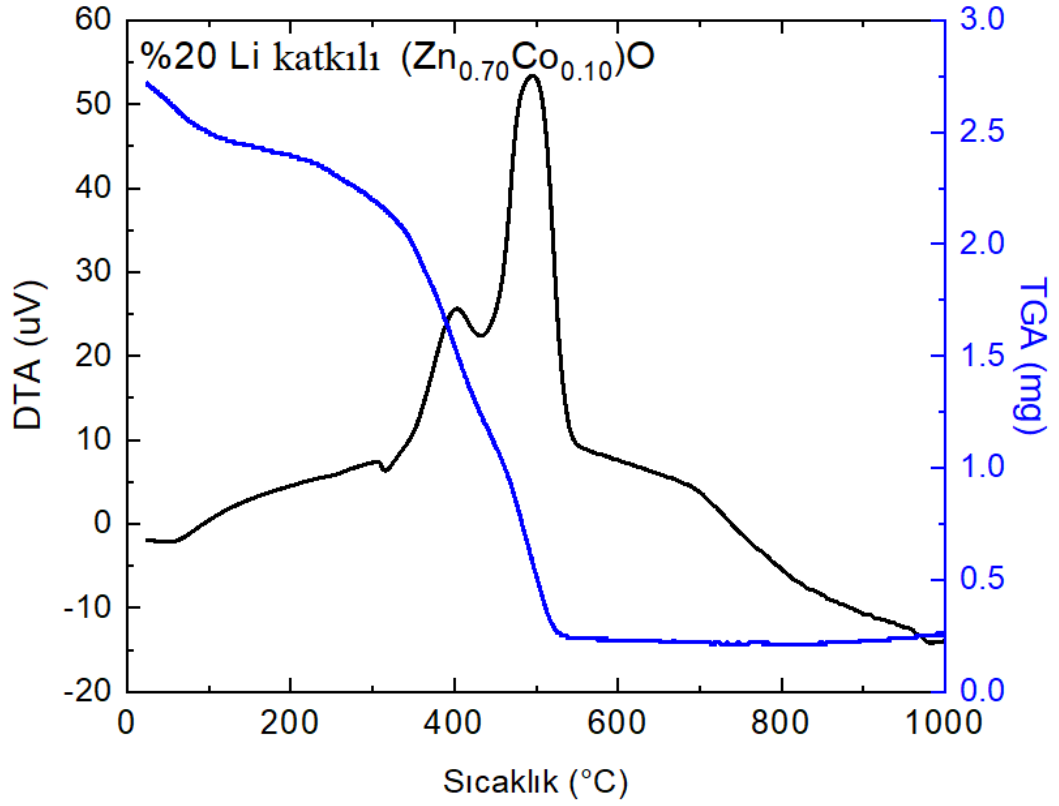


4. BULGULAR

Tez kapsamında kimyasal yöntemle 10 adet farklı sitokiometrik oranlara sahip örnek üretildi. Sentezlenen örnekler %5, %10 ve %20 mol Li katkılı $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.05$ ve 0.10) örneklerin üretimi gerçekleştirildi. Malzemeler öncelikle jel halde üretildi. Jel halde sentezlenen tozlar daha sonra DT-TG analizleri yapıldı. Şekil 4.1 ve şekil 4.2’de sırasıyla jel halde üretilen katkısız ZnO ve %20 mol Li katkılı ($Zn_{0.70}Co_{0.10}$)O yapıların DT-TG analizleri gösterildi. Katkısız ZnO ve %20 mol Li katkılı ($Zn_{0.70}Co_{0.10}$)O örnekler aynı zamanda sırasıyla en düşük ve en yüksek katkı oranlarına sahip tozlardır. Bu nedenle DT-TG analizlerinde bu örnekler seçildi.

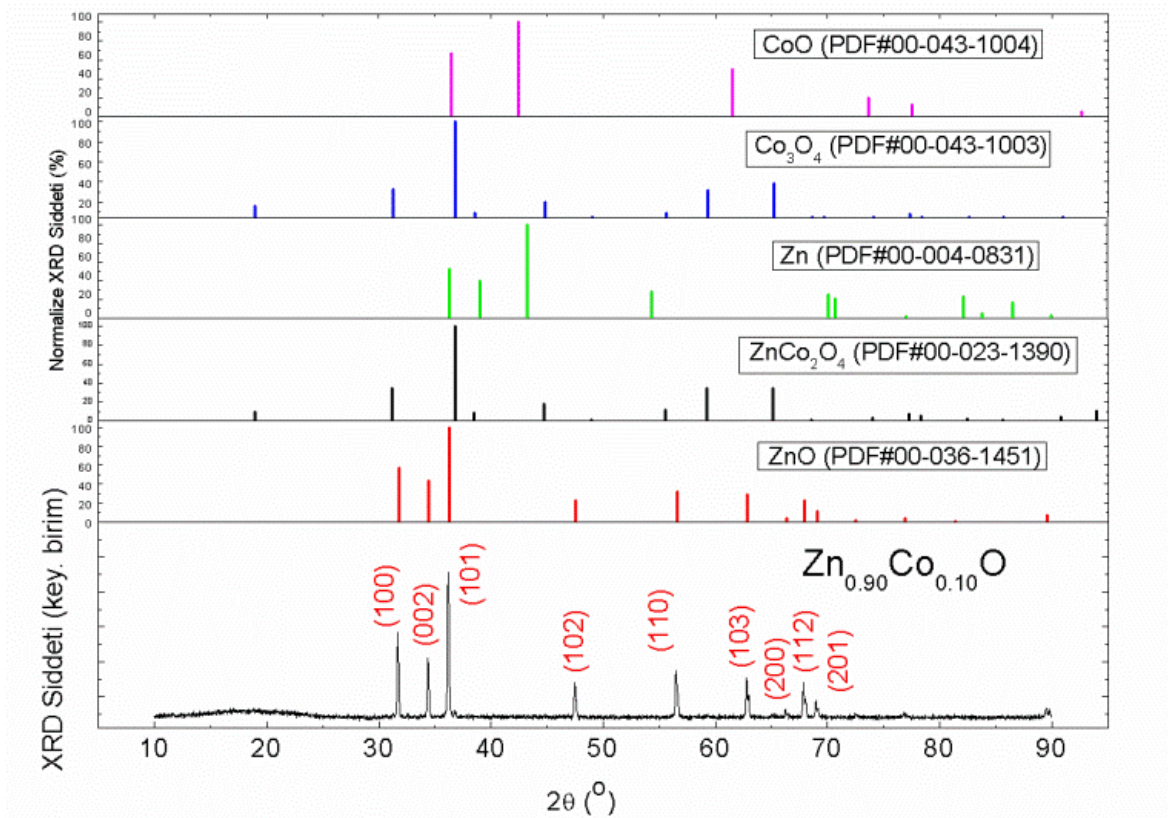


Şekil 4.1: Gel halde üretilen saf ZnO yapıların DT-TG analizleri.



Şekil 4.2: Gel halde üretilen %20 Li katkılı $(Zn_{0.70}Co_{0.10})O$ yapıların DT-TG analizleri.

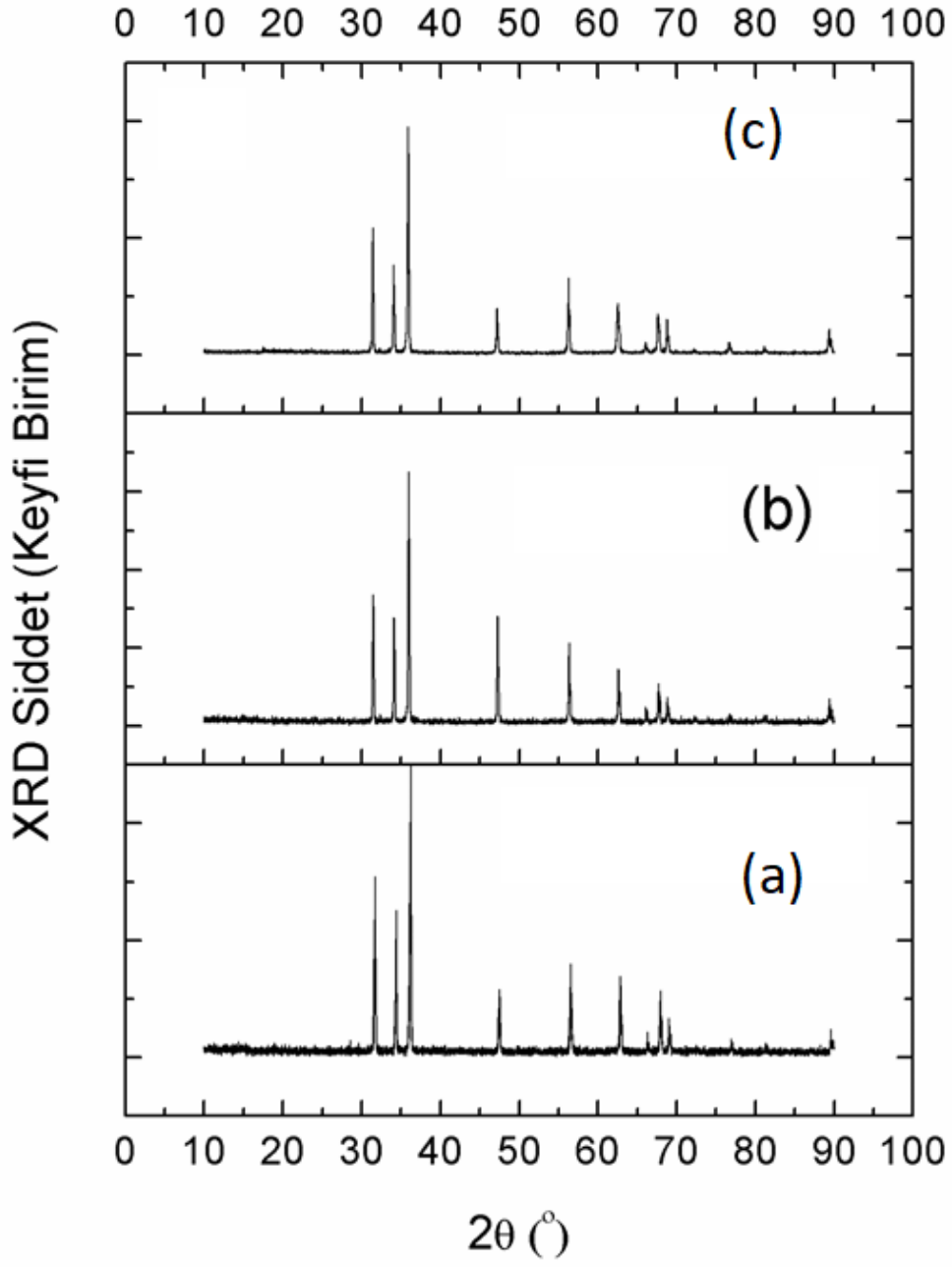
DT-TG analizlerinden de belirlendiği gibi tüm katkı oranlarında ısıl işlem bağımlı kimyasal tepkimenin durduğu sıcaklık değeri 600 °C olarak belirlendi. Tüm örnekler, bu sıcaklığı üzerinde ısıl işlemle tabi tutuldu.



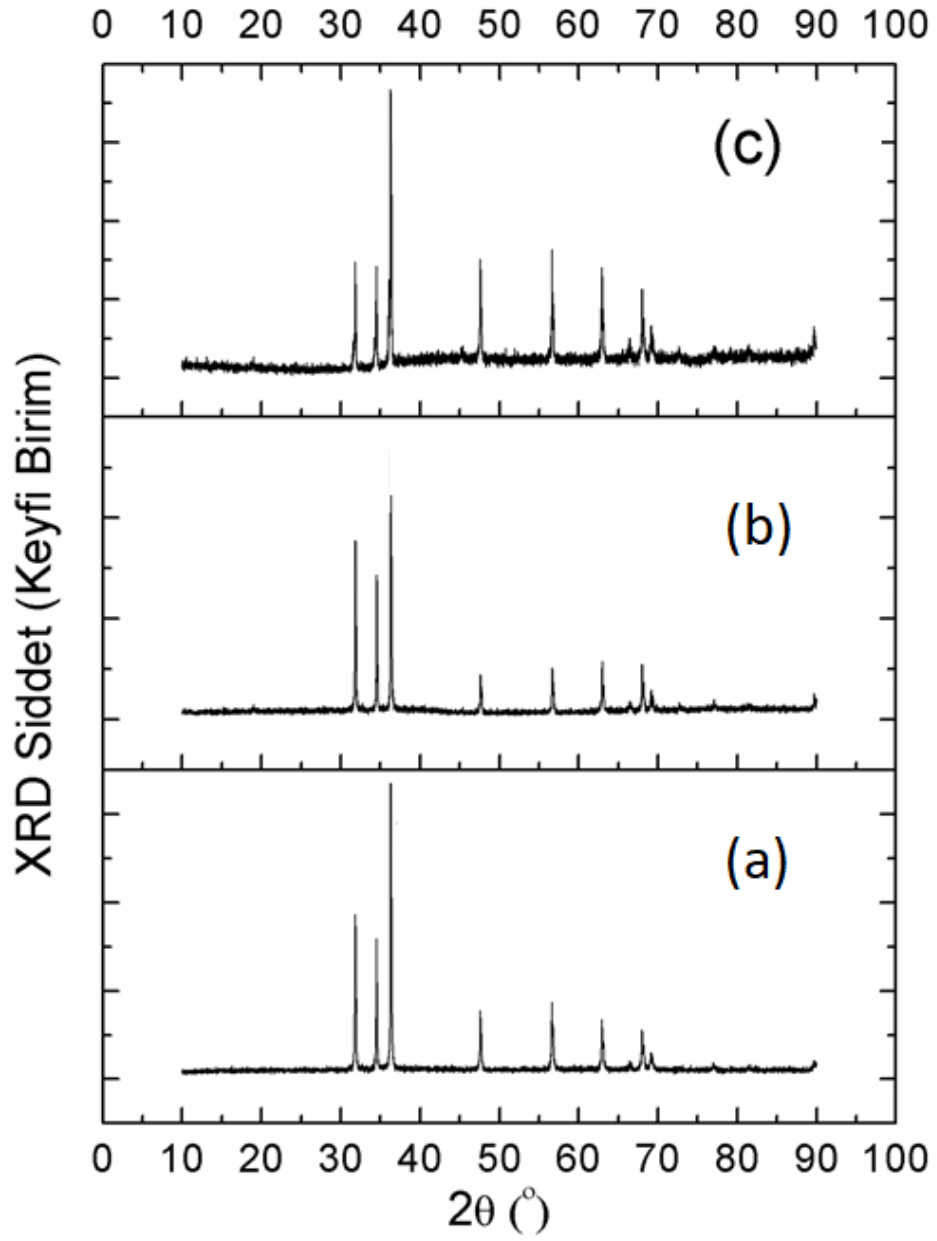
Şekil 4.3: %10 molar oranda Co katkı ZnO tozların XRD desenleri.

4.1. YAPISAL ANALİZLER

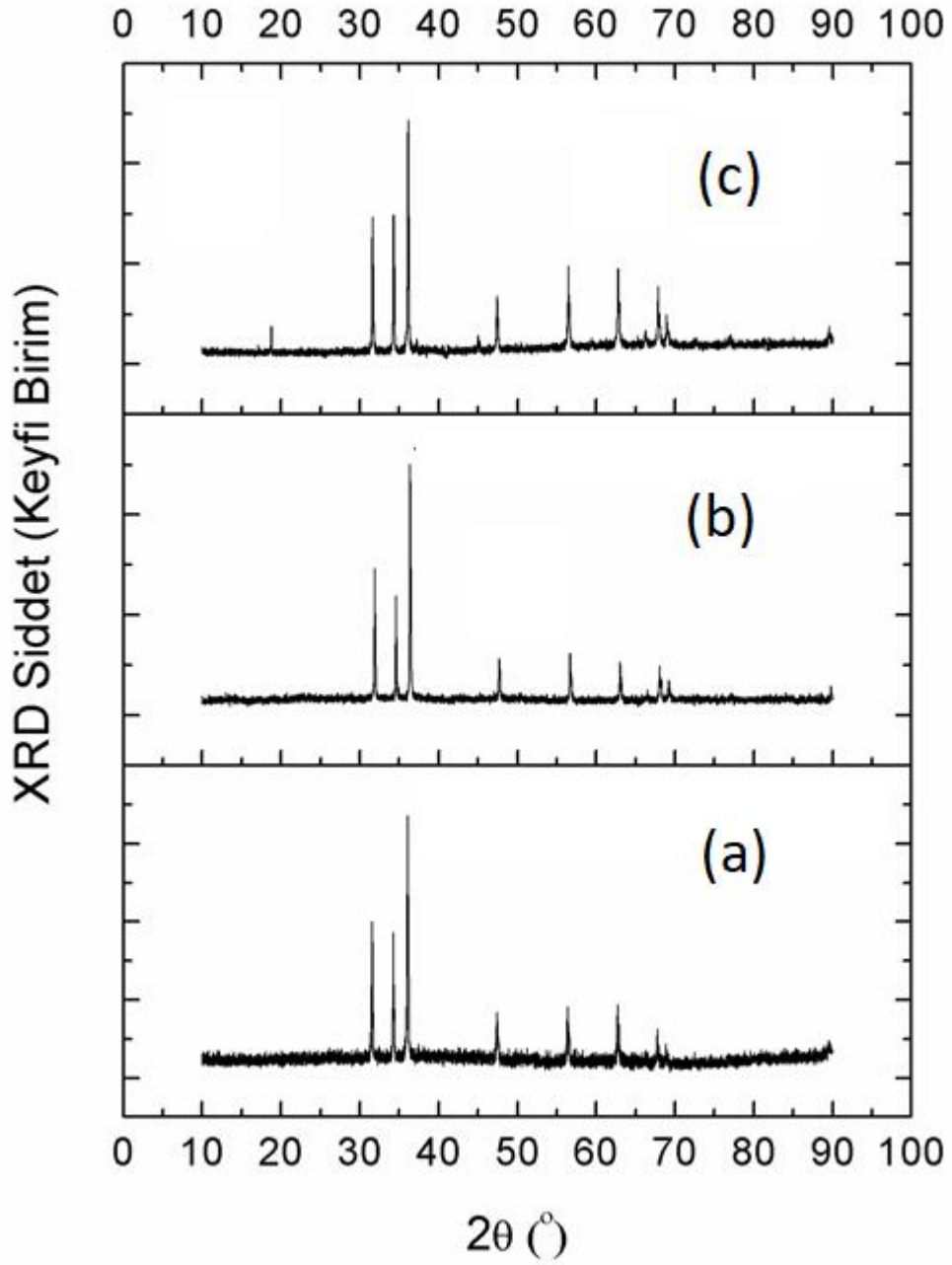
XRD desenleri, hegzagonal kristal yapıdaki ZnO tozlarının kırınım desenleri (ICDS pdf # 00-036-1451) ile uyumlu olduğu anlaşıldı. Şekil 4.3 'de CoO, Co₃O₄, Zn, ZnCo₃O₄ kırınım desenlerinin ICDS pdf kartları gösterildi. Li katkı ZnO, (Zn_{0.95}Co_{0.05})O ve (Zn_{0.90}Co_{0.10})O örneklerin XRD desenleri ise sırası ile Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verildi. Elde edilen toz örneklerin XRD desenleri ZnO kırınım deseniyle uyumlu olduğu belirlendi. Kırınım desenlerinde hiç bir kirlilik bileşiği veya atomlarından kaynaklı kırınım piki belirlenmedi.



Şekil 4.4: (a) %5, (b) %10 ve (c) %20 mol Li katkılı ZnO örneklerin XRD desenleri.



Şekil 4.5: (a) %5, (b) %10 ve (c) %20 mol Li katkılı $(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}$ örneklerin XRD desenleri.



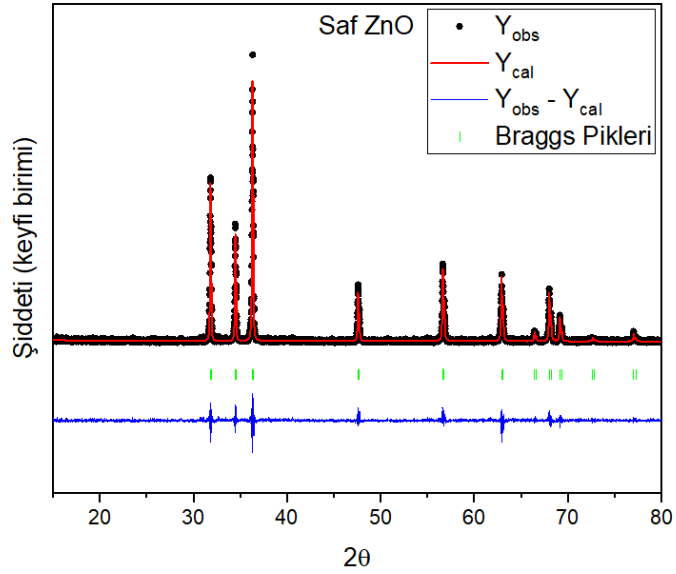
Şekil 4.6: (a) %5, (b) %10 ve (c) %20 mol Li katkılı $(\text{Zn}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{O}$ örneklerin XRD desenleri.

XRD desenlerinden gözlenildiği gibi, %5, %10 ve %20 mol Li katkılı ZnO, $(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}$ ve $(\text{Zn}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{O}$ örneklerinin tümünün tek kristal yapıda (ZnO kristal yapısında) sentezlendiği anlaşıldı. Li ve Co atomlarının örgüye yerleşmesiyle ZnO kristal örgüde oluşan kristalografik

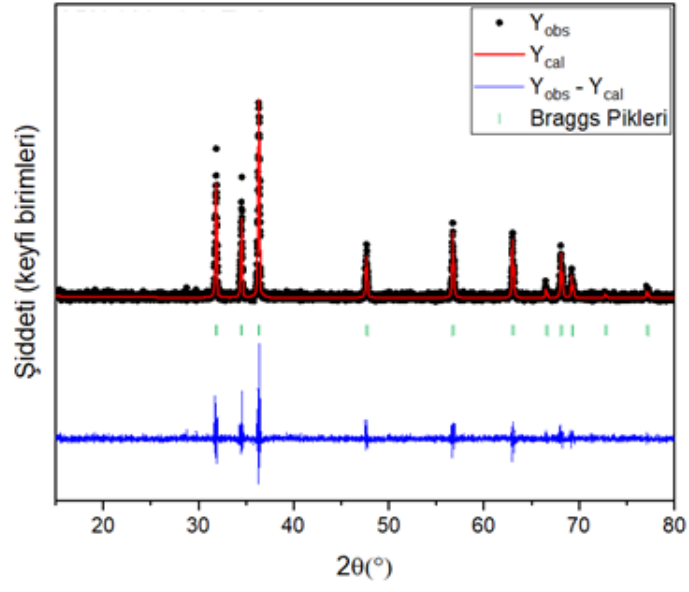
değişimler Reitveld Arındırmayla incelendi. Kristal örgü parametrelerindeki değişimler FullProf Analiz programıyla yapıldı.

4.1.1. Üretilen Tozların FullProf Analizleri

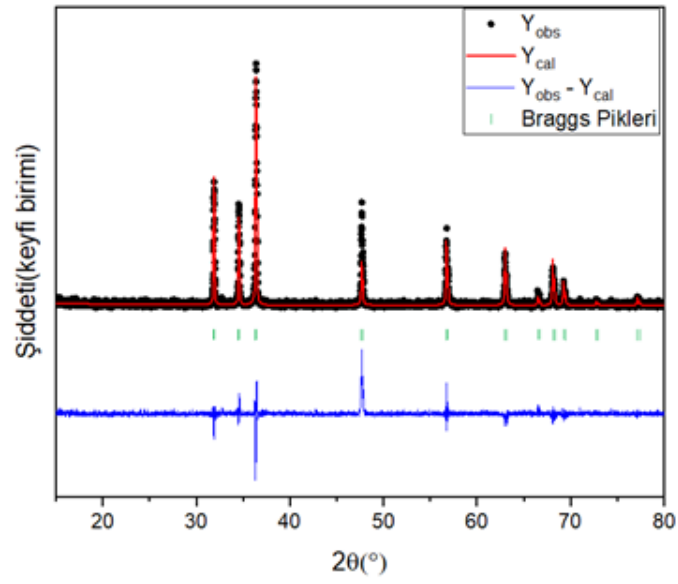
%5, %10 ve %20 mol Li katkılı ZnO, $(Zn_{0.95}Co_{0.05})O$ ve $(Zn_{0.90}Co_{0.10})O$ örneklerin, Co ve Li katkı miktarına bağlı örgü parametrelerindeki değişim Reitveld arındırmayla belirlendi. Reitveld analizleri FULLPROF alt programı ile yapıldı. Şekil 4.7 ile Şekil 4.10 arasında sırasıyla katkısız ZnO ve Li katkılı (%5, %10 ve %20 mol) $Zn_{1-x}Co_xO$ örneklerin Fullprof analizleri gösterildi.



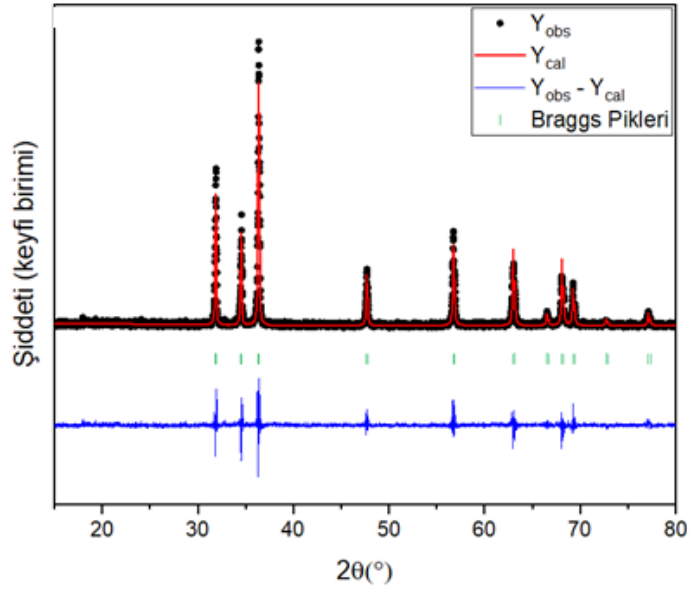
Şekil 4.7: Saf ZnO tozları için FULLPROF analizleri.



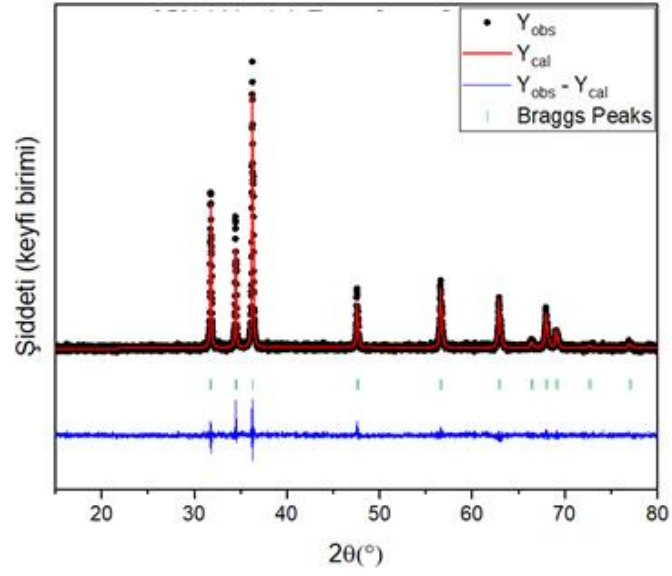
Şekil 4.8: %5 mol Li katkılı ZnO tozları için FULLPROF analizleri.



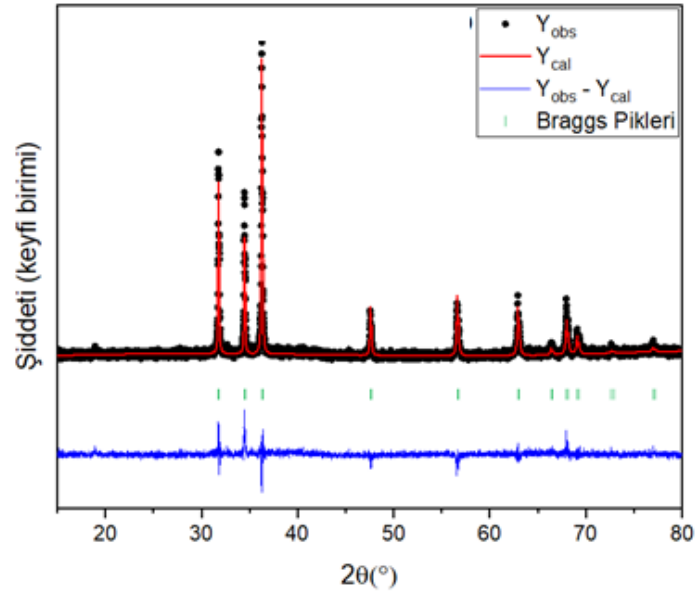
Şekil 4.9: %10 mol Li katkılı ZnO tozları için FULLPROF analizleri.



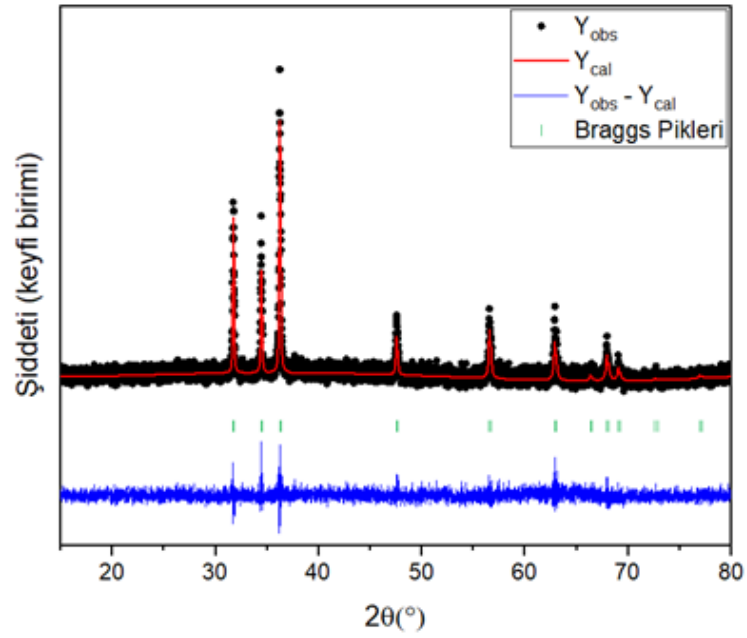
Şekil 4.10: %20 mol Li katkılı ZnO tozları için FULLPROF analizleri.



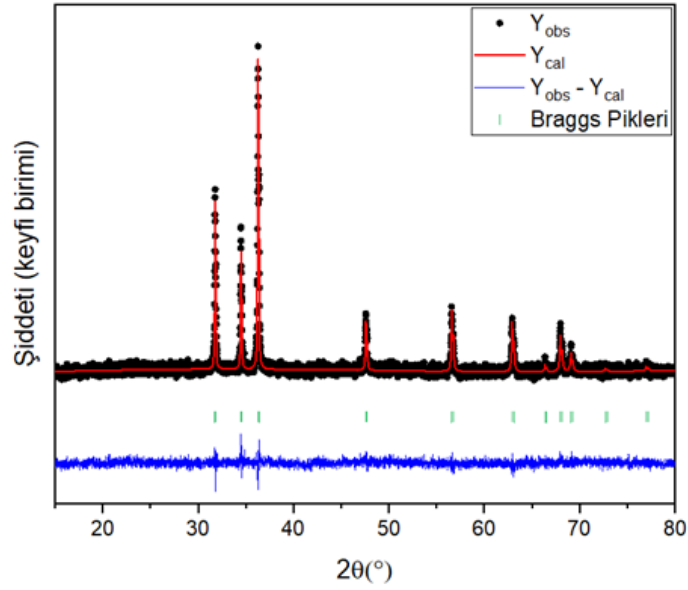
Şekil 4.11: %5 mol Li katkılı $Zn_{0.90}Co_{0.05}O$ tozları için FULLPROF analizleri.



Şekil 4.12: % 10 Li katkılı $Zn_{0.85}Co_{0.05}O$ tozları için FULLPROF analizleri.



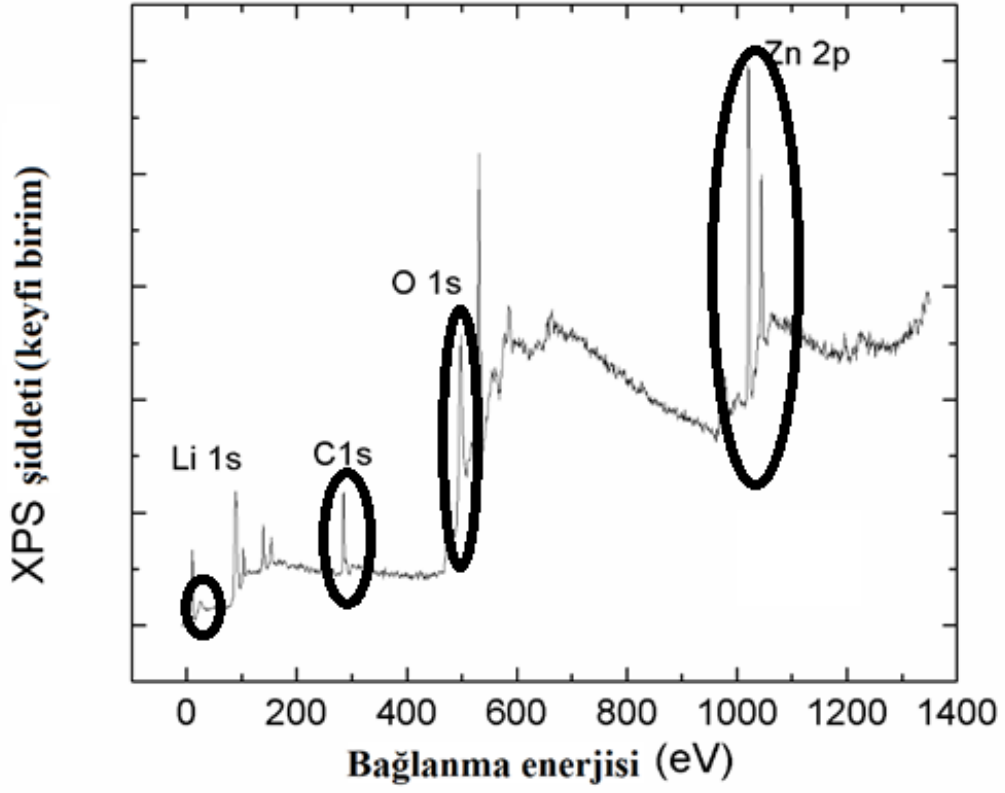
Şekil 4.13: % 5 mol Li katkılı $Zn_{0.85}Co_{0.10}O$ tozları için FULLPROF analizleri.



Şekil 4.14 : %10 mol Li katkılı $Zn_{0.80}Co_{0.10}O$ tozları için FULLPROF analizleri

4.1.2. Üretilen Tozların XPS ölçümleri

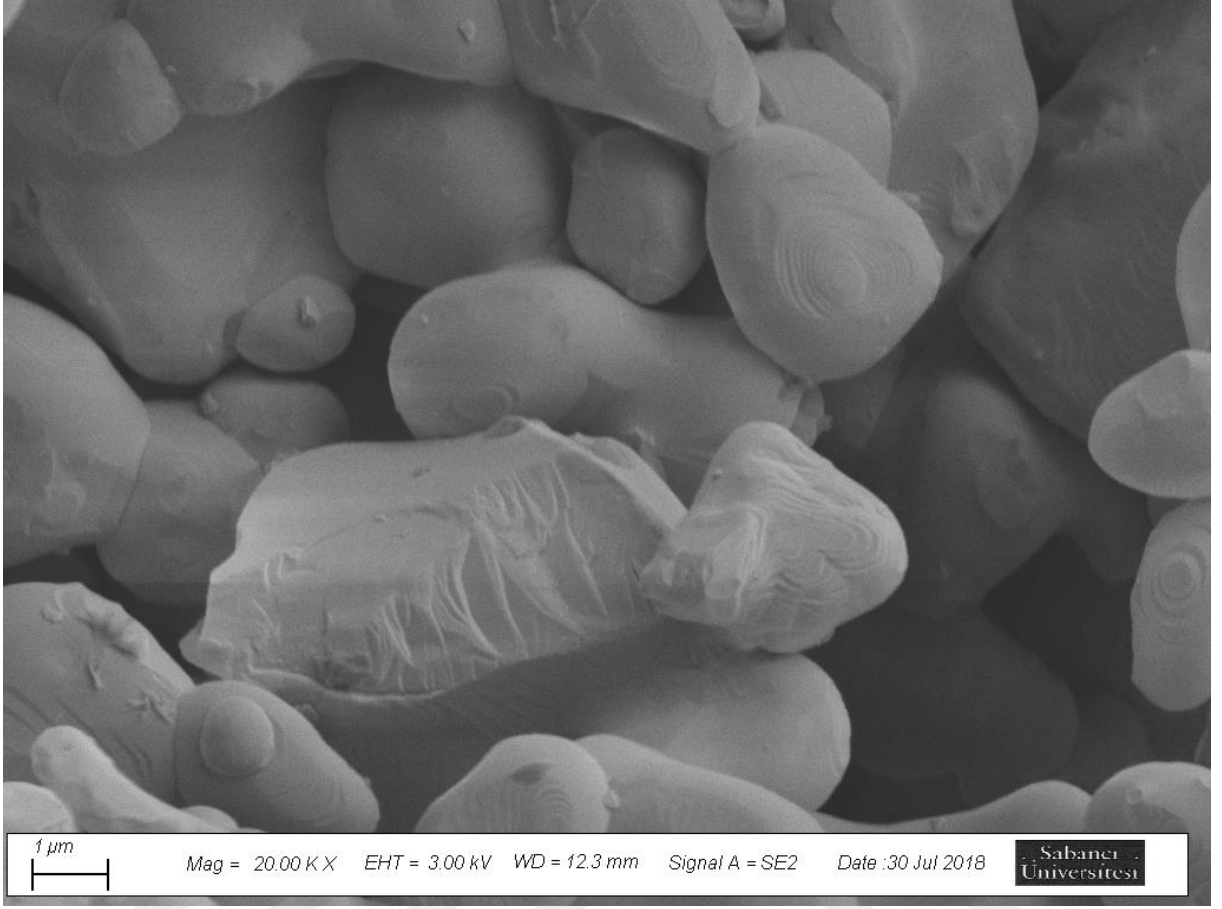
Üretilen tozların yapısal analizi için XPS ölçümler yapıldı. XPS ölçümlerinin amacı, Li atomunun ZnO örgüdeki yerinin belirlenmesidir. C_{1s} 'in bağlanma enerjisi (284.5eV) referans bağlanma enerji değeri olarak alındı ve tüm enerji spektrumları C_{1s} enerji seviyesindeki kayma kadar kaydırıldı. %10 mol Li katkılı ZnO 'in genel XPS taraması Şekli 4.15 gösterildi. Spektrum üzerinde Li 1s, O 1s, Zn 2p nin bağlanma enerjileri göstermektedir. Daha sonra Li atomun örgüdeki konumları detaylı olarak belirlemek için Li $1s$ ve O $1s$ piklerinin bağlama enerji değerleri de ölçüldü.



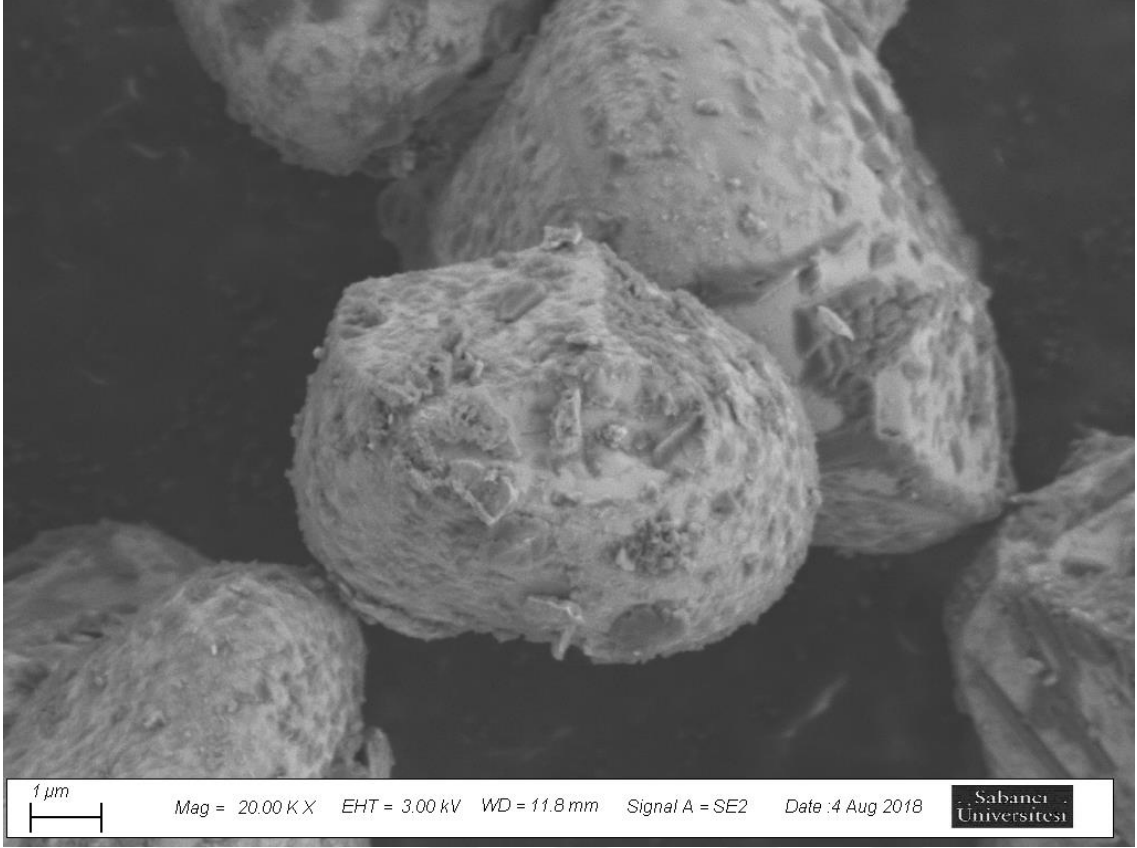
Şekil 4.15: %10 mol Li katkılı ZnO 'in genel XPS taraması.

4.1.3. Üretilen Tozların SEM görüntüsü

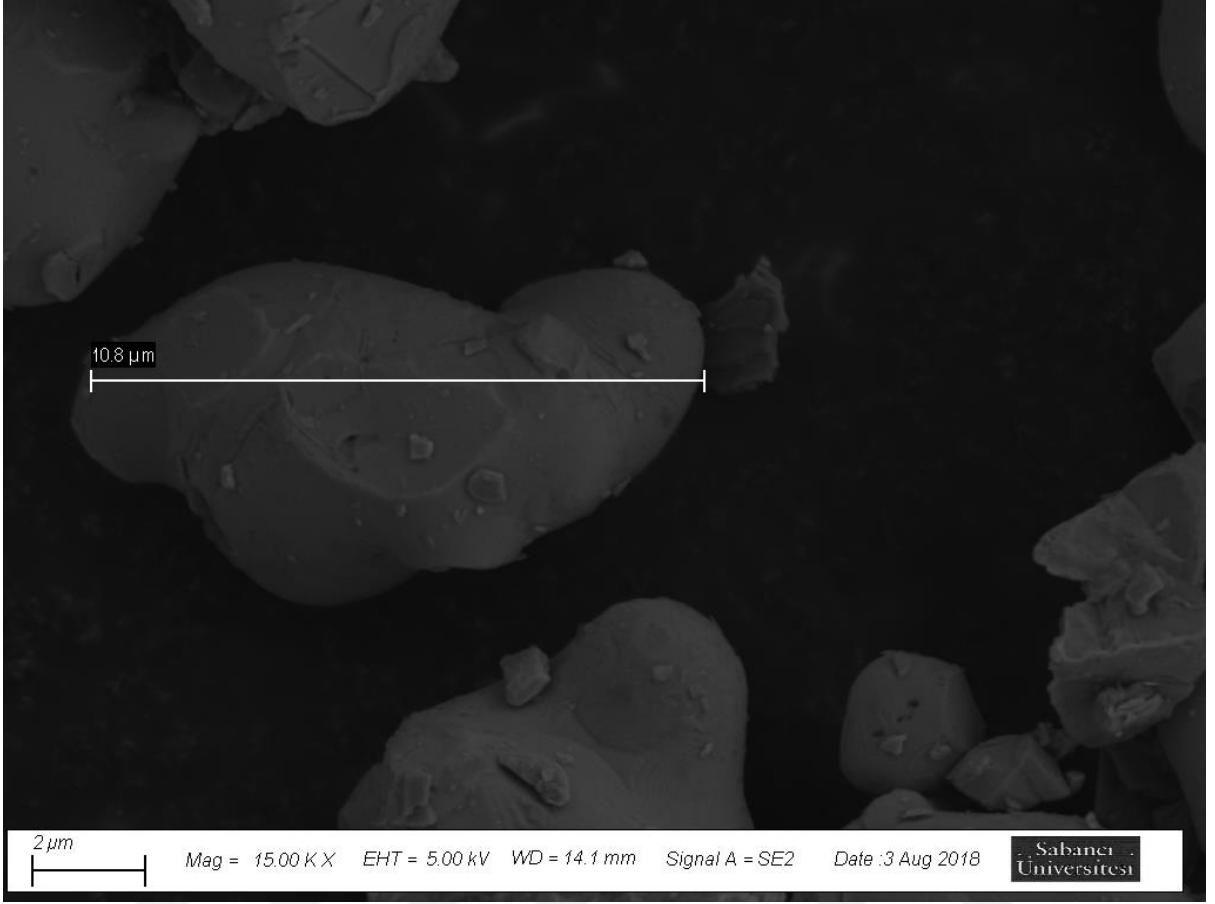
Üretilen tozların yüzey morfolijisini anlamak ve parçacık boyutu belirlemek için tüm parçacıkların SEM görüntüleri alındı. Şekil 4.16 ile Şekil 4.19 arasında sırasıyla %5 ve %20 mol Li katkılı ZnO, %10 mol Li katkılı $Zn_{0.85}Co_{0.05}O$ ve %10 mol Li katkılı $Zn_{0.80}Co_{0.15}O$ tozların görüntüleri verildi.



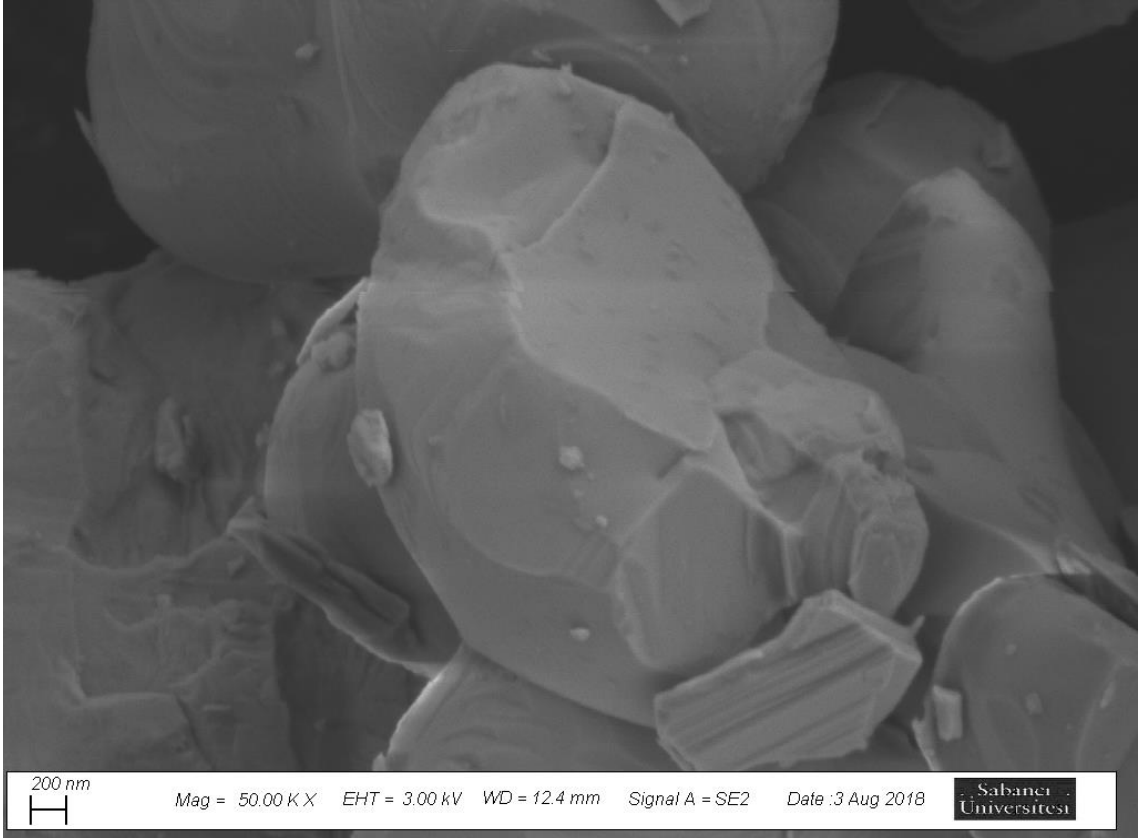
Şekil 4.16: %5 mol Li katkı ZnO tozları.



Şekil 4.17: %10 mol Li katkı ZnO tozları.



Şekil 4.18: %10 mol Li katkıli Zn_{0.85}Co_{0.05}O tozları.



Şekil 4.19: %10 mol Li katkıli $Zn_{0.80}Co_{0.10}O$ tozları.

4.2. TOZLARIN PELET HALİNE GETİRİLMESİ

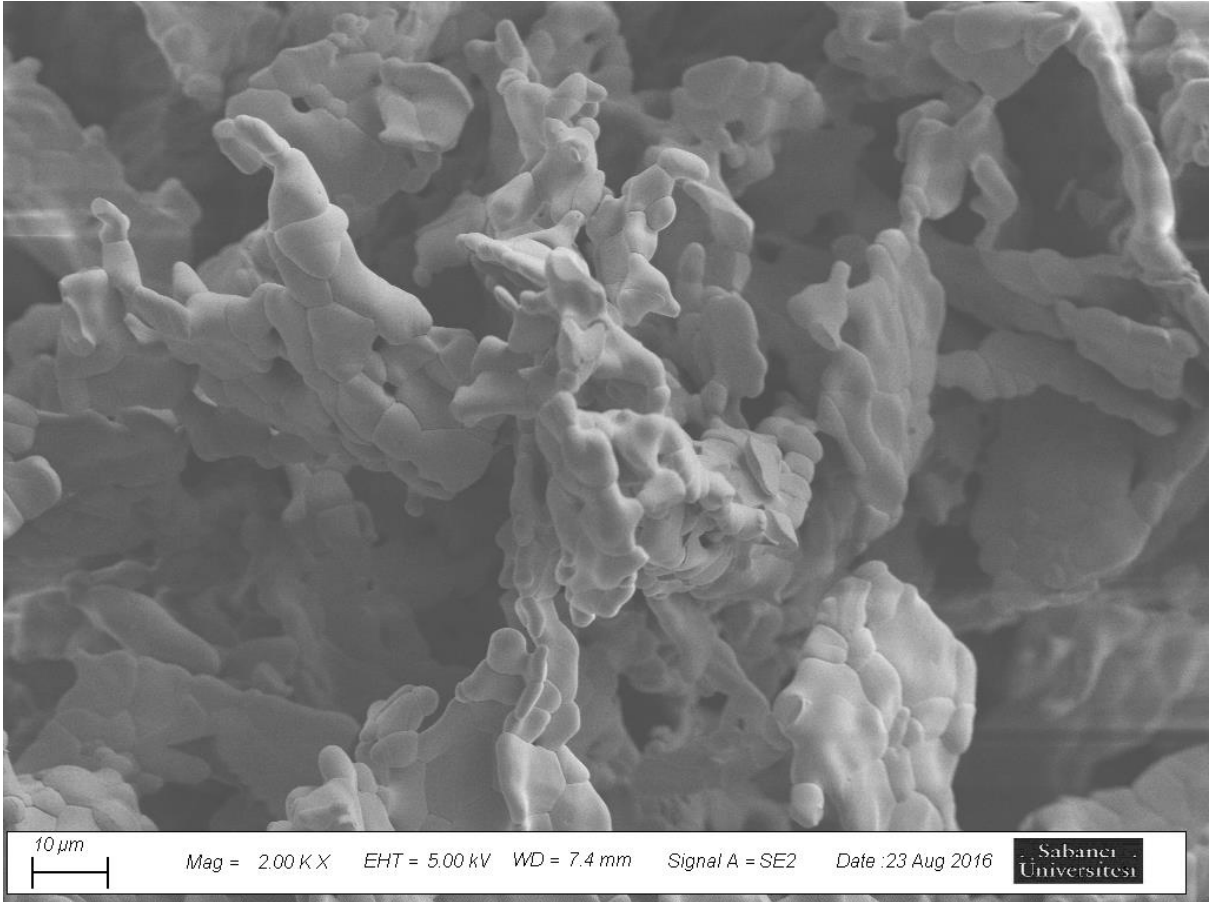
Tez kapsamındaki önceliğimiz Li ve Co katkıli ZnO elektolit yapılarındaki iyonik taşınım mekanizmasının anlaşılması ve yakıt pillerine uygunluklarının belirlenmesidir. Bu nedenle içerisinde safsızlık atomları ve/veya bileşikleri olmayan tozlar pelet haline getirildi.

İstenilen yoğunlukta pelet eldesi için yapılan iyileştirme çalışmalarında öncelikle saf ZnO tozları kullanıldı. Saf ZnO tozlarında elde edilen olumlu sonuçlarda en az %95 yoğunlukta belirlenen parametreler daha sonra Li ve Co katkıli ZnO tozlarda da uygulandı.

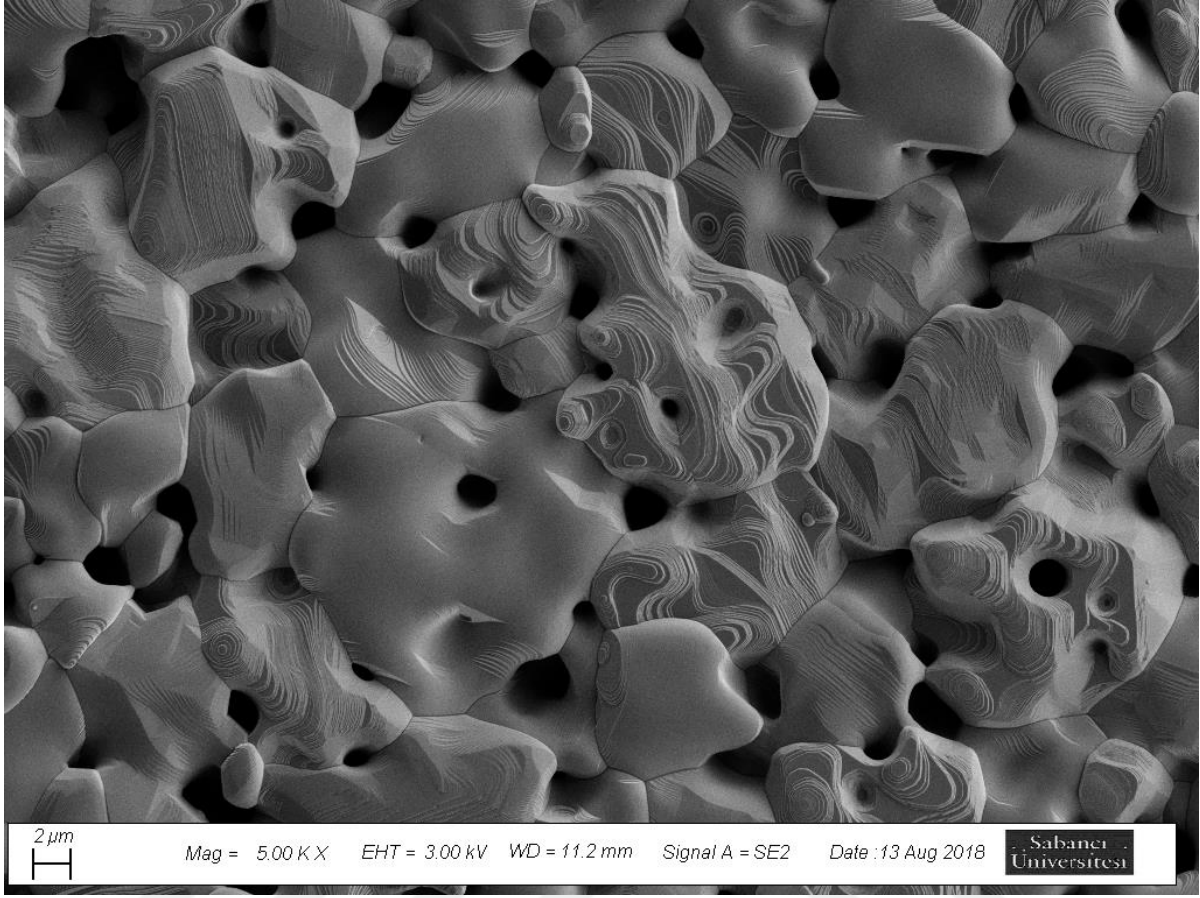
Sentezlenen tüm örnekler 10mm çapında ve ~1mm kalınlığında peletler haline getirildi. Pelet üretiminde ısıl işlem sıcaklığı ve basınç değerleri değiştirilen iki parametredir. Değiştirilen bu parametreler sayesinde peletlerin daha yoğun ve homojen yüzey tanecik yapısında olması beklenmektedir. . Preslenen peletlerin gözenekli yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri (Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de gösterildi) ile belirlendi. Öncelikle 5 Ton

ağırlık altında preslenen peletler 1000 °C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutuldu. Şekil 4.20'den de görüldüğü gibi 5 ton ağırlık altında üretilen örneklerin yüzeyinde gözeneksiz yapı oluşmadı.

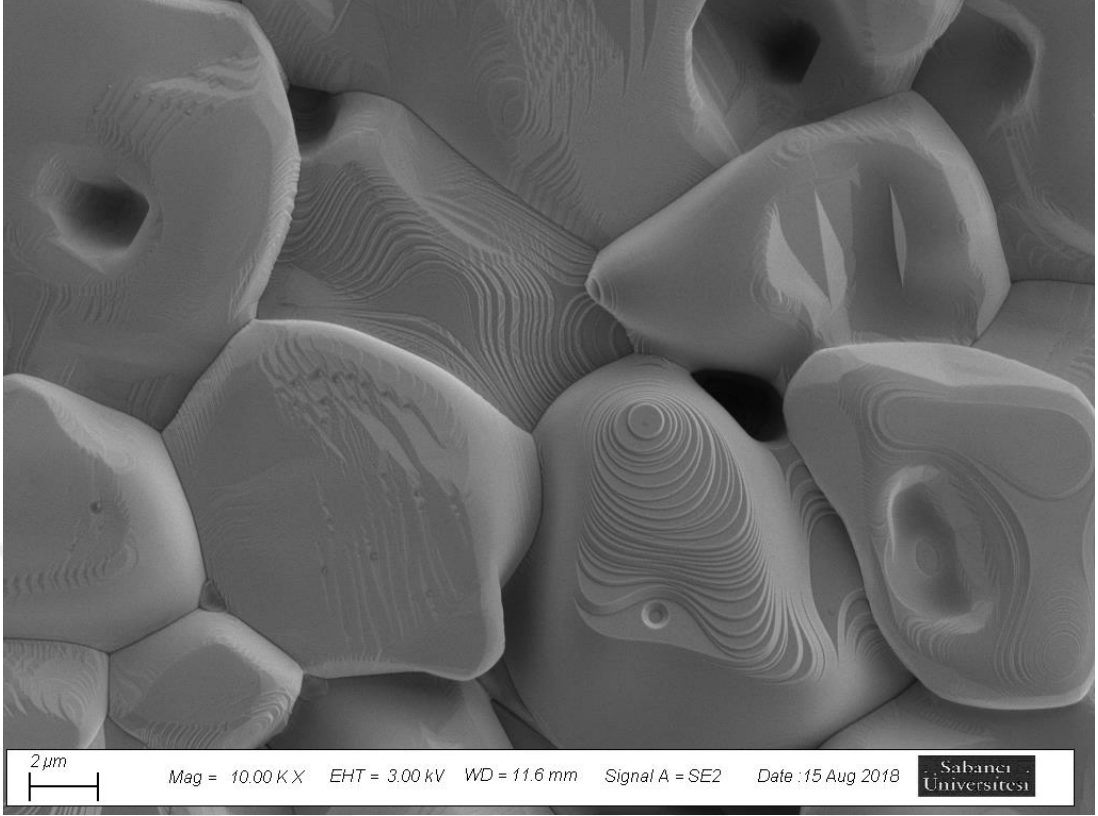
Daha sonraki örneklerde, ≥ 95 yüzey yoğunluğunda peletlerin üretimini sağlamak için ısıl işlem sıcaklığı 1200 °C sıcaklık değeri seçildi. 5, 7 ve 12 Tonluk ağırlıklar altında preslenen peletler 1200 °C sıcaklık değerinde 6 saat bekletildi (Şekil 4.21 ile Şekil 4.23 arasındaki resimler).



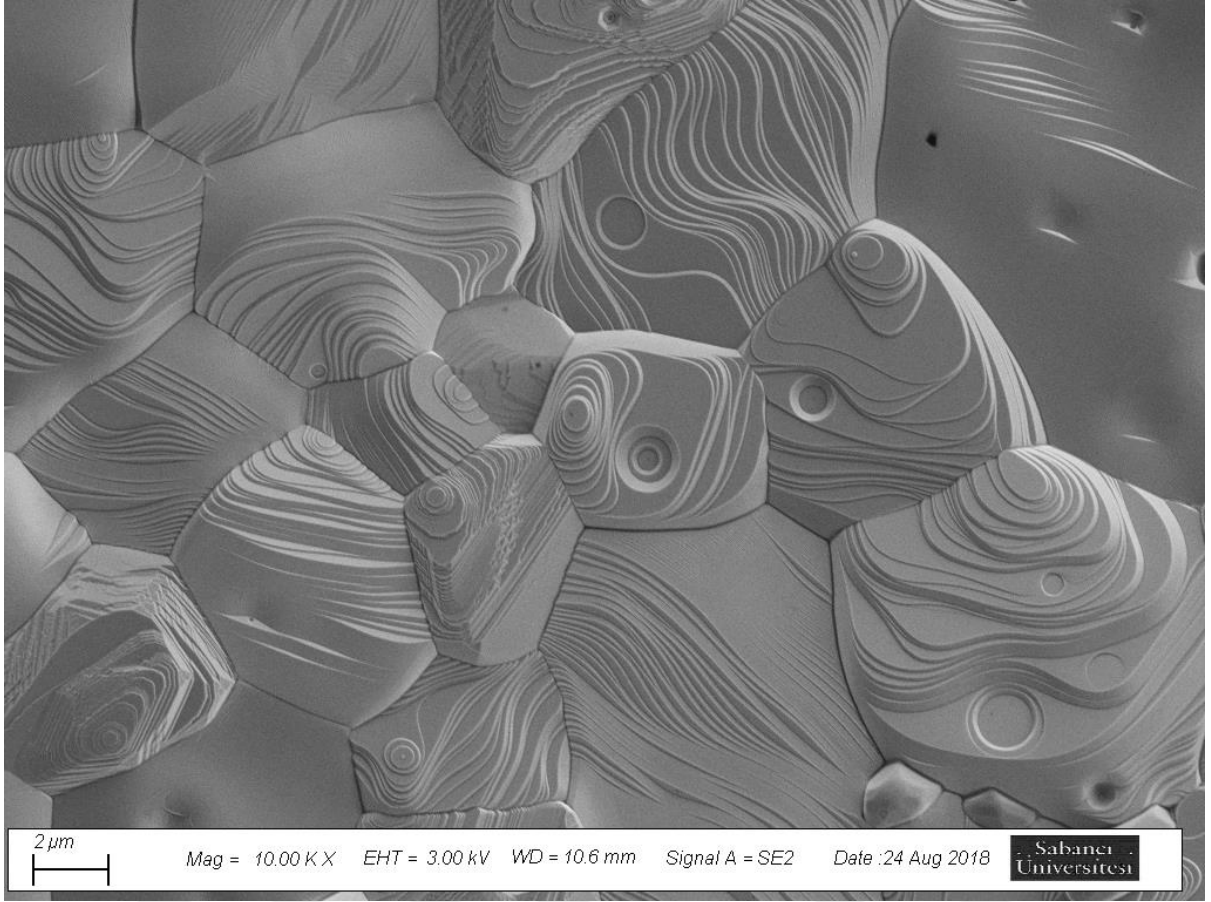
Şekil 4.20: 5 Ton ağırlık altında preslenerek ve 1000 °C sıcaklıkta ısıl işleme hazırlanan ZnO peletin SEM görüntüsü.



Şekil 4.21: 5 Ton ağırlık altında preslenen ve 1200 °C sıcaklık değerinde 6 saat bekletilen ZnO örneklerin SEM görüntüleri.

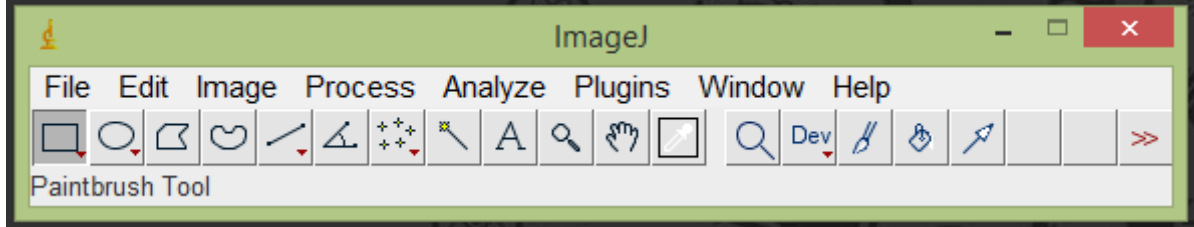


Şekil 4.22: 7 Ton ağırlık altında preslenen ve 1200°C sıcaklık değerinde 6 saat bekletilen ZnO örneklerin SEM görüntüleri.



Şekil 4.23: 12 Ton ağırlık altında preslenen ve 1200°C sıcaklık değerinde 6 saat bekletilen ZnO örneklerin SEM görüntüleri.

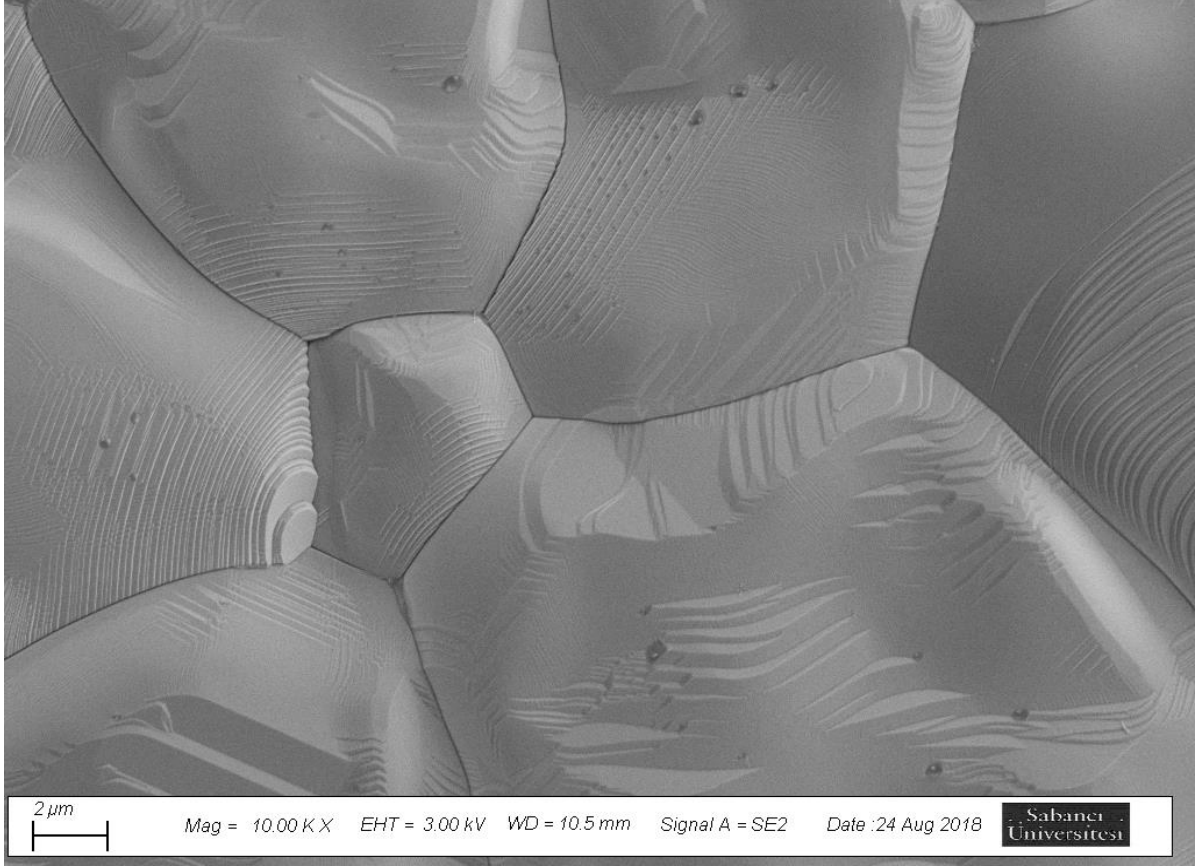
Şekil 4.21 ile 4.23 'de oluşan gözenekli yapılar, elektrolit yapılarda istenilmeyen bir oluşumdur. Tez kapsamında üretilecek elektrolit malzemelerin en az ~%95 yoğunlukta olması beklenmektedir. Elektrolit malzemelerin yüzey yoğunluklarını belirlemede "IMAGEJ" programı kullanıldı. IMAGEJ programının ön yüzü Şekil 4.24'de gösterildi.



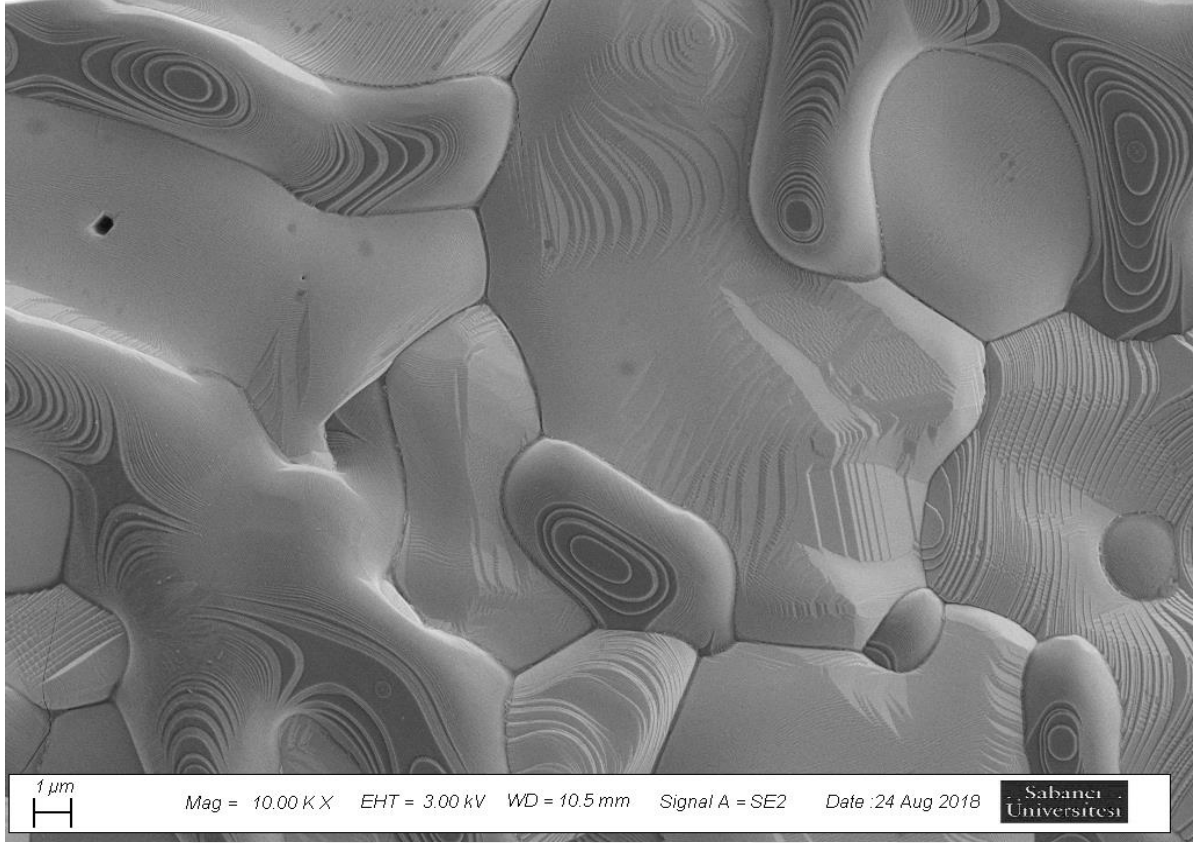
Şekil 4.24: ImageJ alt programının ön yüzü.

ImageJ alt programında SEM yüzey yoğunlukları belirlemek için önce incelenecek SEM resmi, File→Open üzerine sırası ile tıklanarak açılıyor. Daha sonra, resmin ölçeği programa giriliyor ve yüzey üzerinde analize başlanıyor.

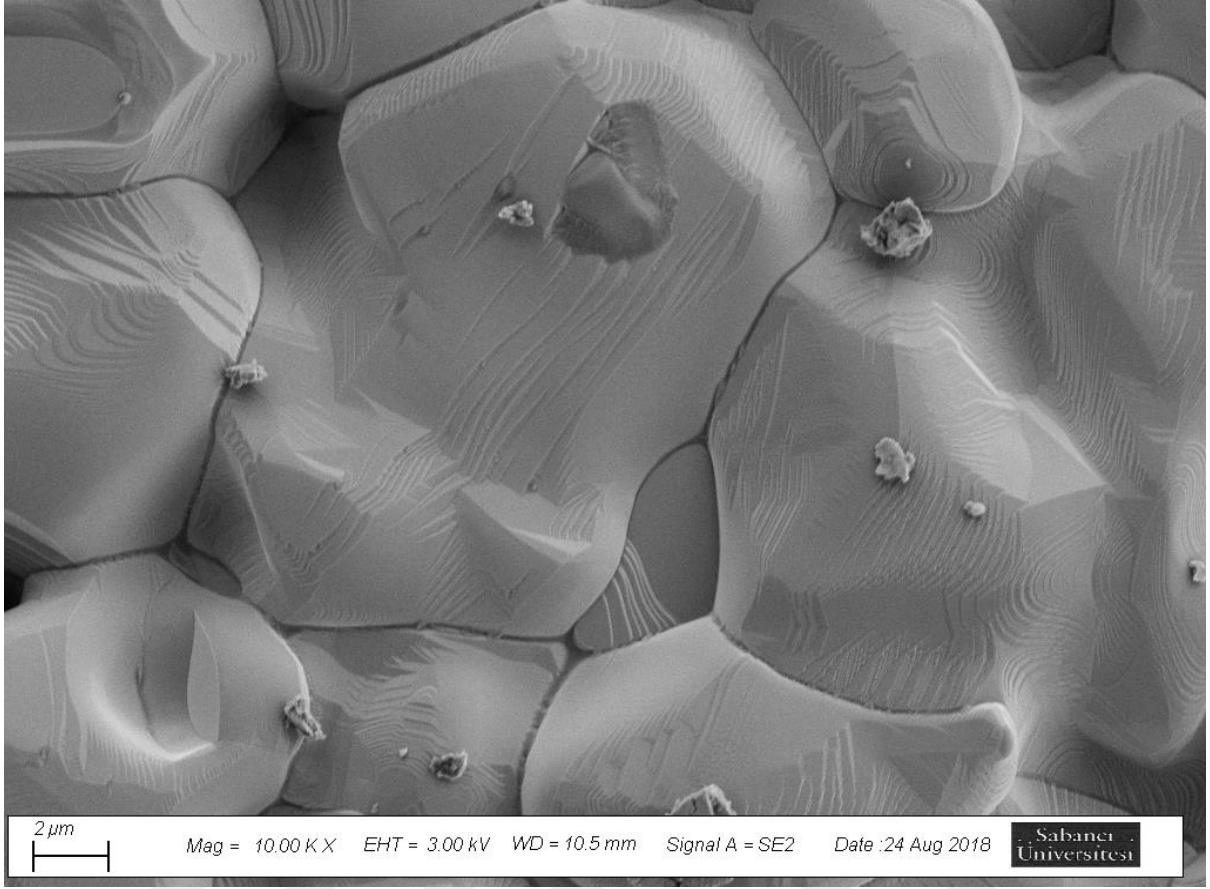
Elektrolit malzemelerin en az ~%95 yoğunlukta olabilmesi için presleme işlemleri 12 Ton ağırlık altında yapıldı. Her örnek ~0.3g ağırlığında, 10mm çapında ve ~1mm kalınlığında oluşturuldu. Şekillerden (Şekil 4.25- Şekil 4.27) gözlenildiği gibi tüm peletlerdeki yüzeyler \geq %95 yoğunluğunda oluşturuldu.



Şekil 4.25: %20 mol Li katkı ZnO peletlerinin yüzeyleri.



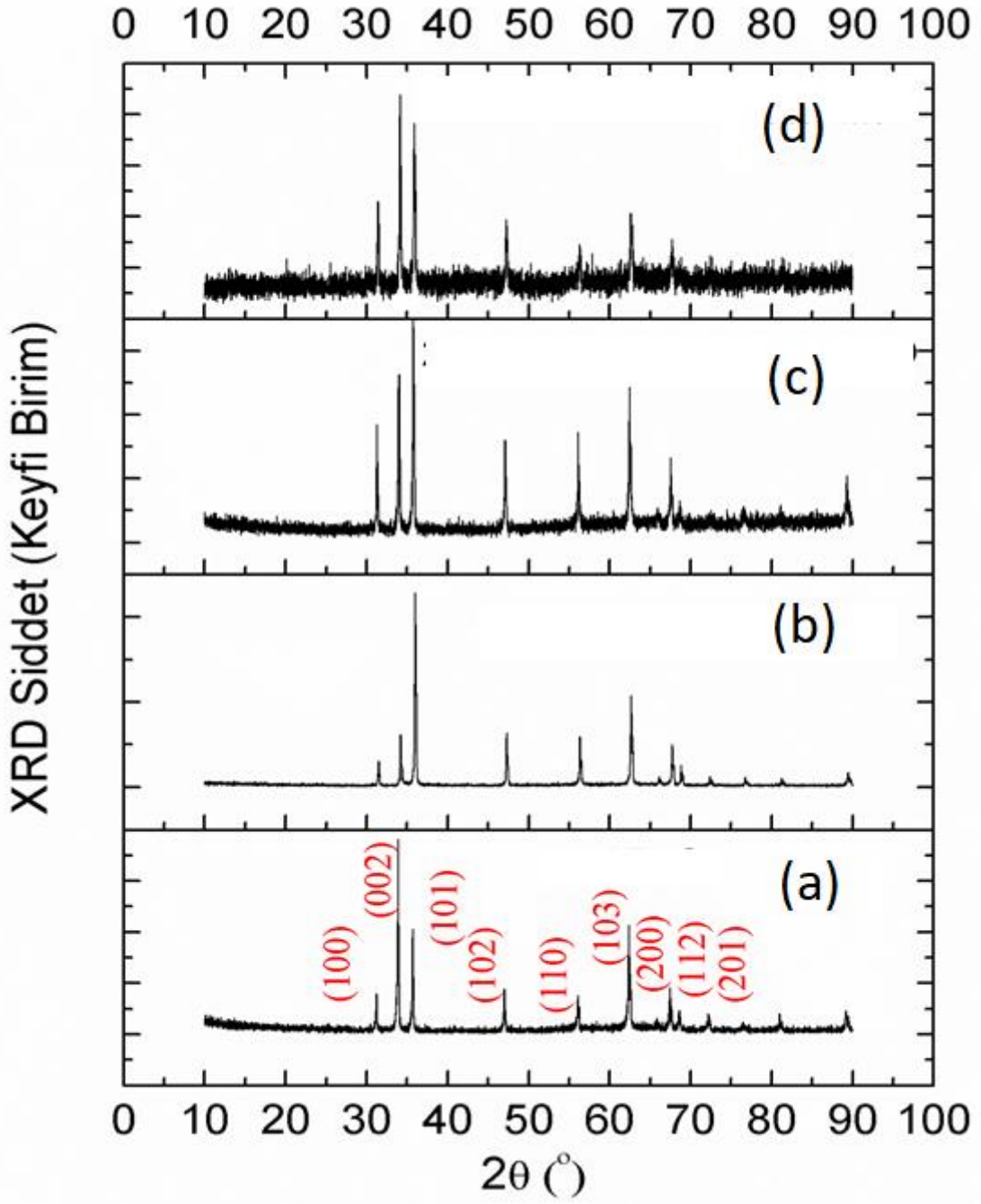
Şekil 4.26: %20 mol Li katkılı ($Zn_{0.75}Co_{0.05}O$) peletlerinin yüzeyleri.



Şekil 4.27: %20 mol Li katkılı ($Zn_{0.70}Co_{0.10}O$) peletlerinin yüzeyleri.

Yüzey morfolojisi belirlendikten sonra, tüm peletlerin XRD desenleri alındı. Tüm peletlerin XRD desenlerinin alınmasının nedeni ise 1200 °C ısıtış işlemlere bağlı kimyasal bileşikteki değişimin belirlenmesidir. Şekil 4.28 'de ZnO ve %20 mol Li katkılı ($Zn_{0.80-x},Co_xO$) ($x=0.05$ ve 0.10) peletlerin XRD desenleri görülmektedir. ZnO kristal örgüde herhangi bir değişim gerçekleşmemiştir, fakat ısıtış işlemler peletlerde tercihli yönelimin oluşturuldu. Tercihli yönelim, kırınım desenlerindeki pik şiddetlerindeki oranların değişimlerinden anlaşıldı. Isıtış işlemler, (101) düzleminde gelen pik şiddetlerinde belirgin artış gösterdi. Tercihli yönelim oluşumu, tanecikler arasında iyonik taşınım sırasındaki saçılma mekanizmalarında azalmaya neden olacağı için tez kapsamında olumlu bir sonuçtur.

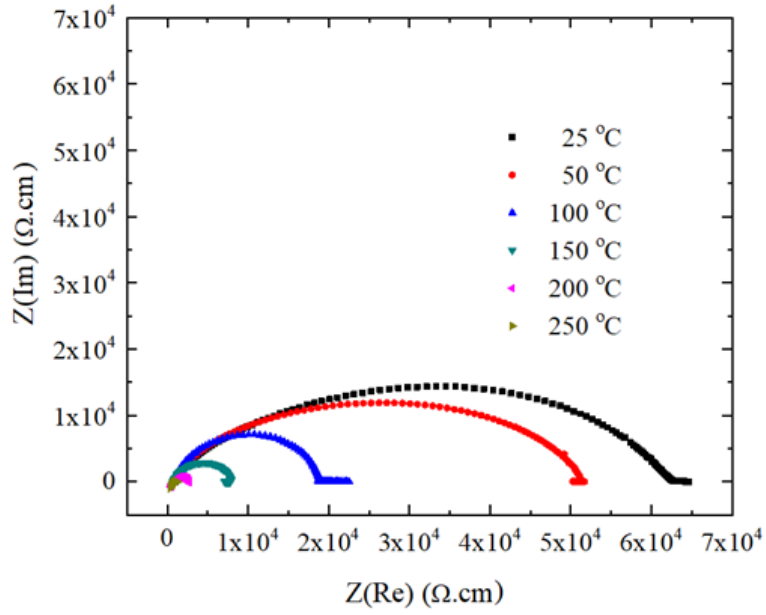
Tüm örneklerin istenilen kalitede pelet halinde oluşumu belirlendikten sonra peletlerin AC empedans ölçümleri yapıldı.



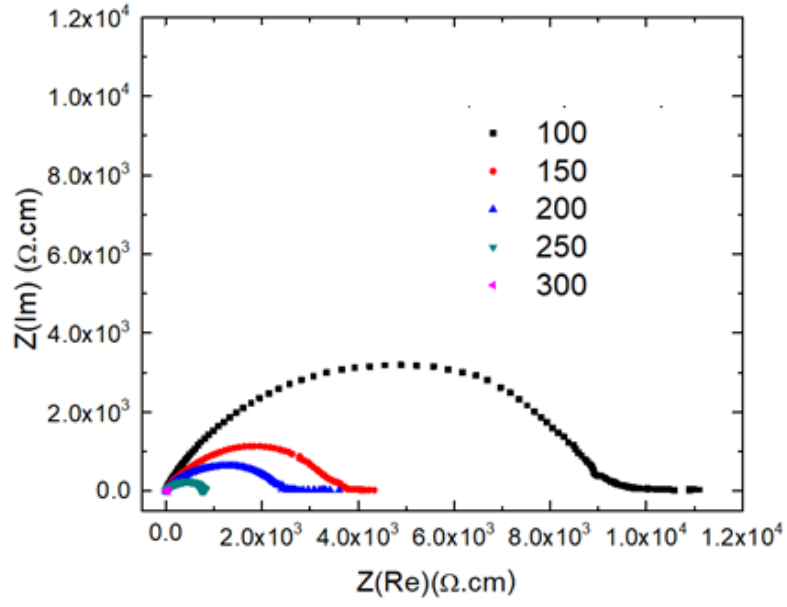
Şekil 4.38: (a) ZnO ve sırasıyla %20 Li katkılı (b), (c) ve (d) $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}$ ($x=0, 0.05$ ve 0.10) peletlerin XRD desenleri.

4.3. PELLETERİN AC ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

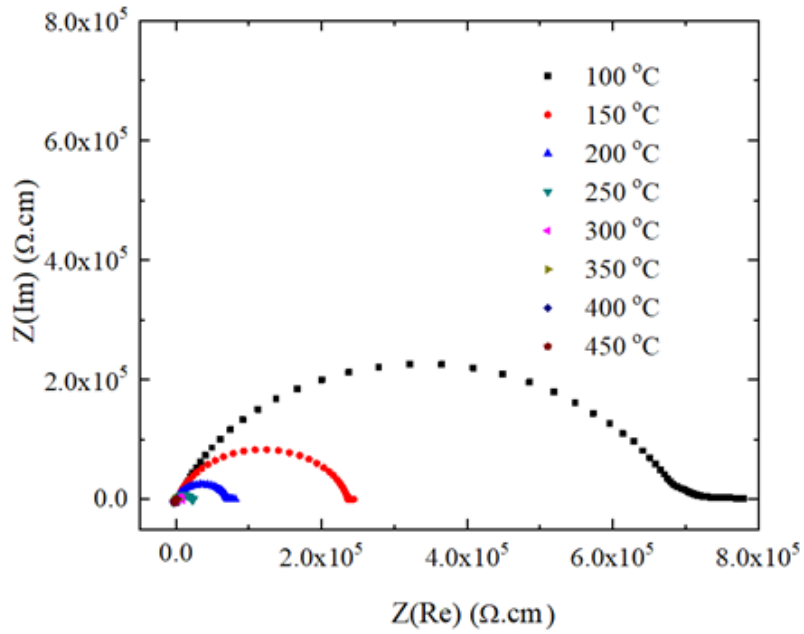
AC empedans ölçümlerle katkılı ZnO peletlerdeki iyonik taşınım mekanizması belirlendi. İyonik taşınım bağımlı iletkenlik, iyonik taşınım aktivasyon enerjisi ve iyonik taşınım gevşeme zamanı değerleri, ac empedans ölçümleri sonunda belirlenen büyüklüklerdir.



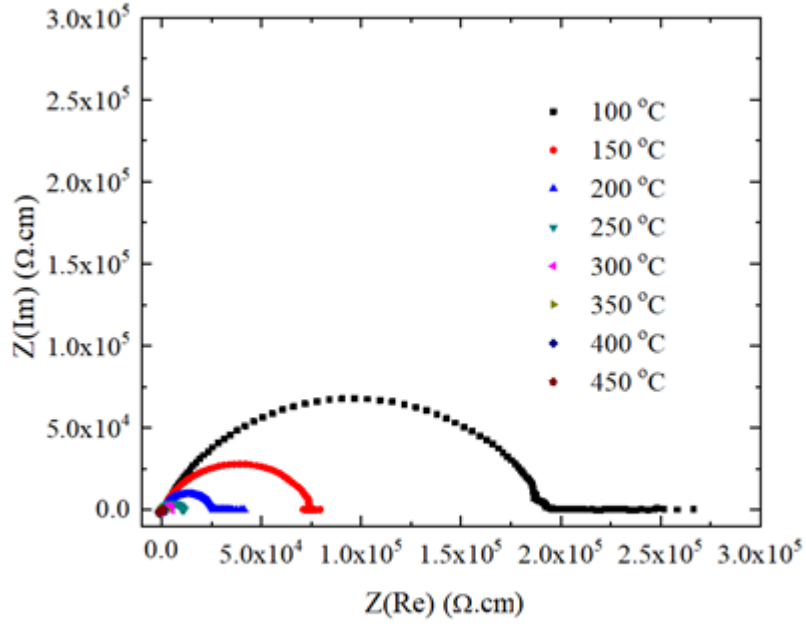
Şekil 4.29 : katkısız ZnO peletlerin ac empedans ölçümleri.



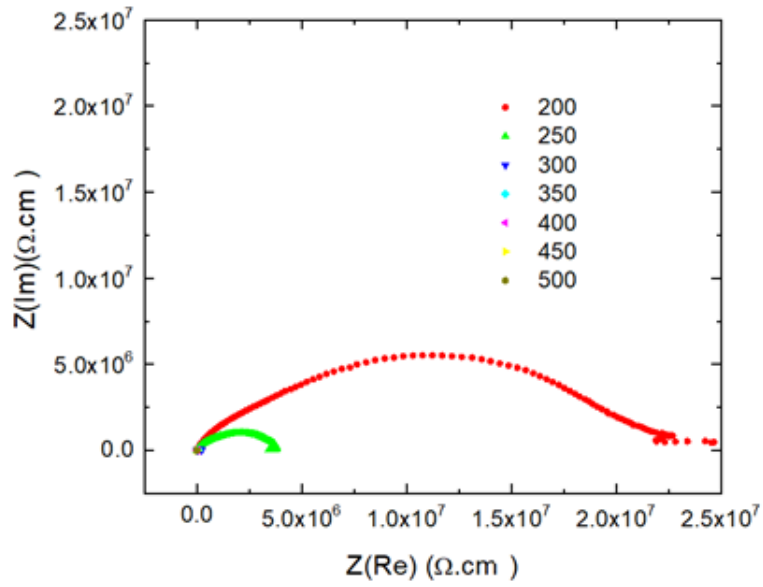
Şekil 4.30: %5 mol Li ZnO peletlerin ac empedans ölçümleri.



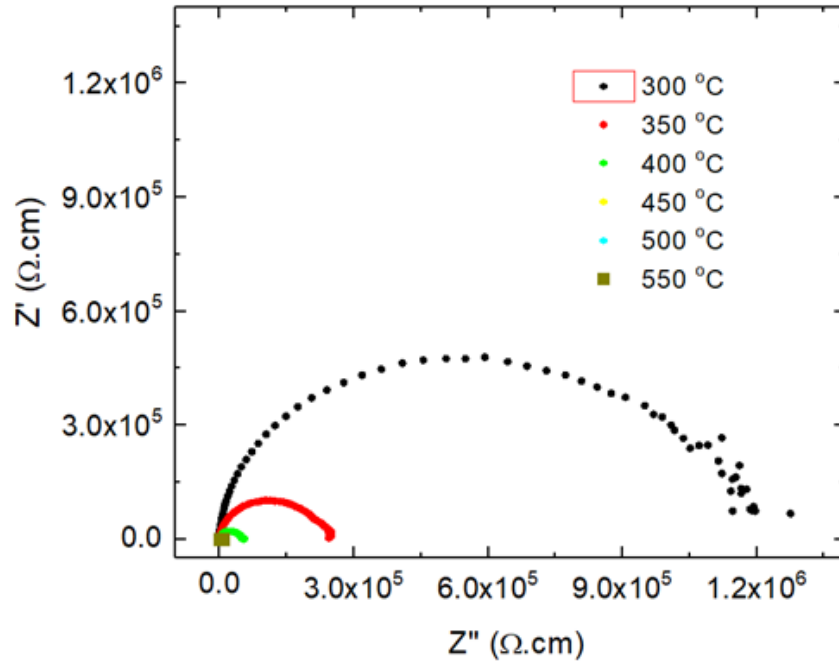
Şekil 4.31: %10 mol Li katkılı ZnO peletlerin ac empedans ölçümleri.



Şekil 4.32: %20 mol Li katkılı ZnO peletlerin ac empedans ölçümleri.



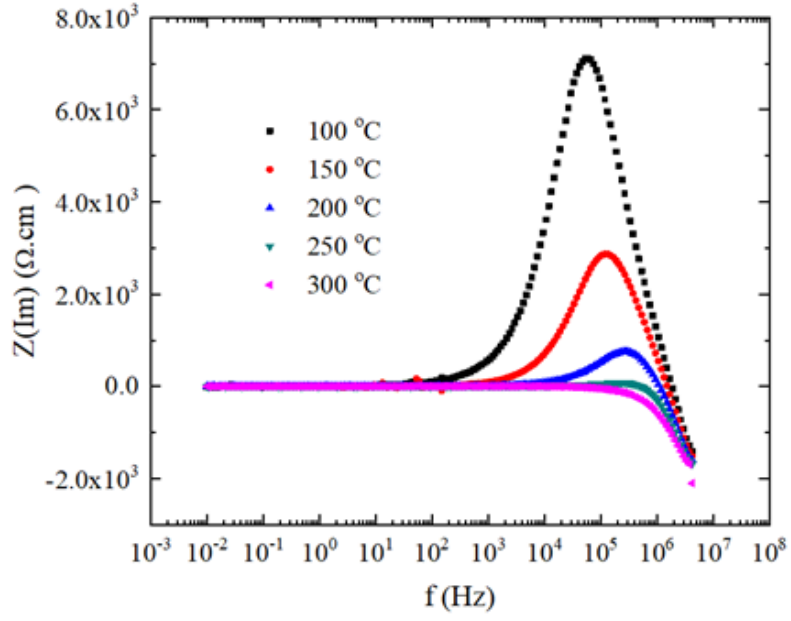
Şekil 4.33: %5 mol Li $(\text{Zn}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{O}$ peletlerin ac empedans ölçümleri.



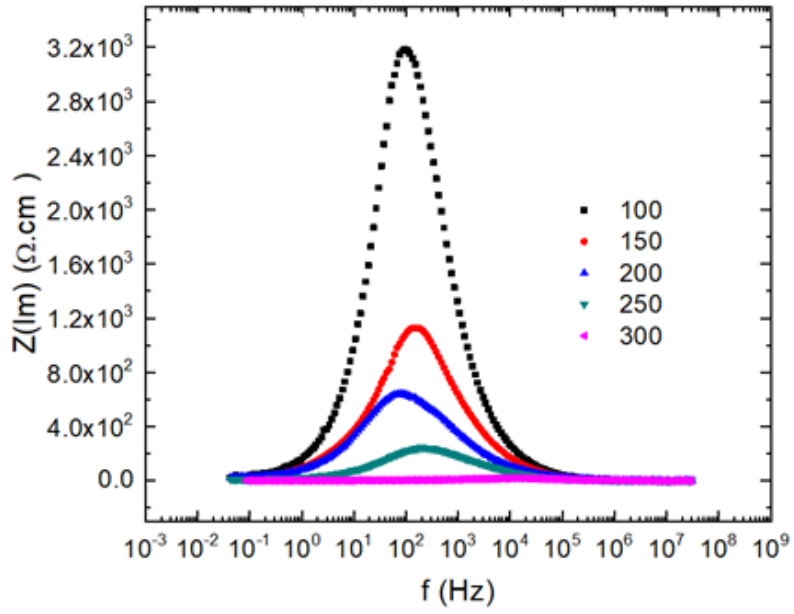
Şekil 4.44: %20 mol Li katkılı ($Zn_{0.90}Co_{0.10}O$)O peletlerin ac empedans ölçümleri.

Ac empedans ölçümlerinde standart oluşturabilmesi ve değişimlerin net anlaşılabilmesi için öncelikle ZnO peletler kullanıldı. ZnO peletlerin ölçümleri oda sıcaklığından 250 °C sıcaklığa kadar yapılabildi. 250 °C üstünde ZnO peletleri elektronik olarak iletken hale gelmesi nedeni ile Nyquist eğrileri vermedi. Elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.29'da verilmektedir. ZnO eğrileri belirlendikten sonra, Li (%5, %10 ve %20) katkılı ZnO örneklerinin de ac empedans analizlerine başlandı (Şekil 4.30 - Şekil 4.32). %5 mol Li katkılı ($Zn_{0.85}Co_{0.10}O$) ve %20 mol Li katkılı ($Zn_{0.70}Co_{0.10}O$) örneklerinin ac empedans analizleri Şekil 4.33 ve 4.34'de verildi.

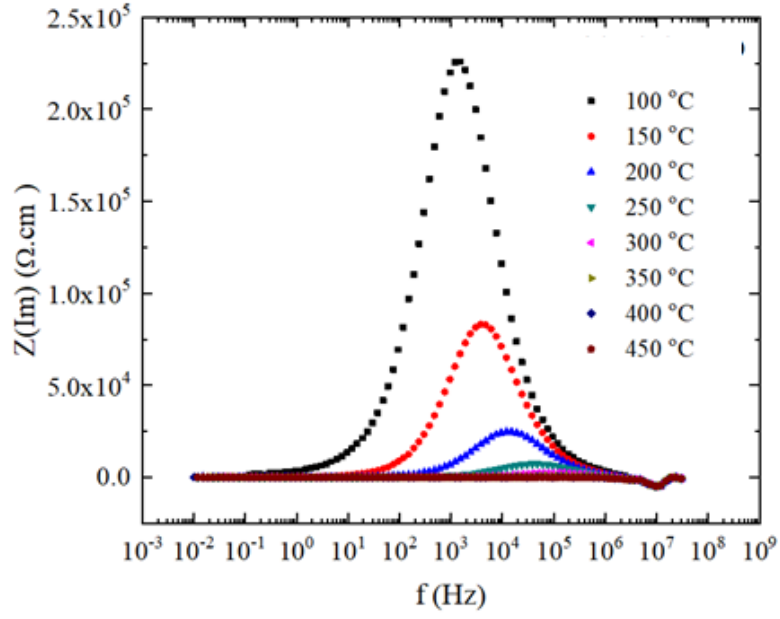
Şekil 4.35 ile Şekil 4.40 arasında ise frekans bağımlı kompleks empedansın imajiner değerleri tayin edildi. Frekans bağımlı kompleks empedans analizleri sayesinde iyonik gevşeme zamanının belirlenmesi hedeflendi.



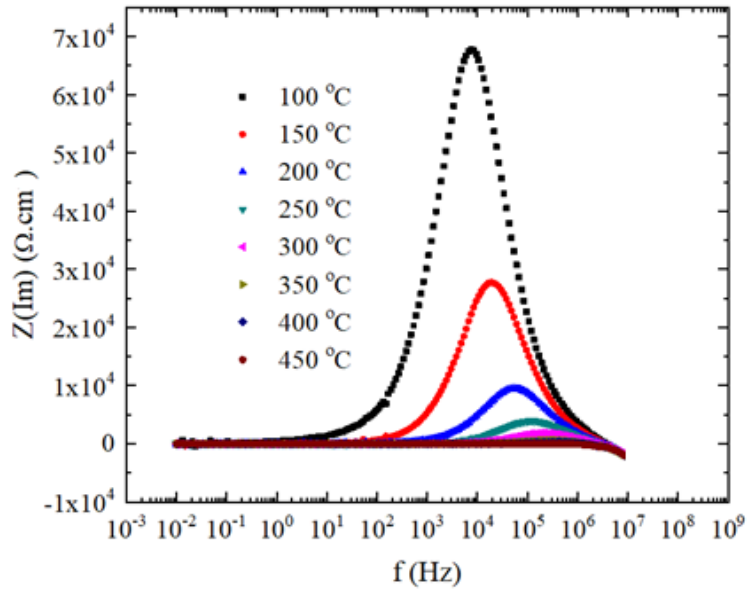
Şekil 4.35: Saf ZnO örneklerin gevşeme zamanlarındaki değişim.



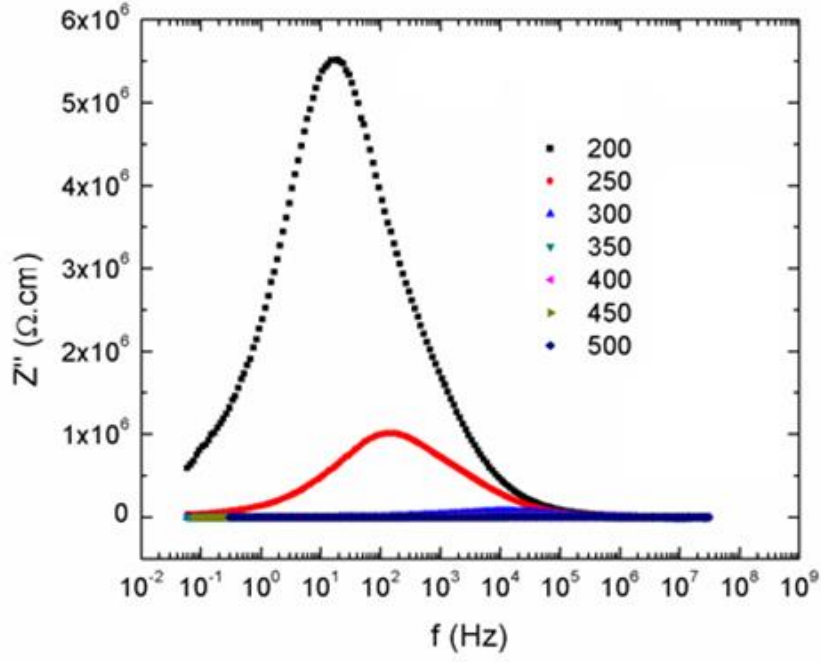
Şekil 4.56: %5 Li ZnO örneklerin gevşeme zamanlarındaki değişim.



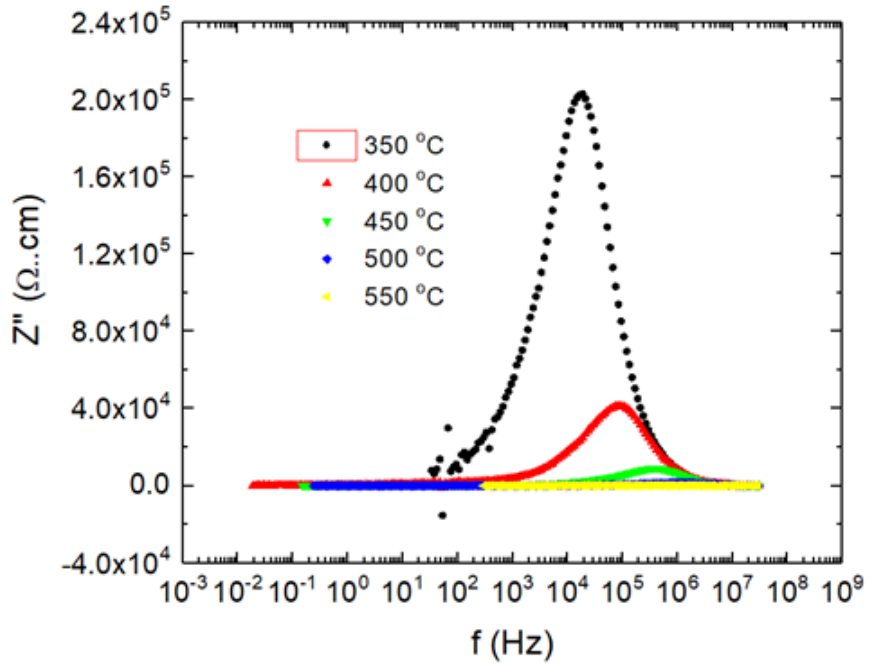
Şekil 4.37: %10 mol Li ZnO örneklerin gevşeme zamanlarındaki değişim.



Şekil 4.38: %20 mol Li katkılı ZnO örneklerin gevşeme zamanlarındaki değişim.



Şekil 4.39: %5 mol Li katkılı ($\text{Zn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$)O örneklerin gevşeme zamanlarındaki değişim.



Şekil 4.40: %20 Li katkılı ($\text{Zn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$)O örneklerin gevşeme zamanlarındaki değişim.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında öncelikle Li ve Co katkılı ZnO parçacıkları, kimyasal yöntemle sentezlendi. Öncelikle, metal tuzları çözücü içinde çözüldü ve sonra belirli bir sıcaklıkta tutulan çözelti içinde kimyasal tepkime meydana geldi. Çözücünden kurtulmak için daha sonra örnekler 130°C sıcaklıkta ısıtılma tabii tutuldu. Sentezlenen tüm örneklerin yapısal analizleri x ışını toz kırınım metresi ile yapıldı. Kırınım desenlerinden sadece ZnO kristal yapısı oluştuğu ve ikinci kristal yapıların oluşmadığı anlaşıldı. Li ve Co atomlarının ZnO örgüdeki konumları belirlendi. Kırınım desenleri, Reitveld analizlerle irdelendi. Reitveld arındırma sonuçları Çizelge 5.1 'de gösterildi. Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi ZnO örgüye Co ve Li atomlarının girmesi a örgü parametresini azaltmaktadır.

Çizelge 5.1: Reitveld analizleri ile elde edilen örgü parametreleri.

Örnek	Chi χ^2	R Factor	R Bragg	a(Å)	c(Å)
ZnO	1.38	5.050	4.756	3.247483	5.201643
%5 Li Katkılı ZnO	1.33	11.44	11.32	3.244798	5.197566
%10 Li Katkılı ZnO	1.49	12.53	15.83	3.243699	5.125784
%20 Li Katkılı ZnO	1.55	5.526	8.718	3.243967	5.197439
%5 Li Katkılı Zn _{0.90} Co _{0.05} O	1.16	5.318	5.118	3.250425	5.203497
%20 Li Katkılı Zn _{0.75} Co _{0.05} O	3.71	57.35	77.35	3.255303	5.182924
%05 Li Katkılı Zn _{0.85} Co _{0.10} O	1.68	14.03	14.85	3.250208	5.200697
%10 Li Katkılı Zn _{0.80} Co _{0.10} O	1.25	13.36	12.04	3.250061	5.199460

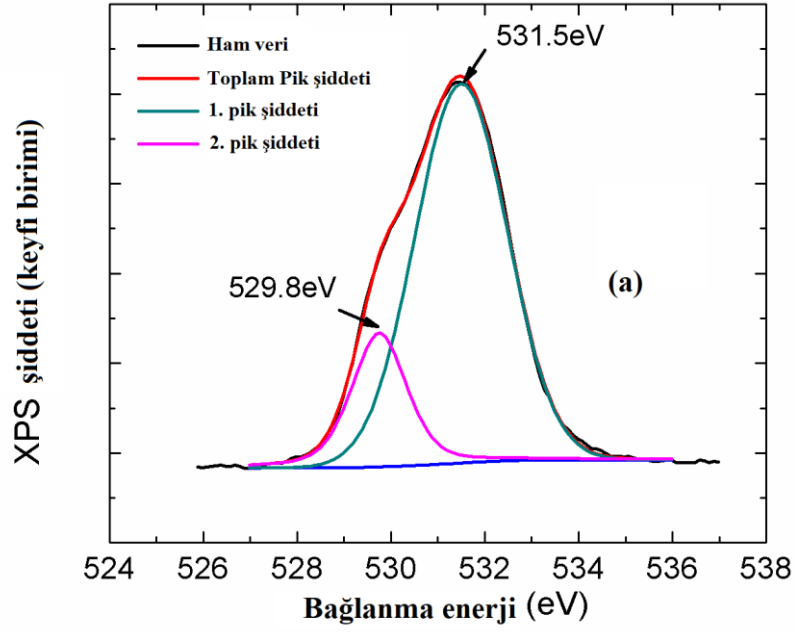
Reitveld Arındırma sonuçları Li atomlarının ZnO örgüye girdiğini göstermektedir. Li katkı atomlarının örgüdeki konumlarını belirlemek için %10 mol Li katkılı ZnO örneğinin XPS ölçümleri yapıldı. XPS ölçümlerinde Li _{1s} ve O _{1s} bağlanma enerjilerinin analizi yapıldı. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 ile gösterildi gibi her iki eğriye 2 tane pik fit edildi. Li _{1s} enerji seviyesindeki

ilk fit 55.7eV değerindedir. İlk fit, Zn yerine yerleşmiş ve O ile bağ yapmış olan bir Li^+ atomuna aittir [Awan SU, 2012][Lu JG, 2006]. İkinci fit ise 54.9eV bağlanma enerjisindedir ve Li-OH arasında ki bağı göstermektedir [Dupin JC, 2000].

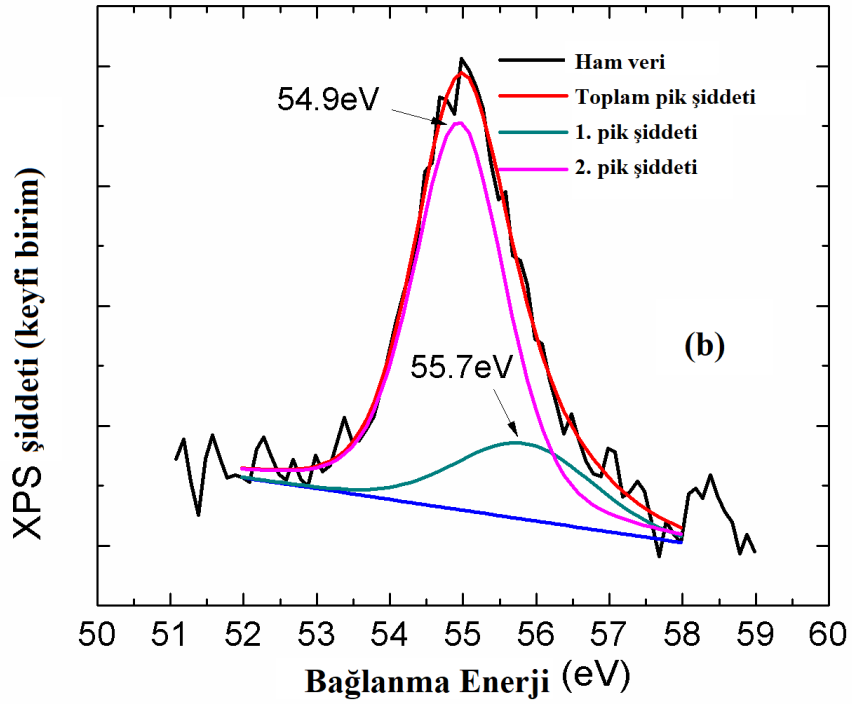
Li^+ iyonunun Zn^{2+} yerine yerleşimini belirlemek için O_{1s} enerji seviyesinin bağlanma enerjisi de incelendi. O_{1s} enerji seviyesinde iki tane pik fit edildi. İlk pik 529.8eV değerinde ve O^{2-} ile Zn^{2+} arasındaki bağı göstermektedir. Diğer fit ise 531.5eV değerindedir ve oksijenin düşük bağlanma durum O^{1-} iyonu ile Li^+ iyonu arasındaki bağı gösterir [Dupin JC, 2000].

Daha sonra sentezlenen katkılı ZnO tozları 12 ton ağırlık altında preslendi ve 1200 °C sıcaklıkta 6 saat bekletildi. Elde edilen peletlerin katı oksit yakıt pileine uygunluğu araştırıldı. İyonik taşınım mekanizmaları ac empedans spektrometresi ile belirlendi. Ölçümler sonunda katkı oranlarındaki artış, iyonik taşınım mekanizmasına belirgin etkileri olduğunu gösterdi. Mesela, dikkat çeken en önemli değişim ölçümlerin alındığı sıcaklık aralığıdır. ZnO örneklerde maksimum iyonik taşınım oluşum sıcaklığı 50 °C ile 250 °C iken, %20 Li katkılı ($\text{Zn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$)0 örneklerde 300°C ile 500 °C sıcaklığına kadar çıkmaktadır. İyonik taşınımın aktif olduğu sıcaklık aralıklarında değiştiği anlaşılmaktadır. Sıcaklık aralığında gözlenen değişim, ZnO örneklerin katı oksit yakıt pili olarak kullanılmalarında günlük teknolojik uyarlamalara izin verebileceğini göstermektedir.

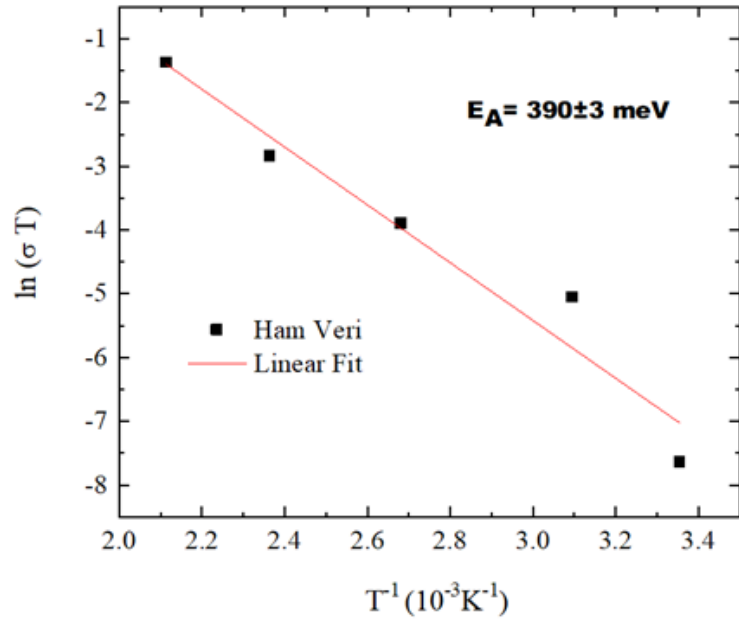
Li atomu katkılama bağımlı gözlenen en önemli farklılık ise iyonik aktivasyon enerjilerindeki artış olarak karşımıza çıkmaktadır. İyonik aktivasyon enerjisindeki artış, elektrolitlerin daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmelerine olanak sağlamaktadır (Şekil 5.1 – Şekil 5.3). %20 mol Li katkısı gevşeme zamanlarında azalmaya neden olmaktadır.



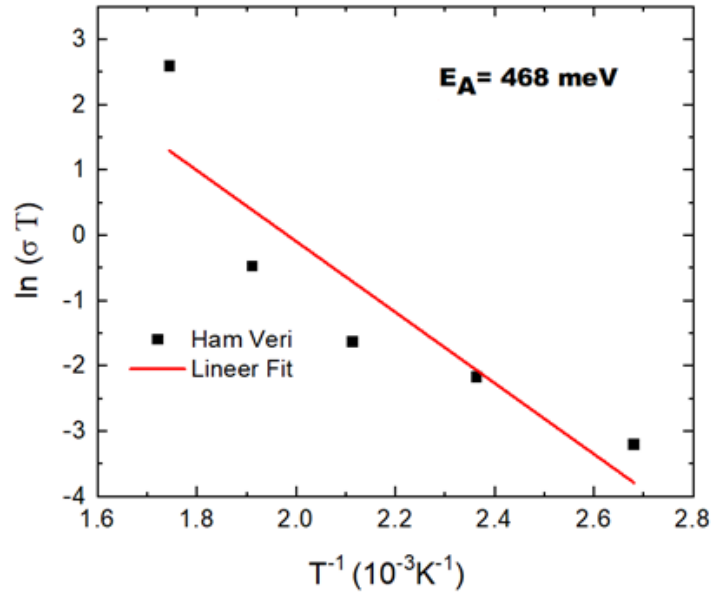
Şekil 5.1: %10 mol Li katkılı ZnO, örgüde O atomun bağlanma enerjisi



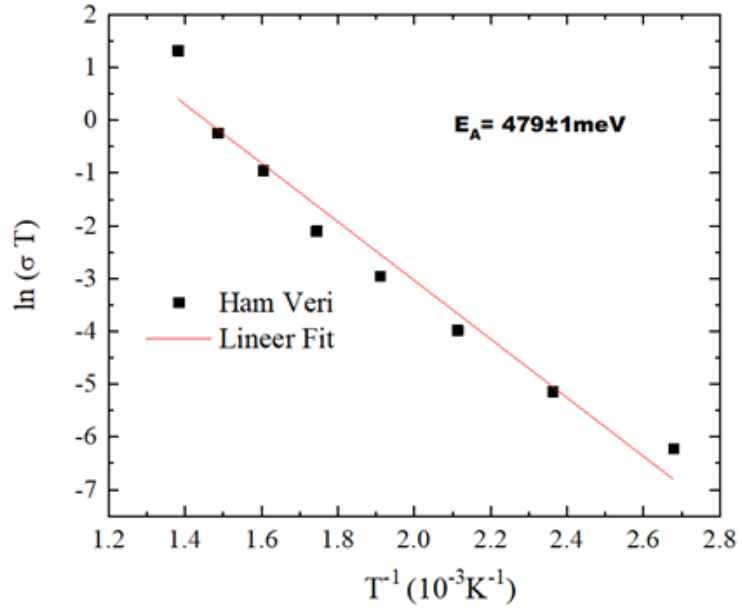
Şekil 5.2: %10 mol Li katkılı ZnO, örgüde Li atomun bağlanma enerjisi



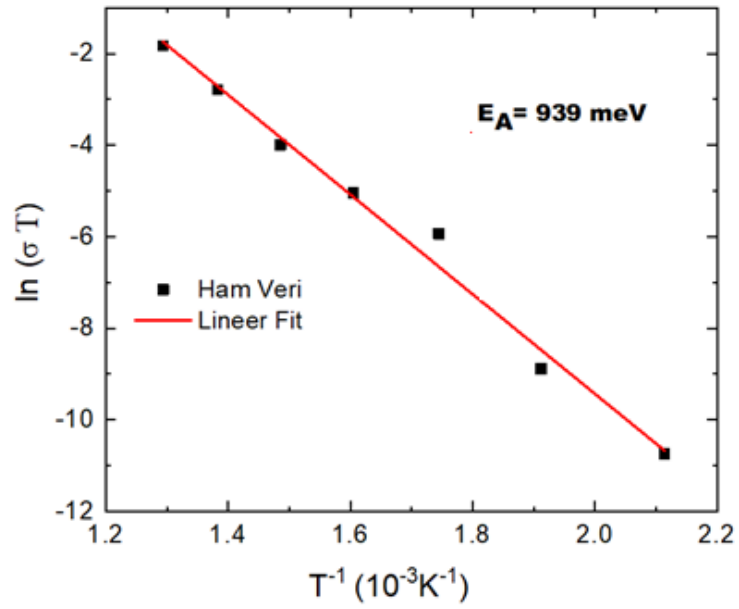
Şekil 5.3: Saf haldeki ZnO peletlerin aktivasyon enerji hesaplaması.



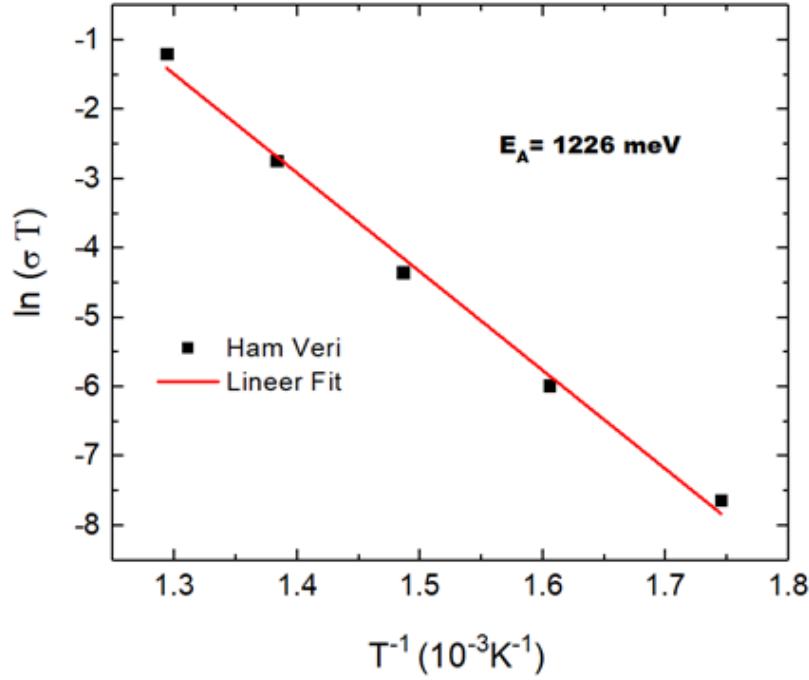
Şekil 5.4: %5 mol Li katkılı ZnO peletlerin aktivasyon enerji hesaplaması.



Şekil 5.5: %20 mol Li katkılı ZnO peletlerin aktivasyon enerji hesaplaması.



Şekil 5.6: %5 mol Li katkılı $(Zn_{0.90}Co_{0.10})O$ peletlerin aktivasyon enerji hesaplaması.



Şekil 5.7: %20 mol Li katkılı ($Zn_{0.90}Co_{0.10}$)O peletlerin aktivasyon enerji hesaplaması.

Çizelge 5.2 ve Şekil 5.3-5.7 arasındaki şekillerden de gözlenildiği gibi Li katkısı iyonik aktivasyon enerjisinin artırırken, aynı zamanda ZnO elektrolitlerin yakıt pilinde kullanımını daha uygun hale getirmektedir. Li katkısı ZnO elektrolitlerin kullanım sıcaklığını 100°C ile 300°C aralığına ve iyonik iletkenliği (%20 mol Li katkısı) 0.1 S/cm^{-1} değerine kadar yükseltmektedir. İyonik iletkenliğin gevşeme zamanı ise $0.14 \mu\text{s}$ (%20 mol Li katkılı ZnO ve 300°C) değerlerine kadar düşmektedir. Co katkısı ise ZnO elektrolitlerin çalışma sıcaklık aralığını 200°C ile 500°C aralığına çekmektedir. İletkenlik değeri ise 500°C sıcaklıkta, %20 mol Li katkılı ve %10 mol Co katkılı ZnO örneklerde iyonik iletkenlik $3.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$ değerine getirmektedir.

Tez kapsamında yapılan incelemelerde Li ve Co katkı oranına bağlı olarak ZnO elektrolitlerin iyonik taşınım performansı incelendi. Çizelge 5.2'den de görüldüğü gibi saf ZnO örnekler için elektronik iletkenliğin kötü ve iyonik iletkenliğin etkin olduğu çalışma sıcaklık aralığı oda sıcaklığından 250°C sıcaklığa kadardır. ZnO örneklere sadece Li katkılı yapıldığında iyonik iletimin uygun olduğu sıcaklık aralığı 350°C sıcaklığa kadar çıkmaktadır. Co katkısı ise iyonik çalışma aralığını 450°C değerine kadar çıkarabilmektedir, fakat iyonik iletkenliği düşürmektedir. Bununla birlikte yapılan tez çalışmasında, Li katkılı ZnO örneklerde iyonik

iletkenlik 0.1Scm^{-1} değerine kadar çıkabildiğini ve katı oksit yakıt pillerine uygun elektrolit olabileceği anlaşıldı.

Çizelge 5.2: Kompleks analiz sonuçları

<i>Bileşik</i>	Aktivasyon enerjisi- E_A (meV)	İyonik Gevşeme Zamanı	$\sigma \times 10^{-4}$ (S/cm ⁻¹)
<i>ZnO</i>	387	19 μ s (50°C) – 0.5 μ s (250°C)	5.4 (50°C) - 909 (250°C)
<i>%5 Li Katkılı ZnO</i>	468	1.56ms (100°C) – 0.14 μ s (300°C)	1.08 (100°C) - 232.6 (300°C)
<i>%20 Li Katkılı ZnO</i>	475	20 μ s (100°C) – 0.4 μ s (450°C)	1.2 (100°C) – 1000 (450°C)
<i>%5 Li ve %10 Co Katkılı ZnO</i>	939	9.5ms (200°C) – 0.9 μ s (500°C)	4.6 $\times 10^{-4}$ (200°C) – 2.1 (500°C)
<i>%20 Li ve %10 Co Katkılı ZnO</i>	1226	9.2 μ s (350°C) – 0.1 μ s (500°C)	0.04 (350°C) – 3.9 (500°C)

KAYNAKLAR

- A. Kirubakaran, S. J., (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2430-2440.
- Accardo, G. F., (2016). Influence of Lithium on the Sintering Behavior and Electrical Properties of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells,. *Energy Technol*, 409-416.
- Ansari, S. A., Nisar, A., Fatma, B., Khan, W., Naqvi, A.H., (2012), *Materials Science and Engineering B*, 177, 428– 435.
- Aslanbay, H., (2010). Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılmak Üzere K₂NiF₄ Yapısında Elektrot Madde Sentezleri Ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu. Isparta: T.C. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Awan, S. U., Hasanain, S. K., Jaffari, G. H., Mehmood Z., (2014), Carrier concentration dependence of ferroelectric transition in multiferroic Li doped and Li-Co co-doped ZnO nanoparticles, *Applied Physics Letters*, 104, 222906.
- Chunwen Sun, U. S., (2007). Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 247-260.
- Eduardo Caetano Camilo de Souza, R. M., (2010). Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors. *Materials Research*, 385-394.
- Fergus, J. W., (2006). Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* , 30-40.
- Grimes, P., (2000). *Historical pathways for fuel cells*. IEEE.
- Haile, Z. S., (2004). A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. *Nature*, 170-173.
- Heinzel, B. C., (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 345-352.
- Horita, H. Y., (2003). Cathods. S. C. Kendall içinde, *High temprature solid oxide fuel cells: Fundamentals, Design and Applicaitions* (s. 119-148). ElsevierAdvanced Technology.

- J.M. Andu' jar, F. S., (2009). Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2309-2322.
- Jacobson, A. J., (2010). Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chemistry of Materials*, 660-674.
- Kendal, K. K., (2016). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications*. Joe Hayton.
- Larminie, J. A., (2003). *Fuel Cell Systems Explained Second Edition*. Oxford.
- M. Cassidy, P. C., (2016). Anodes. K. K. Kendall içinde, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century Fundamentals, Design and Applications*. Joe Hayton.
- McEvoy, A., (2003). Augustin McEvoy. S. C. Kendall içinde, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cell: Fundamentals, Design and Applications* (s. 149-172). Subhash C Singhal and Kevin Kendall.
- Ortiz-Rivera, E. I., (2007). Understanding the History of Fuel Cells. *Conference on the History of Electric Power*. IEEE.
- S. Mekhilef, R. S., (2012). Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 981-989.
- Shahzad Hossaina, A., (2017). A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 750-764.
- Shawuti, S. C., (2014). Grain Size Dependent Comparison of ZnO and ZnGa₂O₄ Semiconductors by Impedance Spectrometry. *Electrochimica Acta*, 132-138.
- Shawuti, S. C., (2018). Influence of grain boundary interface on ionic conduction of (Zn_{1-x}Cox)O. *Composites Part B: Engineering*, 252-258.
- Singhal, S., (2000). Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 305-313.
- Sirelkhatim, A. M., (2015). Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism,. *Nano-Micro Letters*, 219-242.

- Smithsonian Institution.* (2018). Fuel cells: <https://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/orig1.htm> adresinden alındı
- T. Kawada, T. H., (2016). Cathodes. K. K. Kendal içinde, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century Fundamentals, Design and Applications* (s. 167-193). Joe Hayton.
- Tatsumi Ishihara, N. M., (2003). Electrolytes. S. C. Kendal içinde, *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applicaiton*. ElsevierAdvanced Technology.
- Thangadurai, V. W., (2006). Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research. *Ionics*, 81-93.
- The Smithsonian Institution.*, (2019). Smithsonian: <https://airandspace.si.edu/collection-objects/fuel-cell-apollo-4> adresinden alındı
- Ü. Özgür, Y. I.-J., (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*.
- U.S. Department of Energy.*, (2019). Energy.gov: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-animation-text-version> adresinden alındı
- Wang, Z. L., (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and application. *Jouranal of Physics: Condensed Matter*, 829-858.
- Yamamoto, O., (2000). Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochimica Acta* , 2423-2435.

EKLER

EK 1. X-Işın Toz Kırınım (XRD)

X-ışınları difraksiyonu (XRD), malzemeleri karakterize etmekte en çok kullanılan tekniklerden biridir. Doğal veya sentezlenmiş malzemelerin kimyasal yapısı ve kristalografisi hakkında numuneye zarar vermeden detaylı bilgi veren bir teknolojidir. X- ışınları madde ile etkileşerek elektronlar tarafından çeşitli yönlere saçılırlar. Saçılma merkezleri X-ışınları dalga boylarına göre karşılaştırılabilir mesafelere ayrılabiliriyorsa, belirli elektron merkezlerinden saçılan X-ışınları arasında etkileşim gerçekleşir. Bu saçılan merkezlerin düzenli bir şekilde dizilmesi ile bir maksimum ve minimum pik oluşur. Her kristal yapı, karakteristik bir atom diziliş yapısına sahiptir ve atomların bu dizilişi X-ışınlarını kırarak eşsiz bir desen oluşturur. X-ışınlarının kafes yüzeylerinden yansması Bragg kanununa göre Denklem 3.1'e göre hesaplanır.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n = 1,2,3,...) \quad (\text{EK 1.1})$$

Burada, λ X- ışınlarının dalgaboyunu, d kafes boşluğunu, θ kırılma açısının yarı değerini, n yansımanın mertebesini (herhangibir tam sayı olabilir) göstermektedir. λ değeri X- ışınları tübünün tipine göre belirlenmektedir; X ışınları deneylerinde kullanılan tipik 46 dalgaboyları 0,6 ve 1,9 Å aralığındadır. Düzlemler arası mesafeyi hesaplamak için Bragg eşitliği aşağıdaki şekli alır

$$1/d^2 = h^2+k^2+l^2 / a^2 \quad (\text{EK 1.2})$$

Burada d , düzlemler arası mesafeyi; h, k, l ise kristalografide düzlem indislerini; a ise kafes parametresini göstermektedir. Bir dedektör ile belli bir yansıma açısı aralığında taranması ile incelenen maddeye ait değişik yoğunlukta ve yükseklikte piklere sahip desen oluşur. Yüksek elektron yoğunluğuna sahip yüzeyler, düşük elektron yoğunluğuna sahip yüzeylere kıyasla gelen X- ışınlarını daha yüksek şiddetle yansıtırlar.

EK 2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ile katalizörlerin yüzeysel yapısını inceleyerek katalizör yüzeyindeki tane / partiküllerin boyutu ve dağılımı, yüzeyin kimyasal bileşimi ve faz geçişleri gibi özelliklerini inceleyerek bu özellikler hakkında bilgi edinmemizi sağlar. SEM tekniği, örnek üzerine elektron demeti göndererek oluşan demet ve örnek

etkileşimi sonunda geri saçılan elektronların görüntüye çevrilmesi olarak özetlenebilir. Taramalı elektron mikroskopta, katı örnek yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır.

EK 3. X-Işını fotoelektron spektrometresi (XPS)

XPS analizleri, malzemedeki element kompozisyonu, emperik formülünü, kimyasal durumlarını ve elementlerin elektronik durumlarını belirlemede yardımcı bir yüzey kimyasal analiz tekniğidir. XPS ile katı yüzeylerdeki birkaç nanometre kalınlığındaki filmlerin, Yüzeydeki atomik bileşimin % dağılımı, Yüzeydeki Atomik bileşimin stokiyometrik oranları, Yüzeyin atomik bileşimindeki değişim miktarı ve kaplama kalınlığı hakkında bilgi alınabilir.

XPS ile nitel analizde, Ölçülen bağlanma enerji değerleri ve kimyasal kayma değerleri kullanılır. Bu yöntem ile H ve He dışındaki tüm elementlerin nitel analizi yapılabilir. Örneğin gönderen x-ışınları birkaç 100nm derinliğe ulaşabilmesine rağmen, örnekten fırlatan elektronlar sadece 5-10 nm kadar yol alabildiklerinden, yüzeye sadece bir kaç nm kadar yakın olan tabakaların nitel analizi mümkün olmaktadır.

EK 4. AC Empedans Spektroskopisi

İmpedans "spektroskopisi" adı, impedansın tek bir frekanstan ziyade farklı frekansları tayin edebilme gerçeğinden türemiştir. Bu sayede bir impedans spektrumundan yüzeylerin, iyonik, dipolar gevşeme, yüksek enerjilerdeki atomik ve elektronik rezonans kutuplanma mekanizmalarına bağlı reel ve imajiner direnç değişimlerini, tabakaların veya membranların değişim ve difüzyon prosesleri ve karakterizasyonu hakkında bilgi sağlanır. Bu bilgilere ulaşmak için, impedans spektrumu genellikle eşdeğer devre kullanılarak analiz edilir. Genellikle direnç ve kapasitanstan oluşan bu devre incelenen sistemin farklı fizikokimyasal özelliklerini açıklar. Ayrıca sistem; elektrokinetik, difüzyon, partiyon gibi temel yasalardan türeyen transfer fonksiyonları temelinde de tanımlanabilir

Bir sistemin impedansı genellikle küçük bir genlikli potansiyel uygulanması ve akım cevabının belirlenmesiyle tayin edilir. Bu tanımdan yola çıkarak impedans; potansiyel-zaman fonksiyonunun $V(t)$ akım-zaman $I(t)$ fonksiyonuna bölümüdür. V_0 ve I_0 maksimum değere ulaştıklarında, f ; frekans, t ; zaman, ϕ potansiyel-zaman ve akım-zaman arasındaki faz kaymasıdır. Y ise kompleks iletkenlik veya admittanstır

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(2\pi ft)}{I_0 \sin(2\pi ft + \phi)} = \frac{1}{Y} \quad (\text{EK-4.1})$$

İmpedans kompleks bir değerdir; çünkü akım sadece genlik açısından farklılık göstermekle kalmaz, potansiyel-zaman fonksiyonuyla kıyaslandığında faz kayması da gösterir. Bu yüzden değer ya $|Z|$ ve faz kayması ϕ ya da reel Z_R ve imgesel Z_I olarak tanımlanabilir. İmpedans ölçümlerinin sonuçları iki şekilde gösterilebilir: Bode grafiği (log'nin fonksiyonu olarak $\log Z$ ve ϕ) veya Z_R ve Z_I 'nın olduğu Nyquist grafiği şeklinde.

Nyquist grafiğinden elde edilen bilgi ile iyonların aktivasyon enerjisi tayin edilebilir.

$$\sigma T = (\sigma_0) \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (\text{EK-4.2})$$

Aktivasyon enerjisini bağlı olarak bu iyonların yüksek frekanlarda gevşeme zamanlarda değişimi gözlemlemek ek-4.3 teki denklemden bilgi edinebilir.

$$2\pi f_{max} \tau_c = 1 \quad (\text{EK-4.3})$$

ÖZGEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Adı Soyadı Atta ur Rehman SHERWANI
 Doğum Yeri Pakistan
 Doğum Tarihi 10.02.1993
 Uyruğu T.C. Diğer: Pakistan
 Telefon +90 505 980 93 45
 E-Posta Adresi atturrehmansherwani@gmail.com
 Web Adresi

**Eğitim Bilgileri****Lisans**

Üniversite İstanbul Üniversitesi
 Fakülte Fen Fakültesi
 Bölümü Fizik Bölümü
 Mezuniyet Yılı 15.09.2017

Yüksek Lisans

Üniversite İstanbul Üniversitesi
 Enstitü Adı Fen Bilimleri Enstitüsü
 Anabilim Dalı Fizik
 Programı Katı Hal Fiziği

Makale ve Bildiriler