



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**YAKIT HÜCRESİ SİSTEMLERİ İÇİN KATI OKSİT  
ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI**

**Kimya Müh. Aydın MUTLU  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman  
Prof.Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK**

**Temmuz, 2007**

**İSTANBUL**



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**YAKIT HÜCRESİ SİSTEMLERİ İÇİN KATI OKSİT  
ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI**

**Kimya Müh. Aydın MUTLU  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman  
Prof.Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK**

**Temmuz, 2007**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 27/09/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

**Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK**  
(Danışman)

İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

**Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ**

İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

**Doç. Dr. İsmail AYDIN**

İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

**Doç. Dr. Gülten GÜRDAĞ**

İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

**Doç. Dr. İrfan KIZILCIKLI**

İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T-825/27122005 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Hayatın bir reaksiyonlar zinciri olmasından ve var olan toplam enerjinin bir denklemler silsilesi halinde sosyal hayatımızdan doğadaki en küçük organizmalara kadar hayatı şekillendirecek şekilde hareketinden yola çıkarak bir meslek olarak değil bir yaşam biçimi olarak gördüğüm mühendislik, yani matematiği fen bilimlerine uygulama sanatında bir adım daha yükselmeye hazırlanırken, yüksek lisans eğitimim boyunca bu onurlu yaşam biçimini daha fazla anlamamda katkısı büyük sayın danışmanım Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK'a teşekkürlerimi sunar, ülkemiz ve dünya için daha nice mühendislerin yetiştirilmesinde katkıda bulunmasını temenni ederim.

Yine geleceğin kimya mühendislerinde ve alın teriyle yapılan bilimsel çalışmalarda büyük izi bulunan ve gelecekte şüphesiz daha fazla bulunacak olan sayın hocalarım güzide bilim adamları Yard. Doç. Dr. Faruk ÖKSÜZÖMER ve Dr. Naci KOÇ'a yüksek lisans eğitimim boyunca verdikleri hayat boyu unutamayacağım desteklerinden dolayı minnettar olduğumu belirtmek isterim. Ayrıca yardıma ihtiyaç duyduğum zamanlarda malzeme bilimlerinde üstün bilgisiyle yardımını hiç esirgemeyen ve diğer zamanlarda manevi desteği hep üzerimde olan sayın hocam Doç. Dr. İsmail AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım. Yine her türlü desteğinden dolayı değerli patent vekili Yük. Müh. Erkan SEVİNÇ'e minnettar olduğumu belirtmek isterim.

Tez çalışmalarımın her aşamasında çok önemli yardımlarıyla hep yanımda olan ve yüksek lisansı sırasında bilgisi ve çalışkanlığı ile çok yol almış olduğu için hep gurur duyduğum değerli arkadaşım ve aynı zamanda hemşehrim Sibel VATANSEVER'e özel teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca ne zaman yardım için kapılarını çalsam bütün samimiyetleriyle desteklerini esirgemeyen iyilik perileri Ar. Gör. Tuba GÜRKAYNAK ve Ar. Gör. Gülşen ALBAYRAK'a, TGA analizi için gösterdiği yardımlardan dolayı Yard. Doç. Dr. Gülin POZAN'a, çalışmamın finansal desteğini sağlayan İstanbul Üniversitesi'ne, sinterleme işlemleri ve SEM analizi konusunda verdikleri destekten dolayı İ.T.Ü. öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN, Prof. Dr. Servet TİMUR ve Yard. Doç. Dr. Burak ÖZKAL'a, izostatik soğuk pres ve sinterleme işlemleri için verdiği destekten dolayı GYTE'de görev yapan Sn. Doç. Dr. Cihangir DURAN'a ve tez aşamasından önce aldığım teorik derslerde verdikleri değerli bilgiler ve emeklerden dolayı tüm hocalarıma ayrıca teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi tez çalışmalarım sırasında da destekleriyle hep yanımda olan hayatımın en değerli üçgeni annem, kız kardeşim ve nişanlıma verdiğim geçici rahatsızlıktan dolayı özür diler, sabır ve anlayışlarından dolayı ayrıca teşekkür ederim.

**Temmuz, 2007**

**Aydın MUTLU**

*Babamın değerli anısına adanmıştır...*

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	i
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
TABLO LİSTESİ .....	viii
ÖZET .....	ix
SUMMARY .....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. YAKIT HÜCRELERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. ALKALİ YAKIT HÜCRESİ (AFC).....	6
2.2. PROTON DEĞİŞİM MEMBRANI YAKIT HÜCRESİ (PEM).....	8
2.3. FOSFORİK ASİT YAKIT HÜCRESİ (PAFC).....	10
2.4. ERİMİŞ KARBONAT YAKIT HÜCRESİ (MCFC).....	11
2.5. METAL HİDRÜR YAKIT HÜCRESİ (MHFC).....	13
2.6. ELEKTRO GALVANİK YAKIT HÜCRESİ (EGFC).....	14
2.7. MİKROBİYEL YAKIT HÜCRESİ (MFC).....	14
2.8. DOĞRUDAN BORHİDRÜR YAKIT HÜCRESİ (DBFC) .....	15
2.9. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ (DMFC).....	16
2.10. DOĞRUDAN ETANOL YAKIT HÜCRESİ (DEFC) .....	17
2.11. DOĞRUDAN FORMİK ASİT YAKIT HÜCRESİ (DFAFC) .....	18
2.12. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ (SOFC) .....	19
3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ (SOFC) BİLEŞENLERİ.....	22
3.1. SOFC'LER İÇİN KATOT MALZEMELER.....	22
3.2. SOFC'LER İÇİN ANOT MALZEMELER.....	23

3.3. SOFC'LER İÇİN ARA BAĞLANTI MALZEMELERİ.....	24
3.4. SOFC'LER İÇİN ELEKTROLİT MALZEMELER.....	25
<b>4. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN ELEKTROLİT ÇEŞİTLERİ .....</b>	<b>27</b>
4.1. FLORİT YAPILI ELEKTROLİTLER.....	27
4.2. PEROVSKİT YAPILI ELEKTROLİTLER .....	29
<b>5. LANTAN GALLATIN AVANTAJLARI .....</b>	<b>32</b>
5.1. İDEAL ÇALIŞMA SICAKLIKLARINDA DAHA FAZLA İYON İLETKENLİĞİ.....	32
5.2. OKSİJEN KISMİ BASINCINA BAĞLI KALMAYAN İYON İLETKENLİĞİ.....	33
5.3. İYONİK İLETKENLİK BAKIMINDAN UZUN SÜRELİ KARARLILIK	34
<b>6. LANTAN GALLAT HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ .....</b>	<b>36</b>
6.1. KATI FAZ REAKSİYON YÖNTEMİ.....	36
6.2. SOL-GEL YÖNTEMİ .....	37
6.3. GLİSİN NİTRAT YÖNTEMİ.....	37
6.4. BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ .....	38
6.5. MİKROEMÜLSİYON YÖNTEMİ.....	39
6.6. PECHİNİ YÖNTEMİ .....	40
<b>7. YÖNTEM VE DENEY .....</b>	<b>43</b>
7.1. PECHİNİ YÖNTEMİNİN DENEYSEL UYGULAMASI .....	43
7.2. KULLANILAN LABORATUVAR KİMYASALLARI .....	46
7.3. TOZ NUMUNELERİN HAZIRLANMASI.....	47
7.3.1. Saf LaGaO <sub>3</sub> (LG) Hazırlanması .....	47
7.3.2. La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Ga <sub>0,8</sub> Mg <sub>0,2</sub> O <sub>2,8</sub> (LSGM) Hazırlanması.....	48
7.4. KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ VE CİHAZLARI.....	49
7.4.1. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi.....	49
7.4.2. Sıcaklığa Bağlı Ağırlık Analizi (TGA) .....	49
7.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	49
7.4.4. İletkenlik Ölçümü İçin Empedans Analizi.....	49



<b>8. BULGULAR .....</b>	<b>51</b>
<b>8.1. XRD ANALIZI SONUÇLARI.....</b>	<b>51</b>
<b>8.1.1. Kristal Boyutlarının Hesaplanması.....</b>	<b>52</b>
<b>8.2. TGA ANALIZI SONUÇLARI.....</b>	<b>53</b>
<b>8.3. SEM ANALIZI SONUÇLARI.....</b>	<b>54</b>
<b>8.4. EMPEDANS ANALIZI SONUÇLARI .....</b>	<b>56</b>
<b>8.4.1. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması .....</b>	<b>59</b>
<b>9. TARTIŞMA SONUÇ .....</b>	<b>60</b>
<b>9.1. XRD ANALİZ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRMESİ .....</b>	<b>60</b>
<b>9.2. TGA ANALİZ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRMESİ .....</b>	<b>61</b>
<b>9.3. SEM ANALİZ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRMESİ .....</b>	<b>61</b>
<b>9.4. EMPEDANS ANALİZ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRMESİ .....</b>	<b>63</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>65</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>69</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Grove tarafından geliştirilen ilk yakıt hücresi.....	4
Şekil 2.2	: Baur ve Preis tarafından 1937’de yapılan Katı Elektrolit Yakıt Hücresi .....	6
Şekil 2.3	: PEM yakıt hücresinin şematik görünüşü.....	8
Şekil 2.4	: PAFC çalışma prensibi.....	10
Şekil 2.5	: MCFC çalışma prensibi.....	12
Şekil 2.6	: SOFC çalışma prensibi.....	20
Şekil 4.1	: Bazı oksitlerin sıcaklığa bağlı iyonik iletkenliği.....	27
Şekil 4.2	: LaGaO <sub>3</sub> perovskit yapısı .....	29
Şekil 4.3	: İki lantan ve bir galyum atomu arasında kalan oksijen geçiş bölgesi ..	30
Şekil 5.1	: LSGM’ye ait iletkenliğin değişik sıcaklıklarda oksijen kısmi basıncına bağlı değişimi .....	33
Şekil 5.2	: LSGM’ye ait iletkenliğin atmosfer ortamında ve 700 °C’de zamana bağlı kararlılığı .....	34
Şekil 6.1	: Pechini tarafından US 3,330,697 numaralı A.B.D. patentinde sunulan BaTiO <sub>3</sub> hazırlama yöntemine ait proses akış şeması.....	41
Şekil 7.1	: Pechini yöntemi ile hazırlanmış La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.83</sub> Mg <sub>0.17</sub> O <sub>2.815</sub> yapısının 1200, 1300, 1400, 1450 ve 1500 °C’deki sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle elde edilen X ışını kırınım desenleri .....	44
Şekil 7.2	: Pechini yöntemi ile hazırlanmış La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.83</sub> Mg <sub>0.17</sub> O <sub>2.815</sub> yapısının 1200, 1300, 1400, 1450 ve 1500 °C’deki sıcaklıklarda sinterlenmesiyle elde edilen toplam iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi .....	46
Şekil 7.3	: Pechini yöntemi ile saf LaGaO <sub>3</sub> hazırlanması ve karakterizasyonu.....	47
Şekil 7.4	: Pechini yöntemi ile saf La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>2.8</sub> hazırlanması ve karakterizasyonu.....	48
Şekil 8.1	: 1000, 1200 ve 1400 °C sıcaklık değerlerinde kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş LaGaO <sub>3</sub> malzemeye ait X ışını kırınım desenleri .....	51
Şekil 8.2	: 1000, 1200 ve 1400 °C sıcaklık değerlerinde kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş L <sub>0.8</sub> S <sub>0.2</sub> G <sub>0.8</sub> M <sub>0.2</sub> malzemeye ait X ışını kırınım desenleri.....	52
Şekil 8.3	: LS <sub>0.2</sub> GM <sub>0.2</sub> yapısına ait TGA analizi .....	53
Şekil 8.4	: 1400°C’de kalsine edilmiş LaGaO <sub>3</sub> yapısına ait değişik büyütmelede Elektron Mikroskopu görüntüleri .....	54
Şekil 8.5	: 1400°C’de kalsine edilmiş La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> G <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>2.8</sub> yapısına ait değişik büyütmelede Elektron Mikroskopu görüntüleri .....	55
Şekil 8.6	: 1500°C’de sinterlenen L <sub>0.8</sub> S <sub>0.2</sub> G <sub>0.8</sub> M <sub>0.2</sub> yapısının 200°C’de empedans analizi .....	56
Şekil 8.7	: 1500°C’de sinterlenen L <sub>0.8</sub> S <sub>0.2</sub> G <sub>0.8</sub> M <sub>0.2</sub> yapısının 300°C’de empedans analizi .....	56
Şekil 8.8	: 1500°C’de sinterlenen L <sub>0.8</sub> S <sub>0.2</sub> G <sub>0.8</sub> M <sub>0.2</sub> yapısının 400°C’de empedans analizi .....	57

<b>Şekil 8.9</b>	: 1500°C’de sinterlenen $L_{0.8}S_{0.2}G_{0.8}M_{0.2}$ yapısının 450°C’de empedans analizi .....	<b>57</b>
<b>Şekil 8.10</b>	: 1500°C’de sinterlenen $L_{0.8}S_{0.2}G_{0.8}M_{0.2}$ yapısının 550°C’de empedans analizi .....	<b>58</b>
<b>Şekil 8.11</b>	: 1500°C’de sinterlenen $L_{0.8}S_{0.2}G_{0.8}M_{0.2}$ yapısının 200-550°C sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi .....	<b>58</b>
<b>Şekil 9.1</b>	: a) Literatürde [26] katı faz reaksiyon yöntemi ile hazırlanan LSG yapısı SEM görüntüsü; b) Mevcut çalışmada Pechini yöntemi ile hazırlanan LSGM yapısı SEM görüntüsü .....	<b>62</b>
<b>Şekil 9.2</b>	: a) Literatürde [39] katı faz reaksiyon yöntemi ile hazırlanan LG yapısı SEM görüntüsü; b) Mevcut çalışmada Pechini yöntemi ile hazırlanan LG yapısı SEM görüntüsü .....	<b>63</b>

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 5.1</b>	: YSZ ve LSGM'nin 600 °C, 800 °C ve 1000 °C'deki iyonik iletkenlikleri.....	<b>32</b>
<b>Tablo 7.1</b>	: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	<b>46</b>
<b>Tablo 8.1</b>	: Pechini yöntemi ile hazırlanan ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen numunelere uygulanan analizler.....	<b>51</b>
<b>Tablo 8.2</b>	: XRD verilerinden Scherrer denklemi ile hesaplanan kristal boyutları..	<b>53</b>

## ÖZET

### YAKIT HÜCRESİ SİSTEMLERİ İÇİN KATI OKSİT ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI

Carnot döngüsüne bağlı olmaksızın temiz ve oldukça yüksek verimli enerji dönüşüm özelliklerinden dolayı son yıllarda artan şekilde popüler olan yakıt hücreleri, yeni enerji kaynakları ve enerji dönüşüm vasıtaları bulma ihtiyacından dolayı giderek daha fazla ilgi çekmektedir. %70'e varan yüksek verimlilik değerleriyle Katı Oksit Yakıt Hücreleri (SOFC), diğer yakıt hücreleri arasında üzerinde en çok yoğunlaşılacak katı faz tertibatlarıdır.

Bahsedilen tipte SOFC'ler için elektrolit malzemelerin hazırlanması, hali hazırda birçok bakımdan geliştirmeye ihtiyaç duyulan yakıt hücresi teknolojisine ait en önemli alanlardan birisidir. Elektrolit malzemeler, iyonik iletkenliği ve dolayısıyla yakıt hücrelerinin toplam verimini belirlediklerinden SOFC'ler için hayati bileşenlerdir. Fakat günümüze kadar sunulmuş olan elektrolit malzemeler oksijen iyon iletkenliği, kararlılık süresi, işletim sıcaklıkları ve mekanik mukavemet bakımından birçok dezavantaja sahiptir. Sahip olduğu perovskit yapısı ile yüksek iyonik iletkenlik, uzun süreli kararlılık ve nispeten düşük işletim sıcaklığına olanak sağlayan lantan gallat, geleceği en parlak elektrolit malzemelerden biri olarak dikkat çekmektedir. Elektrolitin oksijen iyon iletkenliği ve faz kararlılığını arttırmak üzere molce değişik oranlarda  $Sr^{2+}$  ve  $Mg^{2+}$  katyonları lantan gallat perovskit yapısına ikame edilmektedir. Fakat söz konusu iyonik iletkenlik,  $Sr^{2+}$  ve  $Mg^{2+}$  katyonlarının her biri için molce %20'lik ikame oranlarında teorik olarak maksimum değere ulaşmaktadır. Bu teoriden hareketle mevcut çalışma  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$  (LSGM) yapısının hazırlanması ve bunun karakterizasyonunu amaçlamaktadır. Mevcut çalışmanın bir diğer amacı da saf  $LaGaO_3$  (LG) yapıların hazırlanması ve böylece LSGM ve LG malzemelerin mikro yapısal olarak karşılaştırılmasıdır. Son üründe hassas stokiometrik düzenleme ve ince taneciklerin elde edilmesine olanak sağlaması nedeniyle söz konusu yapıların hazırlanması için Pechini yöntemi tercih edilmiştir.

Takip eden bölümlerde tanımlanan deneysel prosedürlerden elde edilen LSGM ve saf LG tozları, XRD analizi vasıtasıyla kalsinasyon sıcaklığına bağlı kristal faz değişimlerini ve kristal büyüklüklerini takip etmek üzere 1000, 1200 ve 1400 °C'de kalsine edilmiştir. Bu analiz, mevcut çalışmada elde edilen numunelerin tekniğin bilinen durumunda mevcut önceki referanslara ait beklentilerin aksine kabul edilebilir safsızlık seviyelerinin sağlandığını göstermiştir. Ayrıca 1400°C'de kalsine edilen LSGM numunesi, iyonik iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimini gözlemlemek üzere empedans analizine tabi tutulmuştur. Empedans eğrileri (yarım daireler) tanecik arayüz direncinin iyonik iletkenlik bakımından yüksek sıcaklıklarda (>550°C) sınırlandırıcı bir etken olmadığını göstermiştir. Bu örnek için ayrıca ürün ağırlığının termal değişimini gözlemlemek üzere TGA analizi uygulanmıştır. 1400 °C'de kalsine edilmiş LSGM ve

LG örnekleri hakkında tanecik boyutu ve homojenlik açısından daha fazla bilgi edinebilmek amacıyla SEM analizi uygulanmıştır. Burada Pechini Yönteminin hassas stokiyometri ayarlama avantajının yanında ince ve homojen tanecikler elde etme bakımından da oldukça uygun bir yol olduğu açıkça görülmüştür. Söz konusu SEM görüntülerinden ayrıca 1400°C veya üzeri sıcaklıkların malzeme yapısında belirgin ve düzgün taneciklerin elde edilmesi açısından hayati olduğu anlaşılmıştır. Gerçekleştirilen analizlere ait sonuçlar ve buna bağlı yorumlar son bölümde detaylı olarak sunulmuştur.

## SUMMARY

### PREPARATION OF SOLID OXIDE ELECTROLYTES FOR FUEL CELL SYSTEMS

The fuel cells, which became increasingly popular in the recent years due to their clean and highly efficient energy conversion behaviour without being bounded with the Carnot Cycle have attracted much interest for the sake of finding out new energy resources and energy conversion means. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) are one of the mostly focused solid state devices *inter alia*, which have considerably higher efficiency values of up to 70 % as compared to the other types of fuel cells.

Preparation of the electrolytes for such SOFC's is one of the most challenging field of the fuel cell technology which still requires various improvements in many respects. Electrolytic materials are the key components of the SOFC's since such electrolytes determine the ionic conduction, thus overall efficiency of the fuel cells. However, the the proposed electrolyte materials have many drawbacks in terms of oxygen ion conductivity, duration of stability, operation temperatures and mechanical endurance. Lanthanum gallate, enabling excessive ionic conduction, long term stability and relatively low operation temperatures with its perovskite structure seems to be one of the most promising elektrolytic materials of the future.  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  cations are doped into the lanthanum gallate perovskite structure with various molar amounts in order to enhance the oxygen ion conduction and phase stability of the electrolyte. However, ionic conduction theoretically reaches maximum at  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  doping levels of 20 % (mol) per each. Keeping this fact as a starting point, the present study is based on the preparation of a  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  (LSGM) structure and characterization thereof. It was also one of the objects of the present study to prepare pure  $\text{LaGaO}_3$  (LG) structures in order to compare the microstructural analysis results of said LSGM and LG materials. Pechini method was chosen for the preparation of such structures as the method enables to provide sensitive stoichiometric arrangement and fine granules in the final product.

LSGM and pure LG powders obtained from the experimental procedure as defined in the following sections are calcined at 1000, 1200 and 1400 °C for tracing the crystal phase changes and crystal sizes depending on the calcination temperature by means of subjecting the same to XRD analysis. Said analysis showed that the samples obtained within the present study provide acceptable impurity levels contrary to expectations of the prior references available in the art. The LSGM sample calcined at 1400 °C was also subjected to the impedance conductivity analysis in order to observe the ionic conductivities vs. various temperatures. Impedance curves (i.e. semi-circles) indicated that particle grain boundry resistance is no more a limiting factor at high temperatures (i.e. >550°C) in terms of ionic conductivity. This sample was also subjected to TGA

analysis in order to observe the thermal change in the product mass. SEM analysis was performed for both LSGM and LG samples calcined at 1400°C for providing further information with respect to the grain size and homogeneity. It was clearly observed that Pechini method is also a well tailored way of obtaining fine and homogen particles with the advantage of sensitive stoichiometry adjustments. It is further envisaged by such SEM images that calcination temperatures equal or more than 1400°C are crucial for obtaining evident and uniform grains within material structure. The results of the performed analysis steps are given in the final section along with the detailed discussions.



## 1. GİRİŞ

1 kW ila 2 MW arasında sürekli güç çıkışı sağlamak üzere tasarlanan Katı Oksit Yakıt Hücreleri (SOFC), diğer yakıt hücreleri arasında önemli bir yere sahip nispeten yüksek verimli tertibatlardır. Genellikle hidrojen veya hidrojen taşıyıcı bir maddenin ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  vb.) yakıt elektroduna (katı halde porlu anot), yükseltgeme maddesinin (saf oksijen veya hava) ise yükseltgeyici elektroda (katı halde porlu anot) beslenmesi ile çalıştırılmaktadırlar. Anot tarafında hidrojen yükseltgenmekte ( $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ), katot tarafında ise oksijen indirgenmektedir ( $\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ ). İşte bu noktada katotta oluşan oksijen iyonlarının anot tarafına taşınmasında katı fazdaki elektrolit devreye girmektedir. Elektrolidin sahip olduğu oksijen iyon iletkenliği, mekanik dayanım, uzun süreli kararlılık, oksijen kısmi basınca bağımlı olmayan iletkenlik gibi performans kriterleri yakıt hücrelerinin verimini ve işletim süresini belirleyici en önemli parametreler olduğundan söz konusu elektrolit bileşenleri ve bunları oluşturan malzemeler yakıt hücresi teknolojisinin başlıca ilgi alanlarından biri olmuştur.

Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi ve bu zaman zarfında ihtiyaçlara göre oluşturulan yakıt hücreleri incelendiğinde düşük sıcaklıklarda ( $<200^\circ\text{C}$ ) işletilen Alkali Yakıt Hücreleri (AFC), Proton Değişim Membranı Yakıt Hücreleri (PEM) ve Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (PAFC),  $650^\circ\text{C}$  civarında işletilen Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (MCFC) ve  $650^\circ\text{C}$  ila  $1000^\circ\text{C}$  arasında işletilen Katı Oksit Yakıt Hücreleri (SOFC) geliştirilen ana teknolojiler olarak göze çarpmaktadır. Sayılan yakıt hücrelerinden türemiş birçok tip yakıt hücresi de literatürde mevcut olup, bunların tarihsel gelişimleri ve çeşitleri Bölüm 2 altında sunulmaktadır. Katı oksit yakıt hücrelerini oluşturan bileşenler (anot, katot, ara bağlantı ve elektrolit malzemeler) hakkında genel bilgiler ise Bölüm 3 altında verilmiştir.

Günümüze uzanan SOFC teknolojisinde elektrolit malzemesi olarak kullanılan en popüler malzeme yitrium ile stabilize edilmiş zirkonyum (YSZ) olmuştur. Fakat özellikle son on yılda yapılan çalışmalarda bu malzemeye alternatif olarak birçok

malzeme ortaya atılmış ve bunların birçoğunun YSZ'den iyonik iletkenlik ve kararlılık bakımından üstün olduğu ispatlanmıştır. SOFC'lerde kullanılmaya uygun elektrolit malzemeler ve bunların genel olarak karşılaştırılması Bölüm 4'te sunulmuştur. Bunlardan biri olan Lantan Gallat gibi perovskit morfolojisine sahip maddeler her ne kadar mekanik bakımdan YSZ'ye kıyasla bazı zaaf lar taşısa da özellikle iyonik iletkenlikleri (ideal işletim sıcaklıklarında en az 4 kat fazla iyon iletkenliği) ve uzun süreli kullanıma olanak sağlayan kararlılıkları bakımından dikkatleri üzerlerine çekmişlerdir.

Saf lantan gallat ( $\text{LaGaO}_3$ ) sahip olduğu perovskit yapısı dahilinde oluşturduğu oksijen geçiş boşlukları nedeni ile iyon iletkenliğine son derece uygun bir yapı sergilemektedir. İki lantan ve bir galyum atomu arasında kalan söz konusu boşluğun çapı ( $r_{\text{crit}}$ ) iyonik iletkenliğin büyüklüğünü birinci dereceden etkileyen bir parametredir. Söz konusu iyon geçiş boşluklarının dinamiği ve elektrolit malzeme üzerindeki etkisi Bölüm 4'te sunulan şekilsel anlatımla daha iyi anlaşılacaktır. Bölüm 5'te ise lantan gallat malzemelerin başlıca avantajları sıralanmakta ve bu malzemenin gelecekte yaygın kullanıma aday bir malzeme olmasının sebepleri irdelenmektedir. Literatürde  $r_{\text{crit}}$  değerinin büyütülmesi amacıyla lantan gallat yapısına birçok katyon türü ikame edilmiş olmakla birlikte bunlardan en başarılısı  $\text{Sr}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  ikameli lantan gallat (LSGM) formları olmuştur. Fakat söz konusu katyonların lantan gallat yapısındaki oranlarının optimum değerlerde tutulma mecburiyeti bulunmaktadır. Her iki katyon için de bu sınır molce en fazla %20'dir ve bu değerin üzerindeki miktarlarda  $\text{LaSrGaO}_4$  ve  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  gibi istenmeyen ve elektrolit kalitesini düşüren ikincil fazlar oluşmaktadır. Mevcut çalışma söz konusu teorik üst sınırın denenmesi suretiyle bir  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  yapısının hazırlanmasını, bu yapının morfolojik bakımdan incelenmesini ve literatürde şimdiye kadar denenmiş değişik oranlarda ikameli LSGM yapılarıyla karşılaştırılmasını konu almaktadır.

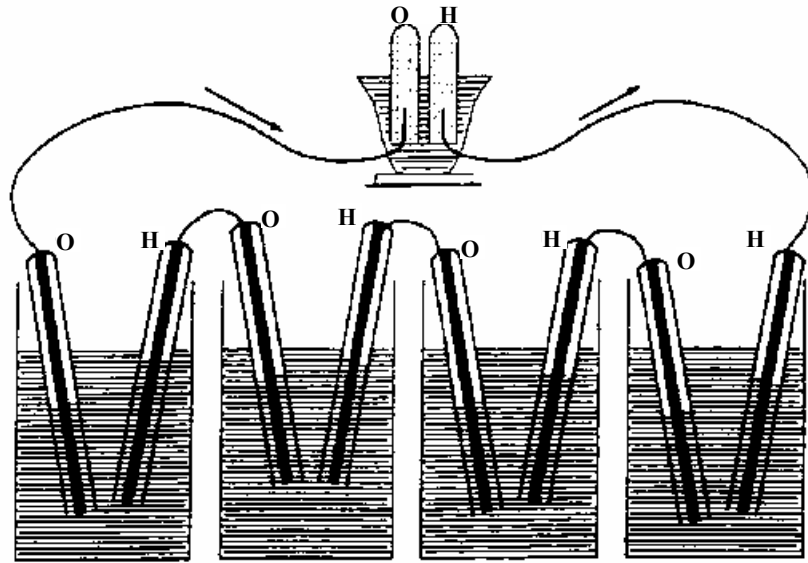
Saf Lantan Gallat (LG) ve bunun Sr-Mg ikame edilmiş formlarının (LSGM) hazırlanması literatürde yeni yeni yer almaya başlayan bir konu olduğundan mevcut hazırlama yöntemleri çoğunlukla katı faz reaksiyon yolunu takip etmektedir. Fakat bu yöntemle yeterli homojenliğin sağlanamaması ve ikincil fazların fazla olması nedeniyle

giderek ıslak hazırlama yöntemlerine doğru bir yöneliş vardır. Lantan gallatın hazırlanması için şimdiye kadar sunulmuş yöntemler Bölüm 6'da özetlenmiştir.

Mevcut çalışmada  $LS_{0.2}GM_{0.2}$  yapısının hazırlanması için seçilen Pechini yöntemi stokiyometrinin hassas şekilde ayarlanabilmesi ve daha homojen bir yapının elde edilebilmesi gibi çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Yöntemin mevcut çalışmaya ait LG ve LSGM yapılarının hazırlanmasına yönelik deneysel uygulaması ve elde edilen numunelerin karakterizasyon yöntemleri Bölüm 7'de sunulmuştur. İkame edilen katyonların stokiyometrisi bakımından en üst sınırdaki (%20 Sr ve Mg ikamesi) çalışılan deneysel prosedür kısmında bu yöntemin ne kadar homojen ve minimum safsızlık içeriği ile sonuçlar verdiği Bölüm 8'deki bulgular kısmında sunulan XRD ve SEM analizlerinde daha iyi görülmektedir. X ışını kırınım desenleri değişik sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulan saf LG ve LSGM yapılar için ayrı ayrı incelenmiş ve en iyi kristal formun yakalandığı  $1400^{\circ}C$ 'de kalsine edilmiş numuneler için SEM görüntüleri alınmıştır. Ayrıca Pechini yöntemi ile hazırlanan bir LSGM örneğinin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı TGA analizi ile saptanmıştır. Yine  $1400^{\circ}C$ 'de kalsine edilen ve  $1500^{\circ}C$ 'de sinterlenen bir numune pelet (CIP) haline getirilerek empedans analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen bulgulara ait açıklamalar ve değerlendirmeler Bölüm 9'da detaylı olarak sunulmaktadır.

## 2. YAKIT HÜCRELERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Yakıt hücreleri yeterince büyük ölçekte ticarileşememelerine rağmen klasik fosil yakıt sistemlerine en büyük alternatiflerden biri olarak geleceğin enerji sistemleri arasında önemli bir yer tutacağı düşünüldüğünden uzun yıllardır birçok araştırma geliştirme faaliyetine konu olmuşlardır. Yakıt hücresinin temel prensipleri ilk olarak 1839 yılında Philosophical Magazine dergisinde Christian Friedrich Schönbein tarafından yayımlanmış ve ilk yakıt hücresi bu çalışma temel alınarak 1843 yılında William Robert Grove tarafından geliştirilmiştir. [1] Grove burada bir seyreltik sülfürik asit yakıt hücresi fikrini ortaya koymuştur. Bu hücre, iki platin şerit ve söz konusu şeritleri çevreleyen içi elektroliz edilmiş hidrojen ve oksijen dolu kapalı tüplerden oluşmuştur. Grove, 4-hücre ve 26-hücre seri piller kullanarak potasyum iyodür çözeltisi ve suyu Şekil 2.1.'de gösterildiği gibi elektroliz etmiştir. Oksijen ve hidrojen sırası ile "O" ve "H" ile gösterilmektedir. Tüpler sülfürik asit banyosuna batırılmış ve burada elektronlar üretilerek bir dış iletken üzerinden aktarılmıştır. Grove bu kurulumda hidrojenin oksijenden iki kat daha hızlı tüketildiğini gözlemlemiştir.



Şekil 2.1: Grove tarafından geliştirilen ilk yakıt hücresi [2]

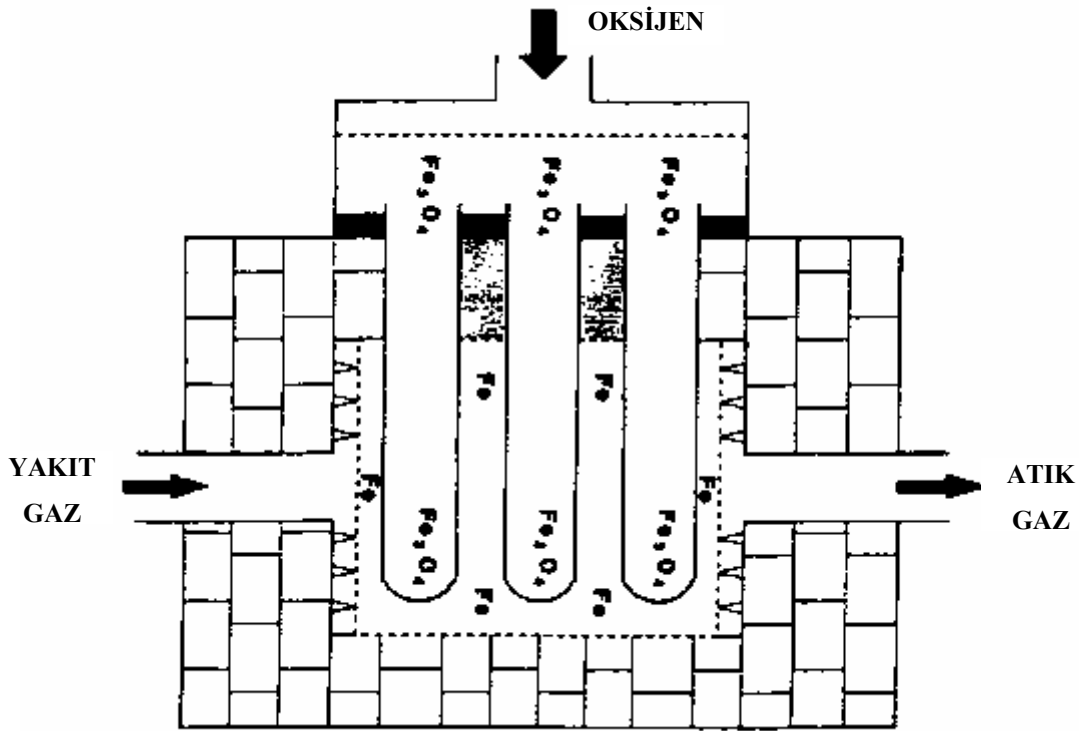
Grove ayrıca hidrojenin kömür, odun ve diğer yanabilen maddelerin yerini alması durumunda yakıt pillerinin ticari olarak elektrik kaynağı olarak kullanılabileceğini öngörmüştür ki, modern yakıt hücresi çalışmaları Grove'un bu tezini doğrulamıştır. Zira örneğin fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC), direkt olarak Grove'un ilk yakıt pilinden geliştirilen sistemlerdir.

Elektrolit olarak sulu KOH kullanılan alkali yakıt hücresi (AFC) ile ilgili çalışmalar ilk olarak 1902 yılında J.H. Reid ve 1904 yılında P.G.L. Noel tarafından başlatılmıştır [2]. 1930'ların sonunda Bacon'ın yakıt hücresi çalışmalarını başlatmasına kadar AFC'lerde önemli bir gelişme olmamıştır. Bacon, insanoğlunu aya götüren yakıt hücresini bu tarihlerde geliştirmiş ve bu yakıt hücresi teknolojisi NASA tarafından 1960'lara kadar kullanılmıştır [1]. AFC'ler hidrojen ile saf oksijeni tüketerek su, ısı ve elektrik üretmektedirler. Bu yakıt hücreleri %70'lik verime ulaşma potansiyelleri bakımından en verimli yakıt hücreleri arasında yer almaktadır.

Erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC), E. Baur'un grubunun Almanya'da 1900'lerin başlarında yaptığı çalışmalardan geliştirilmiştir [2]. E. Baur'un öğrencilerinden biri olan I. Taitelbaum, bir yakıt hücresine elektrolit olarak porlu bir MgO diyaframla birlikte eriyik NaOH (380°C) ilave eden ilk kişidir (1910).

1890'lı yıllarda metallerin elektriği, sulu iyonik çözeltilerin iyonları ilettiğinin bilindiği bir dönemde W. Nernst stabilize zirkonyumun değişik tipte iletkenliklerini gözlemlemesiyle dikkat çekmiştir [3]. Nernst bu amaç için zirkonyum oksidi kalsiyum, magnezyum ve yitrium gibi elementlerle ikame etmiştir. Çalışmalarında stabilize zirkonyumun oda sıcaklığında bir izole edici olduğunu, 600 ila 1000°C arasında kızıl sıcak koşullarda iyonları ilettiğini ve 1500°C civarındaki sıcaklıklarda hem elektronik hem iyonik iletken olduğunu bulmuştur. Evini aydınlatmada da kullandığı zirkonya telinden elde ettiği elektrik ışığı elde etme yöntemini patentlemiştir [4]. Zirkonyum aydınlatma telleri tungsten lambaları ile rekabet edemez hale geldiği sırada Baur ve Preis, zirkonyum oksit temelli bir yakıt hücresi konseptini laboratuvar ölçeğinde geliştirmişlerdir.

Şekil 2.2., Baur ve Preis tarafından tasarlanan bir yakıt hücresini göstermektedir. Burada ‘Nernst kütlesi’ olarak tabir edilen yitrium stabilize zirkonyumdan yapılan tüpler elektrolit görevi yapmaktadır. Tüpün bir ucu kapalıdır ve ham kömür (C) veya demir tozu - oksijen elektrodu ile sarılmıştır. Ham magnetit tozları ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) anot olarak tüpün içerisine doldurulmuştur. Yakıt gazlarının (örn.  $\text{H}_2$ , CO veya şehir gazı) adı geçen tüp içerisinde sirküle olması ve elektrik üretmek üzere elektrokimyasal reaksiyonlara yol açması sağlanmıştır.



Şekil 2.2: Baur ve Preis tarafından 1937’de yapılan Katı Elektrolit Yakıt Hücresi [2]

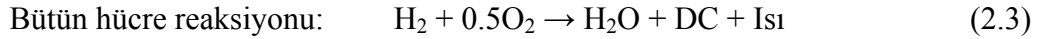
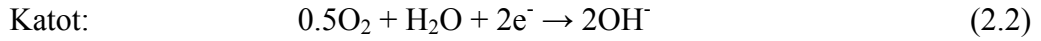
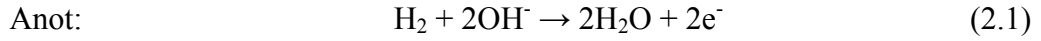
İlerleyen kısımlarda yukarıda tarihsel gelişimi özetlenen yakıt hücreleri ve çeşitleri hakkında daha detaylı bilgiler sunulacaktır.

## 2.1. ALKALI YAKIT HÜCRESI

Alkali yakıt hücreleri (AFC) düşük sıcaklıkta ( $65 \sim 100$  ila  $220^\circ\text{C}$ ) çalışmaktadır. Bu hücrelerin geliştirilmesi sırasında esas sıçrayış Francis T. Bacon’ın çalışmasıyla gerçekleştirilmiştir [2]. Bacon, elektrolit olarak değişik konsantrasyonlarda KOH, anot

olarak çift poroziteli sinterlenmiş nikel metali ve katot olarak lityumlanmış nikel oksit kullanmıştır. Elektrolit olarak %30'luk KOH kullanılan Bacon'a ait bir hücrede 200°C sıcaklık ve 45 atm basınçta 800 mA/cm<sup>2</sup>'de 0.78 V hücre voltajı elde edilmiştir. Anot ve katot için malzemenin seçimi genel olarak katalizörün seçimine bağlıdır. AFC, değerli metalleri (Pt) veya normal metal katalizörleri (Ni veya Ag) kullanabilir. Bu durumların her birinde iyi elektrik iletkenliği, uygun porozite, yeterli mekanik, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığın sağlanması şarttır.

AFC'deki yarı hücre reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Hidroksil iyonları elektrolitte iletkenliği sağlamaktadır. Anotta su oluşmaktadır. Katoda doğru olan su hareketi elektrolidi seyreltebilmekte, ve bu durum hücre iletkenliğini azaltarak performansının düşmesine yol açmaktadır. Bu problemi çözmek için iki farklı yöntem mevcuttur. Söz konusu yöntemlerden biri, suyun buharlaştırılarak ısının uzaklaştırılmasını sağlayacak şekilde elektrolitin sirküle edilmesidir. Diğer yöntem ise su buharının taşınabilmesini sağlayacak biçimde hidrojen gazının sirküle edilmesidir. Bu ikinci durumda ısı, soğutucunun sirküle edilmesi suretiyle uzaklaştırılmaktadır.

Bu prosesler oldukça pahalı olduğundan AFC teknolojisi üzerinde sürekli bir gelişme sağlanamamıştır. Fakat AFC'ler yine de üretilebilecek en ucuz yakıt hücreleridir. Elektrotlar için gerekli katalizörler, diğer tip yakıt hücreleri için gerekli olanlardan nispeten daha ucuzdur. AFC'ler ile ilgili ticari beklentiler son zamanlarda geliştirilen bi-polar tabaka versiyonu teknoloji ile büyümektedir, bu teknoloji önceki mono-tabaka versiyonlardan çok daha üstün bir performansa sahiptir. Bir diğer ilginç gelişme ise, sıvı yerine anyon-değişim membranlarının kullanıldığı katı-faz alkali yakıt hücreleridir [1].





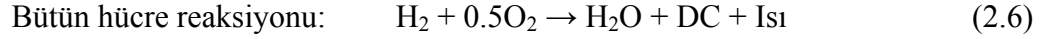
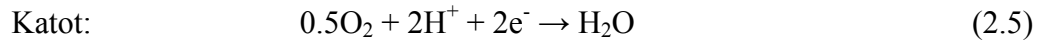
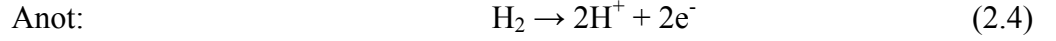
PEM yakıt hücreleri, kompakt yapılarından dolayı taşıtlar ve cep telefonlarına kadar diğer mobil uygulamalar için başlıca aday olarak görülmektedir. Fakat su yönetimi performans açısından hayati önem arz etmektedir: çok fazla su membranı ıslatırken çok azı kurutmaktadır, her iki durumda da güç çıkışı düşmektedir. PEM sistemlerinde su yönetimi çok zordur. Su yönetimi için elektroozmotik pompaların entegrasyonu gibi değişik çözümler mevcuttur. Ayrıca membran üzerindeki platin katalizör karbonmonoksit ile kolayca zehirlenmektedir ve membran, metalik bipolar levhaların korozyonundan kaynaklanan metal iyonları gibi maddelere karşı hassastır.

Metanol kullanan PEM sistemlerinde metanolün hidrojen elde etmek üzere reaksiyona sokulması oldukça komplike bir prosestir ve reaksiyon ürünlerinin karbonmonoksit gazından arındırılmasını gerektirmektedir. Bir miktar karbonmonoksit kaçınılmaz olarak membrana ulaştığından bir platin-rutenyum katalizörünün kullanılması gereklidir. Karbonmonoksit düzeyi 10 ppm'yi geçmemelidir. Ayrıca bu tür bir işleme reaktörünün başlatma zamanı yaklaşık yarım saattir. Alternatif olarak metanol ve diğer biyo-yakıtlar PEM yakıt hücresine işlenmeden direkt olarak beslenerek direkt metanol yakıt hücreleri (DMFC) yapılabilir. Bu tür tertibatların işletimi oldukça sınırlıdır.

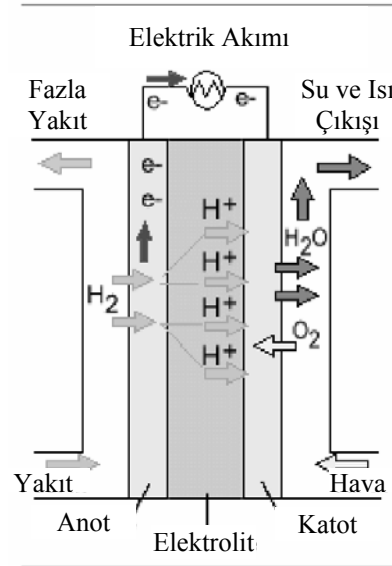
En çok kullanılan membran, protonların aktarılması için membranın sıvı su nemlendirmesi prensibine dayanan ve DuPont tarafından üretilen Nafion®'dur. Bu durumda membran kuruyacağı için 80-90°C'nin üzerindeki sıcaklıklar uygun olmamaktadır. Diğer son zamanlarda ortaya çıkan membran tipleri Polibenzimidazol (PBI) veya fosforik asit bazlı olup herhangi bir su yönetimine ihtiyaç duymaksızın 220°C'ye kadar çıkabilmektedirler. Bu membranların belli başlı avantajlarının arasında yüksek sıcaklığın daha iyi verim, güç yoğunluğu, kolay soğuma (büyük sıcaklık farklarından dolayı) sağlanması, karbonmonoksit zehirlenmesine karşı düşük duyarlılık ve daha iyi kontrol (membranda su yönetimi işleminin yokluğundan dolayı) bulunmaktadır. Fakat bu son tip membranlar çok fazla yaygın değildir ve araştırma laboratuvarları hala Nafion kullanmaktadır. PBI membranları üreten şirketler arasında Celanese ve PEMEAS bulunmaktadır. PEM'lerin verimi %40-50 aralığında değişmektedir [1].

### 2.3. FOSFORİK ASİT YAKIT HÜCRESİ (PAFC)

Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC) elektrolit olarak fosforik asit kullanmakta, 180 ~ 210°C aralığında çalışmakta ve hem elektrik hem de ısı üretmektedir [2]. Hali hazırda ticari kullanım bakımından (AFC'den sonra) ikinci sıradadırlar. Bu yakıt pili için yarı hücre reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.4, PAFC'nin çalışma prensibini göstermektedir.



Şekil 2.4: PAFC çalışma prensibi [5]

Fosforik asit yakıt hücrelerinde (PAFC) asit elektrolit Teflon bağlı silikon karbit matrislerinde tutulmakta ve porlu karbon elektrotlar platin katalizör içermektedir. Kimyasal reaksiyonlar şekilde gösterildiği üzere sağa doğru gerçekleşmektedir.

PAFC'ler, modern yakıt hücrelerinin ilk nesli olarak kabul edilmektedir. Bu tip hücreler tipik olarak sabit güç üretimi için kullanılmakla birlikte şehir otobüsleri gibi büyük araçlara güç üretmek için uygulamaları da mevcuttur.

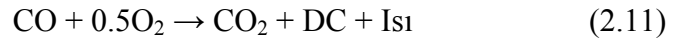
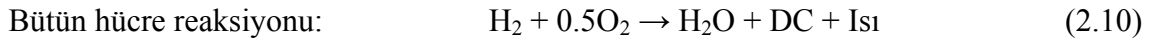
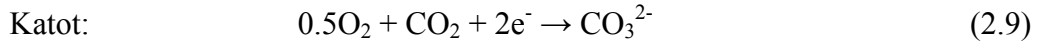
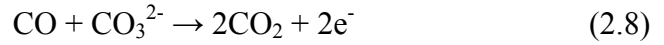
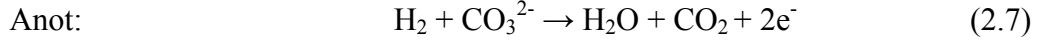
PAFC'ler fosil yakıtlardaki safsızlıklara ve CO<sub>2</sub> gibi atık gazlara karşı oldukça toleranslıdır. Nispeten yüksek olan çalışma sıcaklıklarında atılan su hava ile birlikte buhara dönüştürülebildiğinden elektrik ve ısı birlikte üretildiğinde yüzde 85 verime ulaşabilmelerine rağmen sadece elektrik üretimi söz konusu olduğunda verimleri daha düşüktür (yüzde 37 ila 42). Ayrıca PAFC'ler aynı ağırlık ve hacimdeki diğer yakıt hücrelerinden daha az güç sağlamaktadır. Bu durum söz konusu yakıt hücrelerinin daha büyük ve ağır olmasının yanı sıra daha pahalı olması sonucunu doğurmaktadır. PEM yakıt hücreleri gibi PAFC'ler de maliyeti arttıran pahalı platin katalizörüne ihtiyaç duymaktadır. Tipik bir fosforik asit yakıt hücresi kilowatt başına 4,000 ila 4,500 dolar maliyete sahiptir [5].

#### **2.4. ERİMİŞ KARBONAT YAKIT HÜCRESİ (MCFC)**

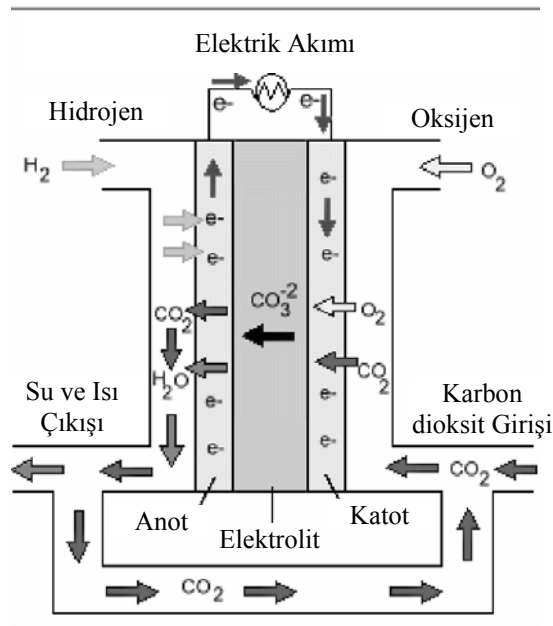
Erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC) kavramı 1940'larda O.K. Davtayan tarafından ortaya atılmıştır. MCFC'ler yaklaşık 650°C civarında 1 ila 10 atm'lik bir basınçta çalışmaktadır. Soy metal katalizörüne ihtiyaç duymamaktadır. İlk MCFC J.A.A. Ketelaar ve G. H. J. Broers tarafından 1950'lerin sonunda kurulmuştur. İlk basınçlı MCFC tertibatı 1980'lerin başında çalıştırılmıştır. Ketelaar ve Broers, elektrot olarak metal tülü ile kaplanmış ince tabakalar halinde metal tozu kullanmıştır. Katot (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) olarak gümüş, ve anot (yakıt) olarak nikel kullanılmıştır. Elektrolit olarak Li<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> veya Li<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karışımına batırılmış porlu sinterli MgO diskleri kullanılmıştır. Destek olarak ise delikli paslanmaz çelik diskler kullanılmıştır [2].

MCFC'ler, diğer tüm yakıt hücreleri arasında en yüksek verimi sağlayan ve yüksek sıcaklıkla ilgili malzeme problemlerine konu olmayan yakıt hücreleridir. Hali hazırda üzerinde çalışılan erimiş karbonat yakıt hücreleri (MCFC) doğal gaz ve kömür bazlı enerji tesislerinde elektrik, endüstriyel ve askeri uygulamalar için geliştirilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarından anot ve katotta katalizör olarak değerli olmayan metaller kullanılabilir ki bu durum maliyetleri önemli ölçüde azaltmaktadır [1].

Hidrojen ve karbonmonoksidin elektrokimyasal olarak yanmasından dolayı MCFC performansını sağlamak üzere işletim koşullarını karşılayan tek elektrolit malzemesi karbonatlardır. Tekniğin bilinen durumunda mevcut malzemeler porlu Ni anot, porlu Li-ikameli NiO katot, ve erimiş karbonat (%62  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - %38  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) elektrolittir. MCFC için kullanılan yakıt  $\text{H}_2$  ve  $\text{CO}$ 'dur. Yükseltgeyici ise  $\text{O}_2$  ve  $\text{CO}_2$ 'nin bir karışımıdır.



Şekil 2.5, MCFC'de meydana gelen reaksiyonları değişik bölümler üzerinde akış yönleri ile beraber şematik olarak göstermektedir.



Şekil 2.5: MCFC çalışma prensibi [5]

MCFC'lerin fosforik asit yakıt hücrelerine (PAFC) kıyasla önemli maliyet avantajı sağlamasının bir diğer nedeni de bu hücrelerin sahip olduğu yüksek verimliliklerdir. Zira erimiş karbonat yakıt hücreleri yüzde 60'a varan verim değerlerine ulaşabilmektedir. Fazla ısı tutularak kullanılabilirliğinde bu oran yüzde 85'e kadar çıkabilmektedir.

Alkali, fosforik asit ve elektrolit membran yakıt hücrelerinin aksine MCFC'ler yakıtların hidrojene dönüştürülmesi için bir dış iyileştiriciye ihtiyaç duymamaktadır. MCFC'lerin yüksek işletim sıcaklığından dolayı bu yakıtlar iç iyileştirme olarak anılan bir prosesle hücrenin kendisi tarafından hidrojene dönüştürülmekte ve bu durum da maliyetlerin düşmesine neden olmaktadır.

Erimiş karbonat yakıt hücreleri karbon monoksit ve karbon dioksit zehirlenmesine karşı dayanıklıdır ve hatta karbon oksitleri yakıt olarak kullanabilmektedir. Bu yüzden söz konusu hücreler kömürden üretilen gaz yakıtlar için çekici hal almıştır. Bu yakıt hücreleri diğer yakıt hücresi tiplerine kıyasla safsızlıklara karşı daha dirençli olduklarından, kömürün dönüştürülmesi ile ortaya çıkan kükürt gibi safsızlıklara dirençli hale getirildikleri varsayıldığında kömür gibi kirli fosil yakıtların hidrojen oluşturmak üzere iç iyileştirilmesinin yapılabileceğine inanılmaktadır.

MCFC teknolojisinin başlıca dezavantajı dayanıklılıkla ilgili problemlerdir. Bu hücrelerin işletildikleri yüksek sıcaklıklar ve kullanılan korozif elektrolit, bileşenlerin bozulmasını ve korozyonunu hızlandırmakta ve hücre ömrünü kısaltmaktadır.

## **2.5. METAL HİDRÜR YAKIT HÜCRESİ (MHFC)**

Metal hidrür yakıt hücreleri alkali yakıt hücrelerinin hali hazırda araştırma geliştirme safhasında olan bir alt sınıfıdır. Bunların göze çarpan bir özelliği hücre içerisinde hidrojen ile kimyasal bağ yapması ve hidrojeni depolamasıdır. Bu özellik, MHFC'lerin saf hidrojen kullanmasına rağmen direkt borohidrür yakıt hücreleri ile paylaşılan ortak bir özelliktir. Metal hidrürlerin absorpsiyon karakteristikleri (yaklaşık %2) sodyum borohidrürlerden oldukça düşük olmasına rağmen bu hücrelerin prototipleri bir dizi ilginç özellik sergilemektedir [1]:

- Elektrik enerjisi ile şarj edilebilme (NiMH piller ile benzer şekilde)

- Düşük çalışma sıcaklıkları (-20°C'ye kadar)
- Hızlı kinetik

## 2.6. ELEKTRO-GALVANİK YAKIT HÜCRESİ (EGFC)

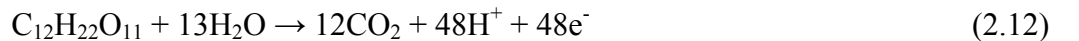
Elektro-galvanik yakıt hücresi dalış ve medikal ekipmanlarda oksijen gazı konsantrasyonunun ölçülmesi için kullanılmaktadır. Hücrede bulunan potasyum hidroksit oksijenle temas haline geldiğinde yakıt hücresinde bir kimyasal reaksiyon meydana gelmektedir. Bu durum kurşun anotla altın kaplı katot arasında bir yüklenme direnci ile elektrik akımı ortaya çıkarmaktadır. Üretilen voltaj mevcut olan oksijenin konsantrasyonu ile orantılıdır.

Elektro-galvanik yakıt hücreleri yüksek konsantrasyonda oksijene maruz kalmaları durumunda azalan bir ömre sahiptir. Anotta oksijen ile kurşun arasında meydana gelen reaksiyon kurşunu tüketmekte ve bu durum hücrenin yüksek konsantrasyonunda oksijeni algılayamamasına yol açmaktadır [1].

## 2.7. MİKROBİYEL YAKIT HÜCRESİ (MFC)

Mikrobiyel yakıt hücresi (MFC) veya biyolojik yakıt hücresi olarak anılan bu tertibatlarda mikroorganizmalar glikoz, asetat veya atık su gibi maddeleri yükseltgemektedir. Bu yükseltgemedden kazanılan elektronlar anot elektrodta aktarılmaktadır. Anottan ayrılan elektronlar bir elektrik devresi üzerinden katoda hareket etmektedir. Elektronlar katotta yüksek potansiyelli bir elektron alıcıya, tercihen oksijene aktarılmaktadır. Böylece bakteriyel aktivitenin neticesinde güç üretilebilmektedir.

Mikroorganizmalar aerobik koşullar altında şeker gibi bir substratı tükettiklerinde karbondioksit üretmekte, fakat oksijen mevcut olmadığında aşağıda tarif edilen şekilde karbondioksit, proton ve elektron üretmektedirler:



MFC'ler de Carnot Döngüsü ile sınırlı standart yanmalı motorlardan çok daha verimli şekilde enerji kullanmaktadır. Bir MFC teorik olarak %50'nin üzerinde enerji verimliliğine sahip olabilmektedir [6].

## 2.8. DOĞRUDAN BORHİDRÜR YAKIT HÜCRESİ (DBFC)

Doğrudan borhidrür yakıt hücreleri (DBFC), yakıt için bir sodyum borhidrür çözeltisi kullanan alkali yakıt hücrelerine ait bir alt kategoridir. Sodyum borhidrürün bir alkali yakıt hücresinde bilindik hidrojene kıyasla avantajı, yüksek derecede alkali yakıt ve atık boraksın karbondioksit sebebiyle yakıt hücresinin zehirlenmesini önlemesidir.

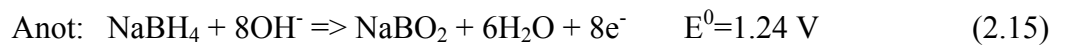
Sodyum borhidrür, yaygın hidrojen yakıt hücresi sistemlerinde hidrojen depolama vasıtası olarak kullanılabilir. Sodyum borhidrürün diğer hidrojen taşıma ortamlarına göre avantajları aşağıda özetlenmiştir.

- Ağırlıkça %20 hidrojen depolayabilir.
- Yanıcı/patlayıcı değildir.
- Reaksiyon kolayca kontrol edilebilir.
- Hidrojenin yarısı hidrürden, diğer yarısı ise sudan gelmektedir.
- Katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılır. [6]

Hidrojen, borhidrürün katalitik parçalanması yoluyla bir yakıt pili için yeniden üretilebilir:



Anot ve katot reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



$$\text{Toplam } E^0=1.64 \text{ V}$$

DBFC'ler, pahalı platin katalizörlere ihtiyaç duymadığından geleneksel yakıt hücrelerine kıyasla daha ucuz şekilde üretilmektedirler. Buna ilaveten söz konusu yakıt hücreleri daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptir. Hidrojenin salınıp yükseltgenmenin gerçekleşmesinden sonra  $\text{NaBO}_2$  veya boraks üretilmektedir. Boraks nispeten toksik olmayan yaygın bir deterjan ve sabun katkısıdır. Boraks birçok değişik teknikte borhidrür yakıtı oluşturmak üzere yeniden hidrojenlenebilir ve bu tekniklerin bazıları su ve elektrik veya ısıdan başka bir şeye ihtiyaç duymamaktadır [1].

## **2.9. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRESİ (DMFC)**

Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC), proton değişim yakıt hücrelerinin bir alt grubu olup, bu yakıt hücrelerinde metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın doğrudan beslenmektedir. Metanol doğrudan beslendiği için komplike katalitik işlemlere ihtiyaç duyulmamakta ve hidrojene kıyasla metanolün depolanması daha kolay olmaktadır. Metanolün birim hacim başına verdiği enerji yüksek derecede sıkıştırılmış hidrojenin bile birkaç katı olabilmektedir.

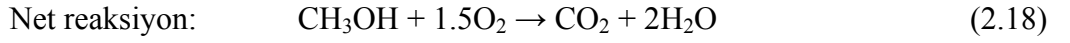
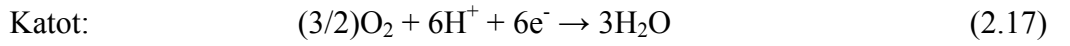
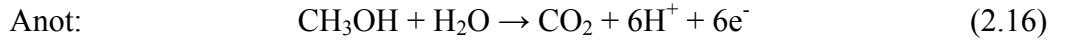
Fakat doğrudan metanol yakıt hücrelerinin verimi, metanolün membrandan fazla miktarda geçmesi ve dinamik davranışının ağır olmasından dolayı düşüktür. Diğer problemler arasında anottan salınan karbondioksit de bulunmaktadır. Teknolojinin mevcut halinde DMFC'ler üretebildikleri enerji bakımından sınırlı olmakla beraber yine de küçük bir hacimde fazla enerji tutabilmektedir. Bu durum söz konusu yakıt hücrelerinin az miktarda enerjiyi uzun süre sağlayabilmeleri anlamına gelmektedir ve bu yüzden taşıtlar için pek uygun görülmeyip genellikle cep telefonları, dijital kameralar veya dizüstü bilgisayarlar gibi tüketim malları için uygun oldukları düşünülmektedir.

Bir diğer konu ise metanolün kimyasal özellikleridir. Zira metanol toksik ve yanıcıdır. Fakat Uluslararası Sivil Hava Organizasyonunun (ICAO) Kasım 2005'te yaptığı Tehlikeli Eşyalar Panelinde (DGP) yolcuların dizüstü bilgisayarlar ve diğer elektronik aletlerin çalıştırılması için uçaklarda mikro yakıt hücreleri ve metanol yakıt kartuşları taşıyabilmesi oylanarak kabul edilmiştir. Bu resmi düzenleme hali hazırda uygulanmayı beklemektedir.



DMFC'nin temel prensibi metanolün karbondioksit oluşturmak üzere bir katalizör tabakası üzerinde yükseltgenmesidir. Su anotta tüketilip katotta üretilmektedir. Pozitif iyonlar ( $H^+$ ) proton değişim membranı (genellikle Nafion) üzerinden katoda taşınmaktadır ve burada su üretmek üzere oksijenle reaksiyona girmektedir.

Yarı reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Reaksiyonda su anotta tüketildiği için saf metanol geri difüzyon (ozmoz) gibi pasif taşıma veya pompalama gibi aktif taşıma vasıtasıyla suyun beslenmesi olmaksızın kullanılamamaktadır. Hali hazırda her iki yarı reaksiyon için de katalizör olarak platin kullanılmaktadır. Metanol geçişi probleminin de nedeni budur, zira katot bölümünde mevcut olabilecek metanol okside olacaktır. Oksijenin indirgenmesi için başka herhangi bir katalizör bulunması durumunda metanol geçişi muhtemelen önemli derecede azalacaktır. Ayrıca platin oldukça pahalı olması nedeniyle DMFC'nin ticari üretimini kısıtlamaktadır [1].

## 2.10. DOĞRUDAN ETANOL YAKIT HÜCRESİ (DEFC)

Doğrudan etanol yakıt hücreleri (DEFC), proton değişim yakıt hücrelerinin bir alt grubu olup, bu yakıt hücrelerinde etanol herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın doğrudan beslenmektedir.

DEFC, yakıt hücresinde daha toksik olan metanolün yerine etanol kullanmaktadır. Etanol, hali hazırda var olan yaygın bir tedarik zinciri ile temin edildiğinden metanole göre daha çekici bir alternatif sunmaktadır.

Etanol hidrojen bakımından zengin bir sıvıdır ve metanolün sahip olduğu enerji yoğunluğuna (6.1 kWh/kg) kıyasla daha yüksek bir enerji yoğunluğuna (8.0 kWh/kg) sahiptir. Etanol ayrıca hidrojen yakıt hücrelerinin depolama ve alt yapı problemlerini çözebilecek niteliktedir. Bir yakıt hücresinde herhangi bir yakıtın yükseltgenmesi bir katalizörün kullanılmasını gerektirmektedir ve platin katalizör küçük organik moleküllerin yükseltgenmesi için en etkin malzemelerden biridir.

Fakat platin bazlı katalizörler pahalıdır ve bunun için PEM yakıt hücrelerine yönelik olarak etanolün kullanılması yeni katalizörlerin bulunmasını gerektirmektedir. Soy metal olmayan metaller, tercihen anotta Fe, Co, Ni karışımları ve katotta yalnız başına Ni, Fe veya Co olacak şekilde yeni nano yapılı elektro katalizörler (örneğin ACTA SpA tarafından üretilen HYPERMEC™) geliştirilmiş durumdadır. Etanol ile ticari anyon değişim membranlarını içeren hücrelerde 25°C ve 0.5 V'ta 140 mW/cm<sup>2</sup>'ye kadar güç yoğunluklarına ulaşılmıştır. Söz konusu katalizör hiç değerli metal içermemektedir. Pratikte küçük metal tanecikleri hiçbir şekilde soy metaller kullanılmaksızın bir substrat üzerine sabitlenmektedir. Bir polimer elektrolit olarak davranış göstermektedir. Elektrik yükü hidrojen iyonu (proton) vasıtasıyla taşınmaktadır. Sıvı etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) karbondioksit, hidrojen iyonları ve elektronlar üretecek biçimde anotta yükseltgenmektedir. Hidrojen iyonları elektrolit boyunca hareket etmektedir. Bunlar anotta oksijen ve dış devredeki elektronlarla reaksiyona girerek su oluşturmaktadır [1].

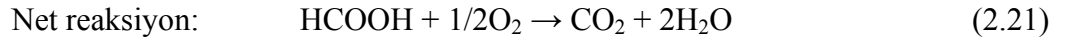
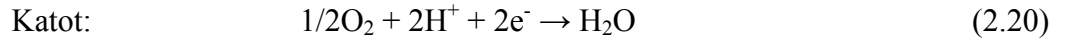
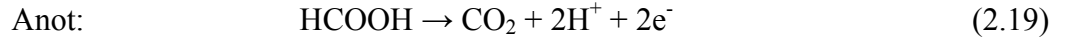
## **2.11. DOĞRUDAN FORMİK ASİT YAKIT HÜCRESİ (DFAFC)**

Doğrudan formik asit yakıt hücreleri (DFAFC), proton değişim yakıt hücrelerinin bir alt grubu olup, bu yakıt hücrelerinde formik asit herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın doğrudan beslenmektedir. Bunlara ait uygulamalar arasında telefonlar ve dizüstü bilgisayarlar gibi küçük taşınabilir elektronik eşyalar bulunmaktadır.

Formik asit metanole benzer şekilde yakıt hücresine direkt olarak beslenmektedir ve komplike katalitik işlemlere olan ihtiyacı elimine etmektedir. Formik asidin depolanması, oda sıcaklığında sıvı halde olup yüksek basınç ve (veya) düşük sıcaklıklara ihtiyaç duymamasından dolayı hidrojene kıyasla çok daha fazla güvenlidir.

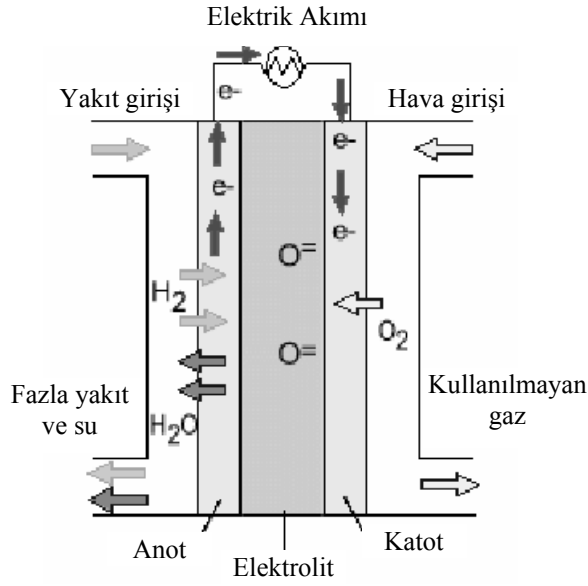
Yakıt hücrelerinde formik asit kullanımının metanole kıyasla iki önemli avantajı mevcuttur. Bunlardan birincisi, formik asidin polimer membrana geçiş yapmaması ve böylece veriminin metanole kıyasla yüksek olmasıdır. İkincisi ise formik asidin metanol gibi körlüğe neden olmamasıdır ki bu durum kaçak durumlarda formik asidi daha güvenli bir yakıt yapmaktadır.

DFAFC, formik asit ve oksijeni enerji üretmek üzere karbondioksit ve suya dönüştürmektedir. Formik asit oksidasyonu bir katalizör tabakası üzerinde anotta gerçekleşmektedir. Karbondioksitin oluşmasıyla protonlar ( $H^+$ ) polimer membran üzerinden oksijenle reaksiyona girmek üzere katoda geçmektedir. Elektronlar bir dış devre üzerinden anottan katoda geçmektedir [1].



## 2.12. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ (SOFC)

Mevcut çalışmaya konu olan katı oksit yakıt hücreleri (SOFC), kimyasal yakıtların doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesi için şimdiye kadar bulunmuş en verimli düzeneklerdir. Bu yakıt hücrelerine dair temel fikirler ve malzemeler 19. yüzyılın sonlarında Nernst ve diğerleri tarafından ortaya atılmıştır fakat teori ve deneylerde 100 yıl sonra hala önemli gelişmeler ortaya çıkmaktadır [3]. Şekil 2.6 bir SOFC'ye ait yapının çalışma prensibini göstermektedir.

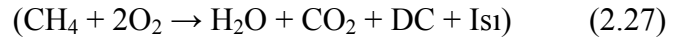
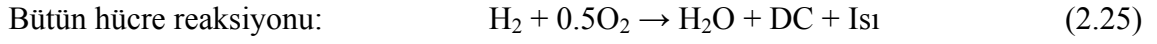
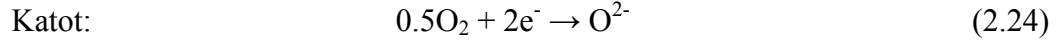
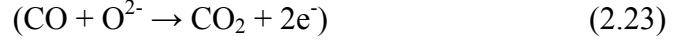
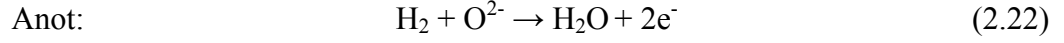


Şekil 2.6: SOFC çalışma prensibi [5]

Katı oksit yakıt hücreleri genel olarak 1 kW ila 2 MW arasında güç çıkışına sahip sabit uygulamalar için tasarlanmıştır. Bu yakıt hücreleri tipik olarak 600 ila 1000°C arasında değişen yüksek sıcaklıklarda çalıştırılmakta ve çıkan atık gazlar ikincil bir gaz türbininde kullanılarak elektriksel verim artırılabilir. Kombine ısı ve güç (CHP) düzenekleri olarak ta anılan bu tür hibrit sistemlerde verim %70'e kadar ulaşabilmektedir. Bu hücrelerde oksijen iyonları yüksek sıcaklıkta anot tarafında hidrojenle reaksiyona girmek üzere katı oksit elektrolit malzeme üzerinden taşınmaktadır [1].

Elektrokimyasal reaksiyonların gaz-sıvı-katı üç faz bölgesinde gerçekleştiği diğer katı oksit yakıt hücrelerinin aksine SOFC'deki reaksiyonlar gaz-katı iki fazlı temas halinde meydana gelmektedir. SOFC'lerde iki porlu seramik elektrot yoğun bir oksit-iyon iletken seramik elektrolit ile ayrılmış olduğundan korozif elektrolit problemi yaşanmamaktadır.

Yakıt ( $H_2$  veya  $CO$ ), su (veya  $CO_2$ ) oluşturmak üzere anoda beslenmekte ve oksijen iyonları ile reaksiyona sokularak dış devreden elektron salması sağlanmaktadır. Katoda beslenen oksijen dış devreden gelen elektronları kabul ederek oksijen iyonlarını oluşturmaktadır. SOFC'deki elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Fark edilceği üzere SOFC'ler değişik yakıtlarla (örn. H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>) çalışabilmektedir. Hali hazırda bilinen SOFC'ler elektrolit ile oksijen iyonu (O<sup>2-</sup>) ve proton (H<sup>+</sup>) iletkenler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [2]. Oksijen iyonu iletkenliği olan elektrolit malzemeler mevcut çalışma açısından temel teşkil ettiğinden bu elektrolitler ilerleyen bölümlerde daha detaylı biçimde mercek altına alınacaktır. SOFC'lere ait bileşenler aşağıda detaylı olarak irdelenmektedir.

### 3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ (SOFC) BİLEŞENLERİ

#### 3.1. SOFC'LER İÇİN KATOT MALZEMELER

Katı oksit yakıt hücreleri için olan katotlar yüksek elektriksel iletkenlik, oksijen indirgenmesi için yüksek katalitik aktivite ve diğer hücre bileşenleri ile uyumluluk gibi birçok özelliği taşımalıdır. SOFC'lerin geliştirilmesinin ilk zamanlarında diğer uygun malzemeler mevcut olmadığından katot olarak platin kullanılmıştır. Fakat platin oldukça pahalı bir malzemedir ve güç üretmek üzere SOFC'lerde kullanımı pratik bir çözüm sunmamaktadır. Daha ucuz olan perovskitler de gerekli özelliklere sahip olduğundan dikkatleri üzerine çekmeyi başarmışlardır [3].

Bir SOFC bileşeni olarak göz önünde bulundurulması için bir malzemenin bir çok şartı sağlaması gerekmektedir. SOFC'deki yüksek işletim sıcaklığı ve kombine yükseltgenme/indirgenme ortamları bir çok aday malzemeye sınırlamalar getirmiştir. Katot malzeme seçiminde aşağıda sunulan kriterler göz önünde bulundurulmaktadır [2].

- (1) Oksijen indirgenmesi için yüksek elektrokatalitik aktivite
- (2) Yüksek elektronik iletkenlik
- (3) Yükseltgeyici atmosferde ve yüksek sıcaklıkta kararlılık
- (4) Diğer hücre bileşenleri ile uyumlu termal genleşme
- (5) Verimli oksijen aktarımı için porlu yapı

$\text{LaCoO}_3$ , 1969'ta Tedmon ve diğerleri tarafından denenmiş ve bu malzemenin başlangıç performansının iyi olduğu görülmüştür. Fakat yitrium-stabilize zirkonyum (YSZ) elektrolit ile meydana gelen reaksiyonlardan dolayı artan işletim süreleri ile birlikte şiddetli bozulma problemleri yaşamıştır. Katotlarla ilgili araştırmalar daha sonra lantan manganit ( $\text{LaMnO}_3$ ) bazlı malzemelere dönmüştür. Lantan manganit katotların bozulması bu kadar şiddetli olmasa da özellikle yüksek hücre üretim sıcaklıklarında YSZ ile meydana gelen bazı potansiyel reaksiyonlar göz önünde bulundurulmuştur. Orta sıcaklık SOFC'lerinde stronsiyum ikameli lantan manganit (LSM) ve YSZ'den oluşan bir kompozit katot iyi performans göstermiştir [3]. Seryum bazlı elektrolitlerle

birlikte kullanılmak üzere daha sonra (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub> (LSCF) bazlı malzemeler gibi katot malzemeleri geliştirilmiştir.

Yukarıda bahsi geçen LaMnO<sub>3</sub> gibi ABO<sub>3</sub> perovskit yapısına sahip malzemelerin katot olarak kullanılmasının uygun olduğu düşünülmektedir. Zira örneğin LaMnO<sub>3</sub>'e ait elektriksel iletkenlik Mn elementinin sahip olduğu 3d elektronları ile daha da artmaktadır. La<sup>3+</sup> ve Mn<sup>3+</sup> bölgelerinde bulunan düşük değerlik iyonlarının ikame edilmesi iletkenliği arttırabilmektedir. Tekniğin bilinen durumuna ait katot malzemelerinden biri Sr ikameli LaMnO<sub>3</sub>'tir (LSM). Diğer birçok oksite kıyasla LSM, Sr ikame düzeyinin istenilen özelliklere göre ayarlanabildiği alışılmadık bir tek faz bölgesine sahiptir ve bu durum SOFC'lerde katot için gerekli şartların büyük ölçüde karşılanmasını sağlamaktadır [2].

Araştırmacılar ayrıca yukarıda bahsi geçen LSM malzemenin yanı sıra LSC (La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>) ve LSGN (La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>) katot malzemelerini LSGM elektrolit üzerinde test etmişlerdir. LSM katot, YSZ elektrolitin kullanıldığı yakıt hücrelerinde iyi elektrot özellikleri göstermesine rağmen aynı özellikleri LSGM elektrolitte gösterememiştir. Fakat LSM'in LSGM elektrolit üzerindeki elektrot özellikleri yoğun şekilde incelenmemiştir ve LSM katodun LSGM elektrolit üzerinde niçin aşırı gerilime sahip olduğu tam olarak bilinmese de yapılan bir çalışmada elektronik ve iyonik iletim için optimum mikro yapının LSM ile LSGM malzemelerin karıştırılmasıyla elde edildiği bulunmuştur [7].

### 3.2. SOFC'LER İÇİN ANOT MALZEMELER

Katotta olduğu gibi anotta da yakıt oksidasyonu için katalitik aktivite ile elektriksel iletkenlik birleştirilmelidir. Anot malzemesi için gerekli kriterler kısaca aşağıdaki gibidir [2]:

- (1) Etkili yükseltgeme katalizlemesi
- (2) Yüksek elektronik iletkenlik
- (3) İndirgeyici anodik ortam ve yüksek sıcaklıkta kararlılık
- (4) Diğer hücre bileşenleri ile uyumlu termal genişleme
- (5) Sülfür kirlilikleri ve hidrokarbon yakıtlara tolerans

Yirminci yüzyılın başında platin ve altın gibi değerli metallerin yanı sıra demir ve nikel gibi geçiş metalleri de içeren birçok aday anot malzemesi denenmiştir. Fakat platinin ömrü çalışan bir yakıt hücresinde (SOFC) uzun olmamakta, nikel ise yüksek sıcaklıklarda agregasyon nedeniyle yakıt girişini engellemektedir. Daha sonra nikel agregasyon probleminin bir kompozit anot oluşturmak üzere nikel matris içerisine yitrium stabilize zirkonyum elektrolit taneciklerinin karıştırılmasıyla çözülebileceği düşünülmüştür. Bu tür nikel sermet anotlar belli koşullar altında yeterli performansı sağlayabilmektedir fakat karbonlu yakıtlardan dolayı karbon kirliliği gibi problemler yaşanmaktadır. Yinede adı geçen nikel sermet (Ni ve  $ZrO_2-Y_2O_3$ ) malzemeler şimdiye kadarki SOFC geliştirme süreçlerinde en başarılı malzemeler olmuşlardır [3].

Sermetin elektriksel özellikleri Ni içeriği ve tanecik boyutu ile yakından ilişkilidir. Elektronik iletkenlik, tanecik-tanecik teması ile Ni perkolasyonu oluşumundan dolayı hacimce %30'un üzerindeki Ni içeriklerinde baskın olmaktadır. Ni içeriğinin hacimce %30'un altında olması durumunda iyonik iletkenlik baskın olmaktadır. Termal genleşme davranışı göz önünde bulundurulduğunda Ni içeriği düşürülmelidir. Gerekli elektronik iletkenliğin yanı sıra kabul edilebilir termal genleşme özelliğini sağlamak üzere optimal Ni içeriği hacimce %35'tir [2].

### 3.3. SOFC'LER İÇİN ARA BAĞLANTI MALZEMELERİ

Yüksek sıcaklık katı oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) ara bağlantı malzemelerinin sahip olduğu iki rol, hücreler arasında elektriksel bağlantı ve hücre stakı içerisinde gaz ayırımıdır. Ara bağlantının tüm hücre bileşenleri ile uyumlu olması ve yükseltgeyici ve indirgeyici gazlara karşı kararlı olması gerektiğinden çok sıkı malzeme sınırlaması gerekliliği doğmaktadır. Bu gerekliliklere ilaveten maliyet ve üretim kolaylığı gibi kısıtlamalarla mümkün olan seçenek şansı sadece birkaç malzeme ile sınırlı kalmaktadır. Bu malzemeler 900-1000°C arasındaki işletim sıcaklıkları için toprak kromit bazlı perovskit tipi oksit seramikler veya daha düşük hücre işletim sıcaklıkları için metalik alaşımlardan seçilmektedir.

Bir ara bağlantı malzemesinden beklenen özellikler SOFC konfigürasyonuna göre değişmesine rağmen söz konusu özellikler genel olarak aşağıdaki gibidir:



- Yüksek elektriksel iletkenlik, düşük iyonik iletkenlik
- Yakıt ve havada kimyasal kararlılık
- Diğer hücre bileşenleri ile eşleşen termal genleşme
- Yüksek mekanik dayanım
- Yüksek ısı iletkenliği
- Diğer hücre bileşenlerine karşı kimyasal kararlılık

Belirli SOFC tasarımlarına göre üretim kolaylığı, gaz geçirmeyen yoğunluk, diğer hücre bileşenleri ile gaz geçirmeyen izolasyon oluşturabilme ve malzeme maliyeti gibi diğer şartlar da önemli rol oynamaktadır. Yukarıda listelenen gerekli özelliklerden ilk üçü hayati öneme sahip olduğundan birçok aday malzemeyi elemektedir. Esasen 800°C'yi aşan işletim sıcaklıkları için gerekli şartları sadece ikame edilmiş toprak kromitleri sağlamaktadır. Özellikle (La, Sr, Ca)(Cr, Mg)O<sub>3</sub> sisteminden oluşan kompozisyonlar başlıca ara bağlantı malzemeleridir. Fakat (Y, Ca)CrO<sub>3</sub> sisteminden oluşturulan kompozisyonlar da kabul edilebilir özelliklere sahiptir. Bu toprak kromitleri gerekli şartların çoğunu sağlamasına rağmen üretim ve yüksek maliyetler bakımından problemlere sahiptir. Metalik ara bağlantı malzemeleri oksit seramiklere kıyasla daha az maliyetle daha kolay üretilmesine rağmen bunların SOFC işletim koşullarındaki ömürleri bakımından geliştirilmeleri gerekmektedir [3].

### 3.4. SOFC'LER İÇİN ELEKTROLİT MALZEMELER

Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolit malzemedeki aranan başlıca özellikler; yeterli oksijen iyon iletkenliği ( $>0.03 \text{ S cm}^{-1}$ ), ihmal edilecek kadar düşük elektriksel iletkenlik, yükseltgeyici ve indirgeyici koşullarda kararlılık ve hücrenin çalışması sırasında yoğunluk ve geçirmezliktir [8]. Elektrolit malzeme ayrıca diğer yakıt hücresi bileşenleri ile kimyasal ve mekanik (termal genleşme) olarak uyumlu olmalıdır. Bu uyumluluk unsuru, bazı proseslerin mevcut çoklu bileşenlerle gerçekleştirilmesine ihtiyaç duymasından dolayı üretim proseslerini de etkilemektedir ki, bu durum parametrelerin (örn. sıcaklık veya basınç) tüm bileşenler için uygun değerlere sınırlanmasına yol açmaktadır. Yeni elektrolit malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir konu da orta sıcaklık katı oksit yakıt hücreleri (IT-SOFC) için işletim sıcaklığının 500-800 °C'ye düşürülmesidir. Bahsi geçen aralıktaki işletim sıcaklıkları yüksek sıcaklıkta

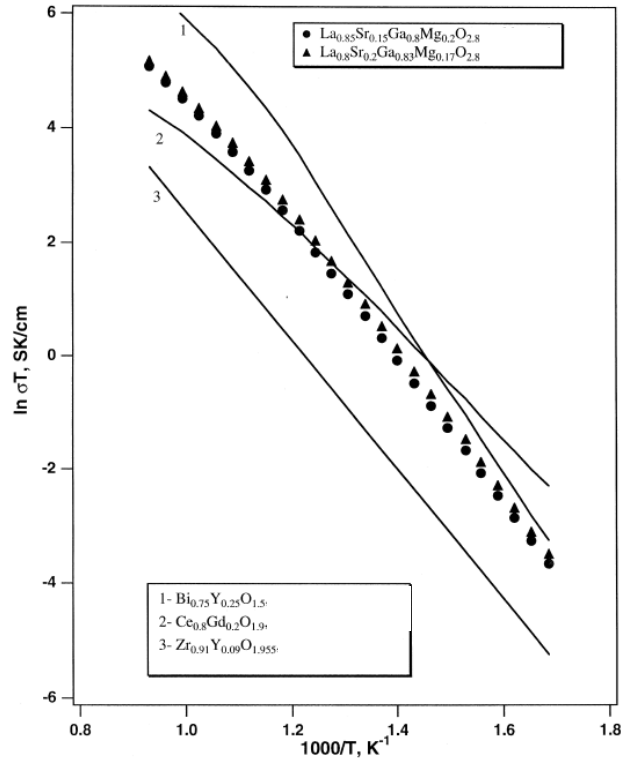
işletime ait gereklilikleri esnetebileceği gibi yakıt kullanım esnekliğini de yeterince sağlayacaktır [9].

řimdiye kadar yapılan çalıřmalarda florit yapısını tařıyan stabilize zirkonyum, özellikle de yitrium stabilize zirkonyum SOFC'ler için en çok tercih edilen elektrolit olmuřtur. İkame edilmiř seryum gibi diđer florit yapılı oksit iyon iletkenleri de dūřuk sıcaklıkta (600-800 °C) alıřan SOFC'ler için dūřunūlmūřtur. Son zamanlarda perovskitler, kahverengi mileritler ve heksagonal yapılı oksitlerin de iyi iyonik iletkenliđe sahip olduđu grūlmūřtur [3]. Takip eden blūmde adı geçen elektrolit tipleri daha detaylı olarak irdelenecektir.

## 4. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE (SOFC) KULLANILAN ELEKTROLİT ÇEŞİTLERİ

### 4.1. FLORİT YAPILI ELEKTROLİTLER

Oksit iyon iletkenliği ilk olarak 1890'larda Nernst tarafından ağırlıkça %15 oranında  $Y_2O_3$  içeren  $ZrO_2$  (yitrium stabilize zirkonyum veya YSZ) ile denenmiştir. Baur ve Preis, 1937'de bu elektrolitin kullanıldığı ilk katı oksit yakıt hücrelerini inşa etmişlerdir. Bu zamandan beri birçok oksit sistemi SOFC'ler için potansiyel elektrolitler olarak denenmiştir. Şekil 4.1 bazı oksitlere ait iyonik iletkenliğin sıcaklığa bağlı olarak değişimini göstermektedir.



Şekil 4.1: Bazı oksitlerin sıcaklığa bağlı iyonik iletkenliği [10]

Görüldüğü üzere Bizmut oksit en yüksek iletkenliği göstermekte ve diğer birçok formülasyon özellikle  $600^{\circ}C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda YSZ'den daha iyi performans göstermektedir. Fakat bu ve diğer oksitler elektronik iletkenlik, yüksek maliyet veya üretim zorlukları gibi dezavantajlara sahiptir [3]. Florit yapılarına ait oksitlerin divalent

veya trivalent katyonlarla ikame edilmeleri durumunda yukarıda sayılan dezavantajları belli ölçüde elimine ederek yüksek sıcaklıklarda iyi oksijen iyon iletkenliğine sahip olduğu bilinmektedir ve bunun için yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri bakımından ilgi odağı olmuşlardır [11]. SOFC'ler için aday olarak görülen elektrolitler burada tarif edilen YSZ tipi florit yapıli malzemeler ve Bölüm 4.2'de tarif edilen lantan gallat gibi perovskit yapıda malzemeler olmak üzere iki ana malzeme grubuna ayrılmaktadır.

Yitrium stabilize zirkonyum (YSZ), katı oksit yakıt hücrelerinde şimdiye kadar en çok kullanılan elektrolit malzeme olmuştur. Burada yitrium, iletken kübik florit fazını stabilize etmenin yanında oksijen boşluklarının konsantrasyonu arttırmak ve böylece iyonik iletkenliği arttırmak üzere ilave edilmektedir. Dolayısıyla ilave edilen yitrium miktarı iletkenlik bakımından büyük önem arz etmektedir. Yitrium ilavesinin iletkenliğe olan etkisine dair yapılan çalışmalarda YSZ yapısında molce %8'e kadar miktarlarda yitriumun iletkenliğin artmasına neden olduğu, fakat bu miktarın üzerindeki ilavelerin iletkenliği düşürdüğü bildirilmiştir [9]. Söz konusu çalışmalarda ayrıca YSZ yapısına çeşitli metallerin ikame edilmesinin malzemeye elektrokimyasal özellikler bakımından katkıda bulunduğı belirtilmiştir. Örneğin kalsiyum ilavesi iletkenlik açısından aktivasyon enerjisini düşürmekte ve belli ölçüde alüminyum ilavesi mekanik özellikleri iyileştirmesinin yanında iletkenliği arttırmaktadır.

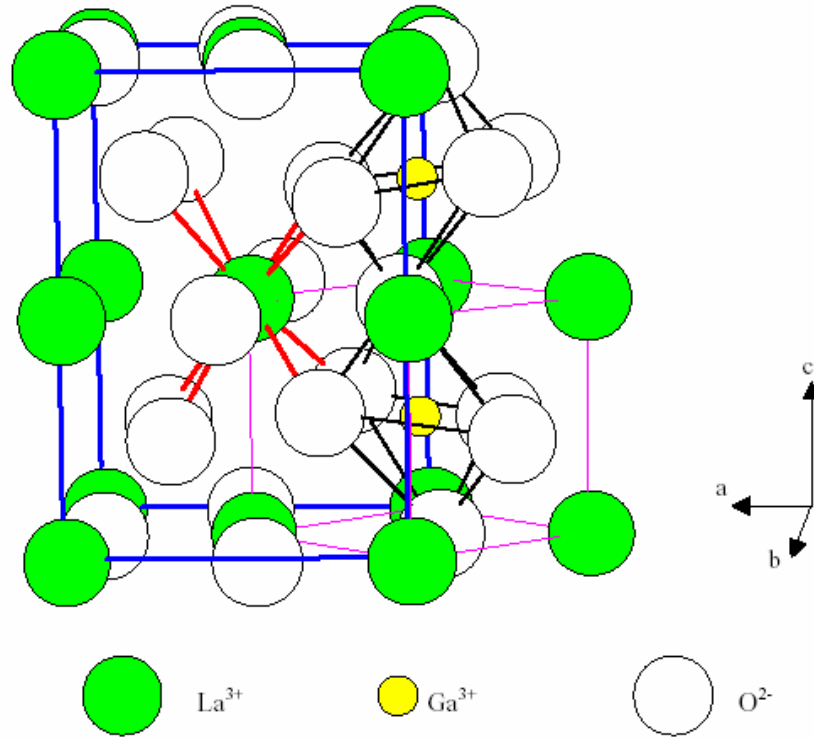
Wang ve diğeri [12],  $Y_2O_3$  ilavesinin YSZ nanokristalleri üzerinde faz geçişi ve kristal büyümesi bakımından etkisini incelemiş ve aşağıdaki bulgulara ulaşmıştır:

- (1)  $Y_2O_3$  miktarının artmasıyla YSZ jel tozlarına ait DTA eğrilerindeki egzotermik tepe noktası yüksek sıcaklığa doğru kaymaktadır.
- (2) 2 saat boyunca 500-700°C'de kalsine edilmiş 3YSZ ve 5YSZ jel tozlarında hem tetragonal hem de monoklinik  $ZrO_2$  birlikte bulunmaktadır. Fakat  $Y_2O_3$  içeriğı molce %8'in üzerinde olduğunda sadece kübik YSZ nanokristalleri mevcut olmaktadır.
- (3) 2 saat boyunca 500-700°C'de kalsine edildiğinde tetragonal  $ZrO_2$  içeriğı  $Y_2O_3$  ile artarken artan kalsinasyon sıcaklığı ile azalmaktadır.
- (4) YSZ nanokristallerin büyüklüğünün 10 ila 20 nm aralığında olduğu hesaplanmıştır.

## 4.2. PEROVSKİT YAPILI ELEKTROLİTLER

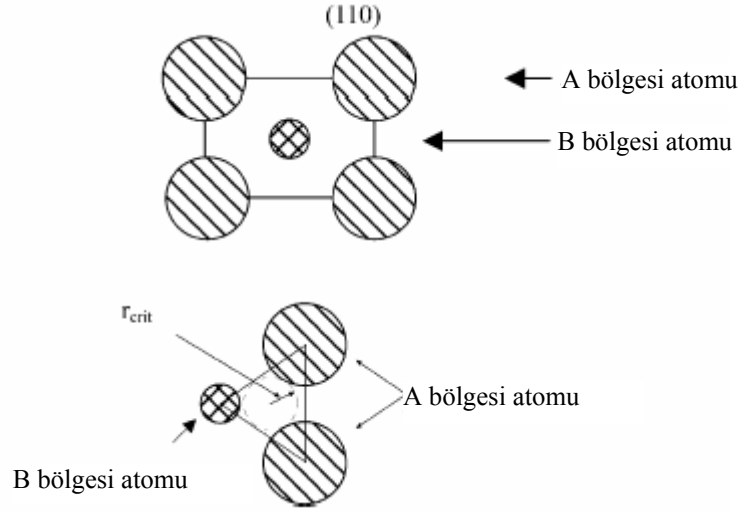
Önceki bölümde genel hatlarıyla açıklanmış olan florit yapılı elektrolit malzemelerin dışında potansiyel olarak dikkatleri üzerine en fazla çeken oksitlerden biri de  $\text{LaAlO}_3$  veya  $\text{LaGaO}_3$  bazlı maddeler gibi perovskit yapılı malzeme grubudur. Perovskit oksitler  $\text{ABO}_3$  genel formülüne sahiptir ve adını  $\text{CaTiO}_3$  mineralinden almaktadır [13]. Elektrolit malzemede istenen özelliklere göre A ve B bölgeleri uygun sentetik yollar takip edilerek ikame edilebilmektedir. Mevcut çalışmanın konusu lantan gallat malzemeler ile ilgili olduğundan burada sadece saf  $\text{LaGaO}_3$  ve bunun katyonlarla ikame edilmiş formları incelenecektir.

Genel kristal yapı kübik şekle sahip olup burada A katyonu küpün ortasında, B katyonu köşelerinde ve anyon (oksijen) küpün yüzlerine ait kenarlarda bulunmaktadır. Saf lantan gallata ait tipik kristal yapı Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2:  $\text{LaGaO}_3$  perovskit yapısı [14]

Elektrolitin bir katı oksit yakıt hücresinde kullanımı sırasında her bir oksijen iyonu iki büyük lantan atomu ile bir galyum atomu arasında kalan oksijen geçiş aralığında hareket etmektedir. Şekil 4.3, üçgen formunda olan söz konusu geçiş aralığını basit biçimde göstermektedir.



Şekil 4.3: İki lantan ve bir galyum atomu arasında kalan oksijen geçiş bölgesi [15].

Verilmiş olan yapıda oksijen iyon iletkenliği A bölgesinde bulunan katyonla direkt olarak ilişkilidir. İyon iletkenliği bu amaç doğrultusunda kullanılacak katyonlar için  $Pr > La > Nd > Sm$  şeklindedir. Daha küçük değerlikli katyonların A bölgesine ikame edilmesi oksijen boşluklarını arttırırken  $r_{crit}$  değerini büyütür ve iyon geçişini kolaylaştırır. Elektriksel iletkenlik de büyük ölçüde A bölgesine ikame edilen toprak alkali metale bağlıdır ve La için bazı uygun metallerin elektriksel iletkenliği düşürme sırası  $Sr > Ba > Ca$  şeklindedir. Örneğin La yerine en uygun metal olarak gözüken Sr ikame edilmesiyle oluşan negatif yük, pozitif yüklü oksijen boşluğu ile dengelenerek elektriksel nötrallik hali sağlanmakta ve iyonik iletkenlik arttırılmaktadır. Oksijen boşlukları ayrıca B bölgesine bir aliovalent katyon ikame edilmesiyle de daha fazla arttırılabilmektedir. Örneğin bir lantan gallat yapısında Ga yerine Mg ikame edilmesi iyonik iletkenliğin arttırılmasına büyük katkı sağlamaktadır [3, 15].

Yukarıdaki bilgiler göz önüne alındığında Sr- ve Mg- ikameli lantan gallat yapılarının saf lantan gallata kıyasla daha iyi iyonik iletkenlik özelliklerine sahip olacağı aşikardır.

Burada ikame edilen Sr- ve Mg- metallerinin miktarı, elektrolit malzemede istenilen özelliklerin elde edilmesi bakımından büyük önem arz etmektedir. Zira elektrolit malzemenin iyon iletkenliği Galyum yerine ikame edilen Magnezyumun molce %20 oranı için maksimum değere ulaşmaktadır. Diğer yandan Stronsiyumun Lantan bölgesinde çözünürlüğü en fazla molce %10 kadardır. Fakat bahsi geçen Magnezyum ikamesi nedeniyle kristal yapısının büyümesinden dolayı stronsiyumun katı çözünürlüğü molce %20'ye kadar çıkabilmektedir. Dolayısıyla Mg sadece direkt olarak değil dolaylı olarak ta iyonik iletkenliğin artmasına katkıda bulunmaktadır. Fakat ikame edilen Sr- ve Mg- miktarları belirtilen optimum değerlerin dışına çıktığında  $\text{LaSrGaO}_4$  ve  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  gibi istenmeyen ikincil fazlar oluşabilmektedir.

Bu bilgilerden hareketle genel formülü  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  (buradan sonra kısaca LSGM olarak anılacaktır) olan Sr- ve Mg- ikameli lantan gallerin yapısı için teorik olarak maksimum iyonik iletkenliğe  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  yapısı ile ulaşılacaktır. Bölüm 7'de sunulan deneysel çalışmalarda saf lantan gallerin ( $\text{LaGaO}_3$ ) yanında bu yapıya sahip Sr- ve Mg- ikameli bir lantan gallerin malzemenin hazırlanması hedeflenmiştir.

## 5. LANTAN GALLATIN AVANTAJLARI

### 5.1. İDEAL ÇALIŞMA SICAKLIKLARINDA DAHA FAZLA İYON İLETKENLİĞİ

Şekil 4.1’de açık şekilde görüleceği üzere iyonik iletkenlik bakımından göze çarpan malzemeler arasında lantan gallat önemli bir yere sahiptir. Bizmut bileşiği her ne kadar yüksek sıcaklıklarda yüksek iyon iletkenlik değerlerine ulaşsa da SOFC için ideal çalışma sıcakları olan  $600 < T < 800$  °C sıcaklık değerleri arasında lantan gallatın sahip olduğu iyon iletkenlik değerlerine yaklaşmaktadır. Seryum bileşiği ise söz konusu ideal çalışma sıcaklıklarında önemli derecede iyonik iletkenlik artışı gösterse de yine lantan gallattan çok farklı bir iletkenlik davranışı göstermemektedir. Diğer yandan YSZ bahsi geçen üç malzemeye kıyasla oldukça düşük iyon iletkenliği göstermekte ve söz konusu üç malzemenin ideal çalışma sıcakları arasında gösterdiği iletkenlik değerlerini ancak 1000°C veya üzeri sıcaklıklarda gösterebilmektedir. Tablo 5.1, YSZ ile LSGM’nin değişik sıcaklıklarda iyonik iletkenlik değerlerini karşılaştırmak amacıyla verilmiştir.

Tablo 5.1: YSZ ve LSGM’nin 600°C, 800°C ve 1000°C’deki iyonik iletkenlikleri [28]

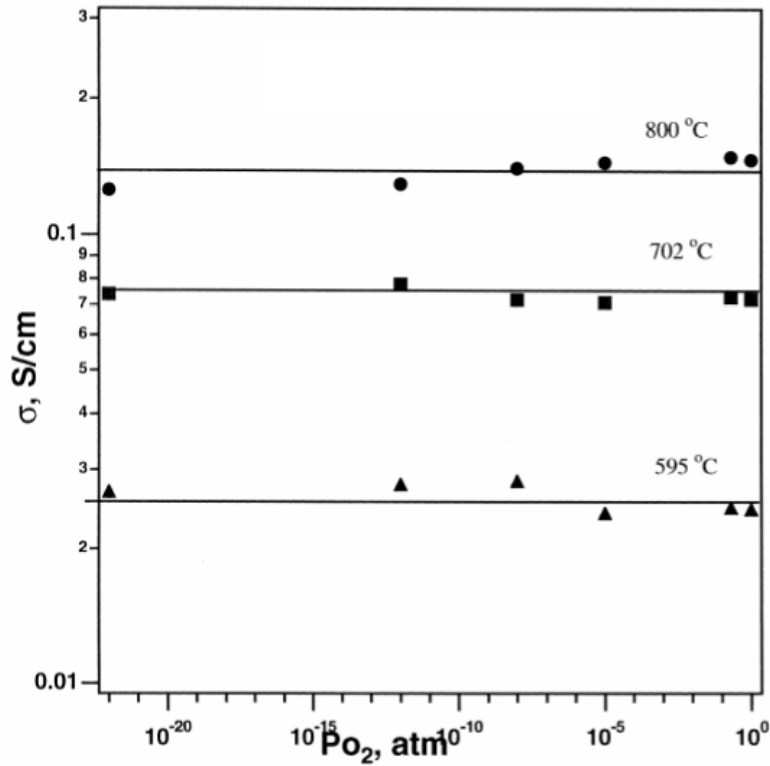
Elektrolit	600 °C	800 °C	1000 °C
YSZ	0.003 S/cm	0.03 S/cm	0.1 S/cm
LSGM	0.02 S/cm	0.12-0.17 S/cm	0.25 S/cm

LSGM’nin iyonik iletkenlik bakımından YSZ’ye göre üstünlüğü sıcaklık düştükçe daha çok fark edilmektedir. Mevcut yakıt hücresi teknolojisinin en önemli amaçlarından birinin işletim sıcaklığının mümkün olduğunca düşürülmesi olduğu göz önüne alınırsa yukarıda bahsedilen ideal işletim sıcaklıkları arasında LSGM’nin YSZ’ye kıyasla 4 ila 6 kat fazla iyonik iletkenliğe sahip olmasının gelecekte elektrolit malzeme tercihinde etkili rol oynayacağı aşikardır.



## 5.2. OKSİJEN KISMİ BASINCINA BAĞLI KALMAYAN İYON İLETKENLİĞİ

LSGM malzemenin elektrolit olarak kullanıldığı SOFC sistemleri geniş bir oksijen kısmi basınç aralığında yüksek ve neredeyse sabit iyonik iletkenliğe sahip olmaları bakımından dikkat çekmişlerdir [17]. Goodenough ve diğerleri  $1 \leq P_{O_2} \leq 10^{-22}$  oksijen kısmi basınç aralığında tipik bir LSGM elektrolit malzemenin ( $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.815}$ ) istenilen ideal işletim sıcaklıklarında iyon iletkenliğini ölçmüş ve aşağıda sunulan Şekil 5.1'e ulaşmıştır.

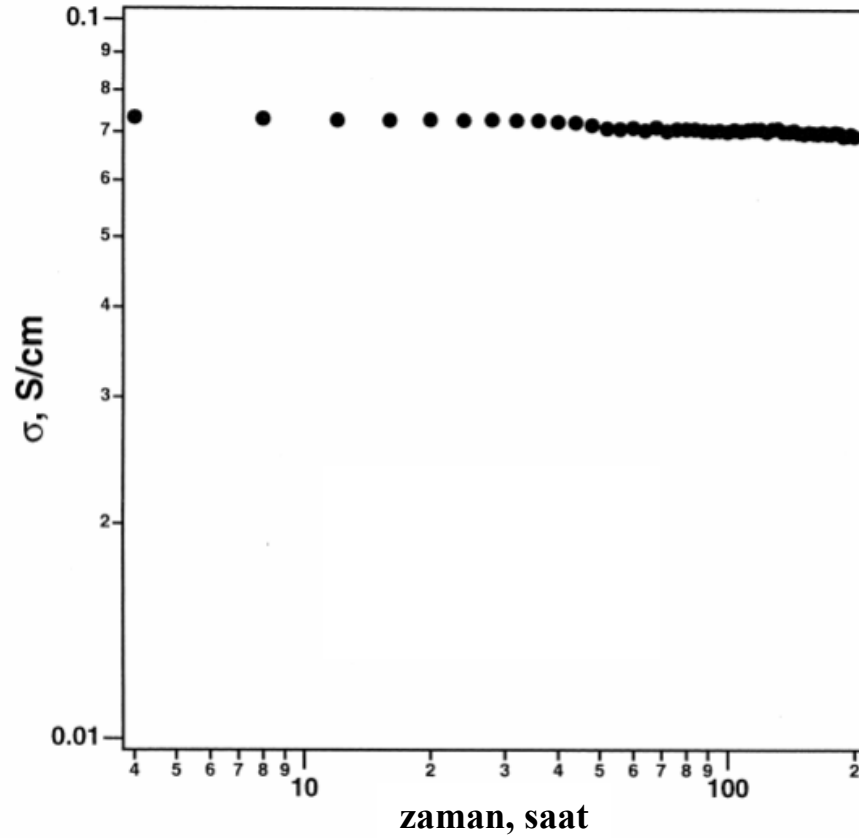


Şekil 5.1: LSGM'ye ait iletkenliğin değişik sıcaklıklarda oksijen kısmi basıncına bağlı değişimi [10].

Elde edilen verilere göre LSGM elektrolit malzeme oksijen kısmi basıncından neredeyse bağımsız bir iletkenlik davranışı göstermektedir ki, bu durum söz konusu LSGM perovskit yapısının ihmal edilecek kadar az elektriksel iletkenlik ve saf iyonik iletkenlik özelliklerini taşıdığını göstermektedir.

### 5.3. İYONİK İLETKENLİK BAKIMINDAN UZUN SÜRELİ KARARLILIK

Yapılan çalışmalarda elektrolit olarak LSGM kullanılan katı oksit yakıt hücrelerinin 700°C civarındaki ortalama işletim sıcaklıklarında 30,000 saate varan işletim ömrü olmasının beklendiği belirtilmiştir [18]. Goodenough ve diğerleri bir LSGM kompozisyonunun ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.825}$ ) kararlılığını atmosfer ortamında, 700 °C sıcaklıkta ve 0.21 atm oksijen kısmi basınç değerinde bir hafta süresince gözlemlemiş ve aşağıda sunulan Şekil 5.2'ye ulaşmışlardır.



Şekil 5.2: LSGM'ye ait iletkenliğin atmosfer ortamında ve 700°C'de zamana bağlı kararlılığı [10].

LSGM elektrolit için 700°C'de tüm oksijen boşlukları hareketli olduğundan kararlı bir iletkenlik profilinin görülmesi sürpriz olmamaktadır. Bu çalışma sırasında ayrıca elektrolit kompozisyonunu oluşturan katyonların etraftaki oksijen atomları ile kararlı bir koordinasyona sahip olmasından dolayı kompozisyon içerisinde herhangi bir karbonat

veya hidroksit izine rastlanmamıştır ki, bu durum kristal yapısına ilave oksijen atomlarının çekilmesini sağlayan sürücü gücü minimize etmektedir. Bu bulgular göz önüne alındığında kesintisiz işletimler için kullanılması düşünülen SOFC sistemlerinde elektrolit olarak LSGM malzeme kullanılmasının işletim ömrünü kesintiye uğratmaksızın uzun süre kullanıma olanak sağlayacağı aşikardır.

## 6. LANTAN GALLAT HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Lantan gallat malzemelerin SOFC uygulamalarına yönelik olarak istenilen fiziksel ve elektrokimyasal özelliklere sahip olmalarını temin etmek ve aynı zamanda bu malzemelerin ticari alanlarda kullanımını sağlamak üzere basit ve ucuz üretim yolları geliştirmek için bir dizi yöntem çeşitli yayınlarda mevcuttur. Bunlardan belli başlı olanları aşağıda sıralanmıştır:

- Katı Faz Reaksiyonu
- Sol-Gel Yöntemi
- Glisin-Nitrat Yakma Yöntemi
- Birlikte Çöktürme Yöntemi
- Pechini Yöntemi
- Mikroemülsiyon Yöntemi

### 6.1. KATI FAZ REAKSİYON YÖNTEMİ

Katı faz reaksiyonu yöntemi temel olarak başlangıç katyon bileşiklerinin mekanik olarak karıştırılıp kalsine edilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemle LSGM malzemenin elde edilmesi sırasında esas oluşum reaksiyonları kalsinasyon sırasında gerçekleşmektedir. Örneğin Pal ve diğerleri [19] bu yöntemi kullanarak lantan karbonat, stronsiyum karbonat, galyum oksit ve magnezyum oksiti bilye değirmeni içinde katı halde karıştırmış ve 1200 °C'de 4 saat kalsine etmiştir. Yine Navrotsky ve diğerleri [20]  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  oksitleri ile  $\text{SrCO}_3$  bileşimini birlikte karıştırarak 12 saat süresince 1100 °C'de kalsine etmiştir. Fung ve diğerleri [15] LSGM hazırlamak üzere başlangıç bileşiklerini  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  olarak seçmiş ve söz konusu bileşikleri etanol varlığında bilye değirmeninde karıştırarak 24 saat boyunca 1100 °C'de kalsine etmiştir.

Katı faz reaksiyon proseslerinde reaktanların kuvvetli şekilde karıştırılması ve uzun süre yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon yapılması gerekli olmaktadır. Uzun süreli termal muameleden dolayı sentezlenen tozlar reaktifliğini kaybetmekte ve morfolojinin kontrolü zorlaşmaktadır [26].

## 6.2. SOL-GEL YÖNTEMİ

Cam ve seramik ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan sol-gel yöntemi en genel tabirle bir çözelti sisteminin sıvı fazdan (kolloidal “sol”) katı faza (“gel”) geçişi prensibine dayanmaktadır. Sol oluşturma aşaması, birkaç yüz nm büyüklüğündeki katı taneciklerin bir sıvı fazda askıda bırakılmasından oluşmaktadır. Tipik bir sol-gel prosesinde inorganik tuzlar bir kolloidal süspansiyon oluşturmak üzere bir dizi hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonuna maruz bırakılmaktadır. Reaksiyon ortamına bir çözücü ilave edilmesiyle adı geçen tanecikler yeni bir fazda (gel) yoğunlaşmaktadır.

Bu yöntem ile LG ve LSGM yapılarının hazırlanması genellikle başlangıç katyon bileşiklerinin bir çözücü içerisinde çözülerek amonyak ile peptizasyona uğratılması suretiyle gerçekleştirilmektedir. Yöntem sıcaklık, pH, kimyasal kompozisyon, reaktanların konsantrasyonu ve çözücülerin özellikleri gibi deneysel parametrelere oldukça duyarlıdır. Zarzycki bu yöntemin avantajlarını kısaca düşük proses sıcaklığına, ortaya çıkan maddelerin yüksek derecede homojen ve saf olmasına ve değişik maddelerin sentezlenmesine uygunluk olarak açıklamıştır [21]. Örneğin Goodenough ve diğerleri [17]  $La^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$  ve  $Mg^{2+}$  katyonlarının asetat tuzlarının su komplekslerini oluşturarak amonyak ile peptidizasyona maruz bırakmış ve ortaya çıkan numuneyi 2 saat süresince  $500^{\circ}C$ 'de kalsine ederek LSGM malzemeyi elde etmişlerdir.

## 6.3. GLİSİN NİTRAT YÖNTEMİ

Glisin Nitrat yakma yönteminde genellikle başlangıç katyon bileşikleri  $HNO_3$  içerisinde çözülmekte ve ortama glisin (yakıt ve kompleksleştirici) ilave edilmektedir. Reaksiyon ortamı yüksek sıcaklığa çıkarılıp yakılarak son ürün elde edilmektedir. Bu yöntem çoklu oksitlerin hazırlanması için birçok avantaj sunmaktadır. Söz konusu avantajlardan biri, birçok bileşenin moleküler veya atomik düzeyde homojen karışımlarının ve çok ince tozlarının elde edilebilmesidir. Bir ikinci avantaj ise sentez prosesinin daha kısa sürmesi ve son ürünün daha az ikincil faz içermesidir. Bu yöntemi kullanarak LSGM hazırlama çalışmalarına örnek olarak Aldinger ve diğerleri [22] ile Shin ve diğerlerinin [23] yaptığı çalışmalar verilebilir. Aldinger ve diğerleri başlangıç maddeleri olarak  $Ga_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$  ve  $Sr(NO_3)_2$  bileşiklerini kullanmış ve bu bileşikleri uygun bir nitrat çözeltisi elde etmek üzere  $HNO_3$  içerisinde çözmüştür. Daha sonra söz konusu nitrat

çözeltisi karıştırılarak glisin ilave edilmiş ve oluşan glisin-nitrat çözeltisi ısıtılarak yakılmıştır. Shin ve diğerleri de benzer bir yol takip etmiş fakat başlangıç maddeleri olarak  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kullanmıştır.

#### 6.4. BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ

Birlikte çöktürme yöntemi temel olarak başlangıç katyon bileşiklerinin bir çöktürme ajanı ile reaksiyona sokulması ve söz konusu katyonların hidroksit kompleksleri halinde çöktürülmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yöntem ayrıca mikroemülsiyon yardımıyla birlikte çöktürme yöntemi olarak bilinen bir yolla yüzey aktif madde-çözücü-su sisteminden oluşan bir mikroemülsiyon ortamından çöktürme yapmak suretiyle uygulanabilmektedir.

Örneğin Drofenik ve diğerleri [24], lantan stronsiyum manganitlerin hazırlanması için birlikte çöktürme ve mikroemülsiyon destekli birlikte çöktürme yöntemlerinden oluşan dört değişik yöntem önermişlerdir. Önermiş oldukları ilk yöntem bir hidroksit birlikte çöktürme sentez yöntemi olup, burada  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  ve  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  bileşiklerinden oluşan bir ilk çözelti ile birlikte  $\text{NaOH}$  sulu çözeltisinden oluşan bir çöktürme ajanını kullanmışlardır. Önerdikleri ikinci yöntem bir mikroemülsiyon yardımıyla hidroksit birlikte çöktürme yöntemi olup, burada CTAB:1-heksanol:1-bütanol mikroemülsiyonu içerisinde  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  ve  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  bileşiklerinden oluşan bir ilk sulu çözelti ile birlikte aynı mikroemülsiyon kompozisyonu içerisinde bir  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  sulu çözeltisini kullanmışlardır. Önermiş oldukları üçüncü yöntem oksalat birlikte çöktürme sentez yöntemi olup, burada adı geçen başlangıç katyonlarının hidroalkolik çözeltisi ile birlikte bir oksalik asit sulu çözeltisini kullanmışlardır. Önermiş oldukları dördüncü yöntem ise bir mikroemülsiyon yardımıyla oksalat birlikte çöktürme sentez yöntemi olup, burada CTAB:1-heksanol:1-bütanol mikroemülsiyonu içerisinde  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  ve  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  bileşiklerinden oluşan bir ilk sulu çözelti ile birlikte aynı mikroemülsiyon kompozisyonu içerisinde bir oksalik asit sulu çözeltisini kullanmışlardır. Drofenik ve diğerleri bu çalışmanın sonunda mikroemülsiyonun sadece ürünün şekli üzerinde değil, çöken tozun morfolojisi üzerinde de etkisi olduğu sonucuna varmışlardır.

## 6.5. MİKROEMÜLSİYON YÖNTEMİ

Yağ ile karışmayan sulu çözeltiler, belli yüzey aktif maddelerin ilave edilmesiyle organik fazda çok küçük monodisperse damlacıklar oluşturmaktadır. Sulu fazın yağ fazı içerisinde dağıtılması şeffaf bir mikroemülsiyonun oluşmasına neden olmaktadır. Sulu damlacıkların iyi şekilde dağıtılmış olması herhangi bir çökme reaksiyonunun sadece bu damlacıkların içerisinde meydana gelmesine ve söz konusu damlacıkların birer nanoreaktör olarak işlev görmesine olanak sağlamaktadır. Bu nanoreaktörler birbirleri ile temas ettiğinde çökme reaksiyonu meydana gelmektedir. Bir mikroemülsiyon sistemi termodinamik olarak kararlıdır ve küresel sulu bir damlacığın çapı 10 ila 100 nm arasında değişebilmektedir. Böylece çökmeden sonra küresel düzgün bir toz elde edilebilmektedir [28]. Termodinamik olarak kararlı olan bu tür sistemler yağ içerisinde su (w/o) mikroemülsiyonları veya ters miseller olarak anılmaktadır.

Ters misellerin büyüklüğü ve şekli,  $w_0$  değeri ( $w_0$ , suyun kullanılan yüzey aktif maddeye molce oranı), sulu fazdaki elektrolit konsantrasyonu, sulu çözeltideki iyonların tipi ve kullanılan yardımcı yüzey aktif maddelerin tipine göre değişebilmektedir. Sulu fazdaki  $w_0$  değeri veya elektrolit konsantrasyonunun değişimine bağlı olarak küresel, elipsoidal, çubuk, silindirik veya düzlemsel damlacıklar meydana gelebilmektedir. Ters misel sistemlerin kullanılmasının altında yatan temel fikir bunların sahip olduğu ideal büyüklük ve şeklin hazırlanan tanecikler için şablon teşkil etmesidir. Ayrıca tanecikler bu tür organik ortamlarda hazırlandığında diğer yöntemlerde daima bir problem olan taneciklerin agregasyon sorunu çözülmüş olmaktadır. Bunlara ilaveten ters misel sistemlerin kullanıldığı uygulamalarda sulu çözeltilerin çözünme kapasitesi büyük önem taşımaktadır. Söz konusu çözünme kapasitesinin artan yüzey aktif madde miktarı ile birlikte lineer olarak arttığı bilinmektedir. Diğer yandan sulu fazın iyonik kuvveti arttıkça su alma yetisi keskin şekilde azalmaktadır. Yüzey aktif madde olarak apolar çözücülerle birlikte AOT kullanımı oldukça yaygındır. Fakat son yıllarda yapılan çalışmalarda yüzey aktif madde olarak CTAB giderek artmaktadır. Bunun nedeni CTAB ters misel sistemlerinin AOT bazlı sistemlere kıyasla daha yüksek sulu tuz çözeltisi çözünme kapasitesi göstermesidir [29].

Literatürde mikroemülsiyon yöntemi ile lantan gallat yapılarının hazırlanmasına yönelik olarak oldukça az sayıda yayın bulunmaktadır. Bunlardan birinde Ma ve diğerleri [30] mikroemülsiyon yöntemi ile bir  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  seramik yapısını hazırlamışlardır. Söz konusu yöntemde öncelikle gerekli miktarlarda  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ve  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  maddeleri destile suda çözülerek üzerine sikloheksan ve bir dehidre alkol ilave edilmiştir. Daha sonra dağıtıcı ajan olarak ortama PEG ilave edilmiştir. Mikroemülsiyon B ise yine benzer bir yolla hazırlanmıştır. Sikloheksan ve dehidre alkol, birlikte çöktürme ajanı olarak görev yapan  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  çözeltisine ilave edilmiş ve bunun üzerine PEG eklenmiştir. Daha sonra mikroemülsiyon B karıştırma altında mikroemülsiyon A'ya damla damla ilave edilerek beyaz bir çökelti ürün elde edilmiştir.

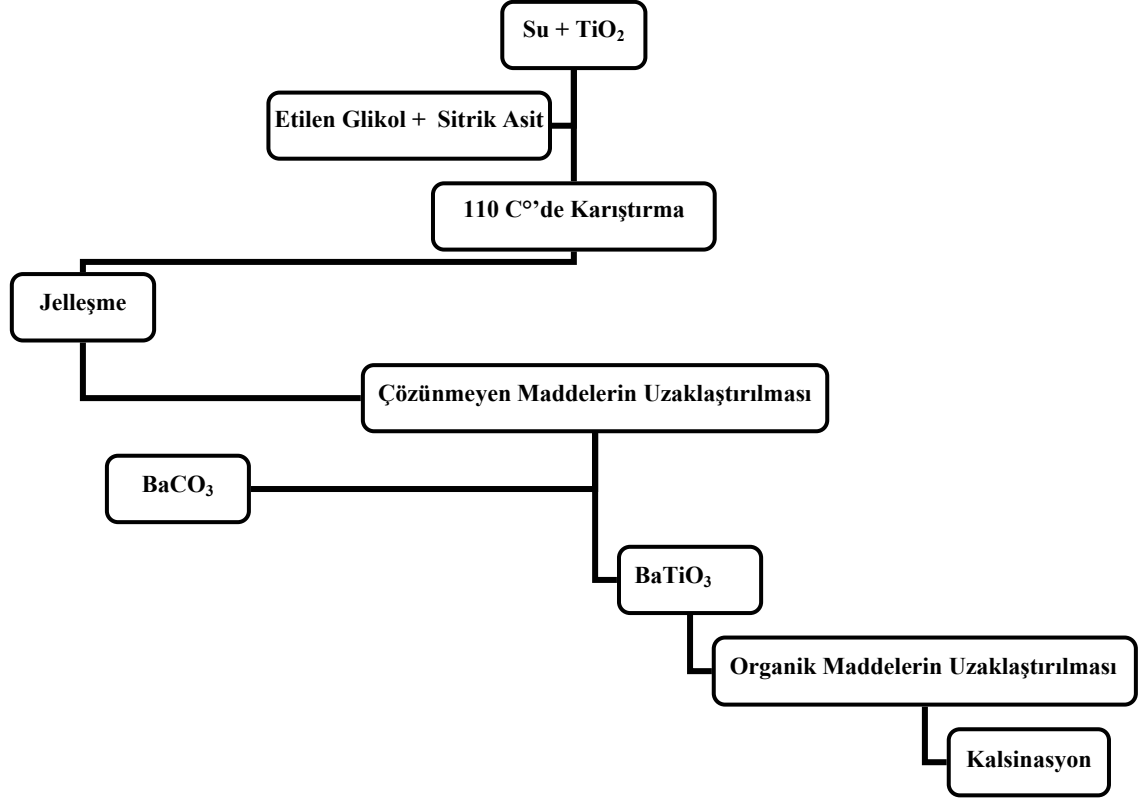
CTAB:1-hekzanol:1-bütanol:H<sub>2</sub>O içerisinde  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  ve  $\text{Sr}^{2+}$  kationlarının bulunduğu bir başka mikroemülsiyon sistemi yukarıda Bölüm 6.4'te bahsedildiği gibi Drofenik ve diğerleri [24] tarafından hazırlanmıştır.

Mikroemülsiyon yöntemi ile saf ve ikameli formda lantan gallat hazırlanması henüz literatürde çok az çalışmaya konu olduğundan gelecekte yapılacak çalışmaların bu yöntemin geliştirilmesi için yönlendirilmesinde fayda vardır.

## 6.6. PECHINI YÖNTEMİ

Pechini yöntemi en genel tabirle alfa-hidroksikarboksilik asitlerin metal iyonlarıyla polibazik asit çelatları oluşturması ve daha sonra ortama eklenen bir polihidroksi alkol ile söz konusu çelatların ısıtılarak poliesterifikasyona uğratılması prensibi olarak tanımlanabilir. Pechini Yöntemi ilk olarak US 3,330,697 numaralı A.B.D. Patenti [25] ile kamuya sunulmuş ve bugüne kadar değişik amaçlar için uyarlanmıştır. Pechini kendi ismi ile anılan bu yöntemi tarif ettiği patent belgesinde, genel olarak kurşun ve toprak alkali titanatları ile niobatlarının hazırlanmasını tarif etmiştir. Pechini'nin örnek olarak  $\text{BaTiO}_3$  hazırlanması prosedüründe takip etmiş olduğu yol aşağıda verilmiştir.





Şekil 6.1: Pechini tarafından US 3,330,697 numaralı A.B.D. patentinde sunulan BaTiO<sub>3</sub> hazırlama yöntemine ait proses akış şeması

Yukarıda adı geçen alfa-hidroksikarboksilik asitlere örnek olarak sitrik asit, laktik asit ve glikolik asit verilebilir. Günümüzde katyon bileşimlerinin hazırlanmasında çoğunlukla sitrik asit kullanılmaktadır. Yöntem bu yüzden “sitrik asit yöntemi” olarak ta anılmaktadır. Diğer yandan adı geçen polihidroksi alkol olarak genellikle etilen glikol tercih edilmektedir.

Pechini yöntemi ile nano boyutta saf ve metal ikameli lantan gallat hazırlanması literatürde mevcuttur. Örneğin Martin ve Schulz [18] bir LSGM yapısı oluşturmak üzere La, Sr, Ga ve Mg katyonlarının nitrat bileşikleri, sitrik asit ve etilen glikolün molar olarak 1:1:1 oranında bir sulu çözeltisinden hareket etmişlerdir. Yaptıkları

çalışmada Pechini yönteminde küçük bir değişiklik yaparak katyonların elat kompleksine statik şekilde dağıtılabilmesi için reaksiyon ortamında katalizör olarak derişik nitrik asit ilave etmişlerdir.

Huang ve Goodenough [17] benzer biçimde La, Sr, Ga ve Mg katyonlarının nitrat bileşikleri, sitrik asit ve etilen glikolden oluşan bir çözelti ile başlayarak söz konusu çözeltiyi elatların poliesterifikasyona uğramasını sağlamak ve fazla suyu uzaklaştırmak üzere 150°C'ye kadar ısıtma işlemi uygulamışlardır.

Yine Traversa ve diğerleri [27] başlangıç maddesi olarak  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ve  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nitrat bileşiklerini kullanarak öncelikle bu bileşikleri deiyonize suda çözmüş ve daha sonra reaksiyon ortamına bir sitrik asit-etilen glikol karışımı ilave etmişlerdir. Oluşan zelti jelleşme oluştuktan sonra kurutularak 800-1500°C aralığında kalsine edilmiştir. Bu şekilde Pechini yöntemi kullanılarak  $\text{LS}_{0.2}\text{GM}_{0.15}$ ,  $\text{LS}_{0.15}\text{GM}_{0.15}$ ,  $\text{LS}_{0.1}\text{GM}_{0.15}$ ,  $\text{LS}_{0.1}\text{GM}_{0.1}$  olmak üzere değişik stokiyometrik oranlarda Sr ve Mg ikameleri denenmiştir.

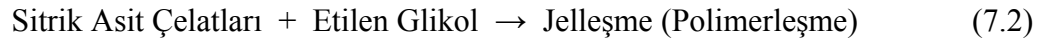
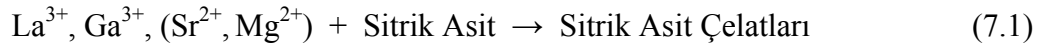
Mevcut alışmada Pechini yöntemi  $\text{LaGaO}_3$  ve bunun ikame edilmiş formu olan  $\text{LS}_{0.2}\text{GM}_{0.2}$  yapılarının elde edilmesi için uygulanacaktır. Deneysel ayrıntılar takip eden bölümde sunulmaktadır.

## 7. YÖNTEM VE DENEY

### 7.1. PECHİNİ YÖNTEMİNİN DENEYSSEL UYGULAMASI

Mevcut çalışmada kullanılan Pechini yöntemi hakkındaki genel bilgiler yukarıda Bölüm 6.6'da verilmiştir. Yöntem, stokiyometrinin tam olarak ayarlanabilmesine olanak sağlaması bakımından büyük avantaj sağlamaktadır. Zira stokiyometrinin doğru ve hassas şekilde ayarlanması saf ve tek bir fazın elde edilmesi açısından önemlidir. Yöntem ayrıca ince taneli tozların iyi şekilde preslenmesine olanak sağlamaktadır ki, bu avantajın önemi lantan gallat gibi mekanik dayanım zaafı bulunan bir malzeme için daha da artmaktadır. Bunların yanında Pechini yönteminin en büyük avantajı katyonların tüm ürün içerisinde düzgün atomik dağılımının sağlanmasıdır [18].

Pechini yöntemi ile saf lantan gallat veya bunun Sr ve Mg ikameli formları literatürde en bilinen haliyle aşağıdaki reaksiyon basamaklarını ihtiva etmektedir:

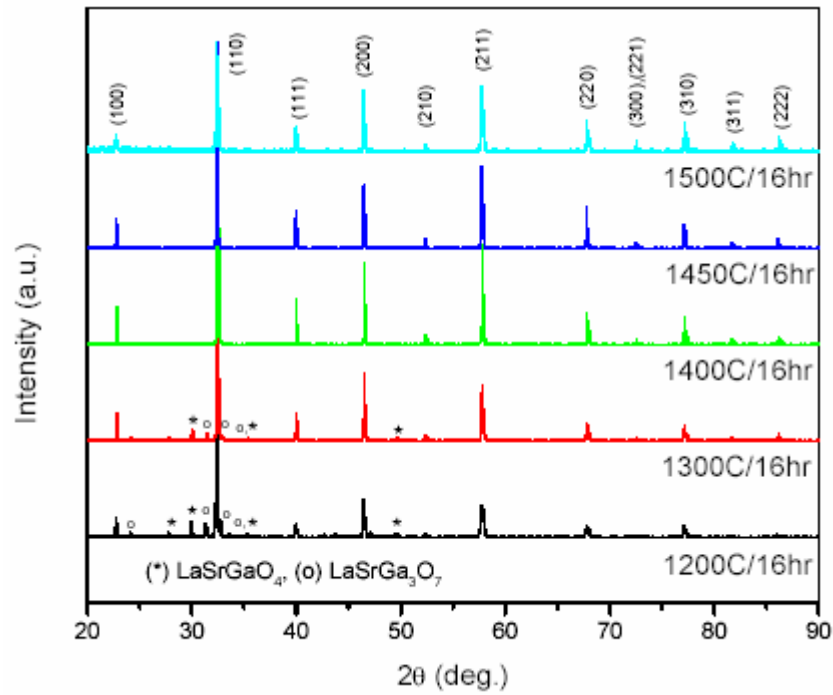


$\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  katyonları arzu edilen son ürünün miktarına uygun stokiyometrik oranlarda sırasıyla  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ve  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  asetat bileşikleri veya  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ve  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  nitrat bileşikleri olarak reaksiyon ortamına sağlanabilmektedir. Mevcut çalışmada nitrat bileşikleri kullanılmıştır.

Kullanılan trivalent katyonlar olan  $\text{La}^{3+}$  ve  $\text{Ga}^{3+}$ , çelat reaksiyonu için 1 mol sitrik aside ihtiyaç duyarken divalent katyonlar olan  $\text{Sr}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  2/3 mol sitrik aside ihtiyaç duymaktadır. Söz konusu katyonların nitrat bileşikleri deiyonize suda çözünerek karıştırma altında ortama sitrik asit – etilen glikol karışımı ilave edilmektedir. Ortaya çıkan çözelti 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra sıcaklık  $80^\circ\text{C}$  civarına yükseltilerek söz konusu çözelti polimerleşme olana kadar ortalama 3 saat boyunca buharlaştırılmaktadır. Elde edilen köpük kıvamındaki madde gece boyunca  $110^\circ\text{C}$ 'deki

bir etüvde kurutulmaktadır. Elde edilen ürün bu haliyle daha sonraki mekanik ve termal muamelelere uygun hale gelmiş olmaktadır.

Uygulanacak olan kalsinasyon işlemi tek fazda istenilen lantan gallat perovskit yapılarının safsızlıklar olmaksızın elde edilmesi açısından son derece önemlidir. Kalsinasyon sıcaklığının değişimi ile kristal yapıda beklenebilecek değişiklikler aşağıda sunulmuş olan XRD analiz grafiği ile görülebilecektir.



Şekil 7.1: Pechini yöntemi ile hazırlanmış La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>O<sub>2.815</sub> yapısının 1200, 1300, 1400, 1450 ve 1500 °C'deki sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle elde edilen X ışını kırınım desenleri [31].

Normal şartlarda gerek LG gerekse LSGM yapılar düşük sıcaklıklarda (örn. oda sıcaklığında) ortorombik simetriye sahip perovskit yapısı sergilemektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise yapısal geçiş meydana gelmekte ve LG için rombohedral simetri meydana gelmektedir. LSGM için ise ikame edilen Sr ve Mg atomları ile ortorombik yapısını yüksek sıcaklıklara kadar korunabilmektedir. Nitekim Şekil 7.1'de sunulan XRD desenleri incelendiğinde bu durum açıkça görülmektedir. LSGM malzeme 1200 ve 1300 °C'de LaSrGaO<sub>4</sub> ve LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> gibi safsızlıklar içermektedir. Söz konusu

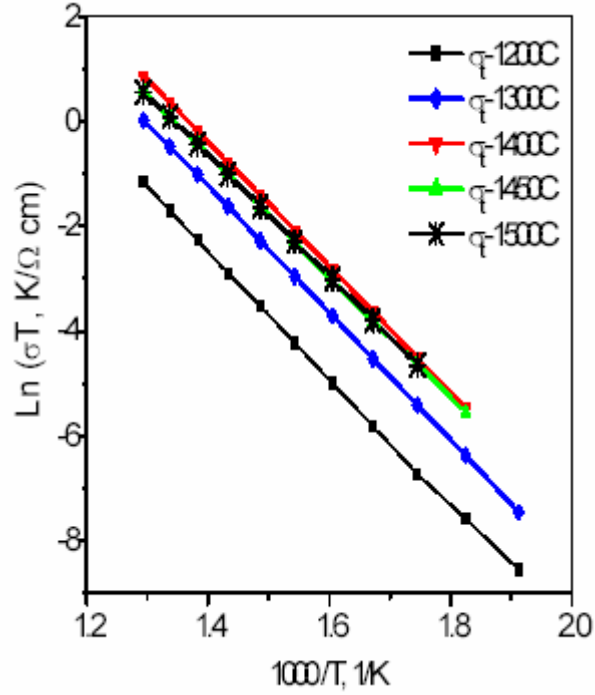
safsızlıklar oksijen iyon geçişini kısıtlayan yapılar olup, malzeme içerisinde istenen unsurlar değildirlir. 1400 °C'den itibaren safsızlıklar kaybolmakta ve malzemenin yapısının büyük bölümü ortorombik simetriye geçiş yapmaktadır. Yüksek Mg ve Sr ikame oranına sahip LSGM yapılarında bir miktar monoklinik kristal beklenebilir.

Diğer yandan Traversa ve diğerleri [27], LSGM yapıları ile ilgili yaptıkları incelemede aşağıdaki bulgulara ulaşmıştır:

- (1) Belli bir Sr içeriği mevcudiyetinde  $\text{SrLaGaO}_4$  ve  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  safsızlıklarının miktarı, ikame edilen perovskitte artan Mg miktarı ile (yani azalan Ga miktarı ile) düşmektedir.
- (2) Belirli bir Mg içeriği mevcudiyetinde Sr içerikli ikincil fazlar (safsızlıklar) stronsiyum miktarı ile artmaktadır.
- (3) 1400°C'de 10 saatlik kalsinasyondan sonra 1500°C'de daha uzun süreli bir sinterleme tozdaki  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  safsızlık miktarının düşmesine yardım etmemektedir.

Yukarıdaki bulgulardan anlaşılacağı üzere bahsi geçen safsızlıkların LSGM yapısında minimize edilmesi ikame edilen Sr ve Mg metallerin ve bunun yanında uygulanan kalsinasyon sıcaklığına bağlıdır. Dolayısıyla bu parametrelerin her birinin optimum şekilde ayarlanması istenilen saf ve düzgün perovskit yapıların elde edilmesi açısından önem arz etmektedir.

Her elektrolit malzemede olduğu gibi LSGM malzemede de hedeflenen en önemli nihai hedeflerden biri yukarıda bahsi geçtiği üzere oksijen iyon iletkenliğinin yüksek olmasıdır. Söz konusu iyon iletkenliği üzerinde etkisi olan en önemli parametrelerden biri sinterleme sıcaklığıdır. Kalsinasyonda olduğu gibi sinterleme sıcaklığının artmasıyla da partikül boyutu giderek büyüyerek iyon iletkenliğinin daha fazla olması ve elektriksel iletkenliğin düşmesi beklenebilir. Bu beklentinin doğruluğu aşağıda sunulan Şekil 7.2 incelendiğinde daha iyi anlaşılacaktır.



Şekil 7.2: Pechini yöntemi ile hazırlanmış  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$  yapısının 1200, 1300, 1400, 1450 ve 1500 °C'deki sıcaklıklarda sinterlenmesiyle elde edilen toplam iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi [31].

1200 ve 1300 °C'de sinterlenen malzemelere ait tanecik boyutları nispeten küçük olduğundan iyon iletkenlik değerleri 1400 °C ve üzeri sıcaklıklarda sinterlenen malzemelere kıyasla daha düşük kalmaktadır. 1400 °C'ye kadar keskin şekilde artan iyonik iletkenlik bu sıcaklıktan itibaren hemen hemen aynı seviyede kalmaktadır.

## 7.2. KULLANILAN LABORATUVAR KİMYASALLARI

Tablo 7.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve özellikleri

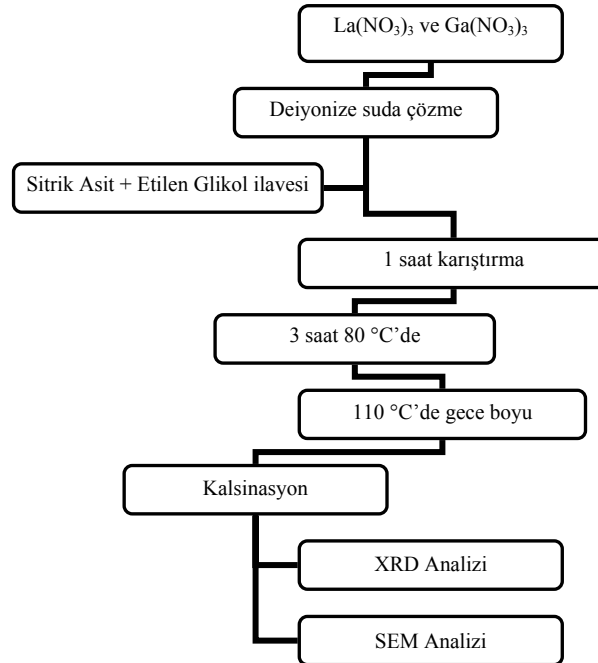
Sıra	Kimyasal Madde	Özelliği	Kapalı Formül	Üretici
1	Lantan (III) Nitrat	%99.999 saflık	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
2	Galyum (III) Nitrat	%99.9 saflık	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
3	Stronsiyum Nitrat	%99+ saflık	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich
4	Magnezyum Nitrat	%97+ saflık	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de Haën
5	Sitrik Asit		$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Boehringer Ingelheim
6	Etilen Glikol		$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Merck

### 7.3. TOZ NUMUNELERİN HAZIRLANMASI

#### 7.3.1. Saf LaGaO<sub>3</sub> (LG) Hazırlanması

5g LaGaO<sub>3</sub> tozu elde etmek üzere uygun miktarlarda La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ve Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bir beher içerisinde deiyonize su içerisinde çözülerek Bölüm 7.1’de bahsi geçen kriterler göz önünde bulundurulmak suretiyle ortama önceden hazırlanmış bir sitrik asit (%60) etilen glikol (%40) karışımı ilave edilmiştir. Burada sitrik asidin toplam katyonlara molar oranı 1:1.88 olacak şekilde uyarlanmıştır.

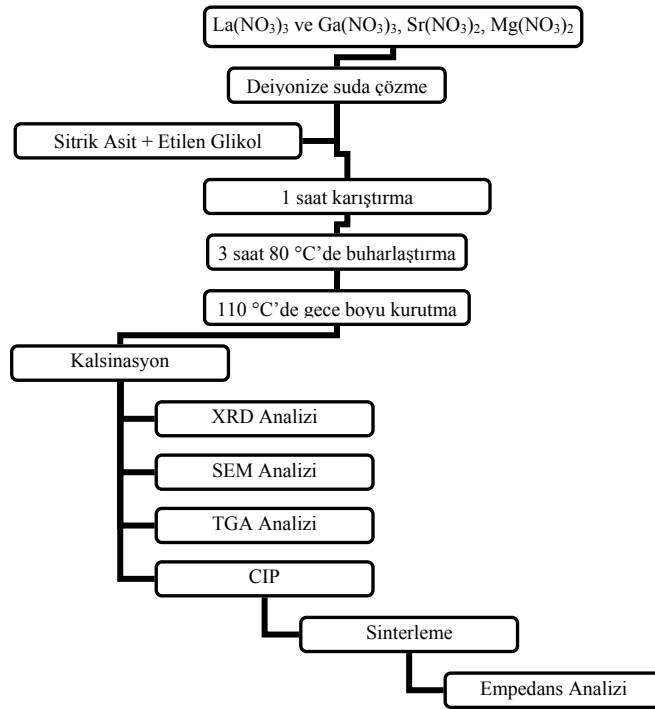
Oluşan çözelti 1 saat boyunca karıştırıldıktan sonra jelleşme gerçekleşene kadar sıcaklık yükseltilerek karıştırılmıştır. Bu işlem tamamlandıktan sonra numune etüv içerisinde kurutulmuş ve toz hale getirilmiştir. Söz konusu toz üç ayrı bölüme ayrılarak 1000, 1200 ve 1400 °C’de ayrı ayrı kalsine edilmiştir. Bu üç grup numune XRD analizine tabi tutulmuştur. 1400 °C’de kalsine edilen numune ayrıca SEM analizine tabi tutulmuştur. Deneysel akış şeması aşağıdaki gibidir.



Şekil 7.3: Pechini yöntemi ile saf LaGaO<sub>3</sub> hazırlanması ve karakterizasyonu

### 7.3.2. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (LSGM) Hazırlanması

Elde edilmesi istenen son ürün miktarına uygun miktarlarda  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ve  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  bir beher içerisinde deiyonize su içerisinde çözülerek Bölüm 7.1’de bahsi geçen kriterler göz önünde bulundurulmak suretiyle ortama önceden hazırlanmış bir sitrik asit (%60) etilen glikol (%40) karışımı ilave edilmiştir. Burada sitrik asidin toplam katyonlara molar oranı 1:1.88 olacak şekilde uyarlanmıştır. Oluşan çözelti 1 saat boyunca karıştırıldıktan sonra jelleşme gerçekleşene kadar sıcaklık yükselttilerek karıştırılmıştır. Bu işlem tamamlandıktan sonra numune etüv içerisinde kurutulmuş ve toz hale gelmiştir. Elde edilen tozun bir kısmı TGA analizi için ayrılmıştır. Geriye kalan toz numune üç ayrı bölüme ayrılarak 1000, 1200 ve 1400 °C’de ayrı ayrı kalsine edilmiştir. Bu üç grup numune XRD analizine tabi tutulmuştur. Ayrıca 1400 °C’de kalsine edilen numunenin bir kısmı SEM analizine tabi tutulmuş ve diğer kısmı presleme ile pelet haline getirilerek empedans iletkenlik analizi gerçekleştirilmiştir. Deneysel akış şeması aşağıdaki gibidir.



Şekil 7.4: Pechini yöntemi ile  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  hazırlanması ve karakterizasyonu



Peletlerin hazırlanması iki aşamalı bir presleme süreci ve özel bir sinterleme sürecinin sonucunda elde edilmiştir. Toz numune öncelikle 7-8 MPa basınç altında preslenerek ilk pelet formunu almıştır. Fakat bu işlem, lantan gallat malzemenin zor şekil alan yapısından dolayı toz numune içerisine birkaç damla %10'luk PVA çözeltisi eklemek suretiyle gerçekleştirilmiştir. PVA'nın bağlayıcı özelliğinden dolayı malzeme preslenmenin akabinde dağılmaktan korunmuş olmaktadır. Bu şekilde oluşturulan pelete 95 MPa yüksek basınç altında bir sıvı içerisinde soğuk izostatik pres uygulanmış (CIP) ve malzemenin yoğunluğunun teorik değere yaklaşması sağlanmıştır. Oluşun yoğun malzeme aşağıdaki adımları içeren bir ısıtma prosedürü ile 1500°C'de sinterlenmiştir.

- 0-200°C 5°C/dak ısıtma hızı
- 200-450°C 2°C/dak ısıtma hızı
- 450°C'de 30 dak bekleme
- 450-1500°C 10°C/dak ısıtma hızı
- 1500°C'de 10 saat bekleme

Bu ısıtma rejimi ile malzeme yapısında bulunan PVA ve diğer organiklerin yapıya zarar vermeksizin uzaklaştırılması sağlanmıştır.

## **7.4. KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ VE CİHAZLARI**

### **7.4.1. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi**

Bölüm 7.3.1 ve 7.3.2'de elde edilen toz LG ve LSGM malzemeler 1000, 1200 ve 1400 °C sıcaklık değerlerinde ayrı ayrı kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra her bir numune için X ışını kırınım analizi uygulanmıştır. Söz konusu analizler ile perovskit yapıların kalsinasyon sıcaklığına bağlı değişimi, kristal boyutları ve ikincil fazların (safsızlıkların) mevcudiyeti incelenmiştir. Analizler 1.54056 Å dalga boyunda Cu-K $\alpha$  ışınları üreten Rigaku marka difraktometre cihazında 2° ile 80° arasındaki  $2\theta$  değerlerinde yapılmıştır. Malzemedeki perovskit kristal boyutları Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

#### **7.4.2. Sıcaklığa Bağlı Ağırlık Analizi (TGA)**

Şekil 7.4'te gösterilen adımların takip edilmesi suretiyle hazırlanan LSGM malzemenin sıcaklığa bağlı ağırlık değişim analizi Setaram marka termogravimetri cihazı ile 5 °C/dak ısıtma hızında ve 0-1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

#### **7.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi**

1400 °C'de 6 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulan toz LG numunesinin yüzey görüntüsü JEOL JSM6335F marka taramalı elektron mikroskobu ile, 1400 °C'de 6 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulan toz LSGM numunesinin yüzey görüntüsü ise JEOL JFM-6000 marka taramalı elektron mikroskobu ile alınmıştır.

#### **7.4.4. İletkenlik Ölçümü İçin Empedans Analizi**

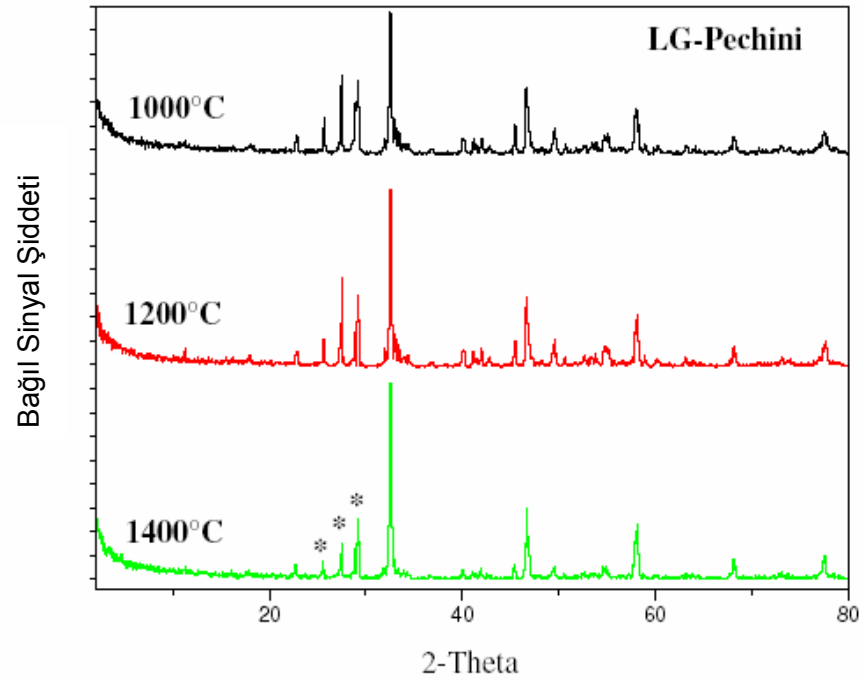
1400 °C'de 6 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulan toz LSGM numunesi yüksek basınç altında (95 MPa) preslendikten (CIP) sonra 1500 °C'de sinterlenmiştir. Elde edilen dairesel peletlerin her iki yüzüne gümüş pasta sürülerek platin elektrotlar tutturulmuştur. Empedans ölçümleri 200, 300, 400, 450 ve 550°C sıcaklık değerleri için atmosferik ortam altında gerçekleştirilmiştir. Söz konusu ölçümlerde Solartron 1290 serisi empedans cihazı ve Solartron 1296 Interface cihazı kullanılmıştır.

## 8. BULGULAR

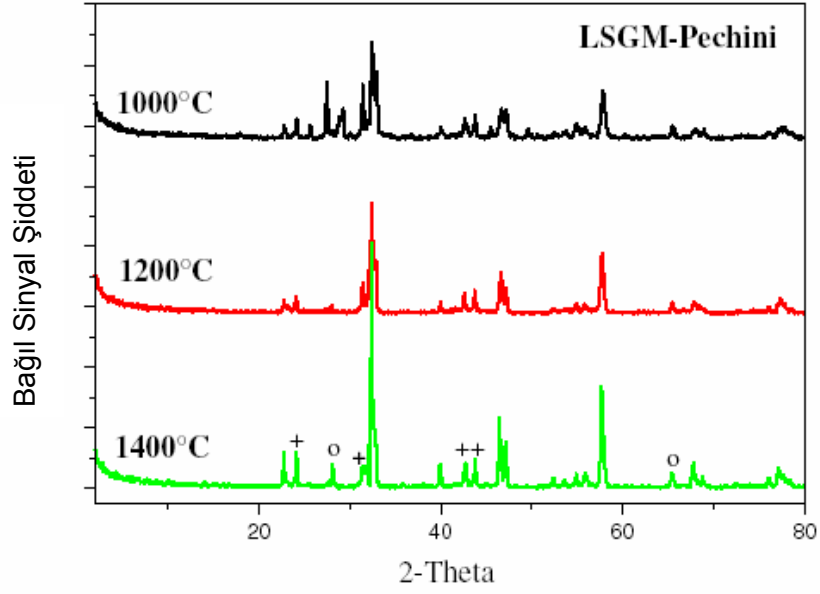
Tablo 8.1: Pechini yöntemi ile hazırlanan ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen numunelere uygulanan analizler

MALZEME	KALSİNASYON	XRD	SEM	TGA	EMPEDANS
LG	1000 °C	√			
LG	1200 °C	√			
LG	1400 °C	√	√		
LSGM	1000 °C	√			
LSGM	1200 °C	√			
LSGM	1400 °C	√	√	√	√

### 8.1. XRD ANALİZİ SONUÇLARI



Şekil 8.1: 1000, 1200 ve 1400 °C sıcaklık değerlerinde kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş  $\text{LaGaO}_3$  malzemeye ait X ışını kırınım desenleri. (\*)  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_3$  ve  $\text{La}_2\text{O}_3$



Şekil 8.2: 1000, 1200 ve 1400 °C sıcaklık değerlerinde kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş  $L_{0.8}S_{0.2}G_{0.8}M_{0.2}$  malzemeye ait X ışını kırınım desenleri. (+) SrLaGaO<sub>4</sub>; (o) SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>;

### 8.1.1. Kristal Boyutlarının Hesaplanması

Malzemelerdeki perovskit kristal boyutları aşağıda genel formülü verilen Scherrer denklemini kullanılarak hesaplanmıştır.

$$t = C \lambda / \beta \cos\Theta \quad (7.3)$$

burada;

C; kristal şekline bağlı faktör (beklenen şekilsel faktör değeri 0.9'dur)

$\lambda$ ; X ışını dalga boyu (1.54056 Å)

$\beta$ ; kristale ait difraksiyon tepe noktasının yarı maksimumundaki tam genişlik (FWHM)

$\Theta$ ; Bragg açısı

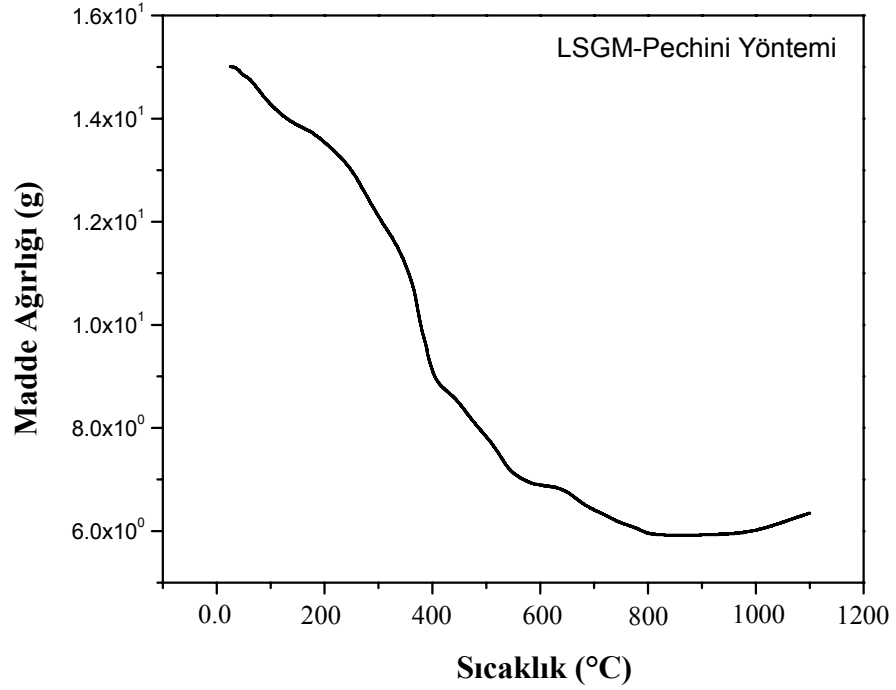
t; kristal boyutudur.

Hesaplanan kristal boyutları aşağıda sunulan Tablo 8.2'de sıralanmıştır.

Tablo 8.2: XRD verilerinden Scherrer denklemi ile hesaplanan kristal boyutları

MALZEME	KALSİNASYON	XRD kristal boyutu (nm)
LG	1000 °C	30.4
LG	1200 °C	34.6
LG	1400 °C	29.5
LSGM	1000 °C	21.1
LSGM	1200 °C	17.0
LSGM	1400 °C	27.7

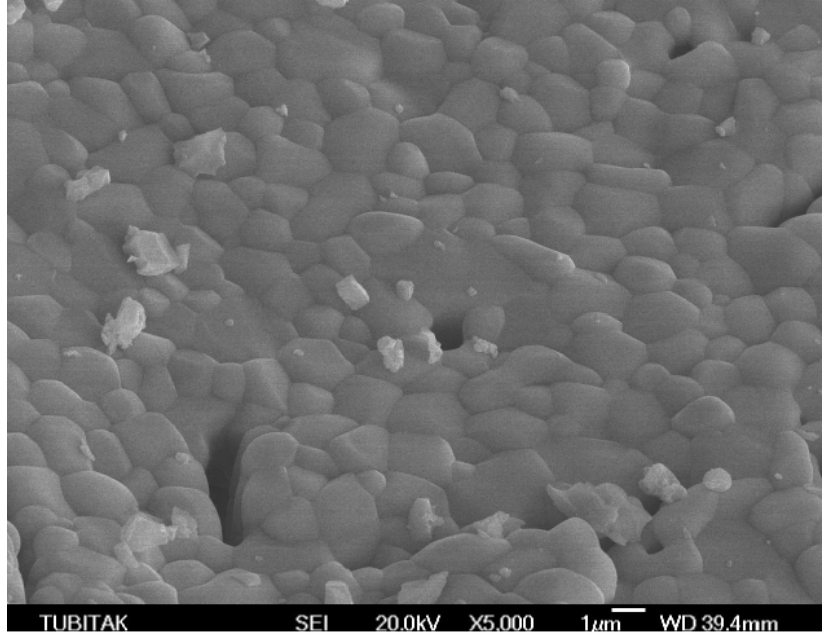
## 8.2. TGA ANALİZİ SONUÇLARI

Şekil 8.3:  $LS_{0.2}GM_{0.2}$  yapısına ait TGA analizi

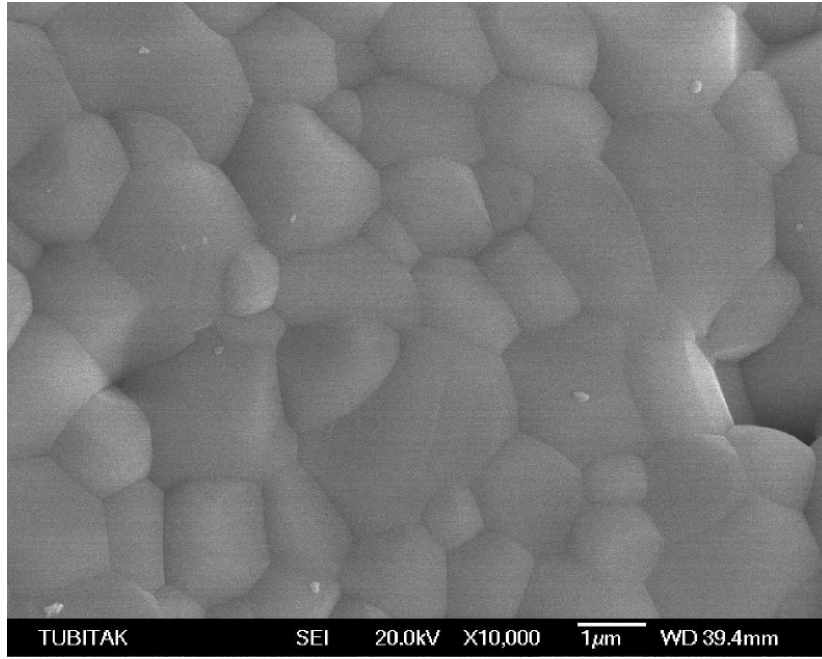
### 8.3. SEM ANALİZİ SONUÇLARI

#### 8.3.1. LaGaO<sub>3</sub>

a)



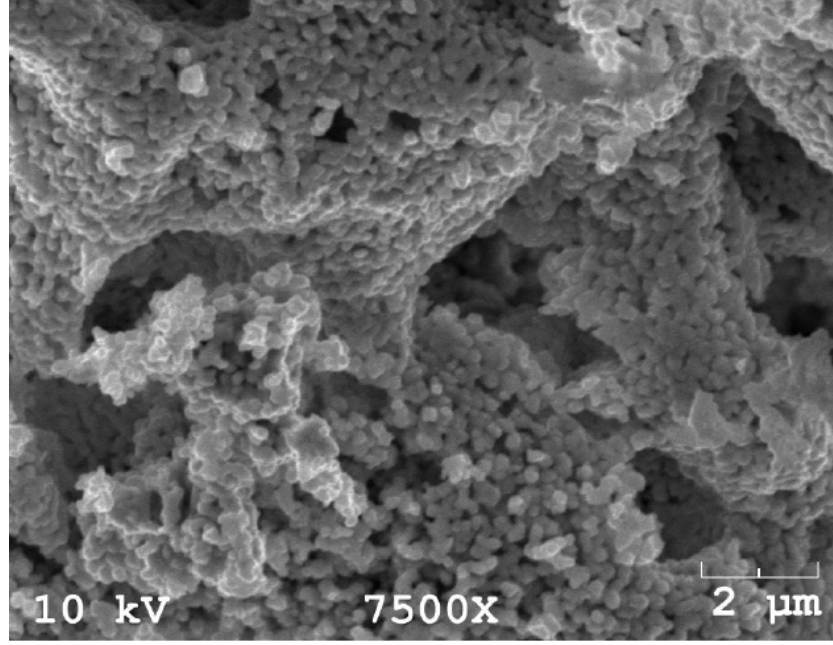
b)



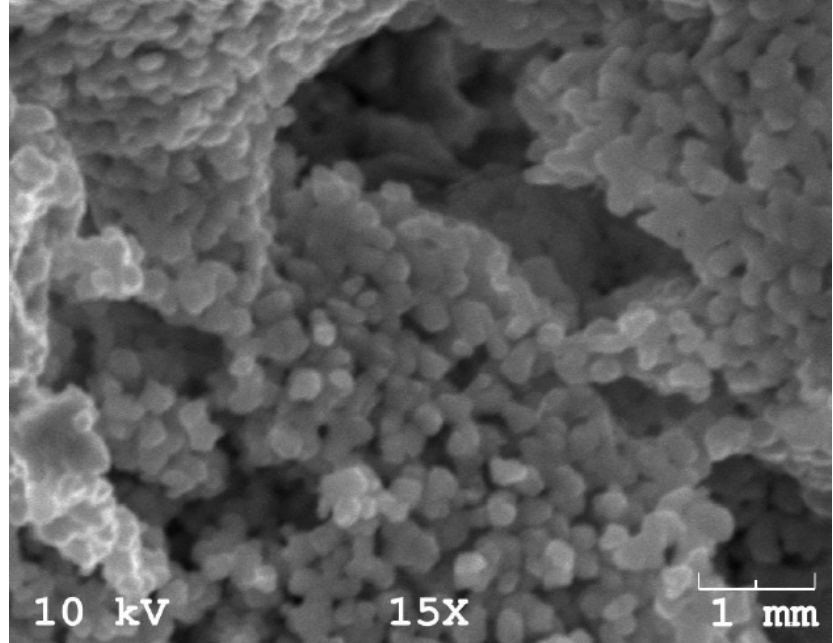
Şekil 8.4: 1400°C’de kalsine edilmiş LaGaO<sub>3</sub> yapısına ait değişik büyütmelerde Elektron Mikroskobu görüntüleri

### 8.3.2. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{G}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$

a)

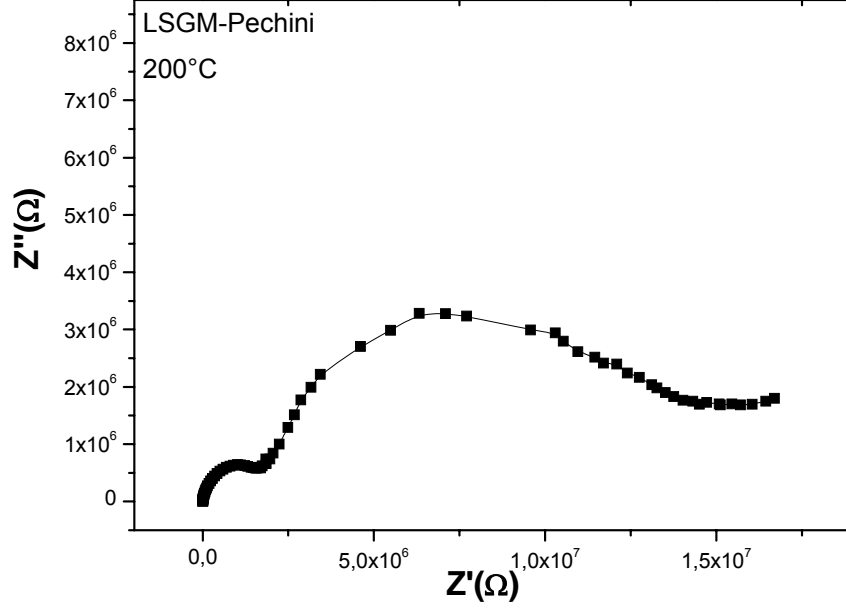


b)

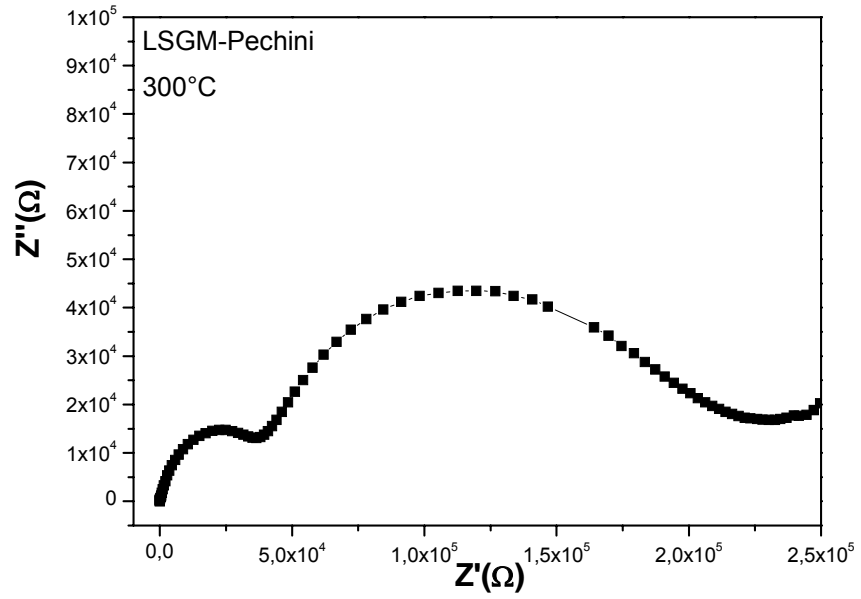


Şekil 8.5: 1400°C’de kalsine edilmiş  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{G}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  yapısına ait değişik büyütmelerde Elektron Mikroskobu görüntüleri

#### 8.4. EMPEDANS ANALİZİ SONUÇLARI

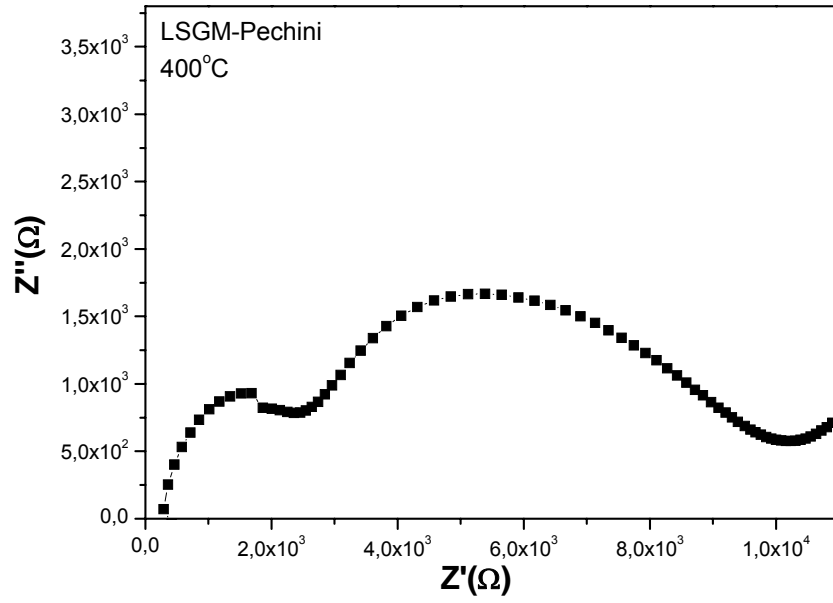


Şekil 8.6: 1500°C’de sinterlenen  $L_{0.8}S_{0.2}G_{0.8}M_{0.2}$  yapısının 200°C’de empedans analizi

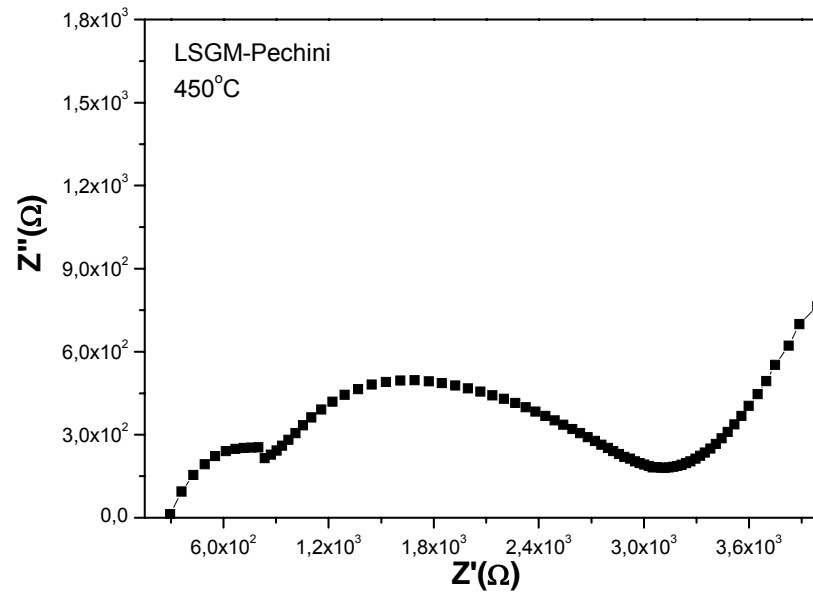


Şekil 8.7: 1500°C’de sinterlenen  $L_{0.8}S_{0.2}G_{0.8}M_{0.2}$  yapısının 300°C’de empedans analizi

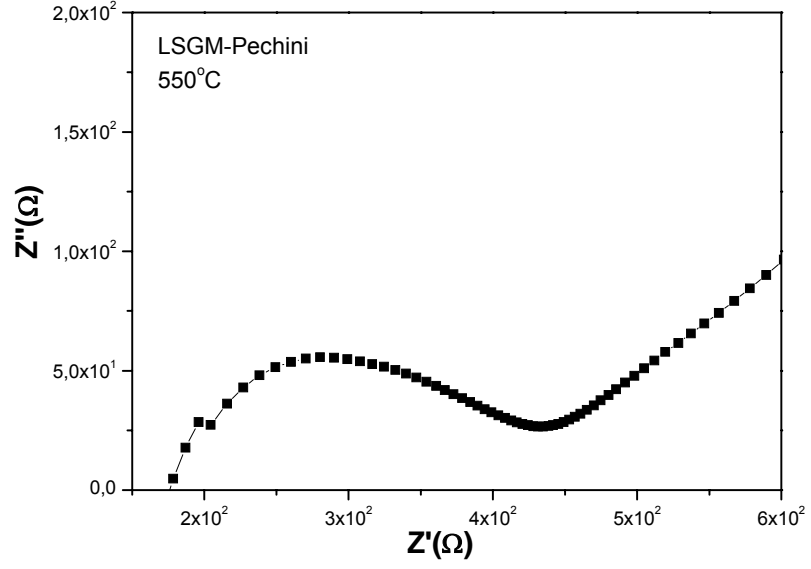




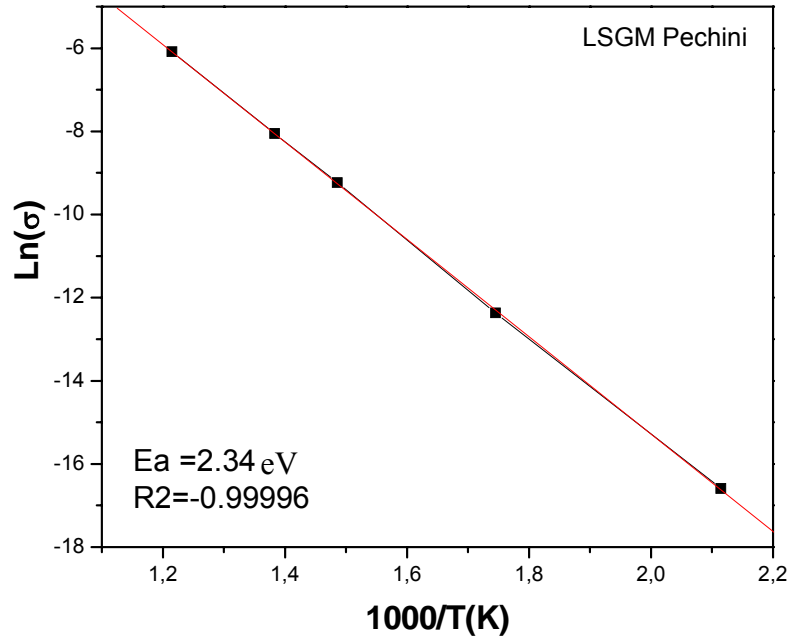
Şekil 8.8: 1500°C’de sinterlenen  $L_{0.8}S_{0.2}G_{0.8}M_{0.2}$  yapısının 400°C’de empedans analizi



Şekil 8.9: 1500°C’de sinterlenen  $L_{0.8}S_{0.2}G_{0.8}M_{0.2}$  yapısının 450°C’de empedans analizi



Şekil 8.10: 1500°C’de sinterlenen  $L_{0.8}S_{0.2}G_{0.8}M_{0.2}$  yapısının 550°C’de empedans analizi



Şekil 8.11: 1500°C’de sinterlenen  $L_{0.8}S_{0.2}G_{0.8}M_{0.2}$  yapısının 200-550°C sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi

#### 8.4.1. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Toplam iyonik iletkenliğin aktivasyon enerjisi aşağıda sunulan Arrhenius eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\sigma = (A/T) \exp (-E_a/kT) \quad (7.3)$$

burada,

$\sigma$ , iletkenlik

A, eksponansiyel faktörü

k, Boltzmann sabiti

T, mutlak sıcaklık

$E_a$ , aktivasyon enerjisidir.

Şekil 8.10'da sunulan doğrusal grafiğin eğimi aktivasyon enerjisini vermektedir. Hesaplanan aktivasyon enerjisi 2.34 eV'dur.

## 9. TARTIŞMA SONUÇ

### 9.1. XRD ANALİZ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

LaGaO<sub>3</sub> (LG) ve La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>G<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>2.8</sub> (LSGM) perovskitlerinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı yapısal değişimi XRD analizi ile sistematik olarak incelenmiştir. Uygulanan XRD analizleri ayrıca elde edilen ürünlerin istenilen fazda (istenmeyen ikincil fazlar olmaksızın) elde edilip edilmediğinin anlaşılmasında yardımcı olmuştur.

LG ve LSGM örnekleri beklendiği üzere maksimum tepe noktalarını yaklaşık 32.4-32.5 2-theta değerleri arasında vermişlerdir. Her iki numune için de söz konusu tepe noktasının şiddeti artan sıcaklıkla birlikte belirgin şekilde artmıştır. Fakat FWHM değerleriyle yapılan kristal boyutu hesaplamaları göz önüne alındığında tepe noktası sinyal şiddetinin artması kristal boyutunun artışı değil, oksijen boşluklarının artışı göstermektedir. Gerek LG gerekse LSGM 1000°C’de uygulanan termal işleminden sonra fazla miktarda ikincil fazlar içerirken 1200°C’de yapılan kalsinasyonla daha düzgün kristaller oluşturmaya başlamış ve 1400°C’deki işleme en düzgün halini almıştır (bkz. Şekil 8.1 ve 8.2). LG perovskit yapısı 1400°C’de kalsinasyon işleminden sonra rombohedral kristal formu gösterirken LSGM yapı ortorombik yapısını korumuştur. Literatür [33] göz önüne alındığında LG örneğinin daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmesi durumunda ortorombik yapıya ulaşabileceği anlaşılmaktadır. Mevcut çalışmaya özgü yüksek Mg ve Sr ikame oranlarından dolayı LSGM örneğinde bir miktar monoklinik faz da beklenebilir. 1400°C’de kalsine edilmiş numunelerin XRD verileri incelendiğinde LSGM yapısına ait maksimum tepe noktasının LG yapısına kıyasla daha şiddetli olduğu görülmektedir. Fakat kristal boyutu hesaplamalarında görüldüğü üzere 1400°C numunelerine ait kristal boyutları birbirine oldukça yakındır. Buradan LSGM’ye ait bu şiddetli tepe noktasının kristal boyutunun artmasından değil, daha fazla oksijen boşluğunun oluşmasından kaynaklandığı anlaşılmıştır.

LG örneği, Şekil 8.1’de görüleceği üzere başlangıçta fazla miktarda ikincil fazlar içermesine rağmen kalsinasyon sıcaklığının artırılmasıyla büyük ölçüde tek faza geçiş yapmıştır. 1400°C’de yapılan kalsinasyondan sonra bir miktar La<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ikincil fazlarına rastlanılmıştır. LSGM örneği de benzer şekilde SrLaGaO<sub>4</sub> ve

SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ikincil fazlarını içermesine rağmen söz konusu ikincil fazların büyük bölümü kalsinasyon sıcaklığının arttırılması ile ortorombik faza geçmişlerdir. Gerek LG gerekse LSGM yapılarının 1200°C civarında kristal oluşturmaya başladıkları anlaşılmıştır. XRD verilerinde görülen safsızlıklar ve sıcaklığa bağlı kristal fazların değişiminin tamamı literatürle uyum göstermiştir [14-15, 22-23, 32-33].

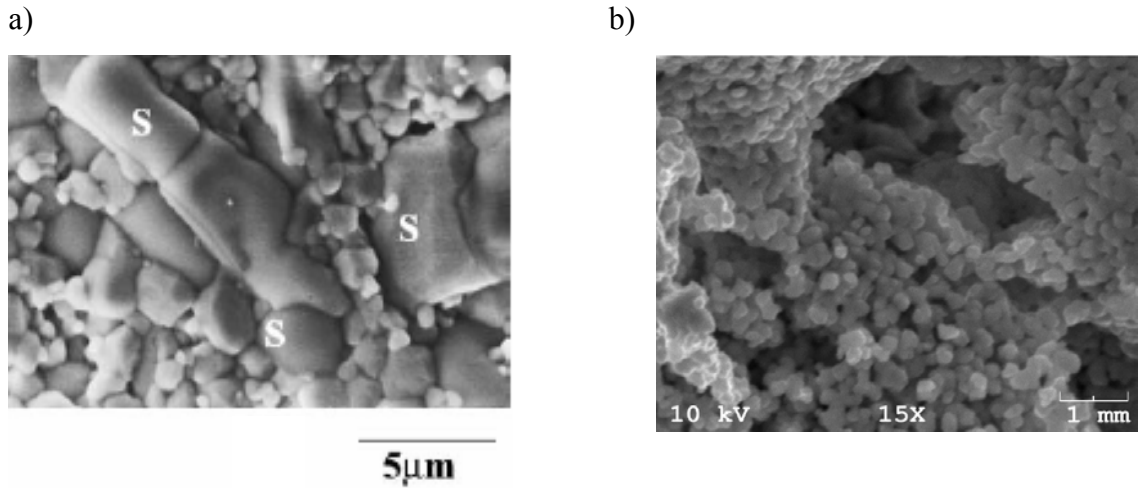
## 9.2. TGA ANALİZ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybının gözlemlendiği TGA analizinde numune 0 ile 1100°C arasında 5°C/dak ısıtma hızıyla düzgün biçimde ısıtılmıştır. Hazırlama yönteminde kullanılan malzemeler dikkate alındığında söz konusu numunenin adsorplanmış su, hidroksil grupları, nitrat grupları ve daha büyük moleküllü organik bileşikler içermesi beklenmektedir. Şekil 8.3 incelendiğinde malzemenin 0-100°C aralığında öncelikle yüzeye yakın su içeriğinin uzaklaştığı, ve daha sonra 200°C'ye kadar daha düşük bir hızla kristaller içerisinde adsorplanmış halde bulunan suyun atıldığı anlaşılmaktadır. Yine numune ağırlığında 200°C'den sonra başlayan ve yaklaşık 380°C'ye kadar devam eden keskin düşüş nitrat gruplarının dekompozisyonu ve numune yapısından ayrılmasını göstermektedir. Bundan sonra yaklaşık 800°C'ye kadar geçen süreçte çıkışı nispeten daha zor olan kristal latislerde hapsolmuş nitrat grupları ve diğer organik bileşikler azalan bir hızla numune yapısını terk etmektedirler. Söz konusu yapı 800 ile 950 °C arasında herhangi bir ağırlık değişimine uğramamaktadır. Numunede görülen %58 oranındaki ağırlık kaybı literatürde [33] beklendiği gibi olmuştur.

## 9.3. SEM ANALİZ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Pechini yöntemiyle hazırlanmış olan LG ve LSGM grubu numunelerin tanecik boyutları, geometrik şekilleri ve yapı içerisindeki dağılımları SEM analizi ile incelenmiştir. Şekil 8.4'te sunulan LG yapısının görünütüsü ile Şekil 8.5'te gösterilen LSGM görüntüsü karşılaştırıldığında her iki örnekte de homojen nano boyutta yapıların elde edildiği ve taneciklerin arzu edilen homojen küresel yapılarda olduğu anlaşılmaktadır. Mevcut çalışmada hazırlanan La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>G<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>2.8</sub> yapısı, en üst sınırdaki dopant miktarlarını içerdiğinden (%20 Sr, %20 Mg) ikincil fazların çok fazla

olması ve dolayısıyla homojen bir yapının elde edilememesi riski taşımaya rağmen seçilen Pechini yöntemi ile bu riskin elimine edildiği açıkça görülmektedir. Literatürde katı faz reaksiyonu yöntemiyle elde edilen bir LSG yapısına ait SEM görüntüsü ile mevcut çalışmada elde edilen bir LSGM yapısının SEM görüntüsü, safsızlıkların SEM görüntülerine nasıl yansıdığını göstermek ve karşılaştırma yapabilmek amacıyla aşağıda sunulmuştur.

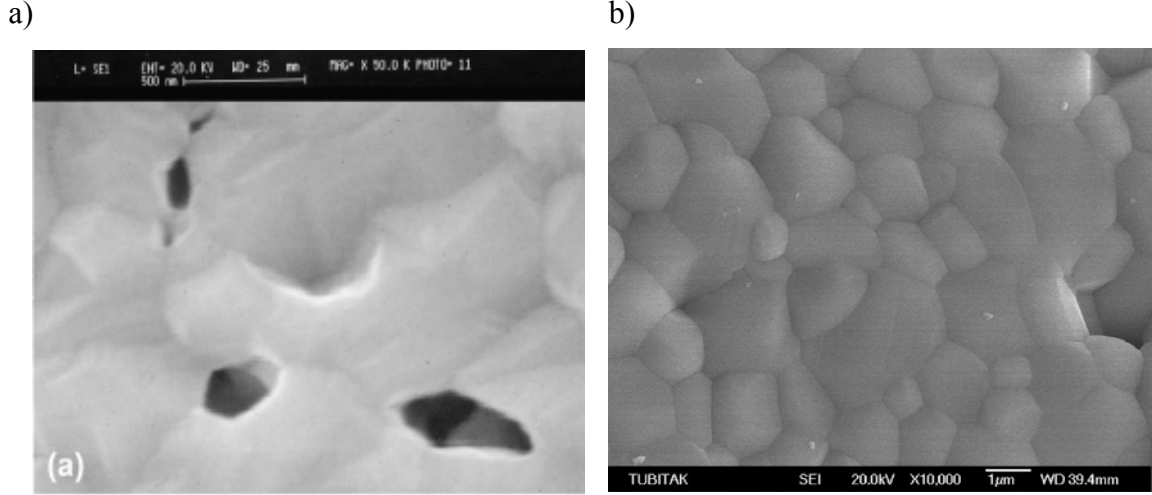


Şekil 9.1: a) Literatürde [14] katı faz reaksiyon yöntemi ile hazırlanan LSG yapısı SEM görüntüsü; b) Mevcut çalışmada Pechini yöntemi ile hazırlanan LSGM yapısı SEM görüntüsü

Katı faz reaksiyon yöntemiyle hazırlanan örnekte büyüklüğü  $5\mu\text{m}$ 'nin üzerinde olan ve  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  (S bölgeleri) olduğu düşünülen safsızlıklara mevcut çalışmada elde edilen ortalama 300-400 nm büyüklüğünde homojen LSGM yapıda rastlanılmamaktadır. Dolayısıyla Pechini yönteminin safsızlık riskinin daha fazla olduğu yüksek ikame düzeylerindeki LSGM yapıların hazırlanması için oldukça iyi sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır.

Herhangi bir katyon ikame işlemine tabi tutulmayan saf LG malzemenin ise LSGM numunesine benzer şekilde homojen düzgün bir yapı sergilediği fakat 1 ila 3  $\mu\text{m}$  arasında tanecik boyutuna ulaştığı (bkz. Şekil 8.4) görülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça numune yapısının daha düzenli ve büyük tanecik yapıları bir hal alması beklenebilir. Nitekim Traversa ve diğerlerine ait bir çalışmada [27] Pechini yöntemi ile elde edilen  $\text{LaGaO}_3$  yapısı ile mevcut çalışmada elde edilen  $\text{LaGaO}_3$  yapısının SEM

görüntüleri, kalsinasyon sıcaklığının etkisini göstermek amacıyla aşağıda sunulmaktadır.



Şekil 9.2: a) Literatürde [27] Pechini yöntemi ile hazırlanan 1200°C’de kalsine edilen LG yapısı SEM görüntüsü; b) Mevcut çalışmada Pechini yöntemi ile hazırlanan 1400°C’de kalsine edilen LG yapısı SEM görüntüsü

Şekil 9.2’de gösterilen SEM görüntülerinden anlaşılacağı üzere LG 1200°C’de sinterlenmeye ve boyun vermeye başlamakta ve 1400°C’ye gelindiğinde belirgin tanecikler oluşturmaktadır. Ayrıca mevcut çalışmada elde edilen saf LG örneğinin büyük ölçüde homojen ve düzgün bir yapı sergilediği açık şekilde görülmektedir. Söz konusu LG numunesine ait tanecikler sinterlenmeye başladığından tanecik boyutu büyümüş ve birbiri ile bitişik yoğun bir kıvamda gelmiştir. Sonuç olarak mevcut çalışmada seçilen Pechini yönteminin LG ve özellikle yüksek oranlarda katyon ikameli LSGM hazırlanması için uygun olduğu ve 1400°C üzerindeki sıcaklarda ideal yapının elde edildiği görülmüştür.

#### 9.4. EMPEDANS ANALİZ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Solartron marka empedans ölçüm cihazı ile gerçekleştirilen iletkenlik ölçümleri 200, 300, 400, 450 ve 550 °C sıcaklık değerleri için gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara ait grafikler Bölüm 8.4’te sunulduğu gibidir. Söz konusu grafikler incelendiğinde oksijen iyon iletkenliğine karşı direncin beklenildiği gibi sıcaklık artışıyla azaldığı, dolayısıyla iyonik iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Empedans

grafiklerinde bütün sıcaklıklarda görülen birinci yarım daireler LSGM kristal taneciği boyunca olan  $O^{2-}$  iyonu transfer direncini, ikinci yarım daireler ise tanecikler arası  $O^{2-}$  iyonu transfer direncini göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda tanecik arayüz direnci tanecik iç direncine oranla yüksektir. Sıcaklık artışı ile oransal olarak tanecik arayüz direncindeki azalmanın daha fazla oluşu nedeniyle  $200^{\circ}$ 'de ayrı olarak görülen yarım daireler  $550^{\circ}$ 'de birleşmiş gibi görünmektedirler. Fakat bu sonuçlardan LSGM'nin iyonik iletkenliğini belirleyen ana parametrenin düşük sıcaklıklarda tanecik arayüzey direnci olduğu, yüksek sıcaklıklarda ise tanecik boyunca olan iletkenlik direncinin de katkısının olduğu görülmüştür. Bu durum kuvvetle muhtemel tanecik arayüzey direncinin sıcaklığa daha fazla bağlı olduğunu göstermektedir. Bu konuda daha detaylı bulgular modelleme çalışmaları ile ortaya koyulabilecektir.



## KAYNAKLAR

- [1] WIKIPEDIA, 2006, <http://www.answers.com/topic/fuel-cell> [Ziyaret Tarihi: 16.11.2006].
- [2] ZHENG, Feng, 2000, Phase Stability and Processing of Sr and Mg Doped Lanthanum Gallate, Thesis (PhD). University of Washington.
- [3] SINGHAL, S.C. ve KENDALL, K., 2003, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier Advanced Technology, Oxford, 1856173879.
- [4] W. Nernst, US Patent 685,730 (1899).
- [5] U.S. Department of Energy, 2007, [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc\\_types.html](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html) [Ziyaret Tarihi: 23.04.2007].
- [6] Tübitak Marmara Araştırma Merkezi, 2007, <http://www.mam.gov.tr/populer/sodyum.htm> [Ziyaret Tarihi: 23.04.2007].
- [7] Yi, J. Y. ve Choi G. M., 2004, Cathodic properties of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  electrode for fuel cells based on  $\text{LaGaO}_3$  solid electrolyte, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 1359-1363
- [8] Gong, W., Gopalan, S. ve Pal U. B., 2006, Performance of intermediate temperature (600-800 °C) solid oxide fuel cell based on Sr and Mg doped lanthanum-gallate electrolyte, *Journal of Power Sources*, (2006) 1-11
- [9] Fergus, J. W., 2006, Electrolytes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, (2006) 1-11
- [10] Huang, K. ve Goodenough, J. B., 2000, A solid oxide fuel cell based on Sr- and Mg-doped  $\text{LaGaO}_3$  electrolyte: the role of a rare-earth oxide buffer, *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304 (2000) 454-464.
- [11] S. K. Tadokoro, T.C. Porfirro, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, 2004, Synthesis, sintering and impedance spectroscopy of 8 mol% yttria-doped ceria solid electrolyte, *Journal of Power Sources*, 130 (2004) 15-21
- [12] Chih-Wei Kuo, Yueh-Hsun Lee, Kuan-Zong Fung ve Moo-Chin Wang, 2005, Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  addition on the phase transition and growth of YSZ nanocrystallites prepared by a sol-gel process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 (2005) 304-311.

- [13] WIKIPEDIA, 2007, <http://www.answers.com/perovskite?cat=technology> [Ziyaret Tarihi: 02.02.2007]
- [14] T. Chen ve K. Fung, 2004, A and B-site substitution of the solid electrolyte  $\text{LaGaO}_3$  and  $\text{LaAlO}_3$  with the alkaline-earth oxides MgO and SrO, *Journal of Alloys and Compounds*, 368 (2004) 106-115.
- [15] T. Chen ve K. Fung, 2004, Comparison of dissolution behavior and ionic conduction between Sr and/or Mg doped  $\text{LaGaO}_3$  and  $\text{LaAlO}_3$ , *Journal of Power Sources*, 132 (2004) 1-10.
- [16] C. Oncel, B. Ozkaya, M. A. Gulgun, 2007, X-ray single phase LSGM at 1350 °C, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 599-604.
- [17] Huang, K. ve Goodenough, J. B., 1998, Wet Chemical Synthesis of Sr- and Mg-Doped  $\text{LaGaO}_3$ , a Perovskite-Type Oxide-Ion Conductor, *Journal of Solid State Chemistry*, 136 (1998) 274-283.
- [18] Schulz O. ve Martin M., 2000, Preparation and Characterisation of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$  for the investigation of cation diffusion processes, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 549-555.
- [19] Gong W., Gopalan S. ve Pal U. P., 2006, Performance of intermediate temperature (600-800°C) solid oxide fuel cell based on Sr and Mg doped lanthanum-gallate electrolyte, *Journal of Power Sources*, (2006).
- [20] Cheng J. ve Navrotsky A., 2004, Energetics of magnesium, strontium, and barium doped lanthanum gallate perovskite, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 126-133.
- [21] Jerzy Zarzycki, 1997, Past and Present of Sol-Gel Science and Technology, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8 (1997) 17-22.
- [22] Shi M., Liu N., Xu Y., Yuan Y., Majewski P. ve Aldinger F., 2006, Synthesis and characterization of Sr- and Mg-doped  $\text{LaGaO}_3$  by using glycine-nitrate combustion method, *Journal of Alloys and Compounds*, 2006.
- [23] Lee D., Han J., Chun Y., Song R. ve Shin D. R., 2007, Preparation and characterization of strontium and magnesium doped lanthanum as the electrolyte for IT-SOFC, *Journal of Power Sources*, 166 (2007) 35-40.
- [24] Uskokovic V. ve Drofenik M., 2005, Four novel co-precipitation procedures for the synthesis of lanthanum-strontium manganites, *Materials and Design*, 2005
- [25] Pechini M.P. ve diğerleri, U.S. Patent No. 3,330,697, 1967

- [26] Robert C. L., Ansart F., Castillo S., Richard G., 2002, Synthesis of YSZ powders by the sol-gel method: surfactant effects on the morphology, *Solid State Sciences*, 4 (2002) 1053-1059.
- [27] Polini R., Pamio A. ve Traversa E., 2004, Effect of synthetic route on sintering behaviour, phase purity and conductivity of Sr- and Mg-doped LaGaO<sub>3</sub> perovskites, 24 (2004) 1365-1370.
- [28] Duan G. R., Yang X. J., Huang G. H., Lu L. D. ve Wang X., 2006, Water/span80/Triton X-100/*n*-hexyl alcohol/*n*-octane microemulsion system and the study of its application for preparing nanosized zirconia, *Materials Letters*, 60 (2006) 1582-1587.
- [29] Fang X. ve Yang C., 1999, An experimental study on the relationship between the physical properties of CTAB/hexanol/water reverse micelles and ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared, *Journal of Colloid and Interface Science*, 212 (1999) 242-251.
- [30] Zhang F., Yang Q., Pan B., Xu R., Wang H. ve Ma G., 2007, Proton conduction in La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> ceramic prepared via microemulsion method and its application in ammonia synthesis at atmospheric pressure, *Materials Letters*, 2007.
- [31] Rambabu ve diğerleri, Dense Membranes for Anode Supported all Perovskite IT-SOFCs, *Solid State Ionics Laboratory, Southern University and A&M College* [http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/05/UCR\\_HBCU/pdf/papers/Bo\\_bba.pdf](http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/05/UCR_HBCU/pdf/papers/Bo_bba.pdf) adresinde mevcuttur [Ziyaret Tarihi: 25.10.2006]
- [32] Sora I. N., Pelosato R., Dotelli G., Schmid C., Ruffo R. ve Mari C.M., 2005, The system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Sr,Mg)-doped LaGaO<sub>3</sub>: phase composition and electrical properties, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 81-88.
- [33] Jena H., Kutty K.V., Kutty T.R.N., 2004, Novel wet chemical synthesis and ionic transport properties of LaGaO<sub>3</sub> and selected doped compositions at elevated temperatures, *Materials Science and Engineering*, B 113 (2004) 30-41.

## ÖZGEÇMİŞ

1980 Edirne doğumlu olan Aydın Mutlu, 1998 yılında Keşirtepe Anadolu Öğretmen Lisesinden mezun olarak aynı yıl Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği programında Lisans öğrenimine başlamıştır. Lisans öğrenimi sırasında 2002 yılında Bayer AG firmasının Leverkusen yerleşkesinde bulunan sanayi kimyasalları tesisinde 3 aylık stajını tamamlamış ve ertesi yıl yine aynı tesislerde bulunan Bayer Technology Services kuruluşuna ait Reaktör ve Katalizör Tasarımı bölümünde çalışan öğrenci (werkstudent) statüsünde 4 ay görev yapmıştır. 2004 yılından bu yana İstanbul Patent & Marka Dan. Ltd. Şti. bünyesinde Türk Patent Enstitüsü'ne kayıtlı patent vekili olarak çalışan Aydın Mutlu, Türkiye'den nanoteknoloji, farmasötik ve biyoteknoloji alanlarında yapılan birçok Avrupa ve Uluslararası patent başvurusunun hazırlanması ve takip işlemlerini üstlenmiştir. Avrupa Patent Ofisi tarafından düzenlenen Avrupa Patent Vekilliği sınavına Türkiye'den katılmaya hak kazanan 3. kişi, Kimya dalında ise 2. kişi olmuştur. Almanca ve İngilizce bilmektedir.