



KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN Bi_2O_3 KATKILI KATI ELEKTROLİT-KATOT
ELEKTROT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Erkan ERDEN

Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Ocak - 2019

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN Bi_2O_3 KATKILI KATI ELEKTROLİT-KATOT
ELEKTROT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Erkan ERDEN

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Semra DURMUŞ ACER

Ocak - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Erkan ERDEN'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin Bi₂O₃ Katkılı Katı Elektrolit-Katot Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

30/01/2019

Prof. Dr. Önder UYSAL
Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. Muammer GAVAS
Anabilim Dalı Başkanı, İleri Teknolojiler Bölümü

Doç. Dr. Semra DURMUŞ ACER
Danışman, İmalat Mühendisliği Bölümü

Sınav Komitesi Üyeleri

Doç. Dr. Semra DURMUŞ ACER
Simav Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü,
Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi. Handan ÖZLÜ
Elbistan Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü,
Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Sevda Engin
Simav Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü,
Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

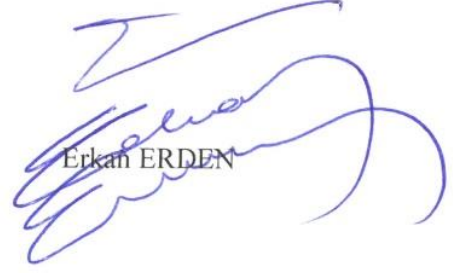


ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Kütahya Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %12 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.



Doç. Dr. Semra DURMUŞ ACER



Erkan ERDEN

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN Bi_2O_3 KATKILI KATI ELEKTROLİT-KATOT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Erkan ERDEN

İleri Teknolojiler, Yüksek Lisans Tezi, 2019

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Semra DURMUŞ ACER

ÖZET

Bu çalışmada; orta sıcaklıkta çalışabilen katı oksit yakıt pillerinde (IT-SOFC) kullanılan, Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin ve perovskit özellikli katot elektrotların üretimi ve karakterizasyonları yapılmıştır. Eu_2O_3 , Dy_2O_3 ve Bi_2O_3 bileşikleri kullanılarak katı hal reaksiyonu ile katı elektrolit numuneleri elde edilmiştir. Kararlı faz ve orta sıcaklıkta çalışabilen katı oksit yakıt pillerinde en yüksek güç yoğunluğu oluşturabilecek olan $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (kübik-fcc) fazına ulaşılmaya çalışıldı. Yeni numunelerin faz değişim zamanı, faz değişim sıcaklığı, katkı miktarlarının etkileri, katkı malzemesi türünün etkileri belirlenmiştir. X-Işınları Difraktometresi (XRD) ve Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri (TG/DTA) ile ikili ($\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$) ve üçlü ($\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$) katkılı toz malzemelerin kristal yapı kimlik analizleri yapılmıştır. İletkenlik ölçüm işlemi dört nokta d.c. ölçüm tekniği kullanılmıştır. Deneysel süreçler sonucunda ikili sistemlerden elektrolit olarak sadece %40 Eu_2O katkılı E40B adlı numunedeki $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazı elde edildiği ve kararlı oksijen iyonik iletkenliğinin olduğu, üçlü sistemlerden elde edilmiş olan $\text{Eu}_2\text{O}_{3(x)}\text{Dy}_2\text{O}_{3(y)}\text{Bi}_2\text{O}_{3(1-x-y)}$ (E5DyB; x: %5; y: %25-30-35 mol) modellerinin orta sıcaklıklı katı oksit yakıt pili için ideal katı elektrolite yaklaştığı görülmüştür. Ln_2O_3 tarzı iki çeşit katkı malzeme miktarının artışı ile elektriksel iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca $\text{Sr}_2\text{FeBa}_{(1-x)}\text{Eu}_x$ (x: %25-40 mol, SFBEu_x) şeklinde kristal ve elektriksel iletkenlik özellikleri araştırılarak karışık iletkenlikli perovskit özellikli katot elektrot oluşturuldu. Oluşturulan katot numunelerinde yalnızca BaCO_3 ve Eu_2O_3 katkı kütleleri değiştirilmiştir. Katot elektrotların deneysel sonuçlarından tam olarak kararlı faz elde edilememiştir. Çalışmalarını yaptığımız katı elektrolit numunelerinden heterojen fazlar dışındaki homojen fazların endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir özellikte oldukları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bi_2O_3 Tabanlı Katı Elektrolit, Katot Elektrot, Orta Sıcaklıkta Katı Oksit Yakıt Hücre, Perovskit.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOLID ELECTROLYTES DOPED Bi₂O₃ AND-CATHODE MATERIALS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

Erkan ERDEN

Advanced Technologies, M. S. Thesis, 2019

Thesis supervisor: Assoc. Prof. Semra DURMUŞ ACER

SUMMARY

In this study; production and characterization of Bi₂O₃ based solid electrolytes and perovskite cathode electrodes used in medium-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC) were performed. Solid electrolyte samples were obtained using compounds Eu₂O₃, Dy₂O₃ and Bi₂O₃. Stable phase and medium-temperature solid oxide fuel cells, which can create the highest power density δ -Bi₂O₃ (cubic-fcc) phase was tried to be reached. Phase change time of the new samples, phase change temperature, effects of additive quantities, effects of additive type were determined. X-ray diffractometry (XRD) and differential thermal analysis and thermal gravimetry (TG/DTA) with binary (Eu₂O₃-Bi₂O₃) and triple (Eu₂O₃-Bi₂O₃-Dy₂O₃) doped powder materials were analyzed for crystal structure identification. Four point d.c. measurement technique. Eu₂O_{3(x)} Dy₂O_{3(y)} Bi₂O_{3(1-x-y)} (E5DyB; x: %5; y: %25-30-35 mol) were found to be close to solid electrolyte for medium temperature solid oxide fuel cell. It was observed that the electrical conductivity increased with the increase in the amount of two kinds of additive material Ln₂O₃. In addition, crystalline and electrical conductivity properties of the cathode electrode formed as Sr₂FeBa_(1-x)Eu_x (x: 25-40 mol %, SFBEu_x) were investigated. In the generated cathode samples, only BaCO₃ and Eu₂O₃ additives were changed. The experimental results of the cathode electrodes were not fully stable. It was determined that homogeneous phases other than heterogeneous phases of solid electrolyte samples were used in industrial applications.

Keywords: Bi₂O₃ Based Solid Electrolyte, Cathode Electrode, Medium Temperature Solid Oxide Fuel Cell, Perovskite.

TEŞEKKÜR

Hızla gelişen ve değişen günümüz dünyasında çevremdeki insanların teknoloji okyanusunu, yalnızca ayak parmak ucunu denize sokar gibi yaşamaları; teknolojinin yalnızca sosyal medyadan ibaret olduğunu düşünmeleri, beni bir eğitimci olarak boğmaya başlamıştı. Toplum bireylerinin okumaktan, yazmaktan ve üretkenlikten uzak, tüketim topluluğu halinde “bilgi taşımama ne gerek var zaten her şey arama motorlarında var” diyerek bilgiyi yük görmeleri, mirasyedicilik yapmaları ne acı bir durum. Bu ve bunun benzeri sebeplerden dolayı Pamukkale Üniversitesi Fizik Bölümü’nden mezun olduktan ve 17 yıl sınıf öğretmenliği yaptıktan sonra yeniden fizik alanına giriş yaptım.

Bu çalışma yoluna girmeme vesile olan tüketim toplumu insanlarına; samimi olarak beni ilk günden, oryantasyonumu tamamlamama kadar daima destekleyen Öğretim Görevlisi Mustafa ORDU Bey’e, Doç. Dr. Sait Dündar SOFUOĞLU Bey’e içten teşekkür ederim. Çalışma konusunun seçiminden sonuçlara ulaşıncaya kadar desteklerini esirgemeyen, beni yeniden bilgi üreten eğitimciye dönüştüren, 17 yıl aradan sonra tekrar bilgilerimi hatırlatan, asla yüzünden gülümsemesi eksik olmayan çok değerli danışmanım, saygıdeğer öğretmenim Doç. Dr. Semra DURMUŞ ACER’e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında ihmal etmiş gibi görünse de hiçbir zaman aklımdan çıkmayan dünyadaki servetim, meyvelerim, değeri ölçülemez oğullarım Ebubekir Sıddık, Ömer Faruk ve kızım Ahsen Gül’e;

Ayrıca ve özellikle; onları bana emanet olarak getirip veren, eşim Ümmül Hayr Selma Hanım’a sonsuz teşekkürlerimi büyük bir vefa borcu olarak sayarım.

Saygılarımla.

Hiç ölmeyen babam İmran Usta’ya ve
merhameti yüksek annem Melek Hanım’a
küçük oğullarının hediyesidir.

Erkan ERDEN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Yakıt Pili.....	5
2.2. Tarihsel Gelişim.....	5
2.3. Fonksiyonel Özellikler.....	9
2.3.1. Yapısı ve çalışma prensipleri.....	9
2.3.2. Avantajları	13
2.3.3. Dezavantajları.....	16
2.3.4. Kullanım alanları	17
2.4. Yakıt Pili Çeşitleri	17
2.4.1. Fosforik asit yakıt pili (FAYP/PAFC).....	19
2.4.2. Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP)/(PEMFC).....	21
2.4.3. Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP)/(DMFC)	24
2.4.4. Alkali yakıt pili (AYP)/(AFC).....	26
2.4.5. Eriyik karbonat yakıt pili (EKYP)/(MCFC).....	28
2.4.6. Katı oksit yakıt pili (KOYP)/(SOFC).....	32
3. MATERYAL ve METOD	66
3.1. Materyal.....	66
3.1.1. Kullanılan cihazlar.....	66
3.2. Metot	86
3.2.1. Toz malzemelerin üretilmesi	86
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	91
4.1. Katı Elektrolit Sistemlerinin Karakterizasyon Sonuçları.....	91
4.1.1. XRD ölçümleri ve sonuçları.....	91

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1.2. Katı elektrolit sisteminin DTA-TG ölçümleri	103
4.1.3. Katı elektrolit sisteminin elektriksel iletkenlik ölçümleri	106
4.2. Katot Elektrot Sistemlerinin Karakterizasyon Sonuçları	119
4.2.1. Katot elektrot sistemlerinin XRD ölçümleri.....	119
4.2.2. Katot elektrot sistemlerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri	121
KAYNAKLAR DİZİNİ	123

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Türkiye'deki sera gazı kaynakları ve etki seviyeleri 2015 yılı verileri (Eşdeğer CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O etkisi toplamı % olarak)	2
2.1. İlk yakıt pili denemesi, Grove hücresi	6
2.2. Mond ve Langer'in tasarladığı yakıt pili.....	7
2.3. William J. Jacques'in karbon pili çalışma fırını.....	7
2.4. Pratt&Whitney teknisyenlerinin apollo uzay aracının servis modülüne alkali yakıt pili hücrelerini ekleme görüntüsü	8
2.5. Katot ve anotta oluşan ÜFB'nin şematik gösterimi	10
2.6. Yakıt pilinin kesit yüzey görüntüsü ve oluşan temel mekanizmalar	11
2.7. Yakıt pili MEA grubu çalışma sisteminin düzlemsel gösterimi	11
2.8. Yakıt pili yığını ve bipolar plakaların detaylı görünümü	12
2.9. Yakıt pili sisteminin genel yapısı ve bölümleri	13
2.10. Bazı enerji kaynaklarının verimlilikleri	14
2.11. Enerji üretim basamakları şeması	14
2.12. 1000 kW'lık enerji elde etmek için çevreye salınan emisyon değerleri	15
2.13. Yakıt pili hücresi ve yakıt pili yığını: a) 100 W'lık yakıt pili yığını, b) 1 kW'lık yakıt pili taşınabilir yığını	15
2.14. Fosforik asit yakıt pili (FAYP) çalışma diyagramı	20
2.15. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP) çalışma şeması	23
2.16. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP) çalışma yapısı	25
2.17. Alkali yakıt pili (AYP) çalışma şeması	27
2.18. Eriyik karbonat yakıt pili (EKYP) çalışma şeması	30
2.19. Yapım şekillerine göre KOYP çeşitleri: a) düzlemsel, b) tüpsel, c) disk, d) monolitik.....	34
2.20. Gaz dağıtım plakaları: a) paralel, b) süreksiz, c) şerit, d) Spiral kanallar	35
2.21. Gaz tabakasının bölümlerinin gösterimi	37
2.22. KOYP bileşenlerinin elektriksel iletkenlik türleri	39
2.23. İletkenlik türlerine göre indirgeme reaksiyonu	40
2.24. Örgü kusurları	42
2.25. Perovskitler: a) perovskit malzemenin kübik yapıdaki iyon dizilimi şeması, b) MC perovskitteki BO ₆ oktahedra yapıdaki δ göç yolu	44
2.26. Elektrolit içersinde gerçekleşen; a) iyon hareketi, b) enerji bariyerleri	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.27. Elektrolit türlerinin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi grafiği	50
2.28. Bi_2O_3 'ün faz geçiş pozisyonları	54
2.29. Bi_2O_3 'ün fazlarının sıcaklık-elektriksel iletkenlik değişim grafiği	56
2.30. Florit yapısı (CaF_2)	57
2.31. Gattow Modeli'ne göre bozuk BiO florit yapısı	57
2.32. Sillen Modeli'ne göre bozuk BiO florit yapısı	58
2.33. Willis Modeli'ne göre oksijen iyonlarının 32f pozisyonunda yerleşmesi	58
3.1. Precisa XB220A marka hassas terazi	66
3.2. Agat havan ve tokmağı	67
3.3. Yüksek sıcaklığa dayanıklı özel üretilmiş alümina krozeler	67
3.4. Nabertherm marka düşük sıcaklıklı (25-1000 °C) kül fırın	68
3.5. XRD cihazı şematik görünümü: a) X-ray Difraktometre şeması, b) KDPÜ İLTEM XRD Cihazı	70
3.6. X-ışını tüpünün şematik kesit alanı	70
3.7. Kırılma, yansıma ve pekiştirme ışınları	71
3.8. KDPÜ İLTEM mineralojik analiz laboratuvarı, XRD cihazı	72
3.9. α - Bi_2O_3 'ün XRD kırınım deseni	74
3.10. β - Bi_2O_3 'ün XRD kırınım deseni	76
3.11. δ - Bi_2O_3 'ün XRD kırınım deseni	77
3.12. Şematik termal gravite analiz (TGA) cihazı	78
3.13. TG verilerinin literatüre göre yorumlama yöntemi	79
3.14. DTA cihazı şematik görünüm	80
3.15. Polimerik maddelerde oluşabilecek değişim tiplerini gösteren DTA eğrisi (direzansiyel temogram) şeması	80
3.16. Ölçümlerimizde kullandığımız KDPÜ İLTEM laboratuvarındaki eş zamanlı termal analiz yapabilen STA-TG/DTA cihazı	81
3.17. Presleme işlemi materyalleri: a) manuel hidrolik pres makinesi, b) paletlendikten sonra sinterlenmiş E40B, E35B, E30B katı elektrolitlerin görüntüleri	83
3.18. İletkenlik ölçüm yöntemleri bağlantı şemaları: a) iki nokta (two probe) iletkenlik ölçümü, b) dört nokta (four probe) iletkenlik ölçümü	84

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.19. Dört nokta iletkenlik ölçüm problemleri: a) aynı hizalı çift taraflı bağlantı uçları, b) aynı hizalı bağlantı uçları, c) kare düzeninde bağlantı uçlar, d) s mesafeli aynı hizalı problemler (iki nokta ya da dört nokta bağlantı uçları)	85
3.20. Bilgisayar kontrollü elektriksel iletkenlik ölçüm düzeneği: a) ölçüm cihazları, b) özel tasarım alümina iletkenlik ölçüm kiti	85
3.21. Karışımların belirlenen mol ağırlıklarına göre tartılması ve not alınması	87
3.22. Kül fırından çıkan krozelerin yeniden öğütüme hazırlanması	88
4.1. 800 °C 48 saat ısıtılma işlemi sonrası E40B numunesine ait XRD grafiği	93
4.2. E40B numunesine ait ölçülen XRD grafiği: a) 800 °C 48 saat ısıtılma işlemi sonrası, b) 850 °C 12 saat ısıtılma işlemi sonrası	93
4.3. 800 °C 48 saat ısıtılma işlemi sonrası E35B numunesine ait XRD grafiği	94
4.4. E40B numunesine ait XRD grafiği: a) 800 °C 48 saatlik ısıtılma işlemi sonrası, b) 850 °C 12 saatlik ısıtılma işlemi sonrası	94
4.5. 800 °C 48 saat ısıtılma işlemi sonrası E30B numunesine ait XRD grafiği (800 °C 48 saatlik ısıtılma işlemi sonrası)	95
4.6. E30B numunesine ait ölçülen XRD grafiği: a) 800 °C 48 saatlik ısıtılma işlemi sonrası, b) 850 °C 12 saatlik ısıtılma işlemi sonrası	95
4.7. 800 °C 48 saat ısıtılma işlemi sonrası E25B numunesine ait XRD grafiği	96
4.8. E25B numunesine ait ölçülen XRD grafiği: a) 800°C 48 saatlik ısıtılma işlemi sonrası, b) 850 °C 12 saatlik ısıtılma işlemi sonrası	96
4.9. E40B, E35B, E30B, E25B adlı elektrolitlere ait 48 saat süreli 800 °C dereceli ısıtılma işlemi sonundaki XRD grafiklerinin toplu gösterimi	97
4.10. E40B, E35B, E30B, E25B adlı elektrolitlere ait 12 saat süreli 850 °C ısıtılma işlemi sonundaki XRD grafiklerinin toplu gösterimi	98
4.11. 700 °C 48 saat ısıtılma işlemi sonrası E5D25B numunesine ait XRD grafiği	99
4.12. 700 °C 48 saat ısıtılma işlemi sonrası E5D30B numunesine ait XRD grafiği	99
4.13. 700 °C 48 saat ısıtılma işlemi sonrası E5D35B numunesine ait XRD grafiği	100
4.14. E5D35B, E5D30B, E5D25B adlı elektrolitlere ait 48 saat süreli 700 °C dereceli ısıtılma işlemi sonundaki XRD grafiklerinin toplu gösterimi	100
4.15. 750 °C 48 saat ısıtılma işlemi sonrası E5D25B numunesine ait XRD grafiği	101
4.16. 750 °C 48 saat ısıtılma işlemi sonrası E5D30B numunesine ait XRD grafiği	101
4.17. 750 °C 48 saat ısıtılma işlemi sonrası E5D35B numunesine ait XRD grafiği	102
4.18. E5D35B, E5D30B, E5D25B adlı elektrolitlere ait 48 saat süreli 750 °C dereceli ısıtılma işlemi sonundaki XRD grafiklerinin toplu gösterimi	102

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.19. E25B numunesinin ölçülen TG-DTA diyagramı	104
4.20. E30B numunesinin ölçülen TG-DTA diyagramı	104
4.21. E350B numunesinin ölçülen TG-DTA diyagramı	105
4.22. E40B numunesinin ölçülen TG-DTA diyagramı	105
4.23. 800 °C 48 saat ısıtım işlem sonrası E25B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği	108
4.24. 800 °C 48 saat ısıtım işlem sonrası E30B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği	108
4.25. 800 °C 48 saat ısıtım işlem sonrası E35B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği	109
4.26. 800 °C 48 saat ısıtım işlem sonrası E40B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği	109
4.27. E40B, E35B, E30B, E25B adlı elektrolitlere ait toplu gösterim elektriksel iletkenlik grafiği	110
4.28. 700 °C 48 saat ısıtım işlem sonrası E5D25B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği	111
4.29. 700 °C 48 saat ısıtım işlem sonrası E5D30B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği	111
4.30. 700 °C 48 saat ısıtım işlem sonrası E5D35B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği	112
4.31. 750 °C 48 saat ısıtım işlem sonrası E5D25B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği	112
4.32. 750 °C 48 saat ısıtım işlem sonrası E5D30B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği	113
4.33. 750 °C 48 saat ısıtım işlem sonrası E5D35B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği	113
4.34. 700 °C'deki E5D25B, E5D30B, E5D35B elektrolit numunelerine ait elektriksel iletkenlik eğrilerinin toplu gösterimi	114
4.35. 750 °C'deki E5D25B, E5D30B, E5D35B elektrolit numunelerine ait elektriksel iletkenlik eğrilerinin toplu gösterimi	114
4.36. İkili ve üçlü bileşik sistemlerinin elektriksel iletkenlik değer grafiklerinin karşılaştırılması	115
4.37. 900 °C 12 saat ısıtım işlem sonrası SFBEu25 numunesinin XRD kırınım grafiği	119
4.38. 900 °C 12 saat ısıtım işlem sonrası SFBEu40 numunesinin XRD kırınım grafiği	120
4.39. SFBEu katot elektrot numuneleri ile E40B elektrolit numunesinin XRD kırınım grafiklerinin karşılaştırılması: a) 850 °C 12 saat ısıtım işlem sonrası E40B numunesinin XRD kırınım grafiğinin, b) 900 °C 12 saat ısıtım işlem sonrası SFBEu25 numunesinin XRD kırınım grafiği, c) 900 °C 12 saat ısıtım işlem sonrası SFBEu40 numunesinin XRD kırınım grafiği	120
4.40. SFBEu25 numunesinin elektriksel iletkenlik grafiği	121
4.41. SFBEu40 numunesinin elektriksel iletkenlik grafiği	121
4.42. SFBEu25, SFBEu40 ve E40B numunelerinin elektriksel iletkenlik (log σ) grafiklerinin karşılaştırılması	122

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**Şekil****Sayfa**

4.43. SFBEu25, SFBEu40 ve E40B numunelerinin elektriksel iletkenlik (σ) grafiklerinin karşılaştırılması	122
---	-----



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması	3
2.1. Yakıt pili uygulama ve kullanım alanları	17
2.2. Yakıt pili çeşitleri	18
2.3. İnterkonnektörlerin karşılaştırılması	36
2.4. Gaz taşıyıcı (interkonnektör) yapımında kullanılacak ham maddeler	37
2.5. KOYP hücrelerinde katot olarak kullanılan bazı LSCF perovskitlerin elektron iletkenlik değerleri ve termal genleşme katsayıları (TEC)	45
2.6. KOYP’nde katot elektrotu olarak kullanılan bazı perovskit tipi malzemeler	46
2.7. KOYP elektrolit türleri ve özellikleri	51
2.8. Zirkonya’nın kristal yapı parametreleri ve faz geçişi sıcaklıkları	52
2.9. Bi ₂ O ₃ ’in polimorflarının kristal yapı ve oksijen iyonikliği	54
2.10. Lantanit grupları ve genel özellikleri	61
2.11. Yakıt pili bileşenleri ile ilgili çalışmalar	64
2.12. KOYP’ta kullanılan malzemeler ve alternatifleri	65
3.1. α-Bi ₂ O ₃ ’ün XRD toz deseni verileri	73
3.2. β-Bi ₂ O ₃ ’ün XRD toz deseni verileri	75
3.3. δ-Bi ₂ O ₃ ’ün XRD toz deseni verileri	75
3.4. Isı ya da sıcaklıkta değişimi oluşturan etmenler	81
3.5. TG/DTA ölçümleri için kullanılan Setaram Labsys evo cihazının genel özellikleri	82
3.6. (Bi ₂ O ₃) _{1-x} (Eu ₂ O ₃) _x ikili sistemle oluşturulan elektrolitlerin mol oranları ve miktarları	87
3.7. (Bi ₂ O ₃) _{1-x-y} (Eu ₂ O ₃) _x (Dy ₂ O ₃) _y üçlü sistemle oluşturulan elektrolitlerin mol oranları ve miktarları	89
3.8. Sr ₂ FeBaEu _x O ₈ çift perovskit katot elektrotların mol oranları ve miktarları	90
4.1. 800-850 °C sıcaklık aralığında (Bi ₂ O ₃) _{1-x} (Eu ₂ O ₃) _x sisteminde gözlenen tekli ve çoklu fazlar (x: 0,25 ≤ x ≤ 0,40)	91
4.2. 700-750 °C sıcaklık aralığında (Bi ₂ O ₃) _{1-x-y} (Eu ₂ O ₃) _x (Dy ₂ O ₃) _y sisteminde gözlenen tekli ve çoklu fazlar (x: 0,5; y: 0,25 ≤ x ≤ 0,35)	91
4.3. Bi, O, Dy ve Eu’ya ait iyonik yarıçaplar	103
4.4. İkili ve üçlü elektrolit sistemlerin elektriksel iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması	116
4.5. Eu ₂ O ₃ katkılı ikili ve Eu ₂ O ₃ -Dy ₂ O ₃ katkılı üçlü Bi ₂ O ₃ tabanlı bileşik numunelerinin aktivasyon enerjisi değerleri	118
4.6. Sr ₂ FeBa _(1-x) Eu _x sisteminde oluşan fazlar	119

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
N ₂ O	Diazot monoksit (nitro oksit)
kJ	Kilo Joule
K	Kelvin
TNT	Tri nitro tuluen (Dinamit)
SO ₂	Kükürt dioksit
NO _x	Azot oksit bileşiği
kmol	Kilomol
BiO	Bizmut oksit
Bi ₂ O ₃	Bizmut tri oksit
V	Volt
A	Amper
W	Watt
°C	Celcius
KOH	Potasyum Hidroksit
&	ve
H ₂	Hidrojen
O ₂	Oksijen
Ni	Nikel
H ⁺	Hidrojen İyonu
OH ⁻	Hidroksit
CO ₃ ⁻²	Karbonat
SiC	Silisyum Karbür
Pt	Platin
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
°F	Fahrenhayt
psig	Deniz Seviyesindeki Basınç Birimi
barG	Gösterge Basıncı Birimi
DC	Doğru Akım
CH ₃ OH	Metanol
Mg	Magnezyum

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
MgO	Magnezyum oksit (Kalsine Manyezit)
K ₂ CO ₃	Potasyum Karbonat
Li	Lityum
Na ₂ CO ₃	Sodyum Karbonat
Li ₂ CO ₃	Lityum Karbonat
CH ₄	Metan
LiAlO ₂	Lityum Alüminat
H ₂ S	Sülfür
ZrO ₂	Zirkonyum dioksit
Y ₂ O ₃	Yitriyum Oksit
Eu ₂ O ₃	Europiyum Oksit
Cr	Krom
Fe	Demir
LaCrO ₃	Lantanyum Kromit
Mg	Magnezyum
Sr	Stronsiyum
LSFeCo	Lantan Stronsiyum Demir Kobalt
LSCr	Lantan Stronsiyum Krom
LaCoO	Lantan Kobalt Oksit
BaO	Baryum Oksit
SrO	Stronsiyum Oksit
Ru	Rutenyum
Pd	Paladyum
BO ₆	Borat
eV	Elektrovolt
dT	Sıcaklık değişimi
dx	Yüzey değişimi
V ^m	Atlama hızı
CeO ₂	Seryum dioksit
Å	Angstrom
δ	Delta

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
β	Beta
γ	Gama
α	Alfa
Cl	Klor
CaF ₂	Kalsiyum flüorür (Flüorit)
Ohm (Ω)	Direnç birimi
S	Yüzey
$\pm K$	Kalibrasyon etkeni
RCF	Özdirenç düzeltme katsayısı (G)
ρ	Özdirenç
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
mg	Miligram
ml	Mililitre
Hz	Hertz
inç	İngiliz uzunluk birimi
Pr	Praseodiyum
Nd	Neodiyum
μ	Mobilite
Ag ₂ O	Gümüş (I) oksit
Fe ₂ O ₃	Demir (III) oksit
α -Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃ 'in monoklinik fazı
β -Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃ 'in tetragonal fazı
δ -Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃ 'in yüzey merkezli kübik fazı
γ -Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃ 'in hacim merkezli kübik fazı
rpm	Birim dakikadaki devir sayısı

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
TNT	Tri nitro tuluen (Dinamit)
THEME	Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı
IHEA	Uluslararası Hidrojen Birliği

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
UNIDO	Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Örgütü
BM	Birleşmiş Milletler
ICHET	Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi
vd.	ve diğerleri
NASA	National Aeronautics and Space Administration (Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi)
LSM	Lantan Stronsiyum Manganat (Monazit), $[La_xSr_{(1-x)}MnO_3 (x\sim 0,8)]$
LSC	$La_xSr_{(1-x)}CoO_3 (x\sim 0,6-0,8)$
LSF	$La_xSr_{(1-x)}FeO_3 (x\sim 0,8)$
LNF	$LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$
MEA	Membrane Electrode Assembly (Membran Elektrot Grubu)
LPG	Likit Petrol Gazı
PTFE	Poli tetra flor etilen (Teflon)
atm	Atmosfer (Basınç Birimi)
ppm	Parts per million (Derişim Birimi)
HT-SOFC	Yüksek Sıcaklıklı katı oksit yakıt pili
IT-SOFC	Orta sıcaklıklı katı oksit yakıt pili
TEC/TEK	Thermal Expansion Coefficient/Termal Esneklik Katsayısı
LCM	Lantanium Ceria Monazit
MIEC	Mixed Ionic Electronic Ceramic (Karışık İyonik İletken)
MC	Mixed Ceramics (Karışık Seramik)
ORR	Oxygen Reduction Reaction (Oksijen İndirgeme Reaksiyonu)
İFB (DPB)	Dipol Phase Boundry (İkili Faz Bölgesi)
TPB	Three Phase Boundry (Üçlü Faz Bölgesi)
ads	Adsorbe
Oads	Oksijen adsorbsiyonu
LSCF	Lantan-Stronsiyum-Cobalt-Ferrium (Perovskit türü)
LaGaO ₃ (LG)	Lantan Gadolinyum trioksit
LSGM	Lantan Stronsiyum Galyum Magnezyum Oksit ($La_{(1-x)}Sr_xFe_yNi_{(1-y)}$)
LSCN	$La_{(1-x)}Sr_xFe_yNi_{(1-y)}$
DAQ	Data Acquisition

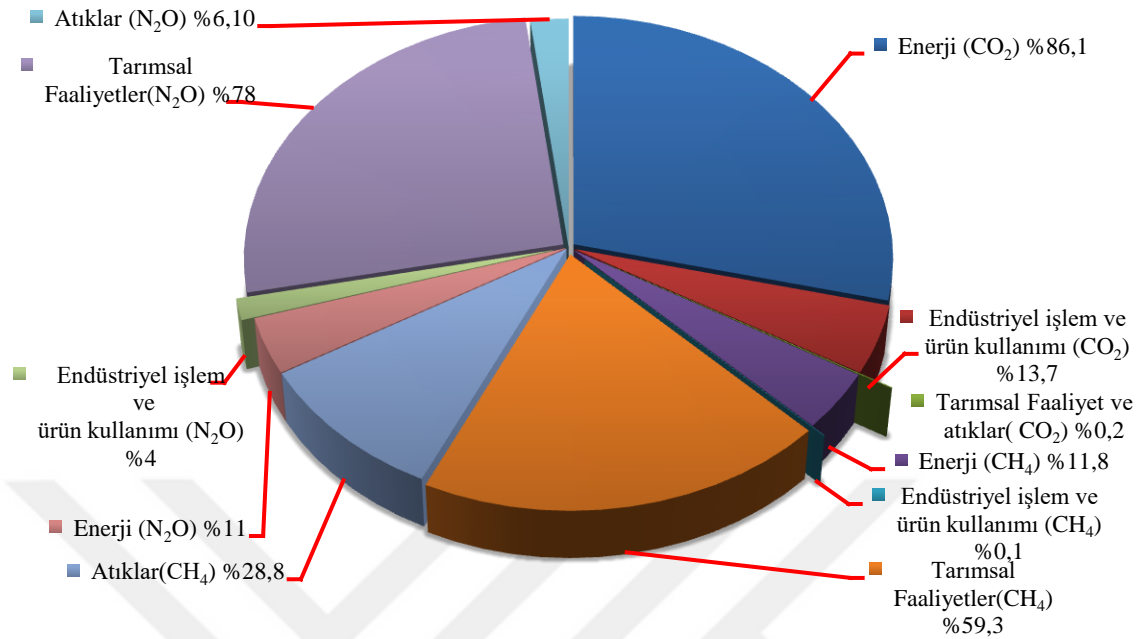
1. GİRİŞ

İnsanların yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmeleri için mutlak ihtiyaçları başında fizyolojik ihtiyaç olan enerji gelmektedir (Kula vd., 2015). Enerji bedensel yaşamımızda besinlerle sağlanırken çevresel fonksiyonlarda gerekli olan enerji ihtiyaçları fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bir milletin ya da topluluğun gelişmişliği; kullanılan enerji miktarı ve buna bağlı olarak teknolojileri ile ölçülmektedir (Özkan vd., 2018). Enerji harcama oranının fazlalığı, o enerjiyi tüketecek teknolojinin varlığını, dolayısıyla da gelişmişlik düzeyini belirler. Gelişmişlik düzeyinin ölçümünde her ne kadar enerji tüketim miktarı ön planda olsa da ekonomik gelişmişlik ve nüfus artışı da etkili olmaktadır.

Nüfus artışı ile yaşamsal ihtiyaçlar hiyerarşisinde enerji isteğinin artması sebebiyle yeni enerji kaynakları bulma ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. Günümüzde kullanılan en önemli enerji türleri elektrik ve ısı enerjisidir. Bu gibi enerji türlerinin kaynağı genelde “fosil yakıt” olarak adlandırılan kömür, doğal gaz, petrol gibi yakıtlardır. Fosil yakıt kaynaklarının verimli kullanılması ve işlenilmesi için büyük santraller kurulması gereklidir (Akkaya, 2007). Çünkü termik çevrimler veya ısı makinaları büyük tesislerde daha verimli olmaktadır.

Keşfedilmeyi bekleyen birçok enerji türü varlığı bilinse de günümüzde zorunlu olarak enerji ihtiyacımızı karşıladığımız fosil yakıt enerjisinin yeryüzündeki rezervleri; nüfus artışı, teknolojik gelişmeler, ekonomik politikalar gibi sebeplerle ve kullanım miktarı artışına bağlı olarak azalmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların kullanım esnasında karbon monoksit, karbondioksit, sülfür oksit, azot oksit, metan, kükürt dioksit ve yanmamış hidrokarbon gibi zararlı gazların atmosfere salınımı ile küresel ısınma, iklim değişiklikleri, sera etkisi gibi onarılması imkânsız sorunlar oluşmaktadır. Türkiye’de 2015 yılı verilerine göre oluşturulan sera gazı kaynakları ve bu kaynakların etki seviyeleri Şekil 1.1’de verilmiştir. Ayrıca, fosil yakıtların enerji dönüşümleri için kullanılan geniş araziler, iletim ve tesis inşaa masrafları, üretim güçlüğü, iş gücü fazlalığı, ülkelerin enerji politikası savaşları gibi birçok soruna katlanılmasına rağmen verimlerinin düşük olması, insanları farklı enerji türleri bulmak için araştırmalara yönlendirmiştir.

Bu araştırmalar neticesinde doğa ile dost; insanlığın ve dünyanın varoluşundan beri var olduğu yerde keşfedilmeyi bekleyen yenilenebilir enerji kaynakları bulunmuştur. Bu yeni enerji kaynakları tamamen doğal ve çevre dostudur. Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, su gücü enerjisi (jeotermal enerji, hidrolik enerji, dalga enerjisi, gel-git enerjisi, sıcaklık gradyent enerjisi ve akıntı enerjisi) ve biokütle enerjisi gibi farklı enerji kaynakları bulunmuş ve kullanım oranlarını arttırmak için çalışmalar artırarak devam etmiş ve etmektedir (Çetinkaya vd., 2003).



Şekil 1.1. Türkiye’deki sera gazı kaynakları ve etki seviyeleri 2015 yılı verileri (Eşdeğer CO₂, CH₄, N₂O etkisi toplamı % olarak).

Fosil yakıtların doğaya ve çevreye verdiği zararlarla ilgili olarak 1997 yılında imzalanan Kyoto Protokolü, yenilenebilir çevre dostu enerji çalışmaları üzerine yoğunlaşmaya katalizör etkisi oluşturmuştur. Bu protokolde sera gazı emisyonlarının kaynağı olarak görünen enerji üretimi, tarım, sanayi, atık yönetimi, konut sektörü, ulaşım sektörü alanlarında protokolde belirlenen hedefe indirilmesi esas alınmaktadır. Bunun içinde fosil yakıtı tüketiminin azaltılması veya azaltılmıyorsa fosil yakıtların yüksek verimle yanmalarının sağlanması, yanma sırasında açığa çıkan karbondioksiti bir şekilde çevreye yayılmadan absorbe etmeleri belirtilmiştir (iklim.cob., 1998; yesilaski, 2016).

Farklı enerji kaynağı araştırmaları ile birlikte yeni elde edilen enerji kaynaklarını kullanılabilecek ortamların oluşmasına domino etkisi oluşturmuştur. Yeni enerji üretim tesisleri ile yeni enerji sistemi yakıtlarıyla uyumlu çalışabilen taşıt üretimi ve diğer kullanım alanları oluşturma çalışmaları hızlanmıştır. Araştırmalarda ana hedef Kyoto Protokolü’ne uygun doğa dostu enerjiyi bulmak olsa da gizli hedeflerden biri bitmeyen, doğada çokça bulunan bir enerji kaynağı bulabilmektir. Çünkü büyüyen Dünyayı enerji savaşları bekliyordu.

Uzun vadede kullanışlı olacağı düşünülen ve dünyamızın 3/4’ünü kaplayan suların; fosil yakıtlardan ve biokütle yakıtlarından elektroliz, buharlaştırma, termokimyasal işlemler gibi yapay yöntemlerle elde edilebilen; sentetik bir yakıt olan hidrojen ön plana çıkmıştır (Çelik vd.,

2006; Alkaya vd., 2008; enerjiuretimsistemleri, 2011). Çizelge 1.1'de gösterildiği gibi fosil yakıtlara göre daha verimli olması, çevreye zarar vermemesi, taşınabilir olması, güvenli ve hafif olması, birim kütle başına yüksek ısıl değerlere ve enerji yoğunluğuna sahip olması, ısı ya da mekanik, elektrik enerjisi gibi enerji çeşitlerine çok kolay dönüşebilmesi, renksiz kokusuz, alevlenme hızının yüksek olması, yanma, patlama anlarında ortamdan hızla uzaklaşabilme özelliği ile, içten yanmalı motorlar için istenilen ideal değerlere yakın olması, diğer yakıt türleri ile kıyaslandığında; hidrojeni 21. yy.'ın en önemli yakıtı haline getirmiştir (Oral vd., 2005; Çetinkaya vd., 2003; Batmaz, 2007).

Çizelge 1.1. Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması (Oral vd., 2005; Çetinkaya vd., 2003).

Özellikler	Benzin	Motorin	Hidrojen
Yoğunluk (kg/m ³)	4,4	0,65	0,0838
Hava içindeki difüzyonu (cm ² /s)*	0,05	0,16	0,61
Sabit basınçtaki özgül ısısı (kJ/kg.K)*	1,20	2,22	14,89
Havadaki ateşlenme sınırı (% hacim)	1,0-7,6	5,3-15,0	4-75
Havadaki ateşlenme enerjisi (mJ)	0,24	0,29	0,02
Ateşlenme sıcaklığı (°C)	228-471	540	585
Havadaki alev sıcaklığı (°C)	2197	1875	2045
Alev yayılması (emisivitesi) (%)	34-43	25-33	17-25
Isıl kapasitesi (MJ/kg)	45,5	50	141,9
(MJ/m ³)	38,65	23	11,89
Patlama enerjisi (grTNT/kJ)**	0,25	0,19	0,19

*Normal sıcaklık ve basınçta

**Maksimum teorik; gerçek toriğin %10'u

Fosil yakıtlar, yanma sonucunda atık olarak doğaya CO, CO₂, SO₂ gibi zararlı gazları salarken hidrojen yakıtı yanma sonucunda atık diyemeyeceğimiz; gelecekte çok ihtiyacımız olacağını düşünülen suyu, su buharını ve havadaki azot oranından dolayı kontrol edilebilir miktarda NO_x gazını doğaya bırakır. Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığında yanıp bitmediğini ve sürekli olarak kendini yenilediğini, yenilenebilir bir enerji kaynağı olduğu defalarca deneylerle ispatlanmıştır.

Hidrojen yakıtı destekli olarak gelişen yeni enerji üretim sistematüğünde, yüksek verimli, çevresiyle dost ve kendini yenileyebilme özelliği olan yakıt hücreleri (yakıt pilleri) kullanımı gündeme gelmiştir. Günümüz teknolojisinde yakıt pilleri yapısal özelliklerine göre kendi içinde altı gruba ayrılmıştır. Bu altı çeşit içerisinde; orta çalışma sıcaklıklarında dahi

%50-60'lara varan verimleri, üretim kolaylıkları, elektrolit sıkıntısı yok denecek kadar az olması ve ömürleri ~40,000-80,000 saat olması gibi değişen özellikleri ile Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP) diğer yakıt pillerine göre ön plana çıkmaktadır (Eral, 1997).

Bu çalışmada; bilinen tüm özellikleri ile günümüzün önemli yakıtlarından biri olan hidrojen ve o yakıtı en iyi kullanabilecek olan yakıt hücrelerinden katı oksit yakıt pillerinin yapısal özellikleri, çalışma sistemi, diğer pillere göre avantajlı ve dezavantajlı unsurları belirtilmiştir.

Katı oksit yakıt pilinin bileşenlerinden elektrolit ve katot yapıları incelendi. Elde edilmiş olan katı elektrolit ve katot elektrot numunelerinin yapısal ve elektriksel iletkenlik özellikleri, XRD, DTA-TG, dört nokta (four probe) elektriksel iletkenlik ölçüm metodları ile tayin edilmeye çalışılmıştır.

Bu tez çalışması; geleceğin enerji teknolojisinin gözdesi yenilenebilir enerji kaynaklarından yakıt pillerini ve ağırlıklı olarak Bi_2O_3 katkılı katı oksit yakıt pilleri ile ilgili bilgileri, deneysel çalışmaları, bulgu ve sonuçları araştırma ve bilim dünyasına kaynak olması amacıyla hazırlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yakıt Pili

Sisteme yakıt girişi oldukça ve o yakıtı ateşleyen veya reaksiyon oluşumunu sağlayan, aynı zamanda oksijen girişi olduğu sürece; fosil ya da hidrojen yakıtındaki mevcut kimyasal enerjiyi elektrokimyasal yolla elektriğe çeviren; bu döngü kesilmedikçe enerji üretimi bitmeyen üretece “yakıt pili” denir. Yakıt pilleri; yakıtın kimyasal enerjisini elektrik enerjisine çevirme işlemini, yakıt dönüştürücü (ısı dönüştürücüleri, buhar türbinleri vb. gibi) araçlar kullanmadan tek adımda gerçekleştirir.

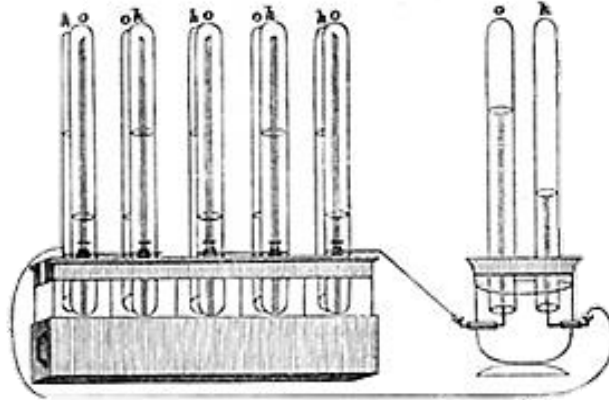
Yakıt pilleri; temiz, çevre dostu, gürültüsüz çalışma, yüksek sıcaklıklarda verim kaybı olmaması, elektrik üretimi esnasında atık olarak çevreye su buharı vermesi ve daha birçok özellikleri ile artan enerji ihtiyacının karşılanmasında günümüzün alternatif enerji kaynağı olarak ön plana çıkmaktadırlar.

Uzay araçları, taşıt uygulamaları, taşınabilir araçlar, askeri uygulamalar, enerji üretim tesisleri gibi birçok alanda kullanımı olan yakıt pillerinin kullanılan elektrotlara ve elektrolite göre farklı türleri vardır.

2.2. Tarihsel Gelişim

“Yakıt pili” ismi teriminolojiye henüz girmemişken ilk defa 19. yy.’ın başlarında Humphry Davy tarafından kavramsal olarak başlayan tarihsel süreç; 1838 yılında İsviçreli bilim adamı Christian Friedrich Schönbein’in çalışmaları ile bilim ve teknoloji dünyasına giriş yapmıştır (americanhistory, 2004; worldofchemicals, 2015).

Elektroliz fikri 1800’lü yılların başlarında William Nicholson ve Anthony Carlisle tarafından bulunmuştur (moment-expo, 2013). 1839 yılında William Robert Grove (1811-1896) suyun elektrolizi deneyini tersten alarak reaksiyona oksijen ve hidrojen gazlarını vererek elektrik üretmeyi denemesi sonucunda yakıt pilini keşfetmiştir. Deney sonucunda elde ettiği elektriği artırmak için birkaç elektrotu seri bağlayarak “gaz bataryası” adlı ilk yakıt hücresini üretmiştir. Grove bu hücrede, çalışmada olumsuzluk olarak zehirli nitrik asit dumanı salınması ve yük azaldığında gerilimin düştüğü sonuçlarını gözlemlemiştir (Bıykoğlu, 2003; americanhistory, 2004). Kendisi, o gün için geleceğin ihtiyacı olan yakıt pilini keşfettiğini bilmese de günümüzde “yakıt pilinin atası” olarak anılabilecek bir sonuca ulaşmıştır. W. R. Grove ve çalışmalarını yaptığı yakıt hücresi Şekil 2.1’de görülmektedir.

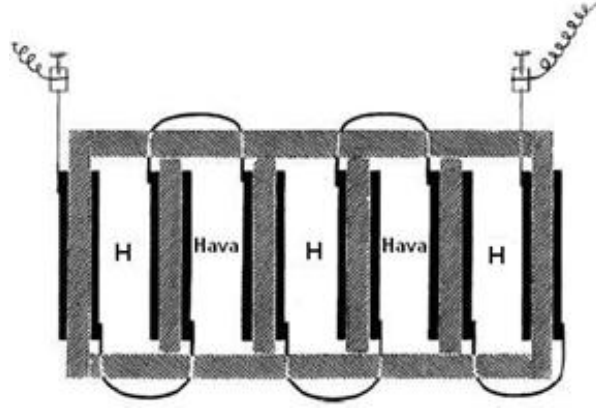


Şekil 2.1. İlk yakıt pili denemesi, Grove hücresi (americanhistory, 2004).

W. R. Grove, “Grove hücresi” olarak adlandırılan iyileştirilmiş ıslak hücre bataryası üretimi için kullandığı çinko elektrotu, çinko sülfat içine; platin elektrotu ise nitrik asit içerisine daldırarak 1,8 V civarında 12A’lik elektrik üretmeyi başarmıştır (Grove, 1839; Bıyıkoğlu, 2003; americanhistory, 2004). Grove; deneysel gözleminde akım artışının devam etmesi süresince, su seviyesinin her iki kaptan da arttığını gözlemlemiştir (americanhistory, 2004).

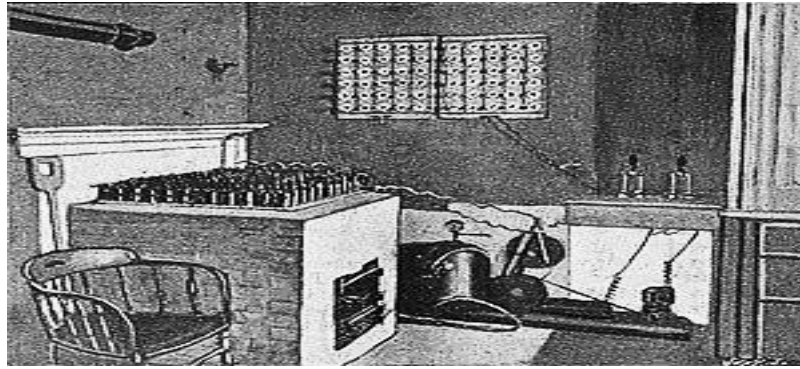
Ludwing Mond ve yardımcısı Carl Langer, 1839 yılında Grove’un yakıt piline benzer oksijen yerine hava, hidrojen yerine de kömür gazı kullanarak yakıt pili oluşturmuşlardır (Şekil 2.2). İnce elektrot, yalıtkan-gözenekli malzemeye emdirilmiş yarı katı elektrolit ve delikli platin bileşenleri kullanarak 1,5 W gücünde, %50 verimle çalışan ve 0,97 V gerilim üretebilen Şekil 1.2’de şematik görünümü verilen yakıt pilini geliştirmişlerdir (americanhistory, 2004; Çelik vd., 2006).

Yakıt hücresi verimini artırma ve geliştirme çalışmaları; 1882 yılında Lord Rayleigh tarafından devam ettirilmiştir. Rayleigh, gaz, katı elektrolit ve sıvı arasındaki birleşim yüzeyini artırıp, hidrojen ve kömür gazını ortak yakıt olarak kullanarak platin elektrotların verimini artırmaya çalışmıştır (americanhistory, 2004; Çelik vd., 2006).



Şekil 2.2. Mond ve Langer'in tasarladığı yakıt pili (americanhistory, 2004).

1893 yılında Friderich Wilhelm Ostwald; Grove yakıt hücresinin (gaz bataryası) kimyasal yapısı ve işleyişini deneysel inceleyerek araştırmacılar için değerli fiziksel sabitler bulmuştur (americanhistory, 2004). Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili'nin (MCFC) mucidi diyebileceğimiz kimyager William W. Jacques; 1896'lı yıllarda önceki çalışmalarını inceleyerek, termo elektrik hareket yoluyla kömürün elektrokimyasal enerjisini kullanarak karbon elektrot ile reaksiyona giren alkali bir elektrolit içine hava girişini sağlamış ve %8 verim elde etmiştir. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi bir fırın üzerine konulmuş 400-500 °C sıcaklıktaki elektrolitlerden oluşan 100 adet hücre sistemine "karbon batarya" ismini vermiştir. Bu sistemle 16A/90 V elektrik üretmiştir (americanhistory, 2004).



Şekil 2.3. William J. Jacques'in karbon pili çalışma fırını.

Emil Baur ve İsviçre'de öğrenci arkadaşları ile 1930 yıllarında kadmiyum ve demir elektrot kullanarak metal hava hücreleri geliştirmişlerdir. Çalışmalarında elektrolit olarak erimiş gümüş ve metal oksit katkılı katı elektrolit kullanarak, erimiş karbonatlı ve katı oksit yakıt

pillerinin gelişmesine temel oluşturmuştur (Liebhafsky, 1968; americanhistory, 2004; Çelik vd., 2006; moment-expo, 2013).

1939'da Francis Thomas Bacon, alkali yakıt pilleri alanındaki çalışmalarında; delikli kumaş elektrotlardan (gaz difüzyon elektrot) oluşan nikel gazlı, yakıt hücresini bulmuştur. Elektrot olarak kullandığı delikli kumaş, geniş temas yüzeyi sağlasa da elektrolit akması sorun olmuştur. Bacon, bu durumu basınçlı gaz kullanarak kaldırmıştır. Araştırma geliştirme çalışmaları ile 1958'de 10 inç çapında elektrot yığını kullanarak alkali yakıt hücresini çalıştırmayı başardı. Bacon, elektrotların aşınmasına neden olan asit elektrolit yerine potasyum hidroksitli (KOH) alkali elektrolit kullanarak Grove'un pilinden farklı olarak alkali pili bulmuştur(americanhistory, 2004). Uçak motorları üreticisi Pratt&Whitney şirketi Bacon'un alkali pilini Apollo uzay aracında kullanmıştır (biyokure, 2013). Şirket çalışanlarının Apollo uzay aracı pili üzerinde çalışmalarının fotoğrafı Şekil 2.4'te verilmiştir (americanhistory, 2004).



Şekil 2.4. Pratt&Whitney teknisyenlerinin apollo uzay aracının servis modülüne alkali yakıt pili hücrelerini ekleme görüntüsü (americanhistory, 2004).

Thomas Grubb ve Leonard Niedrach adlı bilim adamları 1960'lı yılların başlarında su ve lityum hidrat karışımından ürettikleri hidrojen yakıtı ile çalışan küçük ve taşınabilir metal bir kap içinde proton değişim/dönüşüm zarlı yakıt pilini (PEMYP) keşfetmişlerdir. PEM yakıt pilinde katalizör maliyeti olmasına rağmen yüksek verimlilikleri, gürültüsüz olmaları ve enerji yoğunluklarının fazla olması gibi avantajları vardır. Bu avantajlar nedeniyle 1950 ve 1960'lı yıllarda NASA, Gemini adlı uzay aracında PEM yakıt pilini kullanmıştır (Bıyıkoğlu, 2003; americanhistory, 2004; Spiegel, 2007).

Tarihsel gelişim sürecindeki anlatımlarda da görüleceği üzere 1960 ve 1970’li yıllarda genelde yakıt hücrelerinin elektrotları ve elektrolitleri üzerinde değişiklik çalışmaları yapılmıştır.

TARGET adlı şirket ortaklığı 1969 yılında 15 kW güç üreten yakıt hücre santrallerini, çalışmaları sonucu 1983 yılında 5 MW’lık güç üreten santral haline getirmeyi başarmışlardır (Bıyıkoğlu, 2003; americanhistory, 2004; Spiegel, 2007).

2000’li yıllarda artan bilinçli tüketici topluluğunun enerji güvenliği ve verimliliği istekleri, CO₂ emisyonu artışı endişeleri ve yakıt pili pazar paylarının artması gibi nedenlerle yakıt hücresi AR-GE çalışmaları; Avrupa Birliği, Kanada, Japonya, Güney Kore ve Amerika Birleşik Devletleri gibi devletlerin fon ayırmaları ile gelişmeler göstermiştir. İlerleyen zamanlarda yakıt pili teknolojisini otomobil firmaları da desteklemeye başlamıştır. Cep telefonlarından, bilgisayarlara kadar çeşitli alanlarda kullanımı ve geliştirilmesi çalışmaları hala devam etmektedir.

2007’li yıllar ve sonrasında hızla gelişen yakıt pili teknolojisi yardımcı güç üniteleri, tekneler, askeri alanların yanısıra şu anda kullandığımız cihazlar ile evlerimize ve yaşantımıza girmiştir.

2.3. Fonksiyonel Özellikler

2.3.1. Yapısı ve çalışma prensipleri

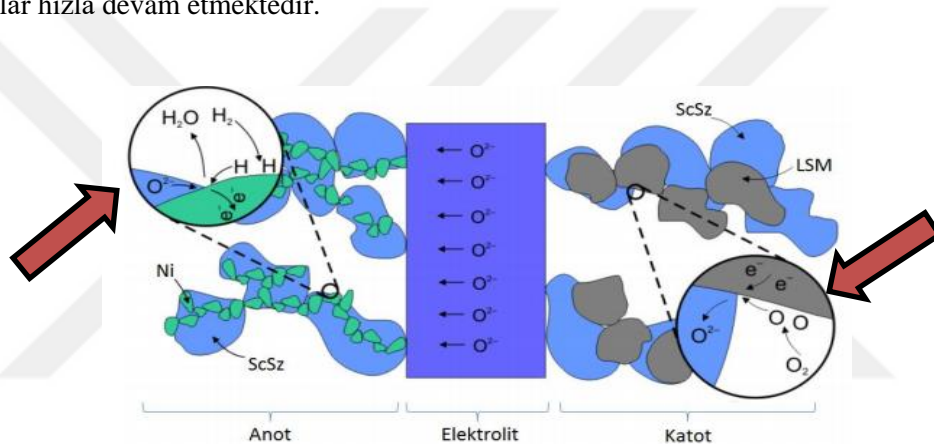
Yakıt pilleri akü ve diğer piller gibi elektrokimyasal yollarla elektrik üretir. Pil ve aküler, depoladıkları enerji ile elektrokimyasal çevrim gerçekleştirerek elektrik üretimi sağlar ve ömürleri kısadır. Oysa yakıt pilleri; depolanmış enerji olmaksızın hava ve yakıt girişi olduğu sürece elektrokimyasal yollarla elektrik üretir. Bu özelliklerinden dolayı “sürekli çalışan piller” ya da “elektrokimyasal makineler” olarak adlandırılırlar (Özkuzugüdenli, 2014). Çevreyi kirletmeme özellikleri ile “sıfır emisyonlu motorlar” olarak da adlandırılırlar (Larminie vd., 2003; Aslanbay, 2010).

Basit bir yakıt pili, gözenekli anot ve katot elektrot ile bunların arasına sıkıştırılmış elektrolitten oluşur. Gözenekli yapının tercih edilme sebebi gaz geçişlerinin daha iyi olması içindir. Anot (negatif) elektrota yakıt, katot (pozitif) elektrota ise oksitleyici girişi sağlanır. Genelde oksitleyici olarak hava ya da oksijen, yakıt olarak ta hidrojen kullanımı tercih edilir.

Yakıt ve yakıcı elektrotlar ile elektrolitin bir arada olduğu alana “üçlü faz bölgesi” (ÜFB) denir (Timurkutluk, 2010). Diğer bir deyişle ÜFB; katot ve anotta katalizör, iyon iletken bir faz ve elektron iletken bir fazın bir arada bulunması ile oluşur. Katot ve anotta gerçekleşen

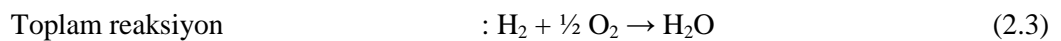
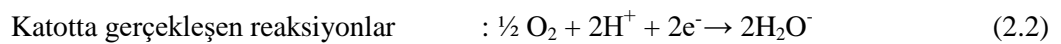
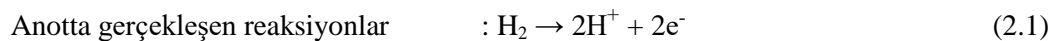
ÜFB hareketliliği Şekil 2.5’de şematik olarak gösterilmiş olup iki yarı elektrokimyasal reaksiyon (anot reaksiyonu ve katot reaksiyonu) olduğu görülmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonların yoğun gerçekleştiği üçlü faz bölgeleri “ara yüzeyler” olarak adlandırılırlar.

ÜFB’de reaksiyon esnasında yakıt ve yakıcı, yalıtılmış ince katı elektrolit sayesinde birbirine karışmaz ve gözenekli yapı sayesinde iyon geçişleri oluşur. Yakıt pili performansını doğrudan etkileyen termal genişleme sabitlerinin farklılıklarından dolayı oluşan elektrolit ve elektrot malzemelerin uzaması, kışalması, taneciklerin geçiş hızları, elektrotların gözenek boyutları ve elektrokimyasal olaylar ara yüzey (ÜFB) de gerçekleşir (Çelik, 2013). Bu etkileri azaltmak için iyi elektrotlar kullanılmalıdır. Elektrot geliştirme konularında günümüzde de çalışmalar hızla devam etmektedir.

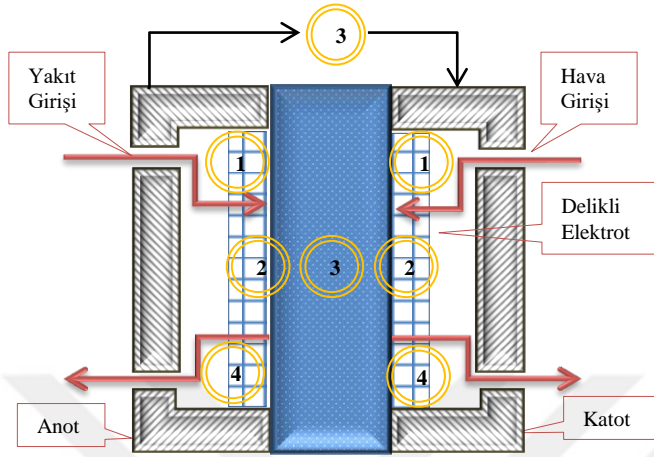


Şekil 2.5. Katot ve anotta oluşan ÜFB'nin şematik gösterimi (Çelik, 2013).

Elektrokimyasal reaksiyonlarda görülen anot ve katot yarı tepkimelerinde; H₂ gazı anot elektrota, O₂ gazı katot elektrota verilmektedir. ÜFB’de bulunan katalizörün tetiklemesi ile yakıt proton ve elektronlara ayrışır. Elektrotun içinden geçen protonlar ile dış devreden katoda ulaşan elektronların hareketleriyle anot ve katot arasında potansiyel fark oluşur. Bu potansiyel fark sayesinde elektron akışı ve elektriksel gerilim elde edilir. Bu esnada protonlar oksijen ve elektronların bir kısmı ile birleşmesi ile atık ürün olarak ısı, su buharı-karbon içerikli yakıtlarda karbondioksit oluşur. Gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar ve çalışma mekanizması aşağıdaki gibidir:



Yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlara bağlı çalışma mekanizması Şekil 2.6'da açıklanmıştır.

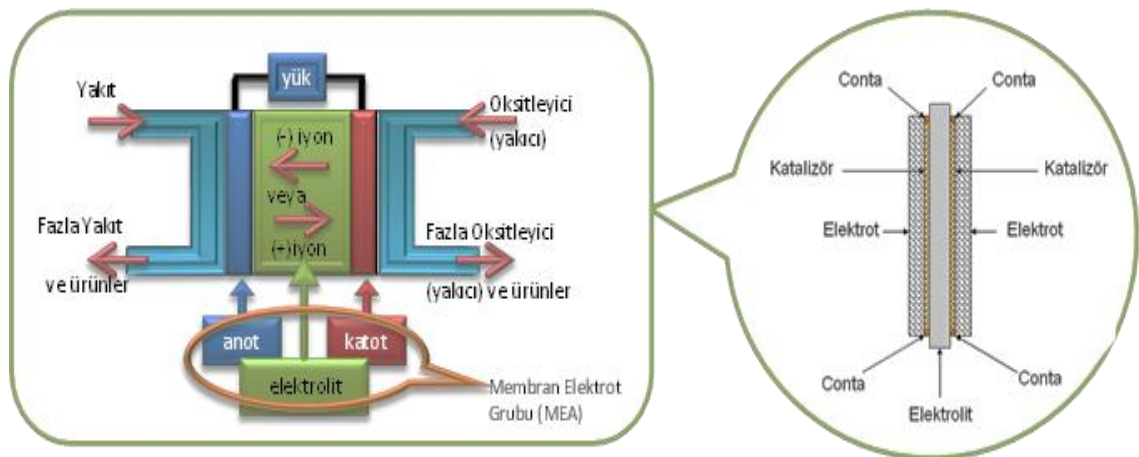


- (1) Yakıt pilinde reaktantların (tepkimeye giren maddeler) aktarımı,
- (2) Elektrokimyasal reaksiyon,
- (3) Elektrolit aracılığıyla iyonik iletim ve dış devre aracılığıyla elektronik iletim,
- (4) Yakıt pilinden ürünlerin aktarılması (uzaklaştırılması) süreci (Çakar, 2011).

Şekil 2.6. Yakıt pilinin kesit yüzey görüntüsü ve oluşan temel mekanizmalar (Çakar, 2011).

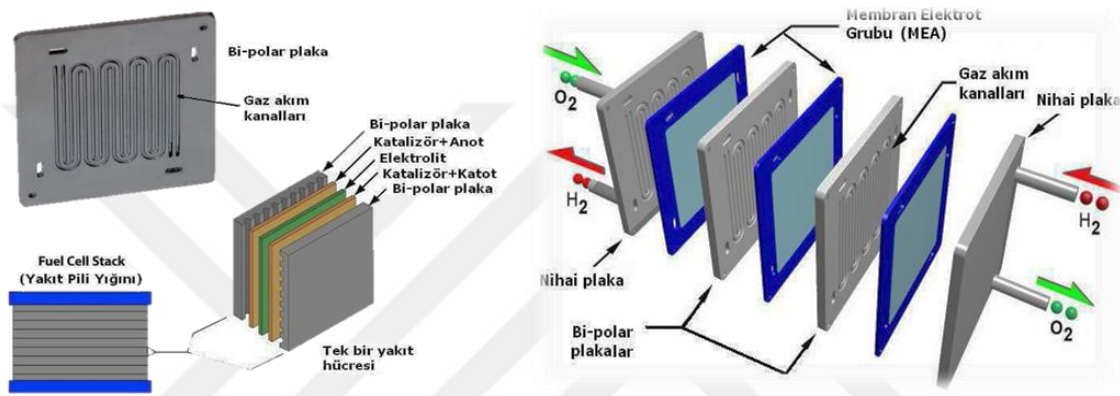
Yakıt pillerinde üretilen elektrik akımı; elektrokimyasal reaksiyona giren yakıtın, elektrolit ve elektrotlarla temas ettiği yüzeyin alanı ile doğru orantıdır. Bu etkenden dolayı yakıt pilleri genelde ince ve düzlemsel (planar) olarak üretilmektedir.

Yakıt pilinin temel parçası olarak nitelendirilen yakıt hücresini oluşturan “katot-elektrolit-anot” üçlüsüne terminolojide “membran elektrot grubu” [MEA: (Membrane Electrode Assembly)] denir. Tek bir MEA, 1 V’un altında gerilim üretir. Kullanılmak istenilen gerilim miktarına göre MEA’lar seri bağlanarak “yakıt pili yığını (fuel cell)” elde edilir. MEA ve çalışması Şekil 2.7’de gösterilmiştir (Williams, 2000; inovasyon, 2008).



Şekil 2.7. Yakıt pili MEA grubu çalışma sisteminin düzlemsel gösterimi.

Yakıt pili yığınlarındaki hücreler (MEA) arası yakıt ve hava geçişleri ile seri bağlantılı sistem içerisindeki elektriksel geçiş, elektrotlarla temas halinde olan “akım toplayıcı plakalar (bipolar plaka)” ile sağlanır. Bipolar tabaka üzerinde Şekil 2.8’de görüldüğü gibi farklı akış geometrisine sahip gaz dağıtım kanalları bulunur. Akım Toplayıcı Plakalar (bipolar plaka) genelde kararlı (reaksiyona girmeyen), katı (rijit), iyi ısı ve elektrik ileten grafit malzemelerden yapılmakta ise de pahalı ve işlenmesi zor olduğu için günümüzde karbon içerikli çelik gibi malzemelerden üretilmektedirler.



Şekil 2.8. Yakıt pili yığını ve bipolar plakaların detaylı görünümü (Yiğit, 2014).

Yakıt pillerinde reaksiyon oluşumunu hızlandırma görevini üstlenen katalizörler farklı türlerde ve yapıda olsa da genellikle elektrotla birleşik üretilirler.

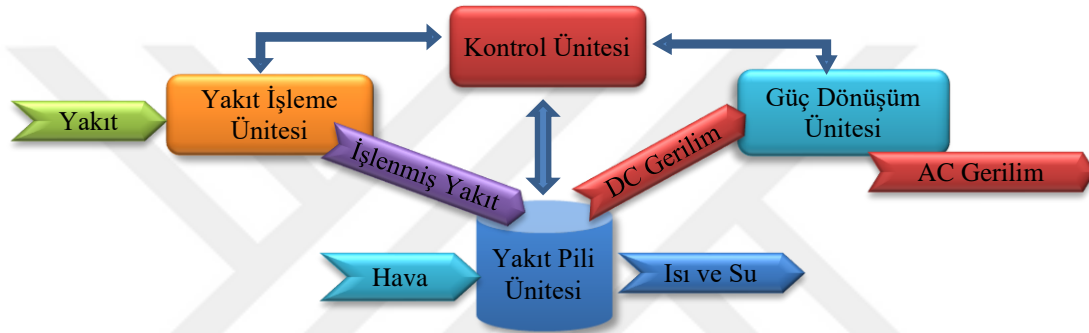
Pek çok enerji üreticinde olduğu gibi yakıt pillerinde de yakıt pilini tamamlayan ya da bir sisteme dönüştüren donanımlar ve ilave bölümler kullanılmaktadır. Yakıt pili ve yardımcı ünitelerle birlikte oluşturulan sisteme “yakıt pili sistemi” denir. Bir yakıt pili sistemi, 4 ana bölümden oluşur. Böyle bir yakıt pili sistemi Şekil 2.9’da gösterilmektedir

Bu temel üniteler görevlerinin içeriğine göre genel olarak (Fedakar, 2012);

- Yakıt işleme bölümünde; pile giren yakıttan hidrojen ayrıştırılır, saflaştırılır ve durumuna göre koşullandırılır. Yakıt olarak hidrojen kullanılmıyorsa mutlaka bu üniteye işlendikten sonra sisteme girişi sağlanır.
- Yakıt pili ünitesi; yakıt pili gruplarının çalışacağı sistem/sistemler için istenilen güce ulaşmasını sağlama amacıyla bir veya bir kaçının birleştiği bölümdür.
- Güç dönüşüm bölümünde; güç üretim sisteminde üretilen doğru akım kullanım amacına göre regülatör (düzenleyici) veya invertörler (dönüştürücüler) yardımıyla alternatif akıma çevrilir.

- Kontrol bölümünde; sistemin beyni olarakta bilinmektedir. Bu bölümde nemlendirme, gerilim ve akımın çıkış değerleri, yakıt-hava debisinin değerleri, atık ısı, su miktarları, yakıt pilinin çalışma sıcaklığının ve soğutucuların kontrolü gibi yakıt pili sisteminin düzenli çalışabilmesi ve ticari anlamda iyi bir ürün olması için gerekli her türlü kontroller gerçekleşir.

Yukarıda saydığımız dört temel bölümün yanısıra yakıt pili sistemlerinde yardımcı elemanlar olarak belirtilen fan, kompresör, nem ünitesi, ısı değiştiriciler gibi donanımlarda bulunmaktadır.



Şekil 2.9. Yakıt pili sisteminin genel yapısı ve bölümleri (Fedakar, 2012; Yiğit, 2014).

2.3.2. Avantajları

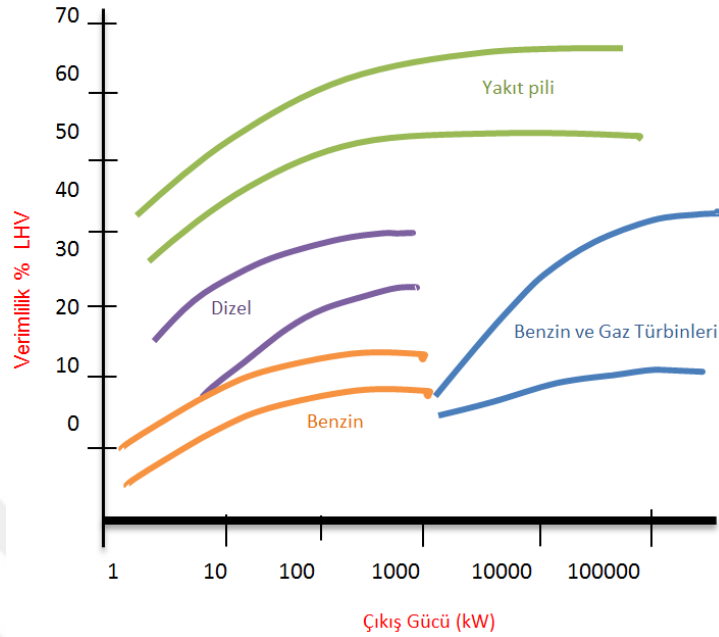
Termal sistemlerde verim;

$$\eta_c = 1 - \frac{T}{T_0} \quad (2.4)$$

şeklinde (Oral vd., 2005). Eşitliğe göre T_0 'ın artması ile verim artmaktadır. T_0 'ın artma miktarı sistemdeki malzemenin termal dayanıklılık limitleri ile sınırlıdır. Oysa yakıt pillerinde verim; yapısal malzeme dayanıklılığının yanısıra Gibbs serbest enerji değeri ile bağlantılıdır. Buna göre yakıt pillerinde verim;

$$\eta_c = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.5)$$

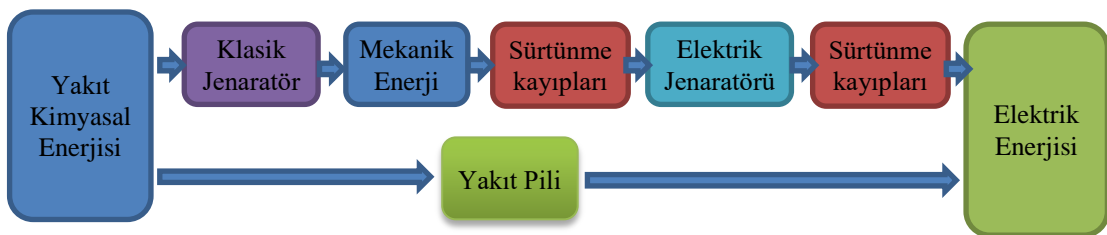
ile belirlenir. Fosil yakıtlı enerji üretiminde Carnot çevriminin etkisi ile verim %35-40 oranında iken, yakıt pili sistemlerinde verim oranı %70'leri bulduğu tespit edilmiştir (Dempsey, 2001). Doğada var olan ve kullanılan enerji kaynaklarının verimlilikleri Şekil 2.10'da grafiksel olarak gösterilmiştir (Dempsey, 2001; Smitha vd., 2005).



Şekil 2.10. Bazı enerji kaynaklarının verimlilikleri (Dempsey, 2001; Smitha vd., 2005).

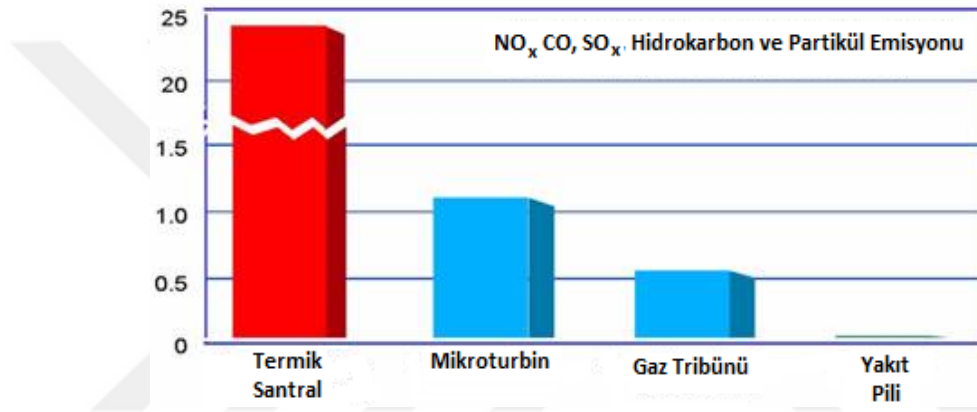
Yakıt pillerinin günümüzde kullanılan diğer pil, akü ve çeşitli enerji üreteçlerine göre avantajları sıralanacak olursa;

- Sade, kompakt, modüler yapıları ile hareketli ve hareketsiz parça sayıları azdır. Parça sayısının az olması parçalar arası oluşacak kayıp ve gürültüleri azaltır. Karmaşık olmayan yapıları sayesinde işletim özellikleri ve uygulamaları kolay olmaktadır. Yapısal olarak dayanıklı ve güvenilir sistemlerdir (Dempsey, 2001; Smitha vd., 2005).
- Kullanacağı yakıt türünü seçmemesi (yakıt esnekliği) sayesinde bir çok farklı alanda kullanılmaktadır (Dempsey, 2001).
- Şekil 2.11’de gösterildiği gibi diğer enerji üretim sistemlerinde ürüne ulaşma basamağı fazladır. Basamak sayısının fazla olması, her basamakta ayrı kayıp oluşmasına sebep olur. Yakıt pili sistemlerinde yakıt girişinden sonra ara düzenleyicilerin olmaması, üretilen enerjide kayıpların yok denecek kadar az olmasını sağlar.



Şekil 2.11. Enerji üretim basamakları şeması (Dempsey, 2001).

- Üretim, fabrikasyon ve sanayii sektöründe; çevre kirliliği önleyici filtre sistemleri zorunlu olarak kullanılmaktadır. Yakıt pili emisyon miktarı, diğer yakıtlara göre ihmal edilecek kadar azdır. Aksine, çevreye kirlilik oluşturan CO, NO_x, yanmamış hidrokarbonlar ve kirletici diğer maddeler yerine tekrar kullanılabilir su buharı atığı oluşturur. Hava oksitleyici kullanarak diğer yakıtlarla enerji üretildiğinde atık olarak ihmal edilecek kadar az miktarda azot; hidrokarbonlar kullanıldığında ise CO₂ bırakırlar (Dempsey, 2001; Smitha vd., 2005). Bu durumu somutlaştırma adına Şekil 2.12’de sayısal verilerle oluşturulmuş grafik verilmiştir.



Şekil 2.12. 1000 kW’lık enerji elde etmek için çevreye salınan emisyon değerleri (Dempsey, 2001; Smitha vd., 2005).

Yakıt pilleri, üretilmek istenen güç yoğunluğuna göre ölçü ve boyut esnekliğine göre 10 W’tan 4,5 kW’a kadar güç üretme özelliklerine sahiptirler. Boyutları bir el çantasında taşınabilecek kadar küçük veya bir buzdolabı kadar büyük olabilirler. Şekil 2.13’te yakıt pili yığınları gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Yakıt pili hücresi ve yakıt pili yığını: a) 100 W’lık yakıt pili yığını, b) 1 kW’lık yakıt pili taşınabilir yığını (Dempsey, 2001).

- Literatür çalışmalarında yakıt pili sisteminin kesintisiz enerji üretimi sayesinde, güç kesintileri ve dalgalanma olmayan güvenilir enerji kaynakları olduğu tespit edilmiştir (Dempsey, 2001; hendesedergisi, 2015).
- Düşük veya yüksek sıcaklık ve basınçta çalışabilirler. Yüksek sıcaklıklı yakıt pillerinin atık ısısı enerji olarak buhar santrallerinde kullanılır (Dempsey, 2001; Hoogers, 2002).
- Yakıt pilleri şebekeye bağımlı ya da bağımsız çalışabilirler (Dempsey, 2001; Smitha vd., 2005; hidrojen4, 2006).
- Yakıt pilleri uzaktan işletilebilir ve hızlı yük takibi, hızlı enerji dönüşümü özelliği vardır (Dempsey, 2001).

2.3.3. Dezavantajları

- Yakıt pilinin boyut esnekliği avantaj olarak gösterilse de halen boyut ve ağırlık problemleri çözülememiştir. Ayrıca yüksek sıcaklık birimlerinin güvenilirliği tam olarak gösterilememiştir (Dempsey, 2001; Smitha vd., 2005).
- Diğer sistemlere göre pahalı bir sistemdir (Dempsey, 2001; Smitha vd., 2005).
- Kullanım ömürleri tespit edilememiştir (Dempsey, 2001; Smitha vd., 2005).
- Analizleri devam etmekte olup, halen teknik problemleri vardır (Dempsey, 2001; Smitha vd., 2005).
- Günümüz teknolojisinde hala hidrojenin üretim, depolanma zorluğu ve dağıtma problemleri vardır. Ayrıca hidrojenin hacimsel güç yoğunluğu çok azdır. Benzin, mazot, LPG, fuel oil gibi yakıtlar kullanılsa dönüştürücü sistemler eklentileri artan parçadan dolayı verimin düşmesine sebep olabilir (Dempsey, 2001; Smitha vd., 2005; defenceturk, 2008).
- Kullanımında sistemin yeni olması nedeniyle bilgi ve ileri teknoloji gerekmektedir. Ticari ve sanayi alanında gelişmektedir. Yakıt pilinin pazara giriş fiyatı yüksektir.
- Uygulamalarda tam verim için uzun zamana ve maliyete ihtiyaç vardır (Dempsey, 2001; Smitha vd., 2005).
- Yakıt pillerinin güç yoğunluğunun hacimsel (birim hacimde üreteceği güç) ve kütleli (birim kütlede üreteceği güç) olarak son yıllarda artırılmasıyla aktif olarak ticari alanda ve özellikle otomotiv sektöründe yoğun olarak kullanılmaya başlamıştır. Hacimsel güç yoğunluğu yanmalı motorlarda ön plandadır. Kütleli güç yoğunluğunda yakıt pili ile diğer enerji sistemlerinin arasında çok az farklar vardır.

2.3.4. Kullanım alanları

Günümüzde yakıt pilleri birçok alanda gelişerek bizlere verimli enerji vermek için hayatımıza girmektedir. Hali hazırda yakıt pilinin bilinen uygulama ve kullanım alanları Çizelge 2.1’de özetlenerek verilmiştir (Eser, 2007).

Çizelge 2.1. Yakıt pili uygulama ve kullanım alanları (Eser, 2007).

Kullanım alanı	Nedeni	Nasıl/Nerelerde kullanılır
Evsel	Sessizliği, üretimdeki ısının tekrar kullanılabilmesi, tasarruf ve verim	Isıtma ve elektrik üretimi amaçlı
Sabit güç istasyonu	Az yer kaplar, enerji tasarrufu sağlar, atıklarının yeniden elektrik üretiminde kullanılabilmesi	Isıtma/elektrik üretimi amaçlı; hastanelerde, otellerde, is yerlerinde, okullarda, güç istasyonlarında, hava alanlarında
Uzay çalışmaları, askeri uygulamalar	Enerji kaynaklarının stratejik önemi, ısı ve elektrik ihtiyacını kolay karşılaması, yakıt çeşitliliğinin olması	Apollo, Gemini ve Space Shuttle adlı uzay gemilerinde kullanılmıştır.
Taşınabilir güç kaynağı olarak	Şarj kolaylıkları, uzun süre dayanmaları, taşınabilir olmaları	Telekomünikasyon alanında, bilgisayar dünyasında, görüntü teknolojisinde, alarm sistemlerinde
Taşıt uygulamaları	Enerjiyi doğrudan, depolanmış bir sistemden, kendi üzerinde anında üretebilen sistemlerden sağlayabilmeleri, temiz ve verimli olması, gürültüsüz olmaları, egzoz atığının su ve su buharı olması	Otomotiv sanayisinde

2.4. Yakıt Pili Çeşitleri

Gelişen teknoloji ile birlikte yakıt pili üzerindeki çalışmalar yoğun ve sürekli gelişerek artmaktadır. Günümüzde bilinen ve en çok kullanılan yakıt pillerinin genel özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

1. Alkali yakıt pili (AYP/AFC)
2. Polimer elektrolit (proton değişim) membranlı yakıt pili (PEMYP/PEMFC)
3. Direkt metanol yakıt pili (DMYP/DMFC)
4. Fosforik asit yakıt pili (FAYP/FAFC)
5. Erimiş karbonat yakıt pili (EKYK/MCFC)
6. Katı oksit yakıt pili (KOYP/SOFC)
7. Doğrudan etanol/borhidrür/formik asit yakıt pili
8. Metal hidrür yakıt pilleri
9. Elektro-galvanik yakıt pilleri

olarak adlandırılırlar.

Çizelge 2.2. Yakıt pili çeşitleri.

Yakıt Pili	Elektrolit	Elektrolitte ki Taşıyıcı	Çalışma Sıcaklığı	Hücre Malzemesi	Güç yoğunluğu (W/kg)	Elektriksel Verim	Yakıt Besleme Biçimi (Oksitleyici)	Katalizör	Uygulama alanları
Alkali	Potasyum Hidroksit çözeltisi	OH ⁻	Düşük Sıcaklık Oda sıcaklığı-250 °C	Karbon	35-105	%60-70	H ₂ /O ₂	Platin vb.	Uzay çalışmaları
PEM	Proton ileten elektrolit membran	H ⁺	Düşük Sıcaklık Oda sıcaklığı-80 °C	Karbon	350-1500	%40	60 %H ₂ /O ₂ , hava	Platin	Ulaşım araçları, askeri sistemler
Direkt Metanol	Polimer ileten membran		Düşük Sıcaklık Oda sıcaklığı-130 °C			%20-30	CH ₃ OH/O ₂ , hava		
Fosforik Asit	Sıvı fosforik asit	H ⁺	Düşük Sıcaklık 160-220 °C	Karbon	120-180	%55	Doğalgaz, biyogaz, H ₂ /O ₂ , hava	Platin	Kojenarasyon, sabit güç, ticari uygulamaları, (hastaneler oteller vb.)
Erimiş Karbonat	Alkali karbonatlar Erimiş alkali metal karışımı	CO ₃ ⁻²	Yüksek Sıcaklık 620-660 °C	Ni, Paslanmaz Çelik vb.	30-40	%65	Doğalgaz, biyogaz, kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava	Nikel	Kojenarasyon, sabit güç, Elektrik santralleri
Katı Oksit	Çinko üzerine tutturulmuş Yittria (YSZ) Seramik (ZrO ₂ , CeO ₂ , Bi ₂ O ₃ v.b.)	O ₂ ⁻²	Düşük Sıcaklık 800-1000 °C	Seramik vb.	15-20	%60-65	Doğalgaz, biyogaz, kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava	Kullanılm az	Kojenerasyon, sabit güç, ticari, sanayi uygulamaları. Elektrik santralleri

2.4.1. Fosforik asit yakıt pili (FAYP/PAFC)

Yakıt pili hücre grupları, inverter, yakıt işleme sistemleri ve kontrol sistemlerinden oluşur. Elektrolit, sıvı olup %100 fosforik asit çözeltisi ve sıvı fosforik asiti tutan SiC matrislerinden oluşur. Katalizör olarak genellikle platinyum (Pt) kullanılır. Katalizör, gözenekli grafit yapı ile desteklenir. Bu tabaka, politetrafloroetilen (PTFE-Teflon) moleküler bağlı büyük yüzey alanına küçük Pt parçacıkları aktive edilmiş karbon siyahıdır (Bagotsky, 2012). Pt miktar/yüzey alan oranının sağlanması için parçacık çapı 1 nm'den küçüktür (Şahin, 2011). Hücreler katot, anot ve elektroliti içeren 1µm'den daha ince folyoların, üst üste konulması ile yani folyo teknolojisiyle üretilir. Hücreler birbirinden bipolar tabakalar ile ayrılır.

Çalışması ve bileşen özellikleri

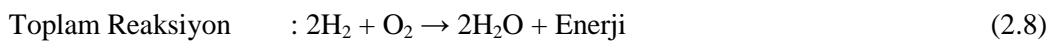
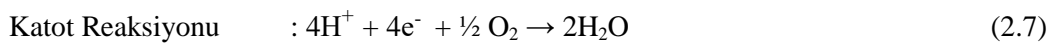
Anot kısmından giriş yapan yakıt (Hidrojen) molekülleri proton ve elektronlara ayrılır. Ayrılma sonucunda oluşan hidrojen iyonları (protonlar) fosforik asit yapılı elektrolitten diğer bir deyişle anottan katoda doğru ilerlerken, elektronlar ise dış devreden katoda ulaşır. Burada oksijenle reaksiyona giren hidrojen iyonları ile elektronların reaksiyonu neticesinde pil devresi tamamlanarak elektrik enerjisi üretilir. Çalışması ve bileşenleri ile ilgili görsel Şekil 2.14'te gösterilmiştir.

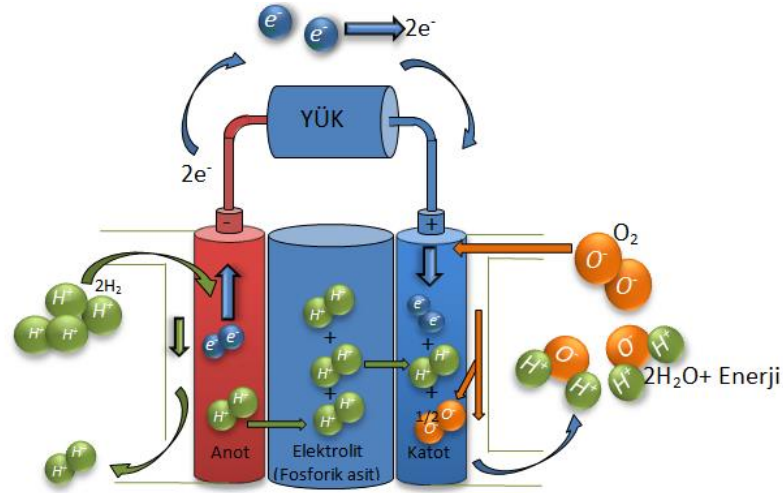
Tipik çalışma sıcaklığı 150-220 °C aralığındadır.

100-400 mA/cm² (600-800 mV/hücre)'de çalışır.

Normal çalışmaları esnasında yani sadece elektrik üretimi söz konusu olduğunda verimleri %37-42 aralığındadır. Kojeneratif uygulamalar ile elektrik ve ısı birlikte üretildiğinde verim, %85'lere kadar çıkabilmektedir (Yiğit, 2014).

Fosforik asit yakıt pilinde gerçekleşen anot kimyasal yarı tepkimesi (Eşitlik 2.6), katot kimyasal yarı tepkimesi (Eşitlik 2.7) ve toplam reaksiyon (Eşitlik 2.8.) ile reaksiyon sonucunda oluşan ürünler aşağıda gösterilmiştir.





Şekil 2.14. Fosforik asit yakıt pili (FAYP) çalışma diyagramı.

Avantajları

- Kararlı elektrolitleri sayesinde CO₂'ten etkilenmez, dolayısıyla kullanılacak yakıtta CO₂ olabilir (Grove, 1839; Yiğit, 2014).
- Hem elektrik hem ısı üretirler.
- Çoğunlukla hareketsiz olmaları nedeniyle hastane, okul gibi yerleşik güç üretim santrallerinde kullanıldığı bilinse de bazı taşıt uygulamalarında da kullanıldığı ve geliştirildiği gözlenmiş olup 200 kW'a kadar güç üretenleri vardır (Yılmaz, 2006; inovasyon, 2008; Yılmaz vd., 2017).
- Ticari alana 1990'lı yıllarda giren FAYP'ler, AYP'den sonra ilk sırada gelmektedir (Yiğit, 2014).
- Hücre parçasının düşük maliyetle folyo teknoloji ile üretilmesi ve geniş elektrot yüzey alanının oluşması, büyük ölçeklerde üretilebilmesi; kalınlık ve gözeneklerde yapılacak ince ayarlamalarla madde akışının düzenlenmesinin sağlanması gibi üretim teknolojileri bakımından avantajlıdır (Dempsey, 2001).
- %100'lük asit kullanılması, suyun buhar basıncını azaltır. Böylece yakıt hücrelerindeki büyük sorunlardan olan su yönetimi kolaylaşır (Dempsey, 2001; Baranak, 2004).
- Mükemmel ısıl, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılıklara sahiptir. 150 °C'nin üzerinde diğer inorganik asitlerden göreceli olarak daha düşük uçuculuğa sahiptir. Karbon, PTFE ve SiC kullanılarak kolayca kurulabilmektedirler (Şahin, 2011).

Dezavantajları

- Güç yoğunluğu azdır.
- Ağır ve fazla yer kaplar (Yiğit, 2014).
- Düşük sıcaklıkta fosforik asit veya diğer asitlerin iletkenliği düşük olması nedeniyle sistem yüksek sıcaklıkta daha verimli çalışır (Bıyıkoğlu, 2003).
- Platin katalizörlerde kullanılan yakıttan kaynaklanan CO zehirlenmesi oluşur. Bu nedenle genellikle doğal gaz, LPG benzeri temiz yakıtlar kullanılmalıdır (Kırlı, 2008).
- Oksijen indirgeme reaksiyonunun kinetiği yavaş olması pil performansını düşürür. Bu durum elektro katalizör olarak soy metal kullanımını zorunlu kılar. Bu nedenle sistem maliyeti yükselmektedir (Eser, 2007).
- Katot ömrü kısadır.
- Karbon, hücrenin elektrot koşullarında ve gaz atmosferde termodinamik olarak kararlı değildir.
- Akım yoğunluğu düşüktür.

2.4.2. Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP)/(PEMFC)

İlk PEM; General Electric tarafından 1960'larda NASA için geliştirilmiştir (Larminie vd., 2003; Bagostsky, 2012). Adını elektrolit olarak kullanıldığı katı fazlı polimer maddeden oluşan membrandan alan polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP) literatürde proton değişim membranlı (zarlı) yakıt pili (PDMYP), katı polimer yakıt pili (KPYP) veya iyon değişim membranlı yakıt pili (IDMYP) olarak da isimlendirilmektedir.

Kullanılan membran, perflorosülfonik asitten ya da Nafiondan çok ince olarak yapılmıştır. Membran, protonlara karşı geçirgen iken elektronlara karşı geçirgen değildir. Yapısal olarak yüksek yoğunluklarda güç üretme özelliğinden dolayı genelde ulaşım/taşıt gibi hareketli sektörde kullanılmak amacıyla üretilse de 100 kW'a kadarlık güç ihtiyaçlarında, yerleşik sistemlerde de kullanılmak üzere yapılandırılmış ince bir filmidir (Şenaktaş, 2005). Bu hali ile elektrolitin elektrotlarla birleşmesi diğer yakıt pillerine göre daha kolaydır (Tekin, 2006). Membran, elektriksel olarak yalıtkan olup iyon iletimini yapısında bulunan iyonik gruplar ve su molekülleri sayesinde sağlanır (Tekin, 2006). PEM yakıt pilinde kullanılan zar (membran) yaklaşık 50 µm kalınlığındadır. Proton değişim zarının;

- Proton geçirgen özellikte olması,
- Su, yakıt (hidrojen veya metanol), oksijen ve havadaki diğer gazları geçirmemesi,
- Mekanik dayanımının yüksek olması,

- Uzun süreli kullanımda ısı ve kimyasal direncinin yüksek olması,
- Teknolojik olarak yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için emniyetli ve ucuz olması gerekmektedir (Aslanbay, 2010; Beyribey, 2012).

Polimer zarların yüksek verimlilikte çalışabilmesi için su ile tamamen doyurulmuş olmaları gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda zarın tam doygun olduğu zaman yüksek iyonik iletkenliğe ulaşıldığı görülmüştür (Altıntaş vd., 2003; Aslan, 2016; Beyribey, 2012). Elektrotları karbondan yapılmıştır. PEM yakıt pilleri düşük sıcaklıklarda çalışmalarına rağmen kullanılan platin katalizörler yardımıyla yüksek güç üretimine sahiptirler

Çalışması ve bileşen özellikleri

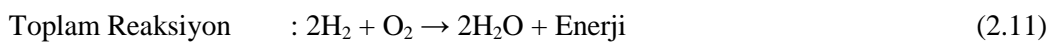
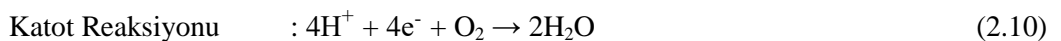
Çalışma sıcaklığı 80 °C civarındadır. 80 °C sıcaklıkta reaksiyon hızı yavaş olduğu için katalizör ve yüksek güç yoğunluğu kullanımı gerektirir. Bunun için elektrotlarda Pt kullanılır. Elektrolit ve elektrotlardan oluşan “Membran Grubu” iki akış plakası arasında yer bulunur ve bu plakalar üzerinde bulunan yakıt kanalları sayesinde elektronların membran grubu dışına iletimini sağlar. Çalışması ve bileşenleri ile ilgili şema Şekil 2.15’de gösterilmiştir.

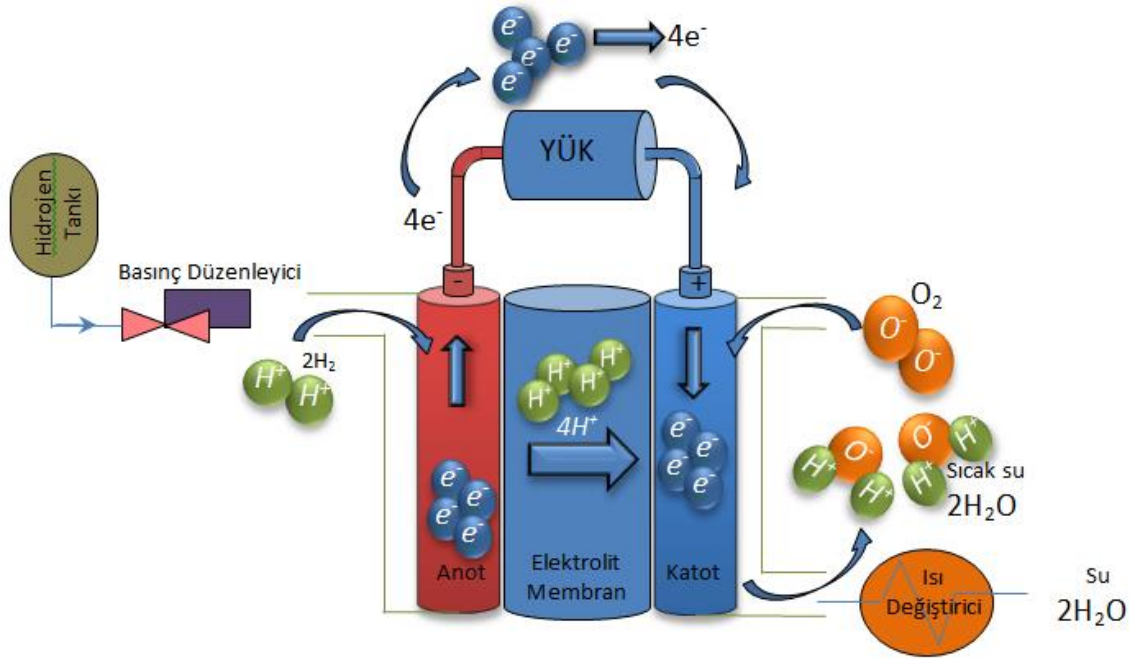
PEM yakıt hücreleri tipik olarak 160-195 °F (70-90 °C) sıcaklıkta çalışırlar. Her hücre, yaklaşık 0,7-1,1 V DC gerilim üretebilir. Seri bağlanarak yakıt hücresi (yakıt pili) oluşturulur (Dempsey, 2001).

Hidrojen anot üzerine akarken, elektrot yüzeyinde iyon (proton) ve elektronlara ayrılır. Oluşan hidrojen iyonları ince membrandan katoda doğru ilerlerken, geçişi engellenen elektrotlar dış devreden geçerek güç oluştururlar. Havadan sağlanan oksijen, katot üzerindeki hidrojen iyonları ve dış devreden gelen elektronlar ile birleşerek su ve DC gerilimin oluşmasını sağlar.

Verimleri ise %40-50 aralığındadır.

PEM yakıt pillerinin çalışması esnasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlardan anot yarı tepkimesi (Eşitlik 2.9), katot yarı tepkimesi (Eşitlik 2.10) ve toplam reaksiyon ile ortaya çıkan ürün veya ürünler (Eşitlik 2.11) aşağıda gösterilmiştir.





Şekil 2.15. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP) çalışma şeması.

Avantajları

- Düşük sıcaklık seviyelerinde çalışır.
- Dinamik yüklere çabuk uyum sağlar, hızlı devreye girer.
- Yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler.
- Kompakt yapıya sahiptirler.
- Pt katalizörün CO_2 duyarlılığına karşı, yapılan bazı tasarımlarda CO duyarlılığı çok az olan Pt/Ru katalizörler kullanılması ile CO duyarlılığı azaltılabilir.
- Kuru katı elektrolit kullanılır. Bu sıvı taşıma, elektrolit göçü ve elektrolit yenileme problemlerini ortadan kaldırır (Dempsey, 2001).
- Korozitif olmayan elektrolit ve saf su kullanımı sayesinde korozyon problemleri en aza indirgenerek güvenilirliği artmaktadır (Dempsey, 2001).
- Düşük basınçta çalışması emniyeti artırır.
- Basit mekanik tasarıma sahiptir.
- Farklı reaktan gaz basınçlarına karşı iyi tolerans gösterir.
- Düşük hacim, düşük ağırlık ve zarif yapıya sahiptir (Yiğit, 2014).

Dezavantajları

- Katalizör olarak soy metallerin kullanılması (özellikle Pt) maliyeti artırır.
- Pt katalizörlerin CO'e karşı aşırı duyarlı oluşları, yakıtta yer alabilecek CO₂'in ayrıştırılmasını gerektirir. Bu durum ilave süreçlere ve maliyetlere sebebiyet verir.
- CO'ü en çok 50 ppm'e kadar tolere edebilir, daha fazlasını edemez ve yalnızca birkaç ppm sülfür bileşimini tolere edebilir.
- Reaktant gaz nemlendirme işlemine ihtiyaç duyar. Nemlendirme işlemi enerji yoğunluğunu ve sistemin karmaşıklığını artırır. Gazları nemlendirmek için su kullanılması, yakıt hücresinin çalışma sıcaklığının suyun kaynama noktasından daha düşük seviyede olmasına neden olur ve bu nedenle üretim potansiyeli azalır (Dempsey, 2001).
- Yan ürün olarak çıkan suyun idaresi performansı etkileyen kritik bir noktadır.

2.4.3. Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP)/(DMFC)

Adını yakıt olarak kullandığı metanolden alır. Genelde elektrik üretiminde yakıt olarak yüksek verim için hidrojen kullanılmakta ise de hacimsel enerji yoğunluğunun düşük olması ve depolama problemleri nedeniyle oluşan farklı yakıt kaynakları arayışı sonucu ortaya çıkmış yakıt pili türüdür. DMYP'inde yakıt olarak saf hidrojen yerine, hidrojen elde edilebilen metanol ve su karışımı kullanılmaktadır.

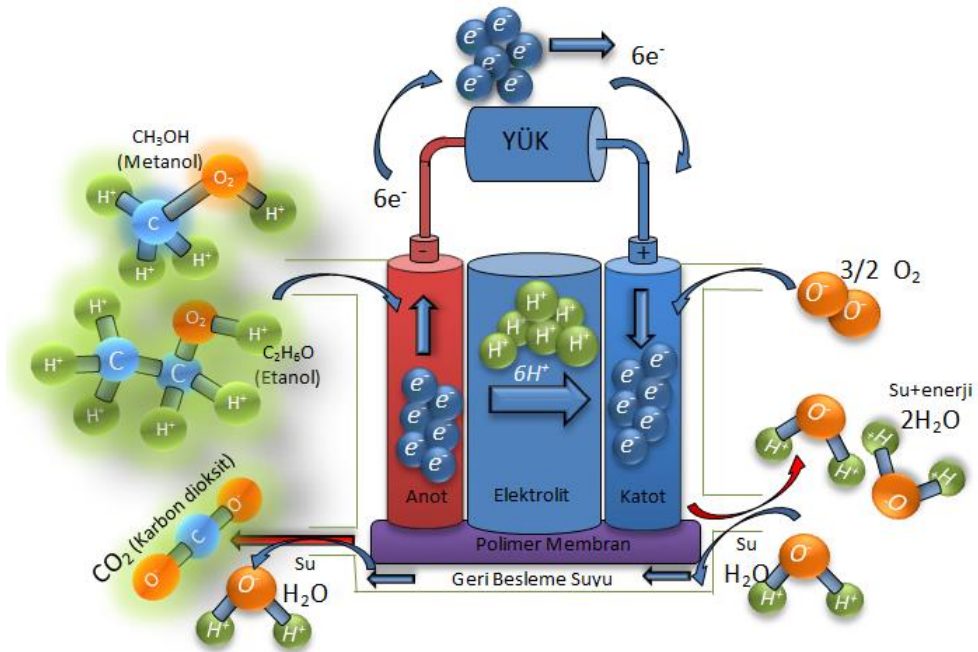
Saf metanol 64,6 °C'de kaynayan akışkan bir sıvı olup, parlak olmayan mavimsi bir alevle yanar. Bütün organik çözücülerle her oranda çözünür. Ayrımsal damıtma yöntemi olan karışımların kaynama sıcaklıkları farkından faydalanılarak ayrıştırılması ile sulu çözeltilerden %99 saflık oranı ile elde edilebilir (foodelphi, 2009). Gaz halindeki hidrojenden çok daha kullanışlı ve daha az tehlikeli olması, kimyasal olarak en iyi hidrojen taşıyıcısı olması, depolamada atmosferik şartlarda sıvı olarak bulunması, ön reformlamsız doğrudan kullanılması gibi avantajları vardır. Yanı sıra, petrol ürünleri ve diğer organik yakıt türlerine kıyasla oldukça yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahiptir (Eser, 2007; Özalp vd., 2009; Bagotsky, 2012). Metanolün bu avantajları ile DMYP mobil enerji santrallerinde, özellikle kişisel bilgisayarlar, cep telefonları ve benzerleri gibi taşınabilir, düşük enerjili küçük yakıt hücresi ile beslenen elektronik cihazlarda kullanılır.

Çalışması ve bileşen özellikleri

500-1000 °C arası sıcaklıkta %45 verimle çalışırlar (Williams, 2004). Hücre voltajları tipik olarak 0,25 V ila 0,4 V aralığında, güç yoğunluğu ise 40 ila 100 mW/cm² arasındadır (Bagotsky, 2012). Hava kullanıldığında 180-250 mA/cm² lik performans seviyelerine ulaşılmaktadır (Kaya, 2012).

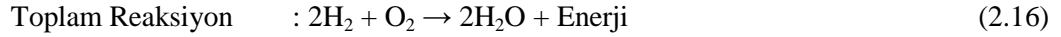
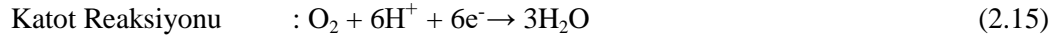
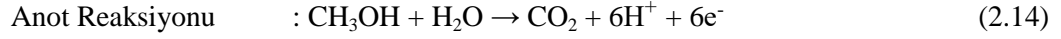
Katot üzerinde oluşan su ile sisteme direkt olarak besleme yapan metanol-su karışımı, anot üzerinde elektrokimyasal bir tepkime meydana getirir. Bu tepkime ile metanol parçalanarak; protonlar (hidrojen iyonları), elektronlar ve CO₂ oluşur. Protonlar polimer elektrolit zardan geçerek katoda doğru ilerler. Katot üzerinde beslenen havadan gelen oksijen ile tepkimeye girerek suyu oluşturur. Bu tepkimeler sonucunda oluşan termodinamik potansiyeller, oluşturulan dış devre bağlantısı yardımıyla gerilimin oluşmasını ve elektrik akımının üretilmesini sağlar. Metanolün anotta ayrışmasından sonra çalışma prensibi PEMYP ile aynıdır. Çalışması ve bileşenleri ile ilgili görsel Şekil 2.16'da gösterilmiştir.

Susuz mutlak metanol elde etmek için Eşitlik 2.12 ve 2.13 tepkimelerinde görüleceği gibi Mg kullanılır.



Şekil 2.16. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP) çalışma yapısı.

Şekil 2.17’de çalışma prensibinin şematik görüntüsünde anot ve katotta oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar, ve toplam reaksiyon Eşitlik 2.14, 2.15 ve 2.16’da verilmiştir.



Avantajları

- Zarif yapıya sahiptirler (Yiğit, 2014).
- Yakıtı reformlama (dönüştürme) işlemine ihtiyaç duymazlar.
- Sıvı yakıt kullanma olanağı vardır.
- Metanolün düşük sıcaklıklarda CO_2 ve H_2 ’ne dönüşmesi sayesinde düşük sıcaklık seviyelerinde dahi çalışır.
- Metanolün atmosferik koşullarda sıvı olarak kolay depolanır.

Dezavantajları

- Katalizör olarak PEM yakıt piline göre daha fazla soy metal katalizör (Pt) istemesi maliyeti artırır.
- Metanol hücrelere ve yaşayan dokulara kimyasal, biyokimyasal ya da radyoaktif nitelikte zararlar veren, toksik maddedir (Şahin, 2011). Çok az miktardaki metanol canlı organizmalar için zehir olup kalıcı yaralar, bozukluklar meydana getirir (foodelphi, 2009).

2.4.4. Alkali yakıt pili (AYP)/(AFC)

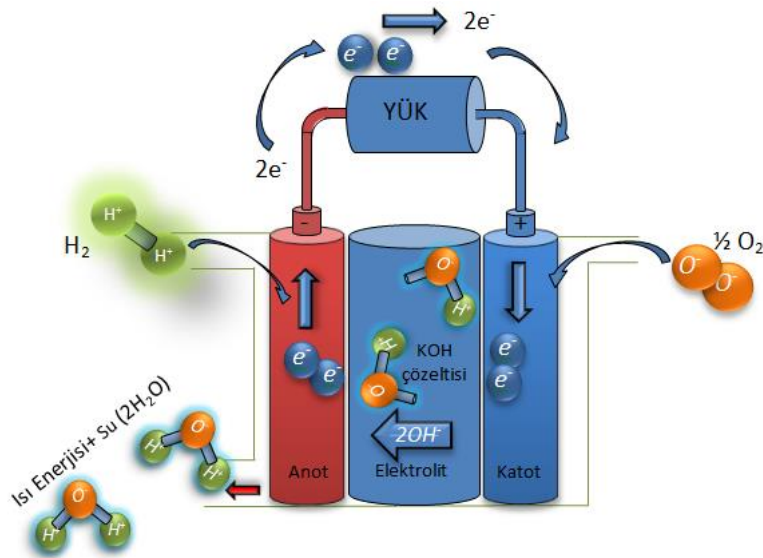
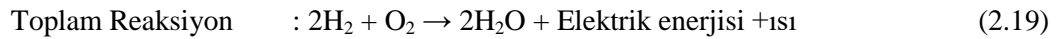
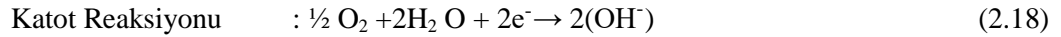
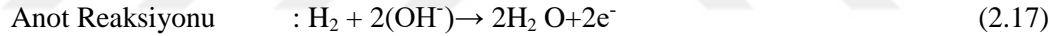
Literatüre bakıldığında geliştirilen ilk yakıt pilidir. NASA’nın “Apollo” adlı uzay aracında kullanılmıştır. Alkali yakıt pillerinin geliştirilmesinde Francis T. Bacon ilklerdendir. Bacon; elektrolit olarak %30’luk KOH kullanarak bir hücreden 200 °C sıcaklık ve 45 atm basınçta 800 mA/cm^2 ’de 0.78 V’luk hücre voltajı elde etmiştir (Yiğit, 2014).

Alkali yakıt pili, kendi içerisinde elektrolit hareketli (mobil)/çevrimli veya hareketsiz (immobil)/sabit olmak üzere ikiye ayrılır. Taşınabilir (mobil) alkalın elektrolit yakıt hücrelerinde, elektrotlar arasında sürekli olarak dolaşan sıvı bir elektrolit kullanır.

Çalışması ve bileşen özellikleri

- AYP’de kullanılan elektrolit içerisindeki KOH’un derişimine göre çalışma sıcaklık aralığı 120 °C’den az ya da 250 °C’nin üzerinde olabilir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için ağırlıkça %85 KOH, düşük sıcaklık uygulamaları için ağırlıkça %35-50 KOH kullanılmaktadır. Genel kullanım sıcaklık aralığı 35-105 °C’dir (eie., 2016).
- Çalışma basıncı normal atmosfer basıncıdır.
- Oksitleyici olarak oksijen ya da hava kullanılırken, yakıt olarak hidrojen kullanılır.
- Elektrotların yapımında nikel ve karbon kullanılır.
- Elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılır

Hidroksil iyonları (OH⁻) katottan anoda doğru ilerler. Anotta açığa çıkan elektronlar harici bir devrede elektrik akımını sağladıktan sonra katoda dönerler. Burada elektronlar, oksijen ve suyla tepkimeye girer ve elektrolit içinde çözünen daha fazla hidroksil iyonu üretilir. Bu hidroksil iyonları elektrolit üzerinden difüzyon vasıtasıyla tekrar anoda aktarılır ve tepkime devam eder. Çalışması ve bileşenleri ile ilgili görsel Şekil 2.17’de gösterilmiştir Çalışma esnasında oluşan kimyasal tepkimeler Eşitlik 2.17, 2.18 ve 2.19’da gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Alkali yakıt pili (AYP) çalışma şeması.

Avantajları

- Oda sıcaklıklarında, düşük çalışma sıcaklığında (23-70 °C) çalışacak tarzda tasarımlanırlar. Bu sıcaklıklardaki verimleri ise %60'lara kadar çıkmaktadır
- Elektrotlarında karbon ve plastik kullanıldığı için düşük maliyetlidir.
- Platin katalizör gerektirmez.
- 15000 saat gibi işletim süreleri uzundur (Eser, 2007).
- Yüksek verimliliğe sahiptirler (%42-73) (Şahin, 2011).
- Hacim ve ağırlık yönünden düşük ölçülü olup kullanım kolaylığı vardır.
- Parça uyumu kolay olup minimum korozyon oluşur.
- Elektrik enerjisinin yanı sıra tepkime sonucunda su da üretildiği için uzay araçlarında tercih edilir.

Dezavantajları

- CO₂'e karşı aşırı duyarlıdır.
- Su yönetimi karmaşıktır.
- KOH elektrolit sirkülasyonu ve CO₂ zehirlenmesine aşırı duyarlı olmaları nedeniyle mobil uygulamalarda pratik değildirler.
- Potasyum hidroksitli (KOH) elektrolit bazik özelliktedir. CO₂ bazik ortamda KOH ile tepkime girerek potasyum karbonatı (K₂CO₃) oluşturur ve bu durum elektrolitin yapısını bozarak pili çalışmasını engeller. “CO₂ zehirlenmesi” denilen bu durumun olmaması için yakıt ve oksitleyici olarak kullanılan hava içinde CO₂ olmalıdır (Şahin, 2011).
- Üretim ve kullanımlarında bazı sıkıntılar bulunmaktadır. Anot olarak kullanılan Ni ve katot olarak kullanılan Ag katalizörler ile güç üretimi düşüktür (Çetinkaya vd., 2005; Eser, 2007; Yılmaz vd., 2017).
- Pil içerisinde istenmeyen tepkimelerin oluşmaması için kullanılan H₂ saf olmalıdır.

2.4.5. Eriyik karbonat yakıt pili (EKYP)/(MCFC)

Eriyik karbonatlı yakıt pilleri, PEM yakıt pilleri ve fosforik asit yakıt pillerinin sınırlı olan çalışma sıcaklıklarına alternatif olarak geliştirilmiştir. Yakıt olarak genelde doğal gaz kullanılır ve özellikle küçük ve orta ölçekli sabit enerji sistemlerinde endüstriyel ve askeri uygulamalarda tercih edilir (Ergençoğlu, 2008).

Eriyik karbonat yakıt pillerinde elektrolitteki karbonat konsantrasyonunu sabit tutmak için katotta bir miktar CO₂ gereklidir. Bundan dolayı CO₂ anotta üretilir ve katotta tüketilir (Yiğit, 2014).

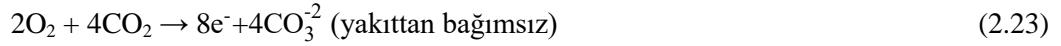
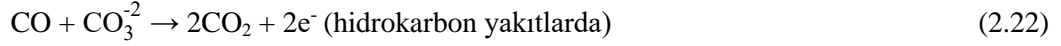
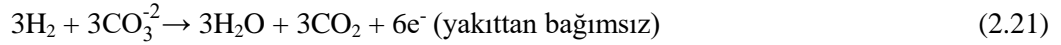
Çalışması ve bileşen özellikleri

Eriyik karbonat yakıt pilleri diğer yakıt pillerinden oldukça farklıdır. Poroz lityum-alüminyum matris içinde tutulan erimiş alkali potasyum karbonattan oluşan bir elektrolite sahiptir. Elektrolit bileşenleri yapısal olarak gözenekli Ni anot, gözenekli Li-katkılı NiO katot ve erimiş karbonattan (%62 Li₂CO₃ %38 K₂CO₃ veya Li/K₂CO₃ ve Li/Na₂CO₃) oluşmuştur. Bu tür karbonatlar eridikleri zaman iyonik iletim göstermektedirler (Ergençoğlu, 2008). Elektrolit tabakası yalnızca karbonat iyonlarının (CO₃²⁻) geçişine izin veren, iyonik olmayan çözünmüş gazlar ve benzeri gibi diğer maddeleri geçirmeyen yarı-geçirgen yapıdadır Elektrolit olarak alkali karbonatların karışımı olan Na, K, Li veya Li₂CO₃-K₂CO₃'nin eriyik halleri kullanılmaktadır. Elektrolit destek malzemesi olarak LiAlO₂ seramik matrisi kullanılmaktadır (Eser, 2007). Çalışma sıcaklığı orta sıcaklık olarak belirlenen 600-700 °C aralığındadır ki bu seviyede elektrolitin iyonik iletkenliği oldukça yüksektir (Yiğit, 2014). Verimleri normal koşullarda %60'lara ulaşmaktadır.

Yakıt olarak H₂ ve CO₂ kullanılmaktadır. Yükseltgeyici ise O₂ ve CO₂'nin bir karışımıdır. EKYP, saf H₂ veya hafif hidrokarbon yakıtlar kullanarak çalışabilir. Metan gibi bir hidrokarbon su, anoda verildiğinde ısıyı emer ve buhar Eşitlik 2.20'de belirtilen reformasyon reaksiyonuna girer. Diğer hidrokarbon yakıtların kullanımında da H₂ ve CO molekül sayıları değişse de ürün değişmez.



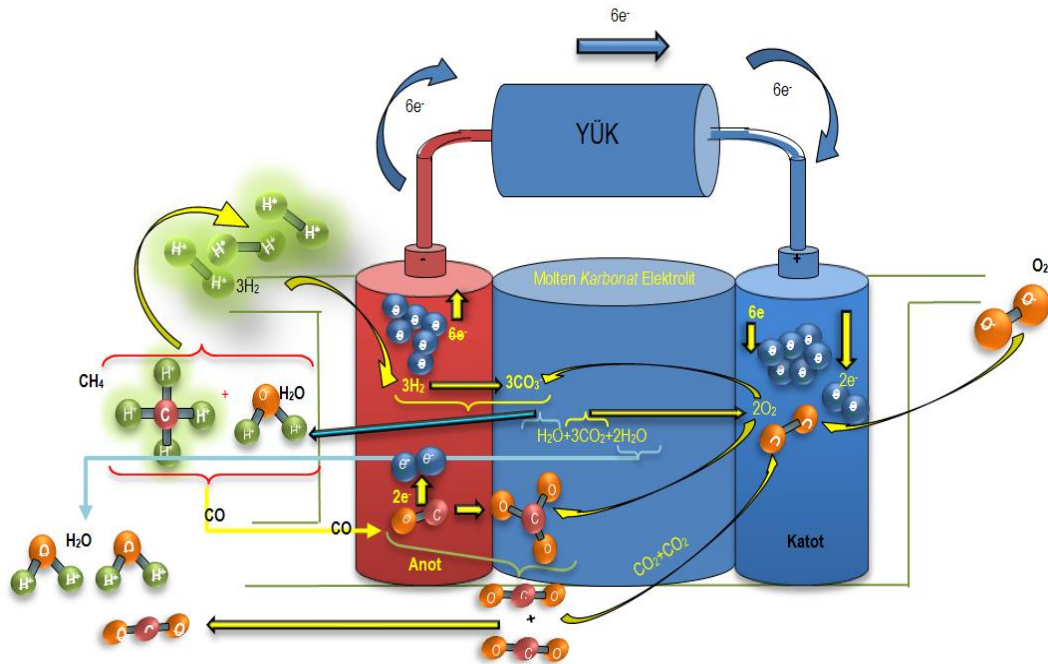
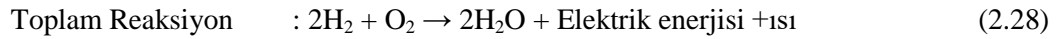
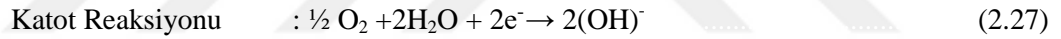
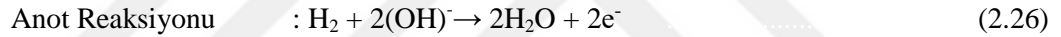
Yakıt beslemesi katot bölgesinden CO₂ ve O₂ gazları ile gerçekleşir. Bu sayede iyonların iletimini sağlayan karbonat (CO₃²⁻) oluşumu sağlanır. CO₃²⁻ iyonları elektrolit içinden anoda geçer. Burada hidrojen ile tepkimeye girerek karbondioksit, su ve elektronları açığa çıkarır. Elektronlar, harici devreyi takip ederek elektrik akımını oluşturur ve katoda geri dönerler. Katotta, havadan gelen oksijen ile anotta açığa çıkan karbondioksit elektronlarla tepkimeye girerek tekrar karbonat iyonlarını meydana getirir (Ergençoğlu, 2008). Bu iyonlarda daha önce boşalan elektroliti tekrar doldurur. Sistemin çalışması Şekil 2.18'de gösterilmiştir. Çalışma anında yakıttan bağımsız ve bağımlı olarak anotta oluşan H₂ reaksiyonu (Eşitlik 2.21) ve CO reaksiyonu (Eşitlik 2.22); katotta oluşan O₂ reaksiyonu (Eşitlik 2.23) aşağıda gösterilmiştir.



Eşitlik 2.21, 2.22 ve 2.23'teki reaksiyonlar birleştirildiğinde genel hücre reaksiyonu;



olarak elde edilir. Eşitliklerde görüldüğü gibi hidrokarbon yakıt kullanıldığında; yakıttan bağımsız olarak su ve karbondioksit üretilir. Daha ileri reaksiyonu kolaylaştırmak için ürün suyunun ve karbondioksitin katottan sürekli çıkarılması gerekir. Bu durum neticesinde anotta (Eşitlik 2.26) ve katotta (Eşitlik 2.27) gerçekleşen reaksiyonlar ile toplam reaksiyon ve ürünler (Eşitlik 2.28) aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Eriyik karbonat yakıt pili (EKYP) çalışma şeması.

Avantajları

- Yüksek çalışma sıcaklıkları nedeni ile katalist olarak soy metallere ihtiyaç duyulmaz. Pahalı soy metaller yerine Ni ve NiO katalizörleri yeterlidir (Ergençoğlu, 2008).
- Diğer yakıt pillerinde gerek duyulan harici yakıt işlemcisine ihtiyaç duyulmaz. Yüksek sıcaklıkta yakıttan hidrojen ayrışması pil içerisinde gerçekleşir. Bu ise süreçleri ve maliyetleri olumlu yönde etkilemektedir.
- Hücre yaygın olarak bulunan metal levhalardan baskı tekniği ile yapılabilir (biyoküre, 2013).
- Reaksiyon sonunda çıkan ısı buhar türbinlerinde veya kojenerasyon uygulamalarında kullanılabilir kadar yüksektir (Dempsey, 2001; Eser, 2007; biyoküre, 2013).

Dezavantajları

- LiAlO₂ tabakası yoğun ve elektronik olarak yalıtıcı olması sebebiyle hücredeki akım toplayıcılarının korozyon direncini sağlayamaz. Çünkü bu bileşenler elektriksel iletim halinde olmalıdır (Williams, 2004). LiAlO₂ kristal halinin kararsızlığı ve parçacıkların zamanla büyümesi sorun oluşturur (Ergençoğlu, 2008).
- Yüksek sıcaklık termal yalıtkanlıklı hücre bileşenlerinin bozunup karbonlaşmasına ve yığınlar arası kısa devre oluşmasına sebep olur. Ayrıca yüksek sıcaklık bileşenlerin ömürlerini azaltmaktadır.
- Korozyon elektrolitte boyutsuzluk, kararsız (instabilite) durum, aktif yüzey alanın değişmesi, ayırıcı plakaların bozulması ve elektrotların dehidrasyonu ile sıvı taşıması gibi olumsuz etkileri bilinmektedir. Bu etkilerin hepsi performans düşüşüne, hücre ömrünü azaltmaya; çalışmasını engellemeye neden olabilir. Sorunu gidermek için Pt katalizörü kullanılır fakat bu durum bir sorunu çözerken yakıt pilleri için çok önemli avantajlardan düşük maliyetli olma özelliğini yok eder (Dempsey, 2001).
- Anotunun özellikle önemli bir performans kaybına uğramaksızın yakıt gazında 1-5 ppm'den daha fazla sülfür bileşimini (özellikle H₂S ve COS) tolere edemeyecek kadar sülfüre karşı hassasiyeti ve dayanıksızlığı vardır (Dempsey, 2001).
- Sıvı taşıma problemleri oluşturan sıvı bir elektrolitinin olmasıdır.
- Uzun bir ısınma süresine ihtiyaç duymasıdır.

2.4.6. Katı oksit yakıt pili (KOYP)/(SOFC)

Katı oksit yakıt pili adını, ana yapısını oluşturan oksit iyon iletkenlikli seramik yapı (Membran Electrolyte Group [MEG]) ile diğer tüm parçalarının katı yapıda olmasından almıştır. MEG ve iki interkonnektörden oluşan ve yaklaşık 1 V üretebilen oluşuma bir “hücre” denir. Hücrelerin seri bağlanarak birleştirilmesi ile “stak yani baca” oluşur (Akel, 2009; Timurkutluk, 2010). Bu basit, modüler yapı katı ve gaz olarak iki faz içerir (Aslanbay, 2010). MEG yapısı seramik ve metal karışımı şeklindedir. MEG yapısal olarak; Ni, ZrO₂, Y₂O₃, Eu₂O₃, Bi₂O₃ gibi katı oksit bileşikleri içerir. MEG yapısındaki nikel yapı, aynı zamanda katalizör görevinde yapmaktadır.

KOYP’lerin çalışma sıcaklıklarının 600-1000 °C gibi yüksek derecelerde (HT-SOFC) olması, çalışma esnasında ek ürün olarak kullanılabilir ısı üretmesi ve ısının kullanılarak kojenerasyon (elektrik ve ısı enerjisinin birlikte üretilmesi) oluşturmasıyla, yüksek elektriksel verim elde edilir (Timurkutluk, 2010; Bakal, 2009). Yüksek sıcaklıklı yapılarının yanı sıra orta sıcaklıklı (700-850 °C) (IT-SOFC), düşük sıcaklıklı (LT-SOFC) (650 °C ve aşağısı) olan modelleri de vardır. KOYP’lerin verimi için dikkat edilecek en önemli hususlardan biri; yüksek çalışma sıcaklığına dayanıklı, iyi iyon ve elektron iletkenliği olan, kararlı, oksidasyon esnasında kimyasal kataliz aktivasyonları, termal genleşmeleri birbirleriyle uyum içinde olan, uzun süre çalışabilen malzemelerin seçilmesidir.

Diğer yakıt pillerinde gerekli olan pahalı metal katalizörleri kullanmadan sistem hızlı tepki kinetiği sağlar. KOYP sisteminde pahalı katalizörlerin görevini pozitif elektrot-elektrolit-negatif elektrot (PEN) olarak isimlendirebileceğimiz seramik yapılı, üretimi kolay ve ucuz düzenek sağlar. PEN bazı kaynaklarda MEG olarakta belirtilmektedir (Çelik, 2013). Bu tez çalışmasında MEG olarak kullanılacaktır.

Katı oksit yakıt pillerinde özel bir yakıtı veya yakıtı dönüştürmeye yarayan başka bir parçaya ihtiyaç yoktur. Yüksek sıcaklıkta çalışması yakıtlarda reformasyon oluşturarak yakıt esnekliğini sağlar. Örneğin PEM yakıt hücrelerinde zararlı yakıt olarak tespit edilen CO, KOYP’te kullanılır (Timurkutluk, 2010). Yanı sıra H₂, doğal gaz, CH₄, hidrokarbonlar vb. gibi yüksek miktarda hidrojen bağı bulunduran yakıtların gaz fazı kullanılabilir (Timurkutluk, 2010; Çakar, 2011). CO₂ konsantrasyonu ile küresel ısınma gibi zararlara sebep olmaz.

KOYP, genel olarak yüksek güç ve enerji yoğunluğu nedeniyle endüstri sektöründe güç ve elektrik üretimi işlerinde kullanılmaktadır.

- Hacimleri ve ağırlıklarının düşük olması,
- Modüler yapıda ve parça sayılarının az olması, mekanik karışıklığın olmaması,
- Tekrar tekrar şarj olabilme hızlarının yüksek olması,
- Temiz ve sessiz çalışması,

gibi özellikleri ile günümüzün ve geleceğin güç üretim istasyonlarında ve günlük hayatımızda en kullanışlı temel güç kaynağı olmaya aday görülmektedir.

KOYP hücresi beslediği yakıtın türüne bakmaksızın (yakıt esnekliği) iyon ve elektronlara ayrılan anot ve katot elektrotları ile bunları birbirinden ayıran anot ve katot arası oksijen iyonları geçişlerini sağlayan katı elektrolitin yanı sıra üretilen elektriği kullanıma sunan iletken interkonnektörlü yapıdan oluşur. Bu yapıdaki elektrot kalınlıkları, malzeme türleri, mikroyapısal özellikleri, bileşenlerin tanecik boyutları, akım toplayıcılar, ısı işlem sıcaklıkları gibi derin hücre oluşturma incelikleri pil performansını artırmaktadır. Performans, pil içerisinde oksijen iyonunun iletkenlik durumuna bağlı iken; pil dışında (dış devrede) elektron iletkenliğine bağlıdır. Bu durumda içerde katı elektrolite, dışarda anot ve katot elektrotlara bağlıdır, diyebiliriz. Yapısal incelik açısından; elektrolit gaz karışımını önleyecek kadar yoğun, elektrotlar gaz taşınmasını sağlayacak kadar gözenekli olmalıdır.

KOYP hücresel yapısını oluşturan anot ve katot elektrotları, tek olabileceği gibi katı elektrolitle karıştırılarak birleşik anot aktif veya katot elektrotla birleştirilmiş katı elektrolitli katot aktif tabakalar olarak kullanılabilir. Elektrolit olarak genelde yttria stabilize zirkonya (YSZ), çinko ve nikel kullanılır (Beyribey, 2012). Elektrik akımı üretim performansı, reaksiyonun gerçekleştiği elektrot ve elektrolitlerin birleştiği aktif yüzey alanı ile doğru orantılı olarak değişir (Aksan, 2013).

Yapım şekillerine göre KOYP hücreleri, Şekil 2.19'da gösterildiği gibi;

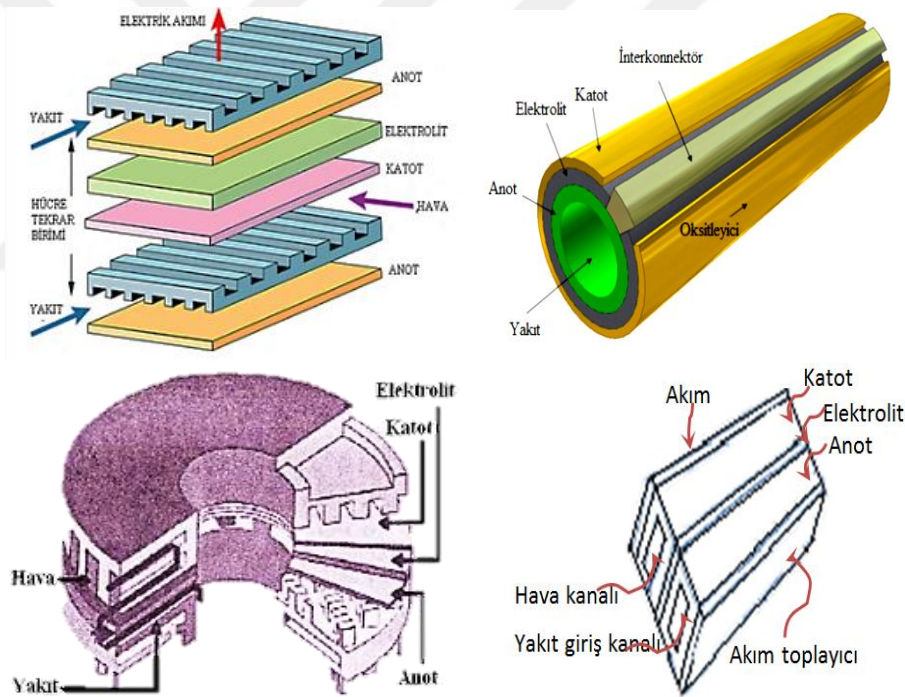
- Yüksek akım yoğunluğu oluşturabilen düzlemsel (plaka, planar),
- Uzun süreli çalışmalardaki kararlılığı ile tüpsel (çubuk, tubular) ,
- Disk ve monolitik olarak üretilirler (Canavar, 2013).

Tüpsel KOYP'ların üretimi zor ve maliyeti yüksek olmasına rağmen yüksek güç üretim tesislerinde sıkça kullanılmaktadır (Dempsey, 2001). 20 yılı aşkın bir süredir Siemens-Westinhouse Company tarafından tüpsel KOYP modeli ve Rolls-Royce firması tarafından da

düzlemsel KOYP modeli üretilmektedir (Timurkutluk, 2007). Düzlemsel modeller araştırma geliştirme çalışmalarında ve taşınabilir uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır (Aksan, 2013). Tüpsel ve düzlemsel KOYP arasındaki diğer farklılıklara dikkat çekecek olursak;

- Tüpsel KOYP sızdırmazlıkta düzlemsel KOYP'a göre üstündür.
- Düzlemsel KOYP yüksek güç üretimine sahiptir.
- Tüpsel KOYP interkonnektör (akım toplayıcı) açısından üstündür.
- Tüpsel KOYP sistemi devreye alma, çıkarma hususlarında düzlemsel KOYP'ne göre daha hızlıdır.

Düzlemsel KOYP'lerde elektrot veya elektrolit destekli yapılarından dolayı kütle taşınım, kırılma, kalınlık gibi sebeplerden ohmik kayıplar oluşturmaktadır.



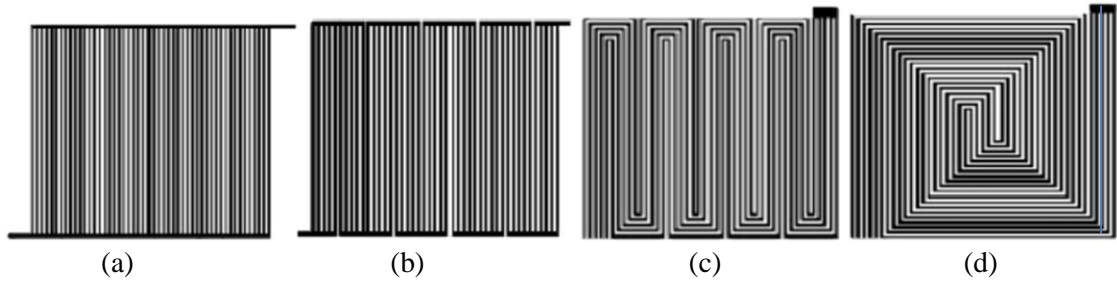
Şekil 2.19. Yapım şekillerine göre KOYP çeşitleri: a) düzlemsel, b) tüpsel (Timurkutluk, 2010), c) disk (Aksan, 2013), d) monolitik (Timurkutluk, 2007).

Gaz kanalları (Taşıyıcı-İnter-konnektör)

Katı oksit yakıt hücrelerini elektriksel olarak birbirine seri bağlayarak istenilen güce, gerilime ve akıma ulaştırma ana görevidir. Diğer bir görevi ise katot ve anot bölgelerine yakıt ve oksijeni homojen dağıtmaktır. Gaz kanalları, sistemin en önemli parçalarından birisi olarak değerlendirilebilir.

Gaz taşıyıcıları genelde yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde toprak kromite bağlı perovskit tipi oksit seramikleriyle üretilirken düşük sıcaklıklı KOYP'lerde metalik alaşımlardan üretilerek kullanılır. En yaygın kullanılan malzeme lantanyum kromit (LaCrO_3)'tir (Aksongur, 2012; Yalçın, 2015). LaCrO_3 'ün dışında Cr, Fe, Ni içeren çelik alaşımları ile lantan temelli seramik malzemelerden yapılabilir (Durmuş, 2015). Her ne malzemeden yapılırsa yapılsın mutlaka aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- Kanalların şekillendirilme işlemi, üretimi; kolay ve ucuz olmalıdır. Kanalların şekli doğrudan doğruya hücrenin güç yoğunluğunu etkilediği bilinmektedir. Kanal şekilleri ve kanallara göre gaz dağıtım plakalarının isimlendirilmesi Şekil 2.20'de gösterilmiştir.
- Bağlantısını sağladığı hücrenin diğer bileşenleri ile kullanım anında ısısal ya da kimyasal uyum içerisinde olmalı ve reaksiyona girmemelidir.
- Gaz sızdırmazlık özelliği yüksek olmalı, hava ile yakıtı çalışması boyunca ayırmalı ve birbirine kesinlikle karıştırmamalıdır.
- Hücreleri birbirine elektriksel olarak seri bağlama görevini üstlendiği için elektriksel iletkenliği çok iyi olmalıdır. Böylece verime katkısı olacaktır (Zhu vd., 2003).
- Termal genleşme özelliğini belirleyen genleşme katsayısı, bağlantısını sağladığı hücrenin parçalarıyla uyum içerisinde olmalıdır (Yalçın, 2015).



Şekil 2.20. Gaz dağıtım plakaları: a) paralel, b) süreksiz, c) şerit, d) Spiral kanallar (Eser, 2007).

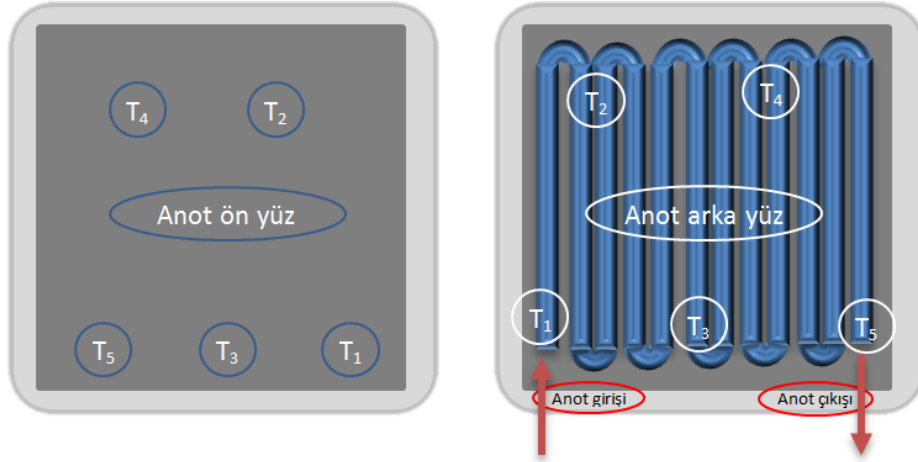
Çizelge 2.3'te de görüleceği üzere interkonnektörlerin üretiminde sık kullanılan olarak belirtilen LaCrO_3 'ün p-tipi yarı iletken olması ve elektron iletkenliğinin az olması nedeniyle metalik malzemelerle kaplanırlar. Metal ve seramiği kaplamada ortak kullanılması haline "sermet (ser-amik + met-al)" denilmektedir (Aslanbay, 2010; Özer vd., 2014; Çiflik, 2015). Metallerin temel fiziksel özellikleri arasında süneklik, yüksek mukavemet ve yüksek termal iletkenlik bulunur. Seramik, yüksek erime noktası, kimyasal stabilite ve özellikle oksidasyon direnci gibi temel fiziksel özelliklere sahiptir.

Çizelge 2.3. İnterkonnektörlerin karşılaştırılması.

Özellik	Seramik	Metalik
Yüksek sıcaklığa dayanıklılık	yüksek	düşük
Maliyet	yüksek	düşük
Korozyon dayanımı	yüksek	düşük
Ani sıcaklık değişimlerine dayanıklılık	zayıf	orta
Elektrik iletkenliği	yüksek	düşük
İşlenebilirlik	zor	kolay
Üretim	zor	kolay
Mekanik dayanıklılık	düşük	yüksek
Geometrik şekillendirme çeşitliliği/kolaylığı	düşük	yüksek
Termal iletkenlik	düşük	yüksek

LaCrO₃ iyi bir elektrik iletkenliğe sahip olduğu bilinse de iletkenliğini daha da artırmak (35 kata kadar) için Mg, Sr veya CaO gibi maddeler katkılanabilir. LaCrO₃ anot bölgesi ve katot bölgesindeki ortamlarda kimyasal kararlılık gösterir. Lantan az bulunan toprak elementi olması nedeniyle pahalıdır. LaCrO₃ seramik yapısı nedeniyle kanal geometrisi ve bağlantı geometrisi yönünden işlenmesi ve sinterlenmesi sınırlı ve zordur. Bu ve benzeri nedenlerle metal alaşımları, LaCrO₃'ün yerini almaya başlamışlardır. Metaller yapısal olarak çok yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Seramik esaslı interkonnektörlerin geometrik sınırlandırmaları, üretim zorlukları, sıcaklık değişimlerine tepkileri, iletkenliklerinin azlığı gibi Çizelge 2.3'te sayılan olumsuz özelliklerinin yanı sıra metallerin termal iletkenliklerinin yüksekliği; geometrik tasarımlarının çeşitliliği, piyasada kolay bulunması ve ucuz olması gibi avantajları göz önüne alındığında metalik malzemeler daha avantajlı olup ticarileşmiştir (Zhu vd., 2003; Anderson vd., 2003). Fakat metallerin oksidasyonu ve bağlantı kurduğu hücre ile uyumsuz bir termal genleşme durumu seramiklere göre zayıf oldukları noktalardır. Metaller çabuk oksitlenmeleri ile yüzey direnci oluşturarak verimi azaltır (Church, 2004). Metallerin bu özelliği dolayısıyla KOYP hücresindeki interkonnektörlerden oluşabilecek bir direnç azalması ya da artması, sıcaklık gerilimleri, termal gerilimleri, elektrik iletkenlikleri doğrudan yığın (stack) verimini etkilediğinden kullanılan/kullanılacak malzeme türü seçimi çok önemlidir.

Bu konu ile ilgili yapılan çalışma ve araştırmalarda; tubular KOYP için sızdırmazlıkta seramik, düzlemsel KOYP'lar içinse metalik interkonnektörler tercih edilmiştir (Akel, 2009).



Şekil 2.21. Gaz tabakasının bölümlerinin gösterimi.

İnterkonnektörlerde Şekil 2.21’de görüldüğü gibi hava ve H_2 akışı için kanallar bulunmaktadır. Bu kanallar sistemin çalışmasında esasında yakıt beslemesi ve su buharı çıkışını sağlamasının yanı sıra, hava ve H_2 ’nin pil yüzeyine en iyi şekilde ulaşmasını sağlar. Yakıt pilinin çalışması ve güç yoğunluğunu doğrudan etkileyen bu kanalların tasarımı, ölçüleri, şekilleri bizzat makine mühendisleri tarafından belirlenmekte ve geliştirilmektedir (Özlu, 2011).

Çizelge 2.4. Gaz taşıyıcı (interkonnektör) yapımında kullanılabilecek ham maddeler (Akel 2009).

Metal Esaslı olanlar	Kaplamalar	Seramik Tabanlı
Krom alaşımlılar	LSM Türleri	LaCrO ₃
Paslanmaz çelikler	LCM Türleri	
Demir tabanlı	LSC Türleri	
Süper alaşımlar	LSFeCo Türleri	
Nikel tabanlı	LSCr Türleri	
	LaCoO	

Conta

KOYP’nin yüksek sıcaklıkta verimli olmaları nedeniyle termal genişlemeler esnasında giren ve çıkan ürünlerin sızmalarını önleme amacıyla, hücrenin başlangıcını ve bitişini belirleyen mühürler, contalar bulunur.

Sızdırmalar KOYP'nin en önemli ve zor çözülen sorunlarından biridir. Yakıt pilindeki en ufak bir sızma dahi hücre potansiyelini olumsuz etkilemektedir. Sızdırmazlık için birçok özel tasarımlar üretilmektedir. Boru tipli ve monolitik tipli KOYP'da, conta gereksinimi olmayıp genelde düzlemsel (planar) KOYP'da sık kullanılan ara elemandır. Contalar genelde; sıkıştırıcı, yapıştırılmış ve metal lehim olmak üzere üç tip olarak kullanılır (Spiegel, 2007). Contalarda yapısal olarak kullanılan malzemeler metal, gümüş, mika, seramik ve cam malzemeleri olabilir (Fettah, 2010).

Sızdırmazlık contası, etrafındaki diğer bileşenlere yakın bir TEC'ine (Thermal Expansion Coefficient/Termal Esneklik Katsayısı) sahip olmalıdır. Conta esnekse, TEC daha büyük bir dereceye kadar değişebilir. Esnek bir conta için bağlanma sıcaklığı, çalışma sıcaklığı ile diğer hücre malzemeleri için kararlılık sınırı arasında olmalıdır. Conta olarak seramik bileşenlerde kullanılmaktadır. Bu yöntemde hücrenin çalışma sıcaklığına yakın (650-800 °C) geçiş sıcaklıklarına sahip camlar ve seramikler kullanılır. Günümüzde ticari alanda KOYP için kullanılan cam-seramik contalar, yapısal olarak genellikle BaO ve SrO içermektedir (Çiçekli vd., 2015). Bu tür bir conta, hücrenin ısınmasıyla yumuşar ve sıkı bir conta oluşturarak iyi performans sağlar. Bu tip contalar, istenilen özelliklere göre özel olarak hazırlanabilir. Bu nedenle çok çeşitli kompozisyonlara sahip olup düşük maliyetli, üretimi ve uygulaması kolaydır. Fakat bu contaların soğuğa karşı kırılabilirlik ve olası hücre başarısızlığı, gözeneklerden silis göçü nedeniyle hücre performansını etkilemesi, bazen diğer hücre bileşenleri ile negatif etkileşime girerek çalışma sırasında uçucu hale gelmesi gibi bazı dezavantajları vardır. Daha büyük hücrelerde, cam seramik malzemeler uyarlanabilirken, termal genleşme katsayısının yeterince eşleşmesi yoktur (Spigel, 2007).

Bir başka sızdırmazlık malzemesi türü, sızdırmazlığı garanti eden eriyik bir metal dolgu maddesine sahip olan metal lehimlerdir. Bu sızdırmazlık tipi hermetik sızdırmazlığı kolaylaştırır, özelleştirilebilir özelliklere sahiptir ve imalatı kolaydır. Fakat bu conta tipinin elektriksel iletken olması ve genellikle KOYP işletme koşullarına uyumsuz olması dezavantajdır. Yapıştırılmış contalar ise kompakt yapılara neden olur, bu nedenle ek bir basınç gerekmez.

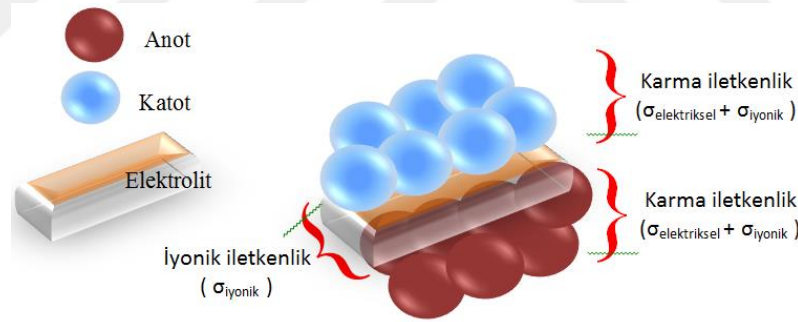
Katot elektrotu-katot aktif tabakası ve özellikleri

Yakıt hücresi sistemi içerisindeki molekül halindeki oksijenin indirgenerek oksijen iyonuna dönüştüğü ve iletildiği, yanı sıra elektronik iletkenliğinde sağlandığı; dolayısıyla karma iletkenlik özelliği gösteren KOYP hücresinin MEG bileşenidir. Seramik yapılı membran elektrot grubu genel olarak anot (Ni/YSZ: 8 mol Y₂O₃ veya Sc ile stabilize edilmiş ZrO₂), katot

(LSM) ve elektrolit (YSZ) üçlüsünden oluşur (Koç vd., 2014; Spiegel, 2007). Katot elektrotlar yakıt hücresi içinde sürekli hava ile beslendikleri için hava elektrotu olarak da bilinirler (Wei, 2011). Katot elektrottan oksitleyicilerin sürekli geçişine bağlı olarak anot elektrotta da yakıt geçişi sürekli olur. Katot yapımında kullanılan malzemeleri iletkenlikleri bakımından ikiye ayırabiliriz. Bunlar;

- Elektronik iletkenliği yüksek, iyonik iletkenliği zayıf olan elektronik iletkenler
- Hem iyonik hem de elektronik iletkenlik özelliği gösterebilen karışık iletkenler (MIEC)'dir.

Karışık iletkenlik sağlayan (oksijen iyon iletimi/iyonik iletkenlik) ve elektron iletimi (elektronik iletkenlik) mikset seramikler (MC/MIEC) mükemmel yakındır (Soldati vd., 2012). Katot ve anot elektrotları elektronik ve iyonik iletkenlik özelliklerinin ikisini de taşıdığından karma iletkenlik göstermektedir. Elektrolit ise yüksek sıcaklıklarda yoğun O^{2-} iyonik iletkenliğine sahiptir. KOYP bileşenlerinin elektriksel iletkenlik türleri Şekil 2.22'de gösterilmiştir.



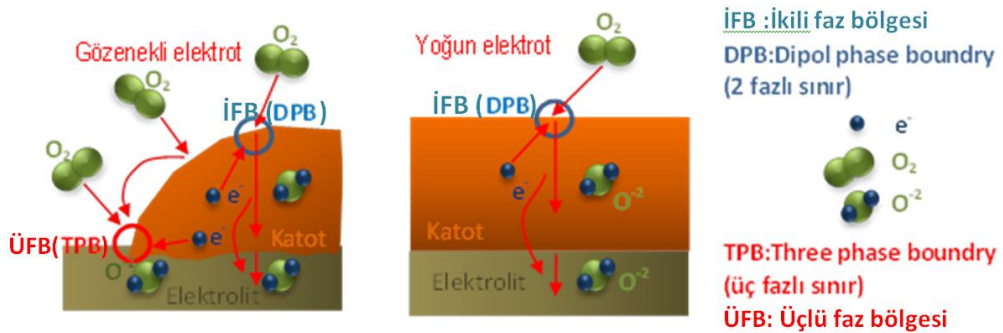
Şekil 2.22. KOYP bileşenlerinin elektriksel iletkenlik türleri.

Katot elektrotunun elektronik iletkenlik performansını, oluşturulduğu bileşiğin kristal yapı özellikleri ve mikro yapısal özellikleri etkiler. İyi bir katot elektrot malzemesi seçiminde aşağıdaki özellikler mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır (Çakar, 2011; Özkuzugüdenli, 2014; Durmuş, 2015).

- Yüksek derecede elektronik iletkenlik ($\sigma > 100 \text{ S.cm}^{-1}$) ve iyonik iletkenlik sağlamalı
- Çalışması esnasında termal hareketliliği sağlayan sıcaklık veya diğer etkenlere bağlı değişen katot termal genişleme katsayısının (TEC); yakıt pilini oluşturan diğer parçalarla yakın değerlerde olmalı, imkân varsa eşleşmeli ve çalışma esnasında termal kararlılığını korumalıdır.

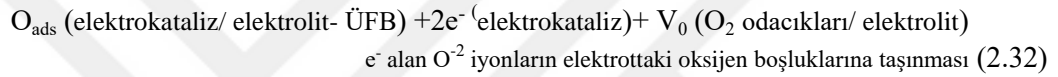
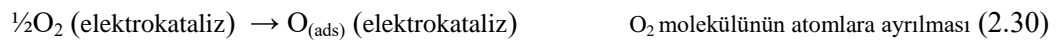
- Yakıt pilini oluşturan diğer MEG malzemeleri ile kimyasal uyum sağlamalı, verimi etkileyecek gereksiz tepkimeler, bozulmalar oluşturmamalıdır.
- Üretim aşamasında, kullanımda ve oksijen iletimini esnasında kütle transfer kayıpları oluşturmamalı; akımın iletiminde direnç oluşturmamalı; hesaplanan en iyi verimsel incelikte (kalınlık açısından) ve yeterince poroziteye (gözenekliliğe) sahip olmalıdır.
- Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) için yüksek katalitik aktiviteye sahip olmalıdır.
- Üretim maliyetleri düşük ve kolay bulunabilir olmalıdır.
- Üretilen parçalar düzgün, mekanik iş ve işlemler için sağlam olmalıdır. Katot tabakası kaplama veya ince film tabakası oluşumlarında homojen dağılım sağlanmalıdır. Üretim aşamasındaki deney sayısının az olmalı, üretim ve fabrikasyon süresi kısa ve kolay olmalıdır.
- Katot ile katı elektrolit arasındaki yüzey bağlantısı katottan elektrolite iyon geçişlerinin (yük geçişleri) kolay olması için tanecikler arasında homojen şekilde kimyasal bağlanmalar (grain/tanecik) olmalı ve elektrostatik etkileşimler esnasında mikroyapısal kusur oluşturmamalı ve çalışma esnasında etkilenmeyecek şekilde uyumlu bağlanabilmelidir. Yüzeyinde çok sayıda üçlü faz bağı bulundurmalıdır.
- Sistem içerisindeki çalışma süresi değişik nedenlerle kısa olmamalı; uzun süre dayanıklılık ve karalılıkla görevini yapabilmelidir. Uzun süre çalışması esnasında zamanla pil performansını düşürücü etki yapmayıp, ilk günkü performansını koruyabilmelidir.

Katot elektrotu yerine katot aktif tabaka kullanımı ile ÜFB alanında artış sağlanabilir. Katot olarak kullanılacak malzeme ile birleşeceği elektrolitin katkılanması ile oluşan katot aktif tabaka; uyumlu bağlanma, grain bağlanması ile tanecik boyutunda ÜFB bölgelerinin sayısının artmasını sağlar ki bu da en mükemmel verime ulaşmak için gereken çözüm adımlarından biri olarak değerlendirilir.



Şekil 2.23. İletkenlik türlerine göre indirgeme reaksiyonu.

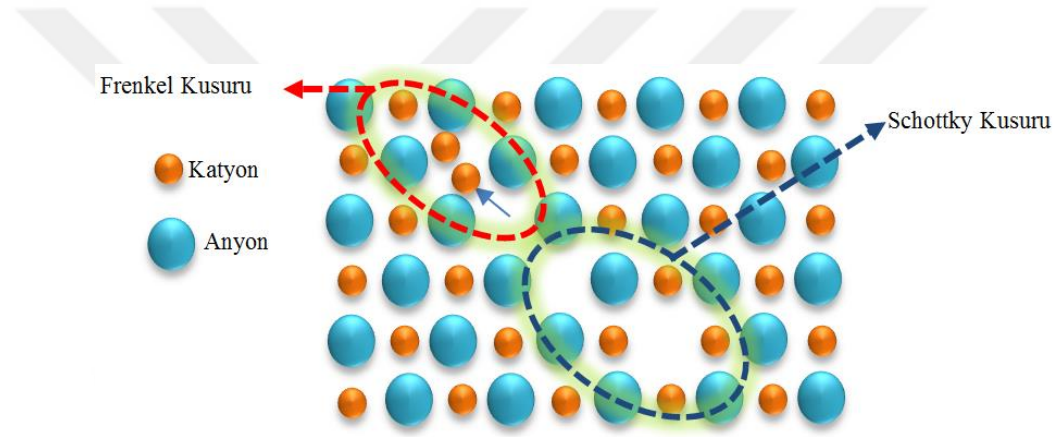
Şekil 2.23'te saf elektronik iletken (A), bileşik (B) ve karışık iletken (MC) katotlardaki oksijen moleküllerinin elektro katalitik olarak indirgeme (adsorbsiyon) reaksiyon adımları şematik olarak gösterilmiştir. İki şekilde de porözlü (gözenekli) ve gözeneksiz ya da az gözenekli (yoğun) elektrot ile katot yüzey birleşimleri ve oluşan kimyasal reaksiyon ile reaksiyon yolları, katot iletim mekanizmalarının oksijen indirgenme halleri gösterilmektedir. Şekil 2.23'deki oksijen adsorbsiyonu (O_{ads}) esnasında oluşan reaksiyonları formüle edecek olursak; (Zhu vd., 2003; Bakal, 2009)



Görüleceği üzere zayıf iyonik iletkende tüm etkileşimler ve oksijen difüzyonu ÜFB boyunca oluşurken; MC'lerde oksitin karışık iletken yapısı sebebiyle iletim mekanizması İFB/DPB sınırında elektrokimyasal reaksiyon ile oluşur. ÜFB iletiminde katot, elektrot ve gaz arasında üçlü bir etkileşim var iken İFB'de bu durum gözlenmeyip oksijen indirgenme olayı katot yüzeyinin herhangi bir yerinde oluşur (Dikwal, 2009). ÜFB bölgesinde absorbe olan (emilen) atomik oksijen, ÜFB'de yayılarak elektrokimyasal etkenlerle oksijen iyonuna dönüşür. Katotun ana görevi olan oksijen indirgemesi süreci, indirgenme olayının başladığı katot yüzeyindeki kimyasal potansiyelin gradyanı ile sınırlı olup, elektrolite en hızlı aktarma reaksiyonun başladığı üçlü faz bölgesinin (ÜFB) uzunluğu ve yüzey alanının büyüklüğü ile doğru orantılıdır (Taroco vd., 2011; Soldati vd., 2012; Aksan, 2013). Dolayısıyla “elektrot ve elektrolitin birleştiği yüzey alanının büyüklüğü artırdıkça elektrik akımı da artar” denilebilir.

KOYP hücresinde oksijenin elektrolit içerisinden anota iletilmesi işlemi, oksijen iyon boşluklarının doldurulmasıyla gerçekleşir. Bu işlem doğal olarak elektrolitin kristal yapısındaki oksijen boşlukları veya uygun boşluklardan hopping (sıçrama) mekanizması ile gerçekleşir (Özkuzugüdenli, 2014). Elektrolitin kristal yapısındaki örgü kusuru ne kadar çok olursa oksijen iyon iletimi o kadar artar (Durmuş, 2015). Oksijen iyon iletimi artırmak amacıyla örgü kusuru oluşturma metotları geliştirilmiştir. Kullanılan metotların başında elektrolitin kristal yapısına yükseltgenme basamağı daha düşük olan saf ZrO_2 (zirkonyum oksit) katyonlarının eklenmesi gelmektedir (Jha vd., 2012). Böylece oksijen iyonları belli bir potansiyel fark ve yeteri kadar yüksek sıcaklıkta (IT, HT gibi) örgü boşluklarından faydalanarak geçişini ve mekanizmadaki görevini tamamlar (Timurkutluk, 2010).

Literatürde örgü kusurları beş çeşit olarak görülmektedir. Bu çalışmada oksijen iyon iletim mekanizması ile ilgili olarak Frenkel ve Schottky örgü kusurlarına değinilmiştir. Eğer yüklü bir iyon yerinde boşluk varsa, oluşan yük dengesizliğini ortadan kaldıracak şekilde diğer yüke sahip iyon pozisyonlarında da boşluk vardır (olmalıdır). Bu duruma “Schottky kusuru” adı verilir (Timurkutluk, 2010; Yılmaz vd., 2011; Çiflik, 2015). Eğer bir iyon yerinde boşluk varsa, oluşan yük dengesizliğini ortadan kaldıracak aynı yüke sahip başka bir iyon ara yer pozisyonlarında da bulunabilir. Bu duruma ise “Frenkel kusuru” adı verilir (Timurkutluk, 2010; Yılmaz vd., 2011; Çiflik, 2015). Kısaca zıt iyon çiftlerinin eksikliği Schottky, yer değiştirmiş iyon varlığı ise Frenkel kusuru olarak tanımlanabilir. Frenkel ve Schottky kusurları Şekil 2.24’te gösterilmiştir.



Şekil 2.24. Örgü kusurları.

Çalışma esnasında katot, anot ve elektrolitin aşırı gerilimleri arttığı için sıcaklığın düşmesi ile çıkış gerilimi de düşer. Dolayısıyla aşırı gerilim hücre performansını doğrudan düşürücü unsur olarak göze çarpmaktadır (Dikwal, 2009; Soldati vd., 2012). Aşırı gerilim, hücre içerisinde gerçekleşmesi gereken reaksiyonlar ve işlemlerin oluşması için gereken enerji değeri olarak tanımlanabilir. KOYP tasarımındaki başlıca zorluklardan biri, tüm bileşen aşırı gerilimini ve özellikle katodik aşırı gerilimi en aza indirmektir. Katot aşırı gerilim potansiyelini azaltmak ORR’yi kolaylaştırmak gerekmektedir (Soldati vd., 2012). ORR oranı sistem içerisindeki aşamaların yavaşlıklarına göre değişik şekil ve isimlerle tanımlanır. ORR’yi; sıcaklık, oksijen kısmi basıncı, katot/elektrolit ara fazı ve mikro yapısı, birleşim özelliği (saf elektronik iletken, karışık iletken, birleşik iletken) gibi etkenler sınırlamaktadır (Soldati vd., 2012; Wei, 2011).

KOYP verimi ve performansı etkileyen nedenlerden biri ise katottaki ohmik direnç, aktivasyon direnci ve yoğunluğa bağlı dirençlerdir. Katotlar için en büyük performans kaybının sebebi ohmik dirençtir. Ohmik direnç, oksijen anyonları ve elektronların katot içerisindeki hareketinden kaynaklanmaktadır.

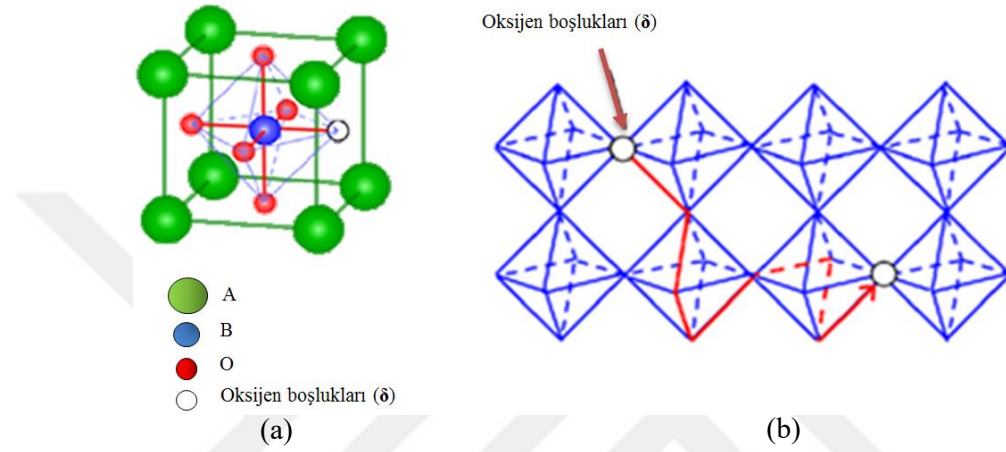
KOYP performansına yüzey alanının yanı sıra; sıcaklığa bağlı olarak iletkenlikleri değişen elektrolit, kullanılan elektrotların kristal yapıları, malzeme türleri, tanecik boyutları, katkı malzemelerinin cinsi ve miktarları ile üretim esnasında uygulanan yöntem ve teknikler de etkilemektedir (Aksan, 2013). Katot elektrotunun kalınlığı genelde 300-1000 μm iken katot aktif tabakasının kalınlığı 30-50 μm . civarındadır (Durmuş, 2015). Yakıt pili sisteminde aktif olan tabakanın kalınlığı (thickness) diğer bileşenlere oranla daha fazladır. Tabakaların kalın olması porözlük etkisini azalttığı için elektrokimyasal olayların gerçekleşmesini zorlaştırır ki bu da hücre (pil) verimini etkiler (Durmuş, 2015).

Katot aktif tabakası, katot ile elektrolit arasındaki elektrostatik etkileşimleri ve tanecikler arası bağlanmaları (grain bağlanmaları) sağlamanın yanı sıra iyon geçişini kolaylaştırıp transferleri engelleme görevini de üstlenmektedir (Aksan, 2013; Durmuş, 2015). Katot aktif tabakası, katot elektrotu ile katı elektrolitin çeşitli oranlarda karıştırılması ve katot elektrotu üzerine düşük mikron kalınlıklarda kaplanarak elde edilir. Bu ince tabaka sistemdeki termal ve mekaniksel kararlılığın artmasını, oksijen iyonlarının difüzyonunun kolaylaşmasını, katot elektrotunun karma iletkenlik göstermesini, katot ile elektrolit arasında olmaması gereken reaksiyonları engelleme, çalışma esnasında oluşabilecek dirençleri azaltma, üçlü faz bağ sayısını artırmak gibi görevleri olan ara tabakadır.

Katot aktif tabakalı elektrolit malzemeleri genelde; Yttria katkılı Zirkonya (YSZ), Gadolinium veya Samarium katkılı Ceria (CGO ve SDC) kullanımı ile oluşturulan LSM/YSZ, LSM/CGO ve LSM/SDC gibi birleşik kombinasyonlardır. Katot materyallerinin üretilmesinde, sol-jel, glisin nitrat, pechini ve katı hal reaksiyonları gibi yöntemler kullanılmaktadır. Reaksiyonların genellikle 1000-1450 $^{\circ}\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda yapıldığı da bilinmektedir (Durmuş, 2015). Katot malzemelerinin en verimli enerji potansiyeli 800 $^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda görülmektedir (Akel, 2009).

Literatüre bakıldığında ilk zamanlar katot elektrotu olarak Pt, Ru, Pd, gibi diğer soy metal elektrotlar ve manyetitler kullanılmakta iken pahalı olması, kolay bulunmaması, kimyasal ve fiziksel kararsızlıkları, elektrolit ile uyumsuzlukları gibi nedenlerle platin yerine kullanılabilir, ucuz ve kolay bulunan malzeme arayışına gidilmiştir (Williams, 2000; Hoogers, 2002). Bu araştırma çalışmalarında orta sıcaklıklarda, mekanik ve kimyasal olarak uyum içerisinde çalışarak yüksek verim elde edilebilecek katot malzemeleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Araştırmalar neticesinde karışık iletkenlik ihtiyacını da en iyi şekilde sağladığı görülen perovskit katot malzemesine ulaşılmıştır. Ucuz ve kolay bulunması, kimyasal uygulamalarının kolay olması sayesinde katot türevleri elde etmede platinden dolayı oluşan pasiflik perovskitler sayesinde birçok araştırma ve deneyle aktifleşmiştir.

1839 yılında Rus mineralog Count Lev Perovski'den adını alan perovskit, bir mineral türüdür (Ertuğ, 2017). Perovskitler; süper iletkenlik (normal sıcaklıklarda direnç olmadan elektriği iletebilen), mikro yapı özellikleri, katalitik aktivitesi (O_2 nin indirgenme işlemi) ve kararlılığı ve büyük miktarda oksijen boşluğu tutabilme özellikleri ile katot elektrotu yapımında öne çıkmaktadır.



Şekil 2.25. Perovskitler: a) perovskit malzemenin kübik yapıdaki iyon dizilimi şeması, b) MC perovskitteki BO_6 oktahedra yapıdaki δ göç yolu (Dikwal, 2009).

Perovskitler Şekil 2.25.a'daki gibi ABO_3 olarak formülize edilir. A terimi nadir toprak, alkalin toprak, alkali ve Pr, Nd, La gibi elementleri belirten, 12 birleşim yapan katyondur (Dikwal, 2009; Soldati vd., 2012). A katyonu ile O^{2-} iyonu aynı büyüklüktedir. B terimi ise 6 birleşim yapan küçük bir katyon olup; Mn, Fe, Co metalleri gibi bir çok geçiş metalini ifade eder (Dikwal, 2009; Taroco vd., 2011). B iyonlarının kristal yapı dizilim şekillerine göre O_2 oktahedral yapı ve iyonik iletkenlik oksijen boşluklarının difüzyonuyla yerleşmesi ile ÜFB ihtiyacı ortadan kalkmaktadır (Soldati vd., 2012). A ve B katyonları tek element ya da belirtilen elementlerin birlikte katılanması ile kullanılmaktadır. Bu özellik sayesinde yüksek performanslı katot elektrotları üretilmektedir (Sun ve ark., 2010). A bölgesine yapılan katkı (doped) iyonik iletkenliği artırırken B bölgesine yapılan katkılar ise elektronik iletkenliği artırmaktadır (Sun ve ark., 2010; Taroco vd., 2011). Bu katkılar aynı zamanda TEC üzerinde de etki yapmaktadır. Bu değerler Çizelge 2.5'de görülmektedir. Çizelge 2.5'deki bazı katot elektrotları değerlendirildiğinde A alanının eksikliği TEC'i belli belirsiz etkilerken örneklerdeki Sr katkısının artması ile yüksek oranda oluşan oksijen boşlukları sayesinde TEC'de yükselir (Taroco vd., 2011).

Çizelge 2.5. KOYP hücrelerinde katot olarak kullanılan bazı LSCF perovskitlerin elektron iletkenlik değerleri ve termal genişleme katsayıları (TEC) (Taroco vd., 2011, Morandi, 2013, Sun vd., 2010, Florio vd., 2004 kaynaklarından uyarlanmıştır).

Birleşim Oranı	TEC(x10-6 K1)	Referanslar	$\sigma_e(\text{Scm}^{-1})$
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$	300 (947)	(Badwal ve Forger, 1997; Florio vd., 2004)	-
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$	13 (800)	(Kenjo ve Nishiya, 1992)	130
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$	12,8 (25-1100)	(Badwal ve Forger, 1997, Florio vd., 2004)	265 (947)
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$	11,7 (800)	(Yamamoto vd., 1987)	240
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$	11,8 (900)	(Jiang, 2002)	300
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_{3-\delta}$	-	(Badwal ve Forger, 1997, Florio vd., 2004)	175 (947)
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	16,8 (600)	(Tai vd., 1995)	-
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	18,1 (500)	(Chen vd., 2003)	1,400
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	21,4 (800)	(Petric vd., 2000; Teraoka, 1991)	269
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	15,3 (600)	(Tai vd., 1995)	330
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	14,8 (800)	(Ullmann vd., 2000)	87
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	19,3 (800)	(Ullmann vd., 2000, Petric vd., 2000)	1,000
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$	435 (1000)	(Tai ve diğerleri, 1995)	20 (100-900)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	305 (1000)	(Tai ve ark., 1995)	17,6 (100-900)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	150 (1000)	(Tai ve ark., 1995)	15,4 (100-800)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$	255 (1000)	(Florio vd., 2004)	17,2 (200-800)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	125 (1000)	(Badwal&Forger, 1997, Florio vd., 2004)	16,1 (200-800)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	130 (1000)	(Badwal&Forger, 1997, Florio vd., 2004)	13,9 (200-800)

Literatür taramalarında katot üretiminde ilk zamanlar saf elektronik iletkenler, oksitler kullanıldığı görülmekte iken günümüzde (La, Sr) $\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) dediğimiz manganitler ve $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)'ler ön plana çıkmaktadır (Xia vd., 2002; Aslanbay, 2010; Soldati vd., 2012; Ertuğ, 2017). LSM'deki M harfi ile temsil edilen Mangan(Mn) elementinin orbital yörüngesinde bulunan 3d elektronları sayesinde elektriksel iletkenlik artırmaktadır. Yine LSM deki S ile temsil edilen Sr (stronsiyum) katkısı ile tek faz bölgesi sağlanarak, katot için gerekli olan şartları büyük ölçüde karşılanır (Aslanbay, 2010). LSM yapısından daha iyi performans elde etmek için; katılama, etkileşim (aktif) yüzeyi genişletme, indirgenen oksijenlerin daha hızlı yayılımı için gözenekliliği artırma ve elektrot boyutlarını nanometrik seviyelere düşürme gibi

birçok yapısal ve mikro yapısal uygulamalar geliştirilmektedir (Soldati vd., 2012). LSM, yüksek sıcaklıklarda Sr katkılanmasıyla yüksek elektronik iletkenliğe ulaşsa da 800 °C'den düşük sıcaklıklarda çalışan yakıt pillerinde katalitik aktivitesini koruyamadığı ve düşük iyonik iletkenliği (oksijen boşluklarının yeteri kadar oluşmaması) sebebiyle her zaman kullanılmaz. LSM'nin yanı sıra literatüre bakıldığında LSF, SSC, LSC, LNF gibi materyallerde kullanılmaktadır.

TEC, reaktivite ve iletkenlik açısından değerlendirildiğinde en verimli elektrot malzemeleri $Pr_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$ ve $Nd_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ olarak görülmüştür. $Pr_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$ 500 °C'de 226 S/cm elektrik iletkenliğe sahiptir. Perovskit tabanlı malzemeler ile oluşturulan katot elektrotu türleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. KOYP'nde katot elektrotu olarak kullanılan bazı perovskit tipi malzemeler (Akel, 2009).

	Terim adı	A	BO ₃ oksitler	Katkı mol miktarı
Lantanyum tabanlı katot elektrotları	LSM	La _x Sr _(1-x)	MnO ₃	(x~0,8)
	LSF	La _x Sr _(1-x)	FeO ₃	(x~0,8)
	LSC	La _x Sr _(1-x)	CoO ₃	(x~0,6-0,8)
	LSCF	La _(1-x) Sr _x	Fe _y Co _(1-y) O ₃	(x~0,4, y~0,2)
	LSMC	La _x Sr _(1-x)	Mn _y Co _(1-y) O ₃	(x~0,8)
	LSMCr	(La _x Sr _{1-x}) _{0,91}	Mn _y Cr _(1-y) O ₃	(x~0,7, y~0,95)
	LCM	La _x Ca _(1-x)	MnO ₃	(x~0,5)
	LSCu	La _(1-x) Sr _x	CuO _{2,5}	(x~0,2)
	LSFN	La _x Sr _(1-x)	Fe _y Ni _(1-y) O ₃	(x = 0,8, y = 0,8)
	LNF	LaNi _(1-x)	Fe _x O ₃	(x~0,4)
	LSCN	La _x Sr _(1-x)	Co _y Ni _(1-y) O ₃	(x~0,6, y~0,98)
	LBC	La _x Ba _(1-x)	CoO ₃	(x~0,4)
	LNC	LaNi _(1-x)	Co _x O ₃	(x~0,4)
	LSAF	La _x Sr _(1-x)	Al _y Fe _(1-y) O ₃	(x~0,8, y~0,2)
	LSCNCu	La _x Sr _(1-x)	Co _y Ni _(1-y-z) Cu _z O ₃	(x~0,8, y~0,8, z~0,05)
	LSFNCu	La _x Sr _(1-x)	Fe _y Ni _(1-y-z) Cu _z O ₃	(x~0,8, y~0,8, z~0,05)
LNO	La	NiO ₃		
Gadelenyum tabanlı katot elektrotları	GSC	Gd _x Sr _(1-x)	CoO ₃	(x~0,8)
	GSM	Gd _(1-x) Sr _x	MnO ₃	(x~0,3-0,6)
Yterbiyum tabanlı katot elektrotları	YSCF	Y _(1-x) Sr _x	Co _y Fe _(1-y) O ₃	(y = 0,7, x~0,3-0,8)
	YCCF	Y _(1-x) Ca _x	Co _y Fe _(1-y) O ₃	(x = 0,2, y~0,1-0,7)
	YBCu	YBa ₂	Cu ₃ O ₇	
Stronsiyum tabanlı katot elektrotları	SSC	Sm _x Sr _(1-x)	CoO ₃	(x~0,5)
	NSC	Nd _x Sr _(1-x)	CoO ₃	(x~0,8)
	BSCCu	Bi ₂ Sr ₂	CaCu ₂ O ₈	
Prasedyum tabanlı katot elektrotları	PSM	Pr _x Sr _(1-x)	MnO ₃	(x~0,65)
	PCM	Pr _x Ca _(1-x)	MnO ₃	(x~0,7)
	PBC	Pr _x Ba _(1-x)	CoO ₃	(x~0,5)

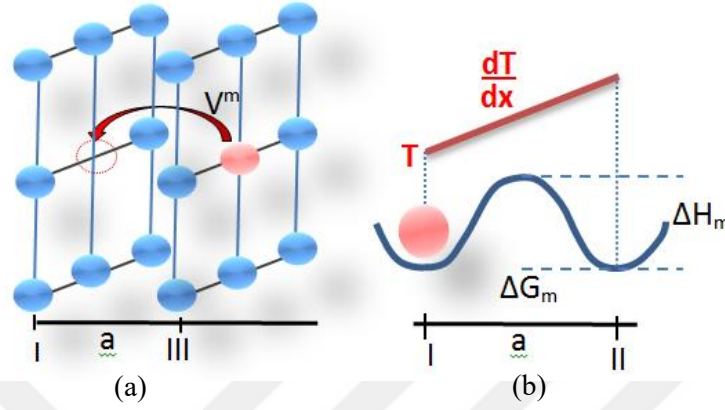
Kullanılan elektrolitler

Katı oksit yakıt pili membran elektrolit grubunun (MEG) ana elemanıdır (Çiflik, 2015). Anot ile katodu birleştirme, ikisi arasında oluşacak kimyasal reaksiyonları sağlama, iyonik iletkenliği sağlama ve hücrenin toplam verimine katkı sağlamak gibi başlıca görevleri vardır (Özlu, 2011; Özkuzugüdenli, 2014; Çiflik, 2015).

İdeal bir elektrolit öncelikle bulunduğu yakıt hücresi içerisindeki katot, anot ve diğer birleşenlerle termal genişleme benzerliği, bileşenlerle gereksiz reaksiyona girmeme gibi kimyasal veya mekanik uyum sağlamalıdır (Yaraşan, 2014). Diğer bileşenlerle herhangi bir ilişkiye girmesi, elektrolitin yapısal yani kristallografik özelliklerini kaybetmesidir ki bu ideal bir elektrolitte istenmeyen durumdur. Ayrıca yüksek seviyede O^{2-} iyonik elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdır. İdeal elektrolit, özelliklerini (iletkenlik, termal, mekaniksel, kimyasal ve kristallografik) uzun bir kullanım süresince korumalıdır (Durmuş, 2015). Doğal ideal elektrolit nadir var olduğu için halihazırda var olan elektrolitin üzerinde yapılabilecek hücreler arası bağlantı özelliklerinin değiştirilmesi, ağırlık miktarlarının değiştirilmesi, elektrolit plakasının kalınlığının, inceliğinin değiştirilmesi, boyutlarının kısıklık uzunluk miktarının ayarlanması gibi mühendislik hesaplarıyla veya çeşitli katkı (dope) malzemeleri sayesinde %60-70'lik verim elde edilebilecek yapay ideal elektrolit üretilebilir (Taroco vd., 2011). Dopant konsantrasyonunun artırılması kafes yapıda daha fazla boşlukların oluşturulmasına ve dolayısıyla iletkenliğin daha da artırılması gibi olumlu neticeler verse de ilave edilecek katkı (dope) miktarı malzemeye bağlı olarak sınırlıdır (Yılmaz vd., 2011; Çelik, 2013). İdeal bir elektrolitte akımın devamını sağlayacak az iletim söz konusu değildir. Diğer bir deyişle, elektronik iletkenliği sıfıra çok yakın olmalı yani elektriksel yönden yalıtkan, iyonik iletkenliği ise 1'e yakın olmalıdır (B. Timurkutluk, 2010; Bakal, 2009).

Elektrolitlerde oksijen iyonu iletim mekanizması, elektrik akımı ve sıcaklığın etkisi ile hareketlenen O^{2-} iyonlarının boş O^{2-} örgü noktalarına hopping mekanizması hareketi ile oluşur (Özlu, 2011; Çelik, 2013; Yiğit, 2014; Özkuzugüdenli, 2014; Durmuş, 2015). Bu işlemin çok sık olması yukarıda da belirttiğimiz ideal elektrolitin özelliklerinden olan iyonik elektriksel iletim miktarının da yüksek olmasını sağlar. O^{2-} iyonlarının komşu boş örgüdeki yere atlamalarının en önemli etkeni sıcaklıktır (Çelik, 2013). Aynı zamanda kristal yapı içerisinde bir yerden bir başka boş örgüye gidebilmesi için 1 eV'dan daha düşük enerjiye ihtiyaçları vardır. Oksijen iyon iletimi oluşabilmesi için kullanılan elektrolit malzemenin kristal yapısında mutlaka oksijen molekülü olması gerektiği unutulmaması gereken bir durumdur. Şekil 2.26'da elektrolit içerisindeki iyon hareketi ile ilgili şema verilmiştir. Şekil 2.26.a'da düzenli yapısı kontrollü

şekilde bozulmuş kristal yapı verilmiştir. Şekil 2.26.b’de ise iyon iletimi esnasında iyonun yolu boyunca geçtiği enerji bariyerleri gösterilmiştir (Akel, 2009).



Şekil 2.26. Elektrolit içerisinde gerçekleşen; a) iyon hareketi, b) enerji bariyerleri.

Oksijen iyonu iletimi esnasında iyonun alacağı yol ne kadar uzarsa dirençte o kadar artar (Spiegel, 2007; Bakal, 2009). O^{2-} iletiminin kolay ve yoğun olması için elektrolit kalınlığı düşürülmelidir (Yiğit, 2014). Elektrolit kalınlığı ve inceliği, oksijen iyonu iletimini etkilemesinin yanı sıra maliyeti ve pilin çalışma sıcaklığını da etkiler. Yakıt pili türleri elektrolit kalınlıklarına göre belirlenebileceği gibi tersi olarak yakıt pilinin türüne göre elektrolit kalınlığını bilinebilir. Şöyle ki (Dikwal, 2009):

- HT/Yüksek sıcaklıklı yakıt pili hücreleri dediğimiz 850-1000 °C arasında çalışan pillerde elektrolitler yaklaşık 90 μm -150 μm olup, kalın olarak nitelendirilirler. Buna uyumlu ince yapılı (yaklaşık 40 μm) anot ve katot kullanılarak elektrolite destekli pil içersinde denge sağlanır. Bu tip hücelere “elektrolit destekli hücreler” de denir (Williams, 2000; Eser, 2007; Kaya, 2012).
- 700-850 °C’de çalışan KOYP hücrelerinde 10–20 μm ’lik ince elektrolitler kullanılır. Bu elektrolitler hızlı iyon aktarımı sağlarken ohmik kayıpları azaltır (Wei, 2011). İnce elektrolitlere destek amaçlı kalın elektrotlar kullanılır. Bu tip hücelere “elektrot destekli hücreler” de denir (Altıntaş vd, 2003; Fedakâr, 2012; Bagotsky, 2012). İnce elektrolit üretiminde gaz geçişlerini engellemek için mümkün olduğunca gözeneklilik sıfıra yakın hatta yok hükmünde olmalıdır (Timurkutluk, 2010; Bakal, 2009).
- 500-650 °C arasındaki sıcaklık aralıklarında, iyi iyon iletkenliği için seryumlara dayalı diğer elektrolitler kullanılır (Williams, 2000; Williams, 2004; Aslan, 2016).

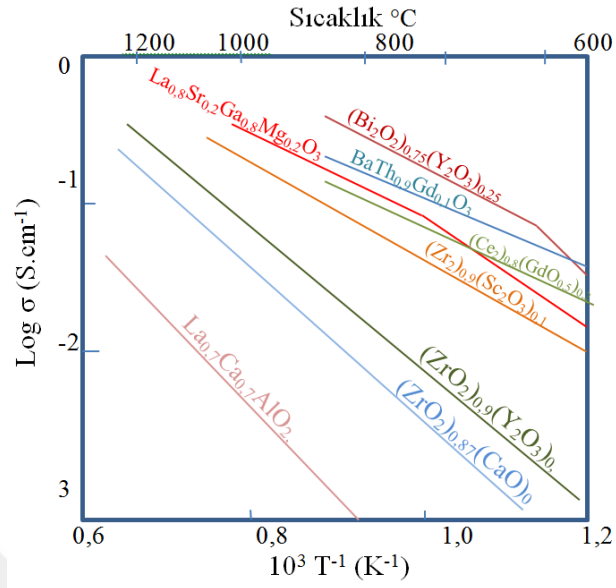
Elektrolit seçiminde hücrenin çalışma sıcaklığına göre değişen iyonik iletkenlik miktarları etkilidir. Orta sıcaklıklı katı elektrolit yapımında CeO_2 , Bi_2O_3 , LaGaO_3 malzemeleri üzerinde çalışılmaktadır (Özkuzugüdenli, 2014). Yüksek ve düşük sıcaklıklı piller içinde sıcaklıklarına özgü değişen iyonik iletkenlikleriyle alakalı katı elektrolit malzemeleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

MEG ana elemanı olan elektrolitler üzerinde; verimlilik, iletkenlik ve kararlılık düzeyleri ile bunların uzun süre devamlılıkları üzerinde çalışmalar yapılmış ve halen de yapılmaktadır. Yakıt hücrelerinde yaygın olarak kullanılan elektrolit türleri sıvı, polimer ve seramiktir (Spiegel, 2007). Güncel literatür taramalarına bakıldığında, katı seramik elektrolitler üzerine yoğun araştırmalara rastlanmaktadır. Bu araştırmalarda oksijen kusurlarına sahip bileşikler katı seramik elektrolit olarak kullanılmıştır. Bu kristal yapılara örnek olarak ZrO_2 , CeO_2 ve Bi_2O_3 , Eu_2O_3 temelli florit yapılar, LaGaO_3 temelli perovskitler, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ve $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ türevleri verilebilir (Özlu, 2011; Özkuzugüdenli, 2014; Durmuş, 2015).

Literatüre bakıldığında en çok kullanılan katı elektrolit malzemesi olarak %8 mol Yttria (Y_2O_3) katkılı zirkonya (ZrO_2) dir (Spiegel, 2007; Dikwal, 2009; Mat, 2011; Yaraşan, 2014; Kavici, 2015; L.Liu vd., 2016; Schilm, 2017). Terimsel olarak YSZ olarak kodlanan Yttria Stabilize Zirkonya bileşeni Yttria, iletken olan kübik florit fazı kararlı hale getirip, oksijen boşlukları sayısını artırarak iyonik iletkenliğin artışı sağlar.

Literatüre bakıldığında bir diğer katı elektrolit malzemesi katkılı seryum elektrolitlerdir. Kıyaslama yapılacak olursa YSZ'lere göre daha yüksek iyonik iletkenliğe sahiptirler. Seryum katkılı elektrolitlerin en yaygın bilinen ve kullanılan türü $\text{Gd}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC)'dir (Garcia, 2013). Seryum katkılı elektrolitler Samaria sayesinde ara sıcaklıklarda çalışan hücrelerde yüksek iyonik iletkenliği nedeniyle aranan bileşik katı elektrolit türüdür.

Literatür taramasında göze çarpan diğer bir katı elektrolit malzemesi türleri düşük sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik özelliği gösterebilen Lantan Stronsiyum Galyum Magnezyum Oksit (LSGM) ile bizmut oksit esaslı malzemeler ve metal katkılı bizmut vanadyum oksitlerdir (Ekinci, 2011; Garcia, 2013; Yaraşan, 2014). Ln'nin nadir toprak metali olduğu $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ genel formülüne sahip malzemeler de potansiyel elektrolit olarak gösterilebilir. Kullanılan katı elektrolit malzemelerine göre değişen iyon iletkenliği Şekil 2.27'de gösterilmiştir (Singhal vd., 2003; Andersen vd., 2003; doipoms, 2017).



Şekil 2.27. Elektrolit türlerinin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi grafiği.

Katı oksit yakıt pillerinde kullanılan elektrolit türleri ve bunlara ait özelliklerle ilgili kısa bilgiler Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7. KOYP elektrolit türleri ve özellikleri.

	Türleri	Oluşum malzemeleri	Çalışma Sıcaklığı	İletkenlik	Avantajları	Dezavantajları
O ²⁻ iletkenler	Fluoritler	Stabilize(kararlı) ZrO ₂ (YSZ)	1000 °C. Altında iletkenlik düşüşleri olur.	Elektronik olarak yalıtkandır.	Kararlılık; düşük maliyet; kolay imalat	800 °C'nin altında düşük iletkenlik; Yüksek sıcaklıkta perovskit katot ile reaksiyon
		CeO ₂ (CGO) katkılı	650-700 °C	Elektronik iletkenlik görülür	500-800 °C'de yüksek iletkenlik Katot malzemeleri ile iyi kararlılık	Düşük O ₂ basıncında Ce ⁺⁴ 'ün Ce ⁺³ indirgenir.
		Stabilized (kararlı) Bi ₂ O ₃ (Bi _{0,8} Er _{0,2} O _{1,5})			700-800 °C'de YSZ'den daha yüksek bir iletkenlik derecesi	Kolay indirgeme; Yüksek reaktivite; Düşük mekanik mukavemet
	Perovskitler	LaGaO ₃ tabanlı (LSGM)	650-700 °C	Ni anot LSGM ile sinterlenmesi ile katot tarafına geçişlerden kısa devreler oluşması.	Düşük sıcaklıkta YSZ'den daha yüksek iletkenlik; perovskit katotlarla uyumluluk	Tek faz elde etmede zorluk; Galyum oksidin azaltılması ve buharlaşması: Yüksek fiyat; Ni anoduyla reaksiyon
	Brownmillerite*	Ba ₂ In ₂ O ₅			Orta sıcaklıkta yüksek iletkenlik	Nemli ortamda kararsızlık CO ₂ ile yüksek reaktivite; Kolay indirilebilirlik
	Apatit**	La ₁₀ Si ₆ O ₂₇			İlımlı sıcaklıklarda yüksek iletkenlik, yeni interstisyel iletim yolu; Bir dereceye kadar anizotropi	Son derece yüksek sentez sıcaklığı
	Diğer oksitler	La ₂ Mo ₂ O ₉ (LAMO _x)			YSZ, CGO ve LSGM gibi rekabetçi iletkenlik; Düşük sıcaklıkta sentez	Elektrotlarla yüksek kimyasal reaktivite; Yüksek termal genleşme katsayısı
H ⁺ iletkenler	Perovskitler	Serat katkılılar Cerates (Y Katkılı BaCeO ₃)			400-600°C'de yüksek proton iletkenliği	CO ₂ ve H ₂ O ile reaksiyon; 600 °C'nin üzerindeki proton iletkenliği azalması
		Zirkonat katkılılar (Y-katkılı BaZrO ₃)			İyi kimyasal stabilite; Yüksek hacim iletkenliği	Zayıf sinterlenebilirlik; Büyük tanecik sınırı direnci
	Çift Peroksitler	Ba ₂ Ca _{2/3} Nb _{4/3} O ₆ (BCN)			CO ₂ ve H ₂ O buharında iyi kimyasal stabilite; 600 °C'nin altındaki Dominant Proton İletkenliği	Zayıf sinterlenebilirlik; Düşük iletkenlik
	Apatitler	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂			İyi kararlılık; Anizotropik özellik	Düşük iletkenlik
	Diğer Oksitler	RE _(1-x) A _x MO ₄ (Ca-doped LaNbO ₄ , Ca-doped LaTaO ₄)			1000 °C'ye kadar baskın proton iletkenliği	Oldukça düşük iletkenlik

*Brownmillerite *(<https://www.mindat.org/min-790.html> , <http://webmineral.com/data/Brownmillerite.shtml#Wej7p1uOPDc>)

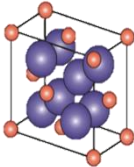
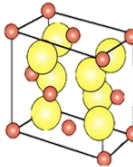
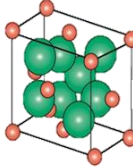
**Apatit **(Bir kısmı flor, klor ve diğer unsurlarla kalsiyum fosfattan oluşan, yaygın olarak ortaya çıkan soluk yeşil-mor mineral. Birincil Apatit grubu Flör apatit , Klor apatit ve Hidroksil apatiti içerir

Yakıt pilinin kullanılabilirliği ve yaygınlığının artırılması için üretim maliyetinin düşürülmesi gerekmektedir. Pahalı katalizörler ve pahalı bileşenler yakıt pilinin yaygın kullanımını engellemektedir. Katı elektrolit malzemesi olarak ZrO_2 ve CeO_2 tabanlı malzemelerin yüksek sıcaklıklarda iletkenlik göstermeleri, hücresel verimi düşürürken maliyeti artırmaktadır (Çakar, 2011; Özkuzugüdenli, 2014). Bunların yerine orta sıcaklıklarda bile yüksek iletkenlik gösteren BiO temelli malzemeler, metal katkıli $BiVO_4$ (bizmut vanadyum oksit) gibi malzemeler çalışmalarda kullanılmaya başlanmıştır. Bizmut oksit tabanlı katı elektrolit malzemelerinin kimyasal tepkime oranları yüksek iken mekanik dayanımı ve termal dengesizliği eksiklik olarak göze çarpmaktadır (Yaraşan, 2014). BiO_2 ; ZrO_2 ye göre %10-15 verimli iken termal kararlılığını korumada sorunludur (Çakar, 2011). Bu nedenle literatür taramalarında çalışmalarda ZrO_2 ve bizmut tabanlı malzemelerin ve özellikle $\delta-Bi_2O_3$ türü malzemenin ön plana çıktığı görülmektedir (Yılmaz vd., 2011; Özlü, 2011; Hincapie vd., 2012; Özkuzugüdenli, 2014; Yaraşan, 2014; Durmuş, 2015; Polat, 2017). Bi_2O_3 bileşiği, sahip olduğu yapısal özelliklerinden dolayı bilimsel, endüstriyel ve teknolojik alanlarda üzerinde sıkça çalışıldığı literatür araştırmalarında görülmektedir.

ZrO_2 tipi katı elektrolit ve kristallografik özellikleri

ZrO_2 sıcaklık derecelerine göre saf haliyle üç faza sahiptir. Bu fazlar, faz değerlikleri ve faz geçiş sıcaklıkları Çizelge 2.8’de verilmiştir (Volpato vd., 2000; Hannink vd., 2000; Taroco vd., 2011; Durmuş, 2015; Zhang vd., 2018). ZrO_2 nin fazlar arası geçişlerde gerçekleşen %3-5 oranında hacimsel genleşmeler; kırılma ve çatlamalara sebep olduğundan ZrO_2 ’nin mekaniksel yönden kullanışsız olduğu tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda (850-1000 °C) kararlı olan ZrO_2 kristal yapısı içerisine katılanan MgO , Y_2O_3 , CaO gibi oksitlerle ZrO_2 ’nin en kararlı fazı olan kübik kristal ZrO_2 fazı, oda sıcaklığında kararlı hale dönüştürülür. Kübik ZrO_2 fazında ısıtma veya soğutma ile faz geçişleri olmayıp termal kararlılığı güçlüdür.

Çizelge 2.8. Zirkonya’nın kristal yapı parametreleri ve faz geçişi sıcaklıkları.

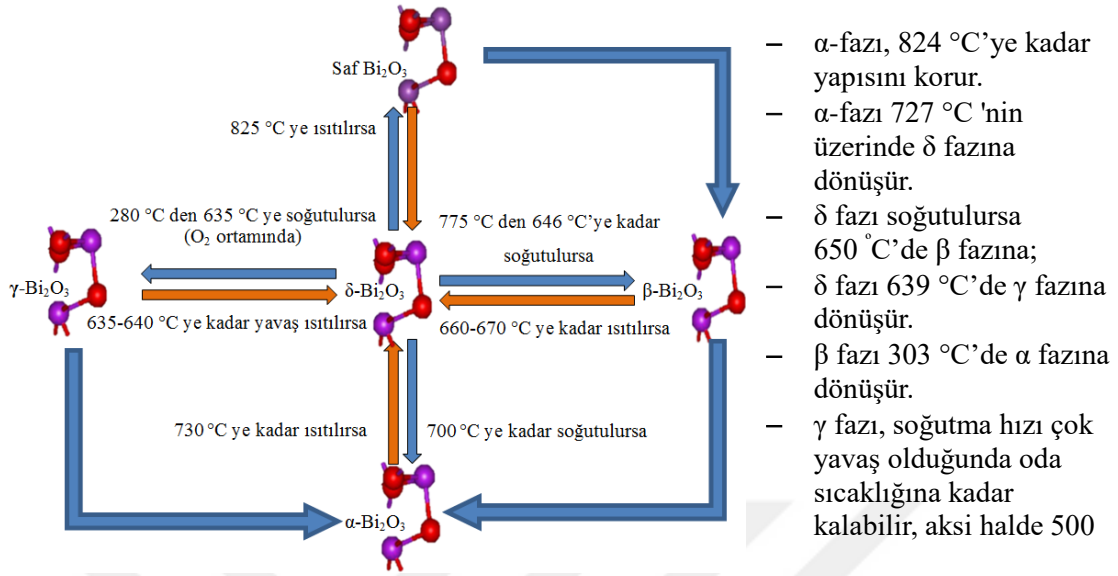
Monoklinik	Tetragonal	Kübik
		
$a = 5,156 \text{ \AA}$, $b = 5,119 \text{ \AA}$, $c = 5,304 \text{ \AA}$	$a = 5,094 \text{ \AA}$, $b = 5,177 \text{ \AA}$	$a = 5,124 \text{ \AA}$
$\beta = 98,9$		
$d = 5,830 \text{ g/cm}^3$	$d = 6,100 \text{ g/cm}^3$	$d = 6,090 \text{ g/cm}^3$
1170 °C altında	1170 °C ve 2370 °C arası	2370 °C nin üzerinde

Günümüzde de zirkonyum tabanlı oksitler halen KOYP uygulamaları için en iyi elektrolit olmaya devam etmektedirler. Özellikle yitriyum oksit katkılanmış zirkonyum oksit (YSZ) yüksek iyonik iletkenliği, düşük elektronik iletkenliği ve indirgeyici ve oksitleyici ortamda yüksek kararlılığı nedeniyle KOYP uygulamalarında en fazla kullanılan elektrolit malzemesidir. Skandiyum oksit katkılanmış zirkonyum oksit (ScSZ), YSZ'den daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalarına rağmen özellikle yüksek sıcaklıkta erken yaşlanma ve daha pahalı olması nedeniyle pratik kullanımı sınırlı kalmıştır (Lei vd., 2005; Dikwal, 2009; Jha vd., 2012; Çelik, 2013; Çiflik, 2015).

Bi₂O₃ tipi katı elektrolit ve kristalografik özellikleri

1753'te Claude Geoffroy tarafından bulunmuştur. Ağır metalik özelliklere sahip bu kristal pembemsi renge sahip olup, kırılğan yapılı beyaz metaldir. Bi⁺², Bi⁺³, Bi⁺⁴ ve Bi⁺⁵ izotopları ile 2., 3., 4. ve 5. dereceler olmak üzere dört farklı oksidasyona sahip olup en kararlı hali 3. derece oksidasyon halidir (Harwig, 1978; Bourja, 2011). Bizmut oksitler, kimyasal bir tepkimeye girme ve çıkma esnasındaki maddeler arasındaki kütle hesaplamalara (stokiyometriye) karşı güçlü bir eğilime sahiptir. Bu özelliği yapısındaki oksijen eksikliğinden kaynaklanmaktadır. Bizmut trioksit (Bi₂O₃) bileşiği kristal yapısı ve ideal elektrolit olmaya yatkınlığının yanı sıra düşük sıcaklıklarda çalışabilme yeterliliklerinden dolayı endüstri, teknoloji ve bilim alanlarında δ-Bi₂O₃ tabanlı elektrolitlerde giderek artan bir kullanım alanına sahip olmuştur.

Bi₂O₃ bileşikler; seramik refrakter, boya pigmentleri, foto voltaik hücreler, oksijen sensörleri ve oksijen pompalarının üretimi ile yakıt pili teknolojisinde, seramik katı yakıt elektrotları ve membranlarının yapımında, süper iletken kapasitör yapımında, optik alanları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Yakıt pili alanında Bi₂O₃ polimorflarının ZrO₂ tipi elektrolitlerin bilinen türlerine göre orta sıcaklıklarda daha yüksek iyonik iletkenlik gösterdiği bilinmektedir. Bizmut oksitin belirli sıcaklıklarda bir fazdan diğer bir faza geçiş özelliği vardır (Kaşıkçı, 2010). Bu geçişler ve geçiş sıcaklıkları Şekil 2.28'de şema olarak gösterilmiştir. Şemada aynı zamanda fazlar arası geçiş sıcaklık noktaları ve yapılması gerekenler de belirtilmiştir (Harwig, 1978; Meriç, 2010; Kavici, 2015).



Şekil 2.28. Bi_2O_3 'in faz geçiş pozisyonları.

Çizelge 2.9. Bi_2O_3 'in polimorflarının kristal yapı ve oksijen iyonikliği (Meriç, 2010; Özlü, 2011).

Bi_2O_3 Fazı	Kristal Hücre	O_2 İyonikliği	Kararlılığı	Oda sıcaklığında kararlı olma katkı maddesi (M_2O_x)
α-monoklinik	a=5,844 Å, b=8,157 Å, c=7,503 Å, β = 112,97° Uzay grubu P21/c	Düşük	Oda sıcaklığında kararlı	
β-tetragonal	a = 7,741 Å, c = 5,634 Å; uzay grubu P2 ₁ c 4	Düşük	Ara sıcaklıklarda kararlı ancak düşük sıcaklıklarda α fazına (monoklinik) dönüşür	
δ-kübik (fcc-yüzey merkezli kübik)	a= 5,66 Å, uzay grubu Fmm 3	Yüksek	Yüksek sıcaklıkta kararlı	
γ-kübik (bcc-iç merkezli kübik)	a = 10,2501 Å; uzay grubu I23	Düşük	Ara sıcaklıklarda kararlı ancak düşük sıcaklıklarda α fazına (Monoklinik) dönüşür	M=Zr, Y, Mo, Co, W, Sr, Ca, La, Se, V, Eu, Gd, Sm, Sb, Dy, Cr, Al, Ti, Ge, Si, Zn ve Pr
ε-ortorombik	a=4,956 Å, b=5,585 Å, c=12,730 Å; uzay grubu Pbnb	Düşük	240 °C özel sentezleme ve hidrotermal işlemlerle kararlı	
ω-triklinik	a=7,269 Å, b=8,639 Å, c=11,970 Å α =87,713°, β = 93,227°, γ = 86,653°; olası uzay grubu P 1 1	Düşük	800 °C de özel sentezleme ve hidrotermal işlemlerle kararlı	

Çizelge 2.9’da görüldüğü gibi Bi_2O_3 bileşiğinin altı fazı (kristal modifikasyonu bulunmaktadır. Şekil 2.29’da da görüleceği gibi modifikasyonlar arasındaki kararlı (stabil), yarı kararlı (metastabil) durumlara geçişleri; termal arıtma, katkılama, alaşımlama gibi yöntemlerle sağlanır (Yılmaz vd., 2011). Genelde kararlı durum kullanımına yönelim sağlanır. Düşük sıcaklıklarda saf Bi_2O_3 ’in α - Bi_2O_3 fazı kararlı iken yüksek sıcaklıklarda δ -fazı kararlı fazdır. β ve γ fazları ise yarı kararlı fazlardır.

Çizelge 2.9’da verilen M_2O_x şeklinde formüle edilen katkılama işlemi ile yarı kararlı δ , β ve γ fazlarını kararlı hale getirilebilir. M_2O_x formülünde M yerine V, Sb, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy gibi elementlerin belli oranlarda katılanmasıyla kristal yapıları florit yapıya benzetilerek kararlı hale getirilebilir. Katkılama; doping veya dop, dope gibi çeşitli isimlerle verilse de özünde iyon değişimi işlemidir (Çelik, 2013). Katkılama işleminde bileşiğe daha düşük valans katyonları ilave edilerek oksijen boşlukları oluşturulur ve oksijen iyonlarının hareketi, mobilitesi artırılır. Bu sayede oksijenin iyonik iletkenliği artarken elektriksel iletkenlikte artmaktadır (Malmros, 1970; Hincapie vd., 2012). Saf Bi_2O_3 ’e katılanan oksitli bileşikler sayesinde oda sıcaklığında kararsız fazları da (Örn. δ - Bi_2O_3 fazı) kararlı hale gelerek yakıt pilleri için kullanılabilir hale gelmektedir (Polat, 2017). Katkılama işlemlerinde, katılanan maddenin stokiometrik oranları, ısıtma süresi, ısı işlem sıcaklığı, soğuma hızı (yavaş soğutma veya soğutma) ve öğütme süresi vb. etkenler stabilizasyon için ana faktörlerdir (Malmros, 1970; Yılmaz vd., 2011; Özlü, 2011; Hincapie vd., 2012; Yaraşan, 2014). Katkılama işleminde belli ölçülerdeki oranlar aşıldığında, kusurlar artar ve zincirleme etkileşimler neticesinde iyonik iletkenlik azalır (Spiegel, 2007). Elektrolitteki elektriksel iletkenlik seviyesini;

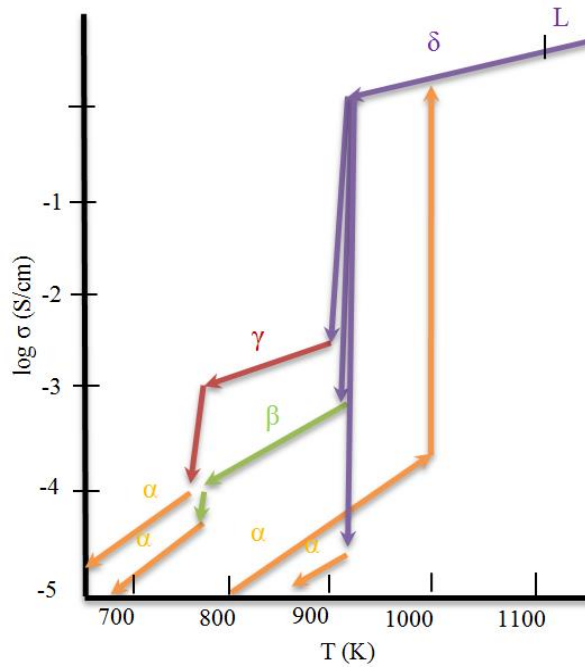
- Kristal yapısındaki O^{2-} anyon boşlukları,
- Tanecik boyutları,
- Örgü kusuru artış miktarı,
- Deşik miktarı
- O^{2-} kısmı basıncı

belirlerken anyon boşlukları miktarını ise katkı maddesinin türü ve mol biriminde katkılama miktarı belirler. İyonik iletkenlik genelde O^{2-} , N^{3-} , Cl^- , B^{2-} , H^+ gibi anyonlar veya katyonların örgü kusurundaki boşluklara sıçrama hareketleri ile oluşmaktadır (Yılmaz, 2008). Katkılama işleminin temel felsefesini genelleştirecek olursak; daha yüksek iyonik iletkenliğe ulaşmak ve bunu sağlayacak kararlı fazları çok olan elektrolit malzemesi elde etme amacıyla uygulanan

yöntemdir diyebiliriz. Fazlar arası geçişlerde termal histerisiz etkileri oluşur. Yarı kararlı fazlar genelde 500 °C nin altında iken α fazına dönüşür (Kavici, 2015).

Çizelge 2.9'da da görüleceği gibi α - Bi_2O_3 fazı, β - Bi_2O_3 , γ - Bi_2O_3 fazlarında iyonik iletkenlik zayıf iken, δ - Bi_2O_3 fazında kristallografik yapısındaki oksijen iyon boşluklarının çok olması ve örgü yapısının florit tipine benzemesi iyonik iletkenliğinin kuvvetli olmasını sağlar. Ayrıca, sıcaklık değişimleri de iyonik iletkenliğinin yüksek olmasının başlıca nedenlerindedir (Malmros, 1970; Akel, 2009; Bozoklu, 2010; Yılmaz vd., 2011; Özlü, 2011; Hincapie vd., 2012; Özkuzugüdenli, 2014; Yaraşan, 2014; Polat, 2017).

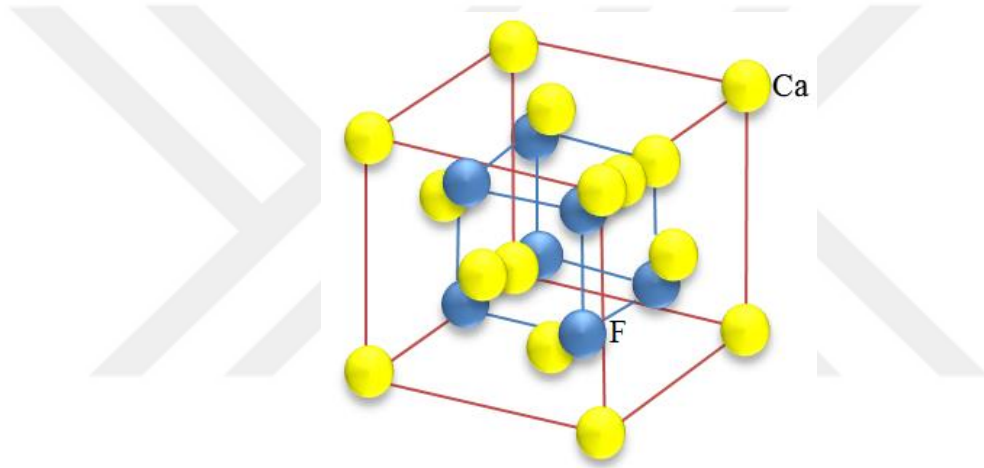
1972 yılında Takahashi ve arkadaşları tarafından Bi_2O_3 'ün farklı fazlarının elektriksel iletkenliklerinin ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra bu araştırmaları geliştiren ve günümüzde de kaynak olarak kullanılan Harwing ve Gerards'ın çalışması (1978 yılı) Şekil 2.29'da gösterilmiştir (Bourja, 2011).



Şekil 2.29. Bi_2O_3 'ün fazlarının sıcaklık-elektriksel iletkenlik değişim grafiği.

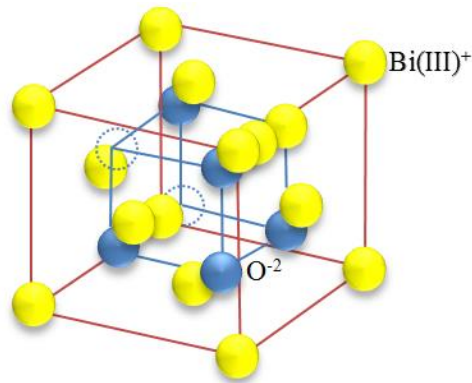
KOYP elektrolitlerinin iyonik iletkenliğini artırma yollarından biri de elektroliti oluşturan bileşiğin örgü yapılarını CaF_2 ile sembolize edilen flüorit yapıya benzetilmesidir. Florit yapılar, katı elektrolit yapısal incelenmesinde oksit elektrolit türünde üzerinde en çok çalışılan modellerdir. Literatür taramalarına bakıldığında florit yapı modelleri olarak Sillen, Gattow ve Wills modelleri genel kabul görmüş olarak görülmektedir. Günümüzde halen bu üç

modelden hangisinin kesin model olduğu tartışılmaktadır (Çakar, 2011; Özkuzugüdenli, 2014). Teriminolojide bilinen florit yapının Şekil 2.30'da görüldüğü gibi köşe ve yüzeyinde 4 adet Ca atomu yerleşirken, dörtgen prizma halindeki alt örgüsüne 8 adet F atomu yerleşmiştir. Bu modeli Bi_2O_3 'e uyarladığımızda köşe ve yüzeyde 4 adet Bi atomu, prizma alt örgüde ise 6 O atomu yerleştirilir. Bu durumda 2 örgü noktası boş kalır. Boşluk oluşmasından dolayı bu yapıya “bozuk florit yapı” denir. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fcc ve $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tetragonal yapı örgü yapısı açısından florit (CaF_2) yapının bozuk florit biçimi ile aynı olup ikisinin de kristal düzenleri aynıdır. Boş oksijen atomu noktaları olması her ne kadar düzensizliğe neden olsa da iyonik iletkenliğin artmasını sağlar (Özlu, 2011).



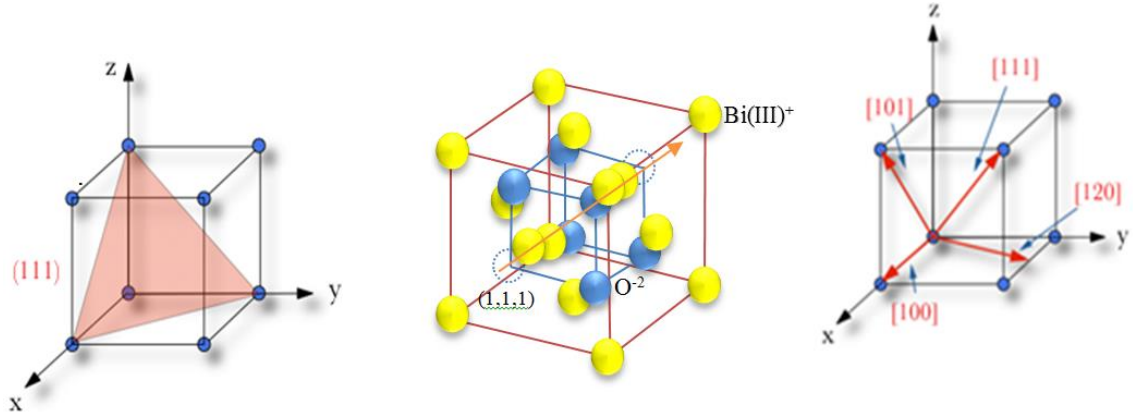
Şekil 2.30. Florit yapısı (CaF_2).

Bozuk florit yapı örneklerinden Şekil 2.31'deki Gattow Modeli'nde; alt örgüde 8c olarak adlandırılan tetrahedral örgü noktalarına rastgele 6 oksijen iyonu yerleşmiş olup 2 nokta boş kalmıştır.



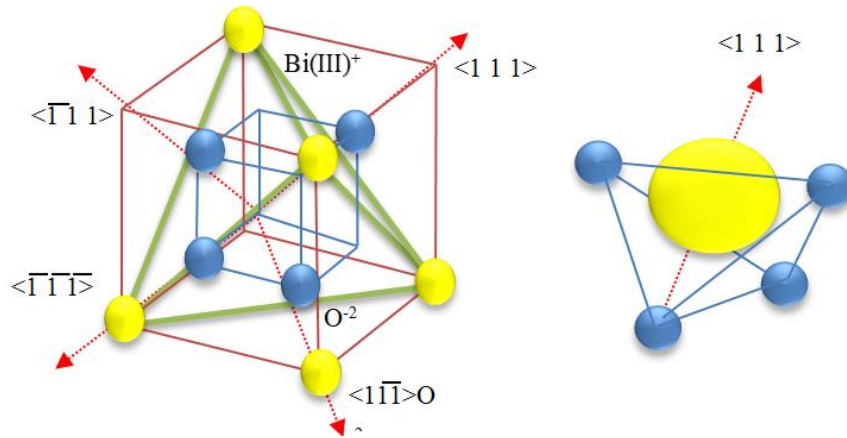
Şekil 2.31. Gattow Modeli'ne göre bozuk BiO florit yapısı.

Bozuk florit yapı modellerinden Sillen Modeli'nde, alt örgüdeki O^{2-} iyonları rasgele yerleşmeyip Şekil 2.32'de görüldüğü gibi sabit (1,1,1) doğrultusundadır. Yüksek sıcaklıklarda yapı düzensiz hale gelir. Bu durumda O^{2-} iyonları örgüde sabit kalamadığı halde iyonik iletkenliğin artmasını Sillen modeli açıklayamamaktadır.



Şekil 2.32. Sillen Modeli'ne göre bozuk BiO florit yapısı.

Şekil 2.33'te verilen Willis Modeli'nde ise oksijen iyonları kristal yapı içersine 32f şeklindeki bozuk florit yapı pozisyonu ile yerleşmiştir.



Şekil 2.33. Willis Modeli'ne göre oksijen iyonlarının 32f pozisyonunda yerleşmesi.

Gattow, Sillen ve Willis modelleri olarak açıkladığımız üç modelde de ortak nokta bozuk florit yapı üzerinde çalışılmasıdır. Bu üç modeli birbirinden ayıran ana özellik ise oksijen iyonunun boşluklara yerleştirilmesi ve iletkenlik farklılıklarıdır (Özlu, 2011; Yılmaz vd., 2011; Özkuzugüdenli, 2014; Yaraşan, 2014; Kavici, 2015).

Eu₂O₃ ve Dy₂O₃ katkılı Bi₂O₃ tipi katı elektrolit ve kristallografik özellikleri

Eu; periyodik tabloda 63 atom numarası ile yer alarak 151,964 g/mol atom kütesine sahip bir elementtir. Havada ve suda çok rahat okside olabilen, orta sertlikte, gümüş renkli bir periyodik tablonun F bloğundaki Lantanit metal türüdür. Oksitli bileşikleri elektriği iletmezler. Bu özelliği sayesinde perovskit yapılı oksitleri, katı oksit yakıt hücrelerinin katotlarında ve oksijen jenarasyon sistemlerinde elektronik iletken olarak kullanılmaktadır. Güçlü indirgenme reaksiyonlarına girerler.

Dy; periyodik tabloda 66 atom numarası ile yer alarak 162,5 gr atom ağırlığına sahiptir. Oda sıcaklığında hava içinde kararlı olarak hareket edebilen lantanit grubu element, paramanyetik metal gibi davranır. Metallerle alaşım halinde son derece reaktif olup yüksek sıcaklıklara dayanıklı metal alaşımlarda kullanılabilir. Fiziksel olarak katı olan Dy; simli beyaz renkte, hafif zehirlidir. Anti korozyon, iyonizasyon ve çözünürlük özelliği vardır. Kristal yapı olarak paketli altıgen yapıya (HCP) sahiptir.

Çizelge 2.9'da verilen yarı kararlı δ , β ve γ -BiO fazlarını kararlı hale getirme çalışmalarında, M_2O_x formülündeki M yerine Eu, Dy elementleri katılanması ya da iyon değiştirilmesi işlemi ile oluşturulan elektrolit tipleridir. Bi₂O₃'ün kristal yapısındaki oksijen kusurlarından faydalanılarak Eu veya Dy katılması ile kararlı hale gelen δ , β ve γ BiO fazlarında da oksijen iyon iletkenliği sağlanmış olur. Bi₂O₃'teki oksijen boşluklarının artırılması ile oksit iyon iletimi (iyonik iletkenlik) artarken elektrolitin kararlılığı gelişir, sinterleme sıcaklığı düşer. Diğer bir deyişle katılama ile yakıt pili çalışma sıcaklığı düşürülmüş olur (Kuang, 2008; Özlü vd., 2010; Li vd., 2014).

Katkılama işlemleri ile;

- Oda sıcaklıklarında kararsız davranış sergileyen β -Bi₂O₃ fazı; oda sıcaklığında da O²⁻ iyonu iletkenliği göstermeye başlar.
- δ -Bi₂O₃ fazı karışık iletkenlik dediğimiz hem iyonik iletkenlik (O²⁻ iyonu) hem de elektronik iletkenlik gösterir.
- γ -Bi₂O₃ fazı ise katılama ile yüksek O²⁻ iyonu iletkenliği gösterir.

Görüleceği gibi katılama ya da terimsel ifade ile dope etkisini, oksijen iyonik iletkenliğinin ölçüm sonuçlarına göre karakterize ederiz (Yılmaz, 2008).

Ayrıca kimyasal tepkimelerin gerçekleşebilmesi için mutlaka tetikleme enerjisi veya ilk enerji diyebileceğimiz aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır. Aktivasyon enerjisini kısaca,

tepkimeye giremeyen maddelerin iç enerjilerini yükselterek tepkimeye girmelerini sağlayan enerji olarak tanımlayabiliriz. Aktivasyon enerjisi olmadıkça termodinamik olarak bir tepkime gerçekleşmez. Kimyasal tepkimede bu enerji tepkimeye giren taneciklerin çarpışmaları ile oluşan kinetik enerjiden doğal olarak sağlanır. Her zaman pozitif değerde olsa da katalizörle düşürülebilir. Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü ve küçüklüğü reaksiyon hızının sıcaklığa bağlı artış ve düşüşü ile belirlenir. Aktivasyon enerjisi gereksinimi teorisi bilim dünyasına Arrhenius tarafından ulaştırılmıştır. Arrhenius teorisine göre, hız sabiti ile sıcaklık arasındaki bağıntı belirleyen arrhenius denklemi (Eşitlik 2.33);

$$k=k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2.33)$$

şeklindedir. Her iki tarafın logaritması alındığında (Eşitlik 2.34),

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT \quad (2.34)$$

denklemini elde edilir. Denklemi düzenlenleyerek (Eşitlik 2.35),

$$\ln k = \ln k_0 - \left[\frac{E_a}{R} \right] \cdot \frac{1}{T} \rightarrow \ln k = - \left[\frac{E_a}{R} \right] \cdot \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (2.35)$$

ifadesine dönüştürdüğümüzde $y = -ax + b$ fonksiyonunu ifade eden matematiksel veri elde edilir. Eşitliklerdeki k ve k_0 değerleri yerine $k = \sigma_T$ ve $k_0 = \sigma_0$ elektriksel iletkenlik değerleri konularak R direncini de k (Boltzman) sabiti ile düzenlediğimizde elektriksel iletkenlik eğrisi olarak bilinen $\ln \sigma_T - 10^3/T$ grafiği çizilir. Elde edilen $\ln \sigma_T - 10^3/T$ grafiğinin eğim hesabı ile numunelerimizin E_a değerleri hesaplanır. Diğer bir ifade ile eğimden “Arrhenius Eğrileri” elde edilir. Eşitlik 2.33’teki E_a , aktifleşme enerjisini (J/mol); R , ideal gaz sabiti olan 8,31 (J/Kmol)’i; T , sıcaklığı (Kelvin); k , reaksiyon hız sabitini ifade eder.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad (2.36)$$

Katkılama ile oluşturulan ikili, üçlü bileşik malzemelerinde en çok kullanılan element lantanitlerdir. Lantanitler, atom numarası 57 olan Lantan ile başlar ve atom numarası 71 olan Lutecyum ile biten toprak esashı nadir elementlerdir (Taşcı, 2007; Ünver, 2014; Yıldız, 2016). Nadir toprak elementleri (NTE) adları gibi nadir olmayıp aksine bakır, çinko ve kurşundan daha fazla olarak yer kabuğunun kayaç küre (Litosfer) tabakasında bulunmaktadır (Şen vd., 2012). Türkiye’de ise Eskişehir İli’nin Sivrihisar İlçesi’ne bağlı Kızılcaören, Karkın ve Okçu köyleri civarında bulunmaktadır (Kaplan, 1977; Taşcı, 2007; Şen vd., 2012).

Lantanitler; ağır ve hafif NTE olarak teknolojik alanda kullanılmaktadır. Seryum grubu lantanitler “Hafif NTE”, İtiryum grubu lantanitler ise “Ağır NTE” olarak adlandırılırlar. Bu gruplara ait bilgi Çizelge 2.13’te gösterilmiştir (nte-ree., 2012; Yıldız, 2016).

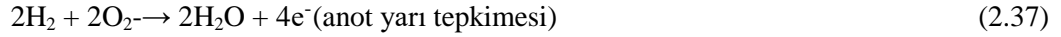
Çizelge 2.10. Lantanit grupları ve genel özellikleri.

Grubu	Sembol	Atom No’su	Yoğunluk g/cm ³	TErgime °C	Kullanım alanları
Seryum Grubu, (Hafif NTE)					
Skandiyum	Sc	21	3,0	1541	Havacılık bileşenlerinde, Mercury-buhar lambaları
Lantanyum	La	57	6,1	918	Kamera lensleri, pil elektrotları
Seryum	Ce	58	6,8	789	Petrol rafineleri 61und akışkan katalitik çatlama katalizörü
Praseodimiyum	Pr	59	6,8	931	Mıknatıslar, lazerler, karbon ark aydınlatma
Neodimiyum	Nd	60	7,1	1021	Mıknatıslar, lazerler, seramik kapasitörler
Prometiyum	Pm	61	7,3	1042	Nükleer piller
Samariyum	Sm	62	7,5	1074	Mıknatıslar, lazerler, nötron yakalama, maserler
Europiyum	Eu	63	5,3	822	Fosfor, lazerler, NMR rahatlama üniteleri
Gadoliniyum	Gd	64	7,9	1313	Bilgisayar hafızaları, mıknatıslar, lazerler
İtiryum(Yttrium) Grubu (Ağır NTE)					
Terbiyum	Tb	65	8,2	1356	Fosfor, lazerler, floresan lambalar
Disprosiyum	Dy	66	8,5	1412	Mıknatıslar, lazerler
Holmiyum	Ho	67	8,8	1474	Lazerler
Erbiyum	Er	68	9,1	1529	Lazerler, vanadyum çelik
Tulyum	Tm	69	9,3	1545	Portatif X-ray makineleri
İterbiyum	Yb	70	6,9	819	Kızılötesi lazer, kimyasal indirgenler
Lutetiyum	Lu	71	9,8	1663	PET tarama dedektorleri, yüksek kırılma endeksli camlar
İtiryum	Y	39	6,9	1522	Lazerler, mikrodalga filtreleri

Anot elektrotu ve anot aktif tabakası

KOYP hücresinin ana elemanlarından olan anot; giren yakıtı karşılayan bölümdür (Hoogers, 2002; Özlü, 2011; Taroco vd., 2011; Çelik, 2013; Çiflik, 2015). Katot elektrota nasıl hava elektrotu deniliyorsa anot elektrota da “yakıt elektrotu” denilebilir. Bu özelliği ile elektrolitten geçen, yakıt piline uygun her çeşit yakıtı oksitler (Akel, 2009). Yakıt pili genel verimi ve anot verimi için öncelikli tercih edilen yakıt hidrojenidir (Hoogers, 2002; Özlü, 2011).

Yakıt pili çalışma sisteminde katot elektrotunda indirgenen oksijen iyonları, katot elektrotundan ve katı elektrolitten geçerek katı elektrolit-anot birleşim yüzeyine doğru ilerleyip anot elektrotu üzerindeki hidrojen gazı ile birleşir. Hidrojen yakıtı kullanımı sonucunda oluşan bu yanma reaksiyonu ya da anot yarı tepkimesi neticesinde, Eşitlik 2.37’de belirtilen su molekülleri oluşur (Çakar, 2011; Çiflik, 2015).



İdeal bir anot elektrotunun aşağıdaki özelliklere de sahip olması tercih edilmektedir (Hoogers, 2002; Aslanbay, 2010; Taroco vd., 2011; Çakar, 2011; Özlü, 2011; Çelik, 2013; Canavar, 2013; Aksan, 2013; Yaraşan, 2014; Durmuş, 2015; Çiflik, 2015; vd.):

- Yakıt ya da yan ürünlerin geçişini kolaylaştırmak, reaksiyonların oluşumuna ortam sağlamak amacıyla %20- %40 arası porözlü (gözenekli) yapıya sahip olmalıdır.
- Tanecik boyutları küçük; tabaka kalınlığı ince olmalıdır.
- Elektronik (baskın) ve iyonik iletkenlik derecesi 0,1 S/cm den daha yüksek olmalıdır.
- Tabakanın, katot ve katı elektrolit tabakasına yakın termal genişleme katsayısına sahip olmalıdır.
- Mekanik (hareketlilik) açıdan oluşabilecek etki ve etkenlere karşı sağlam ve dayanıklı olmalıdır. Çünkü anotun her ne kadar hücre içerisinde anot yarı tepkimesini gerçekleştirme görevi olsa da aynı zamanda hücrenin mekanik destek parçası olduğu unutulmamalıdır.
- Termal özellikler açısından kararlı ve uyumlu olmalıdır. Hücre çalışma sıcaklığında indirgeyici bir atmosfer altında (hidrojen gazı atmosferi); katot, interkonnektör, elektrolit ve diğer tüm hücre bileşenleri TEC katsayıları yakın ve uyumlu olmalıdır.
- Herhangi bir tepkime, reaksiyon gibi durumlara bağlı bozucu etki yapmayacak şekilde kararlı olmalıdır.
- Üretim maliyeti düşük olmalıdır. Bunun için genelde nikel katalizör kullanılır.
- Anot tabakasının yüzeyi düzgün ve üretilen içerik maddesi homojen dağılmış olmalıdır. Aynı zamanda bu durumlara bağlı olarak elektrolitle kuvvetli temas sağlayarak iyi bir kontak sağlamalıdır.
- Aktif çalışma süresinin olabildiğince yüksek olması gereklidir. Kısa süre sonra çalışma verimini yitirmemelidir.
- Katı elektrolitle düzgün, homojen ve sağlam temas/kontak yüzeyi oluşturabilmelidir.
- Deneysel üretim basamak sayısının az sayıda olması
- Karbonlaşma ve kükürt dayanıklılığı, gibi özellikler olarak bilinmektedir.

Literatür taramalarında anot malzemesi olarak, C_{allotrop} (grafit), Pt, Au, Fe, Co, Ni ve nikel alüminyum alaşımlar ($NiAl$, Ni_3Al , $NiAl_3$) üzerinde çalışmalar yapıldığı görülmektedir (Bakal, 2009). Anot üretimini esnasında katot ya da elektrolitin türü, hücrenin anot aktif ya da katot aktif olmasına ve çalışma sıcaklığına dikkat edilmelidir. Bu değerlere bağlı olarak terminolojide “sermet sistemleri” diye adlandırılan Ni, Co, Fe, Ag gibi toz metal maddelerin, istenilen türe göre katı elektrolitle karıştırılmasıyla anot aktif elektrotları oluşturulur. Literatürde katkılı elektrotlar da denilen anot aktif elektrotların, hücre performansını artırdığı yönünde birçok çalışma sonucu bulunmaktadır (Fettah, 2010; Özlü, 2011; Aksan, 2013; Yiğit, 2014). Katkısız anot elektrotu olarak ise yüksek saflık derecelerindeki NiO, Ag, Pt, Fe, Ni, Co gibi metaller kullanılır (Aksan, 2013; Çakar, 2011). Pt ve Pd gibi soy ve Co elementi anot elektrot için çok uygun görülse de maliyet oranlarının yüksekliği nedeniyle seri üretimi ve kullanımı sınırlıdır (Mahato vd., 2015).

Literatürdeki deneysel çalışmalara bakıldığında anot olarak Fe metali kullanımında, katalitik reaksiyon hızındaki düşüş gözle görülebilir oranlara ulaştığı kaydedilmiştir (Canavar, 2013). Anot olarak kullanımı yaygınlaşan NiO (Ni) ve Al_2O_3 gibi nikel ve nikel alaşımlarının; pahalı olan Pt elementinden ve saf nikelden daha verimli olduğu araştırma ve deneyler sonucunda bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda $M_xNi_{(1-x)}O_y$ şeklinde formüle edilen nikel oksitlerin yakıt pili çalışma sıcaklıklarına göre düşük olarak tanımladığımız 200 °C’lerde bile yüksek iyonik iletkenlik göstermektedir. Burada M yerine Li, Na, K konulabilmektedir (Canavar, 2013).

İdeal anoda ulaşma çabalarında denenen birçok madde, fiziksel veya kimyasal kararsızlıkları nedeniyle varılmak istenen hedeften uzaklaşmıştır. İdeal anot malzemesi arayışı içerisinde tanecik boyutları, kompozit içinde dağılımları ve morfolojik özellikleri ile kompozit malzemeler ön plana çıkmaya başlamıştır. Kompozit yapılar genel olarak metal ve metal oksitlerden oluşmakta olup; metalik yapı oksitlenmeyi ve elektriksel iletkenliği sağlarken oksit yapı ise gözenekli anot yapısında omurga görevi ile oksit iyonlarının elektrolite geçişini üstlenir (Çelik, 2013).

İdeal anot arayışı ile ilgili yapılan birçok kaynak, tez, makale, poster, yayım bulunmaktadır. Çizelge 2.11’de farklı bilim adamlarınca yakıt pillerinin bileşenleri ve bileşen değerleri verilmiştir (Okur, 2012; Mahato vd., 2015; Taroco vd., 2011). Çizelge 2.12’de ise birinci bölüm boyunca ağırlık vererek anlatmaya çalıştığımız, KOYP yakıt pillerinde kullanılan bileşikler ve alternatifleri şematik olarak özetlenmiştir (Akel, 2009; Mahato vd., 2015).

Çizelge 2.11. Yakıt pili bileşenleri ile ilgili çalışmalar.

Referans kaynağı	Anot	Katot	Elektrolit (kalınlık)	Yakıt gazı (ağırlıkça %)	Maksimum güç yoğunluğu (mW.cm ⁻²)	Sıcaklık (°C)
Ding vd., 2008	NiO-YSZ (0,5 mm)	La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ /YSZ	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ 14,9 µm	H ₂ (%3 H ₂ O)	990	800
Murata vd., 2005	NiO-YSZ (destek hücresi)	La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-a}	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ (0,2 mm)	H ₂ (%3 H ₂ O)	500	700
Matsuda vd., 2007	NiO-YSZ (destek hücresi)	La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} (30 µm),	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ (4 µm) + SDC (1 µm)	H ₂ (%3 H ₂ O)	600	700
Fan vd.,2009	NiO-YSZ 0,8 mm	La _{0,54} Sr _{0,44} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} 6 µm	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ 8 µm	H ₂	855	700
Chen vd., 2010	NiO-YSZ (destek hücresi)	La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} /Y ₂ O ₃ /YSZ ₂	YSZ yoğun + YSZ gözenekli (9 µm)	H ₂	473	750
J. Liu vd., 2002	NiO-YSZ (0,5 mm)	La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} /Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95}	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ 25 µm	H ₂ (%3 H ₂ O)	930	800
Tietz vd., 2006	NiO-YSZ 1,5 mm	La _{0,58} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} 45 µm	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ Ce _{0,8} Gd _{0,2} O ₂ -δinterlayer	H ₂ (%3 H ₂ O)	1230	800
Savaniu vd., 2010	La _{0,2} Sr _{0,7} TiO ₃	La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ 50-75 µm	H ₂ (%3 H ₂ O)	500	750
Yoo vd., 2010	La _{0,2} Sr _{0,8} TiO ₃ (~15 mm)	La _{0,6} Sc _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃ (~15 µm)	La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O ₃ (~ 600 µm-destek hücresi)	H ₂ (%3 H ₂ O)	300	800
Y.Liu vd., 2007	NiO/GDC: NiO-Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95}	La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} /Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} (2 mm-destek hücresi)	Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} (kalınlık: < 20 µm)	H ₂ (%3 H ₂ O)	35 (550 °C) ve 60 (600 °C)	550 ve 600
Hibino vd., 2003	NiO/Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} /RuO ₂ (1,0 mm)	Sm _{0,5} Sr _{0,5} CoO ₃	Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} (25-40 µm)	Metan/etan/propan	750 (metan), 716 (etan), 648 (propan)	600
Sin vd., 2005	La _{0,6} Sr _{0,4} Fe _{0,8} Co _{0,2} O ₃ /Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9}	La _{0,6} Sr _{0,4} Fe _{0,8} Co _{0,2} O ₃ (5 µm)	Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} (300 µm-destek hücre)	Metan	170	800

Çizelge 2.12. KOYP'ta kullanılan malzemeler ve alternatifleri (Akel, 2009; Mahato vd., 2015).

Elektrolit	Anot	Katot	Akım topraklar	Conta
Zirkonya Esaslı	Nikel Esaslı	Lantanyum Esaslı	Metal Esaslı	Cam, Cam-Seramik, Mika Esaslı
YSZ SSZ CsSZ	NiO/YSZ NiO/SSZ NiO/GDC NiO/SDC NiO/YDC	LSM LSF LSC LSCF LSMC LSMCr LCM LSCu LSFN LNF LSCN LBC LSAF LSCNCu LNO	Krom Alaşımları Paslanmaz Çelikler Demir Tabanlı Süper Alaşımlar Nikel Tabanlı Süper Alaşımlar	Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı malzemeler
Seryum Esaslı	Bakır Esaslı	Gadalyonyum Esaslı	Kaplamalar	
GDC SDC YDC CDC	CuO/CeO/YSZ CuO/YSZ Cu/YZT CuO/CeO/SDC	GSC GSM	LSM LCM LSFeCo LSCr LaCoO LaCoO	
Lantanyum Esaslı	Lantanyum Esaslı	Praseodyum Esaslı	Seramik Tabanlı	
LSGM LSGMC LSGMF LSGMFC	LaSrCrO LaSrCrMO LST LAC	PCM PSM PBC	Lantanyum Kromit	
Diğer Malzemeler	Diğer Malzemeler	Stronsiyum Esaslı		
BYC YSTh YSHs BiO Tabanlı Pyroklor Tabanlı Baryum ve Stronsiyum tabanlı Brownmillert	CeO/GDC TiO/YSZ Co Tabanlı PtTabanlı Ru/YSZ	BSCCu NSC SSC		

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan cihazlar

Bu bölümde, KOYP hücre bileşenlerinden katot elektrot ve katı elektrolitlerin sentezi, çoğaltılması ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar için kullanılan cihaz ve donanım hakkında bilgi verilmiştir.

Hassas terazi

Tez çalışması boyunca yapılan Bi_2O_3 , Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 karışımlarının kütle miktarları Şekil 3.1’de gösterilen Precisa XB 220A model hassas terazi ile ölçülmüştür.



Şekil 3.1. Precisa XB220A marka hassas terazi.

Precisa XB220A marka hassas terazide doğru ölçüm için terazinin tam yatay konumda olması gerekmektedir. Yatay olarak konulduğu yüzeydeki küçük yükseklik farklarını ve/veya düzensizlikleri telafi etmek için kalibrasyon ayarı yapılmaktadır. Ölçme işlemi öncesinde “sıfırlama” olarak adlandırılan bu işlemler manuel olarak olsa mutlaka yapılmalıdır (Grolimund, 2013). Ayrıca cihazın kalibrasyon sistemi (SCS) özelliği de isteğe bağlı olarak kullanılmak üzere cihazda bulunmaktadır. Terazinin tartma aralığı 220 g, okunabilirliği 0,1 mg ve doğrusalığı $\pm 0,2$ mg’dir. Cam fanus koruyucusu olması sayesinde terazinin dış etkenlerden, hava akımlarından etkilenmemesi ve hassas ölçüm yapılması sağlanmaktadır.

Agat öğütücü havan

Tez çalışması süresince bütün toz katı karışımların öğütülme işlemi morf silikanın bir formu olan, doğal agat taşından yapılmış Şekil 3.2’de görülen agat havanda manuel olarak yapıldı.



Şekil 3.2. Agat havan ve tokmağı.

Öğütme işlemi; Bi_2O_3 ile Eu_2O_3 ikili sistemden oluşacak KOYP bileşenimizin uygun tanecik boyutuna gelmesi yanı sıra homojenliğin sağlanması amacıyla yapıldı. Öğütme işlemlerinde karışım modellerinin birbirine karışmaması, homojenliğin (kontaminasyon) sağlanması amacıyla yapılan 10 dk’lık elle öğütme işlemlerinin her birinden sonra havanı temizleme amacıyla seyreltilmiş nitrik asit ile havan yıkandı. Yıkanan bu havan daha sonra şebeke suyu ile ardından saf su ile temizlenerek etüv cihazında kurutularak diğer karışımın öğütülmesine geçildi. Bu işlem her karışım için ayrı ayrı tekrar edildi.

Alümina krezeler

Agat havanda belirli süre öğütülen numune, katı hal reaksiyonuna girme işlemi, katot elektrot numunelerinin üretimi ve elektrolit numunelerinin üretimi amacıyla yüksek sıcaklıklara dayanıklı ($\sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$) olarak özel imal edilen alümina krezeler (Şekil 3.3) kullanıldı.



Şekil 3.3. Yüksek sıcaklığa dayanıklı özel üretilmiş alümina krezeler.

Dijital yüksek sıcaklık kül fırınları

Katı hal reaksiyonlarının gerçekleşmesi amacıyla toz hale getirilen homojen malzemelerin (katı elektrolit, katot elektrot) sentezlenmesi, tabakaların sinterlenmesi gibi tüm ısıl işlemler Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Simav Teknoloji Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Nabertherm HTC 08/16 marka (25-1000 °C sıcaklık kapasiteli) kül fırında yapıldı. Çalışma boyunca gerçekleştirilen her türlü ısıl işlem öncesinde fırının sıcaklık ölçümleme (kalibrasyon) ayarları yapıldı. Kalibrasyonlar sonucunda fırın set sıcaklıklarında, $\pm 1^\circ\text{C}$ sapma ile oldukları belirlenerek çalışma notlarına eklendi. Tez çalışması boyunca yapılan bütün ısıl işlemler atmosfer ortamında gerçekleştirildi. Şekil 3.4'te ısıl işlemlerin yapıldığı kül fırın görülmektedir.



Şekil 3.4. Nabertherm marka düşük sıcaklıklı (25-1000 °C) kül fırın.

Şekil 3.3'te görülen numune yerleştirilmiş krozeler 48 saatlik süre boyunca 800°C 'de ısıtma işlemi için kül fırına konuldu. Katı hal tepkimelerindeki difüzyon hızını, tepkime ısısı ve taneciklerin temas yüzeyi doğrudan etkilemektedir. Dolayısıyla kül fırından çıkan karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldıktan sonra yeniden agat öğütücüde öğütülerek, ölçüm işlemi için steril saklama kablarına konulup ölçüme hazır hale getirildi.

Ölçümler kararlı fazları elde etmek için ve etkenlerin (sıcaklık, zaman, katkı miktarı) etkilerini görmek için tekrarlandı. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ ikili sistem oluşturulduktan sonra yeniden $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ üçlü sistem elektrolit oluşturuldu. Katkı mol oranları, süre ve sıcaklık miktarları Çizelge 3.6'da ve Çizelge 3.7'de gösterilmiştir.

X-Işınları difraktometresi (XRD)

Her kristal yapının tanecik boyutları, örgü kusurları, kristal yönelimleri, malzeme yapıları, moleküler yapıları gibi özellikleri kendine özgü farklılık gösterir. Bu farklılıkları her insanın parmak izinin farklı olması ile örnekleyerek somutlaştırılabilir. Farklılıkları bulma, yorumlama işlemlerinde X-ışını kırınımı yoluyla elde edilen desenlerden faydalanılmaktadır. Bu desenleri ölçme işleminde ise X-ışınları Difraktometresi (XRD: X-ray diffractometer) adlı XRD cihazı kullanılır (Şekil 3.5).

XRD analizi, herhangi bir kristalin faz ya da kimlik analizidir. Bu analiz yönteminin hızlı olması, performans kolaylığı sağlaması, çok az miktar malzeme gerektirmesi, uygulandığı malzemede tahribata yol açmaması gibi avantajları vardır. Sıvı süspansiyonlar ve çoklu mineralik katı karışımlarda, element ya da bileşiğin bağıl miktarını (kantatif) belirlemede sık kullanılan bir yöntem olduğu için tez çalışması kapsamında katı elektrolit ve katot elektrot materyallerinin analizinde kullanıldı (Zhang vd., 2018).

Bilinmeyen katıların belirlenmesi işlemi; jeoloji, çevre, malzeme, mühendislik, biyoloji gibi bilim alanlarında kritik önem taşımaktadır. XRD analizi (Arslan, 2010; Dutrow, 2014);

- Kristalin malzemelerin karakterizasyonu belirler.
- Birim hücre boyutlarını belirler.
- Rietveld arıtımını kullanarak kristal yapıları belirler.
- İnce film örneklerini karakterize etmekte, film ve alt tabaka arasındaki kafes uyumsuzluğunun belirlenmesi ve gerilme ve gerinim çıkarımı salınım eğrisi ölçümleri ile filmin kalitesini belirlemede ve birçok alanda kullanılmaktadır.

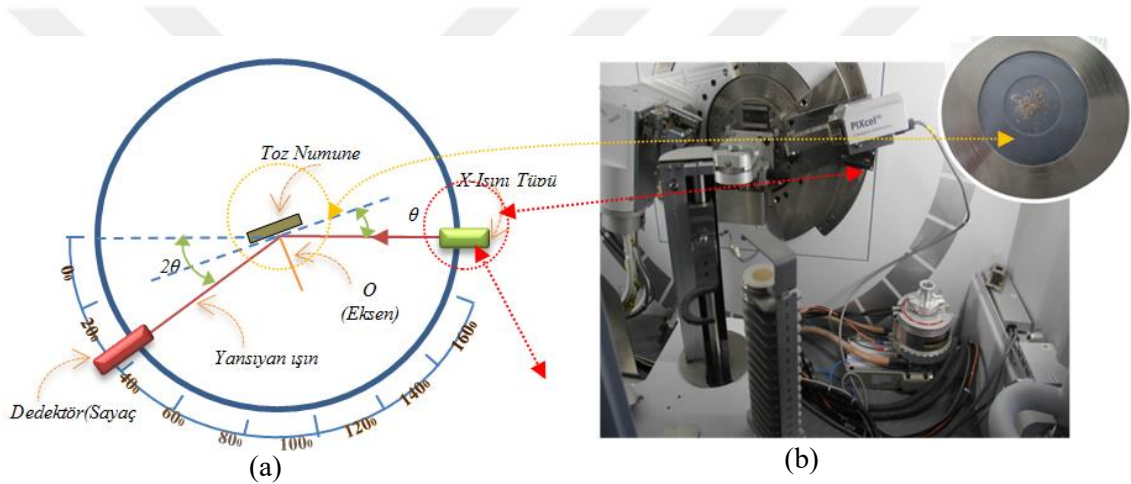
1912 yılında Max von Laue, tarafından kristal içersinde atomlar düzenli konumlara dizildiğinde aralarındaki uzaklık 0,1 nm miktarında ise bu kristal x-ışınları için 3 boyutlu kırınım ağı olarak kullanılabilir yaklaşımla keşfedilen bu analiz yöntemi günümüzde gelişerek ve faydası artarak kullanılmaktadır (Diken, 2013; Dutrow, 2014). Toz difraktometrisi ifadesindeki “toz” kelimesi incelenecek numunenin tekli kristal hale gelmişçesine ince, homojen karıştırılmış ve çok iyi öğütülmüş halde kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

X-ışını kırınımı tek dalga boyuna sahip (monokromatik) X ışınları ile kristal arasındaki etkileşime dayanır. Şekil 3.5’de kesitsel olarak örneklenen X ışını katot ışın tüpü tarafından üretilerek monokromatik radyasyon oluşturmak üzere filtrelendir, konsantre hale getirilir ve numuneye yöneltilir (Şat, 2010; Dutrow, 2014). Yöneltilen bu ışınlar numune üzerinde kırılır ve yansıtılarak saçılır. Katot ışın tüpü içersinde flaman ısıtılarak elektron üretilir. Üretilen

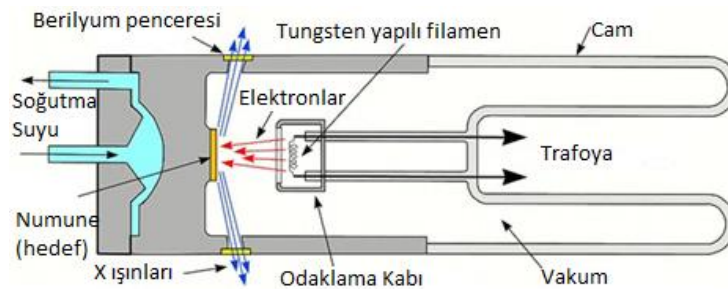
elektronlar voltajla beslenerek hedefe doğru hızlandırılır. Hedefte bulunan numune bu hızlandırılmış elektronların etkisi altında kalır. Numune yüzeyinin altındaki atom düzlemine ulaşan elektronlar, bu düzlemden belli bir açı ile yansıyarak kristale özgü, karakteristik X-ışını spektrumu oluşur (Hasançebi, 2006; Tezcan, 2008, Şat, 2010). X-ışını kırınım desenine bakıldığında;

- Bir katıdaki düzlemler arası mesafeyi (atomları oluşturduğu sıralar),
- Tek kristalin ya da taneciğin yönelimi,
- Bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısını, tanecik boyutunu, stresi ve şekli

hakkında bilgiler elde edebilir.



Şekil 3.5. XRD cihazı şematik görünümü: a) X-ray Difraktometre şeması (Poppe vd., 2001), b) KDPÜ İLTEM XRD Cihazı (Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, 2018).



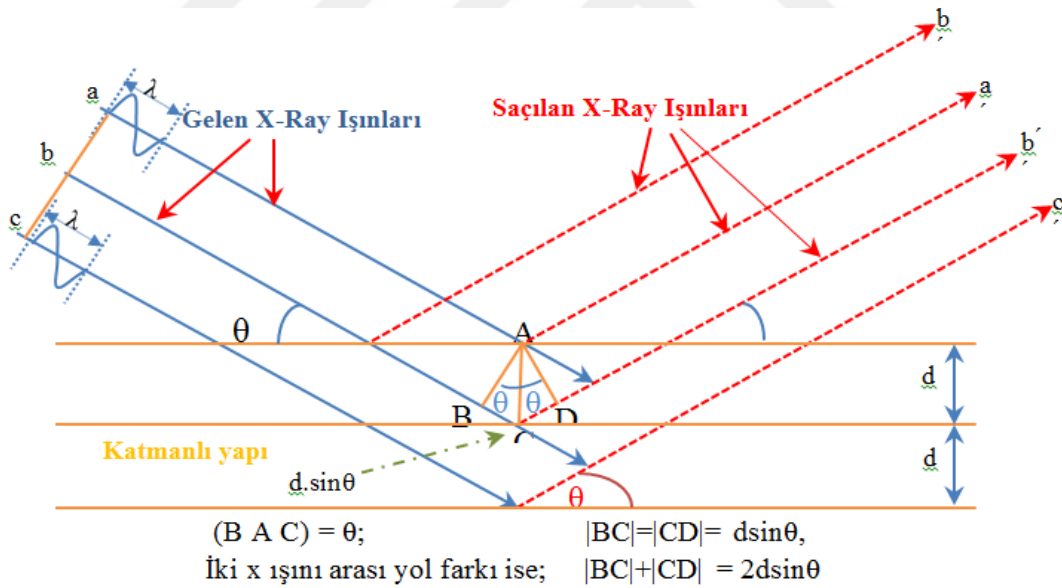
Şekil 3.6. X-ışını tüpünün şematik kesit alanı (Poppe vd., 2001).

Hızlandırılarak salınan elektronların her biri X-ışını kaynağı gibi davranıp, X-ışını fotonları olarak dağılırlar. Dağılan bu fotonlar toplanarak ölçülebilir bir X-ışını şiddeti oluştururlar. XRD cihazındaki toz yüzey alanı rastgele saçılmalara neden olmaktadır. Spesifik dalga boyları incelenecek numunenin Cu, Fe, Mo, Cr karakteristikleridir (Dutrow, 2014). Tek

kristal kırınımlarda en çok kullanılan bakır materyalidir. Ölçüm ve değerlerin işlenmesi için düz yüzeylerde, Bragg-Brentano odak ışın geometrisi kullanılırken, pürüzlü yüzeyler ve kristal özellikleri zayıf numunelerde ise paralel ışın geometrisi kullanılır. Bragg koşulları sağlandığında saçılan X-ışınları yapıcı bir girişim yaparak birbirlerini güçlendirirler (Poppe vd., 2001; Hasançebi, 2006; Dutrow, 2014).

Bragg koşulları; İngiliz asıllı fizikçi baba W. H. Bragg ve oğlu W. L. Bragg tarafından oluşturulmuştur. X-ışınları kırınımını bir denkleme dönüştüren baba oğulun bu çalışması; bragg kırınımı, bragg yansıması, bragg saçılması şeklinde değişik isimlerle literatürde anılmaktadır.

Bragg koşulları ($n\lambda \leq 2d$) olarak adlandırılan ortam, kristalin yüzeyini düzenli aralıklarla sıralı, özdeş ve birbirine paralel düzlemler olarak varsaydığında; bu düzlemlerin üzerine belirli bir θ açısı ile X-ışınları gönderilmesidir (Şekil 3.7). Yansıyıp saçılan x ışınları aynı fazda ya da dalga boyunda ise kırınımlar birbirini pekiştirir (Hasançebi, 2006, Tezcan, 2008; Yünlü vd., 2013).



Şekil 3.7. Kırılma, yansıma ve pekiştirme ışınları (Poppe vd., 2001; Ekici, 2012; Yünlü vd., 2013).

Atomların dizilişine göre düzlemler arası mesafeyi d , x-ışını dalga boyunu λ alındığında; iki dalga boyu arası mesafe $2d\sin\theta$ olur. Ardışık iki düzlemde kırılan dalgaların birbirini pekiştirmesi ya da aynı fazda olması için λ dalga boyunun tam katları olmalıdır. Diğer bir deyişle b dalgası a dalgasından $2\sin\theta$ kadar fazla yol gider. Bu tanımlar doğrultusunda Bragg Yasası, Eşitlik 3.1 de verilmiştir.

$$2d (\sin\theta) = n\lambda \quad (3.1)$$

Bragg koşullarına

- λ : Karakteristik x-ışınlarının dalga boyu
- n : 1,2,3,... şeklinde tam sayı olup kırınım maksimumunun yani piklerin derecesini ifade eder. $n > 1$ ise çok zayıf anlamına gelir. Genelde $n=1$ olarak değerlendirilmeye alınır.
- θ : X-ışını giriş açısı (Bragg açısı)
- d : Kristalin kafes içi düzlem aralığı

Bragg koşullarına göre, kırınım oluşması için x-ışınlarının dalga boyu düzlemler arasındaki mesafe kadar olmalıdır. Çünkü Eşitlik 3.2'de de görüleceği üzere kırınım açısı $\sin \theta, 1$ 'den büyük olamaz.

$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin \theta < 1 \quad (3.2)$$

Bu nedenle Bragg koşulları $n\lambda < 2d$ olmasıyla sağlanır.

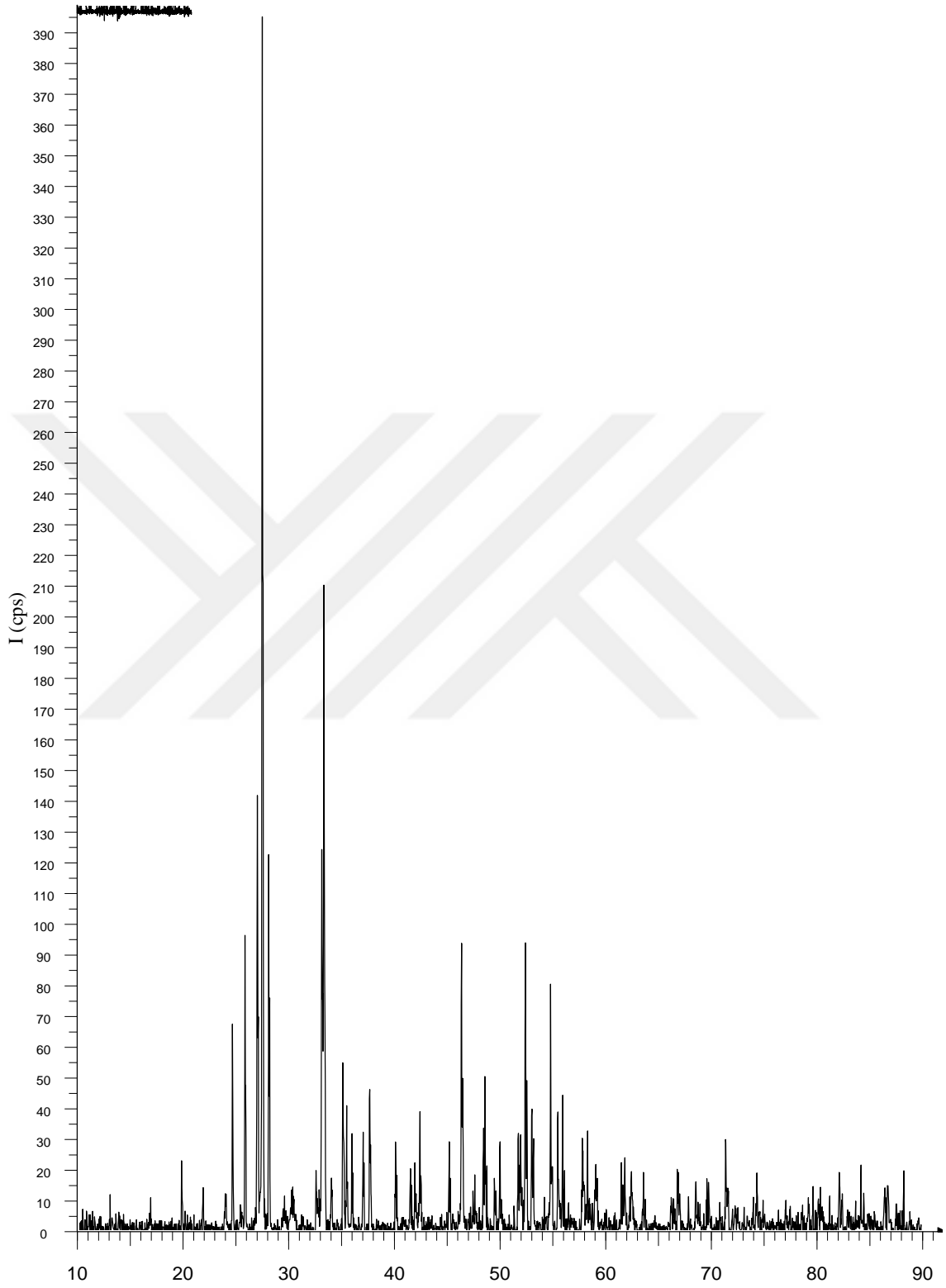
Tez çalışması sonucunda elde edilen ürünlerin XRD ölçüm işlemleri, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Merkezi (İLTEM) bünyesinde bulunan XRD cihazı ile yapıldı (Şekil 3.8). Bilgisayar kontrollü olan XRD sistemi Bragg-Brentano geometrisine göre çalışan difraktometre sistemi olup, ölçümlerde 40 kV ve 40 mA'de, grafit monokromatör ile elde edilen CuK_α ışınması kullanıldı. Ölçümler 1 mm'lik giriş, 0,1 mm'lik çıkış silinileri ile $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ açı aralığında ve $0,002^\circ$ (2θ)'lik açı taramaları ile gerçekleştirildi. Sistemden elde edilen toz desenleri ve verilerinin; değerlendirilmeleri, yorumlamaları, Çizelge 3.1-3.6 arası verilen literatür verileri ile karşılaştırıldı.



Şekil 3.8. KDPÜ İLTEM mineralojik analiz laboratuvarı, XRD cihazı (KDPÜ, 2018).

Çizelge 3.1. α -Bi₂O₃'ün XRD toz deseni verileri.

Pik No	h	k	l	2 θ göz	2 θ hes	d _{göz}	d _{hes}	I/I ₀
1	-1	1	1	19,64	19,72	4,5160	4,4980	2
2	0	2	0	21,68	21,76	4,0960	4,0840	4
3	-1	0	2	24,48	24,56	3,6340	3,6220	3
4	0	0	2	25,68	25,76	3,4670	3,4560	4
5	1	1	1	26,84	26,94	3,3170	3,3060	9
6	-1	2	0	27,34	27,38	3,2630	3,2530	100
7	0	1	2	27,92	28,00	3,1920	3,1820	6
8	-2	1	1	32,42	32,50	2,7590	2,7520	5
9	1	2	1	32,88	33,06	2,7130	2,7070	16
10	2	0	0	33,18	33,26	2,6980	2,6910	8
11	0	2	2	33,86	33,96	2,6450	2,6380	3
12	-2	1	2	34,96	35,04	2,5650	2,5590	8
13	0	3	1	35,34	35,42	2,5380	2,5320	3
14	1	0	2	35,84	35,92	2,5030	2,4980	2
15	1	3	0	36,94	36,98	2,4340	2,4290	7
16	1	1	2	37,54	37,64	2,1394	2,3830	5
17	-2	2	0	40,02	40,10	2,2510	2,2470	3
18	-1	3	0	41,38	41,46	2,1790	2,1760	3
19	1	2	2	42,32	42,40	2,1340	2,1310	3
20	0	2	3	45,08	45,16	2,0100	2,0070	3
21	0	4	1	46,26	46,34	1,9610	1,9580	27
22	0	4	1	47,52	47,64	1,9120	1,9090	4
23	-1	0	4	48,52	48,63	1,8750	1,8720	5
24	1	1	3	49,92	49,98	1,8250	1,8230	1
25	2	1	2	51,68	51,74	1,7670	1,7650	3
26	3	2	-2	52,32	52,38	1,7480	1,7450	8
27	2	3	1	52,96	53,04	1,7270	1,7250	6
28	2	4	-1	54,74	54,81	1,6760	1,6740	18
29	2	2	2	55,46	55,54	1,6550	1,6530	3
30	3	2	0	55,86	55,94	1,6440	1,6420	4
31	0	2	4	57,84	57,18	1,5930	1,5910	4
32	3	1	1	59,02	59,08	1,5640	1,5620	3
33	3	4	-3	61,42	61,48	1,5090	1,5070	3
34	3	3	-3	61,76	61,84	1,5010	1,4990	3
35	1	5	1	62,24	62,34	1,4900	1,4880	3
36	2	1	3	63,51	63,58	1,4640	1,4620	3
37	4	1	-1	66,24	66,32	1,4100	1,4080	3
38	2	2	3	66,86	66,94	1,3980	1,3970	4
39	1	5	-3	68,48	68,58	1,3690	1,3670	5
40	0	6	0	68,86	68,94	1,3620	1,3610	5
41	3	4	0	69,64	69,72	1,3490	1,3480	4
42	1	6	-1	71,36	71,44	1,3210	1,3200	7
43	1	6	-2	74,34	74,44	1,2750	1,2740	3
44	1	1	5	78,64	78,72	1,2160	1,2150	4
45	3	5	-3	79,12	79,22	1,2100	1,2090	1
46	1	6	-3	80,16	80,24	1,1960	1,1950	2
47	4	4	-3	82,14	82,22	1,1730	1,1720	5
48	4	4	-4	86,42	86,50	1,1250	1,1240	2



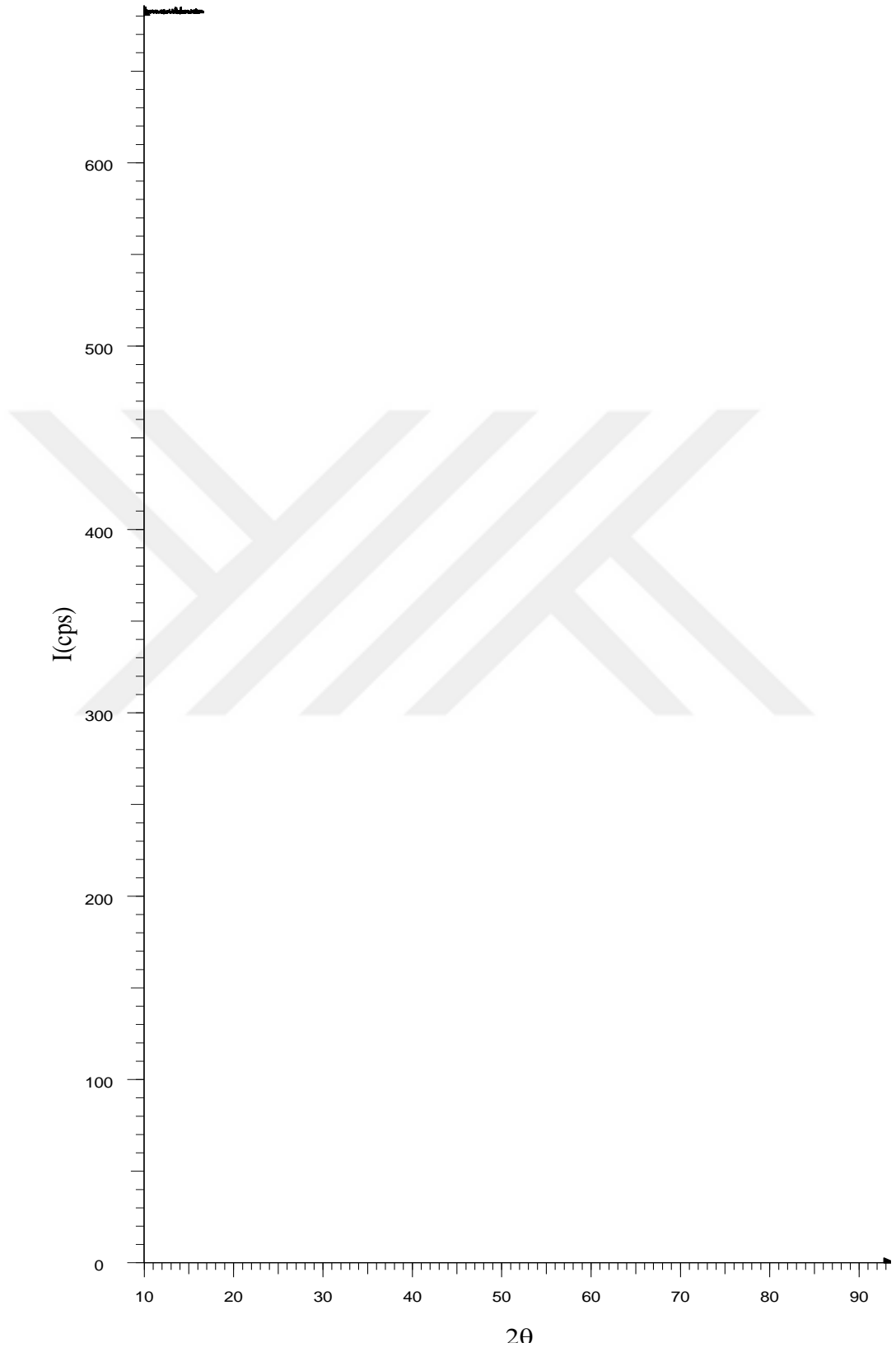
Şekil 3.9. α - Bi_2O_3 'ün XRD kırınım deseni.

Çizelge 3.2. β - Bi_2O_3 'ün XRD toz deseni verileri.

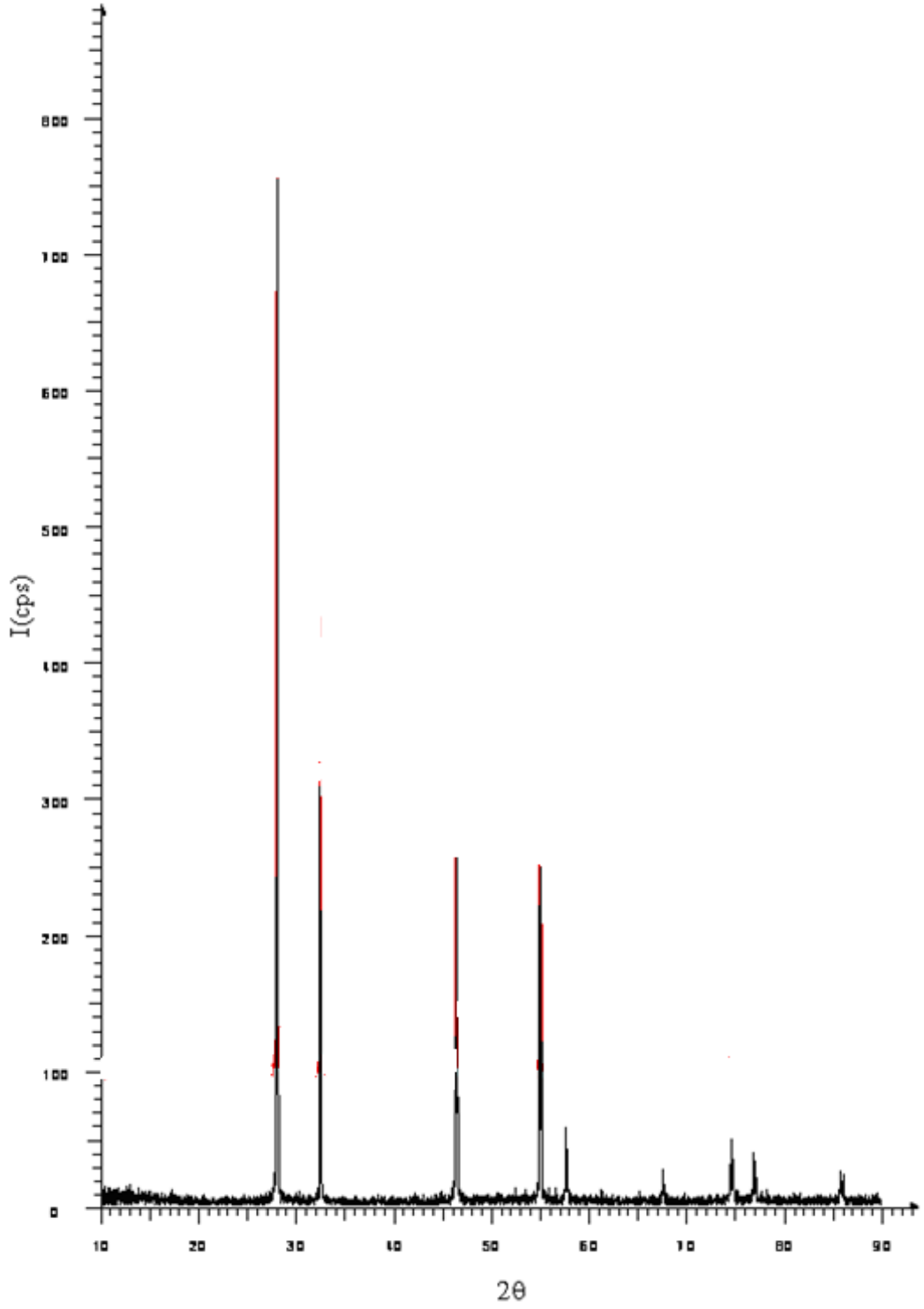
PikNo	h k l	2 Θ göz	2 Θ hes	dgöz[Å]	dhes[Å]	I/Io
1	1 1 0	16,213	16,189	5,4628	5,4707	3,4
2	2 0 1	27,963	27,945	3,8820	3,1902	100,0
3	0 0 2	31,731	31,700	2,8177	2,8203	15,0
4	2 2 0	32,738	32,712	2,7333	2,7354	43,4
5	2 2 2	46,220	46,195	1,9626	1,9635	42,6
6	4 0 0	46,944	46,938	1,9340	1,9342	17,4
7	2 0 3	54,215	54,196	1,6905	1,6540	21,0
8	4 2 1	55,519	55,515	1,6539	1,6540	36,1
9	4 0 2	57,759	57,751	1,5949	1,5951	12,7
10	0 0 4	66,217	66,220	1,4102	1,4102	1,9
11	4 4 0	68,566	68,557	1,3675	1,3677	8,3
12	4 2 3	74,459	74,466	1,2732	1,2731	8,9
13	6 0 1	75,580	75,583	1,2571	1,2570	9,8
14	2 2 4	75,859	75,840	1,2531	1,2534	4,7
15	4 4 2	77,492	77,503	1,2308	1,2306	4,4
16	6 2 0	78,057	78,055	1,2233	1,2233	6,7
17	4 0 4	85,036	85,065	1,1398	1,1395	4,5
18	6 2 2	86,689	86,688	1,1223	1,1223	6,5

Çizelge 3.3. δ - Bi_2O_3 'ün XRD toz deseni verileri.

Pik No	h k l	2 Θ göz	2 Θ hes	dgöz[Å]	dhes[Å]	I/Io
1	1 1 1	27,801	27,818	3,2064	3,2045	100,0
2	2 0 0	32,237	32,230	2,7746	2,7752	27,0
3	2 2 0	46,220	46,226	1,9626	1,9623	22,5
4	3 1 1	54,822	54,813	1,6732	1,6735	14,2
5	2 2 2	57,456	57,471	1,6026	1,6022	6,4
6	4 0 0	67,482	67,441	1,3868	1,3876	1,5
7	3 3 1	74,424	74,450	1,2737	1,2733	3,2
8	4 2 0	76,746	76,729	1,2409	1,2411	2,7
9	4 2 2	85,658	85,672	1,1331	1,1330	2,2



Şekil 3.10. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'ün XRD kırınım deseni.



Şekil 3.11. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'ün XRD kırınım deseni.

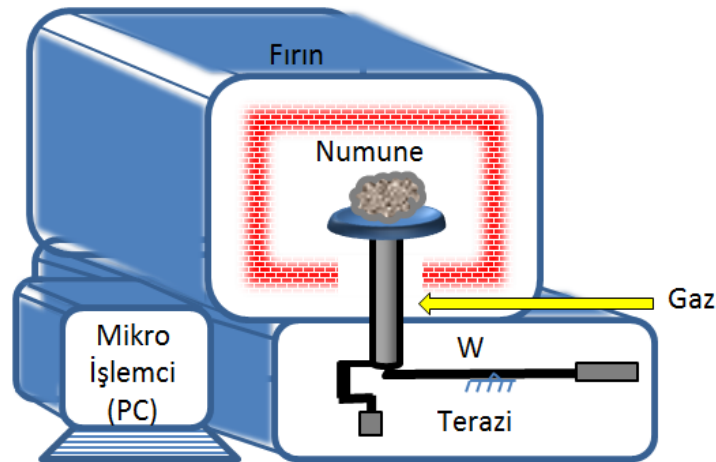
Diferansiyel termal analiz ve termal gravimetri (TG/DTA) ölçüm sistemi

Kontrollü bir sıcaklık değişimi altında, kontrollü bir atmosferik ortamda bir maddede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin gözlenerek kaydedilmesi yöntemine termal analiz denilmektedir. Değişimin olduğu anlarda numune mutlaka ısı alma (endotermik) veya ısı verme (ekzotermik) reaksiyonları gerçekleştirmektedir (Yazıcı, 2007; Kavurt, 2013).

Termal analiz yöntemlerinden termogravimetri (TG) işleminde; kontrollü bir atmosferik ortamda numunenin kütle kaybının zamana ve sıcaklığa bağlı değişimini izleme yöntemidir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana, sıcaklığa ve atmosferik etkilere karşı değişim grafiği temogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır (Yazıcı, 2007; Tezcan, 2008, Uslu, 2016). TG yöntemi iki şekilde gerçekleşir (Thang, 2005; Tezcan, 2008).

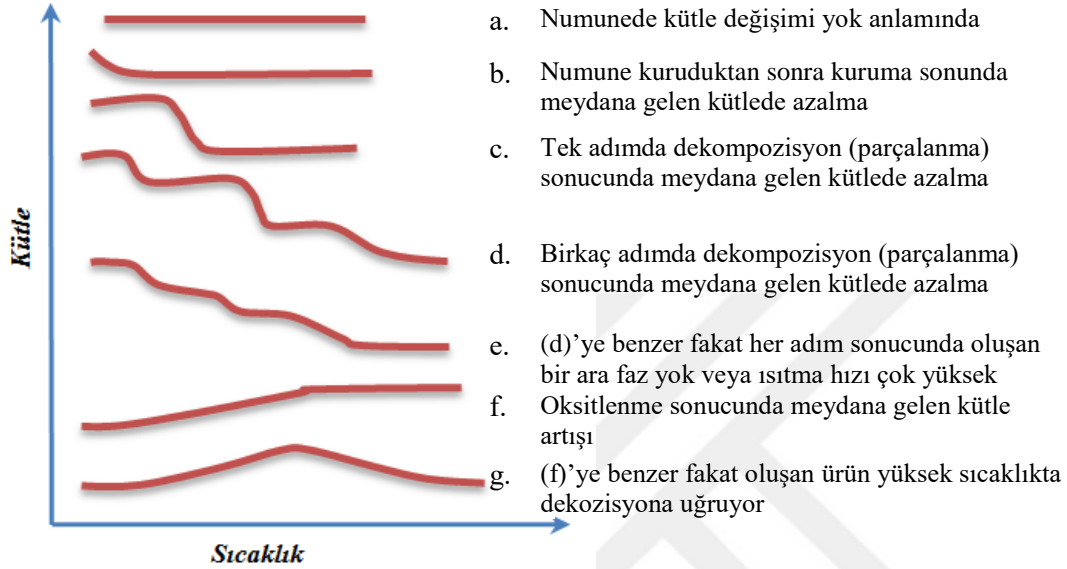
1. Isıtma hızı sabit sıcaklıktaki kütle değişiminin zamana göre ölçülme işlemi (dinamik termogravimetri)
2. Sabit sıcaklıkta kütle değişiminin zamana göre ölçülme işlemi (izotermal termogravimetri)

Termogravimetrik ölçüm yöntemi ile numunenin bozulma başlangıç sıcaklığını, kütle kayıplarını, artık ürün miktarını ve bozulma safhalarını incelenebilir. Değerlendirme yöntemleri ile termal aktivasyon enerjisi ve bozunma tepkimesinin sıcaklık dereceleri belirlenebilir (İlhan, 2013). Şekil 3.12’de TGA cihazı şematik olarak gösterilmiştir. Şemada da görüleceği üzere hassas analitik termo terzi, fırın, inert (hiçbir madde ile reaksiyon vermeyen, örn. 8A grubu) veya reaktif (reaksiyona girebilen madde) gaz atmosferi oluşturma sistemi, kontrol ve veri değerlendirme mikro işlemcisi olmak üzere dört ana bölümden oluşur.



Şekil 3.12. Şematik termal gravite analiz (TGA) cihazı.

Termo-Gravimetri (TG) grafikleri, hazırlanan elektrolit numunelerinin kullanılabilirliği hakkında bilgi vermektedir. Bu grafiklerin yorumlanmasında Şekil 3.13'te verilen literatür verilerinden faydalanılmıştır.



Şekil 3.13. TG verilerinin literatüre göre yorumlama yöntemi.

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yönteminde ise laboratuvar şartları diyebileceğimiz kontrollü şartlarda sıcaklık etkisi ile numune ve referans maddenin sıcaklıkları arasındaki farklar, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür. Numunenin ısıtılması esnasında gerçekleşireceği ekzotermik tepkime referans sıcaklığını aşarken endotermik tepki vermesi durumunda tersi olması muhtemeldir.

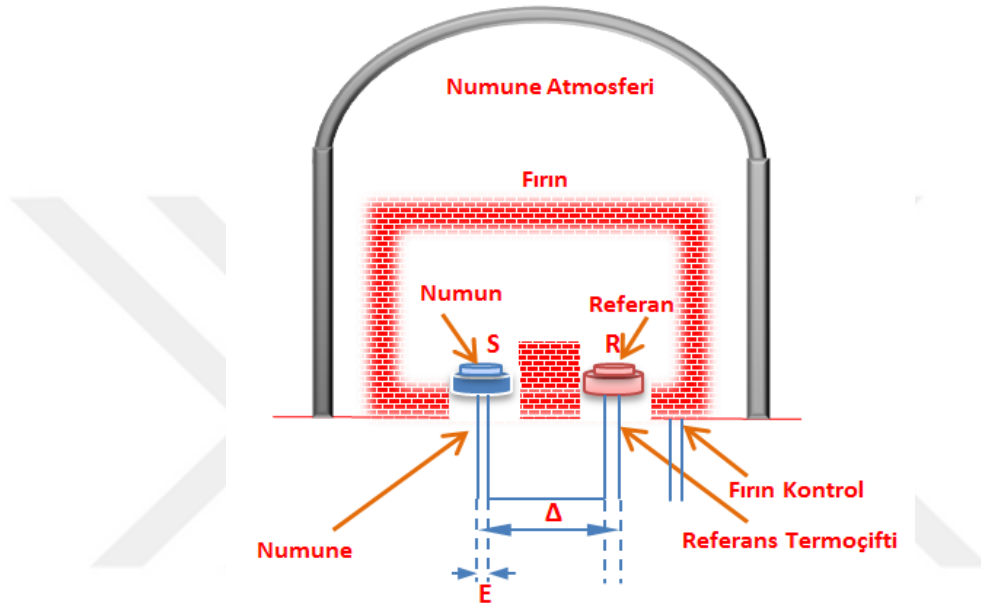
Şekil 3.14'te şematik olarak verilen DTA cihazında R harfi ile gösterilen referans malzemesi termal kararlılığa sahip, uygulanan sıcaklık aralığında faz değişimine uğramayan veya bozunmayan malzeme olmalıdır. Genelde referans malzemesi olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ veya platin kullanılır (İlhan, 2013). Fakat silisyum karbür veya cam boncuk gibi inert maddeler kullanıldığı da literatürde görülmüştür.

Şekil 3.14'te görülen S (Simple) numuneyi yani örneği, R (Referance) referans alınacak malzemeyi temsil eder. Numune ve referans malzemesi DTA fırın bölgesi içerisindeki kaplara mg miktarında konularak doğrusal oranda sıcaklık artırılarak ısıtılır. Termo çiftlerden alınan sıcaklık değerleri kaydedilir. Numune ile referans malzeme arasındaki sıcaklık farkı ΔT 'ler bulunarak numune sıcaklığına karşı ΔT den oluşan tipik DTA eğrisi elde edilir. Sonuç olarak her bir pik alanı Eşitlik 3.3 ile hesaplanabilmektedir.

$$A = \pm K \cdot \Delta H \cdot m$$

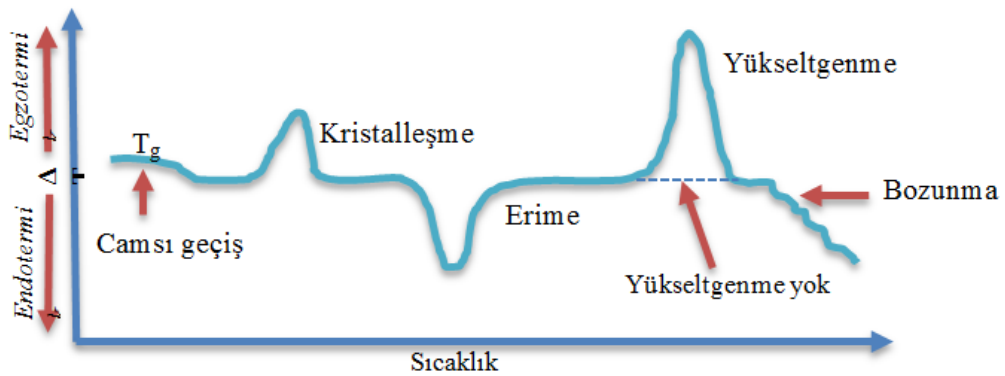
(3.3)

- m Numune miktarı (kütlesi)
- ΔH Entalpi Değişimi (Reaksiyon ısı değişimi)
- K Kalibrasyon Etkeni (k.G)
- A DTA eğrisindeki her bir pikin alanı



Şekil 3.14. DTA cihazı şematik görünüm.

DTA yöntemi ile elde edilen DTA eğrisi ile kimyasal ve fiziksel değişimler, faz değişimleri, ısı kapasiteleri, korozyon, kütle kaybı, oksitlenme gibi birçok özellik ölçülebilmektedir (Şekil 3.14).



Şekil 3.15. Polimerik maddelerde oluşabilecek değişim tiplerini gösteren DTA eğrisi (diferansiyel termogram) şeması (aku, 2016).

Şekil 3.15'deki ΔT eksenindeki ısı alış (endotermik) ve ısı veriş (egzotermik) piklerin oluşma nedenleri Çizelge 3.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Isı ya da sıcaklıkta değişimi oluşturan etmenler (Beşergil, 2015).

Değişim Tipleri		DTA Eğrisindeki Pik Türleri	
Fiziksel	Kimyasal	Egzotermik	Endotermik
Buharlaştırma			x
Sübliminyasyon			x
Adsorpsiyon		x	
Desorpsiyon			x
Polimerizasyon		x	
Parçalanma			x
Erime			x
Kristalizasyon		x	
	Katı katı geçişi	x	x
	Katı katı reaksiyonu	x	x
	Katı-sıvı reaksiyonu	x	x
	Katı-gaz reaksiyonu	x	x
Kurutma (çözücü giderme)			x
	Kemisorpsiyon (kimyasal emme)	x	
	Redüksiyon (indirgenme)		x
	Oksidasyon (yükseltgenme)	x	



Şekil 3.16. Ölçümlerimizde kullandığımız KDPÜ İLTEM laboratuvarındaki eş zamanlı termal analiz yapabilen STA-TG/DTA cihazı (İLTEM, KDPÜ, 2018).

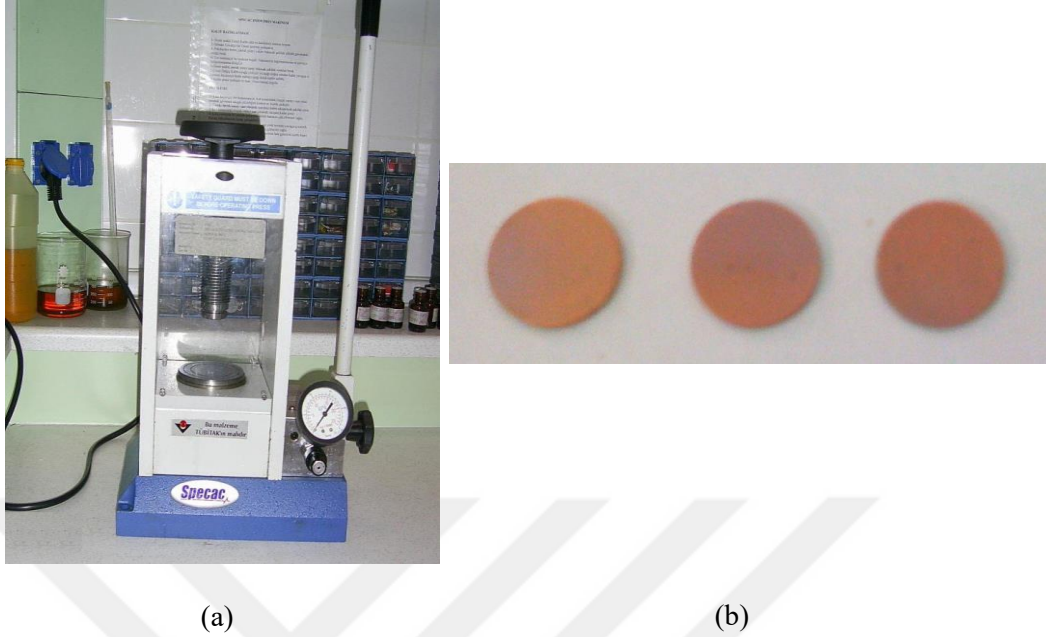
Ölçüm işlemlerinde Kütahya Dumlupınar Üniversitesi İLTEM Laboratuvarında bulunan eş zamanlı olarak çalışabilen Şekil 3.16'da görseli verilmiş olan Setaram marka LABSYS Evo cihazı STA-TG/DTA (Eş zamanlı termal analiz) cihazı kullanıldı. Dinamik çalışma ile farklı programlanabilir 0,01-100 °C/dk sıcaklık hızlarında veya izotermal şartlar altında, 30-1250 °C sıcaklıkları arasında, dört farklı gaz (argon, azot, kuru hava) atmosferinde, alümina kaplar içerisinde, α -Al₂O₃ inert referansı ve en az 100 mg'lık örnek miktarları ile yapıldı. Kullanılan cihazın teknik özellikleri Çizelge 3.5'de daha ayrıntılı verilmiştir.

Çizelge 3.5. TG/DTA ölçümleri için kullanılan Setaram Labsys evo cihazının genel özellikleri.

Sıcaklık aralığı	Oda sıcaklığı 1150-1600 °C'ye kadar
Izotermal sıcaklık doğruluğu	+/-1 °C
Programlanabilir sıcaklık tarama oranı (ısıtma ve soğutma)	0,01 ila 100 °C, min-1
Fırın soğutma	30 dk (1150-50 °C)- 32 dk (1600-50 °C)
Maksimum denge kapasitesi	20 g
Ağırlık aralığı	+/-1 000 mg; +/-200 mg
Tartım hassasiyeti	+/- %0,01
TG çözünürlüğü	0,2 µg; 0,02 µg
Otomatik örnekleyici	30 örnek ve 6 referans 4 uçlu tutucu
DSC çubuk-çözünürlük	0,4 µW/10 µW sensöre bağlı
3D Cp çubuk-Cp doğruluk	< %2, değer test edilen malzeme türüne göre değişir
Vakum	<10 ⁻¹ mbar
Evrin geçiren gaz	MS, FTIR, GC/MS kaplin
Gazlar akış kontrolü	Gaz taraması için iki giriş (inert veya reaktif) Seçenek: 3 taşıyıcı gaz (4 ila 200 ml/dak arası MFC) ve 1 yardımcı veya reaktif gaz (0,3 ila 16 ml/dak arası MFC) *
Ağırlık	55 kg/121 lbs
Boyutlar (yükseklik/genişlik/derinlik)	56 kapalı, 76 açık/53/58 cm (22,0 kapalı 29,9 açık/20,8/22,8 inç)
Güç gereksinimleri	230 V-50/60 Hz

Manuel hidrolik pres makinesi

Elektrolit numunelerinin toz halinde elektriksel iletkenlikleri ölçülemeyeceği için Bi₂O₃-Eu₂O₃ ikili sistem ve Bi₂O₃-Eu₂O₃-Dy₂O₃ üçlü sistem oluşturulan toz karışımlar ısıtma işlemi tutulduktan sonra yaklaşık ~7-10 ton basınçla, 10 mm çap, ~0,5 mm kalınlığına (Şekil 3.17.b) Erciyes Üniversitesi laboratuvarlarında bulunan Specac marka hidrolik baskı makinesi ve uygun kalıplarla paletlere (disk) dönüştürüldü (Şekil 3.17.a).



Şekil 3.17. Presleme işlemi materyalleri: a) manuel hidrolik pres makinesi (Erciyes Üniversitesi, 2018), b) paletlendikten sonra sinterlenmiş E40B, E35B, E30B katı elektrolitlerin görüntüleri.

Dört nokta (four probe) elektriksel iletkenlik ölçümü

Elektriksel iletkenlik ve özdirenç ölçülmesinde iki nokta ve dört nokta yöntemleri çok kullanılan yöntemlerdir (Şati, 2010).

İki nokta iletkenlik ölçümü, iki metal iletken prob ile numune üzerinde rastgele seçilecek iki nokta üzerinden yapılır (Şekil 3.18.a). Bu ölçme biçiminde amaç, direnç değerine ulaşmak ve bu değerleri hesaplamalar ve geometrik özdirenç düzeltme katsayısı (RCF) değeri ilave ederek özdirenç değerine ulaşmaktır. Bilindiği gibi özdirenç maddenin ayırt edici özelliklerindedir. Özdirençin genel formülü Eşitlik 3.4'te verildiği gibidir. Eşitlik 3.4'teki G sembolü ile belirtilen değer numunenin geometrik olarak yüzey şekli, kalınlığı, prob bağlantı uçlarının numune üzerindeki konumu ve diziliş düzenlerini kapsayan RCF katsayısıdır.

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot G \quad (3.4)$$

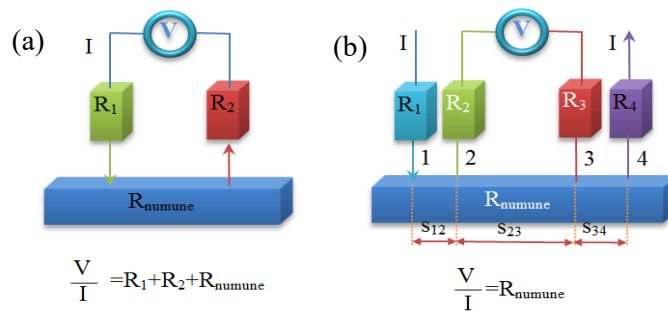
G	Düzeltilme katsayısı (RCF)
I	Akım (Amper)
V	Gerilim (Volt)
ρ	Özdirenç ($\Omega.m.$)

Ölçüm işlemini gerçekleştirmek için numune üzerinde elektrik alanı sağlayacak bir güç kaynağına ihtiyaç vardır. Numune üzerinde oluşturulan elektriksel alan numune üzerinde bir akım oluşturacaktır. İki nokta iletkenlik ölçümü yönteminde elektrik alanlı akım geçişi devam eden numune üzerinde seçilen iki noktaya temas ettirilen problarla voltajın ölçülmesi sağlanır. Eşitlik 3.5’de verilen Ohm Kanununa göre elektriksel direnç numuneden geçen I akımının, iki nokta arasında ölçülen V potansiyel (gerilime) oranı ile bulunur.

$$R = \frac{V}{I} \quad \begin{array}{l} \mathbf{V} \text{ Gerilim (Volt)} \\ \mathbf{I} \text{ Akım (Amper)} \\ \mathbf{R} \text{ Elektriksel direnç (Ohm)} \end{array} \quad (3.5)$$

İki nokta iletkenlik ölçümünde elde edilen direnç değeri yalnızca numuneye ait olmayıp bağlantı uçlarının (probların) direncini, iletken tellerin direncini, prob ucu ile numuneye temas noktasındaki ara yüzey direnci gibi dirençleri de üstlendiği için doğru sonuca ulaşılmaması iki nokta iletkenlik ölçümünün dezavantajıdır. Bu ölçüm sonucundan ulaşılabilecek öz direnç değeri yüksek çıkacaktır (Yılmaz, 2008).

Yapılan işlem ve deneysel süreçte oluşabilecek ve sonuçları etkileyen bu durumdan kurtulmak için dört nokta iletkenlik ölçümü daha yaygın olarak kullanılır. Bu ölçüm tekniğinde bağlantı uçlarının direnci hesaplamaya alınmaz. Dört nokta iletkenlik ölçümünde Şekil 3.18.b’de görüldüğü gibi 4 nokta seçilerek problar temas ettirilir. Burada G faktörünün kolay hesaplanabilmesi için yüzeyde aynı hizada ve problar arası mesafe aynı uzaklıkta olması tercih edilen yöntemdir.

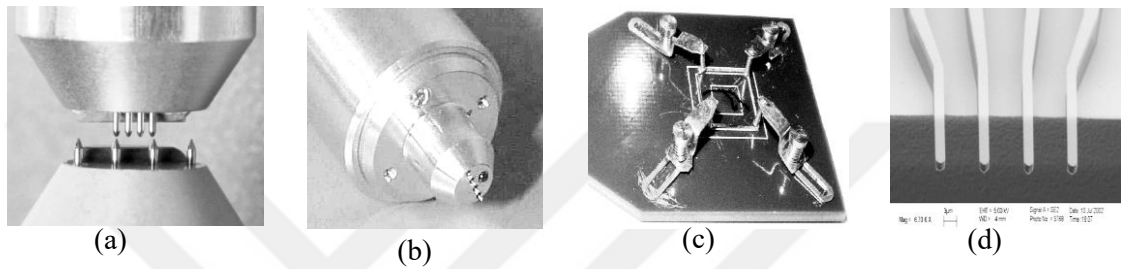


Şekil 3.18. İletkenlik ölçüm yöntemleri bağlantı şemaları: a) iki nokta (two probe) iletkenlik ölçümü, b) dört nokta (four probe) iletkenlik ölçümü.

Şekil 3.18.b’de şematik olarak gösterilen düzenekte 1 ve 4 numune üzerinden geçen akımı (I), 2 ve 3 noktaları ise potansiyel farkı yani gerilimi (V) ölçmekte iken problar arası mesafeler s ile gösterilmiştir. Bilindiği gibi G faktörü numunenin geometrisine, bağlantı

uçlarının numunedeki konumlarına ve aralarındaki mesafeye bağlı olarak $s_{12}=s_{23}=s_{34}=s$ ifadeleriyle belirtilir (Şekil 3.19).

Dört nokta iletkenlikte dikkat edilecek husus şekil 3.18.b’de 2 ve 3 noktaları arasındaki potansiyeli ölçen cihazın iç direnci numune direncinden büyük olmalıdır. Direncin küçük olması üzerinden akım geçişi oluşturacağı için paralel bağlı iki direnç gibi görülerek yanlış ölçüm sonucuna ulaştırır.



Şekil 3.19. Dört nokta iletkenlik ölçüm problemleri: a) aynı hizalı çift taraflı bağlantı uçları, b) aynı hizalı bağlantı uçları, c) kare düzeninde bağlantı uçları, d) s mesafeli aynı hizalı problemler (iki nokta ya da dört nokta bağlantı uçları) (Yılmaz, 2008).

Dört nokta iletkenlik ölçümü işlemleri Erciyes Üniversitesi laboratuvarında yapılmış olup, ölçüm işlemlerinde Şekil 3.20’de gösterilen; bilgisayar, IEEE-4882 Bus, Interface kart, scanner kartlı multimetre (Keithley marka 2700 model), programlanabilir akım kaynağı (Keithley marka 2400 model) ve paket programlardan oluşan düzenek kullanılmıştır. Tüm ölçme işlemleri DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.20. Bilgisayar kontrollü elektriksel iletkenlik ölçüm düzeneği: a) ölçüm cihazları, b) özel tasarım alümina iletkenlik ölçüm kiti.

3.2. Metot

3.2.1. Toz malzemelerin üretilmesi

Tez çalışmasında toz katı elektrolitlerin sentezlenmesi işleminde α -Bi₂O₃ taban malzemesi olmak üzere farklı stokiometrik oranlarda Eu₂O₃ katkılanmasıyla ikili bileşik; Eu₂O₃ ve Dy₂O₃ katkılanmasıyla üçlü bileşikler oluşturularak katı hal reaksiyonu ile Çizelge 3.6 ve 3.7'de verilen bilgiler ekseninde en yüksek oksijen iyonik iletkenliğinin olduğu δ -Bi₂O₃ fazının üretilmesi denemeleri yapıldı.

(Bi₂O₃)_{1-x}(Eu₂O₃)_x ikili sisteminde oluşabilecek faz/fazları sentezlemek için farklı stokiometrik oranlarda Bi₂O₃ (%99,99 saflıkta, Alfa Aesar) ve Eu₂O₃ (%99,99 saflıkta, Alfa Aesar) bileşiklerini içeren dört adet toz katı çözelti karışımlar hazırlandı. Bu karışımlar E40B, E35B, E30B, E25B olarak adlandırıldı. Eu₂O₃ mol kesri (x); $0,25 \leq x \leq 0,40$ stokiometrik aralığında olacak şekilde mol hesabı cetveli yardımı ile karışıma girecek olan Bi₂O₃ ve Eu₂O₃'in % miktarlarının kütleleri bulundu. Bu işlemde katı hal reaksiyonu prensibi esas alınarak katkı malzemesi olan Eu₂O₃ için, bileşikteki x mol değeri Eşitlik 3.6; ana (taban) malzemesi olan Bi₂O₃ için bileşikteki 1-x mol değeri ise Eşitlik 3.7 ile hesaplanmıştır.

$$n_{Eu} = (m/m_A)_{Eu} = x \quad (3.6)$$

$$n_{Bi} = (m/m_A)_{Bi} = 1-x \quad (3.7)$$

Eşitliklerde [(3.6) ve (3.7)] görülen m_A; elementlerin atom kütlelerini, n_{Eu}; katkı maddesinin mol miktarını, n_{Bi}; ana maddenin mol miktarını temsil etmektedir. Eşitliklerden yola çıkarak ve toplam kütle m_T olarak belirlenecek olursa, katkılanan madde miktarı Eşitlik 3.8 ve 3.9 ile bulunur.

$$m_{Eu} = \frac{m_T \cdot n_{Eu} \cdot (m_A)_{Eu}}{n_{Eu} \cdot (m_A)_{Bi} + n_{Bi} \cdot (m_A)_{Bi}} \quad (3.8)$$

$$m_{Bi} = m_T + m_{Eu} \quad (3.9)$$

Belirlenen kütleleri ölçme işlemi öncesinde terazi kefesi sıfırlandı. Sıfırlanan kefe üzerine bir parça alüminyum folyo konularak tekrar sıfırlandı. Eşitliklerle hesaplanan miktar Bi₂O₃ veya Eu₂O₃ ikili sistem ürünlerini folyo üzerine ayrı ayrı konularak kapalı fanus içerisinde 30 s. kadar beklenerek ölçüldü (Şekil 3.21). Ölçüm miktarları ve katkı yüzdeleri kaydedildi. Ölçümler doğruluk için 3 kez tekrarlandı. Ayrı ayrı ölçülen bileşiklerin toplam miktarı ile karıştırılarak ölçülen bileşiklerin toplam miktarları karşılaştırılıp her ölçüm için -3 basamak

gidilerek ve ± 3 yaklaşıklığına göre ölçüm yapıldı. Ölçümler sonucunda elde ettiğimiz dört elektrolit numunesinin % oranları ve kütleleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.21. Karışımların belirlenen mol ağırlıklarına göre tartılması ve not alınması.

Çizelge 3.6. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemle oluşturulan elektrolitlerin mol oranları ve miktarları.

Katkı maddesinin m_A 'sı			Eu_2O_3	351,9262	g/mol	
Ana madenin m_A 'sı			Bi_2O_3	465,9588	g/mol	
Katkı Malzemeleri	% Eu_2O_3 (x mol)	% Bi_2O_3 (1-x mol)	Eu_2O_3 (g)	Bi_2O_3 (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)
E40B	0,40	0,60	2,8148	5,5976	800 °C	48 saat
					850 °C	12 saat
E35B	0,35	0,65	2,4638	6,0554	800 °C	48 saat
					850 °C	12 saat
E30B	0,30	0,70	2,1117	6,5234	800 °C	48 saat
					850 °C	12 saat
E25B	0,25	0,75	1,7596	6,9895	800 °C	48 saat
					850 °C	12 saat

Tartılarak hazırlanan elektrolit numunelerin homojenliklerini sağlamak için agat havanda 10 dakika süre ile manuel olarak öğütülerek stok toz karışımlar hazırlandı. Reaksiyon işleminin gerçekleşeceği alümina krezeler, reaksiyon öncesi 300 °C’de ısıtılardan geçirilerek steril edildi. % 25-40 mol işlem aralığındaki Eu_2O_3 içeren Bi_2O_3 katı karışımları, ayrı ayrı alümina krezeler içerisine alınarak 800 °C’de 48 saat süreyle ısıtılma tabi tutuldu. Isıtılma sonrası tekrar öğütülen numuneler, 50 °C’lik sıcaklık artışıyla 850 °C açık atmosfer ortamında kül fırını içinde 12 saat süreyle ısıtılma uygulanarak, karışımların katı hal reaksiyonları gerçekleştirildi. Bilindiği gibi katı hal tepkimelerinde reaksiyon hızı sıcaklıkla ve tepkimeye giren taneciklerin temas yüzeyleri ile doğru orantılıdır. Bu sebeple reaksiyon hızını arttırmak ve homojenliği sağlamak için her ısıtılma öncesi ve sonrası öğütme işlemleri tekrarlandı (Şekil 3.22).



Şekil 3.22. Kül fırından çıkan krezelerin yeniden öğütüme hazırlanması.

Bütün karışımların, her ısıtılma öncesinde ve sonrasında analitik terazi ile tartımları yapılarak kütlelerinde meydana gelen değişimler kontrol edildi. Ayrıca her ısıtılma basamağından sonra (800 °C’den itibaren) oluşabilecek faz/fazların belirlenmesi amacıyla XRD ölçümleri yapıldı. XRD ölçümlerinden elde edilen toz desen verileri, paket programlar yardımıyla değerlendirildi. Sentezlenen örneklerin tamamının elektriksel iletkenlik ölçümleri yapıldı.

DeneySEL süreçte oluşturulan farklı katkı oranlı dört elektrolit numunesinin XRD grafiklerinde kararlı faza yalnızca E40B bileşiminde ulaşıldı. Bileşim oranındaki katkı miktarlarını E50B ($\text{Eu}_{0,50}\text{Bi}_{0,50}$) bileşimine yani %50-%50’ye çıkartmak amacımıza hizmet etmeyeceği için ikili sistem karışımlarına Çizelge 3.7’de gösterildiği oranlarda Dy_2O_3 katkılanarak E5D25B ($\text{Eu}_{0,05}\text{Dy}_{0,25}\text{Bi}_{0,70}$), E5D30B ($\text{Eu}_{0,05}\text{Dy}_{0,30}\text{Bi}_{0,65}$), E5D35B ($\text{Eu}_{0,05}\text{Dy}_{0,35}\text{Bi}_{0,60}$) olarak isimlendirilen üçlü bileşik elektrolitler oluşturuldu. İkili bileşim sistemindeki işlemler, sıcaklık düşürülüp tekrarlanarak kararlı fazlara ulaşıldı.

Çizelge 3.7. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemle oluşturulan elektrolitlerin mol oranları ve miktarları.

1. Katkı maddesinin m_A 'sı				Eu_2O_3	351,9262	g/mol		
2. Katkı maddesinin m_A 'sı				Dy_2O_3	372,9982	g/mol		
3. Katkı maddesinin m_A 'sı				Bi_2O_3	465,9588	g/mol		
Katkı malzemeleri	% Eu_2O_3 (x mol)	% Bi_2O_3 (1-x-y mol)	% Dy_2O_3 (y mol)	Eu_2O_3 (g)	Bi_2O_3 (g)	Dy_2O_3 (gl)	Süre	Sıcaklık
E5D25B	5	70	25	0,1760	3,2617	0,9325	48	700 °C
							48	750 °C
E5D30B	5	65	30	0,1760	3,0287	1,1190	48	700 °C
							48	750 °C
E5D35B	5	60	35	0,1760	2,7958	1,3055	48	700 °C
							48	750 °C

Toz katot elektrot oluşturulması (sentezlenmesi)

Toz katot elektrot literatür verileri 2. Bölümde “Katot Elektrotu-Katod Aktif Tabakası ve Özellikleri” alt başlığı altında geniş olarak anlatılmıştı. La_2O_3 tabanlı perovskit yapıların katod elektrotu olarak çok yaygın olarak kullanıldığı ve La_2O_3 tabanlı perovskit yapılar Çizelge 2.6’da gösterilmişti. Tez çalışması esnasında üretilecek katod malzemesi; katı elektrolitle uyumlu, düşük sıcaklıklarda dahi yüksek elektriksel iletkenlik göstermeli, yüksek termal kararlılığa sahip olmalı, üretim maliyeti az olmalı ve diğer KOYP bileşenleri ile istenmeyen (bozucu) etkileşimlere/reaksiyonlara girmemeli gibi faktörler birinci öncelikli göz önünde bulundurulmalıdır.

Son yıllardaki düşük sıcaklıklı yakıt pillerinin (IT-SOFC) katod materyali için çift katmanlı perovskitler hızlı oksijen difüzyonları, yüksek elektriksel iletkenlikleri gibi üstünlükleri ile gündemde olmaya devam etmektedir. Bu bilgiler ışığında ve Çizelge 2.6’dan da yararlanarak SrCO_3 , Fe_2O_3 , Eu_2O_3 , BaCO_3 malzemeleri ile oluşan $\text{Sr}_2\text{FeBa}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{O}_{6-\delta}$ çift perovskit malzeme modeli uygun öngörüyle seçildi. $\text{Sr}_2\text{FeBa}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{O}_{6-\delta}$ katod elektrotunun, tez çalışmasındaki KOYP sisteminde kullanılmak üzere, $x=0,25$ ve $x=0,40$ oranda katkılanarak SFBEu25 ve SFBEu40 toz katod elektrot malzemelerinin sentezi gerçekleştirildi. $\text{Sr}_2\text{FeBa}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{O}_{6-\delta}$ perovskit malzemenin üretiminde, %99,9 saflıkta olan BaCO_3 , SrCO_3 , Fe_2O_3 ve Eu_2O_3 başlangıç maddeleri olarak kullanıldı. Toz karışımının hazırlanmasında katkılanma

oranlarına göre Eşitlik 3.8 ve 3.9 kullanılarak kütle miktarları hesaplandı. $\text{Sr}(\text{CO}_3)$ bileşiğinin katı hal reaksiyonu esnasında CO_2 salınımı nedeniyle 1 mol O kaldığı bilgisi hesaplamalarda kullanıldı. Hesaplamalar sonucunda bulunan değerler Çizelge 3.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.8. $\text{Sr}_2\text{FeBaEu}_x\text{O}_\delta$ çift perovskit katot elektrotların mol oranları ve miktarları.

1. Katkı maddesinin m_A 'sı	SrCO_3				235,2489	g/mol
2. Katkı maddesinin m_A 'sı	Fe_2O_3				159,6882	g/mol
3. Katkı maddesinin m_A 'sı	BaCO_3				197,3359	g/mol
4. Katkı maddesinin m_A 'sı	Eu_2O_3				351,9262	g/mol
Katkı malzemeleri	SrCO_3 (g)	Fe_2O_3 (g)	BaCO_3 (g)	Eu_2O_3 (g)	Toplam kütle (g)	
1. Katot numunesi	5,90	1,59	2,96	1,76	12,21	
2. Katot numunesi	5,90	1,59	2,37	2,82	12,68	

Yapılan işlemler sonucundaki değerler 50 kat küçültülerek uygun stokiyometride hassas terazide tartılarak hazırlanan bileşikler, agat havanda öğütme işlemi yapılarak toz katot karışımına dönüştürüldü. Numunelerin konulması için yüksek sıcaklığa dayanıklı alümina krozelerin steril olması için etüv içersinde $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir süre bekletildi. $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış kül fırında 12 saat ısıtılma tabii tutulduktan sonra çıkarılan materyal agat havanda öğütüldü. Elde edilen XRD değerleri ile literatür de kullanılan, bilinen mevcut değerler ile karşılaştırılarak perovskit malzeme elde edilemediği kontrol edildi. XRD sonuçları değerlendirildikten sonra elektriksel iletkenlik ölçümleri yapıldı. Elektriksel ölçüm tekniği olarak yine katı elektrolitlerin ölçümünde kullanılan dört nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği kullanıldı.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Katı Elektrolit Sistemlerinin Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. XRD ölçümleri ve sonuçları

(Bi₂O₃)_{1-x}(Eu₂O₃)_x ikili sisteminde oluşabilecek fazların belirlenmesi amacıyla %25-%40 mol aralığındaki değerler için Eu₂O₃ içeren E25B, E30B, E35B, E40B olarak adlandırılan dört adet Bi₂O₃ tabanlı katı elektrolit karışımları hazırlandı (Çizelge 3.6). Bu karışımlar ilk olarak 800 °C’de 48 saat, daha sonra 850 °C’de 12 saat olmak üzere ısıtma işlemi ile karışımların katı hal reaksiyonları gerçekleştirildi. Fazların belirlenmesi amacıyla X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri yapıldı. Bu değerlendirmelere göre Eu₂O₃ katkılanmış Bi₂O₃ sisteminde gözlenen tek fazlar ve heterojen katı karışım bölgeleri Çizelge 4.1’de görülmektedir. XRD sonuçlarından elde edilen bilgilerin olumsuzluğu yani kararlı faz sayısının azlığı nedeniyle, 48 saatlik (Çizelge 3.7). Bu üçlü sistemin sıcaklıklarını ikili sistemdeki miktardan 100 °C azaltarak 48 saatlik süre için 700 °C; 48 saatlik süre için 750 °C’lik ısıtma işlemleri gerçekleştirildi. XRD ölçümleri yapıldı ve elde edilen fazlar Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. 800-850 °C sıcaklık aralığında (Bi₂O₃)_{1-x}(Eu₂O₃)_x sisteminde gözlenen tekli ve çoklu fazlar (x: 0,25 ≤ x ≤ 0,40).

Sıcaklık (°C)	Süre	%25-40 mol katkılanmış Eu ₂ O ₃			
		%25 Eu ₂ O ₃	%30 Eu ₂ O ₃	%35 Eu ₂ O ₃	%40 Eu ₂ O ₃
		E25B	E30B	E35B	E40B
800 °C	48 saat	δ + α	δ + α	δ + α	δ + α
850 °C	12 saat	δ + α	δ + α	δ + α	δ

Çizelge 4.2. 700-750 °C sıcaklık aralığında (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Eu₂O₃)_x(Dy₂O₃)_y sisteminde gözlenen tekli ve çoklu fazlar (x: 0,5; y: 0,25 ≤ x ≤ 0,35).

Sıcaklık (°C)	Süre	%25-35 mol katkılanmış Dy ₂ O ₃ (+ %5 mol Eu ₂ O ₃)		
		%25 Dy ₂ O ₃	%30 Dy ₂ O ₃	%35 Dy ₂ O ₃
		E5D25B	E5D30B	E5D35B
700 °C	48 saat	δ+α	δ	δ
750 °C	48 saat	δ	δ	δ

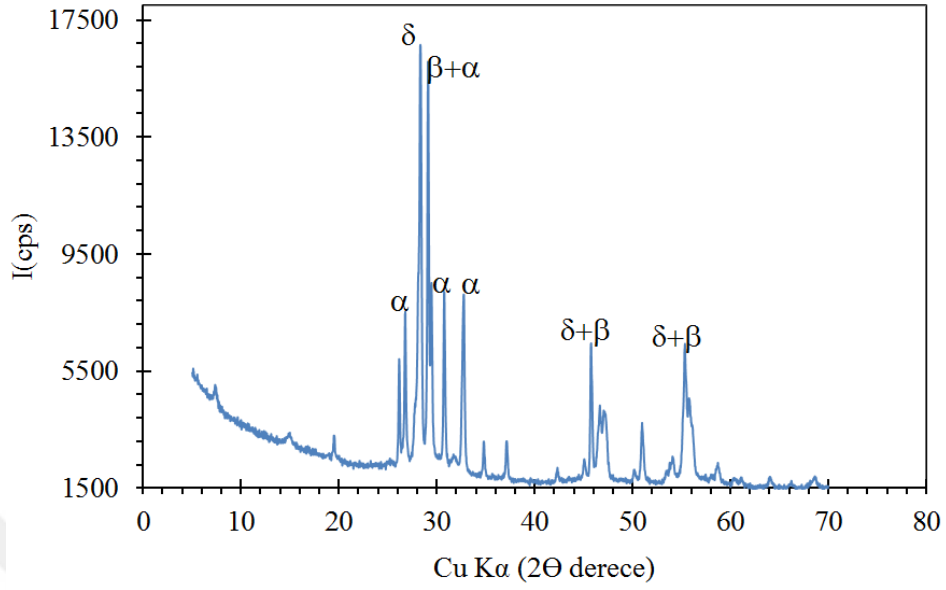
(Bi₂O₃)-(Eu₂O₃) katı elektrolit sisteminin XRD ölçümleri

Sırasıyla 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda ısıtılma maruz bırakılan %25-40 mol aralığındaki Eu₂O₃ katkılı Bi₂O₃ elektrolit numunelerine ait Çizelge 4.1’de belirtilen fazları destekleyen XRD spektrumları (toz desenleri) Şekil 4.1 ile 4.7 arasında verilmiştir. Numunelerin 800 °C’de 48 saat ısıtılma sonrası elde edilmiş olan XRD verileri (Şekil 4.1, 4.3, 4.5, 4.7) kararlı fazlara ait XRD verileri ile indisleme yapılmıştır (Çizelge 3.1-3.3). E25B, E30B, E35B ve E40B numunelerin sonuçları ikili fazlar olup kararsız fazlar olduğu tespit edilmiştir. Kararlı faza ulaşamaması nedeniyle aynı numuneler için süre kısaltma ve sıcaklık artırma işlemi ile 12 saatlik süre ve 850 °C’de ısıtılma gerçekleştirilmiştir. E35B, E30B, E25B adlı elektrolit numunelerinin 850 °C’deki 12 saatlik ısıtılma sonuçlarında elde edilen Şekil 4.2, 4.4, 4.6, 4.8 arasındaki XRD verileri kararlı fazlara ait XRD verileri ile karşılaştırıldığında genelde kararsız fazlar olduğu görülmektedir. Yani $\alpha+\beta$ ve $\alpha+\delta$ şeklinde ikili, çoğul (heterojen) fazlar görülmektedir. E40B adlı elektrolit numunesine ait XRD verileri kararlı fazlardan δ - Bi₂O₃ fazı verileri ile tamamen indislenmektedir (Çizelge 3.3).

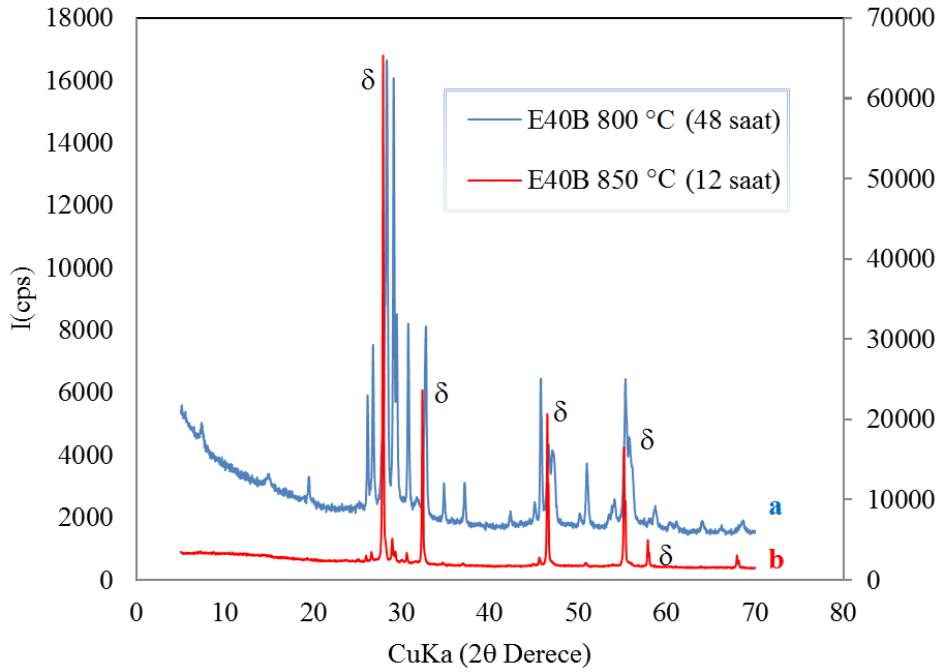
İkinci bölümde bizmut tabanlı katı elektrolitlerin kristalografik özellikleri konusundaki Şekil 2.29’da verilen faz geçiş sıcaklıkları, faz geçiş türleri ile ilgili verilerde; düşük sıcaklıklarda saf Bi₂O₃’in α -Bi₂O₃ fazı kararlı iken yüksek sıcaklıklarda δ -fazı kararlı, β ve γ fazları ise yarı kararlı fazlar olduğu belirtilmişti. Tez çalışmasında üretilen numunelerden kararlı faz dediğimiz tekli fazlar 800 °C’de 48 saat ısıtılma ile elde edilememiştir. 12 saatlik sürede 850 °C’de ısıtılma tabi tutulan E40B numunesinde kararlı faz δ -fazı belirlenmiştir.

2. Bölümde de anlatıldığı üzere ve deneysel işlemler sonucunda aldığımız XRD spektrumlarından elde ettiğimiz sonuçlarda tek faza ulaşamama nedenleri arasında;

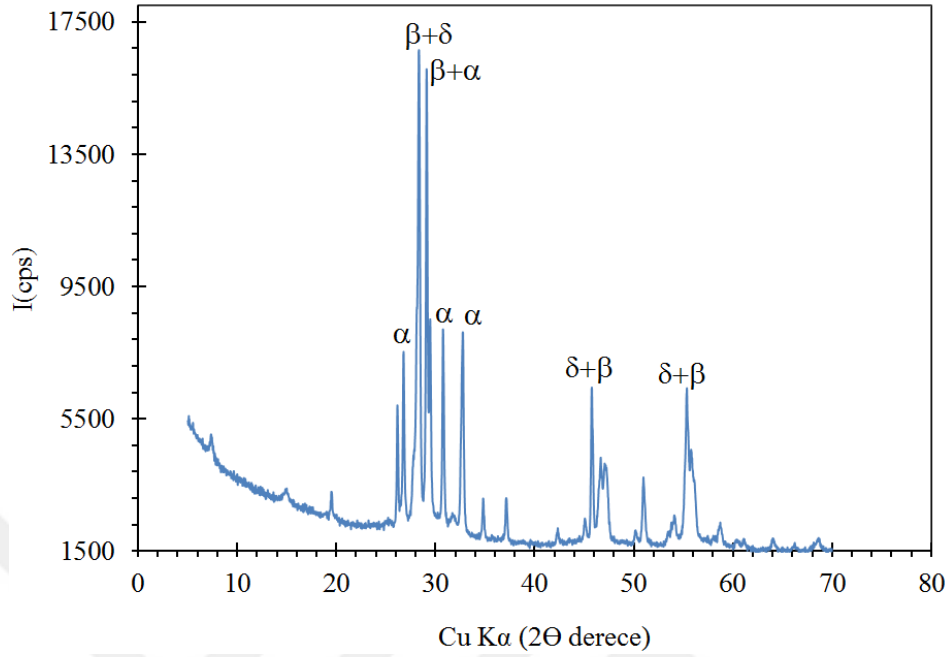
- Katkılanan Eu₂O₃ maddesinin stokiometrik oranının yeterliği/yetersizliği,
- Isıtılma süresi yeterliliği/yetersizliği,
- Isıtılma sıcaklığı yeterliliği/yetersizliği,
- Soğuma hızı (yavaş soğutma veya soğutma) yeterliliği/yetersizliği
- Öğütme süresi yeterliliği ve yetersizliği gibi etkenler bulunmaktadır.



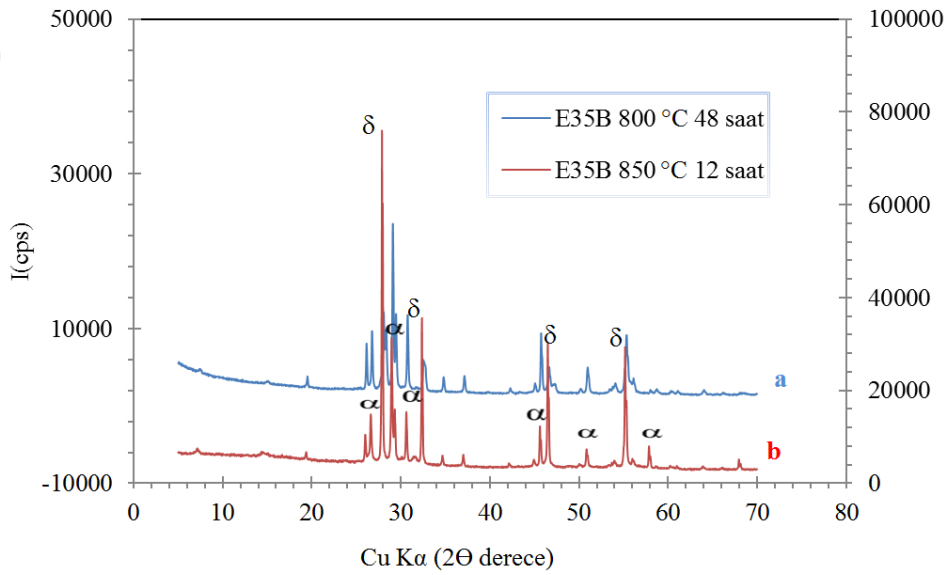
Şekil 4.1. 800 °C 48 saat ısıtım sonrası E40B numunesine ait XRD grafiği.



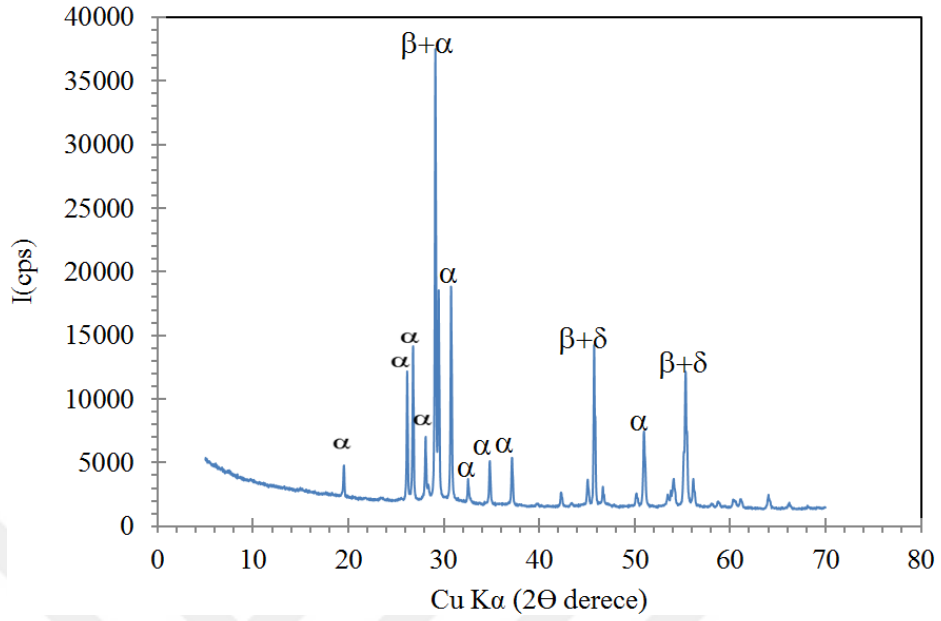
Şekil 4.2. E40B numunesine ait ölçülen XRD grafiği: a) 800 °C 48 saat ısıtım sonrası, b) 850 °C 12 saat ısıtım sonrası.



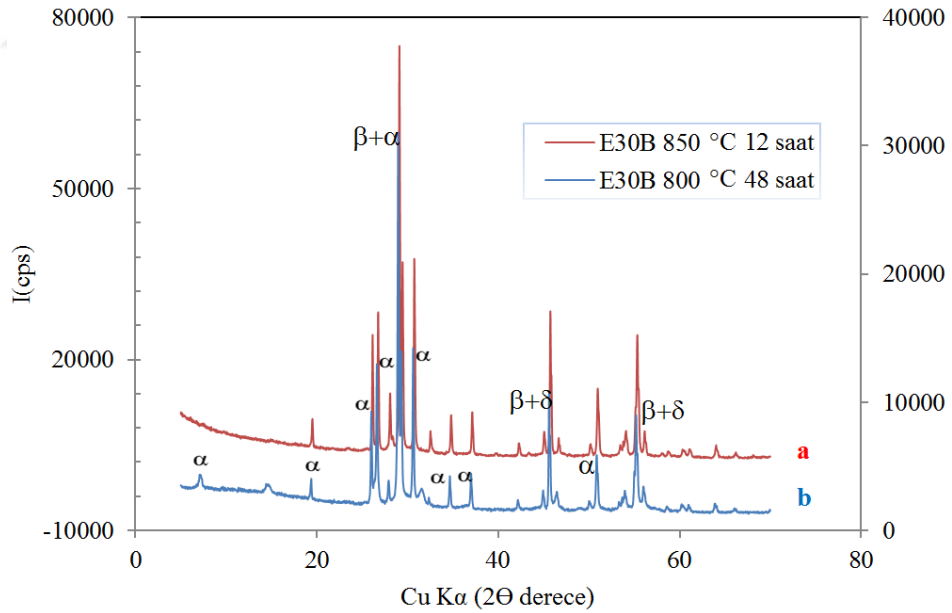
Şekil 4.3. 800 °C 48 saat ısıtım sonrası E35B numunesine ait XRD grafiği.



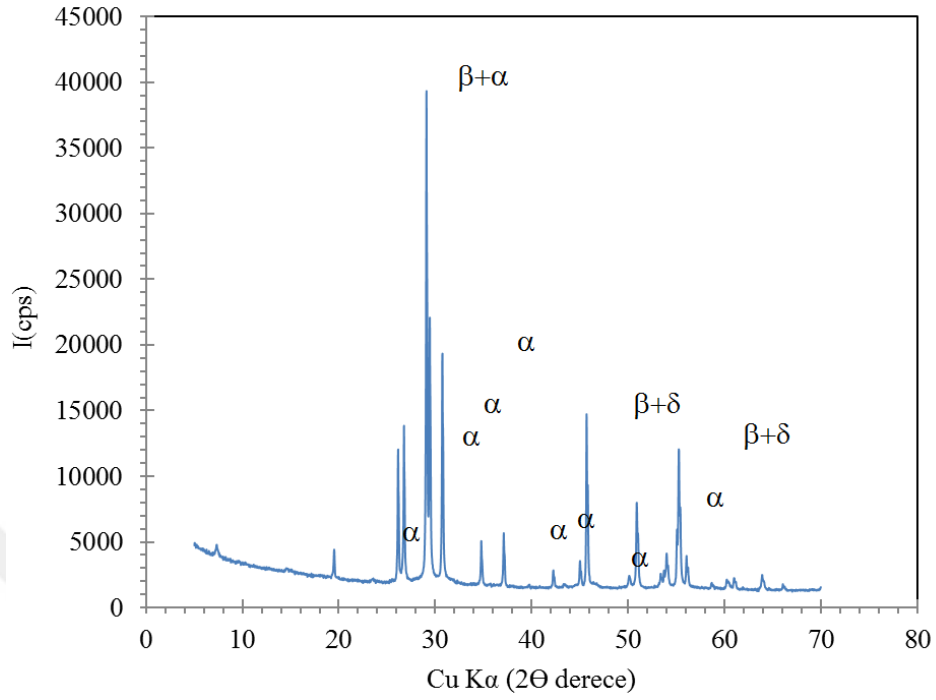
Şekil 4.4. E40B numunesine ait XRD grafiği; a) 800 °C 48 saatlik ısıtım sonrası, b) 850 °C 12 saatlik ısıtım sonrası.



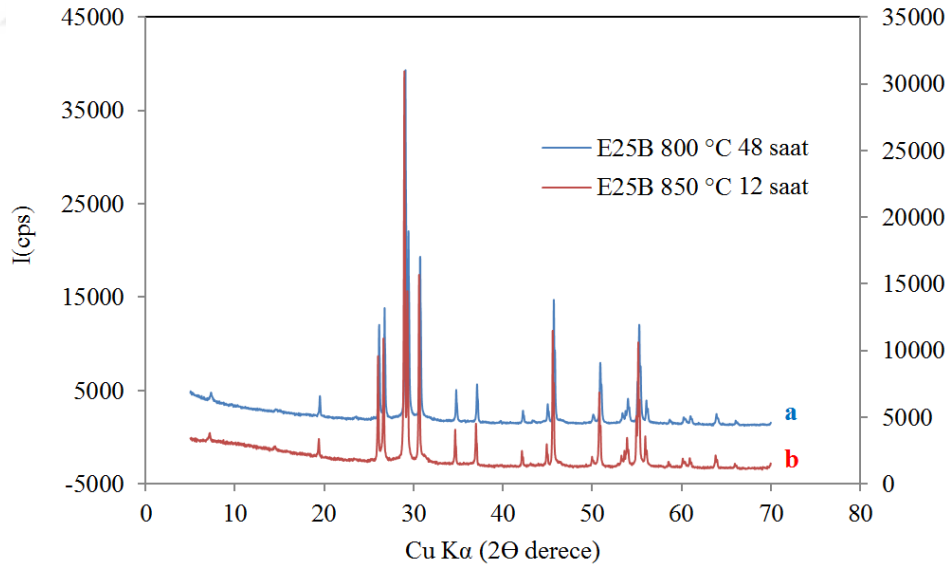
Şekil 4.5. 800 °C 48 saat ısıtıl işlem sonrası E30B numunesine ait XRD grafiği (800 °C 48 saatlik ısıtıl işlem sonrası).



Şekil 4.6. E30B numunesine ait ölçülen XRD grafiği; a) 800 °C 48 saatlik ısıtıl işlem sonrası, b) 850 °C 12 saatlik ısıtıl işlem sonrası.

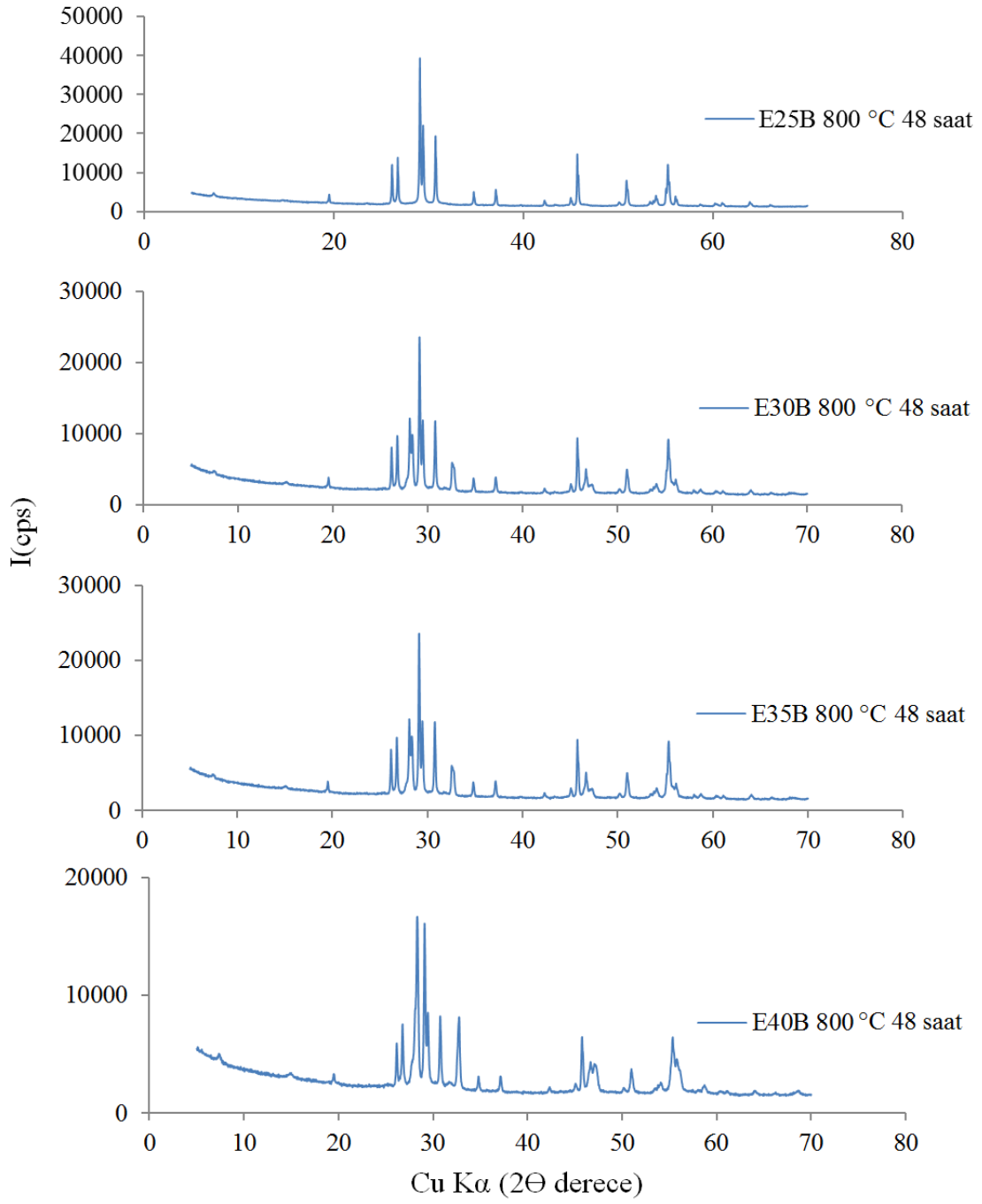


Şekil 4.7. 800 °C 48 saat ısıtım sonrası E25B numunesine ait XRD grafiği.

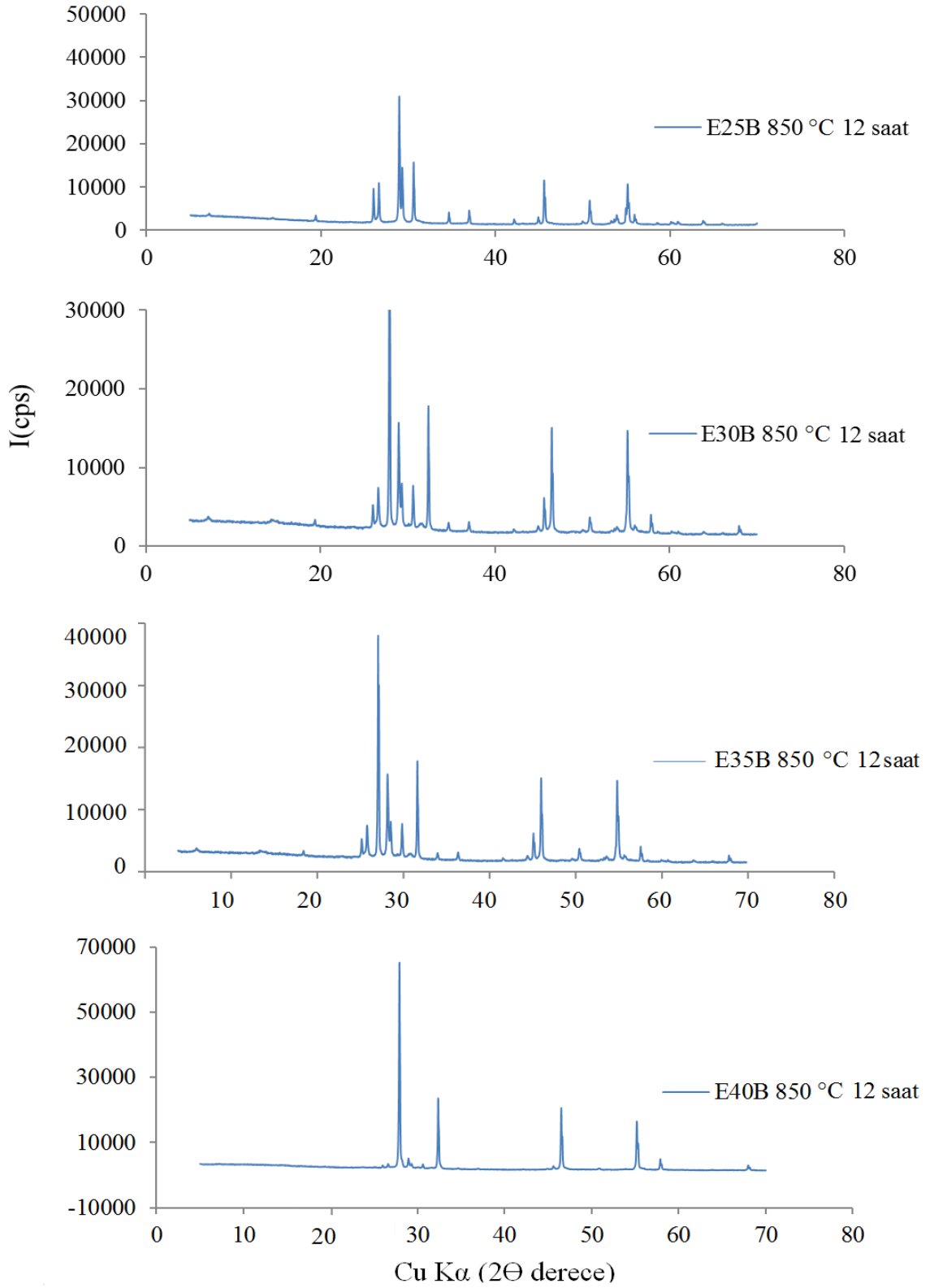


Şekil 4.8. E25B numunesine ait ölçülen XRD grafiği; a) 800 °C 48 saatlik ısıtım sonrası, b) 850 °C 12 saatlik ısıtım sonrası.

Yapılan çalışmanın XRD toz desenleri Şekil 4.9'da 800 °C derecede 48 saatlik ısıtım sonrası ve Şekil 4.10'da 850 °C'de 12 saatlik ısıtım sonundaki durumları verilerek genel durum ortaya konulmuştur.



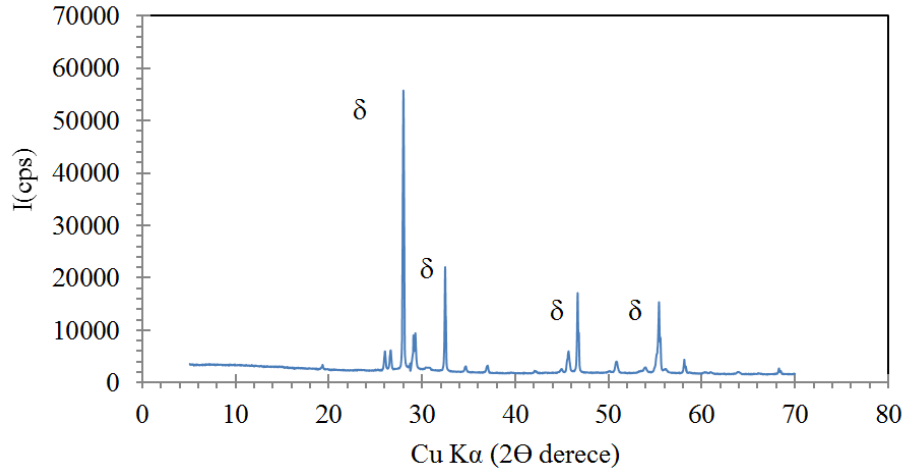
Şekil 4.9. E40B, E35B, E30B, E25B adlı elektrolitlere ait 48 saat süreli 800 °C dereceli ısıtma işlem sonundaki XRD grafiklerinin toplu gösterimi.



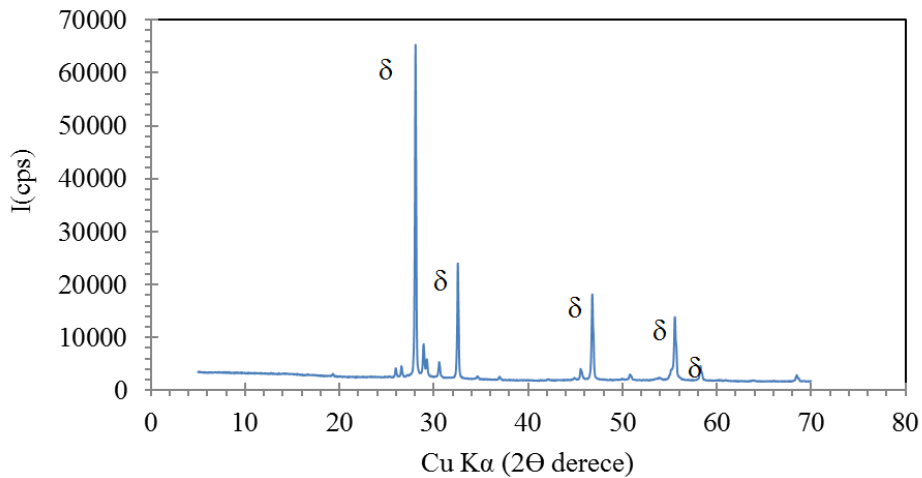
Şekil 4.10. E40B, E35B, E30B, E25B adlı elektrolitlere ait 12 saat süreli 850 °C ısıtılma işlemi sonundaki XRD grafiklerinin toplu gösterimi.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ katı elektrolit sisteminin XRD ölçümleri

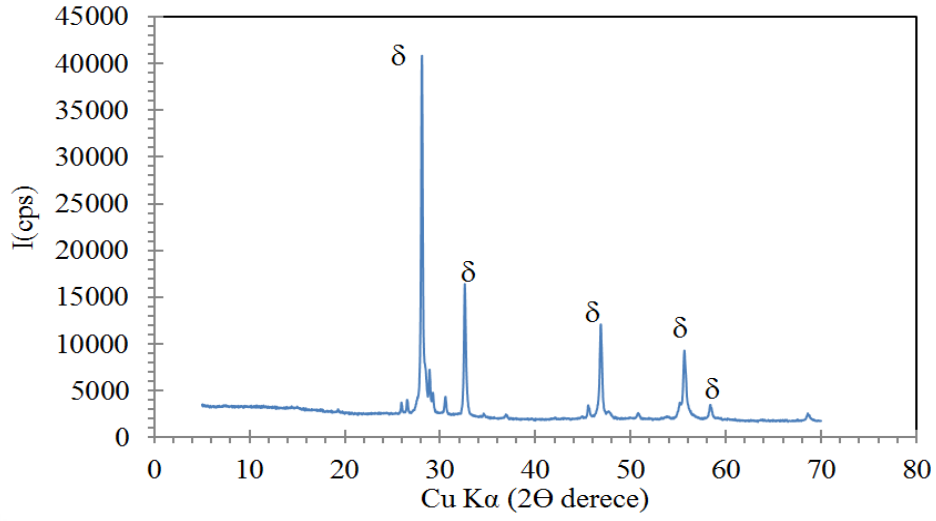
Sırasıyla 700 °C ve 750 °C sıcaklıklarda ısı işleme maruz bırakılan %5 mol Eu_2O_3 ve %25-30-35 mol Dy_2O_3 katkılı Bi_2O_3 elektrolit numunelerine ait Çizelge 4.2’da belirtilen fazları destekleyen XRD spektrumları (toz desenleri) Şekil 4.11 ile 4.14 arasında verilmiştir. E5D25B, E5D30B, E5D35B adlı elektrolit numunelerinin 700 °C’deki 48 saatlik ısı işlemlerinde Şekil 4.11-4.14 arasındaki XRD spektrumlarının verileri kararlı fazların XRD verileri ile indislenerek E5D25B adlı elektrolit dışında kararlı faz olarak δ fazı olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3.1-3.3). Sıcaklık 750 °C’ye sürede 48 saate çıkarılarak aynı numunelerin XRD spektrumlarının verileri kararlı fazların XRD verileri ile indislenerek kararlı faz olarak δ fazı olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.15-4.18).



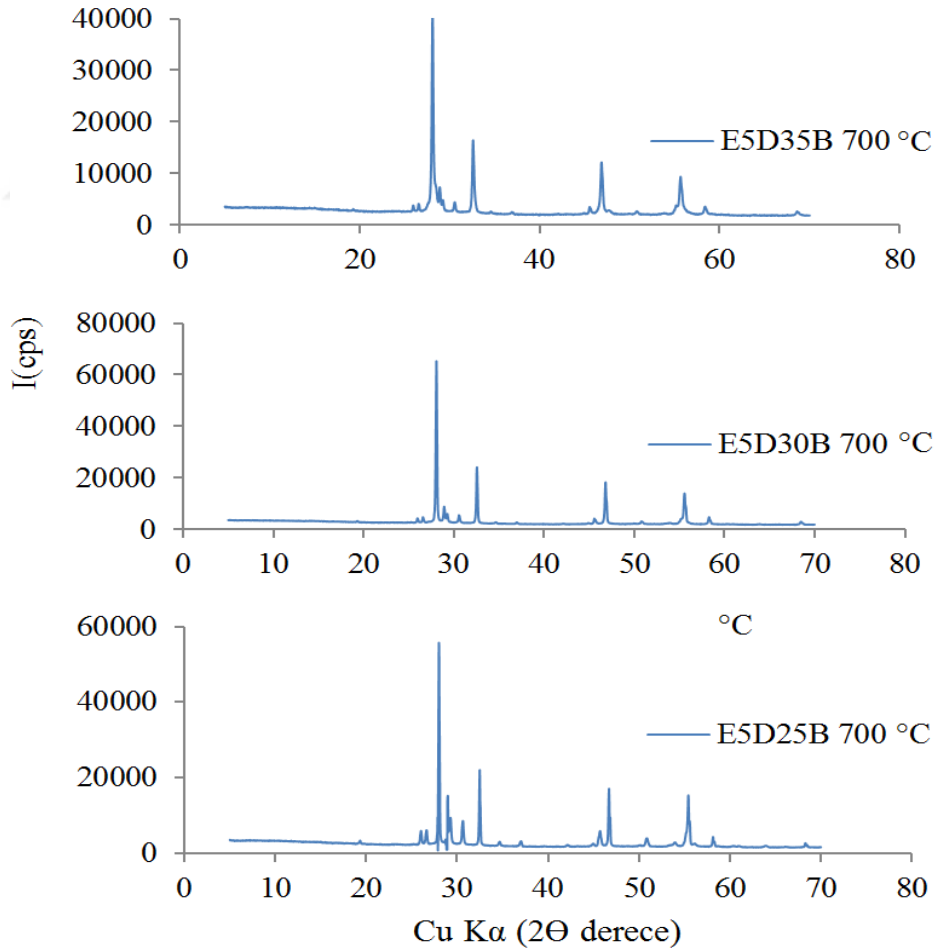
Şekil 4.11. 700 °C 48 saat ısı işlem sonrası E5D25B numunesine ait XRD grafiği.



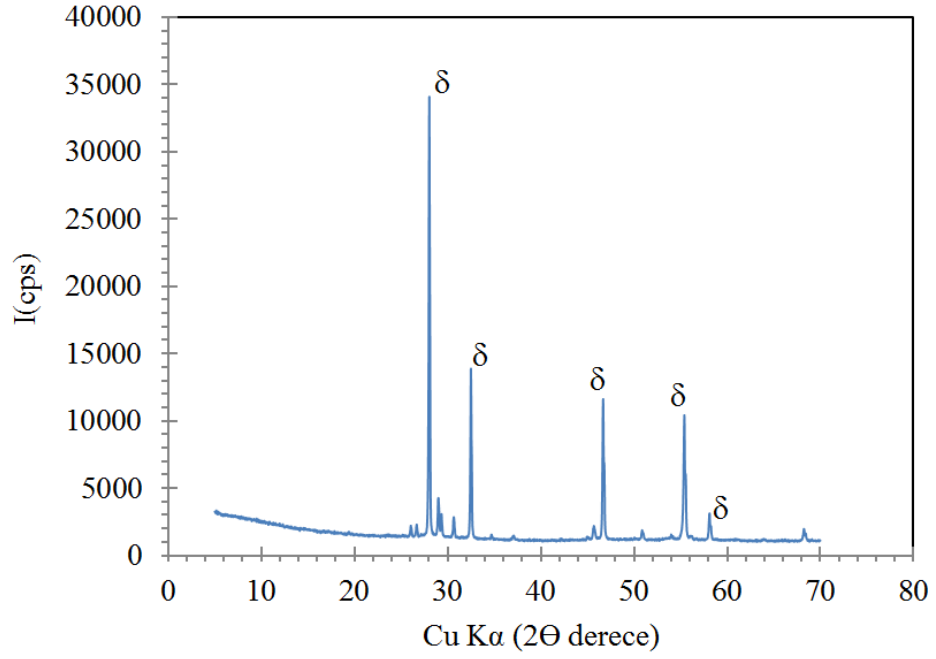
Şekil 4.12. 700 °C 48 saat ısı işlem sonrası E5D30B numunesine ait XRD grafiği.



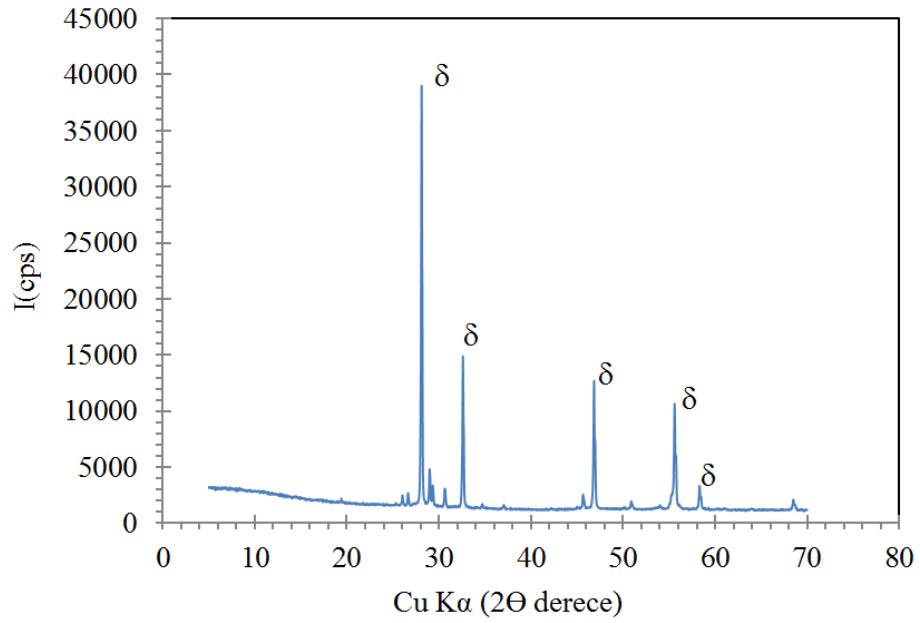
Şekil 4.13. 700 °C 48 saat ısıtıl işlem sonrası E5D35B numunesine ait XRD grafiği.



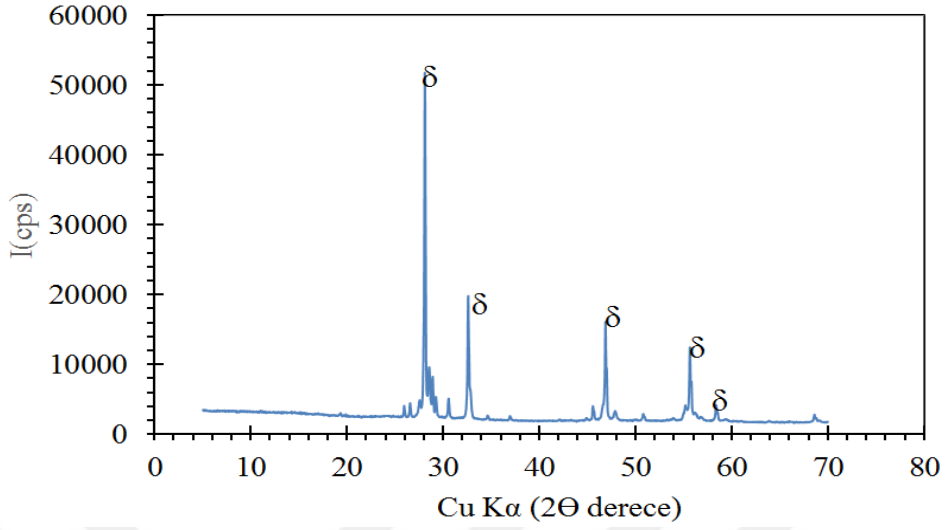
Şekil 4.14. E5D35B, E5D30B, E5D25B adlı elektrolitlere ait 48 saat süreli 700 °C dereceli ısıtıl işlem sonundaki XRD grafiklerinin toplu gösterimi.



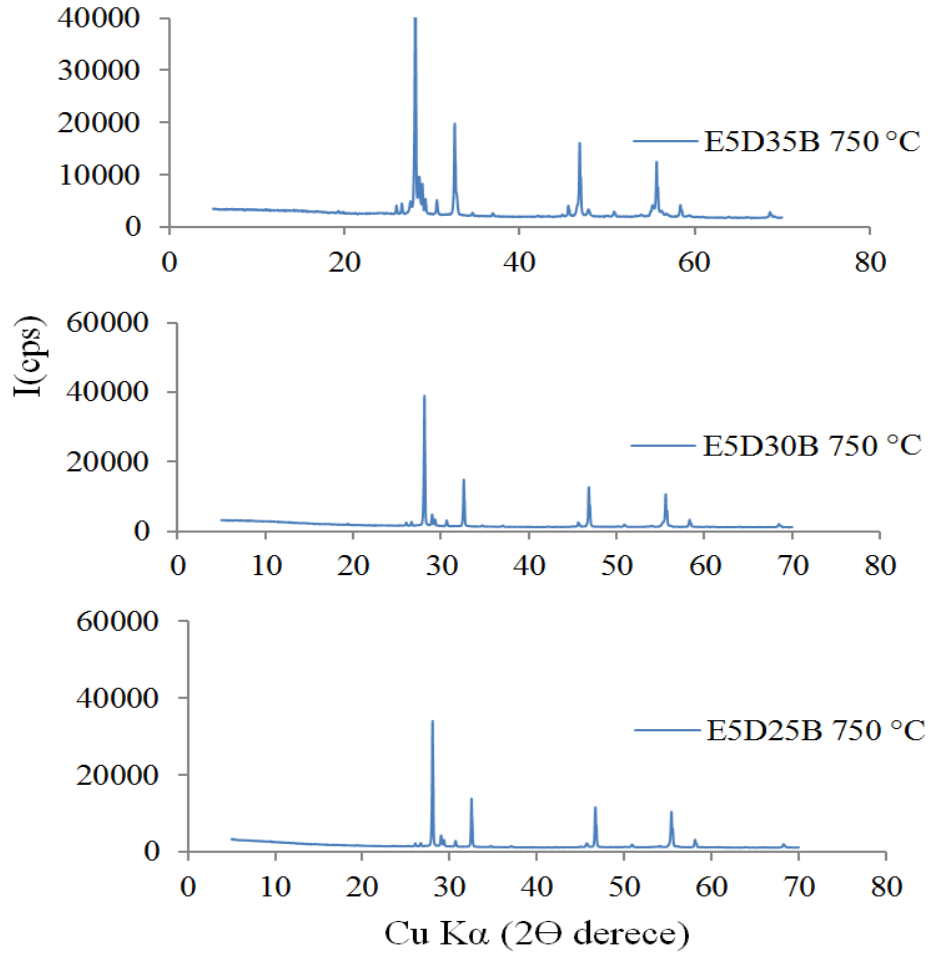
Şekil 4.15. 750 °C 48 saat ısıtıl işlem sonrası E5D25B numunesine ait XRD grafiği.



Şekil 4.16. 750 °C 48 saat ısıtıl işlem sonrası E5D30B numunesine ait XRD grafiği.



Şekil 4.17. 750 °C 48 saat ısıtıl işlem sonrası E5D35B numunesine ait XRD grafiği.



Şekil 4.18. E5D35B, E5D30B, E5D25B adlı elektrolitlere ait 48 saat süreli 750 °C dereceli ısıtıl işlem sonundaki XRD grafiklerinin toplu gösterimi.

Sonuç olarak; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ sisteminde elde edilememiş olan kararlı fazlar $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ sisteminde daha düşük ısı işlem sıcaklıklarında elde edilmiştir. Literatürde elektrolit çalışmalarında Bi_2O_3 içerisine Eu_2O_3 'ün düşük katkı yapılması ile yarı-kararlı fazlardan tetragonal fazı (β) elde edilmiştir (Yılmaz vd., 2011; Yılmaz vd., 2008). Fakat bu tez çalışması ile elde edilmiş olan kübik faz(δ) tetragonal faza göre daha kararlı bir yapıdır. Literatürde $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ sistemine farklı katkılamalar (Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Yb_2O_3 , ZrO_2) yapılarakta kararlı fazlar elde edilmeye çalışılmıştır ve sonuç olarak kübik fazlar elde edilmiştir Literatürde ifade edildiği gibi birçok lantanit elementlerden katkılamalar yapılarak katı elektrolit numunesi elde edilebilmektedir. Kararsız, kararlı ya da yarı-kararlı faz oluşumu herhangi bir MxOy oksit bileşiğinin M^+ katyonu ile Bi^{3+} katyonlarının yer değiştirerek örgüye yerleşmesi, yer değiştirme sırasında meydana gelen katkı katyonlarındaki yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları ve yer değiştiren katyonlar arasındaki iyon yarıçapları arasındaki farktır. İyonik yarıçapların farklılığı aynı zamanda elektriksel iletkenliği de etkiler (Ermiş vd., 2015; Anirban vd., 2017; Arı vd., 2018; Borik vd., 2019). Bu tez kapsamında çalışılmış olan katkı lantanit elementleri Eu ve Dy'nin iyonik yarıçapları (koordinasyon sayısı altı kabul edilerek) aşağıdaki tabloda verilmiştir (Shannon, vd., 1969; Anirban vd., 2017).

Çizelge 4.3. Bi, O, Dy ve Eu'ya ait iyonik yarıçaplar.

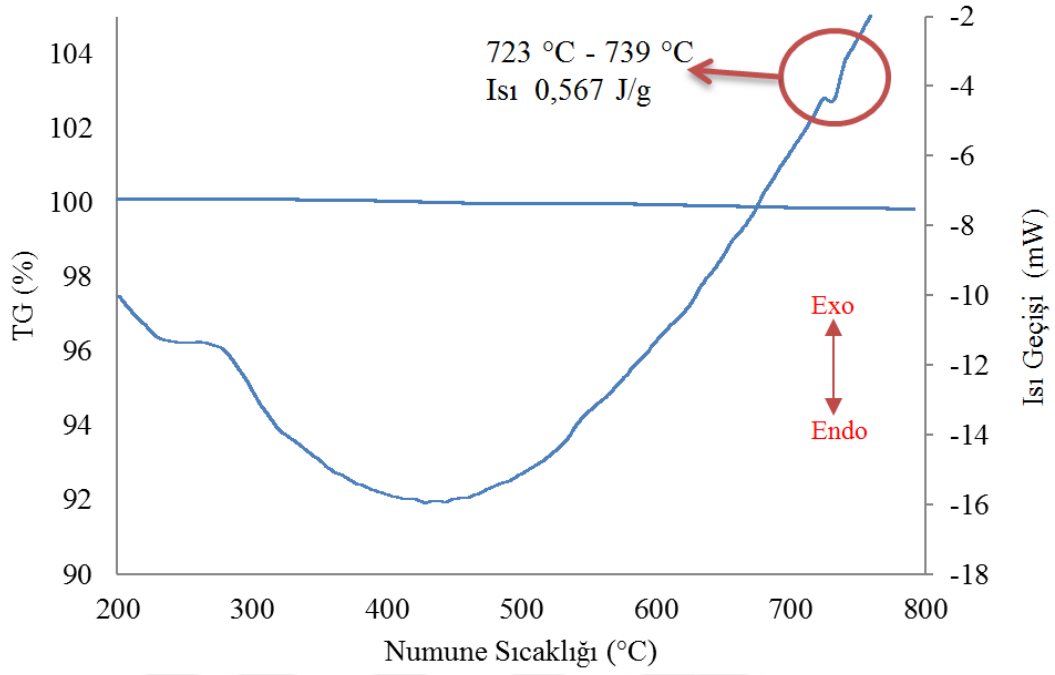
İyon	Bi^{+3}	O^{-2}	Dy^{+3}	Dy^{+2}	Eu^{+3}	Eu^{+2}
R(A)	1,02	1,40	0,91	1,07	0,95	1,17

Bu iyonik yarıçapları değerlerinde görüldüğü gibi katkı katyonların indirgenme reaksiyonu sonucu iyonik yarıçapları daha büyük olarak iyonlaşmışlardır. Kübik fazı ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) Dy_2O_3 elementinin katılanması ile daha çok elde edilmiştir. Eu_2O_3 'ün iyonik yarıçapının daha büyük olmasından dolayı difüzyon hızının daha düşük olduğu öngörülmektedir.

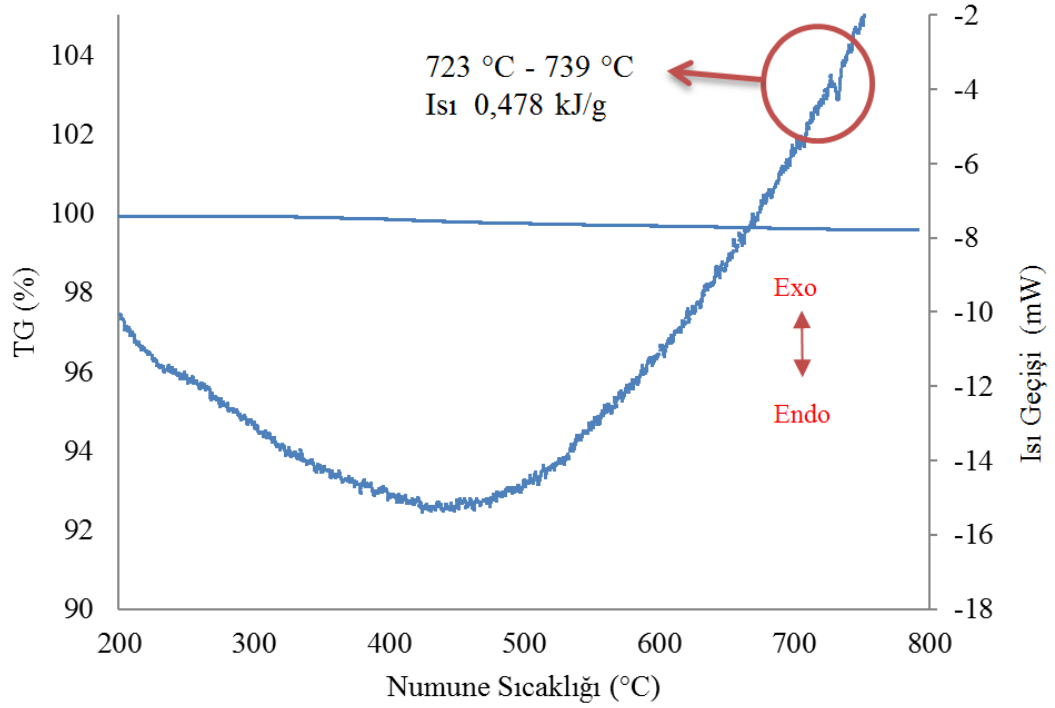
4.1.2. Katı elektrolit sisteminin DTA-TG ölçümleri

Ürettiğimiz numunelerin termal analiz işlemlerinde ikinci bölümde anlatılan DTA-TG ölçüm metodu ile numunelerdeki faz dönüşüm sıcaklıkları, termal kararlılıkları ve diğer ilgili termal özellikleri yanısıra numunelerde sıcaklığa bağlı oluşan kütle kayıpları değerlendirildi.

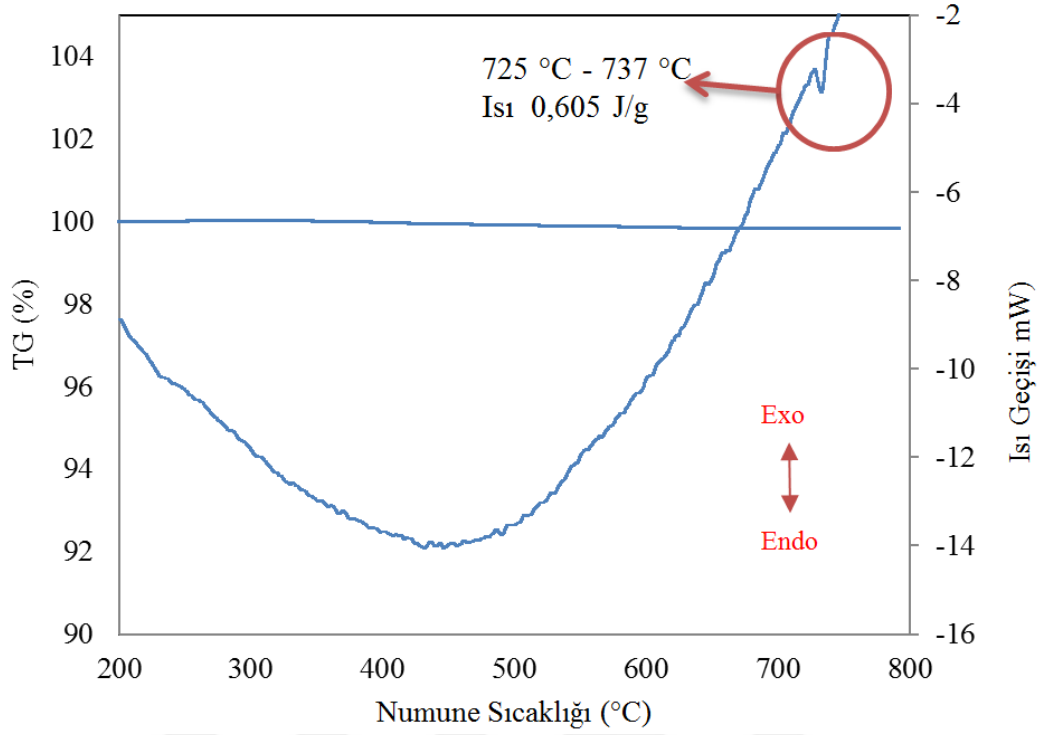
Oluşturulan E40B, E35B, E30B, E25B elektrolitlerinin termal kararlılıkları, TG-DTA ölçümleri sonucunda elde edilen verilere dayalı grafikler Şekil 4.19 ile 4.22 arasında gösterilmiştir.



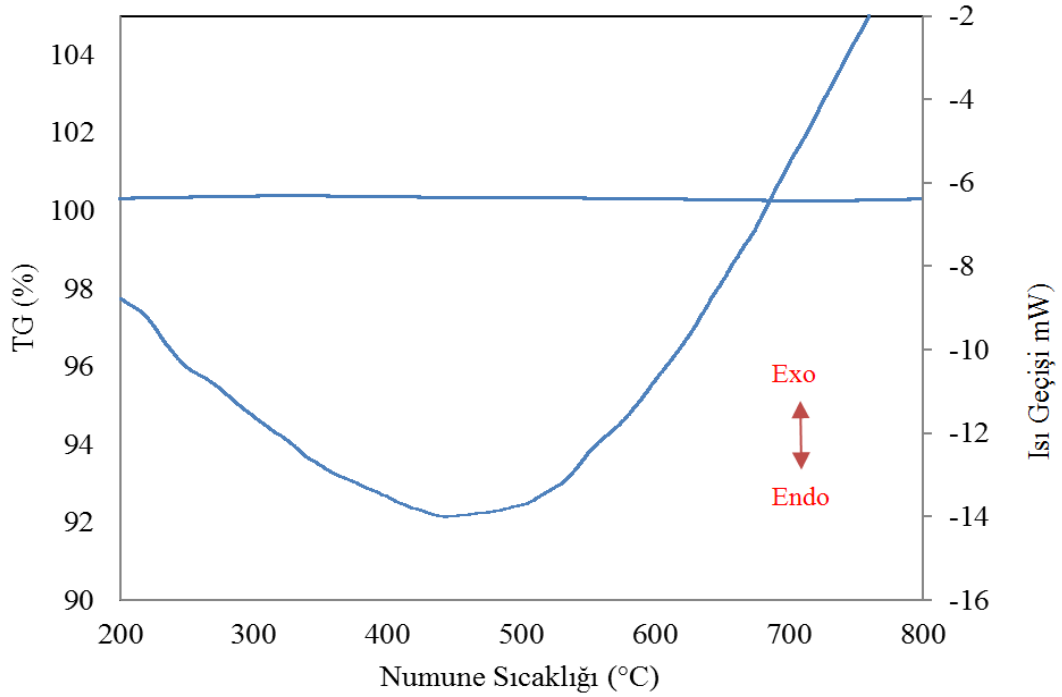
Şekil 4.19. E25B numunesinin ölçülen TG-DTA diyagramı.



Şekil 4.20. E30B numunesinin ölçülen TG-DTA diyagramı.



Şekil 4.21. E350B numunesinin ölçülen TG-DTA diyagramı.



Şekil 4.22. E40B numunesinin ölçülen TG-DTA diyagramı.

Şekil 3.28'deki bilgiler doğrultusunda; Şekil 4.19, 4.20 ve 4.21'te görülen TG/DTA eğrilerindeki 723 °C ile 739 °C aralığında oluşan endotermik pikler, α - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta$ - Bi_2O_3 faz dönüşümünün oluştuğunu ve XRD sonuçlarında elde edilen ikili fazları desteklediği görüldü. α -fazı ile ilgili DTA çalışmalarından (ısıtarak ve soğutarak yapılan DTA ölçümleri) edinilen bilgilere göre; TG eğrisine bakıldığında 800 °C'ye kadar olan işlemler sonucunda oluşan kütle kaybının ~ %3 olması, ihmal edilebilecek bir değer olarak değerlendirildi. Şekil 4.24'te ise %40 mol Eu_2O_3 katkılanmış δ -fazının ölçümünden elde edilen DTA-TG eğrisine bakıldığında herhangi bir endotermik veya ekzotermik bir pikin oluşmadığı gözlemlendi. E40B örnek numunemizin termal kararlılığının yüksek olması nedeniyle XRD deseni ile yüksek oranda uyuşmakta olduğu görüldü. Çünkü XRD sonuçlarında da kararlı homojen bir faz (δ -fazı) elde edilmiştir.

Dy_2O_3 ve Eu_2O_3 katkılanarak elde edilmiş olan üçlü bileşiklerde TG-DTA grafikleri değerlendirilmiştir. Üçlü bileşiklerde tek faz olan δ -fazı TG-DTA grafiklerinde de elde edilmiş olup Şekil 4.24 ile benzerlik göstermektedir.

4.1.3. Katı elektrolit sisteminin elektriksel iletkenlik ölçümleri

Numunelerin elektriksel iletkenlik karakterisasyonunu belirlemek amacıyla dört nokta iletkenlik ölçüm metodu kullanıldı. Bu ölçüm çalışması için Erciyes Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Keithley 2700 marka cihaz ve donanımı kullanıldı. Dy_2O_3 , Eu_2O_3 oksit bileşikleri katkılanarak elde edilen homojen ve heterojen fazların disk halindeki Bi_2O_3 katı elektrolit çözeltilerinin (E40B, E35B, E30B, E25B, E5D25B, E5D30B, E5D35B) toplam elektrik iletkenliği (σ_T) dört nokta D.C. metodu ile sıcaklığa ve katkı maddesinin miktarına bağlı olarak ölçüldü. Ölçüm işleminde Şekil 3.16'da gösterilen özel ölçüm kiti kullanıldı. Ölçüm işlemlerinde uçların numunelere teması veya sabitlenmesi işlemlerinde özel veya herhangi bir iletken yapıştırıcı kullanılmadı. Deneysel işlemlerde sıcaklık değişimi için Şekil 3.4'te gösterilen Nabertherm marka fırın kullanılarak, programlanan sıcaklıklara belli sürelerde sabit ısıtma hızı ile otomatik ulaşıldı. Numunelerin fırın içerisindeki yeri sabit tutularak ölçümler boyunca yeri değiştirilmedi. İletkenlik ölçüm kitine yerleştirilen tabletler üzerine platin bağlantı uçlarının güvenilir teması sağlandıktan sonra güç kaynağı ile 1. ve 4. nolu bağlantılar arasına gerilim uygulandı. Ölçümler DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile gerçekleştirildi. DAQ terimi genel manada; bilgisayar yardımıyla verilerin toplanıp değerlendirilmesi işlemi olan "Uzaktan veri eldesi ve kontrol sistemi (Data Acquisition-DAQ-Control System) anlamındadır. DAQ sistemi ile elde edilen değerler ölçüm işini ve hata oranını azaltmaktadır. Laboratuvarında kullanılan tüm cihazlarda GPIB protokolünü destekleyen uygun portlar bulunmakta olup, ölçüm

verilerinde bu protokolden faydalanıldı. Toplanan veriler elektriksel iletkenlik ölçümü için oluşturulan sistemin parçası olan scanner kart üzerine Keithley Integra Up&Running yazılımı ile işlendi. Güç kaynağından belli aralıklarda akım değerleri gönderilmesi için ExcelINX programlama diliyle oluşturulan yazılım kullanıldı.

(Bi₂O₃)-(Eu₂O₃) katı elektrolit sisteminin elektriksel iletkenlik ölçümleri

E25B, E30B, E35B, E40B numunelerin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri ölçüldü. Bu ölçme işleminde, oda sıcaklığı şartlarındaki fırın içerisine konulan numunelere 5 V'luk düzenli artışlarla gerilim verilerek akım-gerilim (I-V) ilişkisi incelendi. Elde edilen verilerle, oda sıcaklığında numunelerden ölçülebilecek seviyede akım geçmediği ve oda sıcaklığında yüksek yalıtkan oldukları kanaatine varıldı. Daha sonra fırın sıcaklığı oda sıcaklığından itibaren 25 °C'lık aralıklarla 350 °C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta bir süre bekletilen numunelerin iletkenlik verileri kaydedildi. Devamında 10 °C'lık sıcaklık artışlarıyla 1000 °C'ye kadar ulaşıldı. Bu artış basamaklarında I ve V değerleri ölçülerek kaydedildi. Bu işlemler esnasında uygulanan gerilimi düşük tutmadaki amaç; yüksek numune direncinden kaynaklanan problemlerin temas noktalarında oluşan ısınmayı önlemektir. Yüksek gerilim uygulandığında bu noktalarda aşırı ısınmaya bağlı numunede ve bağlantı tellerinin uçlarında erime gözlemlendi. İkinci bölümde belirtilen saf Bi₂O₃ numunesinin erime noktası 825 °C olsa da katkılı olduğu için bu sıcaklık derecesi 1000 °C'ye kadar çıkartılarak ısı ve sıcaklığa karşı katkılı malzemenin dayanımı da dolaylı yoldan ölçülmüş oldu. Çalışma esnasında periyodik 5V gibi düşük voltajdan dolayı herhangi bir ısınma gözlemlenmedi. Fırın içerisine verilen 5V'luk sabit gerilim, her ölçüm verisinden sonra kesilerek sistem üzerindeki yük boşalması sağlandı. Sabit gerilimin yanısıra deneysel süreçte çevresel şartlar ile gerilim verme süresinde sabit tutulmaya çalışıldı.

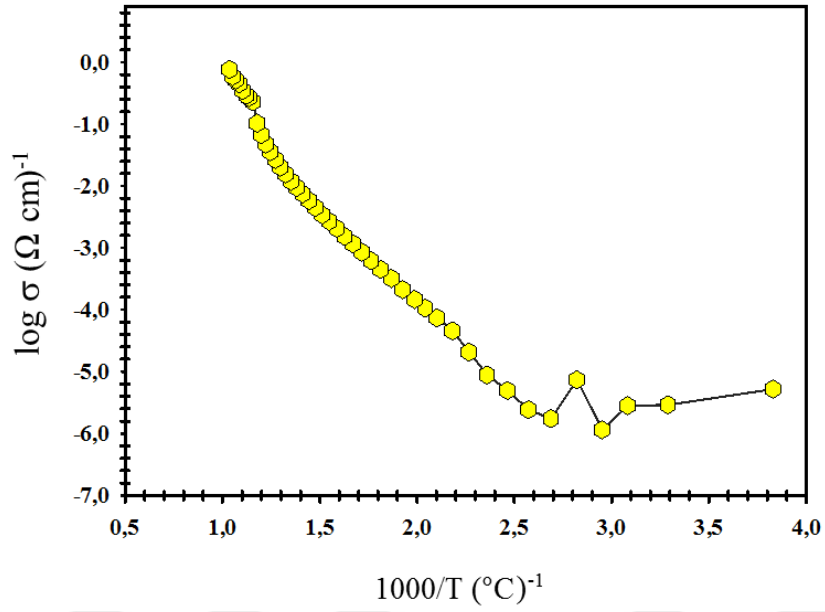
Sıcaklığa ait 10 farklı I-V değeri alınarak numunelerin her ölçüm sıcaklığına ait elektrik iletkenliği hesaplandı. Elektriksel iletkenlik hesabında Eşitlik 4.1 kullanıldı.

$$\sigma_T = \frac{I}{V} \cdot G^{-1} \quad (4.1)$$

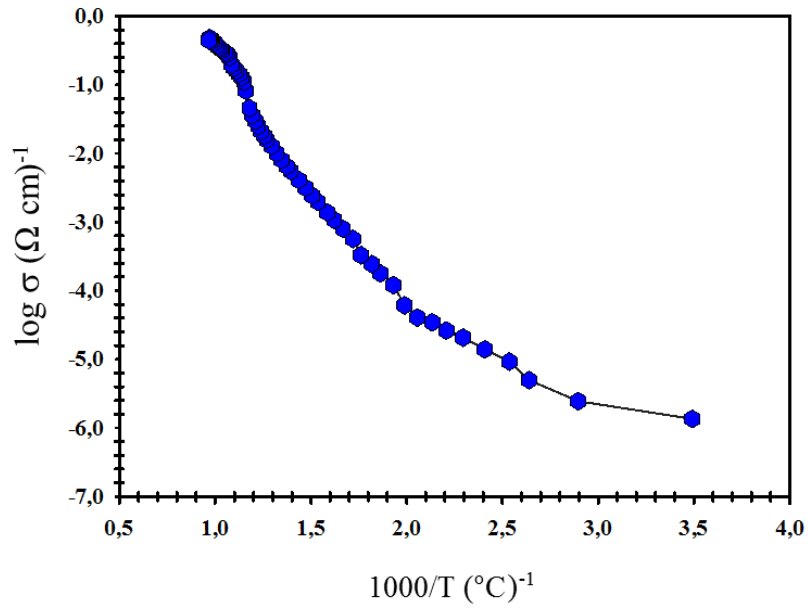
I Akım (Amper)
 G Düzeltme katsayısı (RCF)
 V Gerilim (Volt)
 σ_T Toplam elektriksel iletkenlik ($\Omega.m$)

Hesaplanan değerler ile toplam iletkenlik (σ_T) değeri ve ait olduğu sıcaklık (T) ilişkisini belirleyen “log(σ_T)-1000/T” grafikleri çizildi (Şekil 4.25-4.28). Bu grafikler okunurken numunelerin yüksek sıcaklıktaki faz değişimleri ve iletkenlik mekanizmaları hakkında da bilgi sahibi olunabilir. Tüm numunelerin log(σ_T)-1000/T grafikleri karşılaştırılarak iletkenlik özellikleri belirlendi. I-V grafikleri çizilirken sıcaklık değerleri göstergesinin 1000/T (°C)

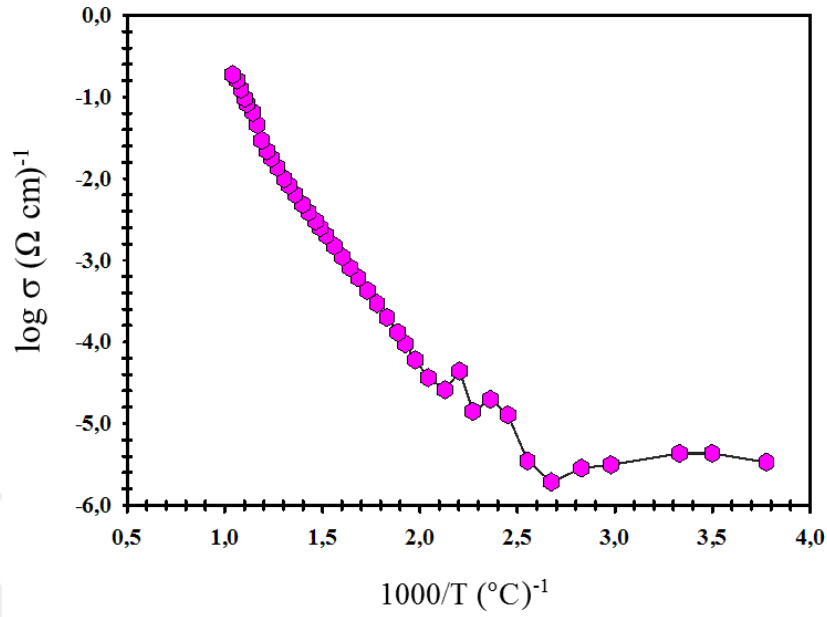
alınma sebebi, numunelere ait Arrhenius eğrilerini elde etmek içindir. Literatürdeki elektriksel iletkenlik grafikleri " $\ln(\sigma_T)-1000/T$ " şeklinde genel geçer olduğu için tez çalışmasında da bu yöntem kullanıldı. I-V grafikleri sayesinde her numuneye ait aktivasyon enerjileri bulunarak literatürdeki benzer malzemelerle oluşturulan seramik elektrolitlerle uyumu değerlendirildi.



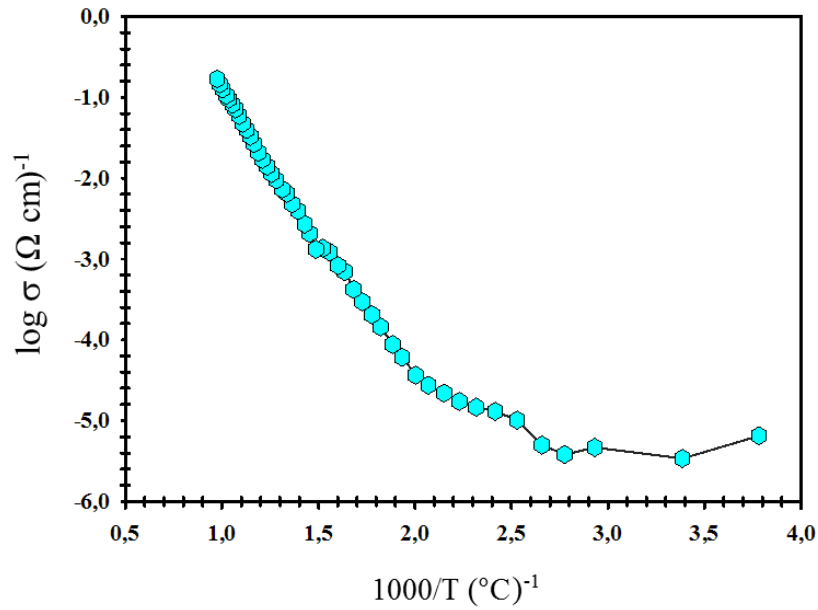
Şekil 4.23. 800 °C 48 saat ısıtım sonrası E25B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği.



Şekil 4.24. 800 °C 48 saat ısıtım sonrası E30B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği.

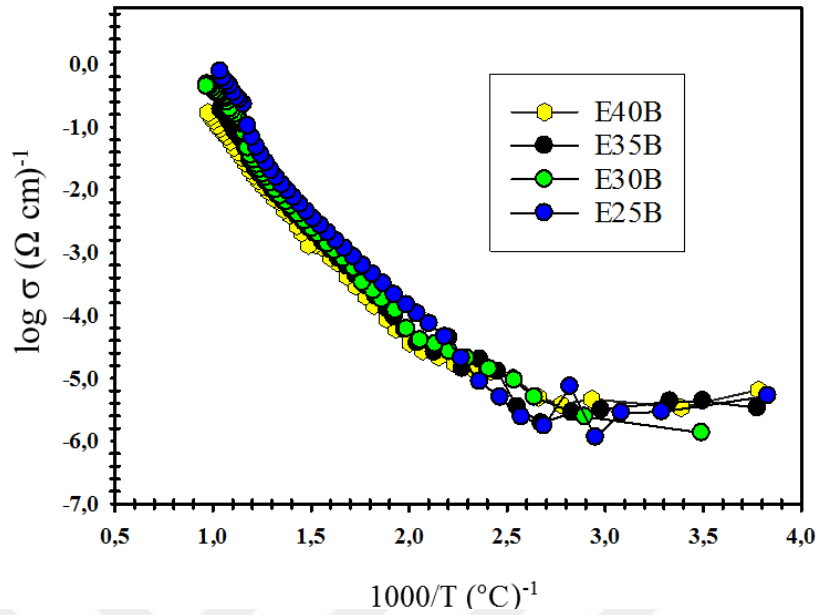


Şekil 4.25. 800 °C 48 saat ısıtım sonrası E35B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği.



Şekil 4.26. 800 °C 48 saat ısıtım sonrası E40B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği.

Ölçülen iletkenlik değişimlerinin (Şekil 4.23-4.26) birbirleri ile kıyaslanması ve hesaplamalarda karşılaştırılması yanı sıra aynı sıcaklıklarda farklı veya aynı davranışlarını görebilmek amacıyla Şekil 4.27'de E40B, E35B, E30B, E25B katı çözeltilerin elektriksel iletkenlikleri toplu olarak gösterilmiştir.

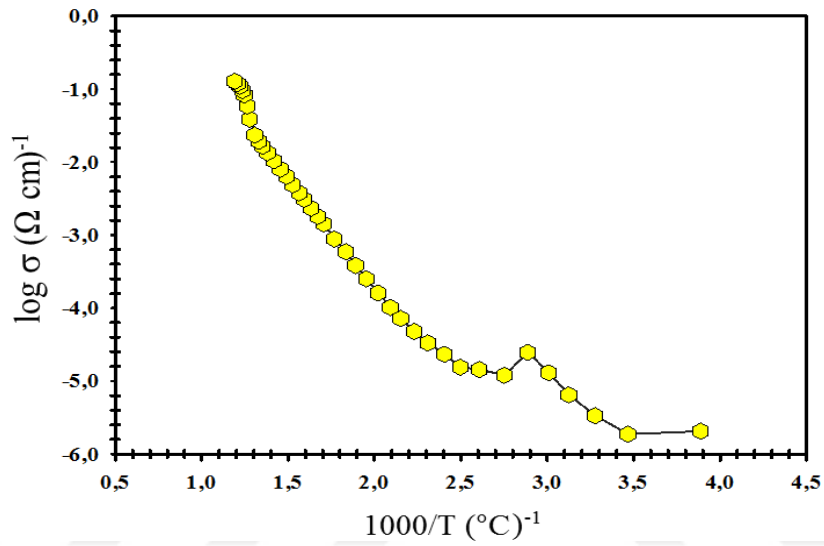


Şekil 4.27. E40B, E35B, E30B, E25B adlı elektrolitlere ait toplu gösterim elektriksel iletkenlik grafiği.

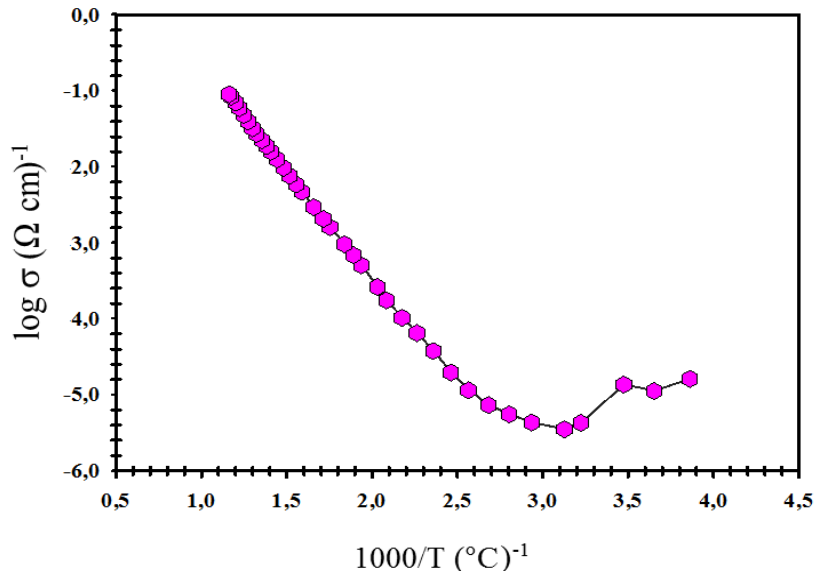
Kristal içerisine katkılanan malzemenin iyonik yarıçaplarının Bi^{+3} 'e göre farklı olması nedeniyle örgü parametrelerini ve örgü gerilimini etkilemektedir (Kavici, 2015). Katkı oranının artmasıyla kristal oksijen boşlukları artmakta, kristal büyümektedir. Oksijen boşluklarının artmasıyla örgü kusuru ve dolayısıyla örgü gerilim oranı artmaktadır. Orta sıcaklıklı yakıt pillerinin çalışma sıcaklıkları literatür taramalarında genelde 650-850 °C olarak görülmektedir (Dempsey, 2001; Bakal, 2009; Timurkutluk, 2010; Taroco vd., 2011; Yiğit, 2014) Çalışmamızın elektriksel iletkenlik verilerini değerlendirirken çalışma sıcaklığını ~670-680 °C olarak öngördük. Mol katkı oranı $0,25 \leq x \leq 0,40$ olan ve $(\text{Eu}_2\text{O}_3)_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ikili sisteminde, ürettiğimiz katı elektrolitlerin elektriksel iletkenlik grafikleri değerlendirildiğinde en yüksek elektriksel iletkenlik değerinin 0,25 mol Eu katkılı E25B ($T=677$ °C, $\sigma=4,52 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) olduğu Çizelge 3.4'te görülmektedir. Daha sonra sırasıyla 0,35 mol Eu katkılı E35B ($T=672$ °C, $\sigma=2,51 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), 0,30 mol Eu katkılı E30B ($T=664$ °C, $\sigma=2,44 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), 0,40 mol Eu katkılı ile E40B ($T=673$ °C, $\sigma=1,32 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) olduğu görülmektedir. İkili sistemde sadece kararsız fazların çokluğu nedeniyle 850 °C'de elektriksel iletkenlik ölçümleri tekrarlanmamıştır. 800 °C'de elektriksel iletkenlik grafiklerine bakıldığında XRD sonuçlarını desteklemekte olup homojen faz olmadığı görülmektedir. Çünkü tek faz olmayıp bir fazdan diğerine geçişlerin olduğunu ispatlayan eğimlerdeki ani değişimlerdir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda tetragonal (β) faz'dan kübik (δ) faz'a geçişler bütün grafiklerde görülmektedir.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ katı elektrolit sisteminin elektriksel iletkenlik ölçüm

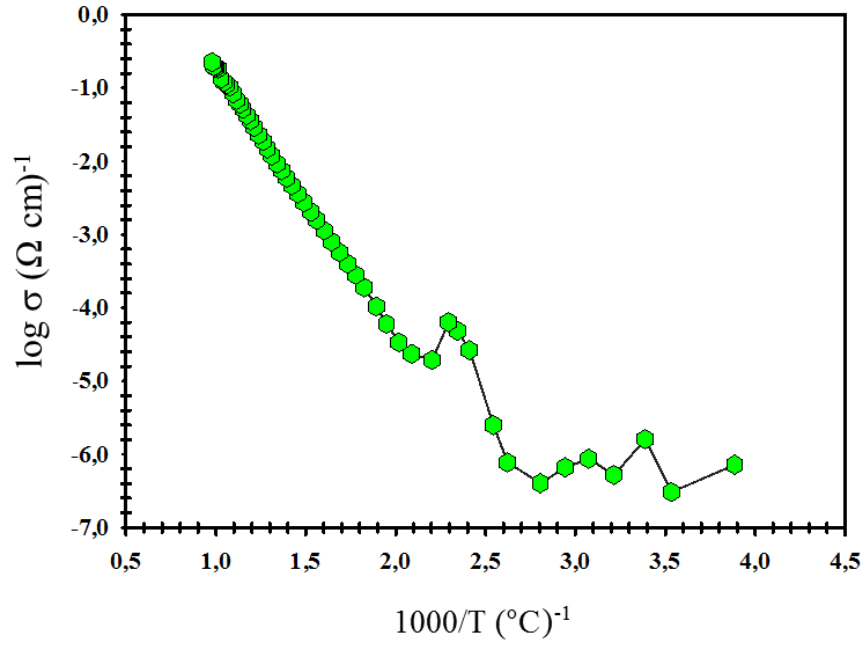
Deneysel işlemlerimizi ve ölçümlerimizi üçlü sistemde de tekrarladık. Dy katkılı $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemindeki belli oranlardaki (Eu sabit, %5 mol sabit, Dy değişken mollerde) numunelerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafikleri Şekil 4.28-4.33'te ve toplu gösterimleri Şekil 4.34-4.35'de gösterilmiştir.



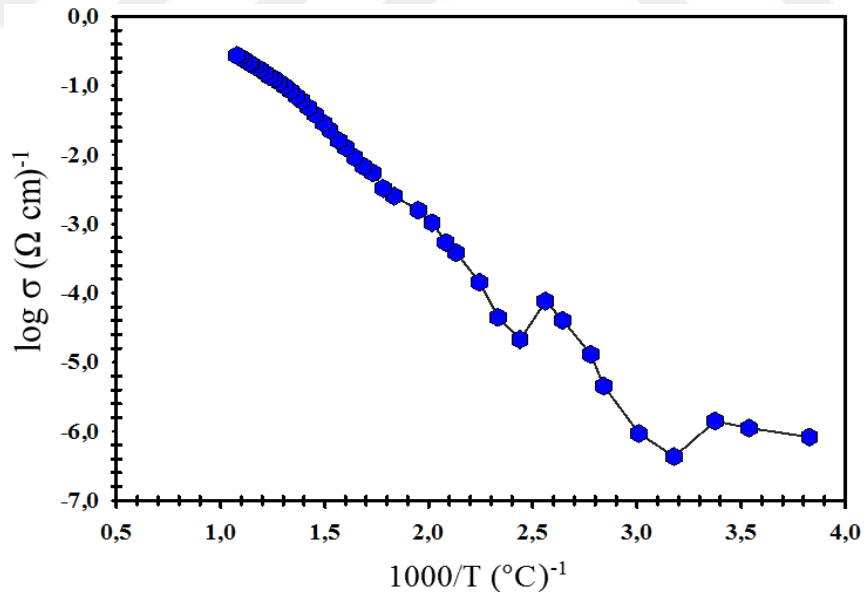
Şekil 4.28. 700 °C 48 saat ısıl işlem sonrası E5D25B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği.



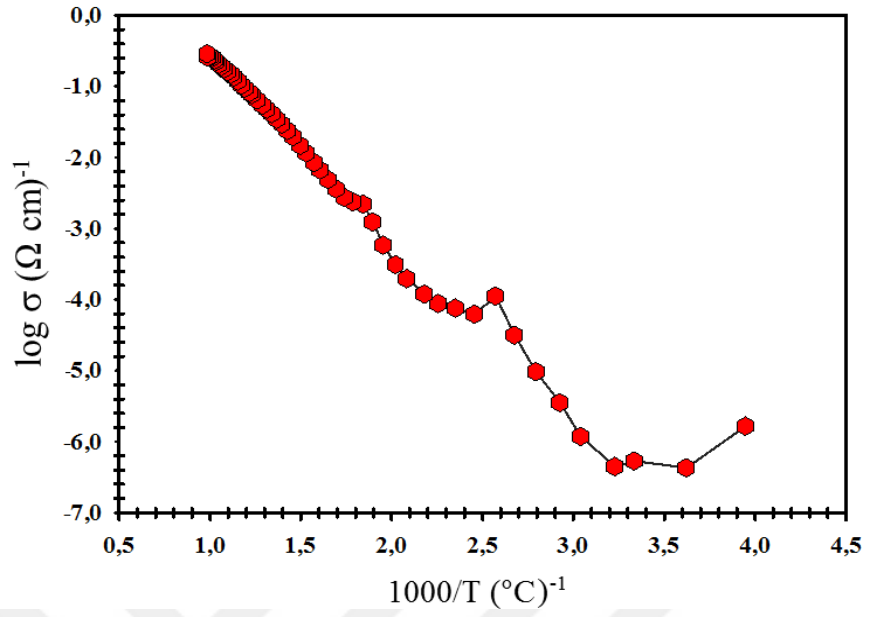
Şekil 4.29. 700 °C 48 saat ısıl işlem sonrası E5D30B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği.



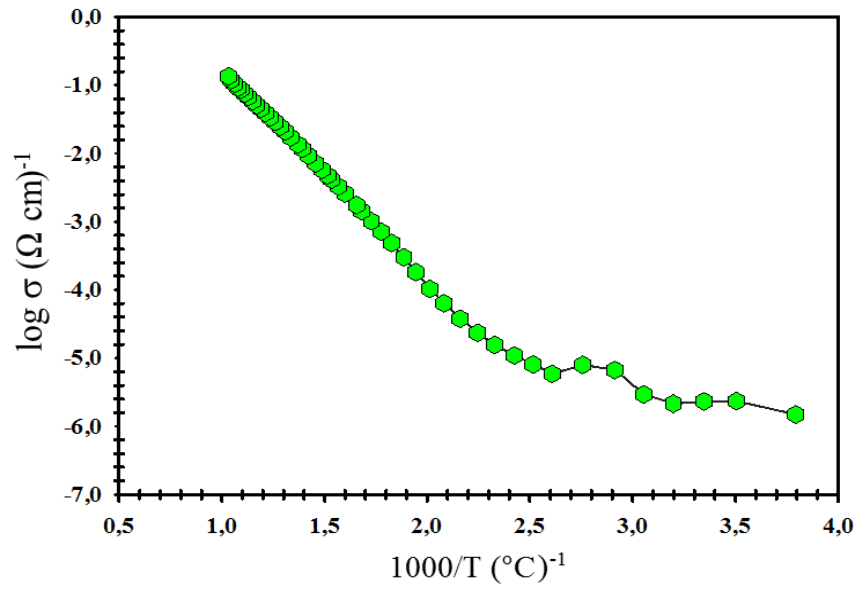
Şekil 4.30. 700 °C 48 saat ısıtım sonrası E5D35B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği.



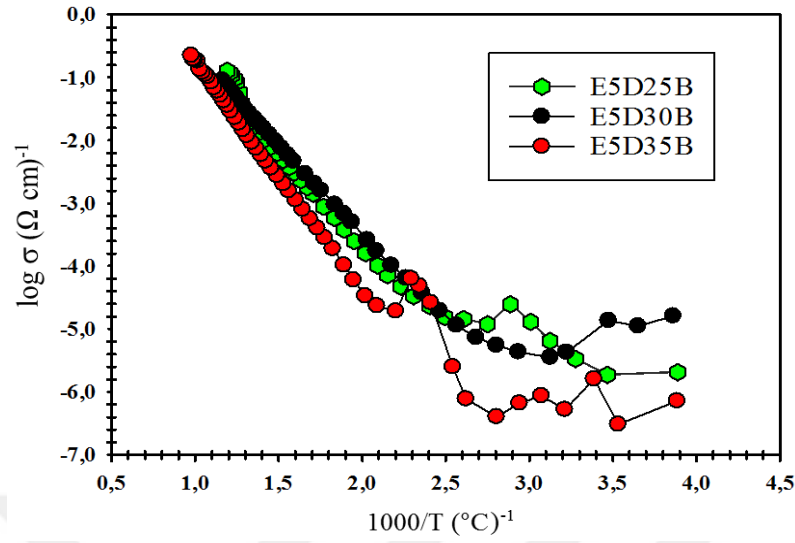
Şekil 4.31. 750 °C 48 saat ısıtım sonrası E5D25B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği.



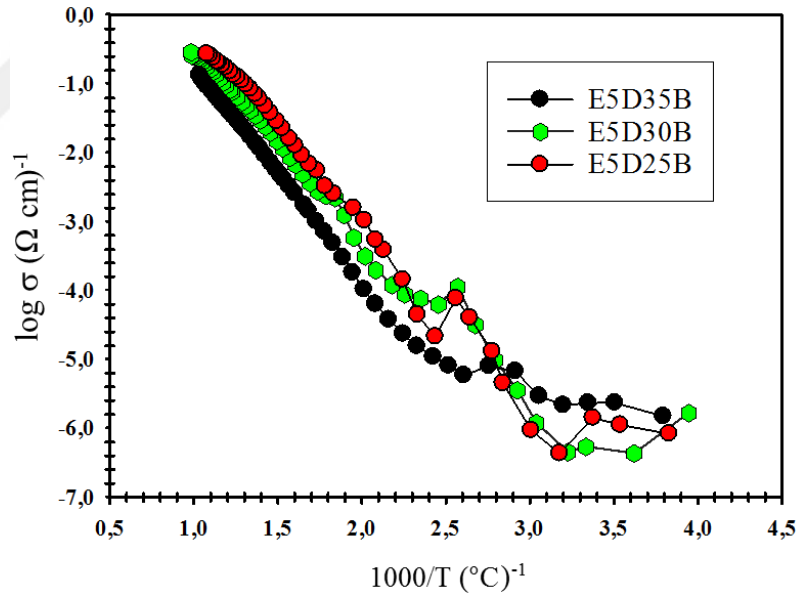
Şekil 4.32. 750 °C 48 saat ısıl işlem sonrası E5D30B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği.



Şekil 4.33. 750 °C 48 saat ısıl işlem sonrası E5D35B numunesine ait elektriksel iletkenlik grafiği.



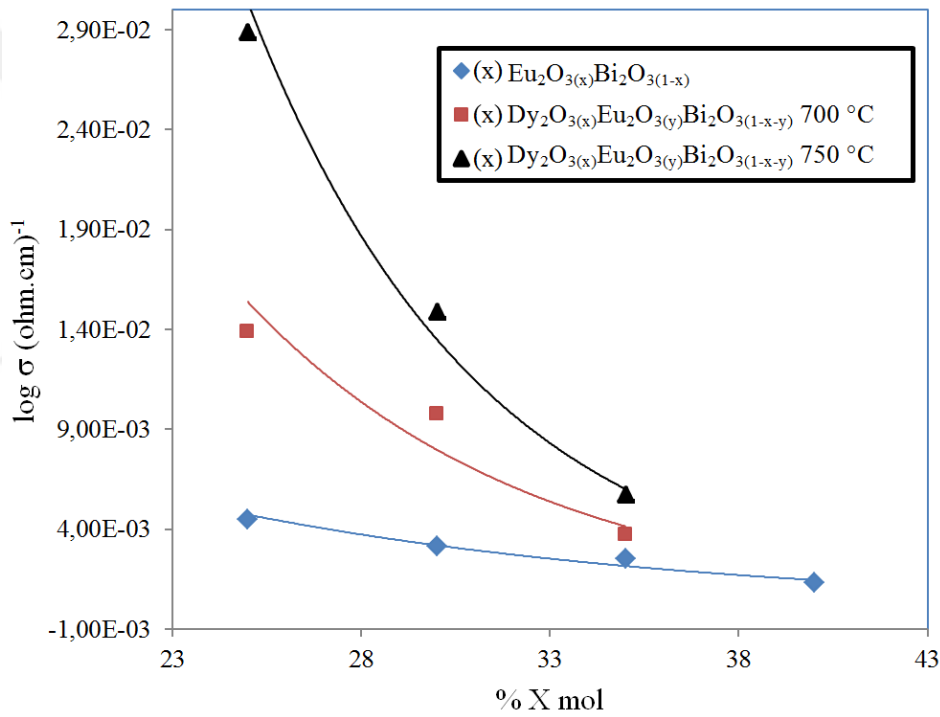
Şekil 4.34. 700 °C'deki E5D25B, E5D30B, E5D35B elektrolit numunelerine ait elektriksel iletkenlik eğrilerinin toplu gösterimi.



Şekil 4.35. 750 °C'deki E5D25B, E5D30B, E5D35B elektrolit numunelerine ait elektriksel iletkenlik eğrilerinin toplu gösterimi.

İkili ve üçlü sistemden oluşan numunelerimizin elektriksel iletkenlik ölçüm grafiklerinde görülen belirli sıcaklıklardaki ani kırılmalarla oluşan eğim değişimleri iletkenlik mekanizmasının değiştiği veya kristal yapının değiştiği bilgisini vermiştir. Yine ikili sistemdeki $\text{Eu}_2\text{O}_{3(x)}\text{Bi}_2\text{O}_{3(1-x)}$ var olan faz değişimlerinin gözlemlendiği eğimlerdeki ani değişimler üçlü sistemde E5D25B adlı elektrolitin elektriksel iletkenlik garfiğinde de görülmüştür. Çünkü bu

adlı elektrolitin XRD grafiklerine bakıldığında çok az da olsa ikili faza ait pikler gözükmemektedir. İkili ve üçlü sistemlerin 670 °C sıcaklıkta ölçülen elektriksel iletkenlik değerlerinin karşılaştırması yapılmıştır (Şekil 4.36.). Grafikte de görüleceği gibi ikili sistemden elde edilen iletkenlik değerleri düşük iken üçlü sistemden elde edilen iletkenlik değerleri yüksektir. Üçlü sistemle oluşturulan numunelerin ısı işlem sıcaklıkları 750 °C olanlarda daha yüksek iletken değeri görülmektedir. İkili sistem ile elde edilememiş elektrolit numunesi üçlü sistem ile düşük sinterleme sıcaklığı ile elde edilmiştir. Eu elemntine göre Dy'nin iyon yarıçapı farklılığı ve difüzyon hızının yüksek olması sebebiyle kararlı fazlar ve yüksek iletkenli elektrolit numuneleri elde edilebilmiştir.



Şekil 4.36. İkili ve üçlü bileşik sistemlerinin elektriksel iletkenlik değer grafiklerinin karşılaştırılması.

Ayrıca orta sıcaklıkta elektrolit olma özelliği taşıyan numunelerin elektriksel iletkenlik verilerini literatürde edilmiş olanlar ile karşılaştırılması yapılmıştır (Çizelge 4.3). Bu çalışma ile elde edilmiş olan elektrolitler literatürdekiler gibi düşük sıcaklıkta yüksek iletkenliğe sahip olan elektrolitler arasındadır. Bu çalışmada elde edilen en yüksek iletkenlik değeri orta sıcaklık değeri 670 °C 'de $2,89 \times 10^{-2}$ dir. Örneğin ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ üçlü sistemi ile 900 °C'de $6,00 \times 10^{-2}$ (Ω cm)⁻¹ elektriksel iletkenlik değeri gözlenmiş olup orta sıcaklıkta (600-800 °C) çalışan yakıt pili için performansı düşük olacaktır.

Çizelge 4.4. İkili ve üçlü elektrolit sistemlerin elektriksel iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması.

Elektrolit Sistemleri	Kristal Yapısı	Elektriksel İletkenlikleri		Referanslar
		σ (Ω cm) ⁻¹	Sıcaklık (°C)	
Bi ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃	Heterojen	4,52x10 ⁻³	670	Bu çalışmadır.
Bi ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃ -Dy ₂ O ₃	Kübik (δ)	2,89x10 ⁻²	670	Bu çalışmadır.
Bi ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃	Tetragonal (β)	0,9 x10 ⁻²	670	Yılmaz, 2008; Yılmaz vd., 2011
Bi ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃ -Gd ₂ O ₃ -Sm ₂ O ₃	Kübik (δ)	6,67x10 ⁻³	650	Arı vd., 2018
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃	Kübik (δ)	6,00x10 ⁻²	900	Borik vd., 2019
Bi ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃ -Tb ₂ O ₃	Kübik (δ)	7,28x10 ⁻¹	850	Ermiş vd., 2015
(Bi ₂ O ₃) _{0,715} (Dy ₂ O ₃) _{0,285}	-	0,71x10 ⁻²	500	Verkerk vd., 1981
(Bi ₂ O ₃) _{0,65} (Sm ₂ O ₃) _{0,15} (Ho ₂ O ₃) _{0,20}	Kübik (δ)	5,78x10 ⁻²	700	Polat, 2017
(Bi ₂ O ₃) _{0,70} (Sm ₂ O ₃) _{0,15} (Ho ₂ O ₃) _{0,20}	Kübik (δ)	7,40x10 ⁻³	700	Polat, 2017
(Yb ₂ O ₃) _x (Dy ₂ O ₃) _y (Bi ₂ O ₃) _{1-x-y}	Kübik (δ)	6,57x10 ⁻²	650	Kavici, 2015.
(Dy ₂ O ₃) _x (WO ₃) _y (Bi ₂ O ₃) _{1-x-y}	Kübik (δ)	5,94x10 ⁻⁵	600	Yılmaz vd., 2014
(Gd ₂ O ₃) _x (Dy ₂ O ₃) _y (Bi ₂ O ₃) _{1-x-y}	Kübik (δ)	4,49x10 ⁻⁴	650	Yılmaz, 2018
(Gd ₂ O ₃) _x (Dy ₂ O ₃) _y (Bi ₂ O ₃) _{1-x-y}	Kübik (δ)	5,7x10 ⁻⁴	700	Yılmaz, 2018

Bi₂O₃-Eu₂O₃ ve (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Eu₂O₃)_x(Dy₂O₃)_y katı elektrolit sistemlerin aktivasyon enerjileri

Bilindiği gibi elektriksel iletkenlik yük taşıyıcısı ile ilişkilidir. Dolayısıyla 2.33 denkleminde verilen E_a değeri aktivasyon enerjisi ya da eşik enerjisini ifade eder. Eşik enerjisi kristal yapı içerisinde hopping mekanizması oluşturur. Aktivasyon enerjisini bulabilmek için ln(σ_T)-1000/T iletkenlik grafiğinde verilerle oluşturulan lineer doğrunun eğiminden -E_a/k değerine ulaşılarak aktivasyon enerjisi bulunabilir. ln(σ_T)-1000/T elektriksel iletkenlik (Arrhenius) grafiğinde ln σ_T eksenine çizilen doğru ln σ_0 değeri iken T $\rightarrow\infty$ değeri ise iletkenliği verir.

Aktivasyon enerjisini hesaplama ile numunelerin katkı oranlarının oksijen miktarına göre değişimi gibi birçok bileşik karakterizasyon bilgisine ulaşabilir. Ayrıca aktivasyon enerjisindeki değişimlerle iletkenlik mekanizması değişme bilgisine de ulaşılabilir. Diğer bir deyişle katkılama ile ortamda artırılan tanecik sayısı ısı artırımını ile hareketlendirilerek enerjileri artırılır. Dolayısıyla E_a değerini aşarak sistem için gerekli olan görevini yaparlar.

1.32 denklemi ile elektriksel iletkenlik grafiklerini çizdiğimiz Arrhenius ($\ln(\sigma_T)-1000/T$) grafiklerini doğrusal denklem olarak $y=-ax+b$ olarak birinci bölümde anlatmıştık. Denklemi açacak olursak;

$$y=-ax+b \Rightarrow \log(\sigma_T) = -\frac{E_a}{1000.k_b} \frac{1000}{T} + \ln\sigma_0 \quad (3.2)$$

$$\Rightarrow -a = -\frac{E_a}{1000.k_b} \quad (3.3)$$

$$\Rightarrow E_a=1000.k_b.a \text{ olur.} \quad (3.4)$$

Denklemdaki $k_b=8,614.10^{-5}eV/K$ değerindeki Boltzman sabitidir. Denklemdaki $-a$ ise eğimi yani aktivasyon enerjini verir. Matematiksel literatürde eğim her ne kadar $-m$ ile gösterilse de doğrusal denklemimizi $-mx+b$ almadığımızdan kaynaklanmaktadır. b sabiti ise $\ln\sigma_0$ 'ı verir. Daha da basitleştirildiğinde;

$$\sigma_0=e^b \quad (3.5)$$

Bu literatür bilgileri ve deneysel verileri birleştirdiğimizde numunelerimize ait aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Eu_2O_3 katkılı ikili ve $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ katkılı üçlü Bi_2O_3 tabanlı bileşik numunelerinin aktivasyon enerjisi değerleri.

$(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{(X)}\text{-}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{(1-X)}$ İkili Bileşiği				
Numune Adı	%X mol	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Aktivasyon Enerjisi E_a (eV)	İyonik Yarıçap (Å)
E25B	25	850	0,612	Eu^{+3} 0,95
E30B	30		0,626	
E35B	35		0,554	
E40B	40		0,688	
$(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{(X)}\text{-}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{(Y)}\text{-}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{(1-X-Y)}$ üçlü bileşiği				
Numune Adı	%Y mol	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Aktivasyon Enerjisi E_a (eV)	İyonik Yarıçap (Å)
E5D25B	25	700	0,566	Dy^{+3} 0,91
E5D30B	30		0,606	
E5D35B	35		0,72	
E5D25B	25	750	0,582	
E5D30B	30		0,619	
E5D35B	35		0,626	

Çizelge 4.4'teki verilere göre ikili sistem bileşiğimizin eşik enerjisi değeri; $0,61 \leq E_a \leq 0,68$ arasında değişim gösterirken üçlü bileşiğimiz $0,56 \leq E_a \leq 0,62$ arasında değişiklik göstermektedir. Bu verilerdeki değişim oranı standart 1 eV'un altında çıkmıştır. Çizelge 4.4'teki aktivasyon enerjisi verileri göz önüne alınarak değerlendirildiğinde ikili sistemde elde edilen değerlerin üçlü sistemden elde edilen verilere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçsal durum Şekil 4.36'da ifade edilen elektriksel iletkenlik değerleri ile uyusmaktadır. İletkenlik değeri çok yüksek olan üçlü sistem 750 °C ısıtım sıcaklığına sahip numunelerin en düşük aktivasyon enerjilerine sahip olduğu çizelgede ifade edilmiştir.

4.2. Katot Elektrot Sistemlerinin Karakterizasyon Sonuçları

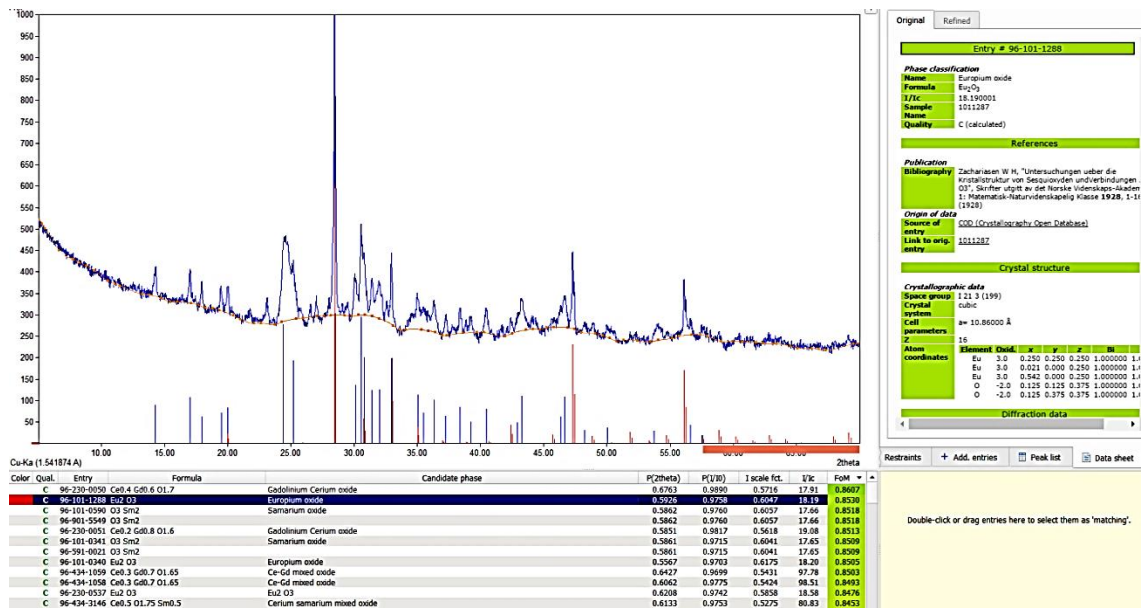
$Sr_2FeBa_{(1-x)}Eu_x$ perovksit sisteminde oluşabilecek fazların belirlenmesi amacıyla %25 ve %40 mol aralığındaki değerler için Eu_2O_3 içeren iki adet SFBEu25, SFBEu40 olarak adlandırdığımız Sr tabanlı katot elektrot karışımları hazırlandı (Çizelge 4.6). Bu karışımlar $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat ısıtım işlemi yapılarak, karışımların katı hal reaksiyonları gerçekleştirildi. Fazların belirlenmesi amacıyla X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri yapıldı. Elde edilmiş olan fazlar Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. $Sr_2FeBa_{(1-x)}Eu_x$ sisteminde oluşan fazlar.

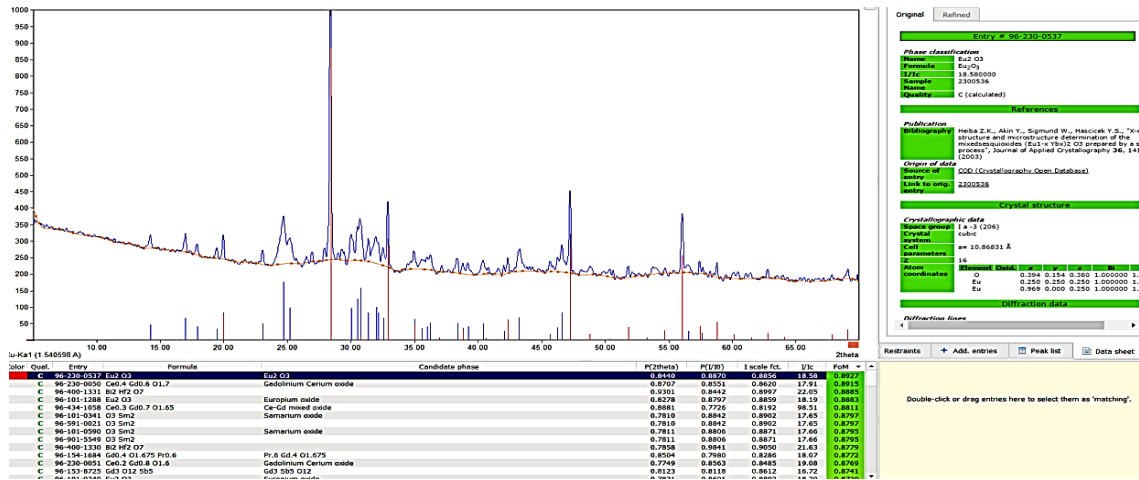
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Süre	$Sr_2FeBa_{(1-x)}Eu_x$	
		x=0,25	x=0,40
		SFBEu25	SFBEu40
900 $^\circ\text{C}$	12 saat	İkili Faz	İkili Faz

4.2.1. Katot elektrot sistemlerinin XRD ölçümleri

$900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat süre ile ısıtım işlemine maruz bırakılan %25 ve %40 mol Eu_2O_3 katkılı Sr tabanlı katot elektrot malzemelerin Çizelge 4.5'de belirtilen fazları destekleyen XRD spektrumları (toz desenleri) sırasıyla Şekil 4.37 ile 4.38'de verilmiştir.

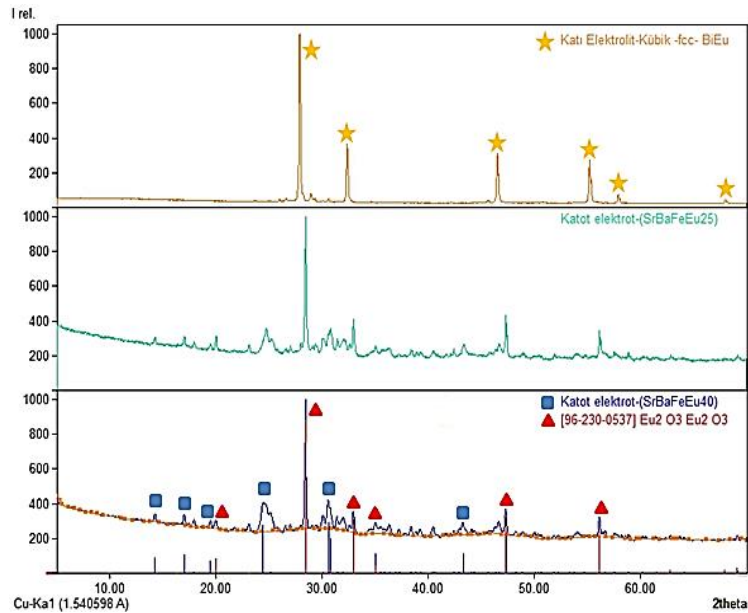


Şekil 4.37. $900\text{ }^\circ\text{C}$ 12 saat ısıtım işlemi sonrası SFBEu25 numunesinin XRD kırınım grafiği.



Şekil 4.38. 900 °C 12 saat ısıl işlem sonrası SFBEu40 numunesinin XRD kırınım grafiği.

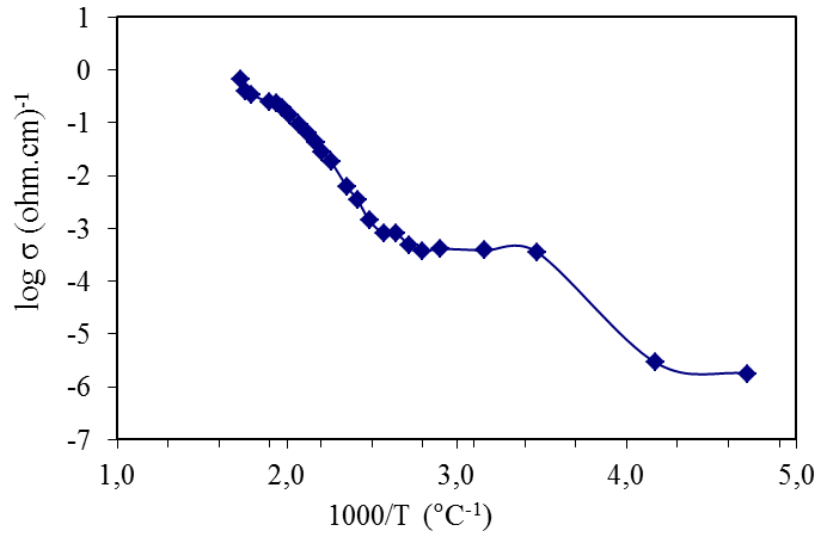
XRD spektrumlarını MATCH isimli XRD analiz programında kristal yapıları çözülmeye çalışılmıştır. Şekil 4.37 ve 4.38'de görüldüğü gibi Eu_2O_3 içeren bileşiklerin sahip olduğu tek kristal yapılardan kübik yapıya %70 oranında benzerlik göstermektedir. Fakat %30 kısmı ile gürültü pikleri ve tek kristal yapısına engel oluşturan piklerde söz konusudur (Şekil 4.39).



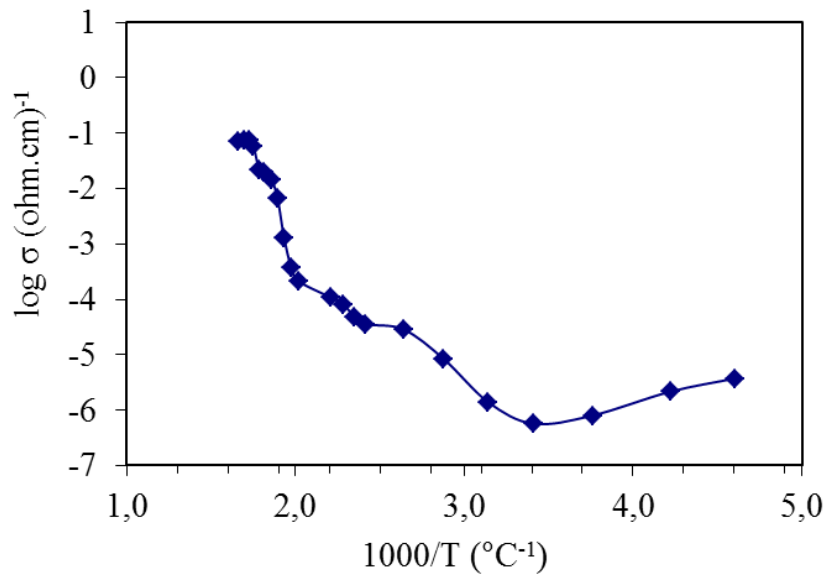
Şekil 4.39. SFBEu katot elektrot numuneleri ile E40B elektrolit numunesinin XRD kırınım grafiklerinin karşılaştırılması: a) 850 °C 12 saat ısıl işlem sonrası E40B numunesinin XRD kırınım grafiğinin, b) 900 °C 12 saat ısıl işlem sonrası SFBEu25 numunesinin XRD kırınım grafiği, c) 900 °C 12 saat ısıl işlem sonrası SFBEu40 numunesinin XRD kırınım grafiği.

4.2.2. Katot elektrot sistemlerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri

%25 ve %40 mol Eu_2O_3 katkılı Sr tabanlı katot elektrot malzemelerin tek faz edilememiş olmasına bakılmaksızın elektriksel iletkenlik ölçümleri de alınmıştır. %25 ve %40 mol Eu_2O_3 katkılı Sr tabanlı katot elektrot malzemelerin dört nokta elektriksel iletkenlik ölçümleri sonuçları sırasıyla Şekil 4.40 ile 4.41 verilmiştir. Bu sonuçlar katı elektrolit-kübik faz ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.40 ile 4.44).

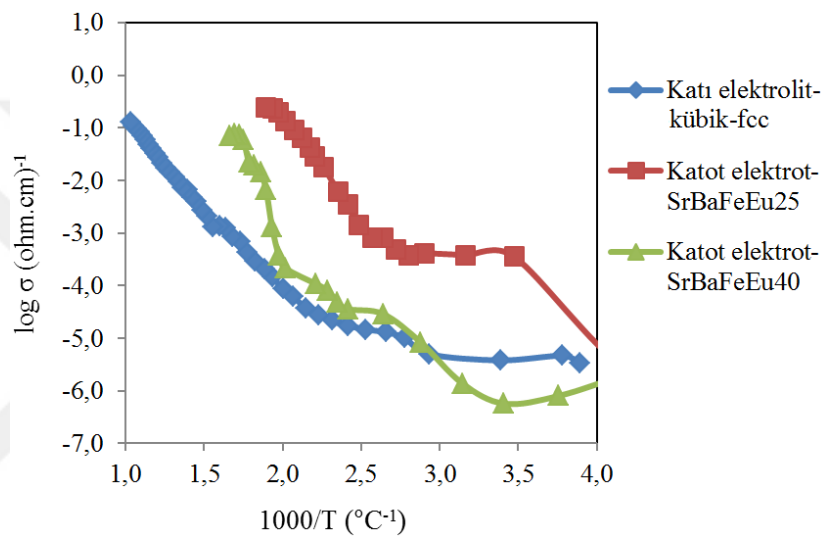


Şekil 4.40. SFBEu25 numunesinin elektriksel iletkenlik grafiği.

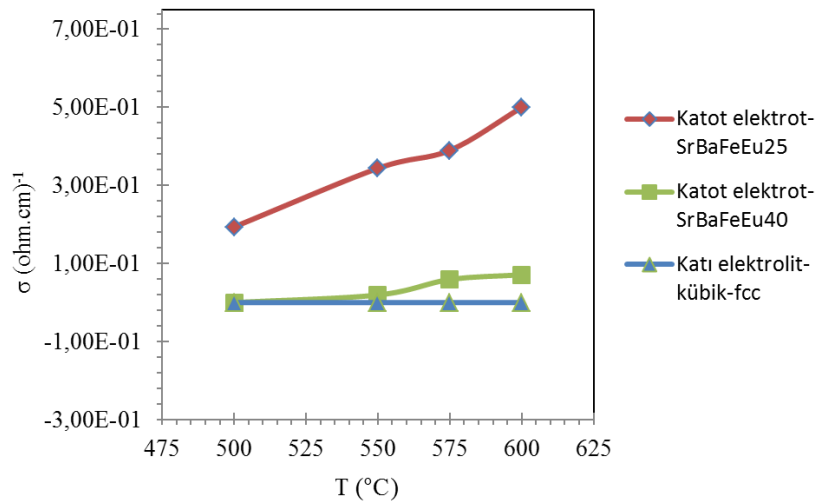


Şekil 4.41. SFBEu40 numunesinin elektriksel iletkenlik grafiği.

SFBEu25 ve SFBEu40 adlı katot elektrotların XRD grafiklerinde görülen ikili fazlardan dolayı elektriksel iletkenlik ölçümlerinin sonuçları düşük elde edilmiştir. Literatürde ve bu tez çalışmasında katot elektrot malzemesinin elektriksel iletkenlik değerleri katı elektrolit malzemesine göre daha yüksek olması gerektiği bildirilmiştir. Elde edilen katot elektrot malzemelerinin %70 oranında tek kristal örgüye benzemektedir (Şekil 4.39). Sonuç olarak elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları katı elektrolit elektriksel iletkenlik değerlerinden daha yüksek elde edilerek literatür değerleri ile uyum sağlamaktadır.



Şekil 4.42. SFBEu25, SFBEu40 ve E40B numunelerinin elektriksel iletkenlik ($\log \sigma$) grafiklerinin karşılaştırılması.



Şekil 4.43. SFBEu25, SFBEu40 ve E40B numunelerinin elektriksel iletkenlik (σ) grafiklerinin karşılaştırılması.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Akel, M., (2009), Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan LSM ve LSCF Katot Malzemelerinde İletkenlik-Gözeneklilik İlişkisi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü ve Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

Akkaya, A.V., (2007), Katı Oksit Yakıt Hücreli Enerji Üretim Sistemlerinin Alternatif Kriterlere Göre Performans Analizi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Aksan, Ö., (2013), Yb₂O₃ Katkılanmış δ-Bi₂O₃ Katı Elektrolitini İçeren Katot Destekli Yakıt Hücrelerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

Aksongur, S., (2012), Farklı Çalışma Parametrelerinde Katı Oksit Yakıt Pillerinin Sayısal Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Alkaya, L., Behçet, R., İlkılıç, C., (2008), Yakıt Pilleri ve Uygulama Alanları, Fırat Üniversitesi Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları (DAUM) Dergisi, 6(3), s.67-71.

Altıntaş, B., Donatan, S., (2003), Membran Teknolojisi ve Katkılı Membranlar, Kimya Teknolojileri Dergisi. s.29.

Anderson, H.U., Tietz,F., (2003), Chapter 7: Interconnects, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, S.C. Singhal, K. Kendall (eds.), Elsevier Advanced Technology, 8, s.173-195.

Anirban, Sk., Dutta, A.,(2017), Structural and ionic transport mechanism of rare earth doped cerium oxide nanomaterials: Effect of ionic radius of dopant cations, Solid State Ionics, 309, s. 137-145.

Arı, M., Balcı, M., Polat, Y., (2018), Synthesis and characterization of (Bi₂O₃)_{1-x-y-z}(Gd₂O₃)_x(Sm₂O₃)_y(Eu₂O₃)_z quaternary solid solutions for solid oxide fuel cell, Chinese Journal of Physics, 56 , s. 2958-2966.

Arslan, T., (2010), X-Işımları ve Kullanım Alanları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü, Ankara.

Aslan, M., (2016), Membran Teknolojileri (Birinci Baskı), Türkiye, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Türkiye Çevre Koruma Vakfı.

Aslanbay, H., (2010), Katı Oksit Yakıt pillerinde Kullanılmak Üzere K₂NiF₄ Yapısındaki Elektrot Madde Sentezleri ve Elektro Kimyasal Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Badwal, S.P.S., (2001), Stability of solid oxide fuel cell components, Solid State Ionics, 143(1-4), s.39-46, ISSN 0167-2738.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bagotsky, V. S., (2012), Fuel Cells Problems and Solutions Second Edition. A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences Moscow, John Wiley & Sons, Inc., Publication, Russia Optimum, s.101.

Beg, S., Al-Areqi, N.A.S., Al-Alas, A., (2009), Composition Dependence of the Phase Transition and Ionic Conductivity in BIHFVOX System, Journal of Alloys and Compounds 479, s.107–112.

Bakal, A., (2009), Katı Oksit Yakıt Pili Anot Mikroyapısının Yakıt Pili Performansına Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.

Batmaz, İ., (2007), Buji Ateşlemeli Motorlarda Yakıt Hidrojen İlavesinin Motor Performansına ve Egzoz Emisyonlarına Etkisinin Deneysel Analizi, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 22(1), s.137-147.

Baranak, M., (2004), Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili Modellemesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Beşergil, B., (2015), Termal Analiz Yöntemleri, bayer/basergil/e-makale (Skoog, D.A., Holler, F. J., Nieman, T.A., Instrumental Analysis Principles, Saunders College Publishing, Harcourt Brace College Publishers, (çev. Kılıç, E, Köseoglu, F., Yılmaz, H.), Bilim Yayıncılık, 1998).

Beyribey, D.B., (2012), Advanced Elektrode/Electrolyte Materials For Low And Intermediate Temperature Solid Oksit Fuels, Graduate Thesis, Yıldız Technical University Graduate school of Natural and Applied Sciences, İstanbul.

Bıyıkoğlu, A. (2003), Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 16(3), s.523-542.

Borik, M.A., Volkova, T.V., Kuritsyna, İ.E., Lomonova, E.E., Myzina, V.A., Ryabochkina, P.A., Tabachkova, N.Y., (2019), Features of the local structure and transport properties of ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ solid solutions, Journal of Alloys and Compounds, 770, s. 320-326.

Bourja L., (2011), Etude du système CeO₂-Bi₂O₃ pour applications catalytiques et conductimétriques, Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon Var Faculté des Sciences et Technique La Garde – France et Université Ibn Zohr Faculté des Sciences Agadir – Maroc.

Bozoklu, M., Türkoğlu O., Yılmaz S., Ari M., Belenli İ., (2010), The Oxide Ionic Conductivity And Crystallographic Properties Of The Tetragonal Type Bi₂O₃ Based Solid Electrolyte Doped With Ho₂O₃, Materials Science and Tecnology, cilt.26, s.1239-1247.

Canavar, M., (2013), Katı Oksit Yakıt Pili İçin Stak Geliştirilmesi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Niğde.

Cannon, J. F., (2009), Behavior of the Elements at High Pressures, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 3(3), s.801-815 1974.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Chen, W., Wen, T., Nie, H., Zheng, R., (2003), Study of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=La, Gd, Sm or Nd) as the cathode materials for intermediate temperature SOFC, Materials Reserch Bulletin, 38(8), s.1319-1328, ISSN 0025-5408.

Chen, J., Liang, F., Yan, D., Pu, J., Chi, B., Jiang, S. P., Jian, L., (2010), Performance of largescale anode-supported solid oxide fuel cells with impregnated $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta} + \text{Y}_2\text{O}_3$ stabilized ZrO_2 composite cathodes. Journal of Power Sources, 195(16), s. 5201-5205, ISSN 0378-7753.

Church, B.C., (2004), Fabrication and Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Alloys, Doctora Thesis, Georgia Institute of Technology Atlanta, Georgia.

Çakar, S., (2011), Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılabilir Özellikli Nb_2O_5 Katkılanmış $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Tabanlı Katı Elektrolitlerin İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

Çelik, S., (2013), Katı Oksit Yakıt Pillerinde Elektrot/Elektrolit Ara yüzey Dinamiğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Çelik V., Oral E., (2006), Hidrojen Yakıtlı Motor Teknolojisi, TÜTEV Dergisi, Mühendis ve Makine Dergisi, 540.

Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., (2003), Yakıt Pilleri, TMMOB Makine Mühendisleri Odası Tesisat Mühendisliği Dergisi, 75, s.18-30.

Çiflik, Y., (2015), Doğrudan Metan Yakıtlı Katı Oksit Yakıt Pili Anot Geliştirilmesi, Yüksek lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.

Dempsey, J., (2001), Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies (Revision 0), College of the Desert, Palm Desert, CA, USA Energy Technology Training Center College of the Desert 43-500 Monterey Avenue Palm Desert, CA 92260, Printed in the United States of America.

Diken, S., (2013), $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ İnce Filmlerin Manyetik ve Yapısal Özelliklerine Altın Alt Tabaka Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.

Dikwal, C. M., (2009), Cycling Studies of Micro-tubular Solid Oxide Fuel Cells, Doctoral Thesis, Chemical Engineering School of Engineering University of Birmingham Edgbaston, Birmingham, B15 2TT.

Ding, J., Liu, J., (2008), An anode-supported solid oxide fuel cell with spray-coated yttrium-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte film, Solid State Ionics, 179 (21-26), s. 1246–1249, ISSN 0167-2738.

Durmuş, Ü., (2015), Katı Oksit Yakıt Hücresi Uygulamalarında Kullanılabilir Özellikli Gd_2O_3 Katkılanmış ZrO_2 Tabanlı Katı Elektrolitlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Dutrow, B. L., (2007) , Dutrow, B. L., Clark C. M., X-ray Powder Diffraction (XRD), Integrating Research and Education.

Ekinci, Y., (2011), Katı Oksit Yakıt Pillerinde LSGM-BSCF ve LSGM-SCF Arayüzey Termokimyası, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Eral, İ. M., (1997), Enerji Teknolojileri Politikası Çalışma Grubu Raporu, Enerji Üretiminde Verimliliği Artırmaya ve Çevreyi Korumaya Yönelik İleri Teknolojiler Alt Grup Raporu, TÜBİTAK - TTGV Bilim – Teknoloji - Sanayi Tartışmaları Platformu, inovasyon.org/pdf/etp.calisma.grubu.raporu.pdf, s.31-39, Ankara.

Ergençoğlu, V., (2008), Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katı elektrolit Yapı Maddesinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Ermiş, İ., Arı, M., Acer, S.D., Dağdemir, Y., (2015), Phase stability and electric conductivity of $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Tb}_4\text{O}_7$ co-doped Bi_2O_3 electrolyte, International journal of hydrogen energy, 40, s. 9485-9490.

Ertuğ, B., (2017), Perovskit Yapılı Seramiklerin Nem Ortamında Proton İletkenliği Mekanizmalarının İncelenmesi, 162 (4956), s.49-55.

Eser, D., (2007), Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri için Katot Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Fan, B., Liu, X., (2009), A-deficit LSCF for intermediate temperature solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 180(14-16), s. 973–977, ISSN 0167-2738.

Fedakar, S., (2012), Experimental and Simulation Studies Of A Grid Connected Solid Oxide Fuel Cell, Graduate Thesis, Melikşah University, Institute of Science, Kayseri.

Fettah, S., (2010), Katı Oksit Yakıt Pili Atık Isısından Elektrik Enerjisi Üretim Sisteminin Deneysel Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Başkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Florio, D. Z. De, Fonseca, F. C., Muccillo, E. N. S., Muccillo, R., (2004), Ceramic materials for fuel cells. Cerâmica, 50(316), s. (275-290), INSS 0366-6913.

Garcia L.M. P., Macedo, D.A., Souza, G. L., Motta, F.V., Paskocimas, C. A., Nascimento, R. M., (2013), Citrate-hydrothermal synthesis, structure and electrochemical performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for IT-SOFCs, ELSEVIER Ceramics International, 39, s.8385-8392.

Grolimund, R., (2013), Precisa Balances Series XB Operating Instructions, Precisa Gravimetrics AG Moosmattstrasse 32 CH-8953 Dietikon, Switzerland.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Grove, W. R., (1839), On Voltaik series and the Combination of Gases by Platinum, Philosophical Magazine and Journal of Science, 14 (86), s.127.

Hannink, R.H.J., Kelly, P.M., Muddle, B.C., (2000), Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 83(3) , s.461-487.

Harwig, H.A.,(1978), On the Structure of Bismuthsesquioxide: The α , β , γ , and δ -phase Journal of Inorganic and General Chemistry Zeitschrift für anorganische und allgemine chemie (ZAAC), 444(1), 1978, s.151-166.

Hasançebi, Ö., (2006), SOL-GEL Yöntemiyle Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Hibino, T., Hashimoto, A., Yano, M., Suzuki, M., Sano, M., (2003), Ru-catalyzed anode materials for direct hydrocarbon SOFCs, Electrochimica Acta, 48(17), s. 2531-2537, ISSN 0013-4686.

Hincapié, C.M.B., Cardenas, M.J.P., Orjuela, J.E.A., Parra, E.R., Florez, J.J.O., (2012), Physical-Chemical Properties Of Bismuth Oxides: Syntesis, Characterization and Application Propiedades Fisico-Quimicas Del Bismuto Y Aplicaciones, DYNA,Sciences and Technology of the Faculty of Mines of the National University of Colombia, Medellin, 79, s.139-148.

Hoogers, (2002), Fuel Cell Tecnology Handbook, CRC Press LLC, 2000 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida 33431, I (2-7) – II (8-13).

<http://www.americanhistory.si.edu/fuelcellsedu/fuelcells>, (2004), Erişim Tarihi: 15.09.2017.

<http://www.hidrojen4.blogcu.com/-/316332>, (2006), Erişim Tarihi: 18.03.2018.

<http://www.iklim.cob.gov.tr/iklim/AnaSayfa/Kyoto.aspx?sflang=tr>, Erişim Tarihi: 12.10.2017.

<http://www.moment-expo/yakit-pilleri-nasil-gelistirildi.>, (2013), Erişim Tarihi: 18.03.2018.

<http://www.nte-ree.blogspot/2012/01/nadir-toprak-elementleri.>,(2012),ErişimTarihi:18.03.2018.

<https://www.aku/evcin/2016/11/8>, (2016), Erişim Tarihi: 29.11.2017.

<https://www.biyokure/yakit-pili-yazi-dizisi-8-erimis-karbonat-yakit-pili/>, (2013), Erişim Tarihi: 22.10.2017.

<https://www.defenceturk.com/index.php?topic=1766>, (2008), Erişim Tarihi: 05.12.2017.

https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/figures/conductivity_plot_sml.png., (2017), Erişim Tarihi: 10.01.2018.

<https://www.eic/teknolji/h-yakit-pilleri>, (2016), Erişim Tarihi: 15.11.2017.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

https://www.enerjiuretimsistemleri./hidrojen_enerjisinin_aracalarda_yakit_olarak_kullanilmasi, (2011), Erişim Tarihi: 15.11.2017.

<https://www.foodelphi.com/alkol-faruk-bicer/>, (2009), Erişim Tarihi: 22.10.2017.

https://www.h2enerjisistemleri/Hidrojen_Dunya_Barisi_icin, (2013), Erişim Tarihi: 05.12.2017.

<https://www.hendesedergisi.com/yazardetay/34-88-yakit-pilleri.aspx.>, (2015), Erişim Tarihi: 13.02.2018.

<https://www.inovasyon./euva.bolum4.>, (2008), Erişim Tarihi: 07.01.2018.

<https://www.yesilaski./kyoto-protokolu-nedir-nicin-gereklidir.>, (2016), Erişim Tarihi: 07.01.2018.

İlhan, M., (2013), Mekonokimyasal Sentez Yöntemiyle BaTa₂O₆ Üretimi, Fe Giderimi, Lüminesans ve Termodinamik Özellikler, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Jha, K.P., Gill, J.K., Singla G., Singh, K., Pandey, O.P., (2012), Structural, thermal, and electrical properties of ZrO_{2(100-x)} Bi₂O_{3(x)} compound, International Journal of Ionics. The science and technology of motion , 18(8), s.759-767.

Jiang, S. P., (2002), A comparison of O₂ reduction reactions on porous (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)(Co,Fe)O₃ electrodes, Solid State Ionics, 146(1-2), s.1-22, ISSN 0167-2738.

Kaplan H., (1977), Eskişehir – Sivrihisar- Kızılcaören Köyü Yakın Güneyi Nadir Toprak Elementleri ve Toryum Kompleks Cevher Yatağı, Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 1(2), s.29-34.

Kaşıkcı, M., (2010), Holmiyum ve Dispersiyum Oksit Katkılı Bizmut Oksit Polimorfların Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.

Kavici, B., (2015), Katı oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan (Yb₂O₃)_x(Dy₂O₃)_y(Bi₂O₃)_{1-x-y} Üçlü Bileşiğinin Sentezlenmesi ve Mikroyapılarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.

Kavurt, S.E., (2013), TeO₂-TiO₂ İkili Sisteminde Cam ve Cam Seramik Oluşumunun Mikroyapısal ve Termal Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kaya, M. A., (2012), Proton Geçirgenli Polimerik Membranların Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kenjo, T., Nishiya, M., (2002), LaMnO₃ air cathodes containing ZrO₂ electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 57(3-4), s. 295-302, ISSN 0167-2738.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kırlı, F., (2008), Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücrelerinin Matematiksel Modeli Üzerine Bir Değerlendirme, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Koç, S., Timurkutluk, B., Çelik, S., (2014), Eğilme Dayanımı İyileştirilmiş Anot Destekli Katı Oksit Yakıt Pili Geliştirilmesi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 7(2), s.45-53.

Kuang, X., Green, M.A., Niu, H., Zajdel, P., Dickinson, C., Claridge, J.B., Jantsky, L., Rosseinsky, M.J., (2008), Interstitial oxide ion conductivity in the layered tetrahedral network melilite structure, Nature Materials, 7, s.498–504.

Kula, S., Çakar, B., (2015), Maslow İhtiyaçlar Hiyerarşisi Bağlamında Toplumda Bireylerin Güvenlik Algısı ve Yaşam Doyumu Arasındaki İlişki, Bartın Üniversitesi İ.İ.B.F. Dergisi,6(12), s.191-210.

Larminie, J., Dicks, A., (2003), Fuel Cell Systems Explained (2nd ed.), John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, John Wiley & Sons Inc., 111 River Street, Hoboken, NJ 07030, ABD, s.67-226.

Liu, L., Zhou, Z., Tian, H., Li, J., Kim, K.H., (2016), Effect of Bismuth Oxine Striated Stabilize Zirconia on Microstructure and Electrical Conductivity, Sensors-Open Access Journal, 16 (369), s.2-10.

Liu, J., Barnett, S. A., (2002), Thin Yttrium Stabilized zirconia electrolyte solid oxide fuel cells by centrifuge casting. Journal of the American Ceramic Society, 85(12), s. 3096–3098, ISSN 15512916.

Liu, Y., Hashimoto, Nishino, H, Takei, K., Mori, M., (2007), Fabrication and characterization of a co-fired $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode-supported $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ thin-film for IT-SOFCs. Journal of Power Sources, 164(1), s. 56-64, ISSN 0378-7753.

Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., Balani, K., (2015), Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review, Progress in Materials Science.

Malmros, G., (1970), The Crystal Structure of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Acta Chemica Scandinavica, 24, s.384-396.

Mat, A., (2011), Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin İletken Pasta Geliştirilmesi, Yüksek lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.

Matsuda, M., Hosomia, T., Murata, K., Fukui, T., Miyake, M., (2007), Fabrication of bilayered YSZ/SDC electrolyte film by electrophoretic deposition for reduced temperature operating anode-supported SOFC, Journal of Power Sources, 165(1), s. 102-107, ISSN 0378-7753.

Meriç. Y., (2010), Europium Oksit ve Seryum Dioksit Katkılı Bizmut Oksit Polimorflarının Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Morandi, A., (2013), Integration of innovative oxide materials in an IT-SOFC, These Presentee A L'Universite Bordeaux 1, E cole Doctorale des Sciences Chimiques, s. 221.

Murata, K., Fukui, T., Abe, H., Naito, M., Nogi, K., (2005), Morphology control of La(Sr)Fe(Co)O_{3-a} cathodes for IT-SOFCs, Journal of Power Sources, 145(2), s. 257-261, ISSN 0378-7753.

Okur, O., (2012), Doğrudan Bor Hidrürlü Yakıt Pili Anot ve Katot Elektrokatalizörünün Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Oral, E., Çelik V., (2005), Hidrojen Yakıtlı Motor Teknolojisi, Mühendis ve Makine Dergisi, TMMOB Makine mühendisleri Odası, 86 (540), s.30-40.

Özalp, G., Boz, İ., (2009), Doğrudan Metanol Yakıt Pili Membran Elektrot Bileşkesinin Tasarımı ve Optimizasyonu. IV Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi ve Sergisi, 15-16 Ekim, s.205-212, Kocaeli.

Özkan, S.D., Beyazlı, D., (2018), Bölgesel Gelişmişlik Düzeyinin Belirlenmesine İlişkin Veri Seti Sorunsalı: Eleştiri ve Öneriler, Planlama TMMOB Şehir Plancıları Odası Yayınları, 28(1), s.22-39, doi: 10.14744/planlama.2017.42104.

Özkuzugüdenli, S., (2014), δ -Bi₂O₃ Katı Elektrolit İçeren La_(1-x)Sr_xCuO_{2.5} Katot Destekli Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

Özlu, H., (2011), Yb₂O₃ Katkılanmış δ -Bi₂O₃ Tabanlı Katı Elektrolit Sisteminin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katı Oksit Yakıt Hücre (SOFC) Uygulaması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

Özlu, H., Erdoğan, E., Çakar, s., Ersoy, E., (2010), Bi₂O₃-In₂O₃ İkili Sisteminde γ -Tipi Katı elektrolitlerin Sentez ve Karakterizasyonu, 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, s.299, Zonguldak.

Petric, A., Huang, P., Tiet, F., (2000), Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. Solid State Ionics, 135 (1-4), s. 719-725, ISSN 0167-2738.

Polat, Y., (2017), Nano ve Mikro Yapıdaki (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Sm₂O₃)_x(Ho₂O₃)_y Elektrolit Sistemlerinin Katı Oksit Yakıt Pili için Sentezlenmesi ve Faz Kararlılığı, Elektriksel ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi ve Karşılaştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 21(3), s.1011-1016.

Poppe, L.J., Paskevich, V.F, Hathaway, J.C, Blackwood, D.C., (2001), A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction, U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041.

Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Näfe, H., Aldinger, F., (1999), Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity, Journal of the European Ceramic Society, 19(10), s.1801-1826.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Savaniu, C.D., Irvine, J.T.S. La-doped SrTiO₃ as anode material for IT-SOFC (2010), Solid state Ionics, Article in Press, ISSN 0167-2738.
- Schilm, J., Rost, A., Kusnezoff, M., Michaelis, A., (2016), Glass ceramic sealants for CFY based SOFC, 12th European SOFC & SOE Forum, Chapter 07, Lucerne/Switzerland, s. 43-52.
- Shannon, R.D., Prewitt, C.T., (1969), Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides, Acta Crystallographic, B25, s.925.
- Sin, A, Kopnin, E., Dubitsky, Y., Zaopo, A., Aricò, A. S.; Gullo, L. R., La Rosa, D., Antonucci, V., (2005), Stabilisation of composite LSCFO-GDC based anodes for methane oxidation in solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 145(1), s. 68-75, ISSN 0378-7753.
- Singhal, S.C., Kendall, K., (2003), High emperature solid oxide fuel cells. undamentals, design and applications, Elsevier Ltd., 2003.
- Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A., (2005), Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications-a review, Journal of Membrane Science, 259(1-2), s.10-26.
- Soldati, A.L., Baqué, L.C., Troiani, H.E., Serquis, A.C., (2012), Electrode/Electrolyte Interphase Characterization in Solid Oxide Fuel Cells, Hydrogen Energy-Challenges and Perspectives, InTech Open Science, Chapter 11, s.279-300.
- Spiegel, C., (2007), Designing and Building Fuel Cells, 1st ed., The McGraw-Hill Companies, Printed in the United States of America, s.1-267.
- Sun, C., Hui, R., Roller, J., (2010), Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. J Solid State Electrochem, 14 (7), s.(1125-1144), ISSN: 1432-8488.
- Şahin, F., (2011), Sülfolanmış Maleik Anhidrit-Stiren Ardışık kopolimer Membranın Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi Performansının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Şat, F., (2010), Yarıiletkenlerde İletkenlik Ölçümleri, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Şenaktaş, B., (2005), Hidrojen Enerjisi, Üretimi ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Şen, P., Kuşçu, E., Ak, S., (2012), Nadir Toprak Elementler, Özellikleri, Cevherleşmeleri ve Türkiye’de Nadir Toprak Element Potansiyeli, MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, 13, s.1-8.
- Tai, L.-W., M. M. Nasrallah, M.M., Anderson, H.U., Sparlin, D.M., Sehlin, S. R (1995), Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 1. The System La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO₃, Solid State Ionics, 76(3-4), s.259-271, ISSN 0167-2738.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Taroco, H. A., Santos, J. A. F., Domingues, R. Z., Matencio, T., (2011), Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Advances in Ceramics – Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, s.423 – 441.

Taşcı, A., (2007), Lantanit Tetrakloroaurat Bileşiklerinin Sentezi ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Tekin, G., (2006), Bipolar Plaka Uygulamaları İçin PBT/Grafit Kompozit Plakanın Perkolasyon Aralığının Bulunması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Tekin, S., (2008), Platin Elektrot Yüzeylerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Yöntemlerle pKa Değerlerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Teraoka, Y., Nobunaga, T., Okamoto, K.; Miura, N., Yamazoe, N., (1991), Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO₃ on mixed conductivity and oxygen permeability. *Solid State Ionics*, 48(3-4), s. 207-212, ISSN 0167-2738.

Tezcan, F., (2008), Alinat/Kil Biyopolimer Nanokompozit Filmlerin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Thang, L. M., (2005), Synthesis and Application of Bismuth Molybdates, Doctoral Thesis, Ghent University, Department Of Inorganic And Physical Chemistry, Ghent, Belgium, s.6-55.

Tietz, F., Haanappel, V. A. C., Maim A., Mertens, J., Stöver, D., (2006), Performance of LSCF cathodes in cell tests. *Journal of Power Sources*, 156(1-19), s. 20-22, ISSN 0378-7753.

Timurkutluk B., (2007), Performance Analysis of intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell, the Master of Science Thesis, Middle East Technical University, Natural and Applied Science, Ankara.

Timurkutluk, Ç. S., (2010), Orta Sıcaklık Katı Oksit Yakıt Pillerindeki Oksijen İndirgenme Reaksiyonuna Etki Eden Parametrelerin Deneysel İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.

Tüken, T., Erbil, M., Yalçınkaya, S., Yazıcı, B., (2008), XI. International Corrosion Symposium October 22-25, 2008, Izmir, Turkey, s.145-152.

Türkoğlu, O., Soylak, M., Arı, M., Yılmaz, S., (2007), Dy₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃, Tm₂O₃, Ho₂O₃ Dope Edilmiş β-Bi₂O₃ Tipi Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonları ve Katı Hal Oksijen İyonik İletkenliklerinin Araştırılması.

Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F., Stöver, D., Ahmad-Khanlou, A., (2000), Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *Solid State Ionics*, 1 (1-2), s. 79-90, ISSN 0167-2738.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Uslu, İ., (2016), Termik Analiz Yöntemleri, slideshare/uslu/termik.

Ünver, E., (2014), Kolloidal Yöntemle Gadolinyum Oksit (Gd_2O_3) Nano Parçacıklarının Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Verkerk, M. J., Burggraaf, A. J., (1981), "High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi_2O_3 - Dy_2O_3 ", J. Electrochem. Soc., 128 (1), s.75-82.

Volpato, C.A.M., Garbelotto, L.G.D., Fredel, M.C., Bondioli, F., (2000), Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations, Advances in Ceramics-Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment, Intech, s.397-420.

Wei, X., (2011), Microstructured Electrolyte Membranes to Improve Fuel Cell Performance, Doctoral Thesis, Department of Chemical Engineering Arts, Science and Engineering Edmund A. Hajim School of Engineering and Applied Sciences University of Rochester Rochester, New York.

Williams, M.C., (2000), Fuel Cell Handbook (Fifth Edition), By EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia, 2(1)-8(22).

Williams, M.C., (2004), Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) By EG&G Technical Services, Inc. Under Contract No. DE-AM26-99FT40575 U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory P.O. Box 880 Morgantown, West Virginia 26507-0880, s.3-19.

Xia, C., Rauch, W., Chen, F., Liu, M., (2002), $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ cathodes for low-temperature SOFCs, Solid State Ionics 149, Elsevier Science B.V., s.11 – 19.

Yalçın, Ö. F., (2015), Toz Metalurjisi Üretim Parametrelerinin Gözeneklilik, Mikrosertlik ve Isıl Genleşme Katsayılarına Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Yamamoto, O., Takeda, Y., Kanno, R., Noda, N., (1987), Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells, Solid State Ionics, 22(2-3), s. 241-246, ISSN 0167-2738.

Yaraşan, Ö., (2014), Development Of Novel Electrolyte And Anode Materials For Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell, Master Thesis, Graduate Program in Chemistry Boğaziçi University, İstanbul.

Yazıcı, D., (2007), Fosfin Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana

Yıldırım, Y., (2011), ÇEV 346 Yakıt Pilleri Ders Notları, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Zonguldak.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yıldız, N., (2016), Rare Earth Elements Nadir Toprak Elementleri, researchgate/Rare Earth Elements Nadir Toprak Elementleri.
- Yıldız, N., (2016), Nadir Yer Elementleri, Madencilik Türkiye, Madencilik ve Yer Bilim Dergisi, 59, s. 78-88.
- Yılmaz, A., Ünvar, S., Ekmen, M., Aydın, S., (2017), Yakıt Pili Teknolojisi, Technological Applied Sciences, 12(4), s.185-192.
- Yılmaz, B., (2006), Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri İçin Anot Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yılmaz, S., Turkoglu, O., Arı, A., Belenli, B., (2011), Electrical conductivity of the ionic conductor tetragonal $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_x$ (Condutividade elétrica do condutor iônico $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_x$ tetragonal), Cerâmica 57, s.185-192.
- Yılmaz, S., (2008), Dy_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 Katkılanmış $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Tipi Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonları ve Katı Hal Oksijen İyonik İletkenliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yılmaz, S., Türkoğlu O., Belenli İ., (2008), "Measurement And Properties Of The Oxide Ionic Conductivity Of Beta-Phase In The Binary System Of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{(1-x)}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{(x)}$ " Materials Chemistry And Physics, cilt.112(2), s.472-477.
- Yılmaz, S., (2008), Tetragonal $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ İkili Sistemlerinde İyonik İletkenliğin İncelenmesi ve Katkı Cinsine Bağlılığı (Ln=Dy, Eu, Sm), Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 24 (1-2), s.202 – 215, ISSN 1012-2354.
- Yılmaz, S., Kavici, B., Uysal, F., (2014), Electrical Conductivity Characterization and Porosity Determination of $(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{WO}_3)_y(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}$ Ternary Compounds Used for IT-SOFC, Usak University Journal of Material Sciences, 2, p. 142 – 147.
- Yılmaz, S., (2018), Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Serit Döküm Yöntemiyle Bizmut Tabanlı Yeni Tip Elektrolitlerin Üretimi ve Yakıt Hücre Uygulaması, Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7(1), s.350-369, ISSN: 2564-6605.
- Yiğit, E., (2014), NiO Kompozit Anot, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Katı elektrolit ve LNF Katot Bileşenlerinden Oluşan Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Yoo, K.B., Choi, G.M., (2010), LST–GDC composite anode on LaGaO_3 -based solid oxide fuel cell, Solid State Ionics, Article in Press, ISSN 0167-2738.
- Yünlü, L., Çolak, O., Kurbanoglu, C., (2013), Yüksek Basınçlı Soğutma Sistemiyle İşlenmiş Titanyum Alaşımlardaki Kalıntı Gerilmelerin X-ışını Kırınımı Metodu ile İncelenmesi, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 10(4), s.35-44.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhang, J, Jung, Y.G., (2018), Advanced Ceramic and Metallic Coating and Thin Film Materials for Energy and Environmental Applications, Springer Nature, Springer International Publishing AG, Switzerland, s.8-22.

Zhu, W. Z., ve Deevi, S. C., (2003), "Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells." Materials Science and Engineering A, 348(1-2), s.227-243.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı ve Adı : ERDEN Erkan
Doğum Tarihi ve Yeri : 11.04.1977-Uşak
E-mail : benerkanerden@gmail.com

Eğitim Durumu

Yüksek lisans : DPÜ Fen Bilimleri Enst. İleri Tek. Enerji devam ediyor
Lisans : PAÜ Fen Edebiyat Fak. Fizik Bölümü, 1999
Lise : Uşak Teknik Lisesi, Elektrik Bölümü, 1995

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2003-....	MEB	Okul Müdürü
2017-...	MEB	EYY Eğitici Eğitmeni
2017-...	TSF	Satranç Yrd. Antrenörlüğü
2018-...	MEB	Zeka Oyunları Eğitmeni

Yabancı Dil : İngilizce