

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE BİZMUT TABANLI YENİ TİP ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE YAKIT HÜCRE UYGULAMASI

Serdar YILMAZ (ORCID: 0000-0002-9030-9356)*

Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye

Geliş / Received: 10.04.2017
Kabul / Accepted: 19.10.2017

ÖZ

Bizmut-temelli katı elektrolitler özellikle oksijen pompaları, oksijen gaz dedektörleri ve yakıt pillerinde katı elektrolit olarak kullanılmaktadır. Bu tür elektroseramikler, üretilmekte olan Seria-temelli ve Zirkonya-temelli olanlara iletkenlik özellikleri bakımından güçlü bir alternatif malzemedir. Bu çalışmada, kolay üretilen yeni tip Bizmut-tabanlı katı elektrolit tozların sentezlenmesine, ince tabaka formunda şekillendirilmesine ve elektriksel güç üretiminin gözlenmesi için tekli yakıt hücre uygulamasının yapılmasına dair tüm süreçler ayrıntılı şekilde açıklandı. Bu amaçla Lantanit grubunun (Gd_2O_3) ve (Dy_2O_3) oksit bileşikleri (Bi_2O_3) içerisine farklı oranlarda katılarak yeni tip Bizmut-temelli katı elektrolit tozlar üretildi, ardından şerit döküm yöntemi ile ince tabaka formuna getirilerek fiziksel özellikleri araştırıldı. Üretilen malzemelerin SEM ile mikroyapıları incelendi, empedans analizi ile sıcaklığa ve zamana bağlı iletkenlik karakterizasyonları yapıldı, aktivasyon enerjileri ve yük taşıyıcı sayıları ölçüldü. Ardından üretilen katı elektrolitin tekli yakıt hücresi uygulaması yapıldı. Bunun için ekran baskı yöntemi ile elektrolitin her iki yüzeyi elektrotlar ile kaplanıp güç üretimi test edildi. Tüm üretim şartlarına ait süreçler ayrıntılı şekilde araştırılarak üretim şartlarına ait tespit edilen parametreler açıklandı.

Anahtar Kelimeler: Katı oksit yakıt hücresi, bizmut oksit, şerit döküm, ekran baskı, elektrik iletkenliği karakterizasyonu

PRODUCTION OF BISMUTH BASED NEW TYPE ELECTROLYTES AND ITS APPLICATION IN SOLID OXIDE FUEL CELLS

ABSTRACT

Bismuth-based solid electrolytes are used as a solid electrolyte especially in oxygen pumps, oxygen gas detectors and fuel cells. In terms of conductivity, Bi-based electro-ceramics are an alternative material according to Ceria-based and Zirconia-based ones. In this study, all the processes for the synthesis of new type stabilized Bi-based doped solid electrolyte powders, shaping in thick film form and the application of single fuel cell for observation of electrical power production have been particularly explained. For this purpose, new type Bismuth-based solid electrolyte powders were synthesized by adding lanthanide group (Gd_2O_3) and (Dy_2O_3) oxide compounds in (Bi_2O_3) at different ratios. Subsequently, physical properties were investigated by forming a thin layer via tape casting method. Microstructures of the fabricated materials were investigated by SEM, temperature and time dependent conductivity characterization was performed by impedance analysis, Activation Energies and load carrier numbers were measured. Then, single fuel cell application of the produced solid electrolyte was done. For this, both surfaces of the electrolyte were coated with electrodes by screen printing

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 506 359 14 50; e-mail / e-posta: syilmaz@mersin.edu.tr

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE BİZMUT TABANLI YENİ TİP ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE YAKIT HÜCRE UYGULAMASI

method and the power production was tested. Processes of production conditions were investigated and all of the determined parameters were explained.

Keywords: Solid oxide fuel cell, bismuth oxide, tape casting, screen printing, electrical conductivity characterization

1. GİRİŞ

Saf Bi_2O_3 için iyonik iletkenlik özelliğinden dolayı yaygın çalışılan altı kristal fazı mevcuttur; monoklinik faz ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), iç merkezli kübik (bcc) faz ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$), yüzey merkezli kübik (fcc) faz ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), tetragonal ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) faz, ortorombik faz ($\epsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$) ve triklinik fazdır ($\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Monoklinik oda sıcaklığındaki kararlı fazdır. Diğer fazlar farklı yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazlardır, yapılarında oksijen örgü kusurları meydana gelir ve yüksek oksijen iyonik iletkenlik gösterirler. Fakat oda sıcaklığında tekrar monoklinik faza geçerler. Katkılama yoluyla bu oksijen kusurları kalıcı hale getirilebilir ve böylece oda sıcaklığında oksijen iyonik iletken elektroseramik elde edilebilir. Bi-temelli katı elektrolitlerin en çarpıcı özelliği orta sıcaklık bölgesinde ($\sim 600\text{-}800^\circ\text{C}$) oldukça iyi bir O^{2-} iyonu elektrik iletkenliği gösterebilmesidir. Saf Bizmut oksit, yüksek sıcaklığa çıkıldığında Oksijen iyonları Oksijen gazına dönüşerek örgüden uzaklaşır ve geride altörgüde boşluklar bırakır. Bu örgü kusurları Bizmut oksitin yüksek iyonik iletkenlik göstermesine neden olur [1]. Bi_2O_3 içerisine çeşitli malzemeler katkılanarak kusurlar kalıcı olarak oluşturulabilir. Böylece oda sıcaklığında kararlı, örgü kusurlu ve yüksek oksijen iyonik iletken bir malzeme üretilmiş olur [1]. İkili katkılama rejimi ile elde edilen Bizmut tabanlı üçlü bileşiklerin, ikili bileşiklerden daha iyi özelliklere sahip olduğunun belirlenmesiyle birlikte, bu tip elektroseramiklere ilgi de son yıllarda artmıştır [2-7]. Bizmut-tabanlı katı elektrolitlerin iletkenlik mekanizmasının oksijen iyonik iletkenlik tipinde olması ve oksijen iyonlarının ana yük taşıyıcıları olması aynı zamanda oksijen dedektörlerinin üretiminde yaygın kullanım alanına sahip olmasını sağlamaktadır [8-10]. Bu da yanma algılanması kontrolünde kullanılmasının önemini artırmaktadır. Diğer taraftan Bi-tabanlı katı elektrolitler süperiletken tabaka ve kablolarla yalıtım malzemesi olarak [11], algılama sistemleri çalışmalarında makinelerin egzoz olarak attığı zehirli CO_2 ve NO gaz miktarının tespitinde [12, 13], optik özelliklerinden dolayı fotovoltaik uygulamalarda [14] ve nanofiber olarak [15] kullanılması çalışmaları vardır. Yüksek iyonik iletkenliklerinden dolayı çalışılan en önemli uygulama alanı ise yakıt hücreleri ve gaz sensörleridir [8]. Bi-tabanlı elektroseramik malzemelerin avantajları düşük sıcaklıkta yüksek iletkenlik gösteriyor olması ve enerji verimliliklerinin yüksek olmasıdır [16]. δ -faz Bi-tabanlı katı elektrolitlerin kristal yapılarının kübik olması durumunda çok yüksek iyonik iletkenlik gösterdiği birçok çalışma ile gösterilmiştir [8, 17].

Katkılama ile birlikte katkı katyonunun cinsine yani iyonik yarıçapına bağlı olarak birim hücre parametrelerinde değişim, katkı oranı arttıkça örgü kusurunda artış ve bunlara bağlı olarak da sürüklenen yük taşıyıcılarında artışın gözlenmesi bu malzemelerin tipik özelliklerindedir [1]. Tüm iyonik iletken malzemelerde olduğu gibi Bi-temelli katı elektrolitler de artan sıcaklıkla beraber artan elektrik iletkenliği sergilerler. Bunun sebebi yük taşıyıcısı olan iyonların mobilitelerinin artmasıdır. Ayrıca üretilen malzemelerin hazırlanma koşulları örgüye yerleşen ve örgüden ayrılan iyonların miktarını, düzenini dolayısıyla kristal yapı türünü belirler. Yani katkının cinsi, ortamın sıcaklığı, reaksiyon ortamı ve sıcaklığı, soğutma hızı gibi deneysel parametrelerin ve kristal yapı türünün etkisi elektrik iletkenliği belirleyen ana faktörlerdir.

Elektroseramik malzemeler yaygın olarak tablet formunda üretilerek çalışılmaktadır [18]. Az yer kaplama, hafif olma ve yüksek performans gibi sebeplerden dolayı seramiklerin ince tabaka halinde üretilmesi önemlidir ve ince filmlerin özelliklerinin tablet form gibi hacimli numunelerden daha üstün olduğu da bildirilmiştir [19, 20]. Çeşitli ince film üretme teknikleri ile katı elektrolitler sentezlenebilmektedir fakat çoğu yöntem oldukça işçilik isteyen ve masraflı bir yöntemdir. Katı elektrolitler için bildirilmiş çoğu teknikler ve bahsedilen yayınlar [19, 20] plazma püskürtme gibi pahalı ve uygulaması zor teknikler ile üretilmiş numunelere aittir. Bu örneklerin yanında şerit döküm tekniği kolay ve ucuz bir yöntemdir. Şekillendirilen elektroseramiklerin yüksek yoğunluklu ve gözeneksiz olması gerekliliğinin yanı sıra elektrolitlerin kaplanmasına uygun bir yüzeye sahip olması da diğer gerekliliklerdendir.

Şerit dökümü sırasında gerekli akışkan çamurun hazırlanması için çözücü, dağıtıcı, bağlayıcı ve plastikleştirici gibi bazı katkı malzemeleri kullanılır. Çözücüler dağıtıcı, bağlayıcı ve plastikleştiricinin çözünmesi için kullanılırlar ve seramikte tepkimeye girmemelidir. Bu nedenle etanol ve toluen karışımı kullanılabilir [21]. Yaygın olarak kullanılan diğer çözücüler; hacimce %63/34 2-bütan/etanol karışımı ve hacimce 72/28 trikloroetilen/etanol gibi eş-kaynar karışımlardır [22]. Dağıtıcılar genellikle ağırlıkça %0,5-2,0 oranında eklenirler. En yüksek verimi elde etmek için; bağlayıcı ve plastikleştirici eklenmeden önce çözücü, dağıtıcı ve seramik tozları birlikte öğütülür. Böylece yüzeyler dağıtıcı ile doyurulur [23]. Menhaden balık yağı, trikloroetilen/etanol ortamında en yaygın kullanılan dağıtıcılardandır [24]. Bağlayıcılar şeride esneklik ve

S. YILMAZ

sağlamlık verir, işlemeye olanak sağlar. Dağıtıcı ile uyumlu olmalı ve taneler arasında çözelti içindeyken kayganlık sağlamalıdır ve ayrıca çözücünün buharlaştırılması sırasında engelleyici de olmamalıdır [24]. Plastikleştiriciler bağlayıcının yumuşatılması ve şerit esnekliğinin artırılması için gereklidir ve ayrıca taşıyıcı zemine yapışmayan bağlayıcı ve plastikleştirici türleri seçilmelidir [24]. Poli-Vinil Bütral (PVB), Poli-Vinil Alkol (PVA), polietilen genellikle kullanılan bağlayıcılar arasındadır. Plastikleştiricilerden sıklıkla kullanılanları ise Di-oktil Ftalat, Di-bütil Ftalat, Bütil Benzil Ftalat ve Poli-Etilen Glikol'dür [24].

Bir Katı Oksit Yakıt Hücre (KOYH) tipik olarak iki yüzüne anot ve katot kaplanmış katı elektrolit sistemden meydana gelir. Anodun öncelikli fonksiyonu KOYH'lerinde yakıtın elektrokimyasal oksidasyonunu desteklemektir. Yüksek verimli anot tasarımı, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde yük ve kütle transferinin hızlı olabilmesiyle sağlanabilir. Bu da anodun gözenekli olması ve baskın düzeyde elektronik iletken olması ile sağlanabilir. KOYH'de anot aynı zamanda hücrenin tümü için yapı desteği olarak da kullanılabilir. Bu da elektrolit malzeme ile kompozit bir karışım yapılarak ve/veya elektrolite oranla daha kalın yapılarak sağlanır. Aynı durum katot için de geçerlidir. Anot ile elektrolit arasında yer alan bu anot aktif tabaka elektronik ve iyonik karışık tip iletkenlik özellik gösterir. Bu nedenle anot materyalleri yakıt hücre üretimi işlemleri süresince yüksek kimyasal ve termal dayanıklılık, yakıt hücre çalışması sırasında yüksek elektronik iletim, yakıtın oksidasyonu yönünde üstün katalitik aktivite, komşu hücre bileşenleriyle termal genleşme katsayısının uyumluluğu, yeterli mekanik güç ve esneklik, istenilen mikroyapının (yüzey gözenekliliği ve yüzey alanı gibi) üretim kolaylığı ve düşük maliyet gibi genel gereklilikler içerir. NiO seramik yüzeylere iyi tutunma ve gaz geçişine uygun gözenekli yapısı nedeniyle yaygın kullanılan ve uygun bir anot malzemesidir [25]. Katot tabakası ise katı yakıt hücre içerisinde oksijen iyonlarının indirgendiği bölgedir. Katot tabakasında karışık iyonik ve elektronik iletkenlik gözlenir. Son yıllarda daha düşük maliyet ve yüksek KOYH enerji verimi için işletim sıcaklığının 1000°C'den orta sıcaklık (OS) aralıklarına (600-800°C) düşürülmesi çalışmaları hız kazanmıştır. Katot materyalinin performansı sıcaklığa, tabakadaki tanecik büyüklüğüne, mikroyapısına veya kaplama süreçlerine bağlıdır [26]. KOYH sistemleri için katot malzemesi olarak perovskit tabanlı malzemeler, üretim kolaylığı, mikroyapı özellikleri, katalitik aktivitesi ve kararlılığı nedeniyle yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bizmut oksit-tabanlı katı elektrolit sistemlere başarılı bir şekilde uygulanmış katot materyallerine örnek olarak LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) ve LNF ($\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$) verilebilir [27]. LSM sistemi, yaygın uygulanan lantanit tabanlı katot seçeneğidir ve yüksek sıcaklıkta iyi performans gösterirler ancak saf LSM materyalleri 800°C'den daha düşük işlem sıcaklıkları için uygun değildir [26, 28]. Yüksek karışık tip (iyonik ve elektronik) iletkenliklerinden ve oksijen indirgenme reaksiyonlarına karşı yüksek elektrokatalitik aktivitelerinden dolayı OS-KOYH için en çok tercih edilen katot malzemelerinden birisi de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) perovskit sistemleridir [29, 30]. İnce film formundaki LSCF son yıllarda da mikro-KOYH'ler için sentezlenmektedir ve Johnson ve ark. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada en yüksek güç yoğunluğu değeri 500°C'de yaklaşık 60 mW/cm² olarak ölçülmüştür [31].

Bu çalışmada sadece kübik fazdaki $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}$ üçlü sistemi sentezlenmiş, mikroyapısal ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Tekli Katı Oksit Yakıt Hücre üretimi için elektrolit tabakaların şerit döküm yöntemi ile üretilmesi ve anot ve katot kaplamalarının ise ipek baskı yöntemiyle kaplanmasına ait tüm ayrıntılı süreçler araştırılmış ve üretim şartlarına ait belirlenen en uygun parametreler ortaya konmuştur. Yapılan uygulamalar orta sıcaklık bölgesi olarak kabul edilen 600-800°C civarındaki sıcaklık aralığında uygulanmıştır. NiO bileşiği anot malzemesi ve LSCF sistemi de katot malzemesi olarak kullanılmıştır. $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}$ üçlü sistemi belirtilen katkı oranlarında literatürde ilk defa çalışılmış olup, bahsedilen şerit döküm ve ekran baskı yöntemi ilk kez uygulanmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

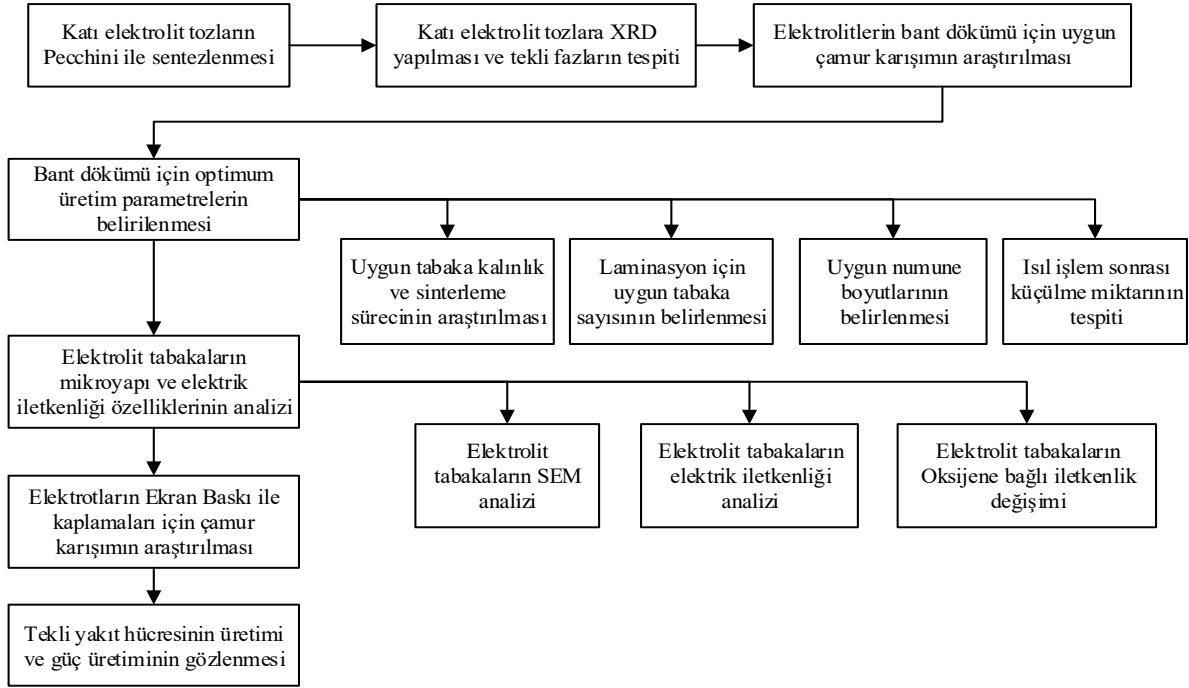
Üretim süreçlerine ait işlem basamakları Şekil 1'de gösterilmiştir. Üretim süreçleri ve kullanılan malzemeler alt başlıklar halinde aşağıda yer almaktadır.

2.1. Katı Elektrolit Tozların Sentezlenmesi

Tozların sentezlenmesi için Pechini metodu kullanıldı [32, 33]. Bu yöntemde ana amaç tozların nano-boyuta indirgeyerek, homojen şekilde karıştırılmasını sağlamaktır. $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}$ üçlü sisteminde oluşabilecek fazları sentezlemek için başlangıç malzemeleri olarak; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (%99,9, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, Amerika Birleşik Devletleri), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (%99,9, Johnson Matthey, Royston, İngiltere), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%99,9, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, Amerika Birleşik Devletleri) kimyasalları kullanıldı. İki grupta sentezleme çalışması yapıldı.

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE BİZMUT TABANLI YENİ TİP ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE YAKIT HÜCRE UYGULAMASI

Birinci grupta $2 \leq x \leq 10$ (x, % mol) aralığındaki farklı mol oranlarında $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ve $2 \leq y \leq 10$ (y, % mol) aralığındaki farklı oranlarında $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ bileşikleri katıldı (Tablo 1). Hazırlanan karışımla elde edilen jel malzeme $120^\circ C$ sıcaklığında etüv içerisinde 24 sa süreyle kuruması sağlandı. Ardından agat havanda öğütüldükten sonra alümina krozelere alınarak $2^\circ C/dk$ ısıtma hızıyla $550^\circ C$ sıcaklıkta 48 sa kalsine edildi. Bu işlemde, bağlayıcıların katı toz elektrolit malzemesinin içinden yanarak uzaklaşması sağlandığı için ısıtma hızı düşük tutuldu. Kalsinasyon sonrası tüm numuneler $700^\circ C$ sıcaklıkta sinterlendi. Bu tozlara yapılan XRD analizleri sonucunda üretilen numunelerin tamamında çoklu kristal fazlarına rastlandı.



Şekil 1. Üretim süreçlerine ait diyagram

İkinci grupta katkı oranlarının toplam katkıları yüksek tutuldu. Bunun için toplam katkı oranları %25, %30, %36 ve %39 olarak dört farklı grup oluşturularak 12 adet yüksek katkılı numune üretildi. Her bir numune grubu içerisinde 1:2, 1:1 ve 2:1 oranlarda katkılama işlemi gerçekleştirildi. Oranlar Tablo 2’de görülmektedir. Bu numuneler için kalsinasyon sıcaklığı $700^\circ C$ olarak belirlendi. Ardından üretilen numunelerden XRD için bir miktar ayrıldıktan sonra $800^\circ C$ sıcaklık değerlerinde tozlar üretildi.

2.2. Kristal Yapı Analizi

Üretilen toz numunelerin kristal yapılarının ve örgü parametrelerinin tespit edilmesi için XRD analizi yapıldı (Rigaku, SmartLab). Ölçümlerde 40 kV ve 30 mA’de elde edilen $CuK\alpha$ ışınları kullanıldı. Numuneler 0.02° adım aralığında, $21,6746^\circ C/dk$ tarama hızında ve $7^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ açı aralığında tarandı. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Kırınım ışınları 1-boyutlu silikon detektör (D/teX Ultra 250) ile sayıldı. Ölçülen XRD desenleri PDXL2 yazılımı kullanılarak DICVOL06 metodu ile indislenerak örgü parametreleri hesaplanmıştır.

Ayrıca Williamson-Hall metodu kullanılarak her bir numune için kristal büyüklüğü ve örgü gerilimi hesaplanarak katkı oranına bağlı olarak değişimleri incelendi. Williamson-Hall metodu tanecik büyüklüğü ve mikro gerilme etkilerinin pik genişliğine etki eden en büyük iki etken olduğu dikkate alınarak geliştirilmiş bir yöntemdir. Buna göre bu iki etkenin toplamı pik genişlemesi ile ilişkilendirilip yeni bir eşitlik çıkarılır.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \tag{1}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta} \tag{2}$$

S. YILMAZ

Tablo 1. $(Gd_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sistemi için kullanılan mol oranları

Toplam Katkı	Katkı1	Katkı2	Temel Madde
	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (x mol)	$Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (y mol)	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (1-x-y mol)
0,04	0,02	0,02	0,96
0,06	0,02	0,04	0,94
0,08	0,02	0,06	0,92
0,10	0,02	0,08	0,90
0,12	0,02	0,10	0,88
0,06	0,04	0,02	0,94
0,08	0,04	0,04	0,92
0,10	0,04	0,06	0,90
0,12	0,04	0,08	0,88
0,14	0,04	0,10	0,86
0,08	0,06	0,02	0,92
0,10	0,06	0,04	0,90
0,12	0,06	0,06	0,88
0,14	0,06	0,08	0,86
0,16	0,06	0,10	0,84
0,10	0,08	0,02	0,90
0,12	0,08	0,04	0,88
0,14	0,08	0,06	0,86
0,16	0,08	0,08	0,84
0,18	0,08	0,10	0,82
0,12	0,10	0,02	0,88
0,14	0,10	0,04	0,86
0,16	0,10	0,06	0,84
0,18	0,10	0,08	0,82
0,20	0,10	0,10	0,80
0,25	0,10	0,15	0,75
0,30	0,15	0,15	0,70
0,35	0,20	0,15	0,65
0,40	0,25	0,15	0,60
0,45	0,30	0,15	0,55

Tablo 2. $(Gd_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sistemi için hazırlanan yüksek katkı mol oranları

Toplam Katkı	Katkı1	Katkı2	Temel Madde	Numune Adı
	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (x mol)	$Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (y mol)	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (1-x-y mol)	
0,25	0,20	0,05	0,75	20G5DSB
0,25	0,15	0,10	0,75	15G10DSB
0,25	0,125	0,125	0,75	12.5G12.5DSB
0,30	0,20	0,10	0,70	20G10DSB
0,30	0,15	0,15	0,70	15G15DSB
0,30	0,10	0,20	0,70	10G20DSB
0,36	0,24	0,12	0,64	24G12DSB
0,36	0,18	0,18	0,64	18G18DSB
0,36	0,12	0,24	0,64	12G24DSB
0,39	0,26	0,13	0,61	26G13DSB
0,39	0,195	0,195	0,61	19.5G19.5DSB
0,39	0,13	0,26	0,61	13G26DSB

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE BİZMUT TABANLI YENİ TİP ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE YAKIT HÜCRE UYGULAMASI

Burada Denklem 1 Scherrer eşitliği olarak bilinir ve bize kristal büyüklüğü bilgisi verir. Denklem 2 ise Stokes-Wilson eşitliğidir ve örgü gerilimini hesaplar. D kristal (kristalin) büyüklüğü ve ε örgü gerilimidir. K sabit ($\sim 0,9$), λ $\text{CuK}\alpha 1$ ışımalarının dalga-boyudur ($\sim 1,54056 \text{ \AA}$), β_{hkl} ; yansıma düzleminin 2θ değerinin radyan cinsinden değeridir. θ yansıma açısının yarı değeridir. Buna göre Scherrer eşitliği ve Stokes-Wilson eşitlikleri birleştirilerek yeni bir ifade oluşturulur (Denklem 3).

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (3)$$

Denklem 3'ü bir doğru denkleminde benzetilirse oluşacak yeni denklem Williamson-Hall denklemi olarak bilinir (Denklem 4). Dolayısı ile doğru denkleminin eğimi bize örgü gerilme etkisini verirken kalan diğer terim kristal büyüklüğü etkisini verecektir.

$$(\beta_{hkl} \cos \theta) = \left(\frac{K\lambda}{D} \right) + (4\varepsilon) \sin \theta \quad (4)$$

2.3. Şerit Döküm Tekniği Kullanılarak İnce Elektrolit Tabakaların Üretilmesi

Üretilen toz katı elektrolitlerin şekillendirilmesi için şerit (bant) döküm (MTI, MSK-AFA-III) yöntemi kullanıldı. Şerit döküm yöntemi ucuz ve basit bir yöntem olmakla birlikte büyük ölçekli katı oksit yakıt pili üretimi için kullanılan en yaygın yöntemlerdendir ve Bizmut tabanlı elektrolitlerde ilk defa kullanılmıştır. Çalışmada uygun çamur karışım oranı, üretilecek olan tabakaların sinterleme işleminde kullanılacak uygun sinterleme tablasının belirlenmesi, laminasyonda kullanılacak tabaka sayısı ile tabaka kalınlığı ve laminasyon yapılmış ham tabakalarına uygulanacak olan sinterleme sürecinin iyileştirilmesi çalışmaları yapıldı. Çalışmalar alt başlıklar halinde aşağıda ayrıntılı şekilde açıklanmıştır.

2.3.1. Şerit Döküm için Uygun Çamur Karışımı ve Oranlarının Belirlenmesi

Uygun oranların tespit edilebilmesi için 27 farklı deneme yapıldı. Oluşan tabakaların köpük, kabarcık homojen dağılıma gibi sorunları giderilecek şekilde her seferinde oranlar yeniden belirlendi. Çamuru hazırlanacak olan toz içerisine çözücü ve dağıtıcı eklenerek 50 mL yüksek yoğunluklu polietilen şişe içerisinde 10 tane agat bilye (5 tane; 12 mm ve 5 tane; 10 mm çaplarında) ile birlikte yatay bilyeli karıştırıcı değirmen (jarmill) ile 125 d/dk'da 24 saat karıştırıldı. Daha sonra bağlayıcı ve plastikleştirici eklenerek jarmill ile 40 d/dk'da 24 saat karıştırıldı. Şerit döküm 20 mm/sn hız ile temperli cam üzerine yapıldı. Yaklaşık 30 dk ile 1 sa aralığında oda sıcaklığında kendiliğinden kuruma gerçekleşti. Tüm sonuçlar birbirleriyle kıyaslanarak tek bir orana karar verildi. Tablo 3'te nihai karışım oranları görülmektedir.

Tablo 3. Şerit döküm için hazırlanan karışımın içeriği

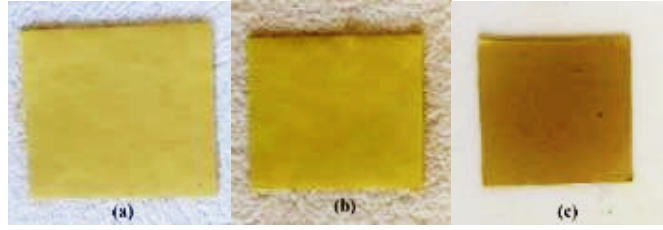
Katkılar		Ağırlık Oranları
Toz		1,00
Etanol	Çözücü	2,00
Menhaden Balık Yağı	Dağıtıcı	0,01
Etil Selüloz	Bağlayıcı	0,20
Poli Etilen Glikol	Plastikleştirici	0,05
Di-bütül Ftalat	Plastikleştirici	0,05

2.3.2. Uygun Sinterleme Tablasının Belirlenmesi

Uygun sinterleme tablası seçiminin araştırılması için yoğun ve gözenekli olmak üzere iki tip alümina alttaş denendi. 10 kat 20 MPa altında laminasyon yapılmış 3x3 cm boyutlarında 3 adet tabaka (Şekil 2a) iki tip alttaş üzerinde ve aynı anda oda sıcaklığından 300°C sıcaklığa 5°C/dk hızla çıkarıldı ve 1 sa süreyle kalsinasyon yapıldı (Şekil 2). Şekil 2'de görüldüğü gibi (a) ve (b) şekillerinde gözenekli alümina alttaş kullanıldı ve numuneler ile alttaş arasında yapışma ve kırılma gözlenmedi. (c) şekilde ise gözeneksiz yoğun alümina alttaş

S. YILMAZ

tamamen yapışma gözlemlendi. Yapışma numune ve alttaş arasında reaksiyon olduğunun göstergesidir ve istenmeyen bir durumdur. Bu durumda çalışmaya gözenekli alttaşlar ile devam edildi.



Şekil 2. (a) Gözenekli (b) gözenekli ve (c) gözeneksiz alttaşlar üzerinde kalsine edilmiş elektrolit tabakalar

2.3.3. Laminasyon için Tabaka Şekli, Kalınlığı ve Sayısının Belirlenmesi

Bu kısımda üzerinde çalışacağımız numuneler için en uygun laminasyon tabaka sayısını ve döküm tabaka kalınlığını belirleme çalışması yapıldı. Bunun için çeşitli tabaka sayılarında ve boyutlarda çok sayıda numune hazırlandı ve çeşitli ısıl işlemler uygulandı. Bazı numunelerde ileri düzey eğrilikler, bazılarında çatlaklar ve kırıklar oluştu. Isıl işlem sonucunda en güzel düzlem ve hatasız tabaka üretme süreci çalışma sonucunda belirlenmiş oldu.

Denemeler kare ve daire formunda olmak üzere iki farklı şekil üzerinde yapıldı. Çalışmada araştırılan kare numuneler için 2x2 cm ve 3x3 cm boyutlar, 200-300-350 µm şerit döküm kalınlıkları ve 8-10-12-14-15-20-40 kat tabaka sayıları kendi aralarında çeşitli kombinasyonlarla denenerek en uygun seçenek belirlendi. Aynı şekilde daire biçimli numunelere 40 mm çap, 10 ve 15 kat tabaka sayıları, 200 ve 350 µm şerit döküm kalınlıkları çeşitli kombinasyonlarda denendi. Üretilen ham tabakalara ait örnek görüntüler Şekil 3'te görülmektedir. Hepsine de 20 veya 30 MPa laminasyon basınçları, çeşitli ısıtma hızları ve sinterleme süreleri denendi.



Şekil 3. Isıl işlem uygulanmamış kare ve daire numune örnekleri

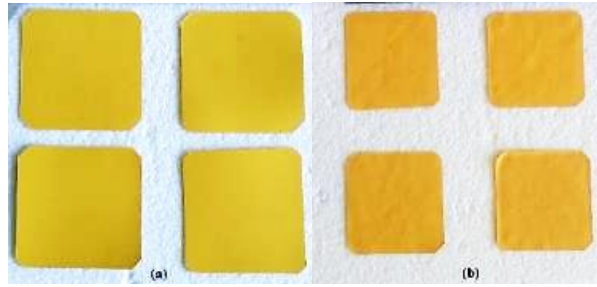
Tüm denemelerin sonunda 10 kattan daha fazla laminasyon veya daha kalın filmlerde çatlama meydana geldiği görüldü. Laminasyon kalınlığı arttıkça çatlama miktarının arttığı görüldü. İdeal laminasyon oranının 200 µm kalınlığında dökülen filmlerin 8 veya 10 kat laminasyon yapılması olarak belirlendi. Şekil 4'te örnek bir çalışma görülmektedir. Burada Şekil 4a'daki kare numuneler 200 µm şerit kalınlığında dökülmüş ve soldan sağa doğru sırasıyla 10, 15, 20 ve 40 katlı lamine tabakalardır. Şekil 4b'deki dairesel numuneler ise 350 µm şerit kalınlığında dökülmüş 10 kat laminasyonlu tabaka (sol üst), 200 µm şerit kalınlığında dökülmüş 15 kat laminasyonlu tabaka (sağ üst) ve 200 µm şerit kalınlığında dökülmüş 10 kat laminasyonlu tabakaya (altta) ait resimlerdir. Bu çalışmada 10 kat laminasyonlu 2 cm lik kare şeklindeki filmlerde çatlama meydana gelmezken (Şekil 4a), aynı sayıda katlı ve kalınlıklı fakat yüzey alanı olarak daha büyük olan 10 kat laminasyonlu 4 cm çapındaki daire filmde çok az bir çatlama görüldü (Şekil 4b).



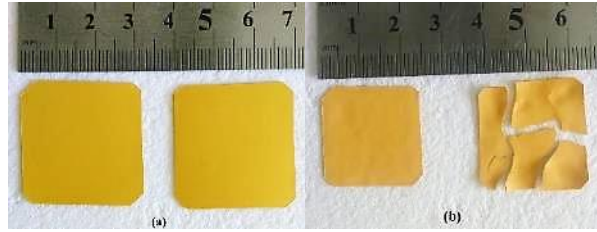
Şekil 4. Sinterlenmiş (a) kare ve (b) dairesel sinterlenmiş elektrolit tabakalar

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE BİZMUT TABANLI YENİ TİP ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE YAKIT HÜCRE UYGULAMASI

Sinterleme sonrasında seramik numunelerde küçülme olması beklenen bir durumdur. Bu durumda iletkenlik ölçümleri için manifoldlara yerleştirilen numunenin uygun boyutlarda olması için küçülme miktarını bilme ve numunelerin sinterleme öncesi boyutlarını buna göre belirlemek gerekir. Küçülme miktarının tespiti için bıçak aralığı 200 µm ayarlanarak döküm yapıldı ve bu dökümden 8 katlı 3 adet ve 9 katlı 1 adet 3x3 cm boyutlarında ve 30 MPa basınç altında laminasyon yapılarak numuneler hazırlandı (Şekil 5a). Üretilen tabakalar gözenekli alümin üzerinde oda sıcaklığından 400°C sıcaklığa 1°C/dk ısıtma hızıyla çıkılarak bu sıcaklıkta 1 sa yakma işlemi gerçekleştirildi. Hemen ardından fırın soğumadan 400°C sıcaklıktan 800°C sıcaklığa 4°C/dk ısıtma hızıyla çıkılarak 1 sa sinterleme işlemi yapıldı. Küçülme %20 civarında gerçekleşti (Şekil 5b). Emin olmak için tekrar ve aynı şartlarda bu kez 8 kat ve 10 kat 1'er adet 3 cm kare numune üretildi (Şekil 6a) ve aynı şartlarda hidrolik pres yapılarak aynı ısıl işlem süreçlerine tabi tutuldu. Sinterleme sonrası boyutlarda yine yaklaşık %20 küçülme olduğu gözlemlendi (Şekil 6b). Fakat 10 katlı numunede kırılmalar gözlemlendi. Bu denemeler sonucunda da laminasyon için en uygun tabaka sayısının 8 kat olduğu tekrar gözlemlendi. Bu şartlarda üretilen ince elektrolit tabakalarının nihai kalınlığı da en uygun olarak yaklaşık 300 µm olduğu görüldü. Numunelerde yaklaşık %20 küçülme meydana gelmektedir.



Şekil 5. Laminasyon yapılmış (a) ısıl işlem uygulanmamış ve (b) 800°C sıcaklıkta 1 sa sinterlenmiş elektrolit tabakalar



Şekil 6. 8 kat (solda) ve 10 kat (sağda) laminasyon yapılmış (a) sinterleme öncesi ve (b) sinterleme sonrası elektrolit tabakalar

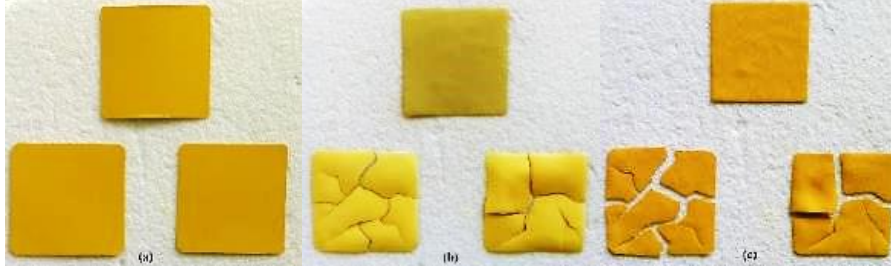
Buraya kadar yapılan tüm denemeler değerlendirildiğinde, tabakaların yüzey alanı arttıkça laminasyon kalınlığının azalması gerektiği gözlemlendi. Yapılan çok sayıda tüm denemeler sonucunda 2 cm kare tabakalar için 10 kat laminasyon ve 3 cm kare tabakalar için 8 kat laminasyon yapılması gerektiğine karar verildi. Genel bir değerlendirme sonucunda çalışmada üretim için gerekli parametrelere 3x3 cm boyutlu kare, 8 kat tabaka ile laminasyon ve şerit döküm kalınlığı 300 µm olmasına karar verildi.

2.3.4. Isıl İşlem Süreçlerinin İyileştirilmesi

Uygulanan çeşitli ısıtma hızları ve süreleri ile üretilen tabakalara uygulanan sinterleme parametreleri genel olarak daha uygun hale getirilmeye çalışıldı. Örnek bir çalışmaya ait görüntüler Şekil 7'de görülmektedir. Bunun için yukarıda belirtilen oranda yeni çamur hazırlanarak dökümler gerçekleştirildi. Tüm tabakalar gözenekli alümin üzerinde oda sıcaklığından itibaren ısıtılarak ve oda sıcaklığına kendi haline soğuma ile gerçekleştirildi. Isıl işlemlerde çamur içindeki katkıların yanması için 300, 400 ve 450°C sıcaklıklar, 1 ve 5°C/dk ısıtma hızları denendi ve belirlenen sıcaklıklarda 1 sa süreyle kalsinasyon denemeleri yapıldı (Şekil 7). Sinterleme işlemlerinde ise 800°C sıcaklık, 1, 3, 4 ve 5°C/dk ısıtma hızları ve bu sıcaklıklarda 1 ve 12 sa süreleri ile sinterleme denemeleri kendi aralarında çeşitli kombinasyonlarda yapıldı. Bizmut erime sıcaklığı 825°C civarı

S. YILMAZ

olduğu için sinterleme sıcaklıkları 800°C olarak belirlendi. Kalsinasyon ve sinterleme işlemleri arasında oda sıcaklığına tekrar soğuma veya kalsinasyon sıcaklığından doğrudan sinterleme sıcaklığına ısıtma olarak iki tür deneme yapıldı.



Şekil 7. Üstte 8 kat 1 adet ve altta 10 kat 2 adet laminasyon yapılmış (a) ısıtma işlemi yapılmamış, (b) kalsinasyon yapılmış ve (c) sinterleme yapılmış örnek elektrolit tabakalar

Üretilen tüm numuneler bir arada değerlendirilerek en uygun ısıtma süreçlerinin oda sıcaklığından 400°C sıcaklığa 1°C/dk ile çıkılarak 1 sa süre ile ön yakma işleminin yapılması ve ardından bu sıcaklıktan itibaren soğuma gerçekleşmeden 800°C sıcaklığa 3°C/dk ısıtma hızı ile çıkılarak sinterleme işlemleri uygulanmasına karar verildi.

2.4. Katı Elektrolit Tabakaların Mikroyapılarının Araştırılması

Şerit döküm tekniğiyle üretilmiş katı ince elektrolit tabakaların yüzeyleri platin ile kaplanarak (Quorum, Q150R ES) yüzey görüntüleri ve mikro yapıları taramalı elektron mikroskobu (ZEISS, SUPRA 55) ile incelendi. SEM görüntüleri numunelerin farklı bölgelerinden ve farklı büyütme değerlerinde alındı.

2.5. Katı Elektrolit Tabakaların İletkenlik Ölçümü

Sentezlenen tüm tozlar arasından kübik olanlar 12 mm çapında ve 1,1 mm kalınlığında preslenerek tabletler haline getirildi ve empedansları ölçüldü. Ölçülen empedans değerleri, kalınlık ve ölçülen numunenin yüzey alanı parametreleri kullanılarak iletkenlikleri hesaplandı. Ardından Aktivasyon enerjileri ve yük taşıyıcı konsantrasyonları tespit edildi ve yorumlandı. Bu aşamada en yüksek iletkenliğe sahip olan numune tespit edildi ve çalışmalara bu numune ile devam edildi.

Empedans ölçümleri için potansiyostat/galvanostat cihazı (PARSTAT 2273, Princeton Applied Research, Amerika Birleşik Devletleri) kullanıldı. Elektrolit tabakaların her iki tarafına da elektrot olarak gümüş/platin karışımı yüksek iletken pasta (ESL Electroscience, İngiltere) ile kaplandı. Daha sonra elektrolit, önceden direnç değeri ölçülmüş olan akım toplayıcı plakalar arasına yerleştirilerek fırın ortamına kondu. Empedans ölçümü 400°C ile 800°C sıcaklık aralığında yapıldı. Sıcaklık adım aralığı 500°C'den itibaren 50°C olacak şekilde belirlenerek 9 farklı sıcaklık değerinde empedans ölçümü alındı. Her sıcaklık adımında 30 dk termal denge için beklenildi ve çıkış hızı 10°C/dk olarak ayarlandı. Tüm sistemler için toplam iyonik iletkenlik değeri, ölçülen empedans değerleri kullanılarak Denklem 5 ile hesaplandı.

$$\sigma_T = \frac{1}{R} \frac{t}{s} \quad (5)$$

Burada σ_T hesaplanan toplam iyonik iletkenlik değeri, ölçülen R empedans değeri, t numunenin kalınlığı ve s ise kaplanan elektrotların aktif yüzey alanıdır. Aktivasyon enerjilerinin hesaplanması için iletkenliğin sıcaklığa bağlı denklemi olan Arrhenius eşitliğinden yararlanılmıştır (Denklem 6).

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (6)$$

Burada T mutlak sıcaklık, σ_0 ön-üstel fonksiyon, k Boltzmann sabiti, E_a iyonik iletkenlik aktivasyon enerjisidir. Ön üstel fonksiyon denklemi, içinde taşıyıcı mobilitesi ve difüzyon denklemini içeren ve yük taşıyıcı sayısına işaret eden bir terimdir. İyonik iletkenlerin iletkenlik mekanizmasında örgüdeki iyonlar buldukları örgü

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE BİZMUT TABANLI YENİ TİP ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE YAKIT HÜCRE UYGULAMASI

noktalarından boş olan başka konumlara göç ederek iletkenlik meydana getirirler. Bu durumda burada tanımlanan aktivasyon enerjisi, iyonların hareketi ile meydana gelen bu iyonik iletkenlik mekanizmasında iyonların örgüde buldukları konumdan ayrılıp boş olan başka bir konuma geçmeleri için ihtiyaç duydukları eşik enerjisidir. Arrhenius eşitliğinde bazı matematiksel ayarlamalar yapılarak grafik denklemi haline Denklem 7 şekline getirilebilir.

$$\ln \sigma_T = -\frac{E_a}{1000k} \frac{1000}{T} + \ln \sigma_0 \quad (7)$$

Yukarıdaki iletkenlik denkleminin $y=-mx+b$ şeklindeki doğru denkleminin benzediği düşünülürse, eğimi de Aktivasyon Enerjisinin ve ön-üstel fonksiyonunun değerinin hesaplanmasında kullanılabilir.

2.6. Katı Elektrolit Tabakaların Oksijene Bağlı İletkenlik Ölçümü

Katı elektrolit tabakaların oksijen gazına bağlı iletkenlik ölçümü için aynı test sistemi kullanıldı. 700°C sıcaklık değerinde değişen oksijen kısmi basıncı altında iletkenliğin değişimi gözlemlendi. Ölçüm yapılan numuneler yine iletkenliği en yüksek çıkan numuneye uygulanmıştır. Bunun için Oksijen gazı, kütleli debimetre ile farklı akış hızlarında gönderilmiş, düzenli olarak akış hızı 50-1000 L/dk arasında 50 L/dk basamaklarla değiştirilerek numunenin direnci takip edilmiştir. İki farklı yöntem denenmiştir. Birincisinde elektrolitin bir yüzü 500 L/dk sabit tutulurken diğer yüzündeki Oksijen gazı akış hızı değişen hızlara ayarlanarak multimetre ile dirençleri ölçülmüştür. İkinci aşamada her iki tarafında da oksijen akış hızı aynı anda değiştirilerek direnç değişimi takip edilmiştir.

2.7. Ekran Baskı Tekniği Kullanılarak Anot ve Katot Tabakalarının Kaplanması

İletkenlik sonuçlarına göre iletkenlik değeri en yüksek çıkan 24G12DSB numunesine anot ve katot kaplanarak tekli hücre üretimi gerçekleştirildi. Tekli hücre için şerit döküm tekniği ile üretilmiş 8 kat laminasyon yapılmış, yaklaşık 300 µm kalınlığındaki elektrolitler kullanıldı. Anot ve katot kaplamaları için ekran baskı tekniği (MTI, SPK-1) kullanıldı. Bu işlem için öncelikle anot ve katot çamurları hazırlandı. Anot çamurunun hazırlanması için NiO (Fuelcellmaterials, USA, yüzey alanı 3.1 m²/g) tozu kullanıldı. Çamurun içeriğine ait bilgiler ise Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Ekran baskı için hazırlanan NiO Anot karışımının içeriği

Karışım		Ağırlık Oranları
NiO	Anot	1,00
Terpinol	Çözücü	0,50
Etil Selüloz	Bağlayıcı	0,10
Aktif karbon	Gözenek yapıcı	0,05

Katod çamurunun hazırlanması için ise LSCF (Fuelcellmaterials, USA, yüzey alan 5,6 m²/g) tozu kullanıldı. Çamurun içeriğine ait bilgiler ise Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Ekran baskı için hazırlanan LSCF Katot karışımının içeriği

Karışım		Ağırlık Oranları
LSCF	Katod Tozu	1,00
Terpinol	Çözücü	0,50
Etil Selüloz	Bağlayıcı	0,10
Aktif karbon	Gözenek yapıcı	0,05

S. YILMAZ

Her iki karışım da yüksek yoğunluklu polietilen şişe içerisinde yatay birlikte bilyeli değirmende 24 sa karıştırıldı. İlk olarak anot kaplaması sonra katot kaplama yapıldı ve her kaplamadan sonra 100°C’de kurutma işlemi yapıldı. Üretilen tekli yakıt hücreleri 3°C/dk ısıtma hızıyla, 800°C sıcaklıkta 24 sa boyunca sinterlendi.

2.8. Tekli Yakıt Hücrelerinin Güç Üretimlerinin Gözlenmesi

Güç üretiminin gözlenmesi için iletkenliği en yüksek olan δ -Faz 24G12DSB elektrolit tabaka ile üretilmiş tekli hücre kullanıldı. Üretilen tekli hücre 1 cm² aktif yüzey alanlarına sahip manifoldta yerleştirildi ve gaz sızdırmazlıkları Thermicullite 866 conta ile sağlandı. Akım toplayıcı olarak gümüş folyo (%99,9, Johnson Matthey, Royston, İngiltere) ve gümüş tel (%99,9, Johnson Matthey, Royston, İngiltere) kullanıldı. Manifold, fırın içerisine yerleştirildi (Tegra MP1500, İstanbul, Türkiye) ve numuneye verilen yakıt (H₂) ve oksitleyici (O₂) gazlarının kontrolü için akışölçerler (M+W Instrument, Mass Stream Flowmeter) kullanıldı. H₂ gazı 0,08 L/dk, O₂ gazı da 160 mL/dk akış hızında her ölçümde sabit tutuldu. Manifold ve akım toplayıcı/tel arasındaki kısa devreyi engellemek için gümüş teller yüksek sıcaklık akım makaronları içerisinde geçirildi. Ölçümden önce ve 300°C sıcaklığa ısıtılıp soğutulduktan sonra manifold gövdesinde multimetre kullanılarak kısa devre kontrolleri ve gaz kaçağı kontrolü yapıldı. Sıcaklıklar manifold yakınına yerleştirilen ve multimetreden gözlenen bir termal çift yardımı ile takip edildi. 400°C sıcaklıktan itibaren belirli sıcaklık basamaklarında multimetreden direnç, akım ve gerilim değerleri okundu. Elde edilen verilerden birim alan başına üretilen güç hesaplandı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Katı Elektrolit Tozlarının Kristal Yapı Analizi

(Gd₂O₃)_x(Dy₂O₃)_y(Bi₂O₃)_{1-x-y} üçlü sistemindeki numunelerin kristal yapıları Tablo 6’da verilmiştir. 700°C’de 48 sa boyunca tavllanmış numunelerden toplam katkısı %25 mol olan numunelerin kristal yapısı rombohedral iken toplam katkısı %30 mol, %36 mol ve %39 mol olan numunelerin kristal yapısı çoklu faz içerdiği (δ -faz ve rombohedral) gözlemlendi. Yine bu tablodan 800°C’de 48 sa boyunca tavllanmış numuneler arasında toplam katkısı %30 mol, %36 mol ve %39 mol olan numuneler tekli δ -faza sahip iken, %25 mol toplam katkı içeren numuneler çoklu faza (δ -faz ve rombohedral) sahip olduğu görülür.

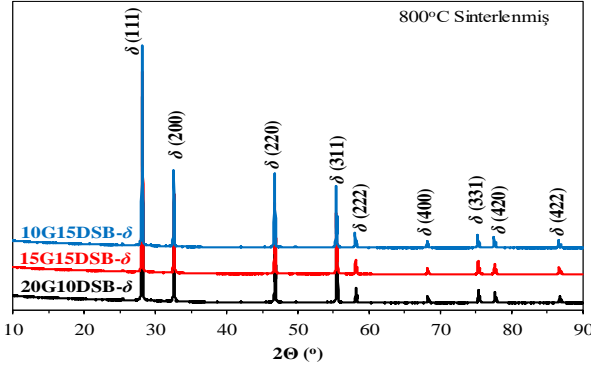
Tablo 6. (Gd₂O₃)_x(Dy₂O₃)_y(Bi₂O₃)_{1-x-y} üçlü sistemine ait numunelerin kristal yapıları

Toplam Katkı	Katkı2	Katkı1	Kristal Yapı		Numune Adı
	Gd(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (x mol)	Dy(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (y mol)	700 °C 48 sa	800 °C 48 sa	
0,25	0,20	0,05	Rombohedral	Kübik+Rombohedral	20G5DSB
0,25	0,15	0,10	Rombohedral	Kübik+Rombohedral	15G10DSB
0,25	0,125	0,125	Rombohedral	Kübik+Rombohedral	12.5G12.5DSB
0,30	0,20	0,10	Kübik+Rombohedral	Kübik (δ)	20G10DSB
0,30	0,15	0,15	Kübik+Rombohedral	Kübik (δ)	15G15DSB
0,30	0,10	0,20	Kübik+Rombohedral	Kübik (δ)	10G20DSB
0,36	0,24	0,12	Kübik+Rombohedral	Kübik (δ)	24G12DSB
0,36	0,18	0,18	Kübik+Rombohedral	Kübik (δ)	18G18DSB
0,36	0,12	0,24	Kübik+Rombohedral	Kübik (δ)	12G24DSB
0,39	0,26	0,13	Kübik+Rombohedral	Kübik (δ)	26G13DSB
0,39	0,195	0,195	Kübik+Rombohedral	Kübik (δ)	19.5G19.5DSB
0,39	0,13	0,26	Kübik+Rombohedral	Kübik (δ)	13G26DSB

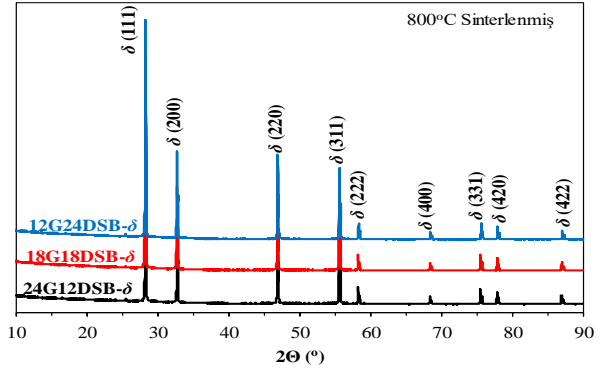
Ayrıca yine Tablo 6’dan sinterleme sıcaklığının kristal faz oluşumu üzerine etkisi incelendiğinde, toplam katkısı %25 mol olan numunelerde yüksek sinterleme sıcaklığında tekli faz görünümü kaybolmuş, daha yüksek katkılarda da tam tersi olarak çoklu fazdan tekli faza geçiş gözlemlenmiştir. Buna göre sinterleme sıcaklığı ve ısıtma süresi arttıkça δ -faza sahip olan numune sayısı da artmaktadır.

800°C’de 48 sa boyunca tavllanmış toplam %30 mol, %36 mol ve %39 mol katkılı numunelerin XRD desenleri de sırasıyla Şekil 8, Şekil 9, Şekil 10’de verilmiştir ve XRD desenleri indisenerek yansıma düzlemleri (hkl) her bir pikin üzerinde gösterilmiştir.

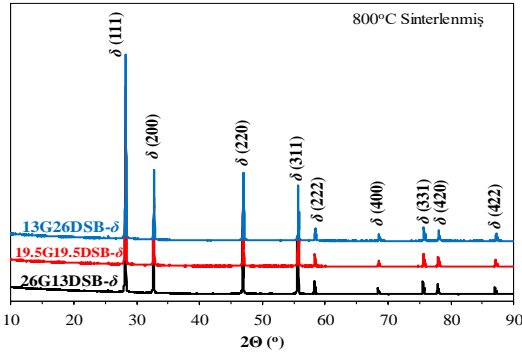
KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE BİZMUT TABANLI YENİ TİP ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE YAKIT HÜCRE UYGULAMASI



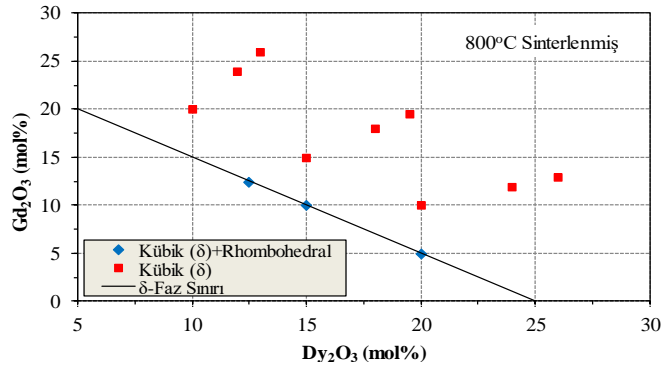
Şekil 8. Toplam %30 mol katkılı GDSB üçlü sistemlerine ait XRD desenleri



Şekil 9. Toplam %36 mol katkılı GDSB üçlü sistemlerine ait XRD desenleri



Şekil 10. Toplam %39 mol katkılı GDSB üçlü sistemlerine ait XRD desenleri



Şekil 11. $(Gd_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sistemlerinin faz dağılım grafiği

800 °C’de 48 sa boyunca sinterlenmiş numunelere ait faz haritası Şekil 11’de görülmektedir. Buna göre δ-faz elde edebilmek için olması gereken toplam katkı oranı en az %30 mol olmalıdır. Bu sınır dahilinde Gd_2O_3 oranı %5 mol’den az, Dy_2O_3 katkı oranının ise %20 mol’den az olmaması gereklidir.

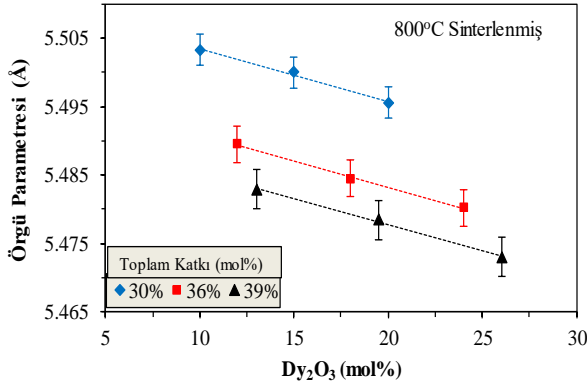
800 °C’de tavllanmış ve δ-faza sahip olan numunelerin örgü parametreleri ve kristal büyüklükleri Tablo 7’de, örgü parametrelerinin katkı oranına bağlı düzenli değişimi de Şekil 12 ve Şekil 13’de verilmiştir. Gruplamalar toplam katkı üzerinden yapılmıştır. Böylece bir grupta Dy_2O_3 katkısı artarken, Gd_2O_3 katkısı azalmakta ya da tersi olmaktadır.

Tablo 7. δ-Faz $(Gd_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ numunelerinin örgü parametreleri

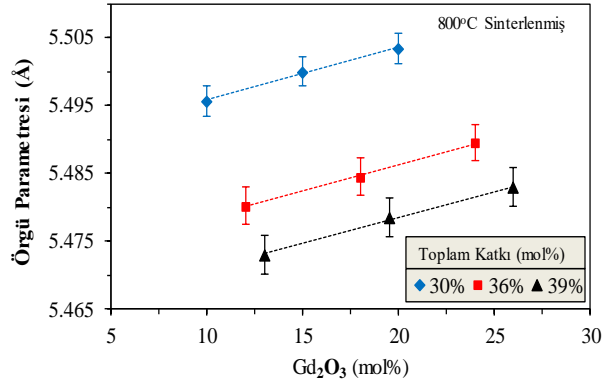
Numune	Örgü Parametresi (Å)	Kristal Büyüklüğü (Å)
20G10DSB	5,5033	827
15G15DSB	5,5000	791
10G20DSB	5,4956	821
24G12DSB	5,4895	743
18G18DSB	5,4845	817
12G24DSB	5,4802	794
26G13DSB	5,4829	838
19.5G19.5DSB	5,4784	787
13G26DSB	5,4730	739

Şekil 12’de Dy_2O_3 katkısının değişimiyle birlikte örgü parametresindeki değişim incelenmiştir. Bu grafikte Dy_2O_3 katkısının artmasıyla düzenli olarak örgü parametresinde bir azalma meydana gelmiştir. Şekil 13’de ise Gd_2O_3 katkısının değişimiyle birlikte örgü parametresindeki değişim incelenmiştir. Bu grafikte de Gd_2O_3 katkısının artmasıyla düzenli olarak örgü parametresinde bir artma meydana geldiği görülmektedir.

S. YILMAZ



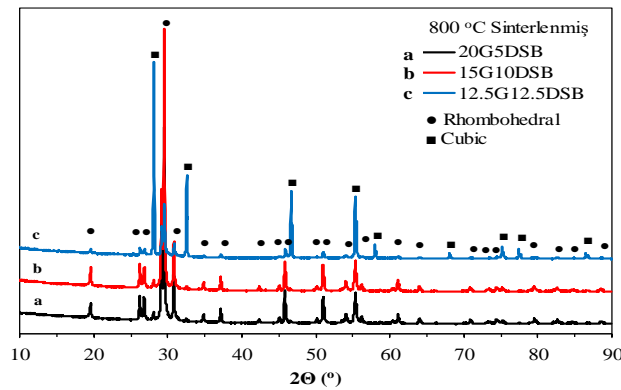
Şekil 12. δ-Faz GDSB üçlü sistemlerin Dy₂O₃ katkısına bağlı örgü parametrelerindeki değişim grafiği



Şekil 13. δ-Faz GDSB üçlü sistemlerin Gd₂O₃ katkısına bağlı örgü parametrelerindeki değişim grafiği

Örgü parametrelerindeki bu değişimler doğrudan katkılanan katkı maddelerinin iyonik yarıçaplarıyla ilgili bir durumdur. Şekil 12 incelendiğinde, sabit toplam katkı altında Dy₂O₃ katkı miktarı artarken Gd₂O₃ katkı miktarı azalmakta ve hücre içerisindeki örgülere yerleşen Dy³⁺ iyonu miktarı da artmaktadır. Dy³⁺ katyonunun iyon yarıçapı (0,912 Å), Gd³⁺ katyonunun iyon yarıçapından (0,938 Å) daha küçük olmasından dolayı örgü parametresinde bir azalma meydana gelmiştir. Aynı biçimde Şekil 13 incelendiğinde, Gd₂O₃ katkı miktarı artarken Dy₂O₃ katkı miktarı azalmakta ve hücre içerisindeki örgülere yerleşen Gd³⁺ iyonu artmaktadır. Gd³⁺ katyonunun iyon yarıçapı (0,938 Å) Dy³⁺ katyonunun iyon yarıçapından (0,912 Å), daha büyük olmasından dolayı örgü parametresinde bir artma meydana gelmiştir. Diğer taraftan burada konak madde Bi₂O₃'dir ve Bi³⁺ katyonunun iyon yarıçapı (1,030 Å) katkıların iyon yarıçapından çok daha büyüktür.

800°C'de 48 sa boyunca tavlınmış toplam %25 mol katkılı numunelerin XRD desenleri Şekil 14'de verilmiştir. Bu numunelerde δ-faz ve rombohedral kristal fazı birlikte gözlenmiştir. Şekil 14'den görüldüğü gibi 20G5DSB ve 15G10DSB numunelerindeki rombohedral kristal fazına ait XRD pikleri, 12.5G12.5DSB numunesindeki rombohedral kristal fazına ait XRD piklerinden daha şiddetlidir. Aksine 12.5G12.5DSB numunesindeki δ-faza ait XRD piklerinin şiddeti de 20G5DSB ve 15G10DSB numunelerindeki δ-faza sahip XRD piklerinden daha fazladır. Yani burada Gd₂O₃ katkı miktarı azalmasıyla ya da Dy₂O₃ katkı miktarı artmasıyla birlikte δ-faza ait XRD piklerinin şiddetinde artma meydana gelmiş, rombohedral kristal fazına ait XRD piklerinin şiddetinde ise azalma meydana gelmiştir.



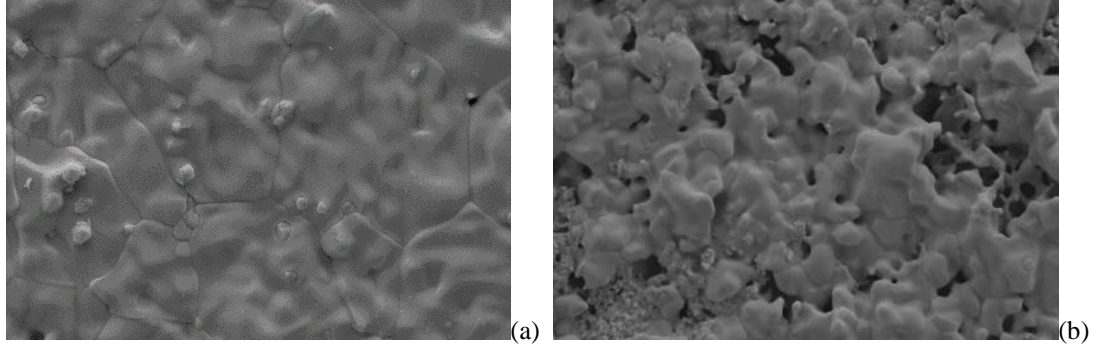
Şekil 14. Toplam %25 mol katkılı GDSB üçlü sistemlerine ait XRD desenleri

3.2. Katı Elektrolit Tabakaların Mikroyapılarının Analizi

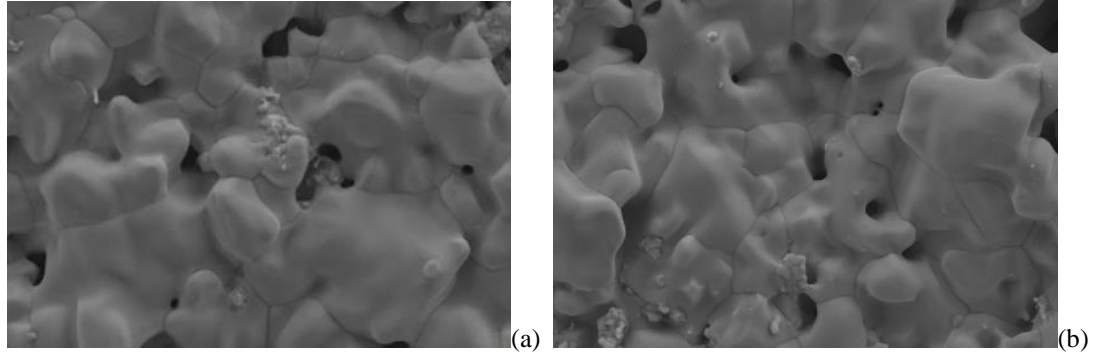
Gözeneklilik ve tanecik durumları SEM ile yorumlandı. Diğer numunelere ait sem görüntüleri birbirine benzer bulundu. Şekil 15 ve Şekil 16'da seçilmiş bazı GDSB üçlü sistemine ait SEM görüntüleri görülmektedir. Tanecik (grain) oluşumun gözlenmesiyle birlikte gözenekliliğin oluştuğu da görüldü. Yüzeylerde açık

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE BİZMUT TABANLI YENİ TİP ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE YAKIT HÜCRE UYGULAMASI

gözeneklerin ve hacimce kapalı gözeneklerin oluştuğu tespit edildi. Ortalama 5 µm ile 15 µm arası tanecik büyüklüklerinin oluştuğu gözlemlendi. Yer yer 5 µm'nin altında tanecik büyüklüklerine de rastlandı.



Şekil 15. Şerit döküm tekniğiyle üretilmiş δ-faz (a) 20G10DSB (10 KX) ve (b) 10G20DSB (5 KX) ince elektrolit tabakasının SEM görüntüsü



Şekil 16. Şerit döküm tekniğiyle üretilmiş δ-faz (a) 12G24DSB ve (b) 19.5G19.5DSB ince elektrolit tabakasının 10 KX büyütmede SEM görüntüsü.

3.3. Katı Elektrolit Tabakaların İletkenliklerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi

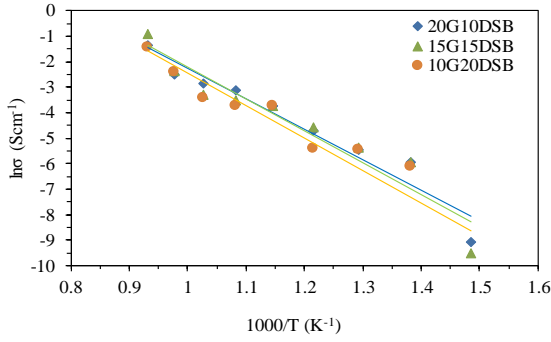
Empedansı ölçülen numunelerin iletkenlikleri Denklem 5 göre hesaplanmış ve Tablo 8 oluşturuldu. En yüksek iletkenliğe sahip 24G12DSB numunesinin 800°C sıcaklıktaki iletkenliği 0,559 Scm⁻¹ iken 600°C sıcaklıktaki iletkenliği 0,021 Scm⁻¹ olarak ölçüldü.

Tablo 8. δ-Faz GDSB numunelerine ait sıcaklığa bağlı toplam iletkenlik değerleri

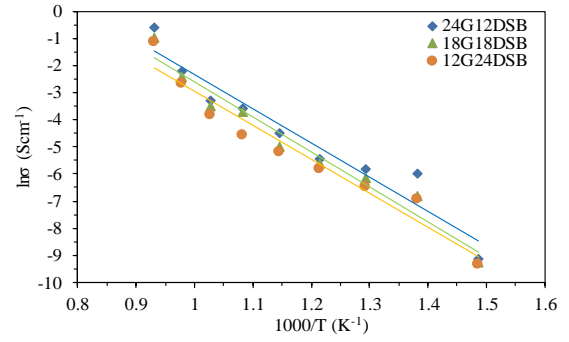
Numune	t (cm)	d (cm)	Toplam İletkenlik (10 ⁻³ Scm ⁻¹)								
			400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
20G10DSB	0,121	1,229	0,113	2,64	4,27	9,11	23,4	44,9	57,0	81,7	262
15G15DSB	0,121	1,226	0,073	2,57	4,72	10,1	24,3	29,5	37,3	94,9	410
10G20DSB	0,115	1,219	0,045	2,22	4,28	4,48	24,0	24,0	32,8	88,8	240
24G12DSB	0,127	1,212	0,011	2,56	2,98	4,40	11,1	28,2	38,0	109	550
18G18DSB	0,123	1,210	0,097	1,08	2,14	3,69	6,95	24,3	29,7	88,4	382
12G24DSB	0,127	1,236	0,088	0,962	1,51	3,02	5,51	10,2	22,1	67,9	321
26G13DSB	0,129	1,223	0,110	0,092	1,29	2,68	6,46	12,8	20,3	58,7	239
19.5G19.5DSB	0,129	1,258	0,052	0,095	1,30	2,73	5,77	10,7	49,4	90,3	236
13G26DSB	0,134	1,261	0,098	0,090	2,62	4,88	10,2	19,2	35,8	100	488

Ayrıca Şekil 17, Şekil 18 ve Şekil 19 ile de iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri ortaya konmuştur. Şekilden de görüleceği gibi sıcaklık arttıkça tüm numunelerde iletkenlikte artma gözlemlenmiştir.

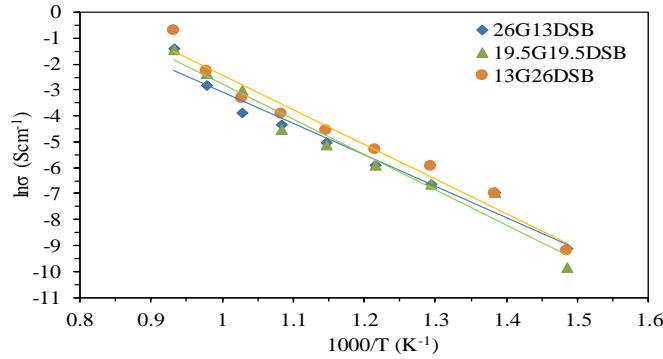
S. YILMAZ



Şekil 17. Toplam %30 mol katkılı δ-faz GDSB üçlü sistemlerinin iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi grafiği



Şekil 18. Toplam %36 mol katkılı δ-faz GDSB üçlü sistemlerinin iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi grafiği

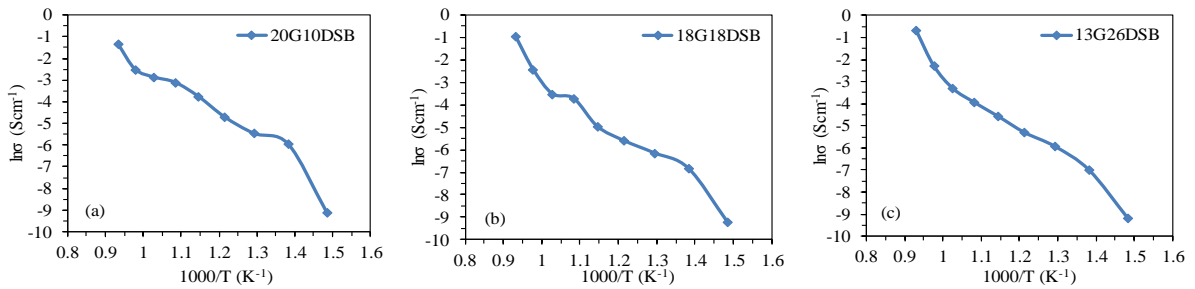


Şekil 19. Toplam %39 mol katkılı δ-faz GDSB üçlü sistemlerinin iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi grafiği

Bu durum elektronik iletkenliğin aksine, iyonik iletken malzemelerde görülebilen doğal bir sonuçtur. Örneğin metaller gibi elektronik iletken malzemelerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Fonon artışı elektronlardaki saçılmayı artırır ve bu saçılmalar elektronların hızının artışı yanında daha baskındır. Bu fonon etkisinin baskınlığından dolayı toplam direnç artar ve iletkenlik düşer. Diğer taraftan iyonik iletken elektroseramikler gibi iyonik iletken malzemelerde hareket eden yük taşıyıcıları iyonlardır ve elektronlar kadar hafif değildirler. Bu nedenle de fonon saçılmalarından çok az miktarda etkilenirler. Bu durumda fonon artışının etkisi, iyonların hızlanması yanında çekimlik kalır. Bunun sonucunda da sıcaklık arttıkça direnç azalır ve iletkenlik artar. Diğer taraftan katkılanan Dy miktarı arttıkça ve Gd miktarı azaldıkça iletkenlikleri artmaktadır.

3.4. Katı Elektrolitlerin Aktivasyon Enerjilerinin Araştırılması

Örnek olarak seçilen iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimini gösteren Şekil 20'den de görüleceği gibi iletkenlik değişimi Arrhenius eğrisi tipindedir. Eğri iki farklı eğime sahiptir. Eğimin değişim gösterdiği sıcaklık bu malzemeler için faz dönüşümü sıcaklığıdır.



Şekil 20. δ-Faz (a) 20G10DSB, (b) 18G18DSB ve (c) 13G26DSB üçlü sisteminin iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi grafiği

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE BİZMUT TABANLI YENİ TİP ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE YAKIT HÜCRE UYGULAMASI

Denklem 7 kullanılarak grafikten aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve Tablo 9’da gösterilmiştir.

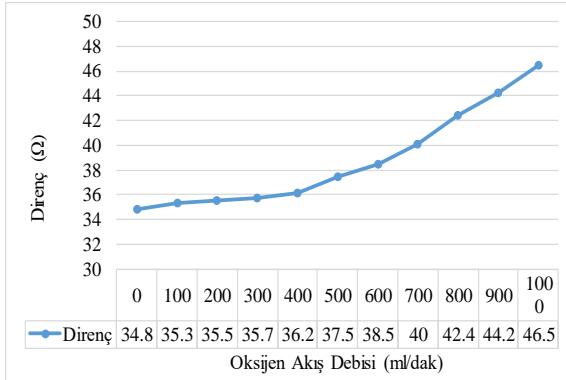
Tablo 9. δ -Faz GDSB numunelerine ön-üstel fonksiyon ve aktivasyon enerjisi değerleri

Numune	σ_0	E_a (eV)
20G10DSB	15775	1,03
15G15DSB	29584	1,08
10G20DSB	28170	1,09
24G12DSB	30455	1,09
18G18DSB	30638	1,11
12G24DSB	14441	1,08
26G13DSB	8571	1,04
19.5G19.5DSB	49563	1,17
13G26DSB	51896	1,14

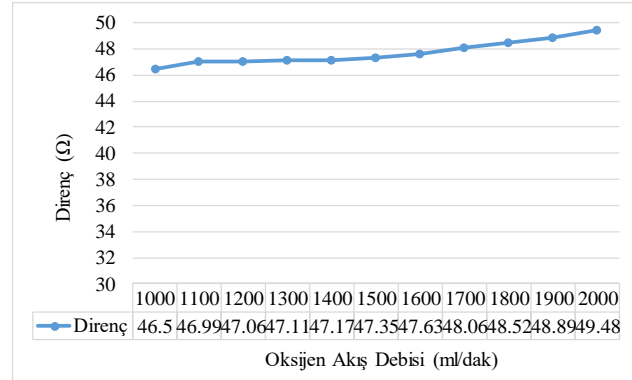
Tablodan görüldüğü gibi katkı oranlarına bağlı olarak enerjiler değişim göstermiş ve tüm değerler 1 eV civarında bulunmuştur. Literatüre bakıldığında Bizmut-tabanlı katı elektrolit sistemlerde Aktivasyon Enerjileri daima 1 eV civarında olduğu görülür [34-37].

3.5. Katı Elektrolit Tabakaların Oksijene Bağlı İletkenlik Karakterizasyonu

Şekil 21 ve Şekil 22’de değişen oksijen gazı akış hızına bağlı olarak numunenin direncindeki değişim gözlenmektedir. Bu nedenle üretilen katı elektrolitlerin ortamın değişen oksijen gazı miktarına bağlı olarak direncindeki ve dolayısıyla iletkenliğindeki değişim grafikte anlaşılmaya çalışılmıştır. Şekil 21’de elektrolitin her iki yüzünde akış hızı aynı anda 0-1000 mL/dk arasında 100 mL/dk değiştirilmiştir. Artışta Oksijen debisinin %1000 artmasına karşılık dirençte yaklaşık %35 artış meydana gelmiştir. Pratikte gaz miktarı bu kadar yüksek oranda çok artmaz. Bu nedenle bu değişim miktarı pratikte önemsenmeyecek derecede küçüktür. Şekil 22’de ise katı elektrolitin bir yüzü sabit 1000 mL/dk Oksijen debisine maruz bırakılmışken diğer yüzündeki Oksijen miktarının değişimine bağlı dirençteki değişim görülmektedir. Direnç değişen oksijen gazına bağlı olarak az miktarda da olsa artmaktadır. Oksijen debisi %100 artarken dirençteki artış sadece %6 olmuştur ve bu değer de ihmal edilecek düzeydedir. Buradan numunenin bir yüzü belirli bir değerde kaldıkça iletkenlikte değişim meydana gelmeyeceği söylenebilir.



Şekil 21. Elektrolit tabakanın direncinin, her iki yüzünde de Oksijen akış hızı değişimine bağlı değişim grafiği



Şekil 22. Elektrolit tabakanın direncinin, bir yüzündeki Oksijen gazı akış hızı sabit 1000 mL/dk iken diğer yüzünde Oksijen akış hızı değişimine bağlı değişim grafiği

3.6. Tekli Yakıt Hücrelerinin Güç Üretimlerinin Analizi

Sinterlenmiş tekli hücrelerden birine ait görüntü Şekil 23’te görülmektedir. Bu hücreye ait ölçülen güç değerleri ve birim alan başına düşen güç yoğunluk değerleri de Tablo 10’da görülmektedir.

S. YILMAZ



Şekil 23. Katot (solda) ve anot (sağda) kaplamaları yapılmış örnek disk şeklindeki tekli hücre

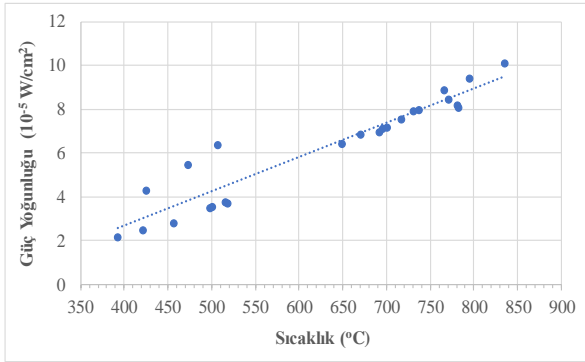
Tablo 10. δ -Faz 24G12DSB tekli hücresine ait ölçülen farklı sıcaklıklara ait akım, voltaj ve güç üretim yoğunluğu verileri

T (°C)	I (10^{-3} A)	V (V)	P.D. (10^{-5} W/cm ²)
392	1,40	0,015	2,15
421	1,52	0,017	2,50
425	1,96	0,022	4,31
456	1,60	0,018	2,84
472	2,22	0,025	5,48
498	1,78	0,020	3,49
500	1,80	0,020	3,55
506	2,40	0,027	6,36
518	1,83	0,020	3,71
515	1,84	0,020	3,76
649	2,38	0,027	6,42
670	2,45	0,028	6,86
691	2,51	0,028	6,98
695	2,54	0,028	7,12
700	2,55	0,028	7,20
716	2,62	0,029	7,58
730	2,68	0,030	7,91
736	2,68	0,030	7,97
766	2,83	0,031	8,86
770	2,72	0,031	8,48
780	2,59	0,032	8,21
782	2,56	0,032	8,09
795	2,91	0,032	9,40
835	2,99	0,034	10,11

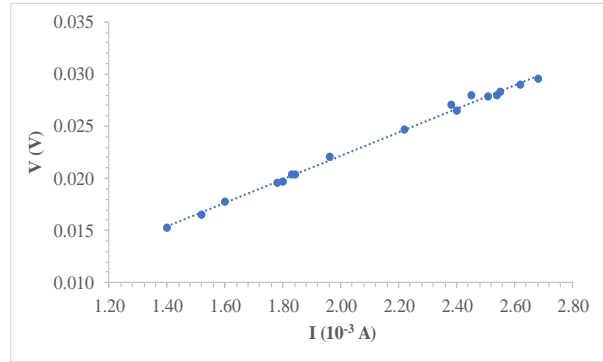
Tekli hücrelerin anot ve katot tabakalarının başarılı birleşme sağladığının gözlenmesinin bir yolu da onlardan ölçülebilir bir akım okunabilmesidir. Bu durumda, sayısal değerinden bağımsız olmak üzere, herhangi bir değerde elektriksel gücün üretildiğini tespit etmek tekli hücrenin başarılı üretildiğini gösterecektir. Bizmut tabanlı katı elektrolitlerin elektriksel iletkenliklerinin tartışmasız oldukça yüksek olmasına karşılık, bunlardan yakıt hücresi üretimi oldukça zor ve elde edilen verimler genel olarak düşüktür. Tablodan da görüldüğü gibi düşük değerlerde de olsa bir güç üretimi gözlenmiştir. Şekil 24’te hücrenin sıcaklığa bağlı ürettiği elektriksel güçteki değişimi görülmektedir. Sıcaklık yükseldikçe üretilen elektriksel güç, elde edilen değerlerde artış-azalış biçiminde dalgalanmalar olmakla birlikte, doğal olarak artış göstermektedir (Şekil 24). Ancak performansın artırılmasına yönelik ek çalışmalar yapılması ihtiyacı sayısal değerlerden de anlaşılmaktadır.

Şekil 25’te üretilen hücrenin akım-gerilim eğrisi görülmektedir. Sıcaklık artışıyla beraber grafik yaklaşık sabit eğimle artmaktadır. Bu durum Ohmik malzemelerde görülen bir durumdur ve elektronik iletken malzeme ve sistemlerde gözlenir. Eğrinin eğiminin sabit olması sistemin kararlı bir yapıya sahip olduğunu ve sabit bir direncinin olduğunu gösterir. Bu da değişen sıcaklığa karşılık hücrenin kararlı yapısını gösterir.

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE BİZMUT TABANLI YENİ TİP ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE YAKIT HÜCRE UYGULAMASI



Şekil 24. Üretilen güç yoğunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 25. Tekli hücrenin Akım-Gerilim karakteristiği

4. SONUÇLAR

Toz numunelerin sinterleme sıcaklıklarının kristal faz oluşumu üzerine etkisi incelendiğinde (Tablo 6) δ -faz elde etmek için gerekli katkı oranının %30 mol ve üzeri olması ve sinterleme sıcaklığının ve süresinin uzun tutulması gereklidir. Ayrıca katılacak katkıların da oranlarının belirli bir değer altında olmaması gerekmektedir. Diğer taraftan üretilen kübik fazlı numunelerin örgü parametrelerinin katkı oranına bağlı değişimi grafikleri incelendiğinde ise Dy_2O_3 katkısının artmasıyla düzenli olarak örgü parametresinde bir azalma meydana gelmiştir. Aynı şekilde Gd_2O_3 katkısının artmasıyla düzenli olarak örgü parametresinde artma meydana gelmiştir. Yani en genel anlamda, toplam katkının artmasıyla birlikte örgü parametresi azalmaktadır. Ayrıca Gd_2O_3 katkı miktarı azalmasıyla ya da Dy_2O_3 katkı miktarı artmasıyla birlikte kübik kristal fazına ait XRD piklerinin şiddetinde de artma meydana gelmiş, rombohedral kristal fazına ait XRD piklerinin şiddetinde ise azalma meydana gelmiştir. Yine tüm bu durumlar doğrudan katılan katkı maddelerinin iyonik yarıçaplarıyla ilgili bir durumdur.

Üretilen filmlerin herhangi bir çatlak ya da şekil bozulması olmaksızın düzgün sinterlenmiş tabakalar elde etmenin tüm süreci açıklanmış oldu. Diğer taraftan laminasyon sonrası tabakaların kalınlığında da bir sınır tespit edildi. Çok kalın olması kıvrılma ve çatlaklara neden olurken, çok ince olması da kırılma sebebi oldu. Ayrıca yüzey büyüklüğünde de sınırlamalar tespit edildi. Yüzey büyüklüğü azaldıkça düzgün tabaka elde edilmesi kolaylaştı. Bu durum kare ve daire şekilli numune üretiminde de kendini gösterdi. 40 mm çaplı dairesel numunelerde genleşmenin her ne kadar her yönde homojen olması beklenirken yüzey büyüklüğünün kare numunelere göre fazla olması çatlakların oluşmasına neden oldu. Bu durumda daha küçük çaplı dairesel numune denenebilir. Diğer taraftan 2x2 ve 3x3 cm boyutlu kare numunelerde düzgün tabaka elde etmek daha mümkün oldu. Ancak daha küçük yüzey hem uygulama yapmayı zorlaştıran hem de yüzey alanının bu kadar küçük olması elde edilecek güç yoğunluğunun da azalmasına sebep olan bir etkidir. Gerçekleşen laminasyonlar sonrası en uygun tabaka sayısı 8 kat ve numune kalınlığı da 300 μm olarak belirlendi. Yaygın olarak bir tabakanın ince film olması için 100 μm ve altı olması yeterli görülür. Ancak bizim ürettiğimiz malzemelerin kalınlığı bunun çok üzerindedir. Bu durumda bu malzemelere kalın film demek literatür yönünden daha uygun olacaktır. Kullanılan şerit döküm tekniği teknik olarak çok ince tabaka üretimine izin vermeyen bir yöntemdir. Ayrıca Bizmut-tabanlı malzemelerin üretim zorluğu, bu teknikte daha ince tabaka üretimini oldukça sınırlandırmıştır. Diğer taraftan üretim maliyeti düşüklüğü ve uygulama kolaylığı bakımından da tercih edilebilecek bir yöntemdir. Daha ince tabaka üretiminin performansı olumlu yönde etkileyeceği bilinmektedir. Bu durumda daha ince üretim için plazma sprey çöktürme gibi daha teknik yöntemler denenebilir.

SEM sonuçlarına göre, üretilen numunelerde tanecikler elde edilebilmiş olmasına rağmen genel olarak Bizmut-temelli seramiklerde görülen bir özellik olarak tam gözeneksiz ve düzgün tanecik dağılımlı yapı elde edildi. Tanecik boyutları buna karşılık oldukça büyüktür ve bu da iletkenliğin yüksek çıkmasında en büyük etkidir.

Üretilen kübik faz GDSB sistemlerinin toplam iletkenlik değerleri incelendiğinde sıcaklık arttıkça toplam iletkenliğin arttığı gözlemlendi. GDSB sistemlerinde %30 ve %36 katkı için Dy miktarı arttıkça ve Gd miktarı azaldıkça iletkenliklerin arttığı gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjileri yönünden numuneler incelendiğinde, literatürle uyumlu olarak tüm numunelerde 1 eV civarında gözlemlenmiştir.

Genel olarak KOYH'nde ortamın oksijen gazı miktarının artmasına karşılık direncinde dolayısıyla iletkenlik ve performansında değişimin olması istenir. Yapılan deneylerde Oksijen gazı miktarında belirgin değişiklikler olmadıkça dirençte değişim önemsenmeyecek derecede meydana gelmiştir. Buradan üretilen malzemelerin Oksijen miktarına tepkisi belirgin iken iletkenlikteki değişim önemsenmeyecek kadar azdır. Bu da malzemelerin

S. YILMAZ

Oksijen sensörü olarak kullanılabileceğini ancak yakıt hücresi olarak kullanımında olumsuz etkileyecek bir durumun da olmadığı yorumu yapılabilir.

Ölçülebilir güç değerinin elde edilmesinden de anlaşıldığı gibi, tekli hücre elde etmek için elektrotların ekran baskı yöntemi ile kaplanması başarılı olmuştur. Gerek ekran baskı gerek şerit döküm tekniklerinin avantajları düşünüldüğünde belirtilen süreçler rahatlıkla başka Bizmut tabanlı sistemlerde denenebilir. Tekli hücrelerin performans testlerinde, iletkenliği yüksek olan 24G12DSB sisteminde sıcaklığa bağlı düzenli değişim gözlenmiş ve sıcaklıkla beraber güç üretimi de artmıştır fakat üretilen güç miktarı bir KOYH için yeteri düzeyde değildir.

Sonuç olarak Bizmut-tabanlı yeni tip katı elektrolitler kübik-fazda başarıyla üretilmiş, şerit döküm yöntemi ile ince tabaka formunda elektrolitler üretilmiş, elektrotlar ile herhangi bir kusur olmaksızın ekran baskı tekniği ile kaplanarak tekli yakıt hücreleri üretilmiştir. Kübik faz üretilmesi için uygun sentezleme şartları belirlenmiş, şerit döküm yönteminin uygulanabilmesi için gerekli katkı oranları ve döküm süreçleri tespit edilmiş, ekran baskı yöntemi ile kaplama yapılma şartları ve süreçleri belirlenmiş ve uygulanan tüm bu süreçler için gerekli ısıl işlem basamaklarına ait sıcaklık ve süre değerleri belirlenmiştir. Yapılan karakterizasyon işlemlerinde mikroyapı belirli bir dereceye kadar iyileştirilebilmiş, iletkenlik değerleri literatürle kıyaslandığında [37] oldukça yüksek bulunmuştur.

TEŞEKKÜR

Finansal desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız (proje destek numarası 213M538).

KAYNAKLAR

- [1] BOIVIN, J.C., "Structural and Electrochemical Features of Fast Oxide Ion Conductors", *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 1261-1266, 2001.
- [2] YAMAMURA, H., HIGASA, M., YAGI, Y., TAKAYAMA, T., "Electrical Conductivity in the $(\text{Bi}_{0.8-x}\text{Ln}_x\text{Er}_{0.2})_2\text{O}_3$ (Ln=La, Pr, Nd) Systems", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117, 887-890, 2009.
- [3] UNG, D.W., NINO, J.C., DUNCAN, K.L., BISHOP, S.R., WACHSMAN, E.D., "Enhanced Long-Term Stability of Bismuth Oxide-Based Electrolytes for Operation at 500°C", *Ionics*, 16, 97-103, 2010.
- [4] HSIEH, C., WANG, H., FUNG, K., "Effect of Double Doping on Crystal Structure and Electrical Conductivity of CaO and WO_3 -Doped Bi_2O_3 ", *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 3073-3079, 2011.
- [5] ARASTEH, S., MAGHSOUDIPOUR, A., ALIZADEH, M., NEMATI, A., "Effect of Y_2O_3 and Er_2O_3 Co-Dopants on Phase Stabilization of Bismuth Oxide", *Ceramics International*, 37, 3451-3455, 2011.
- [6] WANG, S., HSU, Y., TSAI, W., LU, H., "The Phase Stability and Electrical Conductivity of Bi_2O_3 Ceramics Stabilized by Co-Dopants", *Journal of Power Sources*, 218, 106-112, 2012.
- [7] LINN, C., KUO, Y., CHOU, C., "Effect of V_2O_5 Doping on Microstructure and Electrical Properties of Bi_2O_3 - TiO_2 Solid Oxide Electrolyte System", *Ceramics International*, 39, 1711-1716, 2013.
- [8] SAMMES, N.M., TOMPESTT, G.A., NAFE, H., ALDINGER, F., "Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure and Ionic Conductivity", *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 1801-1826, 1999.
- [9] ERANNA, G., JOSHI, B.C., RUNTHALA, D.P., GUPTA, R.P., "Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors a Comprehensive Review", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29, 111-188, 2004.
- [10] YING, L., WANG, C., "Investigation on Pumping Oxygen Characteristics of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.73}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.27}$ Solid Electrolyte *Journal of Rare Earths*", 26, 337-340, 2008.
- [11] BELENLI, I., TURKOGLU, O., "Insulation Coating of Silver Tapes Using an Organometallic Solution of Zr and Ca for Application to Bi-Based Superconductors", *Superconductor Science and Technology*, 16, 39-44, 2002.
- [12] CABOT, A., MARSAL, A., ARBIOL, J., MORANTE, J.R., " Bi_2O_3 as a Selective Sensing Material for NO Detection", *Sensors and Actuators B*, 99, 74-89, 2004.
- [13] SHOMAKER, E.L., KIM, C., VOGT, M.C., " CO_2 Sensing Mechanism of an Electrocatalytic Sensor Based on a Tungsten-Stabilized Bismuth Oxide Solid Electrolyte and Cyclic Voltammetry Measurements Techniques", *Sensors and Actuators B*, 110, 89-100, 2005.
- [14] FINLAYSON, A.P., WARD, E., TSANEVA, V.N., GLOWACKI, B.A., " Bi_2O_3 - WO_3 Compounds for Photocatalytic Applications by Solid State and Viscous Processing", *Journal of Power Sources*, 145/2, 667-674, 2005.

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİYLE BİZMUT TABANLI YENİ TİP ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE YAKIT HÜCRE UYGULAMASI

- [15] AYTİMUR, A., KOÇYIĞIT, S., USLU, İ., DURMUŞOĞLU, Ş., AKDEMİR, A., “Fabrication and Characterization of Bismuth Oxide-Holmia Nanofibers and Nanoceramics, Current Applied Physics, 13, 581-586, 2013.
- [16] AHN, J.S., PERGOLESİ, D., CAMARATTA, M.A., YOON, H., LEE, B.W., LEE, K.T., JUNG, D.W., TRAVERSA, E., WACHSMAN, E.D., “High-Performance Bilayered Electrolyte Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, Electrochemistry Communications, 11, 1504-1507, 2009.
- [17] SHUK, P., WIEMHÖFER, W.D., GUTH, U., GÖPELD, W., GREENBLATT, M., “Oxide Ion Conducting Solid Electrolytes Based on B_2O_3 ”, Solid State Ionics, 89, 179-196, 1996.
- [18] JUNG, D.W., DUNCAN, K.L., WACHSMAN, E.D., “Effect of Total Dopant Concentration and Dopant Ratio on Conductivity of $(DyO_{1.5})_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ ”, Acta Materialia, 58, 355-363, 2010.
- [19] HUI, R., WANG, Z., KESLER, O., ROSE, L., JANKOVIC, J., YICK, S., MARIC, R., GHOSH, D., “Thermal Plasma Spraying for SOFCs: Applications, Potential Advantages, and Challenges”, Journal of Power Sources, 170, 308-323, 2007.
- [20] FEDTKE, P., WIENECKE, M., BUNESCU, M.C., BARFELS, T., DEISTUNG, K., PIETRZAK, M., “Yttria-Stabilized Zirconia Films Deposited by Plasma Spraying and Sputtering”, Journal of Solid State Electrochemistry, 8, 626-632, 2004.
- [21] ROOSEN, A., Basic Requirements for Tape Casting of Ceramics Powders, (In: Ceramic Transactions, Ceramic Powder Science II, G.L. MESSING, E. FULLER, H. HAUSNER (Eds.) (pp. 675-692)), The American Ceramic Society, Westerville OH, 1987.
- [22] STREICHER, E., CHARTIER, T., “Influence of Organic Component on Properties of Tape-Cast Aluminum Nitride Substrates”, Ceramics International, 16[4], 247-252, 1990.
- [23] DESCAMPS, M., RINGUET, G., LEGER, D., THIERRY, B., “Tape-Casting Relationship Between Organic Constituents and the Physical and Mechanical Properties of Tapes”, J. Eur. Ceram. Soc., 15, 357-362, 1995.
- [24] BENGİSU, M., Seramik Bilimi ve Mühendisliği, Nobel Yayınları, Ankara, Türkiye, 2006.
- [25] ZHU, W.Z., DEEVI, S.C., “A Review on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells”, Materials Science and Engineering, A362, 228-239, 2003.
- [26] FERGUS, J., HUI, R., LI, X., WILKINSON, D.P., ZHANG, J., Solid Oxide Fuel Cells Materials Properties and Performance, CRC Press, London, UK, 2009.
- [27] YILDIZ, E., YILMAZ, S., TURKOĞLU, O., “The Production and Characterization of Ytterbium-Stabilized Zirconia Films for SOFC Applications”, International Journal of Applied Ceramic Technology, 13, 100-107, 2016.
- [28] WINCEWICZ, K.C., COOPER, J.S., “Taxonomies of SOFC Material and Manufacturing Alternatives”, Journal of Power Sources, 140, 280-296, 2005.
- [29] ESQUIROL, A., BRANDON, N., KILNER, J., MOGENSEN, M., “Electrochemical Characterization of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs”, Journal of Electrochemical Society, 151, 1847-1855, 2004.
- [30] BECKEL, D., MUECKE, U.P., GYGER, T., FLOREY, G., INFORTUNA, A., GAUCKLER, L.J., “Electrochemical Performance of LSCF Based Thin Film Cathodes Prepared by Spray Pyrolysis”, Solid State Ionics, 178, 407-415, 2007.
- [31] JOHNSON, A.C., LAI, B.K., XIONG, H., RAMANATHAN, S., “An Experimental Investigation into Micro-Fabricated Solid Oxide Fuel Cells with Ultra-Thin $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ Cathodes and Yttria-Doped Zirconia Electrolyte Films”, Journal of Power Sources, 186, 252-260, 2009.
- [32] MARTINS, R.F., BRANT, M.C., DOMINGUES, R.Z., PANIAGO, R.M., SAPAG, K., MATENCIO, T., “Synthesis and Characterization of NiO-YSZ for SOFCs”, Materials Research Bulletin, 44, 451-456, 2009.
- [33] PECHINI, M.P., US Patent No. 3330697, July 11, 1967.
- [34] TUNÇ, T., USLU, İ., DURMUŞOĞLU, Ş., KESKİN, S., AYTİMUR, A., AKDEMİR, A., “Preparation of Gadolinia Stabilized Bismuth Oxide Doped with Boron via Electrospinning Technique”, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 22, 105-111, 2012.
- [35] ARI, M., TAŞÇIOĞLU, İ., ALTINDAL, Ş., USLU, İ., AYTİMUR, A., KARAASLAN, T., KOÇYIĞIT, S., “Crystal Structure and Electrical Properties of Gadolinia Doped Bismuth Oxide Nanoceramic Powders”, Materials Chemistry and Physics, 136, 942-946, 2012.
- [36] OZPOZAN KALAYCIOĞLU, N., ÖZTÜRK, E., DAYAN, S., “Oxide Ionic Conductivity Properties of Binary δ - $(Bi_2O_3)_{1-x}(Yb_2O_3)_x$ System”, Journal of the Chinese Advanced Materials Society, 1, 74-80, 2013.
- [37] YILMAZ S., Dy_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 Katkılanmış β - Bi_2O_3 Tipi Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonları ve Katı Hal Oksijen İyonik İletkenliklerinin Araştırılması (Doktora Tezi), pp.21-172-173, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2008.