



Makale / Research Paper

Katı Oksit Yakıt Hücreleri için $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ Esaslı Elektrolit Malzemelerinin Hazırlanmasında Değişik Aminoasit Yakma Ajanlarının Karşılaştırılması

Vedat SARIBOĞA^a

İstanbul Üniversitesi -Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34320
İstanbul/TÜRKİYE
vedat.sariboga@istanbul.edu.tr

Received/Geliş: 10.04.2020

Accepted/Kabul: 19.06.2020

Öz: Bu çalışmada katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit malzemesi olarak kullanılan $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ seramik yapılarının sentezlenmesinde değişik yakma ajanlarının etkisi incelenmiştir. Yakma ajanı olarak en ekonomik ve basit yapıdaki amino asitler olan glisin, alanin ve valin kullanılmıştır. Üç farklı yakıt durumu için adyabatik alev sıcaklıkları hesaplanmış, elde edilen tozların mikro yapıları TGA, XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir. 800 °C'de kalsine edilen ve 1400 °C 'de sinterlenen pelletlenmiş örneklerin O^{2-} iyon iletkenlikleri Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile 800 °C için ölçülmüş ve en üstün iletkenlik değeri yakma ajanı olarak Alanin kullanılması durumunda elde edilmiştir. Alanin yakıt durumu için iletkenlik üzerine mikro yapının etkisi detaylı olarak tartışılmış ve 360 °C'de kalsine edilmiş 1400 °C'de sinterlenmiş örnek ile $4.54 \times 10^{-2} S.cm^{-1}$ iletkenlik değeri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Katı Oksit Yakıt Hücreleri, Seramik Elektrolit, Mikroyapı, Yakma Sentezi.

Comparison of Different Amino Acid Combustion Agents in the Preparation of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ Based Electrolyte Materials

Abstract: In this study, the effect of different combustion agents in the synthesis of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ ceramic structures used as solid oxide fuel cell electrolyte material was investigated. As the burning agent, the most economical and simple amino acids, glycine, alanine and valine were used. The adiabatic flame temperatures were calculated for three different fuel conditions and the microstructures of the obtained powders were characterized by TGA, XRD and SEM. O^{2-} ion conductivities of pelleted samples calcined at 800 °C and sintered at 1400 °C were measured by Electrochemical Impedance Spectroscopy for 800 °C and the highest conductivity value was obtained when Alanine was used as the combustion agent. The effect of microstructure on conductivity for the case of Alanine fuel was discussed in detail and the conductivity value of $4.54 \times 10^{-2} S.cm^{-1}$ was obtained with sintered sample at 1400 °C, which was calcined at 360 °C.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cells, Ceramic Electrolyte, Microstructure, Combustion Synthesis.

1. Giriş

Ülkelerin enerji tüketimleri ile refah seviyeleri arasında doğru orantı bulunmaktadır. OECD ülkeleri arasında ekonomik ve nüfus artışı dolayısı ile elektrik enerjisi talep artışı en yüksek olan İkimizde enerji teknolojilerine olan çalışmalar günden güne artmaktadır [1]. Özellikle enerji konusunun politik açıdan siyasi koz olarak kullanılması nedeni ile ülkelerin enerji bağımsızlığını sağlamaları konusu devletler için hayati önem taşımaktadır. Bu bağlamda kömür ve su gibi kaynakların, güneş

Bu makaleye atıf yapmak için

Sarıboğa, V., "Katı Oksit Yakıt Hücreleri için $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ Esaslı Elektrolit Malzemelerinin Hazırlanmasında Değişik Aminoasit Yakma Ajanlarının Karşılaştırılması " El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi 2020, 7(3); 1293-1308.

How to cite this article

Sarıboğa, V., "Comparison of Different Amino Acid Combustion Agents in the Preparation of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ Based Electrolyte Materials" El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2020, 7(3); 1293-1308.

ORCID: ^a 0000-0002-0470-9629

ve rüzgâr gibi doğal kaynakların daha etkin kullanarak enerjideki talebi karşılama çalışmalarının yanı sıra mevcut fosil yakıtlardan daha etkin faydalanma yönünde de çalışmalar sürmektedir [2].

Yakıt hücreleri yakıtın kimyasal enerjisini elektrokimyasal reaksiyon sonucu elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Herhangi hareketli parça içermeyen, Carnot sınırlamalarının geçerli olmadığı bu sistemlerde kombine yöntemler kullanarak %60-70'ler seviyesinde enerji dönüşümleri sağlanabilmektedir [3]. Biyolojik anlamda hücre “canlının canlılık özelliği gösteren en küçük yapı taşı” iken, yakıt hücresi ise elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli bileşenleri içeren, basitçe anot-elektrolit-katot yapılarından oluşan ve elektrik akımı üretebilen birim bileşekelerdir.

Birçok tür yakıt hücresi mevcut olmakla beraber günümüzde ön plana çıkan iki tür dikkat çekmektedir. Taşınabilir küçük uygulamalar için polimer elektrolit membran yakıt hücresi teknolojisinde büyük yol kat edilmiş iken büyük çaplı yerleşik güç üretim sistemleri için, santral dengi uygulamalar için ise katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) üzerine çok sayıda çalışma gerçekleştirilmektedir [4,5].

Katı oksit yakıt hücrelerinde en önemli bileşen, yakıt hücresi türüne ismini de veren, oksijen iyonunun (O^{2-}) taşınımını sağlayan, oksit yapılı seramik elektrolit malzemesidir. Klasik yakma işlemlerinde yakıtın tam yanması için oksijen fazlası sağlamak oldukça basit bir işlem iken, ana reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda elektrokimyasal yanma reaksiyonu olduğu katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit malzemesinin önemi hayati seviyededir. Zira gerçekleştirilmek istenen yanma reaksiyonda limit reaktanın oksijen değil yakıt olması istenmektedir. Yanma reaksiyonu için kullanılacak oksijen iyonu katı elektrolit membran üzerinden taşınmak zorundadır.

Geleneksel elektrolit malzemesi olarak ticarileşme seviyesindeki ürün molce %8 Yttriyum ile stabilize edilmiş ZrO₂'dir (8YSZ). Bununla beraber YSZ'nin iyonik iletkenliği istenilen seviyelerde değildir. Bu ürüne alternatif olarak katkılı serya bileşikler (Gd,Sm, Nd, La, Y, Ca, Sr ... katkılı CeO₂), perovskit (ABO₃) kristal yapılı seramikler (Lantan Gallat temelli), bizmut oksit (B₂O₃) temelli seramikler, lantan molibden oksitler (La₂Mo₂O₉) , baryum indiyum oksitler (BaIn₂O₄, Ba₄In₆O₁₃, Ba₂In₂O₅, Ba₃In₂O₆...), apatit yapılı seramikler (Ca₅(PO₄)₃(F,Cl,OH)), piroklor (A₂B₂O₆, A₂B₂O₇ ...) yapılı seramikler önerilmiştir [6-10].

Bahsedilen elektrolit malzemeleri içerisinde günümüzde en fazla önem atfedilen türlerden biri katkılı serya bileşikleridir. Serya ana fazında özellikle La-serisi (La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Er...) aliovalent katyonların çözülmesi sonucu kazandırılan oksijen iyon taşıma kabiliyeti dolayısı ile onlarca değişik dopant türünün ve ayrıca dopant ikililerinin etkileri çalışılmıştır [11-14] . Gerçekleştirilen incelemelerde en üstün dopant tür ve oranının molce %20 Samaryum katkılı seryum oksit olduğu birçok çalışmada belirtilmektedir. Yani Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} (SDC20) malzemesi katı oksit yakıt hücreleri uygulamalarında en üstün iyonik iletkenlik sağlayan elektrolit malzemelerinden biridir [15-18].

SDC elektrolit malzemesinin hazırlanması geleneksel seramik hazırlama aşamalarını içermektedir. Seramik tozunun sentezi için birçok yöntem mevcut olsa da “yakma sentezleri” olarak anılan yöntem grubunun kullanımı oldukça yoğundur. Buna göre şelatlama ajanı olarak da görev alan yakıt ve metal tuzunu içeren sulu çözeltiden suyun buharlaşması sonrası gerçekleşen yakıtın kendiliğinden tutuşması (auto ignition)” ile metal tuzu dekompoze olur. Yakıt olarak kullanılan sitrik asit, üre, glisin gibi malzemeler ısıtılması durumunda şiddetli ekzotermik reaksiyon ile yanarlar. Açığa çıkan ısı metal tuzunun dekompozisyonu ve hedeflenen kristal yapının elde edilmesini sağlar. Metal tuzu aynı zamanda yakıtın oksidasyonuna da katkı sağlar. Literatür incelendiğinde üre, sitrik asit, hidrazin, polivinil alkol, heksametilen tetraamin, oksalidihidrazid ve benzeri birçok organik materyalin oksit seramik yapılarının sentezinde yakıt olarak kullanıldığı

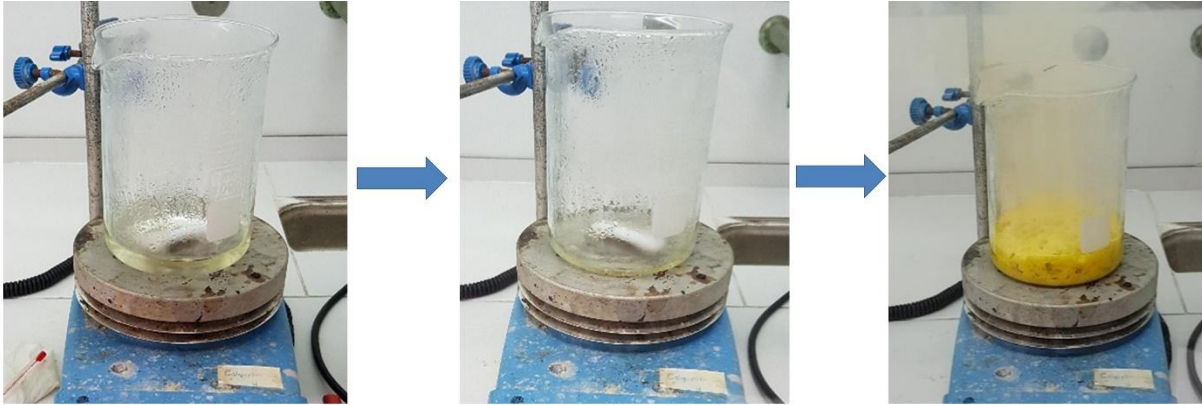
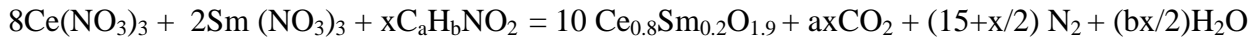
görülmüştür [19-25]. Özellikle yapısındaki karboksilik asit ve amin grupları sayesinde zwitteriyonik karakter gösteren en basit amino asit olan glisin üstün metal iyonu kompleksleme kabiliyeti sebebi ile bu amaçla sıklıkla kullanılan bir malzemedir [26-28]. Fakat bilgimiz dâhilinde $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ sentezi için değişik aminoasitlerin yakıt olarak kullanıldığı bir çalışma ile karşılaştırılmamıştır.

Bu amaçla bu çalışmada glisin, alanin ve valin gibi basit yapıda ve ekonomik aminoasitler yakıt olarak kullanılarak üstün performanslı KOYH elektrolit malzemesi $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ hazırlanmış, toz, mikroyapı karakterizasyonları ve O^{2-} iyon iletimleri karşılaştırılmıştır.

2. Yöntem

2.1. $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Toz ve Pellet Yapıların Hazırlanması

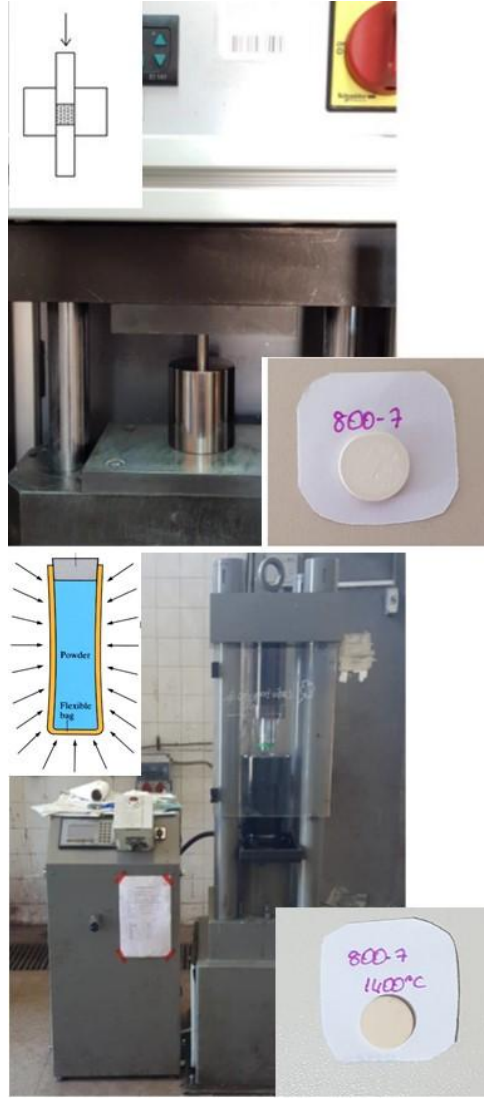
Çalışmada yakıt olarak Glisin ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, Sigma-Aldrich %99), Alanin ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, Sigma-Aldrich, %99) ve Valin ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$, Sigma-Aldrich, %99) kullanılmıştır. Kullanılan amino asitler L-formunda, hidrokarbon karakterde, küçük moleküllü, apolar ve ekonomik açıdan ucuz amino asitlerdir. SDC20 sentezi için stokiometrik oranda yakıt ve nitrat tuzları, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%) ve $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99.9%) destile suda çözülmüştür. Ardından çözelti $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmış ve çözeltideki mevcut su buharlaşıp jel oluşumu gözlenene kadar karıştırılmıştır (Şekil 1). Jel oluşumunu takiben ani gaz çıkışı ile patlama "auto-combustion" gerçekleşmiş ve ince toz yapıda açık sarı renkte SDC20'ler elde edilmiştir. Seramik SDC20 tozu sentezi için gerçekleşen reaksiyon aşağıda özetlenmiştir.



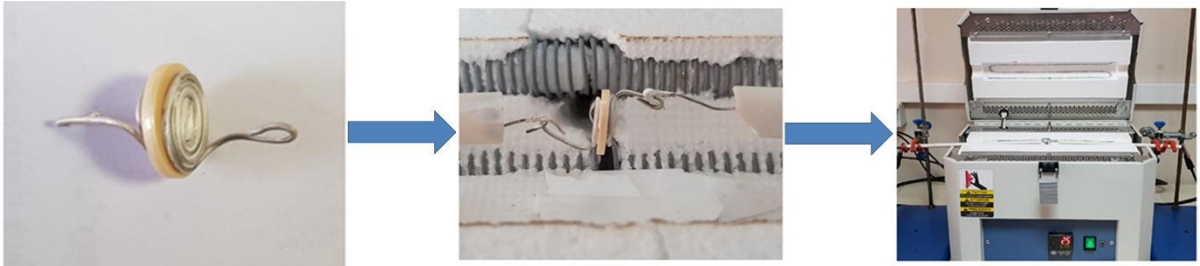
Şekil 1. Çözeltinin $80\text{ }^\circ\text{C}$ ısıtılması, jel oluşumu ve patlama başlangıcı anında SDC20

Gerçekleştirilen hesaplamada a ve b değerleri Glisin, Alanin ve Valin için sırası ile 2-5, 3-7 ve 5-11 olarak alınmış ve neticede Glisin için x değeri 15.77, Alanin için 9.47 ve Valin için ise 5.26 olarak belirlenmiştir. Stokiometrik oranda yakıt ile çalışmanın malzeme üzerindeki olumlu etkileri dolayısı ile [12,29] sentezlerde bu oranlar kullanılmıştır.

Patlama sonrası elde edilen toz seramik öncüller $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat kalsine edilmiştir. Kalsine edilen tozlar 12 mm Ø pellet olarak preslenmiştir. Ardından pelletlenmiş örneklere Şekil 2'de görüldüğü üzere soğuk izostatik pres (CIP-cold-isostatic press) ile 2000 bar basınç uygulanmıştır. Bu sayede tek yönlü pres ile ön şekillendirilen pellet numuneye üç boyutlu olarak her yüzeyinden basınç uygulanarak mukavemet kazandırılmıştır.



Şekil 2. Toz yapının tek yönlü ve üç boyutlu preslenmesi



Şekil 3. Pellet yüzeyine gümüş pasta ve tel uygulanması, pelletin iletkenlik ölçümü için fırına yerleştirilmesi

Soğuk izostatik pres sonrası numuneler 1400 °C'de 6 saat sinterlenmiştir. Ardından pellet olarak elde edilen numunelerin iyonik iletkenliklerinin ölçümü için elektrod olarak Ag-pasta (NexTech Materials) ve Ag-tel uygulanmıştır. Örneklerin iki yüzeyine de benzer işlem uygulanmıştır. Hazırlanan örnekler Şekil 3'de görüldüğü gibi kurulan test düzeneğine yerleştirilmiş, 800 °C'de iyonik iletkenlikleri ölçülmüştür.

2.2. Karakterizasyon

Sentezlenen SDC20 öncüllerine kalsinasyon öncesinde termal davranışların belirlenmesi için

Termogravimetrik Analiz (Seiko SII Exstar6000) uygulanmıştır. İnceleme oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar hava atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.

Kalsine örneklerin kristal özelliklerinin belirlenmesi amacı ile X- ışını kırınım deseni (XRD) analizi uygulanmıştır. XRD incelemeleri Rigaku D/max-2200 marka X-Işını Kırınım cihazı ile gerçekleştirilmiştir. İncelemelerde $2\theta = 20-90^\circ$ aralığında 2 °/dk tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.

Toz ve sinterlenmiş pellet örneklerin mikro yapı karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM, FEI Quanta FEG 450) cihazı kullanılmıştır. Toz örnekler karbon bant üzerine serpiştirilerek hazırlanırken pellet incelemesinde ise pelletlerin dik yapıştırılarak dış kısımlarının incelemesi ve kırma yüzeyi kesit incelemesi gerçekleştirilmiştir. SEM operasyonu sırasında mikroskobun çalışma prensibi dolayısı ile örnekler Au/Pd kaplama ile kaplanmıştır.

Çalışmada O^{2-} iyon iletkenlik ölçümleri Solartron 1260/1296 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi cihazı ve GAMRY-Reference 3000 Potansiyostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İletkenlik değerleri 800 °C'de statik oksijen ortamında 10 mV'luk sinyaller gönderilerek gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Üç farklı amino asitin yakıt olarak kullanıldığı çalışmada kullanılan yakıtın seramik malzeme üzerindeki en önemli etkisi gerçekleşen ani yanma dolayısı ile oluşan yanma sıcaklığıdır. Belirtilen yanma sıcaklığının kıyaslanması için “adyabatik yanma sıcaklığı” olarak teorik gerçekleştirilen bir hesaplamada gerçekleştirilmiştir. Gerçekleşen reaksiyonda ürünler katı SDC20 ve gaz fazda N_2 , CO_2 ve H_2O olacaktır. Buna göre reaksiyonlar;



olacaktır. Reaksiyonda açığa çıkacak teorik ısı ise;

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum_b \gamma_b \Delta_f H_m^\circ \quad (1)$$

ile hesaplanmaktadır. Denklemde γ (ürünler için +, reaktanlar için – olarak alınır) stokiyometrik katsayıları temsil etmektedir. Literatürden [30-33] temin edilen $\Delta_f H_m^\circ$ değerleri kullanılarak $\Delta_r H_m^\circ$ değerleri üç farklı yakıt durumu için hesaplanmıştır. İdeal koşullarda adyabatik yanma sıcaklığının hesaplanması için aşağıda verilen denklemden faydalanılır.

$$Q = - \Delta_r H_m^\circ = \int_{298}^T \sum_b (\gamma_b C_{p,m})_{ürünler} dT \quad (2)$$

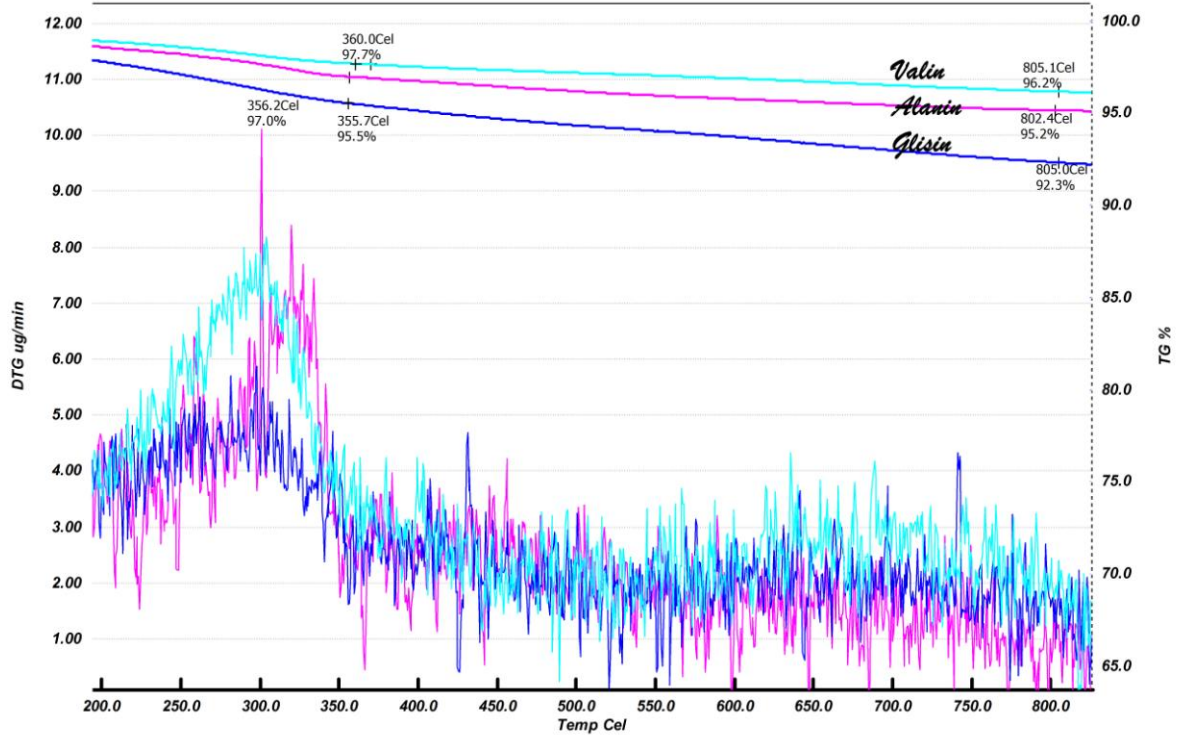
Verilen denklemde Q adyabatik operasyon sonucu ürünler tarafından adsorplanacak ısı, $C_{p,m}$ ürünler için sabit basınçta ısı kapasiteleridir. İlgili $C_{p,m}$ değerleri yine literatürden temin edilmiş ve adyabatik yanma sıcaklıkları hesaplanmıştır.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan aminoasitler için hesaplanan reaksiyon ısıları, adyabatik yanma sıcaklıkları ve reaksiyonla çıkan gaz miktarları

Yakıt	$\Delta_r H_m^\circ$ (kJ/mol)	$T_{adyabatik}$ (K)	Toplam gaz çıkışı* (mol)
Glisin	-1224.2	2668	93.8
Alanin	-1252.6	2976	81.3
Valin	1266.3	3207	72.8

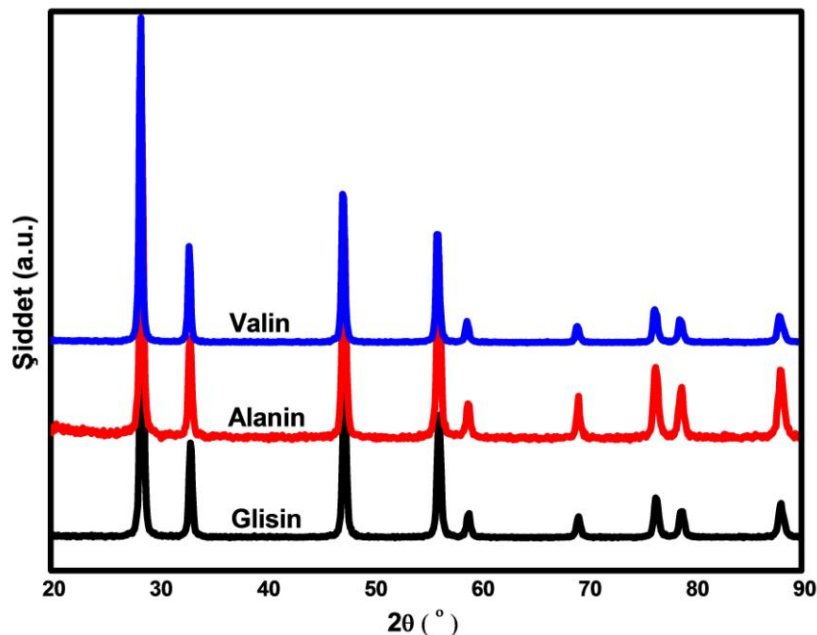
* 10 mol SDC oluşumu için ürün gaz mol sayısı

Tablo 1’de çalışmada kullanılan yakıtlar için hesaplanmış reaksiyon ısıları, adyabatik yanma sıcaklıkları ve gaz ürün miktarları verilmiştir. Şekil 4 ‘de kalsine edilmemiş örneklerle ilişkin termal analiz sonuçları verilmiştir. Analiz sonu kütle kayıpları incelendiğinde Glisin için %7.3, Alanin için %4.8 ve Valin için %3.8 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. Elde edilen toz öncüllere ilişkin TG ve DTG davranışları

Tüm örneklerde kütle kaybının çok büyük bir kısmı detaylı DTG görseli vasıtası ile sonu 360 °C olarak belirlenen bir sıcaklıkta gerçekleşmiştir. 360 °C sonrasında gerçekleşen minimal kütle kayıpları 700°C civarında sona ermiş, 800°C üzerinde bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Örneklerde meydana gelen kütle azalmasının patlama sırasında reaksiyona girememiş olan yakıt ve nitrat tuzlarına ve/veya gözeneklere sıkışmış karbonize olmuş yakıtı atfedilebilmektedir [29].



Şekil 5. 800 °C'de kalsine edilmiş toz öncüllere ilişkin X-ışını kırınım desenleri

800°C’de kalsine edilmiş seramik tozların kristalografik özelliklerini belirlemek için XRD deseni incelemeleri Şekil 5’de verilmiştir. Örneklere ilişkin X-ışını kırınım deseni sonuçları incelendiğinde örneklerin tamamında kübik florit yapıda CeO₂’yi temsil eden Fm3m (JCPDS Dosya Numarası:34-0394) faz tespit edilmiştir. Sm₂O₃ (JCPDS Dosya Numarası: 25-0749) ayrık fazını işaret edecek bir safsızlık gözlenmemiştir. Dolayısı ile Sm türünün CeO₂ ana fazında tamamen çözüldüğünü ve SDC20 katı çözelti oluşumunun başarı ile gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Toz örneklere ilişkin kristalit boyutu hesaplamaları için Debye-Scherrer denklemi kullanılmıştır. Kristalit boyutu hesaplaması için 100’lük pikin SDC20’yi karakterize ettiği 2θ ~ 28.5° bölgesindeki pik verisinden faydalanılarak,

$$d = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Burada d = Ortalama kristalit boyutu, β = 100’lük pikin yarı yüksekliğindeki genişliği/ radian
θ = Bragg açısı, λ = X-ray dalga boyu (0.15418 nm) kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 2. X-Işını Kırınım Deseni verileri kullanılarak farklı yakıt durumlarında sentezlenen SDC20'lere ilişkin olarak hesaplanan kristalit boyutları ve kafes parametreleri

Yakıt	Kristalit Boyutu (nm)	Kafes Parametresi (Å)
Glisin	23.66	5.423
Alanin	24.33	5.427
Valin	29.32	5.437

Hesaplanan kristalit boyutları Tablo 2’de verilmiştir. SDC20 yapılarındaki kristalit büyüklüklerindeki artışlar farklı yakıtlar ile sağlanan adyabatik yanma sıcaklıklarındaki farklılıklara atfedilebilmektedir. Zira yüksek sıcaklıklara maruz bırakılan yapıların daha büyük kristalit boyutuna ulaştığı bilinmektedir.

CeO₂ florit kafes yapısındaki Ce atomunun atom çapı 0.97 Å’dür. Ana fazda ikincil türlerin çözünmesi durumunda çözünen iyonun atom çapı ile alakalı olarak kafes parametresi değişmektedir. Sm atomu için bu değer 1.037 Å’dür. Yani CeO₂ ana fazında çözünen her Sm molekülü kafesin genişlemesine sebep olacaktır. Mevcut çalışmada toz örnekler için kafes parametresi değerleri hesaplamaları

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

denklemini kübik form için düzenlenerek

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5)$$

olarak kullanılmıştır.

Burada, a = Kafes parametresi h, k, l = Miller indisleri, d_{hkl}= düzlemler arası mesafe olup Bragg yasası kullanılarak hesaplanmaktadır. Bragg yasasına göre;

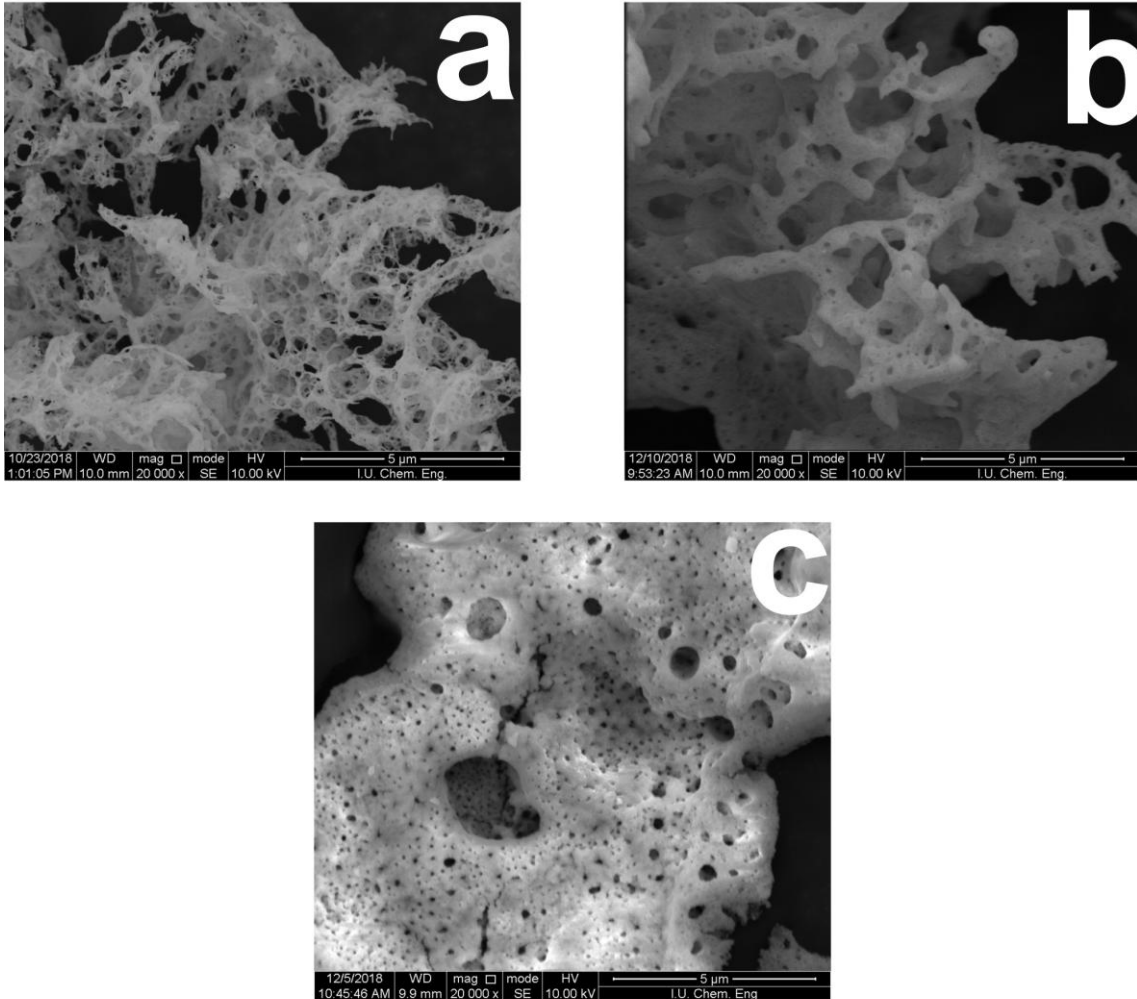
$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (6)$$

olarak verilir. Hesaplamalarda kübik florit CeO₂ yapısı için miller indisleri ve karşılık geldikleri yaklaşık 2θ değerleri Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. Kübik Florit CeO₂ yapısına ilişkin 2 θ = 20-90 ° aralığında takribi pik pozisyonları ve ilgili pik için Miller indisleri

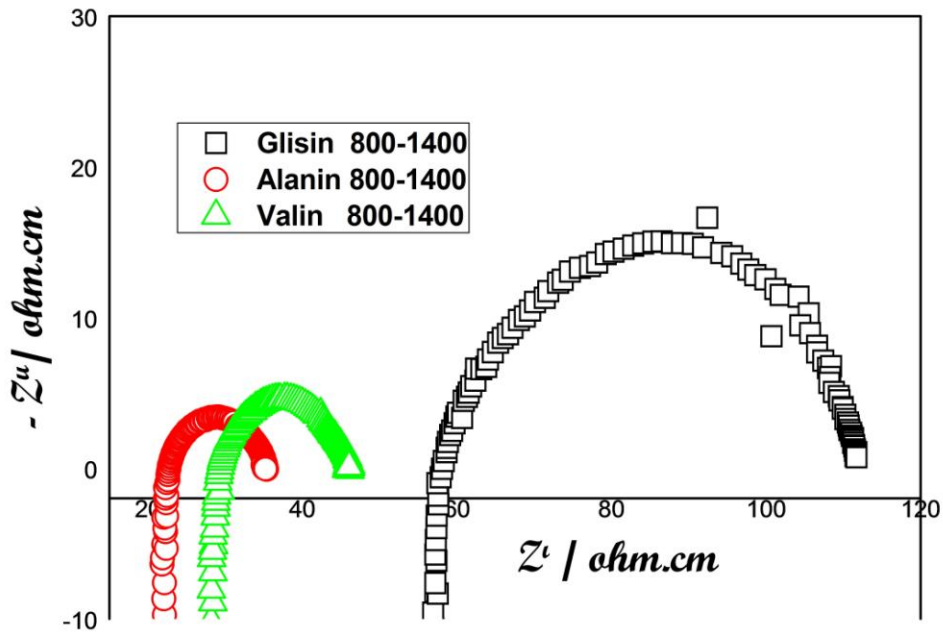
2 θ	28	33	47	56	59	69	76	79	88
<i>h</i>	1	2	2	3	2	4	3	4	4
<i>k</i>	1	0	2	1	2	0	3	2	2
<i>l</i>	1	0	0	1	2	0	1	0	2

Kristal yapıda ikincil iyonların çözünmesi durumu için literatürde Vegard ve Neyer-Meldel modelleri mevcuttur. Vegard modelinde kristal yapıya katılan tür miktarı ile kafes parametresi arasında lineer bir değişim gözlenirken Neyer-Meldel durumunda ise gittikçe azalan oranda etki eden kafes parametresi durumu ifade edilir. CeO₂ anafazında Sm çözünmesi - durumun için Vegard kuralının uygun olduğu geçmiş çalışmalarımızda da ortaya konulmuştur [34]. Saf CeO₂'nin kafes parametresi hazırlama yöntemi ile de doğrudan orantılı olmakla beraber Peng ve diğ. [26] tarafından ~5.4036Å olarak belirtmiştir. Ayrıca Peng ilgili çalışmasında kafes parametresinin katılan iyon türü ve konsantrasyonuna ek olarak artan ısı işlem sıcaklığı ile birlikte kafes iyonlarının titreşiminden dolayı da artacağını belirtmiştir. Tablo 2'de değişik yakıt durumları için kafes parametresi değerleri verilmiş olup Glisin, Alanin ve Valin için sırası ile 5.423, 5.427 ve 5.437 Å olarak hesaplanmıştır. Kafes parametreleri incelendiğinde, genel davranış Peng ve diğ. tarafından gerçekleştirilen açıklamayı desteklemektedir. Yani tüm işlem parametreleri aynı olmasına rağmen adyabatik yanma sıcaklığındaki farklıklar dolayısı ile yakıt türündeki değişiklik hem kristalit boyutunda hem de kafes parametresinde kendini göstermiştir.

**Şekil 6.** Glisin(a), Alanin(b) ve Valin (c) yakıt durumları için 800 °C'de kalsine edilmiş SDC20 tozlarına ait x20000 SEM görüntüleri

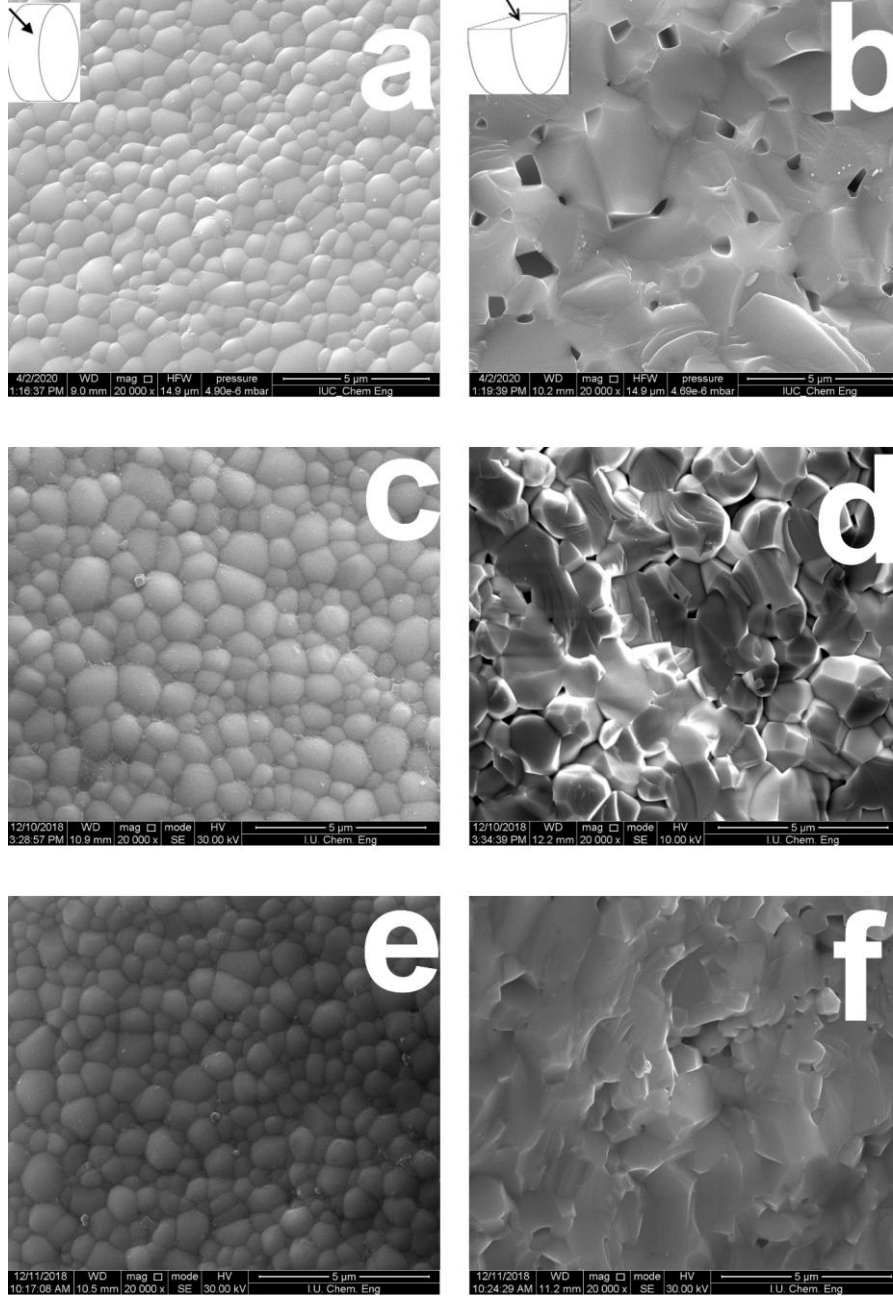
Şekil 6'da sırası ile Glisin, Alanin ve Valin öncülleri ile elde edilmiş toz SDC20 seramik yapıların 800 °C'de kalsine edilmiş durumları verilmiştir. Tüm yapılarda ani patlama sonucu gerçekleşen yüksek sıcaklıktaki şiddetli gaz çıkışı kaynaklı yoğun gözeneklilik dikkat çekmektedir. Görüldüğü üzere Glisin için oldukça ince tane ve nano seviyede bulunan aşırı gözenekli olan yapı, Alanin durumunda daha sıkı forma bürünmüş, Valin durumunda ise süngerimsi bir blok hale geçmiştir. Mevcut gözeneklilik kaybının atfedilebileceği iki durum söz konusudur. Her ne kadar artan adyabatik yanma sıcaklığı ile bir sıkışma gerçekleştiği düşünülebilir olsa da, yapıyı terk eden gaz molekül sayısının da aynı yönde azalması bir başka parametre olarak dikkat çekmektedir. Glisin yerine Alanin yakıt kullanılması durumunda reaksiyon ürünü gaz mol sayısı %13 azalırken, bu değer Glisin yerine Valin kullanılması durumunda %30'a yaklaşmaktadır. Benzer şekilde Valin ile Alanin yakıt durumu arasında %12 fark bulunmaktadır.

Örneklerin iyonik iletkenliğinin belirlenmesinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğinden faydalanılmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi analizi katı oksit yakıt hücresi elektrolit malzemesinde O^{2-} iyon iletkenliğinin belirlenmesi için en önemli cihazların başında gelmektedir. Bu yöntemde ölçülen impedansın reel ve imajiner kısımları mevcut olup, $Z_{total} = Z'_{reel} + iZ''_{imajiner}$ olarak verilir. Z' ile $-Z''$ arasında çizilen grafik Nyquist eğrileri olarak anılır ve değişik sıcaklık / şartlarda, değişik test sistemlerinde oluşacak ekivalent devre kaynaklı farklı karakter göstermektedir. İmpedansın imajiner kısmı devrenin kapasitif karakterinden gelmekte olup, kapasitans değeri frekans bağımlı bir prostestir. Bu yöntemde Şekil 3'de kurulan devreye oldukça düşük (çalışmamızda 10 mV kullanılmıştır) sinüsoidal voltaj uygulanıp yalancı lineer karakter sağlanarak şiddet, faz kayması ve devreden geçen akım takip edilmektedir. Katı oksit yakıt hücresi elektrolit malzemesi incelemelerinde, genellikle 600 °C üzerinde elde edilen veriler ile çizilen $Z' / -Z''$ grafiğinde bir adet yarım daire tespit edilir [35-37]. Bu ark elektrod prosesini ifade ederken, x-ekseninin kesildiği ilk nokta ise KOYH elektrolit malzemesinde O^{2-} iletimine karşı gösterilen direnci temsil etmektedir. Cihazdan alınan veriler için birim ohm olup, öz impedans (ρ) değerleri için boyut parametrelerinin eklenmesi gerekir. Bu amaçla ölçülen pellet çap ve kalınlığı kullanılarak, birim yüzey alanı/kalınlık başına gerçekleşen direncin ölçüsü öz impedans (ρ) değerleri belirlenmiş, ardından $\sigma = 1/\rho$ denklemi kullanılarak iletkenlik değerlerine "*Siemens.cm⁻¹*" olarak geçiş yapılmaktadır.



Şekil 7. Glisin, Alanin ve Valin yakıt durumları için 800 °C'de kalsine edilmiş ve 1400 °C 'de sinterlenmiş SDC20 örneklerine ilişkin 800 °C'de ölçülmüş EIS sonuçları

800 °C’de üç yakıt durumu için ölçülen EIS sonuçları Şekil 7’de verilmiştir. Öz-impedans değerleri Glisin, Alanin ve Valin için sırası ile 58.2, 22.8 ve 29.3 ohm.cm olarak belirlenmiştir. İmpedans değerlerinden O²⁻ iyon iletkenliğine geçiş yapıldığında ise O²⁻ iyon iletkenlik değerleri 1.72x10⁻² Scm⁻¹, 4.40x10⁻² Scm⁻¹ ve 3.41x 10⁻² Scm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Glisin yerine Alanin yakıt kullanıldığında %155 iletkenlik artışı gözlenmiş olup, Alanin yerine Valin yakıt kullanımı durumunda ise %22 iletkenlik kaybı gerçekleşmiştir.



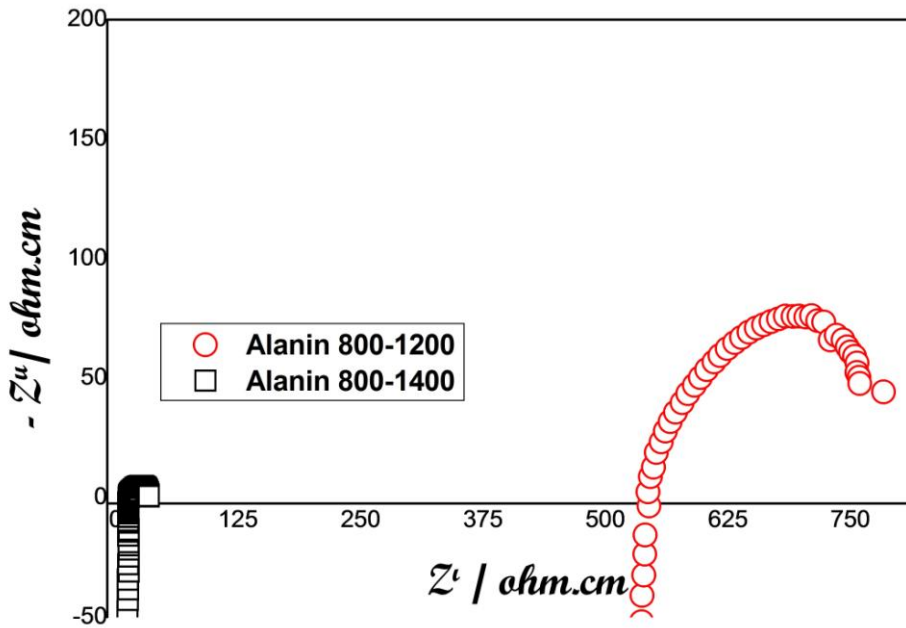
Şekil 8. Glisin(a-b), Alanin(c-d) ve Valin (e-f) yakıt durumları için 800 °C’de kalsine edilmiş ve 1400 °C’de sinterlenmiş SDC20 pelletlerine ait x20000 SEM görüntüleri. (a-c-e) görselleri pellet dışı, (b-d-f) görselleri pellet içi mikroyapıyı işaret etmektedir.

İletkenlik değerleri ölçüldükten sonra gümüş pasta ve tellerden arındırılan elektrolit pelletlere gerçekleştirilen SEM görüntüleri Şekil 8’de verilmiştir. SEM görüntülerinden a,c ve e’de pelletlerin dış kısımlarının mikroyapıları incelenirken, b,d, ve f görsellerinde ise kırılan pelletlerin iç kısımları incelenmiştir. Dış kısımları incelendiğinde, her üç yakıt durumunda da yapıların tanelerden (grain) oluştuğu ve oldukça sıkı bir dizilimde oldukları görülmüştür. Glisin yakıt için tane büyüklükleri

0.15-1.75 μm büyüklüklerinde olup, tanelerin ortalama çaplarının $\sim 0.88 \mu\text{m}$ olduğu belirlenmiştir. Alanin durumunda tane büyüklükleri 0.25-1.95 μm aralığında olup, ortalama tane büyüklüğü 0.89 μm olarak ölçülmüştür. Valin için ise 0.3-1.47 μm aralığında tanelerden oluşmakta olup ortalama tane büyüklüğü 0.76 μm 'dir. Alanin ve Glisin için ortalama tane büyüklükleri benzer boyutta iken, Valin için bu değer $\sim 15\%$ daha küçük tanelerden oluşmaktadır. Kalsine edilmiş toz SDC20 öncüllerinde yaklaşık benzer kristalit büyüklüğüne sahip Alanin ve Glisin örneklerinde benzer tane büyüme karakteri gözlenmiş iken daha büyük kristalit boyutundaki Valin yakıt durumundaki SDC20 ile daha küçük ortalama tane büyüklüğüne sahip pellet hazırlanmıştır.

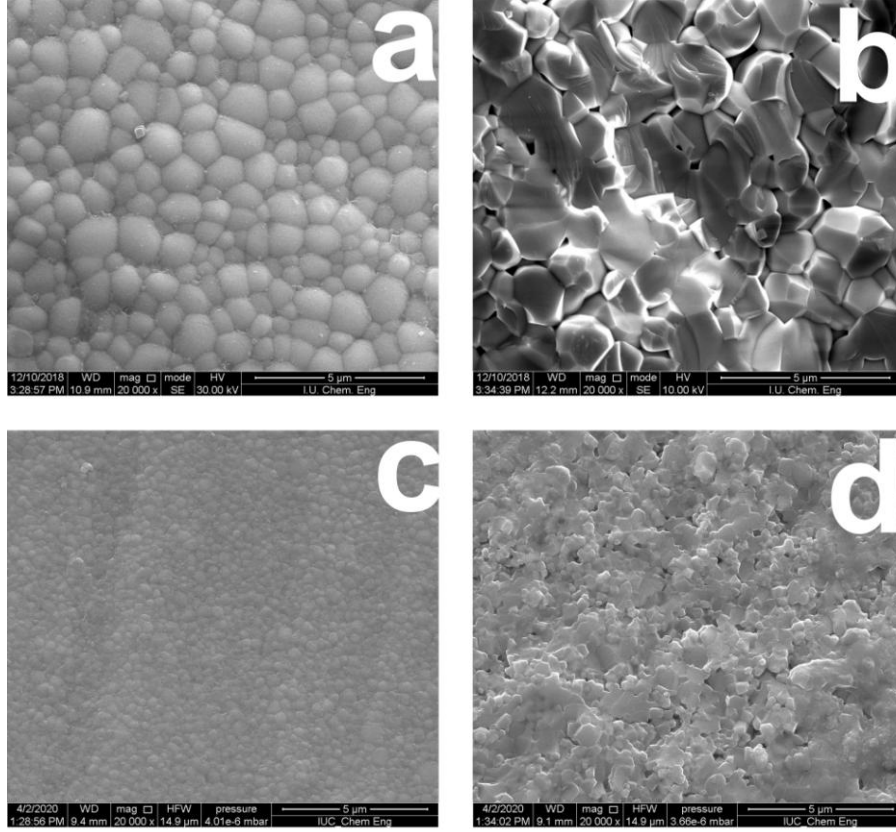
Pellet kırma yüzeylerinin incelendiği b-d-f görsellerinde ise Glisin örneğine ilişkin pellet içyapısında “aşırı yoğun mikro gözenekler” dikkat çekmektedir. Alanin örneğinde ciddi oranda azalan mikro gözeneklilik Valin örneğinde ise neredeyse tamamen ortadan kalkmıştır. Bu durum ise kalsine edilmiş toz yapılarındaki gözeneklilik farkına atfedilebilir. Şekil 5.a'da görülen Glisin örneğinde elde edilen tozda yapıyı terk eden gaz molekül sayısındaki yükseklik dolayısı ile oluşan yoğun gözenekli yapı pellet durumunda sinterleşmeye direnç göstermiş ve pellet içi yapıda yoğun gözeneklilik ortaya çıkarmıştır.

İletkenlik sonuçları ile pellet SEM görselleri ile ilişkilendirecek olursak, iç formunda yoğun gözeneklilik içeren Glisin örneğinin O^{2-} iletkenliğine yüksek direnç göstermesi gayet normaldir. Alanin örneğinde ise az da olsa iç gözeneklilik bulunması Valin örneğine göre daha yüksek direnç oluşumu beklentisine sebep olabilir. Fakat Alanin-Valin kıyaslamasında önemli bir detay da tane büyüklüğü farklılıkları olmuştur. O^{2-} iletiminde iki farklı direnç mevcuttur. Bunlardan birisi tane içi direnç iken, diğeri taneler arası iletim direncidir. Yapıda daha büyük taneler oluşu, daha az taneler arası direnç varlığına sebep olacağından dolayı Alanin örneğinde Valin örneğine göre daha düşük direnç ile karşılaşılmıştır. Yani iki örnek arasında tane büyüklüğü ile gözeneklilik kaynaklı direnç arasında rekabetçi bir durum ortaya çıkmış, taneler arası direncin daha dominant olduğu EIS-SEM birleşik değerlendirmesi ile ortaya konulmuştur. Neticede aminoasitlerin yakıt olarak karşılaştırıldığı ve tüm diğer işlemlerin benzer tutulduğu incelemede yakıt olarak “Alanin” kullanılmasının uygun olacağı kanısına varılmıştır.



Şekil 9. Alanin durumu için 800 °C'de kalsine edilmiş, 1200 ve 1400 °C 'de sinterlenmiş SDC20 örneklerine ilişkin 800 °C'de ölçülmüş EIS sonuçları

Alanin yakıt durumunda tane büyüklüğü ve gözeneklilik durumlarının etkisini daha detaylı olarak ortaya koyabilmek için bu yakıt durumunda iki farklı inceleme daha gerçekleştirilmiştir. Bunlardan birincisi 800 °C'de kalsine edilmiş toz örneğinden elde edilen pelletin 1400 °C değil, 1200 °C'de sinterlenmesi olmuştur. Şekil 9'da Alanin 800/1200 ve 800/1400 örneklerinin EIS kıyaslaması görülmektedir. 1200 °C'de sinterlenen örneğin gösterdiği O²⁻ iletimi direncinin 1400 °C'de sinterlenen örneğin x20-25 seviyesinde olduğu görülmektedir. Bu örnekte 0.18x10⁻² Scm⁻¹ iletkenlik değeri ölçülmüştür.

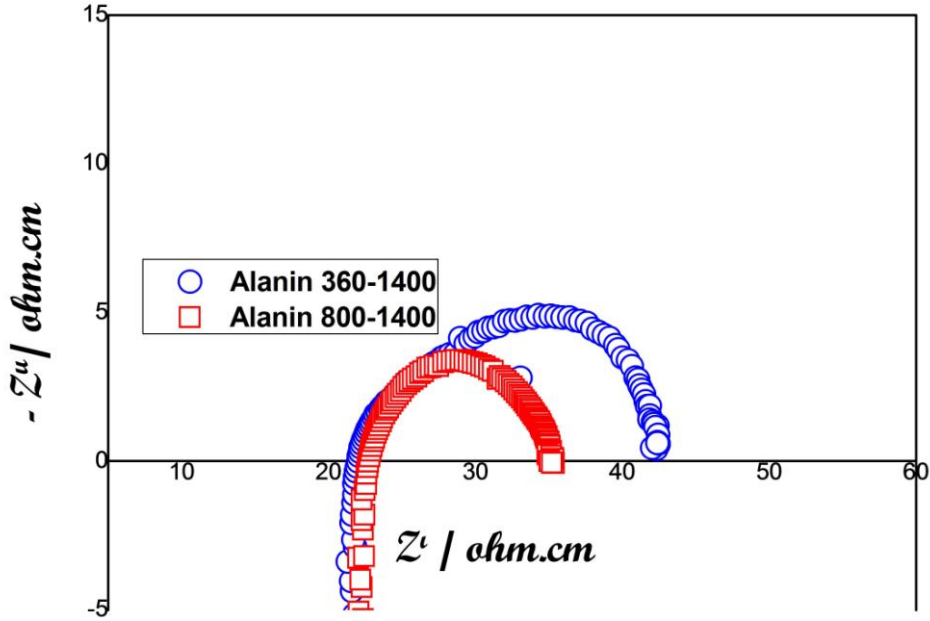


Şekil 10. Alanin yakıt durumu için 800 °C'de kalsine edilmiş (a-b) 1400°C'de, (c-d) 1200 °C'de sinterlenmiş SDC20 pelletlerine ait x20000 SEM görüntüleri. (a-c) görselleri pellet dışı, (b-d) görselleri pellet içi mikroyapıyı işaret etmektedir.

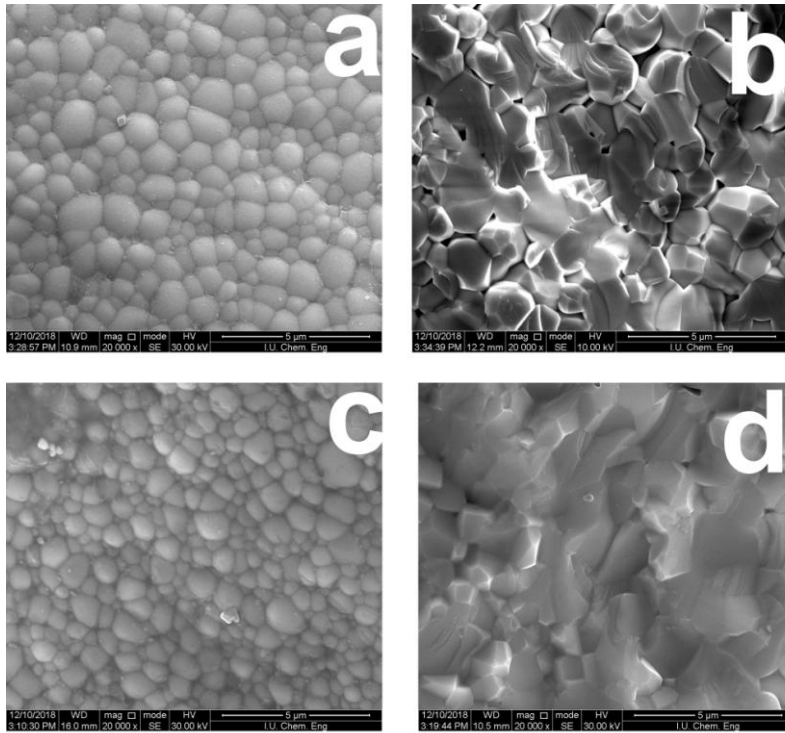
Alanin 800-1200 ve 800-1400 örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 10'da verilmiştir. Bu görsellerde bariz bir şekilde tane büyüklükleri farkı görülmektedir. İç yapının incelendiği b ve d görsellerinde ise aşırı bir gözeneklilik/yoğunluk farkına rastlanmamıştır. İki pelletteki en dikkat çekici fark ortalama tane büyüklerinde ortaya çıkmıştır. 800-1200 yapısında ortalama tane büyüklüğü 0.26 µm olarak belirlenmiştir. Bu değer 800-1400 örneğinin %30'u seviyesindedir.

Alanin örneğinde bir diğer inceleme ise tane büyüklüğü değil, minimal gözenekliliğin azaltılmasının O²⁻ iletkenliği üzerindeki etkisini tartışmak üzere olmuştur. Bu bağlamda müdahale edilebilecek bir diğer unsur patlama sonrası elde edilen Alanin yakıtlı SDC20 örneğinin kalsinasyon sıcaklığını düşürmek olabilecektir. Örneğe ilişkin TG/DTG görseli tartışmasında kütle kaybının büyük kısmının <360 °C'de gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu bağlamda ilgili öncülün 360 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen tozun 1400 °C'de sinterlenmesinin mikro yapı ve O²⁻ iyon iletkenliğine etkisi de incelenmiştir.

Şekil 11’de Alanin-360/1400 ve 800/1400 örneklerinin EIS davranışları verilmiştir. Görüldüğü üzere Alanin-360/1400 örneğinde 800/1400 örneğine göre iletkenlik açısından minimal de olsa bir kazanç sağlanmış, 360-1400 örneğinde 22.01 ohm.cm direnç ile karşılaşmıştır. Bu direnç değeri kullanılarak iletkenlik değeri hesaplandığında ise Alanin-800/1400 örneğinden %3,5 daha üstün O^{2-} iletkenliği olarak $4.54 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ iletkenlik değeri belirlenmiştir.



Şekil 11. Alanin yakıt durumu için 360 °C ve 800 °C’de kalsine edilmiş, 1400 °C ’de sinterlenmiş SDC20 örneklerine ilişkin 800 °C’de ölçülmüş EIS sonuçları



Şekil 12. Alanin yakıt durumu için (a-b) 800 °C, (c-d) 360 °C’de kalsine edilmiş ve 1400°C’de sinterlenmiş SDC20 pelletlerine ait x20000 SEM görüntüleri. (a-c) görselleri pellet dışı, (b-d) görselleri pellet içi mikroyapıyı işaret etmektedir.

Alanin-360/1400 ve 800/1400 örneklerine ilişkin SEM görüntüleri incelendiğinde yaklaşık benzer tane büyüklüğü gösteren iki yapının iç kesit görüntülerinde ise Alanin-800/1400 örneğinde bulunan minimal gözeneklilik tamamen ortadan kalmıştır. Minimal seviyedeki gözeneklilik azalmasının iletkenliğe katkısı ise çok büyük olmamıştır. Bununla beraber, düşük kalsinasyon sıcaklığı daha düşük enerji ihtiyacı anlamına da geleceğinden dolayı bir avantaj olarak değerlendirilmelidir. Bu bakımdan katı oksit yakıt hücresi elektrolit malzemesi Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} seramik yapısının hazırlanması için Alanin yakıt kullanımı, 360 °C’de kalsinasyon ve 1400 °C’de sinterleme işleminin uygun olacağı düşünülmektedir.

4. Sonuçlar

Çalışmada katı oksit yakıt hücresi uygulamaları için üstün iletkenlik gösteren Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} seramik elektrolit yapıları değişik amino asitlerin yakıt olarak kullanıldığı sentezleme yöntemleri kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı adyabatik yanma sıcaklıkları sağlayan basit ve ekonomik amino asitler olan Glisin, Alanin ve Valin yakıt olarak kullanılmıştır. Alanin yakıt kullanılarak hazırlanan Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} elektrolit yapısı literatürde seramik toz hazırlama işlemlerinde yoğun olarak kullanılan Glisin yakıt ile kıyaslanınca $4.39 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ değeri ile %150 üstün O²⁻ iletkenlik değeri göstermiştir. Alanin yakıt durumu için gerçekleştirilen sinterleme sıcaklığı ve kalsinasyon sıcaklığının etkisinin incelenmesi durumunda, sinterleme sıcaklığının kalsinasyon sıcaklığına göre iletkenlik ve mikroyapı üzerindeki etkisinin daha büyük olduğu ortaya konulmuştur. Düşük iç gözeneklilik içeren Alanin 800/1400 durumunun daha iyi seviyeye taşınması ile ilgili olarak kalsinasyon sıcaklığının düşürülmesinin iletkenlik üzerindeki etkisi düşük olsa da, düşük kalsinasyon sıcaklığı kullanımı aynı zamanda enerji tasarrufu olarak da değerlendirilebileceğinden $4.54 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1} \text{ O}^{2-}$ iyon iletimi değerine sahip Alanin – 360/1400 örneğinin çalışmanın hedef ürünü olduğu sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 216M509 numaralı ve İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi 24090 Numaralı projeleri ile tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1]. <http://www.mfa.gov.tr/turkeys-energy-strategy.en.mfa>
- [2]. Stambouli, A. B., Traversa, E.. “Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002, 6(5), 433-455.
- [3]. Steele, B. C., Heinzl, A., “Materials for fuel-cell technologies”, Nature, 2001, 414(6861), 345-352.
- [4]. Singhal, S. C., “Advances in solid oxide fuel cell technology”, Solid State Ionics, 2000, 135(1), 305-313.
- [5]. Steele, B. C. H., “Material science and engineering: the enabling technology for the commercialization of fuel cell systems”, Journal of Materials Science, 2001, 36(5), 1053-1068.
- [6]. Kharton, V. V., Marques, F. M. B., Atkinson, A., “Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review”, Solid State Ionics, 2004, 174(1), 135-149.
- [7]. Ormerod, R. M., “Solid oxide fuel cells”, Chemical Society Reviews, 2003, 32(1), 17-28.
- [8]. Fergus, J. W. “Electrolytes for solid oxide fuel cells”, Journal of power sources, 2006, 162(1), 30-40.
- [9]. Georges, S., Goutenoire, F., Bohnke, O., Steil, M. C., Skinner, S. J., Wiemhofer, H. D., Lacorre, P., “The LAMOX family of fast oxide-ion conductors: overview and recent results”, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2004, 7(1), 51-58.

- [10]. Letilly, M., Joubert, O., La Salle, A. L. G., "Characteristics and performance improvement of anode supported solid oxide fuel cells based on $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ (BIT07) as electrolyte, BIT07-Ni as anode and $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) as cathode", *Journal of Power Sources*, 2012, 206, 210-214.
- [11]. Tuller, H. L., Nowick, A. S., "Doped ceria as a solid oxide electrolyte", *Journal of the Electrochemical Society*, 1975, 122(2), 255-259.
- [12]. Jadhav, L. D., Chourashiya, M. G., Subhedar, K. M., Tyagi, A. K., Patil, J. Y., "Synthesis of nanocrystalline Gd doped ceria by combustion technique", *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 470(1), 383-386.
- [13]. Horita, T., Kawada, T., Sakai, N., Yokokawa, H., Dokiya, M., "Low temperature fabrication of (Y, Gd, Sm)-doped ceria electrolytes", *Solid State Ionics*, 1996, 86, 1255-1258.
- [14]. Liu, Y., Li, B., Wei, X., Pan, W., "Citric-Nitrate Combustion Synthesis and Electrical Conductivity of the Sm^{3+} and Nd^{3+} Co-Doped Ceria Electrolyte", *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(12), 3926-3930.
- [15]. Zha, S., Xia, C., Meng, G., "Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 2003, 115(1), 44-48.
- [16]. Yahiro, H., Eguchi, Y., Eguchi, K., Arai, H., "Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure", *Journal of Applied Electrochemistry*, 1988 18(4), 527-531.
- [17]. Fu, Y. P. Wen, S. B. Lu, C. H., "Preparation and Characterization of Samaria-Doped Ceria Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(1), 127-131.
- [18]. Peng, C. Zhang, Y. Cheng, Z. W. Cheng, X., Meng, J., "Nitrate-citrate combustion synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ solid solutions", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2002, 13(12), 757-762.
- [19]. Chen, W., Li, F., Yu, J., "Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO_2 -based powders via ethylene glycol-nitrate process", *Materials Letters*, 2006, 60(1), 57-62.
- [20]. Purohit, R. D., Saha, S., Tyagi, A. K., "Powder characteristics and sinterability of ceria powders prepared through different routes", *Ceramics International*, 2006, 32(2), 143-146.
- [21]. Li, S., Ge, L., Gu, H., Zheng, Y., Chen, H., Guo, L., "Sinterability and electrical properties of ZnO-doped $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolytes prepared by an EDTA-citrate complexing method", *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(1), 94-98.
- [22]. Choi, K. H., Choi, Y. G., Park, M. W., Kodash, V. Y., Groza, J. R., Lee, J. S., "Effects of alumina additions on sintering behavior of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ceramics synthesized by Pechini method", *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 463(1), 484-487.
- [23]. Deganello, F., Marci, G., Deganello, G., "Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: a systematic approach", *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(3), 439-450.
- [24]. Wu, W. C., Huang, J. T., Chiba, A., "Synthesis and properties of samaria-doped ceria electrolyte for IT-SOFCs by EDTA-citrate complexing method", *Journal of Power Sources*, 2010, 195(18), 5868-5874.
- [25]. Delimaris, D., Ioannides, T., "VOC oxidation over CuO-CeO_2 catalysts prepared by a combustion method", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(1), 295-302.
- [26]. Peng, R., Xia, C., Fu, Q., Meng, G., Peng, D., "Sintering and electrical properties of $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ powders prepared by glycine-nitrate process", *Materials Letters*, 2002, 56(6), 1043-1047.
- [27]. Purohit, R. D., Sharma, B. P., Pillai, K. T., Tyagi, A. K., "Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion", *Materials Research Bulletin*, 2001, 36(15), 2711-2721.
- [28]. Tian, R., Zhao, F., Chen, F., Xia, C., "Sintering of Samarium-doped ceria powders prepared by a glycine-nitrate process", *Solid State Ionics*, 2011, 192(1), 580-583.

- [29]. Patil, B. B., Basu, S. “Effect of glycine-nitrate ratio on SDC nano-powder synthesized by glycine-nitrate combustion synthesis”, *Journal of Information, Knowledge and Research in Mechanical Engineering*, 2014, 619-624.
- [30]. Sagadeev, E. V., Gimadeev, A. A., & Barabanov, V. P., “The enthalpies of formation and sublimation of amino acids and peptides”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010 84(2), 209-214.
- [31]. Gu, L., Meng, G., “Powder synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂ via the combustion processes”, *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(7), 1323-1331.
- [32]. X.C. Fu, W.X. Shen, T.Y. Yao “Physical Chemistry, fourth ed.”, High Education Press, Beijing, p. 481.(1997)
- [33]. J.A. Dean (Ed.), *Lange’s Handbook of Chemistry*, 15th ed., Science Press and McGraw-Hill Education (Asia) Co., Beijing, (2003).
- [34]. Öksüzömer, M. F., Dönmez, G., Sariboğa, V., Altınçekiç, T. G., ”Microstructure and ionic conductivity properties of gadolinia doped ceria (Gd_xCe_{1-x}O_{2-x/2}) electrolytes for intermediate temperature SOFCs prepared by the polyol method”, *Ceramics International*, 2013, 39(7), 7305-7315.
- [35]. Macdonald, J. R., “Impedance spectroscopy: Models, data fitting, and analysis”, *Solid State Ionics*, 2005, 176(25-28), 1961-1969.
- [36]. Bauerle, J. E., “Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1969, 30(12), 2657-2670.
- [37]. Zhang, T. S., Ma, J., Chen, Y. Z., Luo, L. H., Kong, L. B., Chan, S. H., “Different conduction behaviors of grain boundaries in SiO₂-containing 8YSZ and CGO20 electrolytes”, *Solid State Ionics*, 2006, 177(13-14), 1227-1235.