



Metal Hidrürle Eşleştirilmiş Katı Oksit Hücreler İçin Arayüzey Kontrollü Malzemelerin Geliştirilmesi

Program Kodu: 1001

Proje No: 114M128

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Tayfur Öztürk

Araştırmacı:

Doç. Dr. Yunus Eren Kalay
Doç. Dr. Yener Kuru

Bursiyerler:

Doğancan Sarı
Ziya Çağrı Torunoğlu
Fatih Pişkin
Bengisu Yaşar
H. Eda Aysal

Şubat 2017
ANKARA

Önsöz

Bu çalışma FP-7 ERAfrica programı kapsamında dört ülkenin oluşturduğu konsorsiyumca yürütülen HENERGY projesinin bir bileşenidir. IFE Norveç, Prototech Norveç, ODTÜ Türkiye, Kahire Üniversitesi Mısır ve Cape Town Üniversitesi Güney Afrika'nın oluşturduğu konsorsiyum tarafından yürütülen HENERGY, kırsal kesim Afrikasına yönelik olarak yenilenebilir enerji esaslı tümleşik bir sistemi konu almaktadır. Çok bileşenli olarak ele alınan bu sistemin esasını gerektiğinde elektrolizör ama çoğu kez de, yakıt pili olarak kullanılacak katı oksit hücreleri oluşturmaktadır.

TÜBİTAK desteğinde “**Metal Hidrülle Eşleştirilmiş Katı Oksit Hücreler İçin Arayüzey Kontrollü Malzemelerin Geliştirilmesi**” başlıkla gerçekleştirilen bu çalışma orta sıcaklıklarda çalışabilecek katı oksit yakıt hücreleri için katod malzemesi geliştirmeyi konu almaktadır. Çalışma farklı fazlar arası arayüzeylerin oksijen redükleme reaksiyonunu hızlandırmasını esas almakta ve bu yüzeylerin kullanılması ve maksimizasyonu ile katı oksit yakıt pili çalışma sıcaklığının düşürülmesini hedeflemektedir.

Bu projenin başlangıç toplantısı Norveç'te, birinci ve ikinci yıl sonlarında yapılan toplantılar ise Cape Town Güney Afrika'da gerçekleştirilmiştir. Proje sonuç toplantısı 26-28 Eylül 2017 tarihlerinde Ortahisar, Kapadokya'da gerçekleştirilmiş, bu toplantı aynı zamanda **mESC-IS 2017, 2nd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion** etkinliğine zemin oluşturmuştur. Birbirini tamamlayan bileşenlerden oluşan HENERGY projesi verimli bir işbirliği ortamı oluşturmuştur. Bu başarılı süreç için başta proje koordinatörümüz Volodymyr Yartys olmak üzere Michael Lototsky ve Crina Silvia Ilea'ya teşekkür ederiz.

Bu raporda verilen çalışmalardan 2.bölüm konusunu oluşturan çalışma Ziya Çağrı Torunoğlu, Doğançan Sarı, Oktay Demircan, Y. Eren Kalay, Tayfur Ozturk ve Yener Kuru yazarlığında “One pot Pechini synthesis of (La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄ for Cathodes of IT-SOFCs” başlığı ile mESC-IS 2017'de sunulmuş ve aynı zamanda International Journal of Hydrogen Energy'ye yayın için gönderilmiştir. 3. Bölümün konusunu oluşturan çalışma benzer şekilde Doğançan Sarı, Ziya Çağrı Torunoglu, Yunus Eren Kalay ve Tayfur Öztürk yazarlığında “Preparation of La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-δ} / (La_{0.5}Sr_{0.5})₂CoO₄ Sputtering Targets Using Deformable Compaction Die” aynı sempozyumda sunulmuş ve Ceramics International 43 (2017) 15185–15188'te yayınlanmıştır. 4. Bölümde verilen çalışma ise Doğançan Sarı, Fatih Pişkin, Ziya Çağrı Torunoğlu, Bengisu Yaşar, Yunus Eren Kalay ve Tayfur Öztürk



yazarlığında “Combinatorial development of (La,Sr)CoO₃-(La,Sr)₂CoO₄ composite cathodes for IT-SOFCs” aynı sempozyumda sunulmuş ve Electrochimica Acta dergisine gönderilmiştir.

Bu çalışmanın arayüzelere odaklanan ana teması büyük oranda çalışma arkadaşımız Yener Kuru tarafından şekillendirilmiştir. Yener Kuru maalesef bu çalışmanın ikinci yılında 3 Nisan 2016 tarihinde vefat etmiştir. Genç yaşta vefat eden çalışma arkadaşımız bizler için olduğu kadar tüm camiamiz için büyük bir kayıptır. Araştırmacı olarak görev aldığı bu raporu Yener Kuru'ya ithaf ediyoruz.

İçindekiler

Önsöz	ii
Özet.....	ix
Abstract.....	x
1. GİRİŞ	1
2. ARAYÜZEY KONTROLLÜ KOH KATODUNUN SOLÜSYON ESASLI YÖNTEMLERLE ÜRETİLMESİ	4
2.1 Giriş	4
2.2 LSC113 ve LSC214 oksitlerinin solüsyon esaslı yöntemlerle üretilmesi.	6
2.3 LSC113 ve LSC214 kompozit oksitlerinin üretilmesi.	12
2.4 Elektrolit Sentezi	17
2.5 Bulgular ve İrdeleme.....	17
2.6 Sonuç.....	23
3. SIÇRATMA-ÇÖKTÜRME ÜRETEÇ DİSKLERİNİN DEFORME EDİLEBİLİR KALIP İLE HAZIRLANMASI	26
3.1 Giriş	26
3.2 Malzeme ve Yöntem	27
3.3 Bulgular.....	28
3.3.Sonuçlar.....	32
4. ÇOKLU YAKLAŞIMLA (La,Sr)CoO ₃ -(La,Sr) ₂ CoO ₄ KOMPOZİT KATODLARIN ORTA SICAKLIK KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN GELİŞTİRİLMESİ	34
4.1 Giriş	34
4.2 Malzeme ve Yöntem	35
4.3 Bulgular ve Değerlendirme	39
4.4 Sonuç.....	47
5. LSC113-LSC214 KOMPOZİT KATODLARIN ISIL KARARLILIĞININ İNCELENMESİ	50
5.1 Giriş	50
5.2 Deneysel.....	51
5.3 Bulgular ve İrdeleme.....	52
5.4 Sonuç.....	59
6. ARAYÜZEY KONTROLLÜ KOH KATODUNUN TERMAL PLAZMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ	61
6.1 Giriş	61
6.2 Malzeme ve Yöntem	62
6.3 Sonuçlar.....	69

Şekiller Listesi

- Şekil 2- 1 Sentezlenen örneklerde tipik XRD kırınımları. a) LSC214 ve b) LSC113. Şekiller üzerinde ayrıca ICDD kırınım pozisyonları da gösterilmiştir 9
- Şekil 2- 2 Sentezlenen LSC'de elemental analiz sonuçları a) $(La_{0,8}Sr_{0,2})CoO_{3-\delta}$, bulunan değerler La, Sr ve Co için sırasıyla % 50, 40 ve 10'dur. b) $(La_{0,5}Sr_{0,5})_2CoO_{4\pm\delta}$. Bulunan değerler La, Sr ve Co'nun her biri için yaklaşık % 33'dür..... 10
- Şekil 2- 3 Sentezlenen ürünler üzerinde SEM görüntüleri. a) LSC-214 ve b) LSC-113 11
- Şekil 2- 4 LSC113- 50% LSC214 oranında harmanlanıp öğütme sonucu elde edilen tozların SEM görüntüsü..... 12
- Şekil 2- 5 LSC113- 50% LSC214 karışımında bilyeli öğütme sonrasında tespit edilen XRD deseni. Kırınımında arka planda bir artış görülmektedir 13
- Şekil 2- 6 Fiziksel olarak öğütme ile karıştırılmış LSC113-LSC214 katod malzemesi a) SEM görüntüsü b) aynı bölgede EDŞ ile tespit edilen Sr dağılımı. Görüldüğü üzere karışım skalası 100 μ m mertebesinde dir..... 13
- Şekil 2- 7 Sol-Gel yöntemi ile doğrudan iki fazlı olarak sentezlenen LSC-113/LSC-214 karışımlar a) DP1 LSC113-LSC214: 50:50, b)DP3 LSC113-LSC214: 60:40 c) DP5 LSC113-LSC214: 40:60 14
- Şekil 2- 8 DP1 (LSC113-LSC214: 50:50) numunesinde tespit edilen SEM görüntüsü 15
- Şekil 2- 9 Sentezlenen GDC elektrolitin 1300 oC sinterleme sonrası a) SEM görüntüsü ve b) XRD kırınım deseni..... 16
- Şekil 2- 10 Empedans ölçümü için hazırlanan simetrik hücrenin a)üstten, b) yandan görünüşü, c) Alümina tüpucuna takılmış haliyle ölçüme hazır simetrik hücre..... 18
- Şekil 2- 11 LSC113 ve LSC214 ve bunların fiziksel karışımından elde edilen EIS yanıtları a) 650 °C ve b) 550 °C..... 20
- Şekil 2- 12 Şekil 2.12 DP5 Çift fazlı katodun farklı oksijen kısmı basınç değerlerindeki EIS yanıtları a) 500 oC b) 600 oC c) 5 nm kalınlığında LSC-214 katodunun 550 oC'de ve farklı oksijen basınçlarında empedans sonuçları [Lee vd 2015]. Görüldüğü üzere özellikle (a) da EIS yanıtları oksijen kısmı basıncından bağımsızdır..... 20
- Şekil 2- 13 DP-1 katodunda SEM görüntüleri a)GDC disk üzerinde sürülmüş katot görüntüsü, b) (a) daki katot tabakasının yüksek büyütmedeki görünümü 21
- Şekil 2- 14 LSC katodlarda simetrik hücre üzerinde belirlenen EIS yanıtları a) 550 °C b) 600 °C, 650 °C and d) 700 °C..... 21
- Şekil 2- 15 Tek solusyondan sentezlenmiş LSC₁₁₃, LSC₂₁₄ veya çift fazlı oksitlerin EIS yanıtlarına göre gözlemlenen farklı rejimler. Görüldüğü üzere çift fazlı oksitler orta sıcaklıklarda (700 oC- 500 oC aralığında) üstün performans sergilemektedirler 22
- Şekil 3- 1 Deforme edilebilir kalıp olarak kullanılan PTFE halkalar. Sağda ön çalışmalar için kullanılan küçük kalıp, solda ise 2 inç çapında hedef diski üretiminde kullanılan büyük kalıp gösterilmektedir 27
- Şekil 3- 2 Ödeneyler için kullanılan 50 iç çaplı kalıplar..... 28
- Şekil 3- 3 Basınç değerleri 80 MPa (solda) ve 110 MPa (sağda) olan 1300 oC sıcaklıkta sinterlenmiş LSC-113 numunelerinin taramalı mikroskop görüntüleri..... 29
- Şekil 3- 4 Presleme tekniklerinin şematik gösterimi; a) geleneksel kalıp yöntemi , b) deforme edilebilir kalıp yöntemi 30
- Şekil 3- 5 LSC-113 hedef malzemesinde kısmi yoğunluğun presleme basıncı ile değişimi. Şekile sinterleme sonrası değerler; yoğunluk ve çap çekme miktarı da dahil edilmiştir. Sinterleme sonrası yoğunluk artan basınçla artmakta ve 110 MPa lik presleme basıncında 0.95 31
- Şekil 3- 6 Sıçratma yöntemi ile elde edilen LSC-113 ince filmde mikroyapı. Bu ince film deforme edilebilir kalıp ile üretilen LSC113 ve LSC214 hedef diskleri kullanılmak sureti ile elde edilmiştir 32
- Şekil 4- 1 Çoklu yaklaşımda üreteçler ve sıçratma-çöktürme ile farklı kompozisyonlarda oluşturulacak ince film katotlar. 36
- Şekil 4- 2 Empedans yanıtlarının tespiti için kullanılan simetrik hücrenin şematik gösterimi. a) üstten görünüş b) yan kesit görünümü 36
- Şekil 4- 3 Ölçüm için hazırlanmış simetrik hücre. Şekil alumina tüp ucuna yerleştirilmiş hücreyi fırına yerleştirilmiş şekli ile göstermektedir. Şekilde fırın açık konumda gösterilmiştir..... 37
- Şekil 4- 4(a) Oksijen reduklenmesi ve iletiminde dirençler ; Yüzey değişimi (R1), iyon taşıma (R2), ara yüzey işlemleri (R3) ve elektrolit direnci (R4). (b) Empedans yanıtlarının analizi için kullanılabilecek eşdeğer devre. 38

Şekil 4- 5 GDC altlıklar üzerine çöktürülen ince film katodlarda faz hacim oranı değerleri. a) genel taramada elde edilen hacim oranları b) orta kompozisyonlara odaklanmış taramada elde edilen hacim oranları.....	39
Şekil 4- 6 LSC-113:LSC-214=0.60:0.40. kompozit katotta tespit edilen empedans yanıtları (a) 300, 400 and 500 oC. b) 500 oC deki spektrumun büyütülmüş hali.....	40
Şekil 4- 7(a) Sıçratma-çöktürme yöntemi ile üretilen katodlarda $\ln(\text{ASR}) - 1/T$ ilişkisi. İlişki LSC-113:LSC-214=0.90:0.10 - 0.10:0.90 aralığı için gösterilmiştir. (b) sabit ASR veren sıcaklık değerlerinin kompozisyonla değişimi.....	41
Şekil 4- 8(a) Sıçratma-çöktürme yöntemi ile üretilen katodlarda $\ln(\text{ASR}) - 1/T$ ilişkisi. İlişki LSC-113:LSC-214=0.65:0.35 - 0.35:0.65 aralığı için gösterilmiştir. (b) sabit ASR veren sıcaklık değerlerinin kompozisyonla değişim.....	43
Şekil 4- 9 LSC-113: LSC-214 = 0.50: 0.50 simetrik hücrede mikroyapılar: (a) Odaklanmış iyon demeti mikroskopisi ile hazırlanmış bir numunenin aydınlık alan görüntüsü. Bu yapıda katod, granüler yapıdaki elektrolit tabakasının üzerinde yer almaktadır. En üst tabaka, Pt olup numune hazırlama amacıyla uygulanmıştır. (b) katot katmanın yüksek büyütmede TEM görüntüsü. Üst köşede yer alan şekil, bu bölgeden alınan kırınım desenini göstermektedir.....	45
Şekil 4- 10 Eşzamanlı çöktürülmüş katotta X-ışını kırınımı. (a) çöktürme sonrası katot. Kırınımında $2\theta < 34^\circ$ arasında tümsek varlığı dikkat çekmektedir. (b) Aynı katodun 700°C 'de 10 gün süreyle tavlama sonrası tespit edilen kırınım. Tümsekin kaybolduğu ve bunun yerine iyi tanımlanmış piklerin oluştuğu görülmektedir. Kırınımında yer alan aşırı şiddetli pikler GDC alt katmanına aittir.....	45
Şekil 4- 11 Sıçratma –çöktürme yöntemi ile oluşturulan LSC-113:LSC-214 = 0.50: 0.50 kompozit katotta yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri: a) üretildiği haliyle katot. b) katod içerisinde yüksek büyütmede gözlenen nanokristal varlığına işaret eden bölgeler ve bu bölgelerden elde edilen kırınım paternleri c) 700°C ta 10 gün tavlama sonrası katotta yüksek çözünürlükte tespit edilen görüntü ve kırınım paterni.....	46
Şekil 5- 1 Karalılık çalışmalarında kullanılan numune geometrileri a) eşzamanlı çöktürme ile elde edilen kompozit katot, b) ardışık çöktürme ile elde edilen çift katmanlı yapı.....	51
Şekil 5- 2 İki katmanlı örneklerde SEM görüntüleri (a) Sıçratma –çöktürme sonrası, (b) Sıçratma –çöktürmeyi ve tavlama takiben.....	53
Şekil 5- 3 İki katmanlı filmde parlak alan görüntüleri, (a) Sıçratma –çöktürme sonrası, (b) Sıçratma –çöktürmeyi takiben tavlama yapı.....	53
Şekil 5- 4 İki tabakalı katotta sıçratma –çöktürme sonrası STEM görüntüsü. Bu bölgede dikey hat boyunca (sarı çizgi) EDS analizi ile tespit edilen Sr (kırmızı), La (yeşil) ve Co (mavi) içerikleri konuma bağlı olarak gösterilmiştir.....	54
Şekil 5- 5 Sıçratma ve çöktürme ile oluşturulan iki tabakalı katotta 700°C 10 gün süre ile tavlama sonrası iki tabakalı katotta a) LSC-113 tabakası ve (b) LSC-214 tabakası nda STEM görüntüsü. Bu bölgede hat boyunca (sarı çizgi) EDS analizi ile tespit edilen Sr (yeşil), La (kırmızı) ve Co (mavi) içerikleri konuma bağlı olarak gösterilmiştir.....	54
Şekil 5- 6 Kompozit katodlarda ASR değerlerinin tavlama süresi ile değişimi.....	56
Şekil 5- 7 Bozunma Hızının katot kompozisyonu ile değişimi.....	57
Şekil 5- 8 Sıçratma –çöktürme sonrası LSC113-LSC214:0.50:0.50 kompozit katotta a) parlak alan ve b) yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri.....	58
Şekil 5- 9 sıçratma-çöktürme ile oluşturulan LSC113:LSC214=0.50:0.50 katodunda 700°C 'de 10 gün tavlama sonrası elde edilen yapı. Görünütü elektrolit –katod geçiş bölgesini göstermekte.....	59
Şekil 5- 10 sıçratma –çöktürme ve takiben 575°C de 10 gün süre ile test edilmiş katotta görünüm ve EDS ile tespit edilen çizgisel analiz sonuçları.....	59
Şekil 6- 1 LSC katod malzemesinin üretildiği termal plazma cihazı.....	62
Şekil 6- 2 Toz toplama biriminde filtre üzerinde toplanan LSC tozları.....	63
Şekil 6- 3 a) Termal plazma yöntemi ile üretilen tek fazlı LSC-113 tozları XRD kırınımı b) Termal plazma ile üretilen LSC113'ün 800°C 5 saat tavlama sonrası Rietveld ile çözümlenmiş X-ışınları kırınımı.....	65
Şekil 6- 4 Termal plazma ile elde edilen LSC-113 tozlarında SEM görüntüleri. a) üretildiği gibi b) üretim sonrası 800°C 5 saat tavlama sonrası konumda görüntüleri.....	66
Şekil 6- 5 Termal plazma ile üretilen üretilen LSC-113:LSC-214 50:50 tozunun Rietveld ile çözümlenmiş X-ışınları kırınımı.....	66
Şekil 6- 6 Termal plazma ile üretilen LSC113-LSC214=0.50:0.50'ün farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	66



Şekil 6- 7 LSC-113:LSC-214=0.5:0.5 kompozit katodda tespit edilen empedans yanıtları (a) 300, 350 ve 400oC b) 450-500-550oC c) 600-650-700 oC	67
Şekil 6- 8 Termal plazma ile üretilen LSC-113:LSC-214=0.5:0.5 kompozit katodun log(ASR) - 1000/T ilişkisi.....	68



Çizelgeler Listesi

Çizelge 2- 1 LSC-113 nitratlarının molar kütleleri, miktarları, mol sayıları ve buna karşılık gelen nihai LSC-113 miktarı	7
Çizelge 2- 2 LSC-214 nitratlarının molar kütleleri, miktarları, mol sayıları ve buna karşılık gelen nihai LSC-214 miktarı	8
Çizelge 2-3 Katot çamur hazırlanmasında kullanılan kimyasallar	18
Çizelge 2- 4 Empedans ölçümüne ile değerlendirilen LSC katodlar.....	19
Çizelge 6- 1 LSC 113 ve LSC-113:LSC-214 50:50 sentezinde kullanılan La,Sr,Co nitrat miktarları	63
Çizelge 6- 2 Termal plazma çalışma koşulları	63



Özet

Bu çalışma orta sıcaklık katı oksit yakıt pilleri için arayüzey kontrollü katod malzemesi geliştirmeyi konu almaktadır. Çalışma $(La,Sr)CoO_3/(La,Sr)_2CoO_4$ –kısa anlatımla (LSC113/LSC214)- iki fazlı sisteme odaklanmakta ve bu sistemde farklı fazlar arası arayüzeylerin oksijen indirgeme reaksiyonunu hızlandıracağı düşüncesinden hareketle çalışma sıcaklığını $600^\circ C$ düzeylerien düşürebilecek katod kompozisyon ve yapılarını belirlenmeyi amaçlamaktadır. Farklı yöntemlerle ele alınan çalışmada önce iki fazlı yapı tek solüsyondan Pechini yöntemi ile ilk kez sentezlenmiş ve üretilen kompozit aktif madde simetrik hücre yapısında empedans ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Bu kısımda, sentezlenen LSC113/LSC214 iki fazlı yapı tek fazlı olarak üretilen LSCler ve bunların fiziksel harmanlanması ile elde edilen karışım katodları ile kıyaslamalı olarak değerlendirilmiştir. Çalışma, tek solüsyondan sentezlenen iki fazlı yapının $700-500^\circ C$ sıcaklık aralığında diğerlerinden daha üstün olduğunu göstermiştir. Takiben Pechini yöntemi ile sentezlenen tek fazlı aktif madde yenilikçi bir yöntemle preslenmiş ve sinterlenerek sıçratma-çöktürmede kaynak olarak kullanılabilir üreteçler elde edilmiştir. Sentezlenen üreteçlerden çoklu yaklaşım kullanılarak tek bir deneyde farklı kompozisyonda altı katod aynı anda elde edilmiştir. Katodlar empedans ölçümleri ile karakterize edilmiş ve farklı sıcaklıklarda alan spesifik direnç değerleri tespit edilmiştir. Sabit ASR değerleri esas alındığında kompozisyona bağlı olarak yapılan değerlendirmede en düşük çalışma sıcaklık değerleri $0.40 < LSC-214 < 0.60$ aralığında elde edilmiştir. Bu tespitten hareketle çoklu yaklaşım bu aralığa odaklanmış ve ikinci bir set altı katodluk üretim gerçekleştirmiştir. Bu çalışma, $ASR = 0.15 \text{ ohm/cm}^2$ lik değer baz alındığında en düşük çalışma sıcaklığının LSC-113:LSC-214=0.45:0.55 kompozisyonunda ve $575^\circ C$ olarak elde edildiğini göstermiştir. Çalışma sıçratma-çöktürme yöntemi ile $400^\circ C$ 'lık altlık sıcaklıklarında üretilen katodun amorf yapıda olduğunu ancak bu katodun $700^\circ C$ ve yakın sıcaklıklarda kullanılması durumunda amorf yapının son derece ince nanokristalen bir yapıya dönüştüğünü göstermiştir. Çoklu yaklaşımla elde edilen kompozit katodlar aynı zamanda kararlılık açısından da değerlendirilmiş ve yapının bir hayli kararlı olduğu performansta zamanla oluşan düşüşün literatür değerlerine kıyasla çok düşük kaldığını göstermiştir. Performanstaki bu kararlılık katodların iki fazlı yapısına atfedilmiştir. Son olarak belirlenmiş LSC-113:LSC-214=0.45:0.55 kompozisyonunda aktif madde termal plazma ile sentezlenmiş ve takiben gene simetrik hücreler üzerinde karakterize edilmiştir. Bu çalışma ilginç sonuçlar vermiş ancak yöntemin potansiyelini belirleyebilmek için ilave çalışmalara gerek göstermiştir.



Abstract

This report concerns the development of interface controlled cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). System under study is (La, Sr) CoO₃/ (La, Sr)₂CoO₄ (LSC113/LSC214) – abbreviated to LSC113/LSC214- which is known to have accelerated oxygen reduction reaction due to the beneficial effect of the hetero-interfaces present in the composite. This is with the aim of identifying the composite compositions which would allow a reduction in operating temperature of the fuel cell down to 600°C. In this study, first dual phase oxide was synthesized from one pot solution using Pechini method and the cathode obtained were characterized on symmetric cells using EIS responses. Dual phase cathode obtained in this way was compared to single phase LSC and also with cathode made up of physically mixed powders. The results showed that the dual phase cathode outperforms others in the temperature range from 700-500°C. Powders synthesized via Pechini method were then used to fabricate sputter targets using a novel pressing technique. Using sputter targets, thin film cathodes were synthesized using a combinatorial approach yielding a total of 6 cathodes in a single experiment each with a different composition. Thin film cathodes were characterized at temperatures ranging from 700 down to 300°C based on EIS responses from which area specific resistance values were derived. Taking constant values of ASR, the results show that lowest temperatures were obtained at mid-compositions, namely at 0.40<LSC-214<0.60. Refocusing the combinatorial screening to this interval, a second set of 6 cathodes were deposited for a more precise evaluation. This has shown LSC-113: LSC-214=0.45:0.55 as the most favourable composition where the operating temperature of 575°C appear to be possible, this at an ASR= 0.15 ohm/cm². The study further showed that the cathode deposited at substrate temperature of 400°C is amorphous but could crystallise into nanocrystalline form with prolonged use at temperatures close to 700°C. Cathodes obtained with combinatorial approach was also analysed with respect to its thermal stability. This has shown that the cathodes were highly stable with a degradation rate which was only a little fraction of rates reported in literature. This has been attributed to the two-phase structure which makes the cathode highly stable in extended use at elevated temperatures. Lastly, LSC-113: LSC-214=0.45:0.55, identified as the most favourable composition in this work, was synthesized via thermal plasma using one pot solution yielding an extremely refined cathode material.



1. GİRİŞ

Yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanarak temiz, çevreyle uyumlu ve yüksek verimli elektrik enerji üretmek, önümüzdeki evrenin en temel gerekliliklerinden biridir. Bu amaca ulaşmak için farklı enerji dönüşüm teknolojileri mevcuttur, ancak malzeme gereksinimlerinin zorlayıcı olması, bu teknolojilerin kullanımını ciddi anlamda kısıtlamaktadır. Bu bağlamda yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısıya dönüştüren etkili ve verimli bir enerji dönüşüm yöntemidir. Bu sistemin bir avantajı, Carnot döngü ilkeleri tarafından sınırlandırılmamış olmaları nedeniyle içten yanmalı motorlara kıyasla daha yüksek enerji verimliliği sağlayabilmeleridir.

Yakıt pilleri hücrenin türüne bağlı olarak çeşitli hidrokarbonlar veya saf hidrojen ile çalıştırılabilmektedir. Yakıt hücreleri, çalışma prensiplerine ve yapıda kullanılan elektrolite bağlı olarak polimer elektrolit membran (PEMYH) yakıt hücresi, doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH), katı oksit yakıt hücresi (KOH), alkalın yakıt hücresi (AYH), erimiş karbonat yakıt hücresi (ECYH) ve fosforik asit yakıt hücresi (FAYH) olarak farklı türleri vardır. Bunların arasında PEMYH ve KOH yaygın olarak incelenen sistemlerdir. PEMYH'ler platin esaslı elektrotları esas almakta ve elektrolit olarak asidik polimer membranları kullanmaktadır. 200°C'ye kadar olabilen yüksek sıcaklık versiyonları hariç, genellikle çalışma sıcaklıkları 80-100°C aralığındadır. PEM yakıt hücreleri, dinamik güç gerektiren hızlı devreye alma ve kapatma gereksinimi olan uygulamalar için özellikle uygundur. Düşük çalışma sıcaklığına uygun olarak PEMYH'ler için mümkün olan tek yakıt türünün saf hidrojen olması belki bundan daha da önemlisi platin esaslı elektrotların yüksek maliyeti bu yakıt pillerinin kısıtlayıcı unsurlarıdır.

Katı oksit yakıt pilleri(KOH), PEMYH'lerin aksine, yüksek çalışma sıcaklıkları gerektirmekte katotta ve elektrolitde hidrojen yerine oksijen iyonları taşınmaktadır. KOH'lar, diğer yakıt pillerine oranla daha yüksek enerji verimliliği göstermekte, dahası katalizör olarak kıymetli metallere ihtiyaç duymamaktadır. Sadece hidrojen değil farklı hidrokarbonları yakıt olarak kullanabilmesi en önemli üstünlüğüdür. KOH'lar elektirik enerjisine ek olarak ısı da üretmektedir. Isıyla birlikte değerlendirildiğinde KOH'larda enerji verimliliği %70'lere ulaşabilmektedir[Fu & Bazant, 2014]. Tüm bu üstünlükleri nedeni ile Rolls Royce, Siemens ve Westinghouse, uygulama koşullarında çalışan KOH sistemlerini başarı ile geliştirmişlerdir. Ancak bu ve benzeri sistemlerde çalışma sıcaklığı 850-1000 ° C aralığında olmuş ve yüksek çalışma sıcaklıkları nedeni ile KOH'ların piyasada yaygınlaşması mümkün



olamamıştır[Brett vd. 2008]. Burada temel sıkıntı belirtilen yüksek sıcaklıklarda işlev görebilecek uygun malzemelerin, gerekli dayanımı ve performansı sürdürmekte zorlanmaları ve bağlantılı olarak aşırı yüksek maliyetleridir.

Yüksek sıcaklıkların beraberinde getirdiği malzeme ve işletim sorunları daha düşük sıcaklıklarda çalışabilecek KOH'ları önemli bir faaliyet alanına dönüştürmüştür. Bu bağlamda araştırma çabaları özellikle 500-700 °C arasında yoğunlaşmış ve orta sıcaklık katı oksit yakıt hücreleri (OS-KOH) ağırlıklı bir ilgi alanı haline gelmiştir.

Orta sıcaklık katı oksit yakıt pilleri(OS-KOH) için anot ve elektrolit malzemesi geliştirmede önemli mesafeler katedilmiştir. Bu açıdan burada asıl sorun yavaş kinetiği nedeni ile katodik prosesler olup, uygun nitelikli katod malzemelerinin geliştirilmesi halen bu alandaki en önemli dar doğazdır. OS-KOH için için uygun katod geliştirmede farklı alternatiflerden söz etmek mümkündür. Bunların içersinde özellikle, perovskit esaslı oksitler ve bunların kompozitleri sahip oldukları hetero arayüzeyler nedeni ile dikkat çekicidir. Bu oksitlerde farklı fazlar arası arayüzeyler (hetero yüzeyler), oksijen redüklenme hızında olağan üstü bir artışa neden olmakta, aynı zamanda oksijen taşınma hızını da iyileştirmektedir. İki fazlı $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3 \pm \delta$ (LSC-113) - $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{CoO}_4 \pm \delta$ (LSC-214) bu tür kompozitlerin son yıllarda keşfedilen en iyi örneklerinden biridir [Sase vd. 2008]. Bir çok çalışma, bu tür perovskit esaslı hetero yapıların kullanımını ile, daha düşük sıcaklıklarda çalışabilen yeni KOH üretiminin mümkün olabileceğini göstermiştir. Burada karşılaşılan temel sıkıntı oksijen redüklenme reaksiyonunu veya oksijenin taşınma hızı değildir. Sıkıntı, kompozit katodun kullanım sıcaklıklarında kararlılığını muhafaza etmemesi, yapının ayrışarak stronsiyumun yüzeye segregasyonu ve sonuç olarak katodik prosesleri yavaşlatmasıdır. Dolayısı ile bu tür kompozit katodlar yapısal olarak arayüzey açısından optimize edilirken aynı zamanda kararlılıklarının da artırılması gerekli olmaktadır.

Etkin katod geliştirmede katod prosesleri dikkate alınması gereken en önemli süreçlerdir. Bu süreçler ana olarak oksijen molekülünün yüzeyde oksijen iyonlarına ayrıldığı oksijen-yüzey değişimi, takiben bu iyonların katot-elektrolit arayüzüne taşınması ve katot ile elektrolit arasındaki elektrokimyasal yük transferi aşamalarından oluşmaktadır. Katodda oksijen iyonlarının yayınmasının oluşturduğu direnç, bileşenlerin kalınlığı ile yakından ilgilidir. Kalın katodlarda hız belirlemede belirleyici süreç yayınma iken ince katodlarda belirleyici adım oksijen yüzey değişim kinetiğidir. Dolayısı ile heteroyüzeylerin oksijen-yüzey değişim süreçlerine etkisi en iyi ince katodlarda incelenebilmektedir. Sonuç olarak, ince katodlarda yüzey değişim kinetiklerinde gerçekleştirilecek iyileşmeler, aynı zamanda katı oksit yakıt pilleri için düşük çalışma sıcaklıklı katod geliştirmenin de anahtarını oluşturmaktadır.

Bu çalışmada LSC113-LSC214 kompozit katodlar farklı yöntemlerle üretilmiş ve katod performansları empedans ölçümleri temelinde karakterize edilmiştir. Çalışma dört bölümden oluşmaktadır. Bölüm 2 de LSC113-LSC214 kompozit katodlar tek solüsyon kullanılmak sureti ile iki fazlı olarak doğrudan sentezlenmiş ve empedans ölçümleri ile tek fazlı LSC'ler ve fiziksel karışım olarak oluşturulan karma katodlarla kıyaslamalı olarak değerlendirilmiştir. Bölüm 3 yöntemsel bir çalışma olup solüsyon esaslı yöntemlerle üretilen LSC oksitlerden sıçratma-çöktürme işlemleri için kullanılabilir üreteç disklerin üretimini konu almaktadır. Bölüm 4, LSC113-LSC214 kompozitlerin sıçratma çöktürme yöntemi ile tek fazlı üreteçlerden ince film olarak üretilmesini konu almakta ve çoklu yaklaşımla performansı en iyi kompozit kompozisyonunu belirlemeyi hedeflemektedir. Çoklu yaklaşımla üretilen kompozit katodların uzun süreli kullanımda kararlılıkları Bölüm 5 te değerlendirilmektedir. Bölüm 6, çoklu yaklaşımla yapılan tespitlerden hareketle tek solüsyon kullanmak sureti ile katod aktif maddesinin termal plazma ile üretimini ve katod olarak karakterizasyonunu konu almaktadır.

- Fu, Y., & Bazant, M. Z. (2014). Theoretical and Experimental Study of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Using Impedance Spectra, (2006), 107.
- Brett, D. J. L., Atkinson, A., Brandon, P., Skinner, S. J., Atkinson, A., & Brett, D. J. L. (2008). Intermediate temperature solid oxide fuel cells, 1568–1578. <https://doi.org/10.1039/b612060c>
- Sase, M., Hermes, F., Yashiro, K., Sato, K., Mizusaki, J., & Kawada, T. (2008). Enhancement of Oxygen Surface Exchange at the Hetero-interface of LSC-113 and LSC-214 with PLD-Layered Films, 793–797. <https://doi.org/10.1149/1.2928612>

2. ARAYÜZEY KONTROLLÜ KOH KATODUNUN SOLÜSYON ESASLI YÖNTEMLERLE ÜRETİLMESİ

Özet

Orta sıcaklık katı oksit yakıt pilleri geliştirmede ana darboğaz uygun nitelikli katod malzemesinin geliştirilmesidir. $(La,Sr)CoO_3/(La,Sr)_2CoO_4$ kompozit katodlar sahip oldukları (LSC113/214) hetero-arayüzeyler ile, oksijen redükleme reaksiyonunu (ORR) hızlandırmakta ve bu şekilde uygun bir katod malzemesi olmaya adaydırlar. Bu çalışmada, hetero arayüzeyleri en üst düzeye çıkarmak için, iki fazlı bir yapıyı sentezlemek amaçlanmıştır. Pechini yöntemi kullanılmak sureti ile bir öncül çözültiden LSC113 /214 iki fazlı yapı üçüncü bir fazın oluşmasına sebebiyet vermeden başarı ile sentezlenmiştir. Yapılan çalışma tam kristalize çift fazlı toz elde etmek için kalsinasyon sıcaklığının en uygun $800^{\circ}C$ olması gerektiğini göstermiştir. Çalışmada $0.40 < LSC214 < 0.60$ aralığında molar oranlara sahip kompozit katodların üretilmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen tozlardan imal edilen simetrik hücreler, 700 ila $400^{\circ}C$ sıcaklık aralığında empedans yanıtları temelinde karakterize edilmiş ve bunun sonucunda, üç davranış rejimini belirlenmiştir. Sıcaklığın $>700^{\circ}C$ olduğu durumlarda gerek çift fazlı gerekse tek fazlı katodların performansı birbirine yakın olmakta, bu sıcaklık bölgesinde iki fazlı yapının getirdiği bir üstünlük söz konusu olmamaktadır. Sıcaklığın $<500^{\circ}C$ olduğu düşük sıcaklık bölgesinde iki fazlı yapıda karışım kuralları geçerli olup, bu davranış nedeni ile çift fazlı oksitlerin davranışı gene tek fazlılardan çok farklı olamamaktadır. Tek solüsyondan sentezlenen çift fazlı katodun üstünlüğü $700-500^{\circ}C$ orta sıcaklık aralığında olup katodlar bu sıcaklık aralığında gerek tek fazlı katodlardan gerekse bunların fiziksel karışımı ile elde edilen harmanlama kompozitlerden belirgin tarzda üstün performans sergilemektedir.

2.1 Giriş

Katı oksit yakıt hücreleri (KOH'lar) kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe çevirebilmekte ve yüksek verimliliği nedeni ile yoğun araştırma çalışmalarına konu olmaktadır [Steele 2001]. Bu ilgi KOH'ların sadece hidrojen değil aynı zamanda doğal gaz ve diğer yakıtları da kullanabilmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak KOH'larda katod tarafında oksijen redüklenme hızının yavaş olması yüksek çalışma sıcaklıklarında çalışmayı gerekli kılmakta ($>800^{\circ}C$) ve bu durum beraberinde bir dizi soruna yol açmaktadır [Singhal 2000, Adler 2004].

Yüksek işletme sıcaklığı, hücrenin hızlı bozunması, yani KOH ömrünün azalmasına yol açmakta, buna ek olarak bağlantı malzemelerinin seçiminde de ciddi kısıtlar oluşturmaktadır [Finsterbusch vd. 2012, Yokokawa vd.,2006, Yokokawa vd.,2008]. Bu açıdan, hücrenin çalışma sıcaklığının 700-500 °C'ye düşürülmesi, diğer bir ifade ile **Orta Sıcaklık Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin (OS-KOH)** geliştirilmesi bir süredir önemli bir gündem maddesidir [Tarancon 2009, Steele 2000]. Sıcaklığın düşürülmesi özellikle oksijen redüklenme reaksiyon (ORR) kinetiğini olumsuz etkilemekte ve bu açıdan düşük sıcaklıklarda kinetiğin iyileştirilmesi OS-KOH geliştirilmesinde aşılması gereken en ciddi engeli oluşturmaktadır. Diğer taraftan hem elektronik ve hem de iyonik iletken (MIEC) oksitlerin geliştirilmesi OS-KOH'lar için yeni bir evre başlatmıştır. Klasik oksitler sadece katod-hava-elektrolit arayüzeyinde aktif iken MIEC oksitler sahip oldukları elektronik ve iyonik iletkenlikle tüm yüzey boyunca aktif olabilmekte, bu durum kinetiği olumlu etkilemektedir. MIEC oksitlerin oksijen redüklenme reaksiyonunu (ORR) katalize eden ve sıcaklık düşürmeyi sağlamadaki etkisi iyi bilinmesine rağmen, kararlı olmamaları, yol açtıkları segregasyon sorunları nedeniyle kullanımları sınırlı olmuştur [Kilner ve Burriel 2014, Cai vd., 2012].

Sase vd.(2008) ve Crumlin vd.(2010) MIEC oksitler içerisinde iki fazlı (La,Sr)CoO₃/ (La,Sr)₂CoO₄ (LSC113/214) üzerinde durmakta ve katotta ORR'yi hızlandırmanın bir yolu olarak farklı fazlar arasındaki arayüzlerin(hetero-arayüzey) önemini vurgulamaktadır. Hetero-arayüzeylerde oksijen değişim katsayısında belirtilen sistemde elde edilen 3-4 mertebelik iyileşme, çalışmaların kompozit katotlar üzerinde yoğunlaşmasına neden olmuştur. ORR'deki bu iyileşmenin altında yatan temel nedenler araştırmalara konu oluşturmuş [Cai vd.2012, Chen vd. 2013, Gadre vd. 2012, Feng vd. 2014], paralelinde bir kısım çalışmada KOH katotlarındaki arayüzeylerin maksimizasyonuna odaklanmıştır [Crumlin vd. 2010, Ma vd.2015, Mutoro vd.2011, Yashiro vd.2009]. Farklı fazlar arası arayüzleri en üst düzeye getirmek sureti ile elde edilen hızlandırılmış ORR katotta daha düşük polarizasyon direncine imkan vermekte ve bu şekilde daha düşük KOH çalışma sıcaklıklarını mümkün kılmaktadır.

Katodtaki polarizasyon direnci elektrod yapısı yanı sıra morfolojik faktörlerden de etkilenmektedir. Bu açıdan ince film katodun kullanımı sadece düşük polarizasyon direnci elde etmenin yanı sıra direnç kaynaklarının ayrılmasına da imkan sağlamaktadır [Simrick vd. 2012, Baumann 2006, Baumann vd. 2007, Adler 1998]. Bu nedenle, farklı fazlar arası arayüzeylerin maksimize edilmesini amaçlayan çalışmalar, hemen hemen her zaman ince film çalışmalarına odaklanmıştır. Crumlin vd.(2010) PLD kullanmak sureti ile yoğun ince film (La_{0.8}Sr_{0.2}) çöktürmüş ve bu filmler üzerinde (La_{0.5}Sr_{0.5})₂CoO₄±δ ile nano adacıklar oluşturmak sureti ile arayüz yoğun yapılar üretmişlerdir. Bu tarzda üretmiş oldukları

katodlarda 550 °C'de % 1.5 O₂ altında 1.5 Ω.cm² luk bir direnç değeri elde etmişlerdir. Bu değer belirtilen sıcaklıkta oksijen değişim katsayısında 3-4 mertebelik bir artışa işaret etmektedir. Hayd vd. (2013), sol-jel yöntemi kullanmak sureti ile A ve/veya B katyonlarının stokiometrisini değiştirerek GDC elektrolit üzerine LSC113 ince film oluşturmuşlar ve takiben bu filmi kalsine etmişlerdir. LSC113'ün yerinde kalsinasyonu, istenmeyen üçüncü faz Co₃O₄ yanı sıra LSC214 bölgelerini de yapıda oluşturmuştur. Bu işlem 600°C de bugüne kadar rapor edilen en düşük alan spesifik alan direnç değeri (ASR) olan 0.023 Ω.cm²'lik bir değer vermiştir.

Benzer bir çalışmada Ma vd. (2015), LSC113 ve 214 kompozit üreteçleri kullanarak LSC113/214 ara yüzeylerin dik olarak oluşturulduğu bir yapıyı PLD yöntemi ile üretmişlerdir. Katotu OS-KOH için alışılakelen sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıkta 400°C'de değerlendirmişler ve 1000 Ω.cm²'lik bir ASD değeri bulmuşlardır [Finsterbusch vd. 2012, Cai vd. 2012, Orikasa 2014]. Bu değer LSC113'e kıyasla oksijen değişim katsayısında bir mertebelik bir artışa denk gelmektedir.

Bu çalışma arayüzey kontrollü LSC esaslı KOH katodunun solüsyon esaslı yöntemlerle üretilmesini konu almaktadır. Çalışmada önce tek fazlı LSC113 ve LSC214 oksitler sentezlenmiş ve arayüzey arttırımı önce bu fazların fiziksel karışımı ile elde edilmiştir. Takiben çalışma iki fazın birlikte tek solüsyondan sentezlendiği kompozit oksitleri ele almakta ve bunların davranışı simetrik hücreler üzerinde EIS yanıtlar temelinde değerlendirilemektedir.

2.2 LSC113 ve LSC214 oksitlerinin solüsyon esaslı yöntemlerle üretilmesi.

(La_x Sr_{1-x})CoO_{3-δ} (LSC-113) ve (La_ySr_{1-y})₂CoO_{4±δ} (LSC-214) tozlarının üretimi için La, Sr ve Co elementlerinin nitratlı tuzları La(NO₃)₃.6H₂O, Sr(NO₃)₂ ve Co(NO₃)₃.6H₂O temin edilmiştir. Temin edilen nitratlı tuzlar Pechini(1967) yöntemi kullanılmak sureti ile LSC-113 ve LSC-214 nano tozları sentezlendi. Bu sentezde formülde verilen x ve y değerleri, en yüksek oksijen indirgenme hızını veren değerler olarak sırası ile 0,2 ve 0,5 olarak sabit tutulmuştur.

Oksitleri sentezlemek üzere uygun miktarda katyona denk gelecek nitratlı tuz miktarları tespit edildi, Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2. Tespit edilen miktarlar behere alınarak katyon mol sayısının üç katı kadar sitrik asit ve saf su ilave edilerek 80 °C de 20 dk kadar karışımın homojenleşmesi beklendi. Burada saf suyun miktarı belli bir alt sınırın üstünde olmak kaydı ile kritik değildir. Katılan fazla su yalnızca sentez süresini uzatacağından alt sınır, 45 gram ve üst sınır 100 gram olarak alınmıştır. Takiben, sitrik asidin dört katı mol sayısında etilen glikol

behere eklenip sıcaklık 130-150 °C arasında tutularak manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılan çözeltinin jelleşip kuruması beklendi. Beher içinde ancak kısmi olarak kuruyabilen bu jel fırında tutularak kuruması sağlandı. Fırında kurutma sıcaklığı olarak LSC-113 tozu için 170 °C LSC-214 tozu için ise 200 °C nin etkili olduğu gözlemlendi. Bu şartlar altında fırında tutma süresi 6-8 saat olarak seçildi.

Kuruyan ancak içerisinde organikleri hala barındıran çözelti fırından alınıp, bölünmüş alümina krozelere konularak çeşitli sıcaklıklarda kalsine edildi.

Çizelge 2- 1 LSC-113 nitratlarının molar kütleleri, miktarları, mol sayıları ve buna karşılık gelen nihai LSC-113 miktarı

$La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ -LSC113	M_A (gr)	Miktar (gr)	Mol
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291,04	12,00	0,0412
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	433,01	14,28	0,0330
$Sr(NO_3)_2$	211,63	1,75	0,0082
Sitrik Asit Monohidrür	210,14	51,99	0,2474
Etilen Glikol	62,07	61,42	0,9896
LSC-113 x=0,2	235,55	9,71	0,0412

İlk aşamada ele alınan üretimler sıçratma hedefi için yapıldığından, miktar yüksek tutulmuş ve LSC-113 9,71 g ve LSC-214 ise 9,6 g üretilmişlerdir. Zaman kazanmak için her ne kadar daha yüksek miktarlarda sentez denenmiş ise de, bu durumda elde edilen ürün arzu edilen yapıda olmamıştır. Bu koşullarda tozların X-ışınları kırınım deseninde tek faz değil, katyonların farklı oksitlerinden oluşan ikincil fazları olduğu tespit edilmiştir. Üretilen bu iki fazlı toz 1000°C' nin üstünde sıcaklıklarda tutulduğu zaman ikincil fazların sırası ile LSC-113 ve LSC-214' dönüşmesi sağlanmaktadır. Ancak bu durumda yapılan bu ilave işlem parçacık büyümesine sebep olmaktadır. Bu çalışmada amaç parçacık boyutu olarak 100 nm ve altı olduğu için üretim miktarları her iki oksit için parti başına yaklaşık 10 gramla (9,71 ve 9,60 gramlık LSC-113 ve LSC-214) sınırlandırılmıştır.

Sentezleme işlemi sonunda beherde kalan kalıntılar da çıkarıldığında her sentezden 9,50 ve 9,30 gram LSC-113 ve LSC-214 elde edilebilmiştir. Bu değerler yapılan üretimde düşük bir kayba işaret etmektedir.

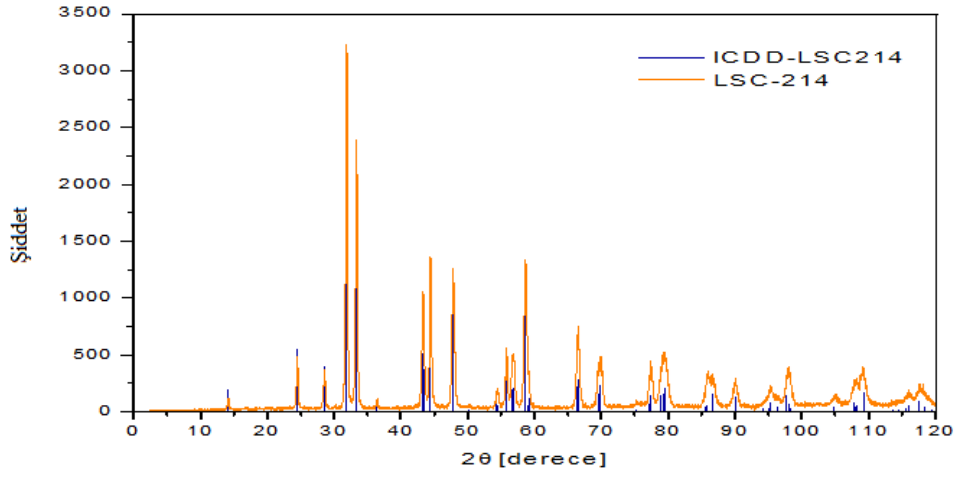
Çizelge 2- 2 LSC-214 nitratlarının molar kütleleri, miktarları, mol sayıları ve buna karşılık gelen nihai LSC-214 miktarı

(La _{0,5} Sr _{0,5}) ₂ CoO ₄ -LSC-214	M _A (gr)	Miktar (gr)	Mol
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	291,04	8,00	0,0275
La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	433,01	11,90	0,0275
Sr(NO ₃) ₂	211,63	5,82	0,0275
Sitrik Asit Monohidrür	210,14	51,99	0,2474
Etilen Glikol	62,07	61,42	0,9896
LSC-214 y=0,5	349,4	9,60	0,0275

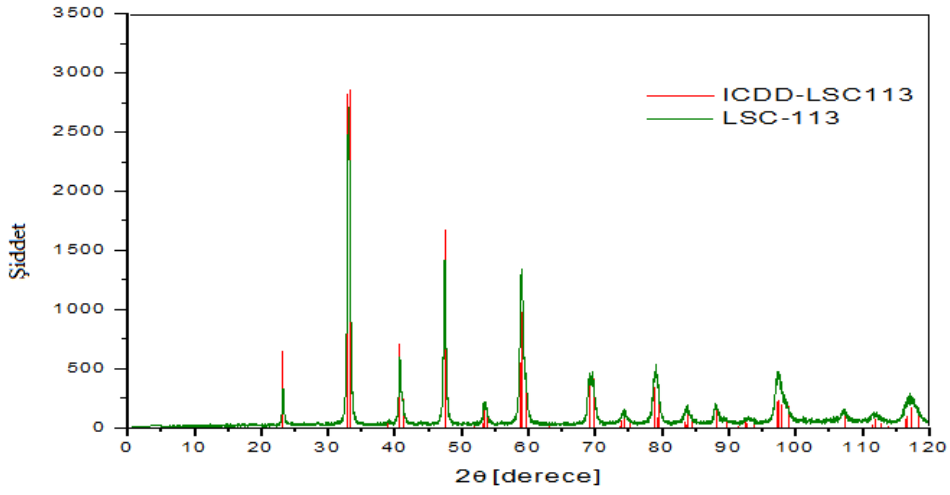
LSC-113 ve LSC-214 tozları hem iyonik hem de elektriksel iletkenlik göstermektedir. Bu bakımdan XRD ve SEM/EDS analizlerine tabi tutulan tozların elektronik yapısı X-ışını ve elektron bombardımanı sonrası değişeceğinden, nihai olarak elektrot yapımında kullanılacak tozlar, teste tabi tutulacak tozlardan ayrılmıştır. Üretimden 9'ar gramı elektrot yapımı için ayrılmış geriye kalan miktarlar ise test numunesi olarak değerlendirilmiştir.

Yapısal ve ara yüzey karakterizasyonu için XRD ve SEM/EDS kullanılmıştır. XRD incelemesi beklenen faz dışında ikinci bir fazın oluşup oluşmadığını, oluştuysa bunun hangi faza ait olduğunu belirlemeye yönelik olarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 10'ar gramlık partiler halinde toplam 27 sentezin her biri istisnasız XRD değerlendirmesine tabii tutulmuştur. Bu üretimlerde tespit edilen tipik XRD lere örnek Şekil 1(a) ve (b)de sırası ile LSC-214 ve LSC-113 için verilmektedir. Her iki kırınım LSC113 ve LSC214 un beklenen pozisyonları da ayrıca ilave edilmiştir. Görüldüğü üzere her iki kırınım beklenen fazla tam bir uyum halindedir.

Boyutsal ve morfolojik çalışmalar tarama elektron mikroskopu kullanılmak sureti ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca EDS(energy dispersive x-ray spectroscopy) yöntemi ile katyon içerikleri 1-2%'lik hata paylarıyla tespit edilmeye çalışılmıştır. Her iki toz için tipik sayılabilecek birer EDS sonuçları Şekil 2.2'de verilmektedir. Şekilde Sr, La ve Co'nun atomik yüzdeleri LSC113 için sırasıyla 9,64, 42,21 ve 48,14 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler EDS'nin 1-2%'lik hata payı hesaba katıldığında beklenen değerlerle uyum halindedir. LSC214 için elde edilen tipik EDS değerleri Şekil 2.2(b) 'de verilmektedir. Burada her bir katyon için 33% olması gereken oranlar Sr, La ve Co için sırasıyla yüzde olarak 31,64, 34,39 ve 33,87 dir. Bu değerler beklentiyle uyumludur.

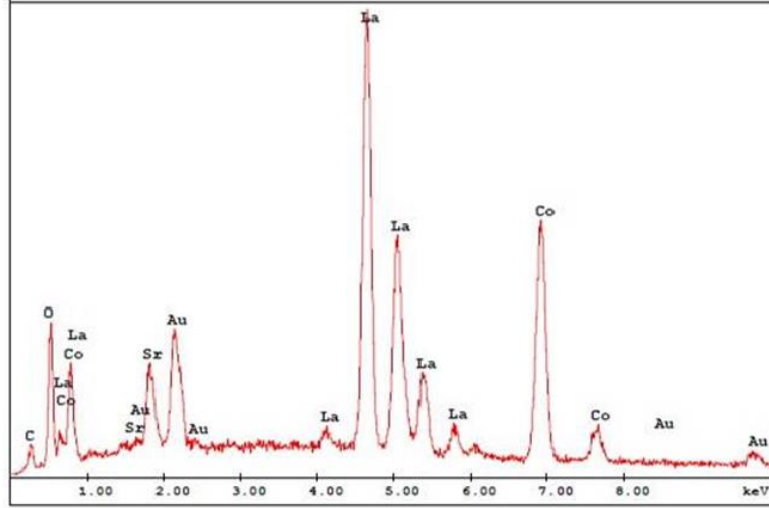


(a)



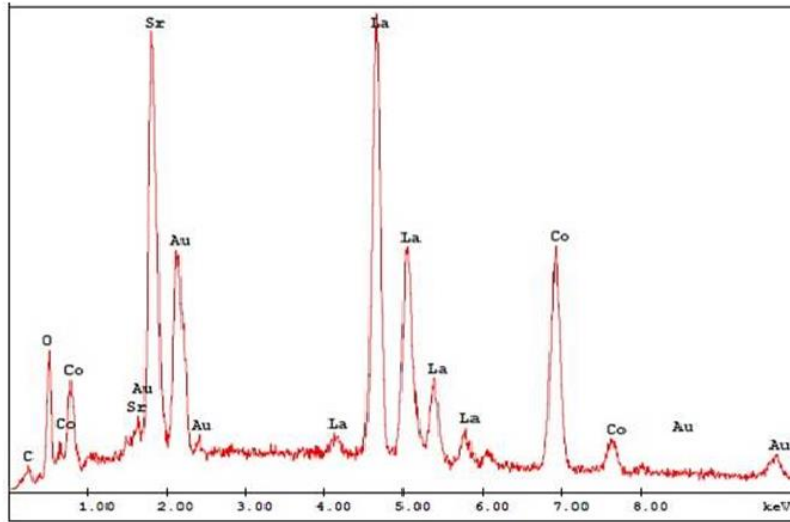
(b)

Şekil 2- 1 Sentezlenen örneklerde tipik XRD kırınimleri. a) LSC214 ve b) LSC113. Şekiller üzerinde ayrıca ICDD kırınım pozisyonları da gösterilmiştir. Sentezlemede kalsinasyon işlemi LSC214 için 800°C 5 saat ve LSC 113 için 750°C 5 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.



Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SrL	8.85	9.64	0.0395	1.0108	0.4406	1.0019
LaL	61.43	42.21	0.5933	0.9426	1.0114	1.0132
CoK	29.72	48.14	0.2844	1.1093	0.8625	1.0000
Total	100.00	100.00				

(a)



Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SrL	29.00	31.64	0.1488	1.0115	0.5064	1.0015
LaL	50.12	34.49	0.4693	0.9427	0.9842	1.0093
CoK	20.88	33.87	0.2026	1.1087	0.8752	1.0000
Total	100.00	100.00				

(b)

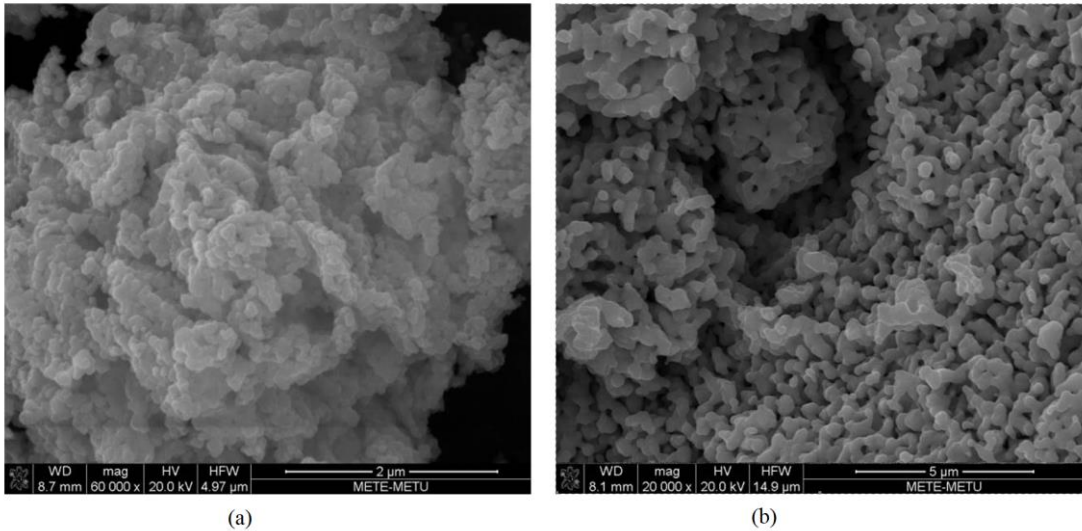
Şekil 2- 2 Sentezlenen LSC'de elemental analiz sonuçları a) $(La_{0,8}Sr_{0,2})CoO_{3-\delta}$, bulunan değerler La, Sr ve Co için sırasıyla % 50, 40 ve 10'dur. b) $(La_{0,5}Sr_{0,5})_2CoO_{4\pm\delta}$. Bulunan değerler La, Sr ve Co'nun her biri için yaklaşık % 33'dür

Her iki üründen tespit edilen görüntüler Şekil-2.3'te verilmektedir. Şekil 3(a) 800 °C'de kalsine edilmiş LSC-214'e aittir. Yapı LSC-214'ün bu sıcaklıklarda bile sinterlenme eğiliminde

olduğunu göstermektedir. Şekil 3(b) ise LSC-113'ye aittir. Bu ürün 800 °C'de 5 saat kalsine edilmiş, yapının iki fazlı olması nedeni ile takiben 1000 °C'de 5 saat süre ile tekrar sinterlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıkta işleminden geçirilmesine rağmen bu yapı LSC-214'e kıyasla daha az irileşme belirtisi göstermektedir. Bu gözlem 800 °C'nin LSC-113 için uygun bir kalsinasyon sıcaklığı olduğunu ifade etmektedir.

Şekil 2.3 da her iki toz için verilen yapılar hedef olarak alınan 100 nm lık parçacık büyüklüğü ile uyum halindedir. Bununla birlikte kalsinasyon işleminin ayrıntılarına bağlı olarak sinterlenme ve bağlı olarak parçacık irileşmesi oluşabilmektedir. Bu durum özellikle LSC-214 için ciddi bir sorun oluşturmaktadır.

Sinterleme sorununa çözüm oluşturmak amacıyla kalsinasyonun daha düşük sıcaklıklarda yapılması mümkündür. Nitekim LSC-214 700 °C'de 4 saat kalsine edilmiş ancak XRD'de amorf arka planın mevcut olduğu tespit edilmiştir. Takiben 750 °C'de 5 saat daha tutulmuş bunun amorf arka plana çözüm oluşturmaması nedeni ile ürün tekrar 750 °C'de 10 saat kalsine edilmiştir. Son olarak ta işlem 775 °C'de 3 saat için tekrarlanmıştır. Her dört işlem sonrasında tespit edilen XRD kırınımları Şekil 2-4'de verilmektedir. Son işlem sonucunda amorf arka planın hala az da olsa izleri görülmektedir. Bu çalışma 800 °C'nin, LSC-214 için kullanılabilir en düşük sıcaklık olduğu göstermektedir. Bu sıcaklıkta oluşan yapıyı daha da inceltmek amacıyla LSC214 sentezinde PVP kullanımı yoluna gidilmiş ve amaçla 100 ml etilen glikole 0,5 gram PVP ilavesi gerçekleştirilmiştir. Ancak yapılan bu çalışmanın sonuçta belirgin bir farklılık oluşturmadığı tespit edilerek PVP kullanımından vaz geçilmiştir



Şekil 2- 3 Sentezlenen ürünler üzerinde SEM görüntüleri. a) LSC-214 ve b) LSC-113

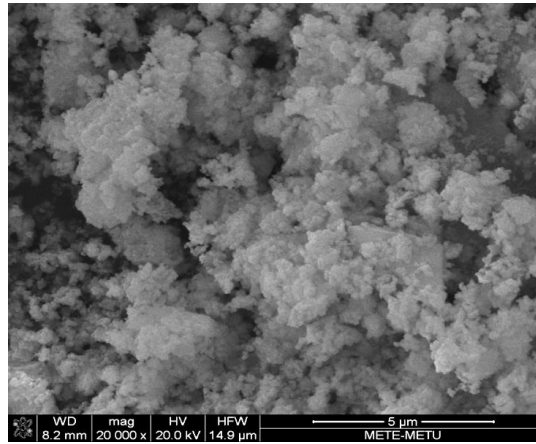
Benzer sentezleme çalışması LSC-113 için tekrarlanmış ve sonuç olarak en uygun kalsinasyon sıcaklığının 750 °C'de olduğu anlaşılmıştır.

2.3 LSC113 ve LSC214 kompozit oksitlerinin üretilmesi.

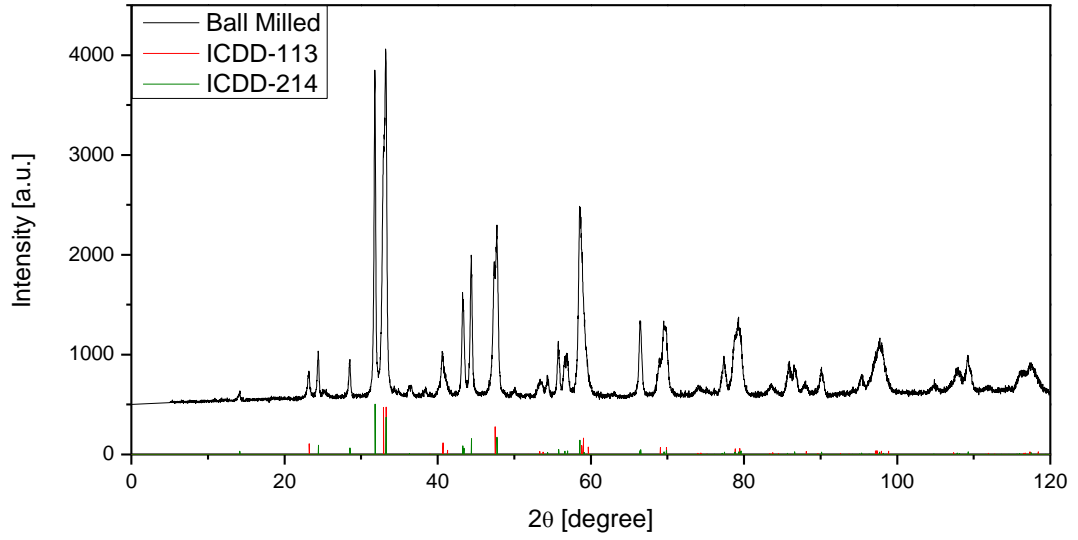
Tek fazlı malzemelerin üretimini takiben LSC-113 ve LSC-214 tozları mekanik olarak karıştırılarak arayüzey yoğun katod malzemesi elde edilmiştir. Bu işlem için her bir faz molar olarak %50'şer olmak üzere bir kaba konulup bilyeli değirmende öğütülmüştür. Kabın hacimce yarısı 2mm çaplı ZrO₂ toplarıyla, geri kalan yarısı ise etil alkol ve toz karışımıyla doldurulmuştur. 3 saatlik bilyeli öğütme sonrası elde edilen karışım kuruma için 70 °C'de 1 gün bekletilmiştir.

Yapılan inceleme, gerçekleştirilen bu karıştırma işleminin fazların arzu edilen incelikte karışmasına olanak vermediğini göstermiştir. Şekil 2-5 bu tarzda öğütme ile elde edilen karışımı göstermektedir. Buna ek olarak öğütülmüş karışımdan tespit edilen XRD desenlerinde arka planda bir artış olmuş, bu durum öğütme ile kristal yapıda bozunmaların olduğu izlenimini vermiştir, Şekil 2.5.

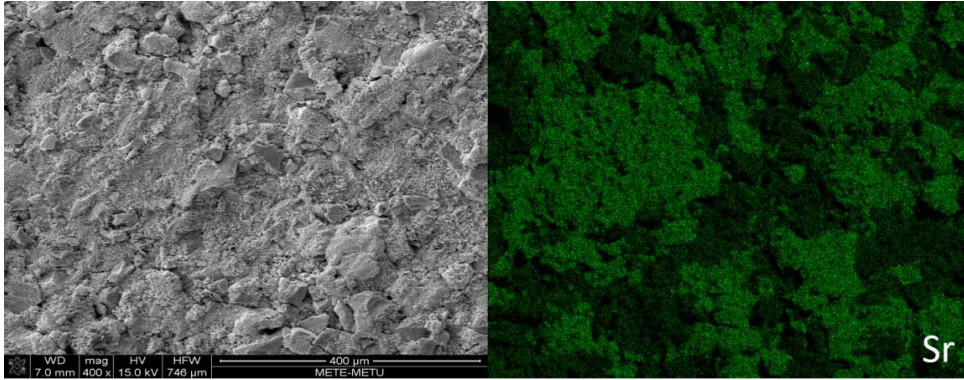
Mekanik karışımla elde edilen numune üzerinde yapılan elemental haritalama çalışması sonuçları Şekil 2.6 de verilmektedir. Bu haritalamada La, Sr, Co'in dağılımları tespit edilmiştir. Şekilde taranan bölgenin SEM görüntüsü ile Sr dağılımı aynı bölgede gösterilmektedir. Burada görüldüğü üzere karışım yeterli incelikte olmayıp karışım skalası 100 µm (104.13±42 µm) düzeyindedir.



Şekil 2- 4 LSC113- 50% LSC214 oranında harmanlanıp öğütme sonucu elde edilen tozların SEM görüntüsü.



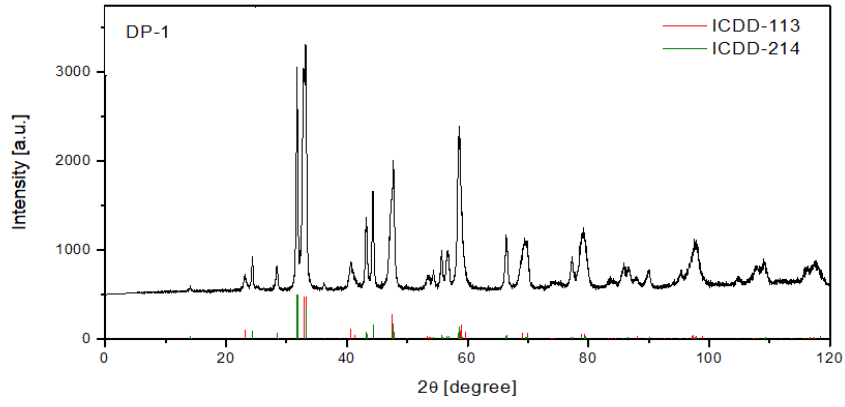
Şekil 2- 5.LSC113- 50% LSC214 karışımında bilyeli öğütme sonrasında tespit edilen XRD deseni. Kırınımda arka planda bir artış görülmektedir



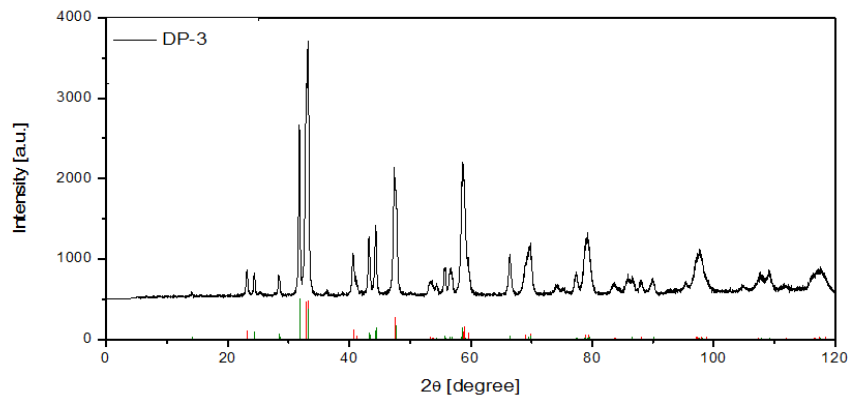
Şekil 2- 6 Fiziksel olarak öğütme ile karıştırılmış LSC113-LSC214 katod malzemesi a) SEM görüntüsü b) aynı bölgede EDS ile tespit edilen Sr dağılımı. Görüldüğü üzere karışım skalası 100 µm mertebesindedir.

Sonuç itibari ile bu çalışmada irdelenen öğütme yöntemi ile fazların ince ölçekte harmanlanabileceği ve bu şekilde LSC113/LSC214 arayüzeyinin yoğun tarzda oluşturulacağı beklentisinin mümkün olmayacağı anlaşılmıştır.

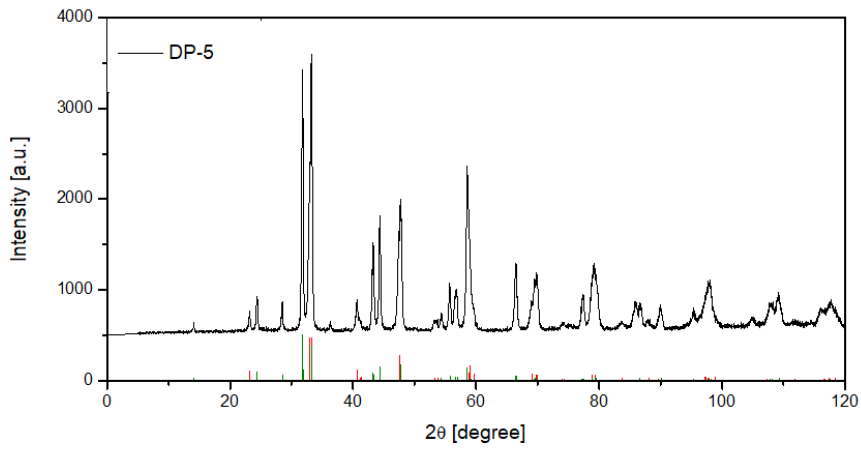
Bu tespitten hareketle ince ölçekte homojen harmanlan LSC-113 ve LSC-214 karışımının sol-jel yöntemi ile doğrudan üretimi ele alınmıştır. Burada kullanılan yöntem yukarıda LSC-113 ve LSC-214 fazlarının ayrı ayrı sentezlenmesinde kullanılan yöntemin aynısıdır. Bu amaçla LSC-113 ve LSC-214 yüzdeleri 30:70, 40:60, 50:50, 60:40 ve 70:30 hedeflenmiş ve her iki fazın nitratlı bileşikleri, saf suya, hedeflenen nihai yüzdeleri vereceği varsayımıyla ilave edilmiştir. Sentezde son işlem olarak kurutulmuş jel 800 °C de 5 saat süre ile kalsine edilmiştir.



(a)

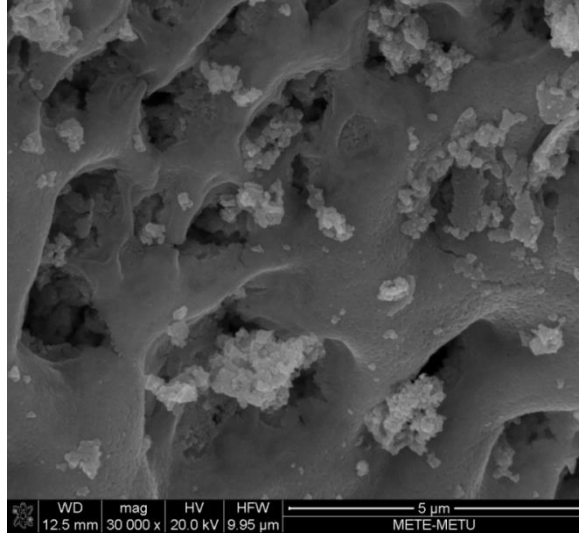


(b)



(c)

Şekil 2- 7 Sol-Gel yöntemi ile doğrudan iki fazlı olarak sentezlenen LSC-113/LSC-214 karışımlar a) DP1 LSC113-LSC214: 50:50, b)DP3 LSC113-LSC214: 60:40 c) DP5 LSC113-LSC214: 40:60

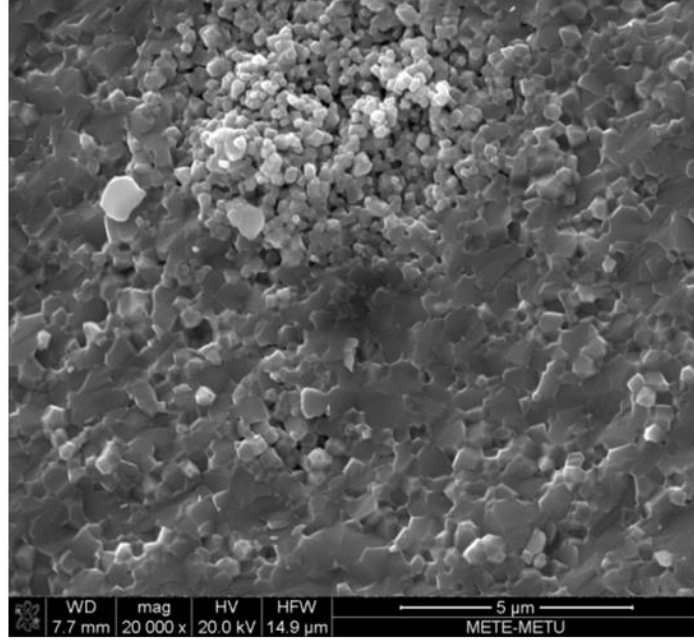


Şekil 2- 8 DP1 (LSC113-LSC214: 50:50) numunesinde tespit edilen SEM görüntüsü

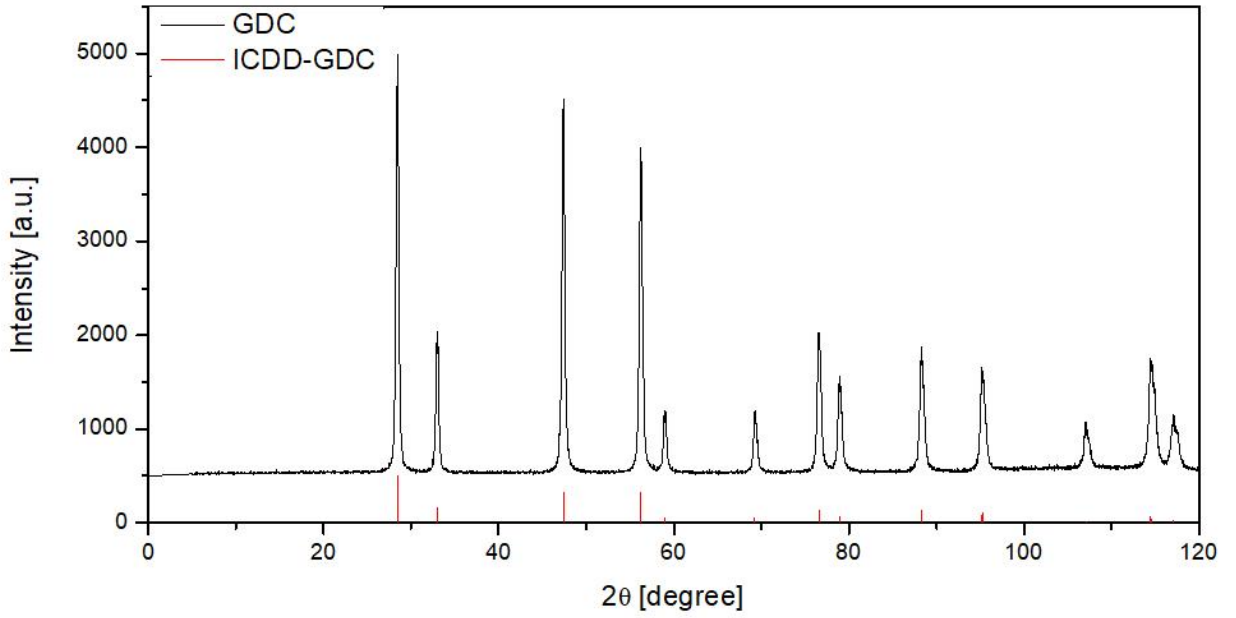
İşlem sonrası elde edilen XRD desenleri Şekil 2-7’de verilmektedir. XRD sonuçları faz karışımının başarı ile elde edildiğini göstermektedir. Her iki faza ait piklerin şiddet değişimi hedeflenen faz oranları ile uyumlu bir değişim göstermektedir.

Sentezlenen çift fazlı malzemede tespit edilen SEM görüntülere bir örnek Şekil-2.8 de verilmektedir. Yapılar tek fazlılara benzer görünüm arz etmektedir: LSC113 ve LSC214 fazları kompozisyon olarak birbirlerinden çok farklı olmaması nedeni ile belirgin bir faz kontrastı oluşturmamaktadır.

Her ne kadar sol-jel yöntemi ile çift faz sentezi başarılı sonuç vermiş ise de burada belirtilmesi gereken bir husus $(La_{0.8}, Sr_{0.2})CoO_3 / (La_{0.5}Sr_{0.5})_2CoO_4$ karışımında Sr için seçilmiş bulunan $x=0.2$ ve $x=0.5$ kompozisyon değerlerinde var olan belirsizliktir. Tek faz sentezinde yapılan ilavelerle hedef değerleri tam tutturulurken iki fazlı sentezde bu durumun güvence altına alınması pek mümkün gözükmemektedir. Bu durumda daha kararlı olan faz diğeri üzerinde baskınlık kurabilecek, öngörülenden daha fazla oluşmasına sebep olabilecektir. Ek olarak, sentezlenen tozlar karmaşık oksitlerdir. Dolayısıyla tek faz sentezinde mevcut olan bütün Sr elementinin lantandan eksik kalan yere yerleşeceğini bilebiliyorken çift faz sentezinde her iki fazda Sr’nin nasıl bir davranış sergileyeceğini ve fazlara ne oranda dağılacağı bilinmemektedir.



(a)



(b)

Şekil 2- 9 Sentezlenen GDC elektrolitin 1300°C sinterleme sonrası a) SEM görüntüsü ve b) XRD kırınım deseni.

2.4 Elektrolit Sentezi

Her ne kadar bu çalışma elektrolit sentezini içermiyorsa da, projede öngörülen empedans ölçümleri hücre yapımını gerekli kılmaktadır. Bu nedenle çalışmada elektrolit üretimi de ele alınmıştır. Yapılan inceleme bu çalışmada kullanılan katot malzemesi dikkate alındığında $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-x}$ (gadolinium ile doplanmış serya-GDC)'nin uygun bir elektrolit olduğu sonucuna varılmıştır.

$(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-x}$ tozlarının üretimi için Ce ve Gd elementlerinin nitratlı tuzları $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.5% saflık) ve $\text{Gd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9% saflık) temin edilmiştir. Oksitleri sentezlemek için nihai sentezde beklenen element mol sayılarına uygun miktarlarda nitrat, toplam nitrat mol sayısının 3 katı molde sitrik asit ilavesiyle saf suya eklenmiştir. 80 °C de 20 dk karıştırılarak bekletilen çözeltiliye bu süre sonunda sitrik asidin mol sayısının dört katı kadar etilen glykol eklenmiş ve takiben çözeltinin sıcaklığı 120 °C'ye çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta çözelti jel haline gelinceye kadar beklenmiştir. Elde edilen malzemenin beherden çıkarabilmesi için, kuruyan jel 200 °C'de 3 ila 5 saat'lik bir ilave kurutma işlemine alınmıştır.

Kurutma işlemini müteakip beherden çıkarılan kurumuş jel 800 C'de 5 saatlik bir kalsinasyon işlemine tabii tutularak GDC tozları elde edilmiştir.

Sentezlenen tozlar takiben 14 mm lık kalıpta 120 MPa basınç altında yaklaşık 1 mm ye preslenmiş ve takiben 1300 °C de 20 saat süre ile sinterleme işlemine alınmıştır. Bu şekilde elde edilen elektrolitin, SEM görüntüsü ve X-ışınları kırınım deseni Şekil 2-9 da verilmektedir. Verilen desen uluslararası kırınım veri merkezi ICDD'nin öngörülen GDC sonucuyla uyum halindedir.

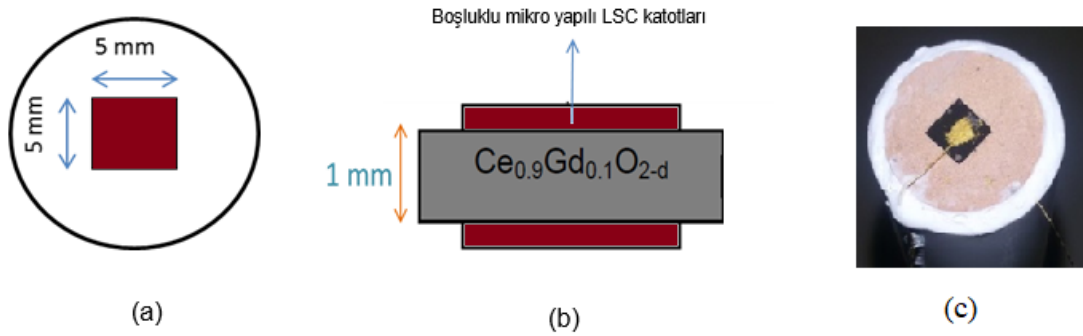
2.5 Bulgular ve İrdeleme

Katod malzemelerinin KOH performansı empedans ölçümleri yapılmak sureti ile karkterize edilmiştir. Empedans ölçümlerinin yapılabilmesi için sentezlenen malzemelerin hücre haline getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla simetrik hücreler yapılmıştır. Simetrik hücreler için ilk olarak GDC tozları elektrolit olarak kullanılmak üzere kalıba basılmış ve 1300 °C'de sinterlenmiştir. 1 mm kalınlığındaki elektrolit disklerin her iki tarafına aynı alana sahip ve simetrik olacak şekilde katot çamuru $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 'lik bir alan üzerine sürülmüştür. Çamur, Çizelge 2.3'de verilen sıvı kimyasallar kullanılmak sureti ile hazırlanmıştır. Her kimyasal katot malzemesine ayrı ayrı ve de Çizelge'de verilen sırayla katılmış olup her bir kimyasal ilavesi sonrası karışım 15 dakika biyeli değirmende sıvının yapıya etkili bir şekilde karışmasını sağlamak amacıyla işleme alınmıştır. Çamur sürüldükten sonra Şekil-2-9 da şematik olarak verilen simetrik hücre 800°C'de 2 saat tutulup çamurun kuruması sağlanmıştır.

Çizelge 2-3 Katot çamur hazırlanmasında kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Rolü
FishOil	dağıtıcı
Toluene	çözücü
PEG	plastikleştirici
BBP	Kalıp ayırıcı
PVB	Bağ kurucu

Çamur kuruduktan sonra üzerine altın pasta sürülmüş ve altın pastanın üzerine de altın tel takılmıştır. Altın pastanın katotla bütünleşmesi için 500 °C'de iki saat tutulmuştur. Bu şekilde hazırlanan simetrik hücreler alümina bir borunun ucuna takılmış, hava geçirmemesi için de çevresine “aremcö” kimyasalı sürülüp kurutulmuştur. Tüm bu işlemlerin sonucunda elde edilen hücre Şekil-2.10'da görülmektedir.



Şekil 2- 10 Empedans ölçümü için hazırlanan simetrik hücrenin a)üstten, b) yandan görünüşü, c) Alümina tüpüne takılmış haliyle ölçüme hazır simetrik hücre

Alümina tüpün diğer ucuna kontrollü atmosfer oluşturmak amacıyla tıpa takılmıştır ve tüpün içine kontrollü bir şekilde oksijen verilmiştir. Bu şekilde hazırlanan alümina tüp, “split” bir fırının içine yerleştirilmiştir. Empedans ölçümleri farklı sıcaklık ve oksijen basınçlarında gerçekleştirilmiştir. Oksijen basınçları 0.01, 0.10 ve 0.21 atm, sıcaklıklar ise 400, 500, 550, 600, 650 ve 700 °C olarak seçilmiştir.

Empedans değerlendirmesine alınan numuneler Çizelge 2-4'te verilmektedir. Görüldüğü gibi burada değerlendirme ağırlıklı olarak sol-jel yöntemi ile aynı anda sentezlenen kompozit

katodları konu almaktadır. Bu listeye ayrıca fiziksel olarak harmanlanmış kompozit bir numune ve tek fazlı LSClerde dahil edilmiştir.

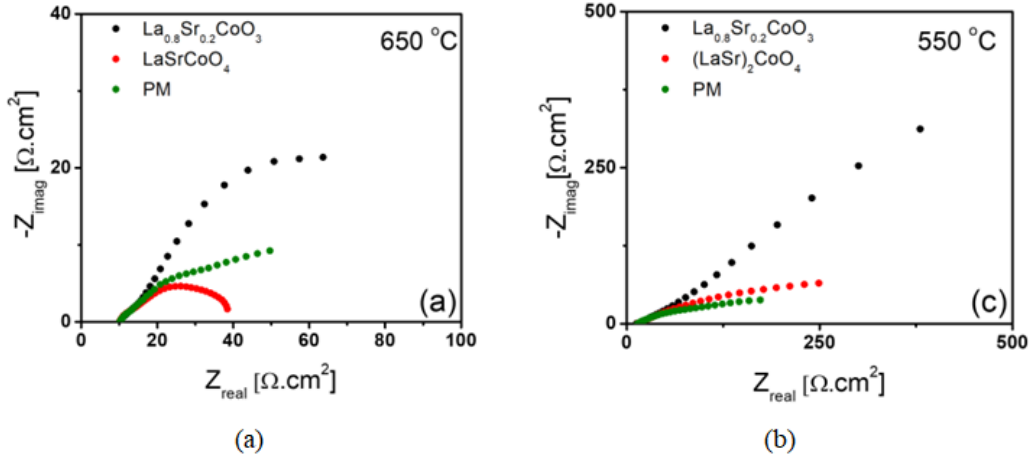
Çizelge 2- 4 Empedans ölçümü ile değerlendirilen LSC katodlar

İsim Kısaltması	Öngörülen Faz Oranları	
	LSC-113 (%)	LSC-214 (%)
DP-1	50	50
DP-3	60	40
DP-5	40	60
PM (Mekanik karışım)	50	50
113 (LSC-113 tek faz)	100	0
214 (LSC-214 tek faz)	0	100

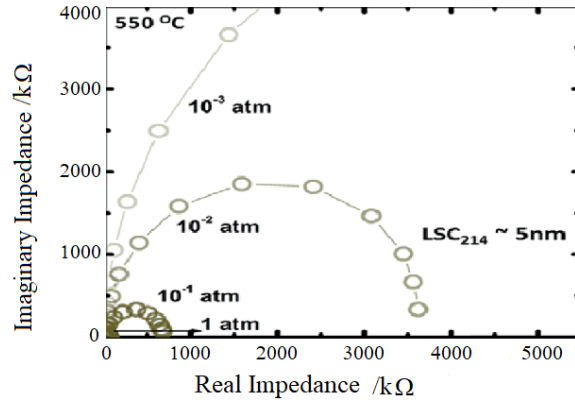
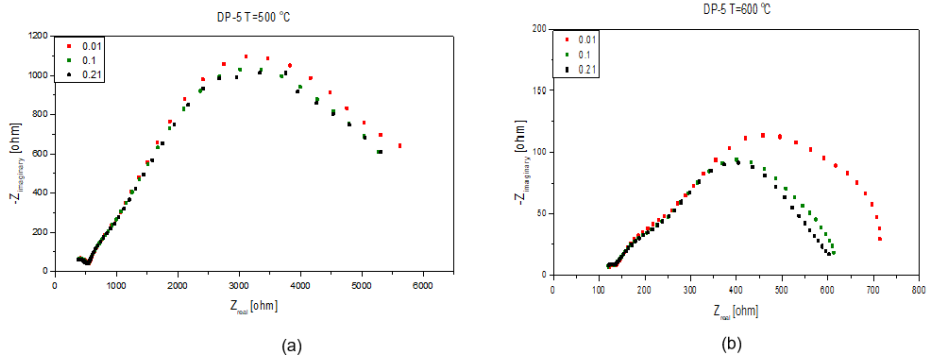
Empedans ölçümleri sırasında tüpün içinde kalan katot çalışma (working) elektrod, dışında kalan ise karşı(counter) elektrod olarak tanımlanmıştır. Empedans ölçümleri frekans aralığı 1MHz-5mHz aralığında, 10 mV potansiyel fark ve her onluk mertebede 5 veri alınacak şekilde yapılmıştır.

Farklı katot malzemeleri üzerinde 0.21 atm oksijen basıncında elde edilen empedans değerlendirmesi önce tek fazlı LSC113, LSC214 ve bunların fiziksel karışımı için yapılmıştır. Belirlenen EIS yanıtları Şekil 2-11'de verilmektedir. Şekil 2-11 (a) , 600°C de karışımda elde edilen EIS yanıtları LSC113 ve LSC214 fazlarının tek başlarına verdikleri yanıtların arasında kaldığını göstermektedir. Bu davranış karışım kuralı ile uyumlu bir davranıştır. Bu tespit karışımın ve içerdiği arayüzeylerin performansta kaydadeğer bir fayda oluşturmadığı anlamındadır. Faz karışımının faydalı sonuçları ancak 600 °C'den daha düşük sıcaklıklarda görülmektedir. Şekil 4 (b), böyle bir spektrumu 550 ° C için göstermektedir. Görüldüğü üzere burada EIS yanıtları teker teker fazlarınkinden daha olumludur.

Şekil 2.12 DP5 çift fazlı katodun farklı oksijen kısmi basınçlarında ölçülen spektrumunu göstermektedir. Spektrumların özellikle 500°C'de tüm oksijen kısmi basıncı altında neredeyse aynı olduğunu, spektrumların oksijen kısmi basıncından bağımsız olduğunu göstermektedir. Bu durum, hız sınırlayıcı adımın oksijen redüklenme reaksiyonu (ORR) olmadığına işaret etmektedir. Bu durum büyük bir ihtimalle simetrik hücredeki katotun nispeten kalın (80 µm) olmasından kaynaklanmaktadır, Şekil 2.13.

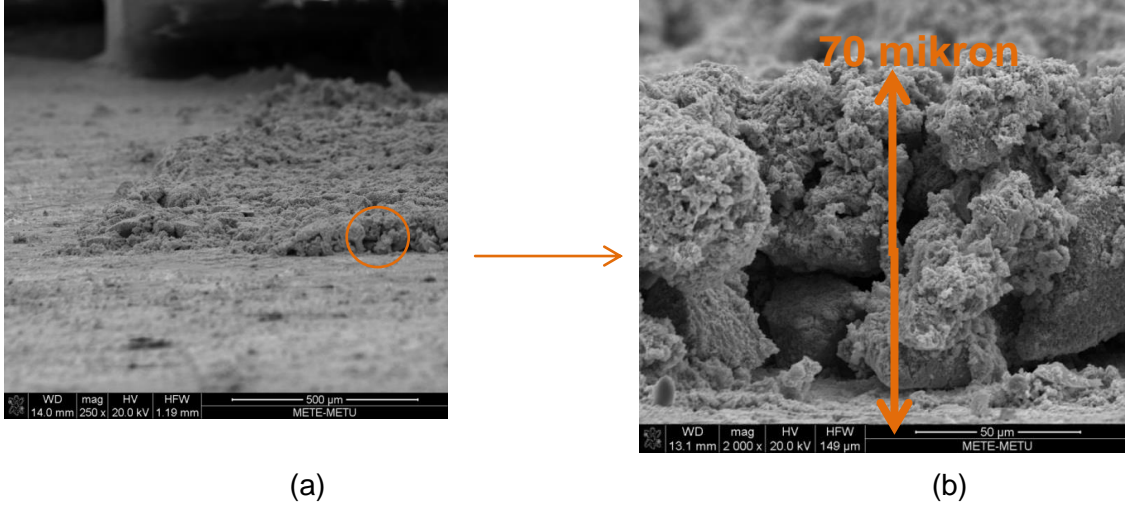


Şekil 2- 11 LSC113 ve LSC214 ve bunların fiziksel karışımından elde edilen EIS yanıtları a) 650 °C ve b) 550 °C

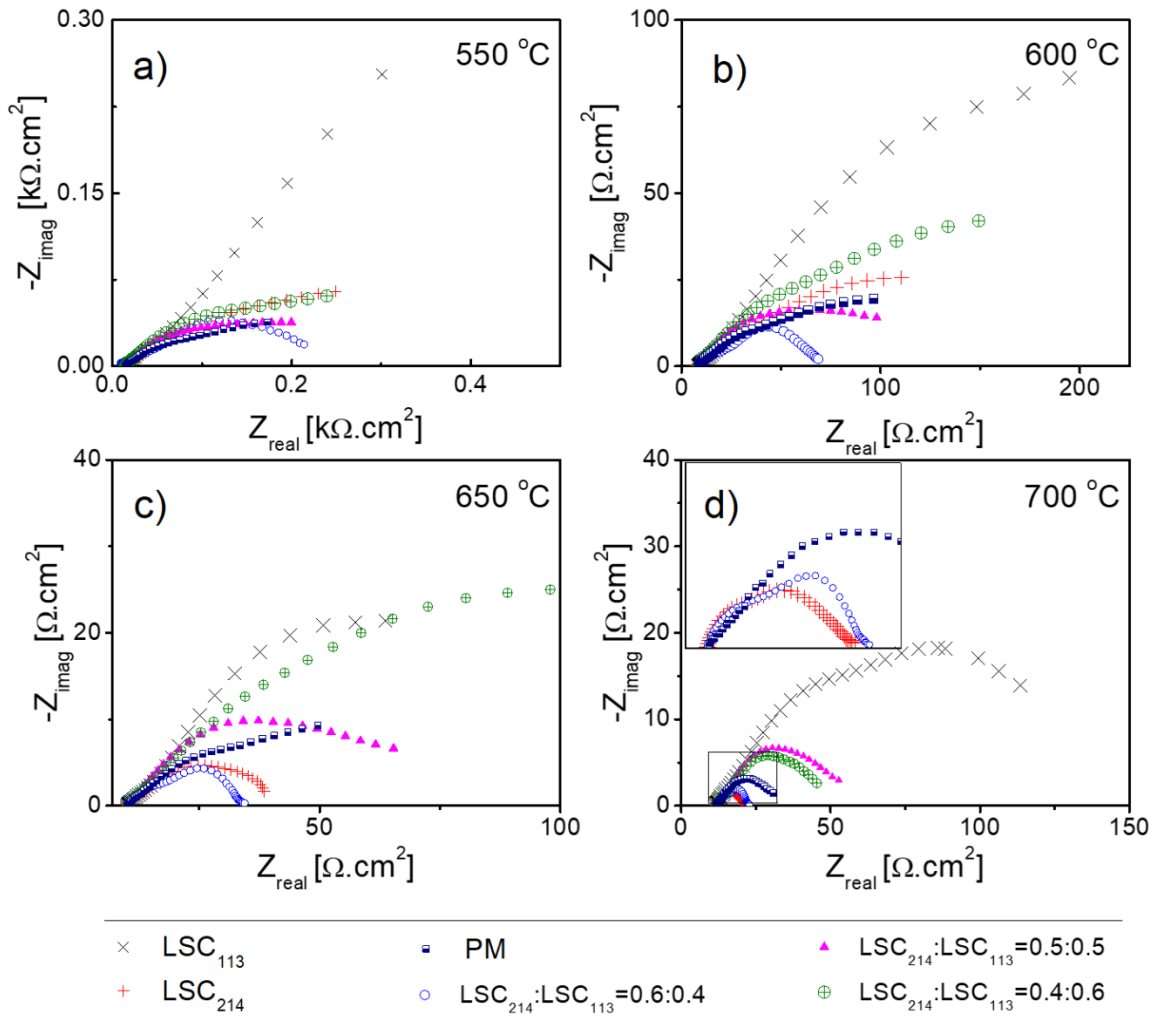


(c)

Şekil 2- 12 Şekil 2.12 DP5 Çift fazlı katodun farklı oksijen kısmı basınç değerlerindeki EIS yanıtları a) 500 oC b) 600 oC c) 5 nm kalınlığında LSC-214 katodunun 550°C'de ve farklı oksijen basınçlarında empedans sonuçları [Lee vd 2015]. Görüldüğü üzere özellikle (a) da EIS yanıtları oksijen kısmı basıncından bağımsızdır.



Şekil 2- 13 DP-1 katodunda SEM görüntüleri a)GDC disk üzerinde sürülmüş katot görüntüsü, b) (a) daki katot tabakasının yüksek büyütmedeki görünümü

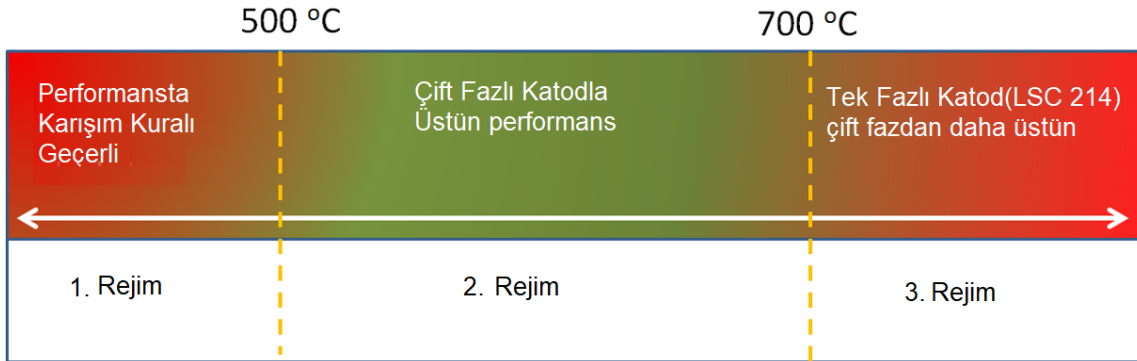


Şekil 2- 14 LSC katodlarda simetrik hücre üzerinde belirlenen EIS yanıtları a) 550°C b) 600°C, 650°C and d) 700°C.

Yukarıdaki öntespitleri takiben üretilen tüm katodlar üzerinde, empedans ölçümleri, 700 °C'den 400 °C'ye 50 °C'lik aralıklarla sistemli tarzda yapılmıştır. Tespit edilen spektrumlar 500, 600, 650 ve 700 °C'ler için Şekil 2.14'te verilmektedir. Şekilde verilen EIS yanıtları 700-400 °C sıcaklık aralığında farklı rejimlerin tanımlanmasına olanak vermektedir.

Yanıtlar temelinde verilen farklı rejimler ve sıcaklık aralıkları Şekil 2.15 te verilmektedir. 400 °C'de ölçülen çift fazlı katot EIS yanıtları karışım kuralına uygun bir davranış sergilemektedir. Bu davranış, 500 °C'de değişmekte ve çift faz performansı tek fazlılardan daha iyi olmakta, fiziksel karışım ile elde edilen performansa yaklaşmaktadır.

550-700 °C aralığında, çift fazlıların performansı fiziksel karışım performansından daha üstündür. Dolayısı ile bu sıcaklık aralığında çift fazlı sentez fiziksel olarak harmanlanmış tozlara kıyasla olumlu bir fark oluşturduğu anlamındadır. Ancak, durum 700 °C ve üzeri sıcaklıklarda değişmektedir. 700 °C'deki en iyi performans, tek fazlı LSC214 ile elde edilmiştir. Burada ne çift fazlı sentezin ne de fiziksel karışım tozlarının bir avantajı söz konusudur.



Şekil 2- 15 Tek solusyondan sentezlenmiş LSC_{113} , LSC_{214} veya çift fazlı oksitlerin EIS yanıtlarına göre gözlemlenen farklı rejimler. Görüldüğü üzere çift fazlı oksitler orta sıcaklıklarda (700 oC- 500 oC aralığında) üstün performans sergilemektedirler

Yukarıda 700°C üzerinde yapılan gözlemin nispeten kalın katotdan kaynaklandığı sonucuna varılabilir. Katotlarda artan kalınlıkta tansport işlemleri, hız sınırlaması açısından daha kritik hale geldiği bilinmektedir. LSC214'ün 700 °C üzerindeki sıcaklıklarda üstün performansı büyük bir ihtimalle hızlanan difüzyonun bir sonucu olabilir.

Yukarıda verilen sıcaklık aralıklarında gözlenen farklı davranış rejimine dayanarak, çift fazlı sentezin faydalarının 700 °C ila 500 °C aralığında elde edildiği sonucuna varılabilir.

2.6 Sonuç

Bu çalışmada OS-KOH'lar için üstün performansa sahip arayüzey yoğun katod malzemelerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla tek solüsyondan iki fazı aynı anda sentezlenmiştir. Yapılan çalışma;

- 1- Fiziksel olarak harmanlanmış (LSC113/214) yapılar yeterli incelikte karıştırılmadığı için bu yöntemle farklı fazlar arası arayüzlerin maksimize edilmesi mümkün olmadığını,
- 2- Tek solüsyondan iki fazlı yapının sentezi ve 800°Cde kalsinasyonu, başarılı sonuç vermiş ve bu yapılarda farklı arayüzeylerin maksimize olduğu ince yapılar elde edildiğini

göstermiştir.

Sentezlenen tozlardan imal edilen katodlar, simetrik hücreler üzerinde 700 ila 400 °C sıcaklık aralığında EIS yanıtları açısından karakterize edilmiş ve bunun sonucunda, üç davranış rejimini belirlenmiştir.

- 3- Sıcaklık>700°C: bu sıcaklık bölgesinde gerek çift fazlı gerekse tek fazlı katodların performansı birbirine yakın olup bu bölgede iki fazlı katodun getirdiği bir üstünlük söz konusu değildir.
- 4- Sıcaklık<500°C: Benzer şekilde, belirtilen düşük sıcaklık bölgesinde iki fazlı yapıda karışım kuralları geçerli olup, bu davranış nedeni ile çift fazlı oksitlerin davranışı tek fazlılardan çok farklı değildir.
- 5- 700°C<Sıcaklık<500°C lik orta sıcaklık aralığı çift fazlı katodların belirgin tarzda üstün performansa sahip olduğu sıcaklık aralığıdır.

Yukarıdaki gözlemlere dayanarak, LSC113/214'ün 700-500°C' sıcaklık aralığında - orta sıcaklıklarda- üstün elektrokimyasal performansa sahip olduğu bu çalışmanın ortaya koyduğu en belirgin sonuçtur. Bununla birlikte bu çalışmada belirtilen aralıkta elde edilen iyileşme son derece mütevazıdır.

Kaynaklar

- Adler S.B., Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ electrodes, *Solid State Ionics*. 111 (1998), pp. 125–134, doi:10.1016/S0167-2738(98)00179-9.
- Adler S.B., Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes, *Chem. Rev.* 104 (2004), pp. 4791–4843, doi:10.1021/cr020724o.
- Baumann F.S., J. Fleig, H.U. Habermeier, J. Maier, Impedance spectroscopic study on well-

- defined (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} model electrodes, *Solid State Ionics*. 177 (2006), pp. 1071–1081. doi:10.1016/j.ssi.2006.02.045.
- Baumann F.S., J. Fleig, G. Cristiani, B. Stuhlhofer, H.-U. Habermeier, J. Maier, Quantitative Comparison of Mixed Conducting SOFC Cathode Materials by Means of Thin Film Model Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007), pp.B931-B941, doi:10.1149/1.2752974.
- Belevtsev B.I., G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.G. Kolobov, E.Y. Beliayev, A.S. Panfilov, N.N. Galtsov, A.I. Prokhvatilov, J. Fink-Finowicki, Influence of magnetic field on the paramagnetic-ferromagnetic transition in a single layered perovskites La_{2-x}Sr_xCoO₄ (x=1.0-1.4), *Phys. Rev. B*. 74 (2006), 54427, doi:10.1103/PhysRevB.74.054427.
- Ca C.A., Y. Wang, Y. Sui, P. Ren, L. Wang, X. Wang, W. Su, H.J. Fan, Correlation between the Structural Distortions and Thermoelectric Characteristics, *Inorg. Chem.* 3 (2010), pp. 3216–3223, doi:10.1021/ic902072v.
- Cai Z., M. Kubicek, J. Fleig, B. Yildiz, Chemical Heterogeneities on La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} Thin Films—Correlations to Cathode Surface Activity and Stability, *Chem. Mater.* 24 (2012), pp. 1116–1127, doi:10.1021/cm203501u.
- Chen Y., Z. Cai, Y. Kuru, W. Ma, H.L. Tuller, B. Yildiz, Electronic activation of cathode superlattices at elevated temperatures-source of markedly accelerated oxygen reduction kinetics, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013), pp. 1221–1229, doi:10.1002/aenm.201300025.
- Crumlin E.J., E. Mutoro, S.J. Ahn, G.J. La O, D.N. Leonard, A. Borisevich, M.D. Biegalski, H.M. Christen, Y. Shao-Horn, Oxygen reduction kinetics enhancement on a heterostructured oxide surface for solid oxide fuel cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010), pp. 3149–3155, doi:10.1021/jz101217d.
- Feng Z., Y. Yacoby, M.J. Gadre, Y. Lee, W.T. Hong, H. Zhou, M.D. Biegalski, H.M. Christen, S.B. Adler, D. Morgan, Y. Shao-Horn, Anomalous Interface and Surface Strontium Segregation in (La_{1-y}Sr_y)₂CoO_{4±δ}/La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} Heterostructured Thin Films, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014), pp. 1027–1034, doi:10.1021/jz500293d.
- Finsterbusch M., A. Lussier, J.A. Schaefer, Y.U. Idzerda, Electrochemically driven cation segregation in the mixed conductor La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}, *Solid State Ionics*. 212 (2012), pp. 77–80, doi:10.1016/j.ssi.2012.02.006.
- Gadre M.J., Y.-L. Lee, D. Morgan, Cation interdiffusion model for enhanced oxygen kinetics at oxide heterostructure interfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012), pp. 2606–2616, doi:10.1039/c2cp23033j.
- Hayd J., H. Yokokawa, E. Ivers-Tiffée, Hetero-Interfaces at Nanoscaled (La,Sr)CoO_{3-δ} Thin-Film Cathodes Enhancing Oxygen Surface-Exchange Properties, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013), pp. F351–F359, doi:10.1149/2.017304jes.
- Hu Y., Y. Bouffanais, L. Almar, A. Morata, A. Tarancon, G. Dezaneeu, La_{2-x}Sr_xCoO_{4-δ} (x=0.9, 1.0, 1.1) Ruddlesden-Popper-type layered cobaltites as cathode materials for IT-SOFC application, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013), pp. 3064–3072, doi:10.1016/j.ijhydene.2012.12.047.
- Kilner J.A., M. Burriel, Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells, *Annu. Rev. Mater. Res.* 44 (2014), pp. 365–393, doi:10.1146/annurev-matsci-070813-113426.
- Lee, D., Lee, Y.-L., Hong, W. T., Biegalski, M. D., Morgan, D., & Shao-Horn, Y. Oxygen surface exchange kinetics and stability of (La,Sr)CoO₄/(La_{1-x}Sr_x)MO₃ (M=Co or Fe) hetero-interfaces at intermediate temperatures. *Journal of Materials Chemistry A*, (2015). 2144-2157.
- Ma W., J.J. Kim, N. Tsvetkov, T. Daio, Y. Kuru, Z. Cai, Y. Chen, K. Sasaki, H.L. Tuller, B. Yildiz, Vertically aligned nanocomposite La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-δ}/(La_{0.5}Sr_{0.5})₂CoO_{4±δ} cathodes – electronic structure, surface chemistry and oxygen reduction kinetics, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015), pp. 207–219, doi:10.1039/C4TA04993D.
- Mutoro E., E.J. Crumlin, M.D. Biegalski, H.M. Christen, Y. Shao-Horn, Enhanced oxygen reduction activity on surface-decorated perovskite thin films for solid oxide fuel cells,

- Energy Environ. Sci. 4 (2011) pp. 3689–3696, doi:10.1039/c1ee01245b.
- Orikasa Y., E.J. Crumlin, S. Sako, K. Ameszawa, T. Uruga, M.D. Biegalski, H.M. Christen, Y. Uchimoto, Y. Shao-Horn, Surface Strontium Segregation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes Proved by In Situ Depth-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy, *ECS Electrochem. Lett.* 3 (2014), pp. F23–F26, doi:10.1149/2.006404eel.
- Pechini M.P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, US3330697 A.
- Sase M., K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa, Enhancement of oxygen exchange at the hetero interface of (La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄ in composite ceramics, *Solid State Ionics.* 178 (2008a), pp. 1843–1852, doi:10.1016/j.ssi.2007.11.039.
- Sase, M., Hermes, F., Yashiro, K., Sato, K., Mizusaki, J., Kawada, T., et al. enhancement of surface oxygen exchange at the hetero interface of (La,Sr)CoO₃/(La, Sr)₂CoO₄ with PLD Layered Films. *The journal of electrochemical Society*, (2008b). B793-B797.
- Sikolenko V. V., E. V. Pomjakushina, S.Y. Istomin, Neutron diffraction studies of La(1-x)Sr(x)CoO₃ magnetic structure at x=0.15 and 0.3, *J. Magn. Magn. Mater.* 258–259 (2003), pp. 300–301, doi:10.1016/S0304-8853(02)01145-9.
- Simrick N.J., A. Bieberle-Hütter, T.M. Ryll, J.A. Kilner, A. Atkinson, J.L.M. Rupp, An investigation of the oxygen reduction reaction mechanism of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ using patterned thin films, *Solid State Ionics.* 206 (2012) pp. 7–16, doi:10.1016/j.ssi.2011.10.029.
- Singhal S.C., Advances in solid oxide fuel cell technology, *Solid State Ionics.* 135 (2000a), pp. 305–313, doi:10.1016/S0167-2738(00)00452-5.
- Steele B.C.H., Survey of materials selection for ceramic fuel cells: II. Cathodes and anodes, *Solid State Ionics.* 86–88 (1996), pp. 1223–1234, doi:10.1016/0167-2738(96)00291-3.
- Steele B.C.H., Materials for IT-SOFC stacks - 35 years R&D: The inevitability of gradualness?, *Solid State Ionics.* 134 (2000b), pp. 3–20, doi:10.1016/S0167-2738(00)00709-8.
- Steele B.C., A. Heinzl, Materials for fuel-cell technologies., *Nature.* 414 (2001), pp. 345–352, doi:10.1038/35104620.
- Tarancón A., Strategies for lowering solid oxide fuel cells operating temperature, *Energies.* 2 (2009), pp. 1130–1150, doi:10.3390/en20401130.
- Yang X., Luo L., Zhong H., Structure of La_{2-x}Sr_xCoO_{4±λ} (x=0.0–1.0) and their catalytic properties in the oxidation of CO and C₃H₈ *Appl. Catal. A: Gen.* 272 (2004) 299.
- Yashiro K., T. Nakamura, M. Sase, F. Hermes, K. Sato, T. Kawada, J. Mizusaki, Composite Cathode of Perovskite-Related Oxides, (La,Sr)CoO_{3-δ}/(La,Sr)₂CoO_{4-δ}, for Solid Oxide Fuel Cells, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009), pp. B135-B137, doi:10.1149/1.3170903.
- Yokokawa H., T. Horita, N. Sakai, K. Yamaji, M.E. Brito, Y.P. Xiong, H. Kishimoto, Thermodynamic considerations on Cr poisoning in SOFC cathodes, *Solid State Ionics.* 177 (2006), pp. 3193–3198, doi:10.1016/j.ssi.2006.07.055.
- Yokokawa H., H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai, Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability, *J. Power Sources.* 182 (2008), pp. 400–412. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.02.016.

3. SİÇRATMA-ÇÖKTÜRME ÜRETEÇ DİSKLERİNİN DEFORME EDİLEBİLİR KALIP İLE HAZIRLANMASI

Özet

İnce film katodlar bu çalışmada sıçratma çöktürme yöntemi ile üretilecektir. Bu amaçla LSC esaslı hedef malzemesinin üretilmesi gerekmektedir. Bu uygulamada üretilecek hedef diskleri çoğu benzer uygulamada olduğu gibi kısıtlı sayıdadır. Kısıtlı sayıda üretilecek hedef diskleri nitelik olarak kapsamlı tüketime sahip hedef disklerinden farklılık göstermektedir. Bu bölüm sadece LSC katodları değil bu tarzda kısıtlı sayıda üretilecek hedef disklerin üretimine odaklanmaktadır. Bu çalışmada klasik yaklaşımda kullanılan ısıtılmış çelik kalıp kullanımı yerine yeni bir kalıp malzemesi kullanımı önerilmektedir. Bu kalıp politetrafloroetilen (PTFE) veya benzeri malzemeden mamuldür. Klasik yaklaşımda toz malzeme rijit bir kalıp içinde sıkıştırılırken, bu yaklaşımda toz preslenirken kalıp ta birlikte deforme edilmektedir.

3.1 Giriş

Seri üretimle seramik ürünlerin üretiminde normalde izlenen sıra şu şekildedir. Öncelikle gerekli önçalışmalar yapılarak, presleme ve sinterleme için en uygun parametrik değerler tespit edilmektedir. Takiben, belirlenen ölçülerde kalıp çeliğinden presleme kalıbı hazırlanmakta ve gerekli ısıtılımlardan geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmektedir. Seri üretim nedeni ile bu kalıbın yeterli sertlik, tokluk ve aşınma dayanç değerlerine sahip olması gerekir.

Şıratma-çöktürmede kullanılan hedef diskleri özel üretim niteliğinde olup, genellikle yukarıda verilen seri üretim mantığından sayı itibarı ile uzaktır. Bu bağlamda sıcak presleme seramik tozları bir taraftan preslerken aynı zamanda sinterlemekte, seri üretime kıyasla daha yavaş kalmakla beraber başarılı bir üretimi mümkün kılmaktadır [Rezaei, 2017]. Sıcak presleme imkanının olmadığı koşullarda ise süreç her yeni malzeme için seri üretim önçalışmasını gerektirmekte ve kapsamlı presleme ve sinterleme deneyleri, kısıtlı sayıda disk üretimi için aşırı bir külfet oluşturmaktadır.

Hedef diskleri genel olarak sınırlı sayıda üretilmekle birlikte, diskler sağlanması gereken özellikler açısından son derece kritiktir [Wu 2012, Chau 2013]. Bu açıdan ilk sağlanması gereken özellik sinterleme sonrası yüksek yoğunluktur. Yoğunluğun kısmı değer olarak 0.90

üzerinde tutulması oluşturulacak film ile hedef diski arasındaki kompozisyonel sapmaları engellemek açısından önemlidir [Lo, 2012]. Diğer önemli bir özellik disklerde tane dağılımının düzgün ve homojen olmasıdır. Bu durum özellikle uzun süreli kaplamalarda zaman zaman görülen nodül oluşumlarının engellenmesi açısından bir gerekliliktir [Medvedovski 2008].

Bu çalışmadaki amaç yüksek kısmi yoğunluğa ve eş tane dağılımına sahip $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC113) tek faz ve $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta} / (\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{CoO}_4$ (LSC113 /LSC214) çift faz hedef disklerinin üretilmesidir. Bu üretim deforme edilebilir kalıplar kullanılmak sureti ile gerçekleştirilmiştir.

3.2 Malzeme ve Yöntem

LSC-113 tozları 2. Bölümde ayrıntıları verilen Pechini(1967) metodu ile sentezlenmiştir. Uygun nitrat karışımları hazırlanarak etilen glikol ve sitrik asit eklenmesiyle istenilen jel elde edilmiş, sonrasında $250\text{ }^\circ\text{C}$ de kurutma yapılmıştır. Kurutma sürecini takiben, elde edilen jel $750\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsine edilmiştir. Bu süreçte tek fazlı mikronaltı kristalen tozlar elde edilmiş, mikron altı parçacıkların ortalama 5 mikron boyutunda topaklar halinde olduğu gözlemlenmiştir.

Presleme için teflondan imal edilen halka kalıplar kullanılmıştır, Şekil 3.1. 5 mm yükseklik ve gene 5 mm et kalınlığındaki halkalara tozlar homojen olarak doldurulmuş ve hidrolik bir preste preslenmiştir. Preslenen numuneler zarflayan incelmış teflondan çıkartılmış ve $2\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$ hızla $750\text{ }^\circ\text{C}$ de 1 saatlik bekleme ile $1300\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat sinterlenmiştir.



Şekil 3- 1 Deforme edilebilir kalıp olarak kullanılan PTFE halkalar. Sağda ön çalışmalar için kullanılan küçük kalıp, solda ise 2 inç çapında hedef diski üretiminde kullanılan büyük kalıp gösterilmektedir

Sinterleme sonrası elde edilen disklerin yoğunluğu Arşimet yöntemi ile ölçülmüştür. Bu amaçla, numunelerin dış gözenekleri oje ile kapatılarak suyun numune içersine girişi engellenmiştir. Sonuçlar, oksit tozların teorik yoğunluğu esas alınarak kısmi yoğunluk olarak verilmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen mikroyapılar taramalı elektron mikroskobu (SEM-FEI) ile incelenmiştir.

Elde edilen hedef diskleri özel üretim bir sıçratma çöktürme ünitesinde denemiştir. Bu ünite kombinatoryal incelemeler için konfigüre edilmiş olup içerdiği üreteçler 2 inç çapındadır [Pişkin vd.2015].

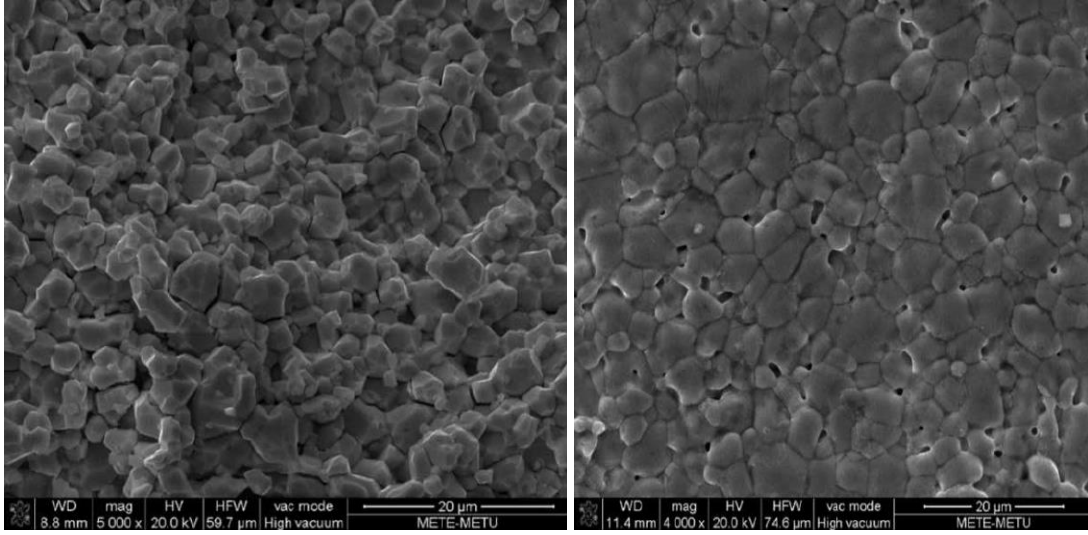
3.3 Bulgular

Üretimde ön çalışmalar geleneksel yaklaşımla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 50 mm iç çapında çelik bir kalıp kullanılarak LSC-113 tozları preslenmiştir, Şekil 3.2 80 MPa ile 120 MPa basınçla preslenen numuneler 1300°C sıcaklıkta 4 saat süre ile sinterlenmiştir. Sinterlenme sonrasında oluşan mikroyapılar Şekil 3.2 de verilmektedir. 80 MPa ile preslenmiş numunede mikroyapısında da görüldüğü gibi taneler arası boşluklar mevcuttur, Şekil 3.2(a). Bu numunenin kısmi yoğunluğu ölçülmüş ve 0.80 olarak bulunmuştur. Diğer yandan 110 MPa basınçla preslenen numunede kısmi yoğunluk 0.96 olarak ölçülmüştür. Bu örnekte mikroyapı son derece düzenli olup var olan mikroboşluklar son derece azdır. Bu sonuçlardan hareketle en az 0.95 lik bir kısmi yoğunluk değeri hedef değer olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3- 2 Öndeneyle için kullanılan 50 iç çaplı kalıplar

Yukarıdaki geleneksel metotla çelik kalıp yaptırılmak sureti ile üretimin gerçekleştirilmesi mümkündür. Bunun için elde edilen kısmi yoğunluk değerleri ve bunlara karşılık gelen sinterlemede çekme miktarlarının dikkate alınması gerekir. Yapılan ölçümler, 2 inç çapında son ürün elde etmek için gerekli çelik kalıbın 65 mm iç çapında hazırlanması gerektiğine işaret etmektedir. Bu yaklaşımda, kısmi yoğunluk değerleri ve sinterlemede çekme, toz seçimine bağlı değişim göstereceğinden yukarıda LSC-113 için yapılan deneylerin LSC-214 ve bu iki fazın karışımları için de tekrarlanması gerekli olacaktır.



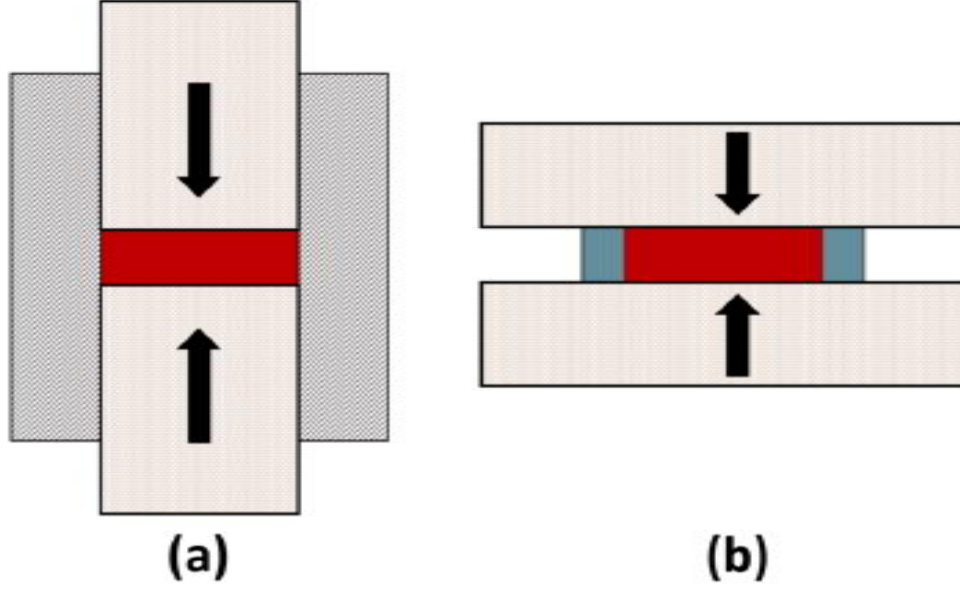
Şekil 3- 3 Basınç değerleri 80 MPa (solda) ve 110 MPa (sağda) olan 1300 oC sıcaklıkta sinterlenmiş LSC-113 numunelerinin taramalı mikroskop görüntüleri

Geleneksel üretimde takım çeliğinden yapılan kalıplar istenilen ölçülerde işlendikten sonra ısıl işlem ve yüzey işlemleri içeren bir süreçten geçmektedirler. Nispeten kapsamlı işlemler içeren bu yöntem alternatif oluşturacak basit ve hızlı bir yöntem şüphesiz çok cazip olacaktır. Bu çalışma, böyle bir alternatifi oluşturmayı amaçlamaktadır.

Şekil.3.1 çelik kalıplara alternatif olan kullanılan teflon halka kalıpları göstermektedir. Üretilen halkaların çap/yükseklik oranları küçük olup ön deneyler özellikle küçük çaplı halkalar kullanılmak sureti ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 20 mm iç çapa sahip çok sayıda PTFE halka dolu malzemeden işlenmiş ve hazır hale getirilmiştir.

20 mm lik halkalar kullanılmak sureti ile LSC-113 tozları 75 MPa dan 125 MPa kadar değişen basınç değerlerinde preslenmiştir. Bu amaçla, halka pres tablasına yerleştirilmiş, tozla homojen olarak doldurulmuş ve takiben tozla dolu halka üst plaka hareket ettirilmek sureti ile preslenmiştir. Bu işlemde halka bir defa kullanılmakta ve kullanım sonrası atılmaktadır. Bu

yönüyle yeni yöntem geleneksel yöntemden ayrılmaktadır. Ayrıca yeni yöntem presleme zımbasına ihtiyaç duymamaktadır, Şekil.3.4.

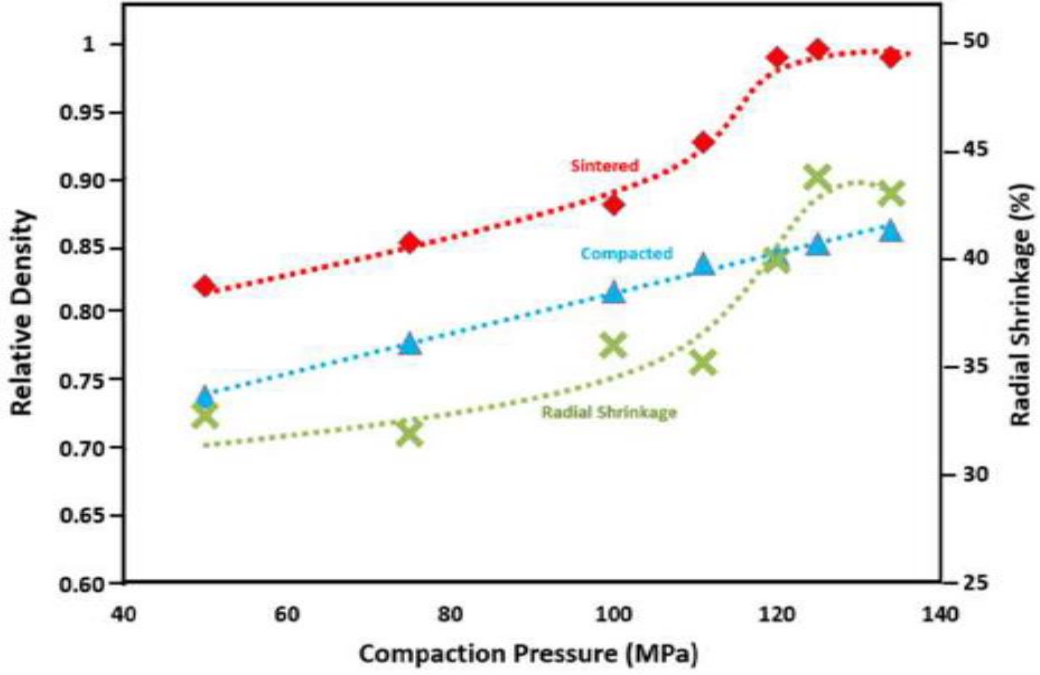


Şekil 3- 4 Presleme tekniklerinin şematik gösterimi; a) geleneksel kalıp yöntemi , b) deforme edilebilir kalıp yöntemi

Deneylerde PTFE halkalar yukarıda da belirtildiği gibi tozla doldurulmuş ve sarsılarak tozların eş dağılımlı olması sağlanmış ve takiben belirlenen basınç değerinde preslenmiştir. Presleme sonrası elde edilen kompakt, ezilmiş PTFE halkadan kolaylıkla ayrılmıştır. Presleme esnasında yükseklikleri azalan halkalar çap yönünde genişleşmişlerdir. Fakat ilginç olarak halkaların iç çaplarının değişmediği gözlenmiştir. Halkalardan çıkarılmış numunelerin dış çapları her zaman için <20.2 mm altında olmuştur.

Preslemeyi takiben elde edilen diskler 1300°C de 4 saat süre ile sinterlenmiştir. Numune yoğunlukları sinterlemeden önce ve sonra Arşimet metoduyla ölçülmüştür. Farklı presleme basınçlarına göre elde edilen yoğunluk değerleri Şekil 3.5 te verilmektedir.

Şekil.3.5 te de görüldüğü üzere kısmi yoğunluk artan basınçla birlikte artmakta ve 110 MPa civarında 0.95 değerine ulaşmaktadır. Bu noktadan sonra daha yüksek basınçların kısmi yoğunlukta düşmeye neden olduğu görülmektedir. Bu durum başka çalışmalarda [Zing 2010] da gözlemlenmiş olup, olgu, yüksek basınçlarda kompakt içinde sıkışan havanın sinterleme esnasında kaçamamasına bağlanmıştır. Şekil.3.5 te kısmi yoğunluğa ek olarak çapsal çekme değerleri de gösterilmiştir. Çapsal çekme değerleri presleme ve sinterleme sonrası ölçülen kısmi yoğunluk değerleri esas alınarak hesaplanmıştır.

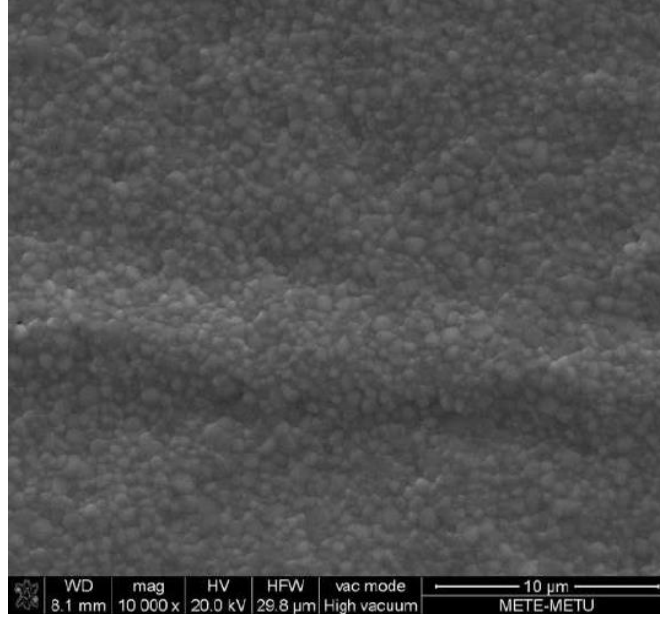


Şekil 3- 5 LSC-113 hedef malzemesinde kısmi yoğunluğun presleme basıncı ile değişimi. Şekile sinterleme sonrası değerler; yoğunluk ve çap çekme miktarı da dahil edilmiştir. Sinterleme sonrası yoğunluk artan basınçla artmakta ve 110 MPa lik presleme basıncında 0.95

Yukarıdaki gözlemler ışığında üretilecek hedef malzemenin en az 0.95 kısmi yoğunluğa sahip olması gerekmektedir. Uygulanacak pres kuvveti gerekli halka çapı dikkate alınarak orantısal olarak belirlenmiştir. Bulunan değerler basınç için 110 MPa ve sinter sonrası 2 inç çap elde etmek için halka çapı 67 mm olarak tespit edilmiştir.

Belirlenen koşullarda yapılan üretim ile elde edilen hedef diskte yoğunluk 6.98 g/cm^3 olarak ölçülmüştür. Bu değer 0.97lik bir kısmi yoğunluğa denk gelmektedir. Sinterleme sonrası disk çapı $50.5 \text{ mm} \pm 0.3 \text{ mm}$ olarak ölçülmüştür. Diskler verilen çap toleransları içerisinde üretece ilave bir işleme gerek kalmadan rahatlıkla takılabilmektedir.

Elde edilen hedef diski 2.7 mm kalınlığa sahip olup ince film katot üretiminde kullanılmıştır. Üretilen disk yeteri kadar düz olduğundan destek katmanı kullanılmaksızın üreteçe monte edilebilmiştir. Kaplama işlemi, 5 mTorr argon hazne basıncında 5 saat boyunca sürdürülmüştür. Kaplama süresince GDC diskler altlık olarak kullanılmıştır. Çöktüme sırasında disk altlıklar $400 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta tutulmuştur. Kaplama sonrasında 500 nm kalınlığa sahip film elde edilmiştir. Şekil 3.5 elde edilen filmdeki yapıyı göstermektedir. Görüldüğü üzere elde edilen film eş taneli ve homojen bir yapıya sahiptir. Bu yöntemle LSC-113 ve LSC-214 disklerinden elde edilen kompozit ince filmler son derece başarılı sonuçlar vermiş olup, bu sonuçlar Bölüm 4 ve 5 te ayrıntıları ile verilmektedir.



Şekil 3- 6 Sıçratma yöntemi ile elde edilen LSC-113 ince filmde mikroyapı. Bu ince film deforme edilebilir kalıp ile üretilen LSC113 ve LSC214 hedef diskleri kullanılmak sureti ile elde edilmiştir

Bu çalışmada kullanılan teknik ile hedef disk üretimi pratikleşmiş ve kolay hale gelmiştir. Bu çalışmada gözlenen PTFE ve benzeri halkalarda presleme esnasında iç çaplarının değişmemiş olması önemlidir. Bu durum yeni metodu farklı birçok durumda kullanılabilir kılmaktadır. Çapın pratik olarak aynı kalışı, toz ve tabla arasındaki yüksek sürtünmeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle bu metodda numunelerin ince olmaları bir zorunluluktur. Aksi takdirde çap doğrultusunda da akmaların olmasını beklemek doğaldır. Bu teknikle üretilebilecek kalınlık/çap oranının limit değerini tahmin etmek kolay değildir. Bu durum toz-tabla arasında var olan yüksek sürtünemenin toz katmanları arasında da geçerli olmasından kaynaklanmaktadır.

Yukarıda belirtilen bilgiler ışığında deforme edilebilir PTFE kalıpların kullanımı sadece dairesel numunelerle sınırlı olmayıp, kalınlık/çap oranını düşük olmak kaydı ile farklı geometrideki yassı ürünlerin tümü için kullanılabilir olduğuna işaret etmektedir.

3.3.Sonuçlar

Bu çalışmada, sınırlı sayıda üretilen yassı seramik ürünlerin üretimi konusunda basit ve hızlı bir üretim metodu önerilmektedir. Yöntem deforme edilebilir kalıp kullanımını esas almakta ve bu yöntemle farklı tip ve boyutlarda ürünlerin üretimini mümkün kılmaktadır. Yöntemde kalıp tozla doldurulmakta ve hem kalıp hemde toz birlikte paralel iki tabla arasında

preslenmektedir. Önce küçük çaplı teflon halka kalıp kullanılmak sureti ile ödeneyler yapılmakta ve bu deneylerle hem kompakt hemde sinterleme sonrası için kısmı yoğunluk, sinterleme sonrası hacimsel daralma ile presleme basıncı arası ilişki tespit edilmektedir. Burada tespit edilen ilişki hedef disk değerlerine ekstrapole edilerek, uygun kalıp çapı tespit edilmektedir. Geliştirilen bu yeni yöntem, 2 inç çapındaki $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC-113) hedef diskinin üretiminde başarı ile kullanılmıştır. Önerilen yöntem sadece dairesel ürünlere özgü olmayıp toz-toz arası yüksek sürtünme katsayısı farklı şekillerdeki yassı ürünlerin de üretimine olanak sağlamaktadır.

Kaynakça

- Chau, J. H. L. *Preparation of Ag-AZO Nanocomposite Powder Compact for RF Magnetron Sputtering Target Application*, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 10 [6] 879–886 (2013).
- Lo, C. C. *Preparation of IGZO sputtering target and its applications to thin-film transistor devices*, Ceramics International 38 (2012) 3977–3983.
- Medvedovski, E. *Advanced indium-tin oxide ceramics for sputtering targets*, Ceramics International 34 (2008) 1173–1182
- Pechini M.P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, US3330697 A.
- Pişkin F, Akyıldız H., Öztürk Tayfur, *Ti modified Pd–Ag membranes for hydrogen separation*, Int.Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 7553–7558.
- Rezaei, F. *Densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed tantalum carbide*, Ceramics International 43 (2017) 3489-3494.
- Wu, M. W. *Two-step sintering of aluminum-doped zinc oxide sputtering target by using a submicrometer zinc oxide powder*, Ceramics International 38 (2012) 6229–6234.
- Zing, N. *An investigation on preparation of CIGS targets by sintering process*, Materials Science and Engineering B 166 (2010) 34–40.

4. ÇOKLU YAKLAŞIMLA (La,Sr)CoO₃-(La,Sr)₂CoO₄ KOMPOZİT KATODLARIN ORTA SICAKLIK KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN GELİŞTİRİLMESİ

Özet

Bu çalışma, çoklu (kombinatorial) yaklaşımla 500 - 700 ° C sıcaklık aralığında üstün performansa sahip katot malzemesi geliştirmeyi amaçlamaktadır. Bu amaçla LSC-113 ve LSC-214 hedef diskleri birlikte sıçratma çöktürme işlemine tabii tutulmuş ve bu tarzda farklı kompozisyona sahip bir dizi katod elde edilmiştir. Elde edilen katodlar simetrik hücre yapısında elektrokimyasal olarak empedans spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Çalışma, fazların birbirine yakın oranlarda olduğu 0.40 <LSC-214 <0.60 kompozisyonların üstün performanslı katod geliştirmede önemli olduğunu göstermektedir. Çoklu yaklaşımın orta aralığa odaklanması ile yapılan yeni tarama LSC-113: LSC-214 = 0.45: 0.55'yi en uygun bileşim olarak belirlemiştir. Alan spesifik direnç olarak ASD = 0.15 ohm.cm²'lik değer kriter olarak alındığında çalışma verilen aralıktaki kompozit katodların, 575 ° C de kullanılabilirliğini göstermektedir. Çalışma, ayrıca, kompozit katotların, birlikte sıçratma koşullarında amorf yapılar verdiğini, ancak bu yapıların yüksek sıcaklıklarda kullanımı sırasında kristallenerek son derece ince yapıların elde edilmesine olanak sağladığını göstermektedir.

4.1 Giriş

Katı oksit yakıt pillerinin (KOH) yüksek çalışma sıcaklığının beraberinde getirdiği sorunlara Bölüm 2 de değinilmişti. Bu sorunlar nedeni ile çalışma sıcaklığının azaltılması önemli bir çalışma konusu olup, bu alanda kapsamlı çalışmalar yapılmıştır [Gong vd. (2006), Brett vd.(2008)]. Orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde (OS-KOH) gerek anot gerekse elektrolitte 600°C'ye kadar sıcaklıklarda kabul edilebilir kinetikle çalışabilecek uygun alternatifler mevcuttur. Diğer taraftan düşük sıcaklıklarda oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) çok yavaşlamakta ve bu durum katoda en kiritik bileşen sıfatı kazandırmaktadır.

OS-KOH'lar için yeni katot malzemeleri yoğun araştırmalara konu oluşturagelmıştır. Bunların içerisinde, iyonik ve elektronik iletkenliğe birlikte sahip olan perovskit oksitler; $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (LSF), $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (LSC), $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_{0.3-\delta}$ (LSCF), $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_{0.3-\delta}$ (BSCF) özellikle dikkat çekicidir[Baumann vd.(2006), Imanishi, vd.(2004), Neidrig vd.(2015), Feng vd.(2013), Leonard vd.(2013) ve Sase vd.(2008)]. Bunların arasından, LSC nispeten düşük sıcaklıklarda cazip ORR'si ile büyük ilgi görmektedir [Imanishi vd(2004) ve Niedrig vd.(2015)]. LSC-113, Ruddlesden-Popper tipi $(La_{x}Sr_{1-x})CoO_4$ (LSC-214) kobaltleri ile kombine edildiğinde, katod kinetiğinde kapsamlı iyileşmeler olduğu yakın dönem araştırmalarla kesinlik kazanmıştır. Bu iyileşme bir taraftan anılan oksitlerin hem elektronik hemde iyonik iletkenliğinin birlikte olmasına [Feng vd.(2013), Leonard vd.(2013)] hem de kompozit katotta var olan farklı fazlar arası arayüzlere (hetero-yüzeylere) atf edilmiştir[Sase vd.(2008)].

Arayüzlere atfedilen olumlu etki nedeni ile yakın dönemde LSC tabanlı kompozit katotlarda çabalar arayüzlerin maksimize edilmesine yoğunlaşmıştır. Nitekim, Mutoro vd.(2011), bu amaçla, ana faz olan LSC-113'yi LSC-214 ile tamamen kaplayarak arayüzey miktarını artırmayı hedeflemiştir. Bir başka yaklaşımda, aynı yazarlar yüzeyi LSC214 den oluşan adacıklar ile dekore etmişlerdir[Crumlin vd. 2010]. Daha fazla maksimizasyon elde etmek için, Ma vd.(2015), genişliği 100-500 nm olan tek tek sütunları dikey olarak oluşturmuşlardır. Tüm bu çalışmalarda, LSC-214'ün hacim oranları 0.10 - 0.35 aralığında gerçekleşmiştir.

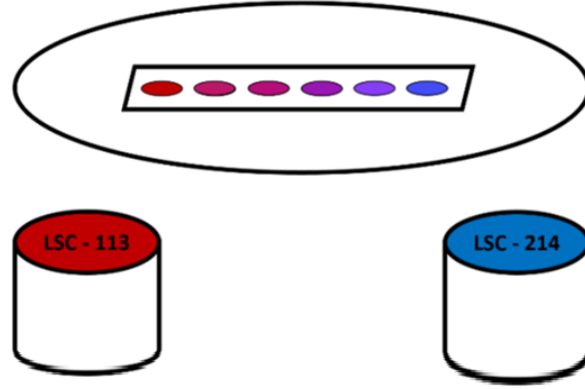
Yukarıdaki kompozitlerde faz hacim oranı şüphesiz önemli bir parametredir. Bu parametre kadar önemli diğer bir parametre ise yapının hangi ölçekte oluşturulacağıdır. Bu nedenle, mevcut çalışma yapı ölçeğini nano düzeyde tutmayı amaçlamakta ve bu ölçekte katot performansının faz hacim oranından nasıl etkilendiğini ortaya koymayı hedeflemektedir. Çalışmada, LSC-214'ün hacim oranı 0.10'dan 0.90'a kadar geniş bir aralıkta incelenmiştir.

4.2 Malzeme ve Yöntem

Bu çalışmada kullanılan LSC-113 ve LSC-214 tozlarının sentezi ve sentezlenen bu tozlardan hedef disklerinin üretimi sırası ile Bölüm 2 ve Bölüm 3'te verildiği için burada ayrıca tekrarlanmayacaktır.

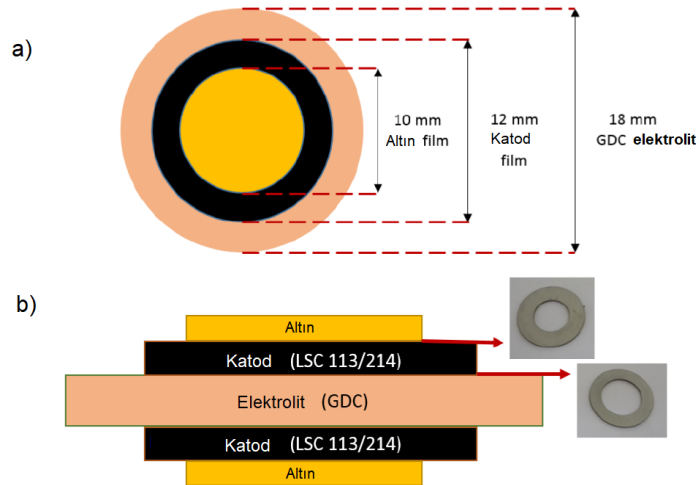
Bu çalışmada kompozit katodlar çoklu yaklaşımla sıçratma-çöktürme yöntemi ile özel tasarlanmış bir vakum sisteminde üretilmiştir Pişkin vd(2017). Kısaca verilecek olur ise sıçratma çöktürmede sistem, taban basıncı 1×10^{-7} Torr olacak tarzda çalışılmış ve argon bu sisteme, 5 mTorr basıncı muhafaza edecek debide (≈ 10 cm³ / dakika) beslenmiştir. Çöktürme sırasında kullanılan altlıklar 400oC ısıtılmıştır.

Sıçratma-çöktürme işleminde kullanılan geometri şematik olarak Şekil 4.1'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, sistem merkezden merkeze mesafesi 130 mm olan (2 inç çapında) iki üreteç; LSC-113 ve LSC-214, içermektedir. Bu üreteçlerin üstünde üreteçlerle hızlanmış dikdörtgen tarzda bir magazin yer almaktadır. Bu magazin 6 adet 19 mm çapında yuva içermektedir.

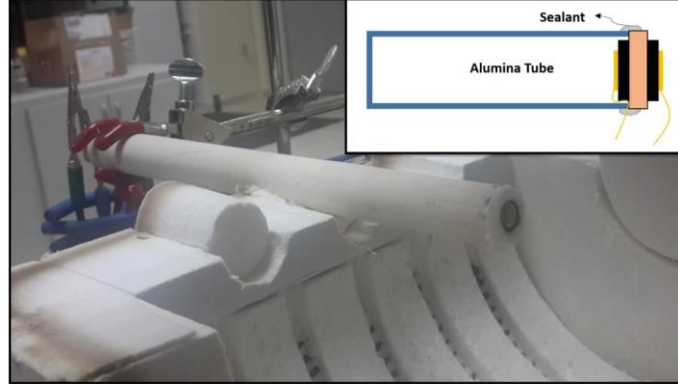


Şekil 4- 1 Çoklu yaklaşımda üreteçler ve sıçratma-çöktürme ile farklı kompozisyonlarda oluşturulacak ince film katotlar.

Deney sırasında magazin yuvalarına altlık yerleştirilmekte ve bu şekilde toplam 6 katot aynı anda elde edilmektedir. Her katot, alttaki üreteçlere göre konumlarına bağlı olarak farklı LSC-113 ve LSC-214 içeriğine sahiptir. Deney sırasında üreteçler, 30 Watt'lık güçle yüklenmiş ve eşzamanlı olarak çalıştırılmıştır. Çöktürme bu güç yüklemesinde 10 saat süre ile sürdürülmüş ve sonuçta 700 nm'lik kalınlığında katotlar elde edilmiştir.



Şekil 4- 2 Empedans yanıtlarının tespiti için kullanılan simetrik hücrenin şematik gösterimi. a) üstten görünüş b) yan kesit görünümü



Şekil 4- 3 Ölçüm için hazırlanmış simetrik hücre. Şekil alumina tüp ucuna yerleştirilmiş hücreyi fırına yerleştirmiş şekli ile göstermektedir. Şekilde fırın açık konumda gösterilmiştir.

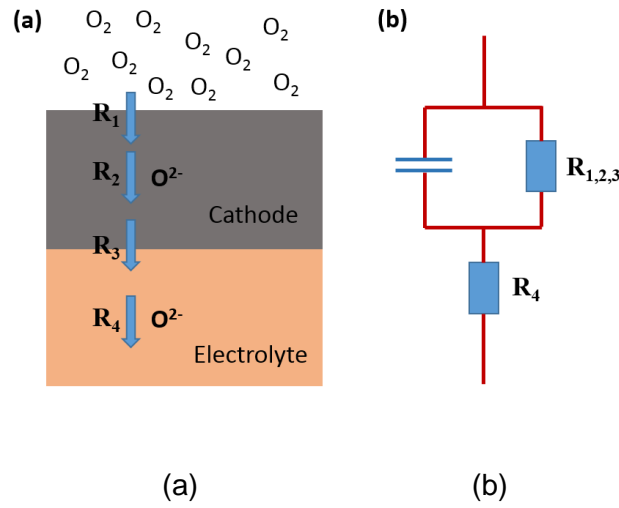
Yukarıdaki yaklaşımla elde edilen ince film oksitlerin katod olarak davranışları elektrokimyasal olarak empedans yanıtları temelinde değerlendirilmiştir. Bu amaçla kullanılan simetrik hücre şematik olarak şekil 4.2 de verilmektedir. Görüldüğü üzere burada hücre üç katmandan oluşmaktadır. Üst ve alt katmanlar katod, orta katman ise elektrolitden oluşmaktadır. Hücrede kullanılan elektrolit, gadolinyum katkılı serya (GDC) olup, 19 mm çapında ve tipik olarak 1 mm kalınlığındadır.

Simetrik hücrede katot ve akım toplayıcılarının yüzey alanını kontrol etmek amacıyla iki maske seti kullanılmıştır. Şekil 4.2 de gösterilen bu maskeler paslanmaz çelik levhadan hazırlanmış olup iç çapı katod için 12 mm ve akım toplayıcı için ise 10 mmdir. Kullanılan maske katod üzerinde dış bölgede 0.34 cm^2 'lik atmosfere açık bir bölgenin kalmasını sağlamıştır. Akım toplama amacıyla yüzeye uygulanan altın katman $150 \pm 10 \text{ nm}$ kalınlığında olup, bu tabakada katod tabakalar gibi sıçratma-çöktürme yöntemi ile oluşturuldu. Bölgeye bağlantı altın tellerle yapılmış olup bu amaçla altın macun (8884-G ESL Europe) kullanılmıştır.

Yukarıda tarif edildiği gibi hazırlanan simetrik hücre, iç çapı 25 mm (dış çap 36 mm) olan bir alümina tüpün bir ucuna yerleştirilmiştir. Hücre, seramik macun (AREMCO) kullanılarak tüpe sızdırmazlığı sağlayacak tarzda yapıştırılmış ve kapatılmıştır. Hazırlanan bu düzenek, Şekil 4.3'de gösterildiği gibi silindirik "spilt" bir fırına diklemesine yerleştirilmiştir. Yerleştirdiği konumda tüpün ucundaki simetrik hücre fırının tam orta bölgesinde yer almaktadır.

Elektrokimyasal empedans spektrumları, potansiyostat-galvanostat (Gamry Inst. Reference 3000) kullanılarak 1 MHz ila 10 mHz arasında 10 mV'luk bir pertürbasyon voltajı ile tespit edildi. Ölçümler, 700-300 ° C aralığında sabit sıcaklıklarda gerçekleştirildi. LSC katotları için

kritik kalınlık değeri L_c , 400-700 oC sıcaklıklarda 1-40 μm aralığındadır [Adler(2000), Tarancon vd.(2010) ve Souza ve Kilner(1999)]. Bu çalışmada üretilen katotların mikron altı kalınlıklara sahip olması nedeniyle oksijen iyonlarının difüzyon kinetiğinin, 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, katodik işlemler üzerindeki etkisi ihmal edilebilecek düzeydedir. Bu nedenle, spektrumun modellenmesi için birbirine seri bağlı iki devrenin kullanımı mümkündür. Bu devrelerden biri bir direnç, ikincisi ise birbirine paralel bağlı bir direnç ve sabit faz elemanından oluşmaktadır, Şekil 4.4 [Januschewsky vd.(2009)]. Bu devrede birinci direnç elektrolit tabakasının omik direncine karşılık gelirken ikincisi genel katot direncini ifade etmektedir.



Şekil 4- 4(a) Oksijen reduksiyonu ve iletiminde dirençler ; Yüzey değişimi (R_1), iyon taşıma (R_2), ara yüzey işlemleri (R_3) ve elektrolit direnci (R_4). (b) Empedans yanıtının analizi için kullanılacak eşdeğer devre.

Bu çalışmada empedans yanıtları ölçülmüş ve tespit edilen yanıtlar Şekil 4 (b) 'de verilen model kullanılmak sureti ile analiz edilmiştir. Bu analizden amaç, 700-400 ° C sıcaklık aralığında katot katmanları için alana özgü direnç değerlerinin (ASR) tespit edilmesidir.

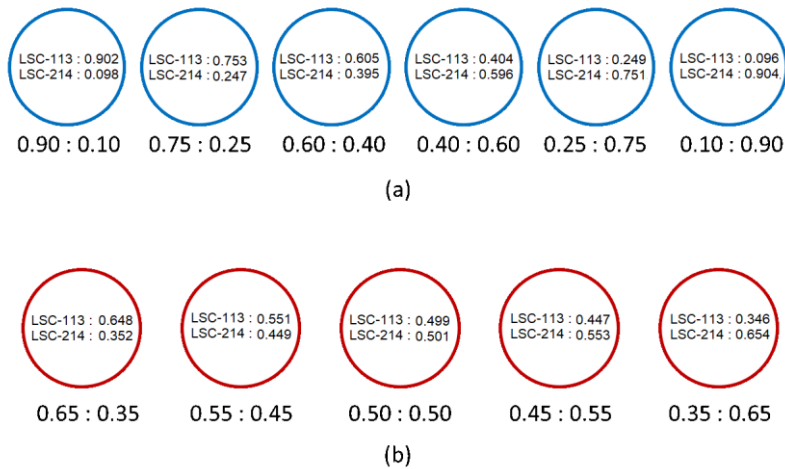
Düşük sıcaklıklarda yukarıda sözü edilen kritik uzunluk değeri 10-500 nm'ye kadar düşmektedir. Bu durumda iyonik difüzyondan da dirençte ilave bir katkı sağlar [Adler , 2004]. Bu durumlarda, ASR değerlerini tahmin etmek için alternatif modellerin kullanılmasına ihtiyaç vardır. Ya da alternatif olarak düşük sıcaklık ASR değerleri yüksek sıcaklık değerlerinden ekstrapolasyonla bulunabilir.

4.3 Bulgular ve Değerlendirme

Gerçek deneylere geçmeden önce katoddaki LSC113 ve LSC214 miktarlarını, diğer bir ifade ile hacim oranını, kontrol etmek amacıyla özel bir deney yapılmıştır. Bu üretimde kuvarz altlıklar numune magazinine yerleştirilmiş ve yukarıda verilen parametrelerle Şekil 4.1 de verilen geometri içerisinde önce LSC113 üreteç çalışılarak çöktürme gerçekleştirilmiştir. 10 saat süre ile yapılan bu çöktürme ile 6 örnekten oluşan bir set numune elde edilmiştir. Bu setde yer alan her bir numunede kaplama kalınlıkları profilometri (Rtec Instruments) kullanılmak sureti ile ölçülmüştür. Takiben aynı deney ve çalışma koşulları Şekil 4.1 de verilen geometri içerisinde bu sefer LSC-214 üreteci çalıştırılarak tekrarlanmıştır.

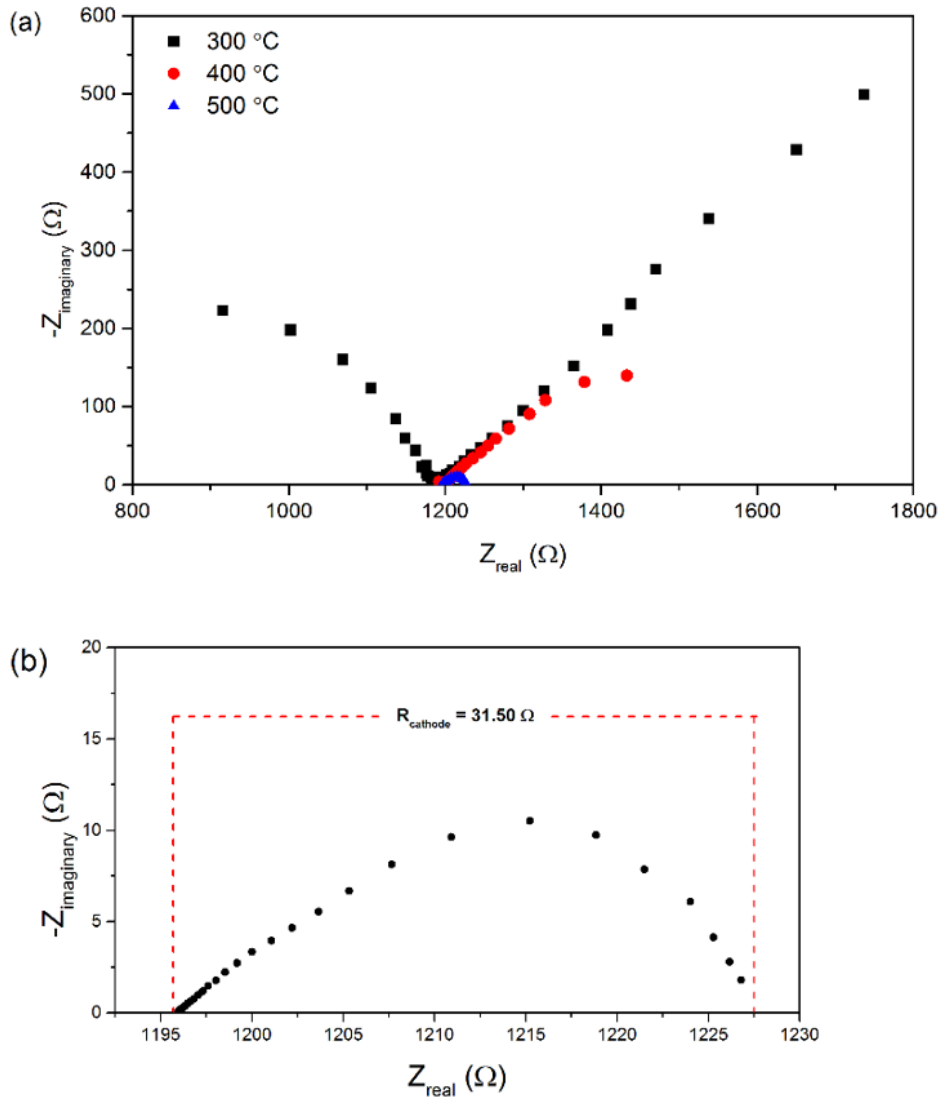
Gerçek deneylerde hem LSC113 hemde LSC214 üreteçleri yukarıdaki koşullarda aynı anda çalışılmışlardır. Bu şekilde elde edilecek i konumundaki kompozit katotda beklenen toplam kalınlık $t_{total}^i = t_{113}^i + t_{214}^i$ dir. Burada t_{113}^i ve t_{214}^i , sırası ile i konumundaki altlıkta 113 ve 214 üreteçleri tek başlarına kullanıldıklarında elde edilmiş olan film kalınlıklarıdır. Bu durumda hacim oranları sırası ile t_{113}^i/t_{total}^i ve t_{214}^i/t_{total}^i dir.

Yukarıda verilen geometri içerisinde yapılan deneyler sonucu elde edilen hacim oranı değerleri Şekil 4.5 te verilmektedir Görüldüğü gibi hacim oranı LSC-113 : LSC214 = 0.90: 0.10 dan LSC-113 : LSC-214 = 0.10: 0.90'a kadar çok geniş bir aralığı kapsamaktadır.

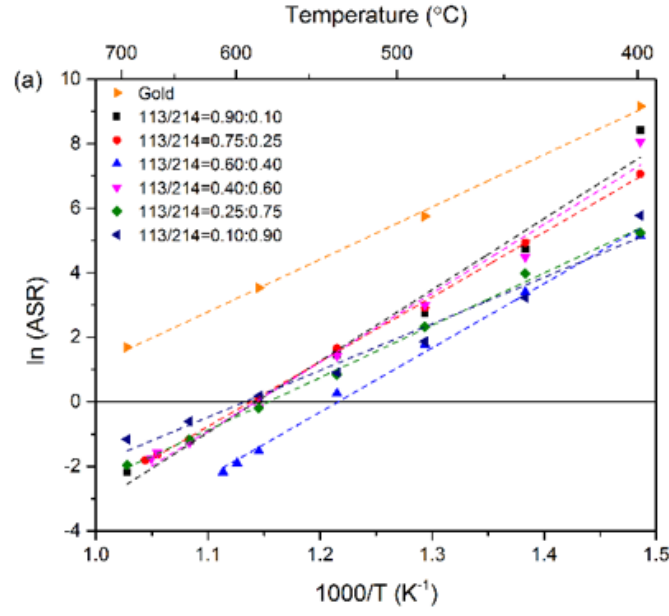


Şekil 4- 5 GDC altlıklar üzerine çöktürülen ince film katodlarda faz hacim oranı değerleri. a) genel taramada elde edilen hacim oranları b) orta kompozisyonlara odaklanmış taramada elde edilen hacim oranları

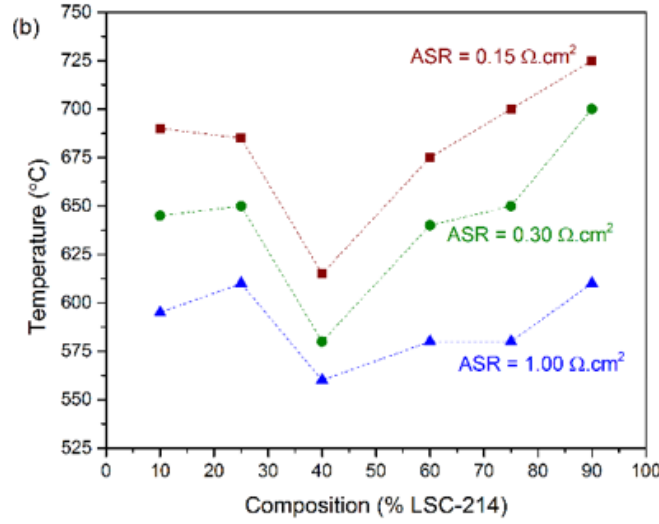
Üretilen kompozit katodlarda elde edilen empedans yanıtlarına tipik bir örnek Şekil 4.6 (a)'da verilmektedir. Farklı sıcaklıklarda tespit edilen bu yanıtlar LSC113-LSC214 = 0.60: 0.40 kompozit katotta elde edilmiştir. Yanıtlar X ekseninde kaydırılarak, düşük frekanslı yayların aynı konumdan başlamaları sağlanmıştır. Şekilde görüldüğü gibi, empedans spektrumu 300°C'de neredeyse doğrusal bir davranışa sahiptir. Sıcaklığın artması ile, empedans, beklendiği gibi, 400 oC'de bir yaylanma eğilimi göstermektedir. 500 oC'de empedans yayı tamamlanmış ve beklendiği gibi çap olarak küçülmüştür. Şekil 4.6 (b) bu spektrumun büyütülmüş şeklini göstermektedir. Görüldüğü gibi bu spektrumda katot direnci $R_c = 31.5$ ohm'dur. Alan spesifik direnç değeri ASR , R_c 'nin aktif katot alanıyla ($0,34 \text{ cm}^2$) çarpılması ve simetrik hücrelerin kullanımı nedeniyle 2'ye bölünmesi ile elde edilmektedir. Mevcut katot için bu değer $ASR = 5.36 \text{ ohm.cm}^2$ olmaktadır.



Şekil 4- 6 LSC-113:LSC-214=0.60:0.40. kompozit katotta tespit edilen empedans yanıtları (a) 300, 400 and 500 oC. b) 500 oC deki spektrumun büyütülmüş hali.



(a)



(b)

Şekil 4- 7(a) Sıçratma-çöktürme yöntemi ile üretilen katodlarda $\ln(\text{ASR}) - 1/T$ ilişkisi. İlişki LSC-113:LSC-214=0.90:0.10 - 0.10:0.90 aralığı için gösterilmiştir. (b) sabit ASR veren sıcaklık değerlerinin kompozisyonla değişimi.

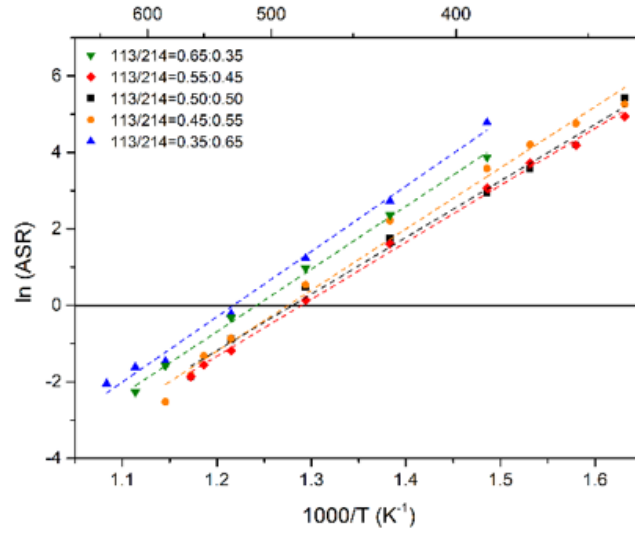
Aynı katod üzerinde benzer ölçümler, 550, 600 ve 625°C için de yapılmış ve sırası ile 1.29, 0.22 ve 0.11 ohm.cm^2 ASR değerler elde edilmiştir. 400°C'deki değer, düşük frekans aralığında oluşan yaylanma temelinde Şekil 4.4(b)'de verilen model kullanılmak sureti ile tahmin edilebilir. Ancak 300 oC'deki spektrum, yukarıda da belirtildiği gibi tamamen doğrusal olup, hiç bir yaylanma emaresi göstermemektedir. Bu durumda yapılan ölçümden R_c değerinin belirlenmesi ve dolayısı ile 300 °C deki ASR nin belirlenmesi mümkün değildir.

Yaylanmanın oluşmadığı sıcaklıklarda ASR değeri ancak yüksek sıcaklıklarda gözlenen davranışın düşük sıcaklıklara ekstrapolasyonu esasında belirlenebilir. Bu ihtiyaçtan hareketle $\ln(\text{ASR})$ değerleri $1/T$ 'ye göre Şekil 4.7 de gösterilmiştir. Bu şekil sadece LSC113-LSC214 = 0.60:0.40 değil bu çalışmada üretilen tüm katrod kompozisyonlarını içermektedir. Görüldüğü gibi burada her bir kompozit katod için $\ln(\text{ASR}) - 1 / T$ arasında doğrusal bir ilişki mevcuttur. Doğusal ilişki düşük sıcaklıklarda dolaylı olarak ASR değerlerinin tahminine olanak vermektedir. Nitekim yukarıda değerlendirilen LSC113-LSC214 = 0.60: 0.40 300 oC için $\text{ASR} = 3.78 \cdot 10^4 \text{ ohm.cm}^2$ dir.

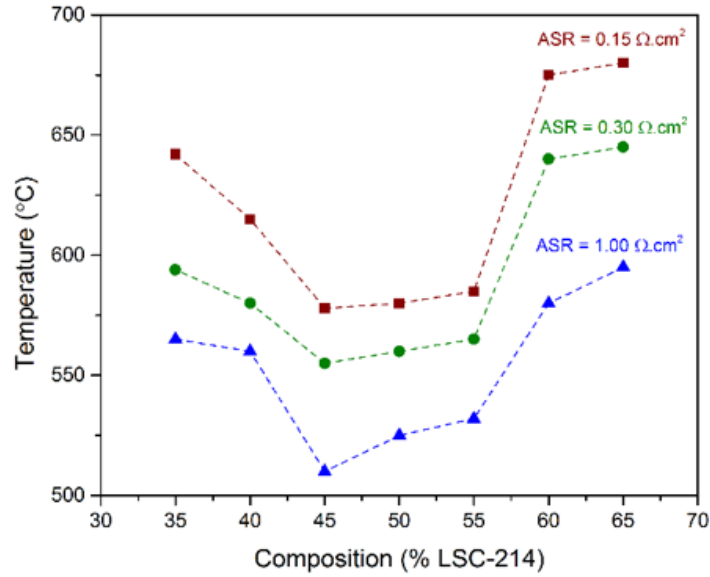
Şekil 4.7(a), kompozit katotlarla ilgili verilere ek olarak boş katotla ilgili verileri de, yani katot katmanları olmaksızın ölçülen numuneyi de içermektedir. Bu numunede altın akım toplayıcısı doğrudan GDC alt katmanını bağlanmıştır. Bu ölçüm, mevcut akım toplayıcıların ASR ölçümünü ne kadar etkilediğini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Şekil 4.7(a)'da görüleceği üzere, boş katot ve kompozit katotlar ASR değerleri arasında belirgin bir mertebeye farkı mevcuttur. Bu gözlem, akım toplayıcıların ASR'deki payının çok küçük olduğunu dolayısı ile ihmal edilebilir mertebede olduğunu göstermektedir. Sonuç itibari ile empedans spektrumlarına dayalı olarak belirlenen direnç değerlerinin tamamı ile katottan kaynaklandığı, bu ölçümle, teyid edilmiş olmaktadır.

Şekil 4.7(a), tüm kompozit katodları kapsadığından performansı en iyikılan kompozisyonun belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Burada dikkat çekici kompozisyon yukarıda ayrıntıları ile değerlendirilen LSC113-LSC214 = 0.60: 0.40dur. Bu kompozisyonun tüm sıcaklıklarda en düşük ASR değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Buna ek olarak diğer kompozitlerde 600°C'de bir davranış farklılığı oluştuğu görülmektedir. 600°C'nin altındaki sıcaklıklarda, LSC-214'ce zengin olan kompozit katotlar, kıyaslamalı olarak nispeten daha iyi ASR değerleri sergilemektedir. Bu değişimleri kompozit hacim oranı ile daha iyi takip edebilmek için, sabit ASR değerleri seçilmiş ve bu değerlerin elde edildiği sıcaklıklar kompozitde mevcut LSC-214 hacim oranına göre çizilmiştir, Şekil 7(b). Seçilen değerler $\text{ASR} = 0.15, 0.30$ ve 1.0 ohm.cm^2 dir.

Şekil 7(b) incelendiğinde, seçilen ASR için en düşük sıcaklığın LSC-214=0.60:0.40 bileşiminde elde edildiği görülmektedir. Çoğu kez $\text{ASR} = 0.15 \text{ ohm.cm}^2$ pratik uygulamalarda katodca sağlanması gereken değer olarak kabul edilmektedir. $\text{ASR} = 0.15 \text{ ohm.cm}^2$ değeri LSC-113: LSC-214 = 0.60: 0.40 kompozisyonunda 615°C'de elde edilmektedir. Bu gözlem anılan kompozitlerdeki kompozit katodun çalışma sıcaklığının 615°C olabileceği anlamındadır.



(a)



(b)

Şekil 4- 8(a) Sıçratma-çöktürme yöntemi ile üretilen katodlarda $\ln(\text{ASR})$ - $1/T$ ilişkisi. İlişki LSC-113:LSC-214=0.65:0.35 - 0.35:0.65 aralığı için gösterilmiştir. (b) sabit ASR veren sıcaklık değerlerinin kompozisyonla değişim

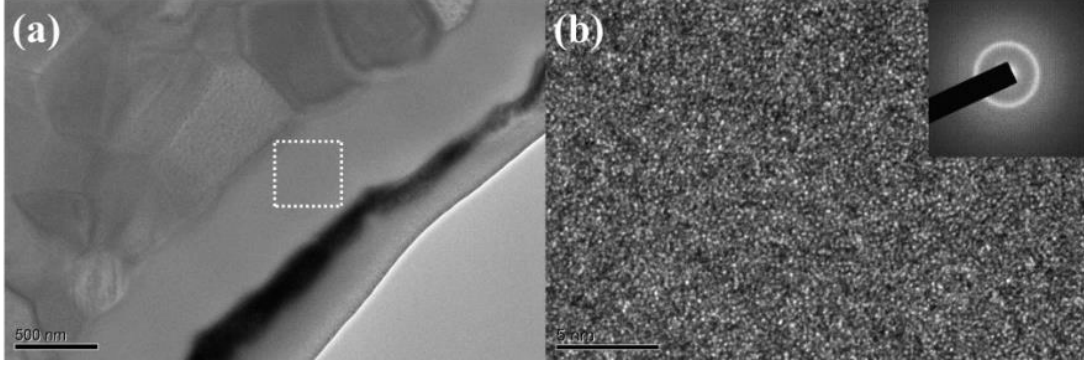
Şekil 4.7 (b) çalışma sıcaklığı en düşük değerlerin iki fazın miktar olarak birbirlerine yakın olduğu orta kompozisyonlarda elde edilebileceğine işaret etmektedir. Bu nedenle düşük sıcaklıkların oluştuğu bölge tekrar ele alınmış ve çoklu yaklaşımla LSC-113: LSC-214 = 0.35: 0.65 ile 0.65: 0.35 aralığına odaklanılarak ikinci bir set numune üretilmiştir. Üretilen yeni set numunelerde elde edilen kompozisyonlar Şekil 4.5(b) de verilmektedir.

İkinci set çöktürülmüş katotlar için In (ASR) - 1/T çizimi Şekil 8 (a) 'da verilmektedir. Çizimde yukarıda elde edilenlerden daha düşük ASR değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Bu değerler LSC-113:LSC-214 = 0.45:0.55 ila 0.55: 0.45 aralığını kapsamaktadır. Bu bölge daha net bir şekilde Şekil 4. 8(b) 'de görülmektedir. Burada görüldüğü üzere seçilen ASR değerleri artan LSC214 miktarı ile düşmekte, 0.45 <LSC-214 <0.55 aralığında en düşük sıcaklık değerlerini vermektedir. ASR = 0.15 ohm.cm² değeri baz olarak alınacak olur ise verilen aralıkta sıcaklık 575°C olmaktadır. Sıcaklık 0.45: 0.55 <LSC113: LSC 214 <0.55: 0.45'te aralığında hemen hemen aynıdır. Bununla birlikte 5°'lik bir farkla LSC-113: LSC-214 = 0.55: 0.45 en iyi kompozisyon olma özelliğine sahiptir.

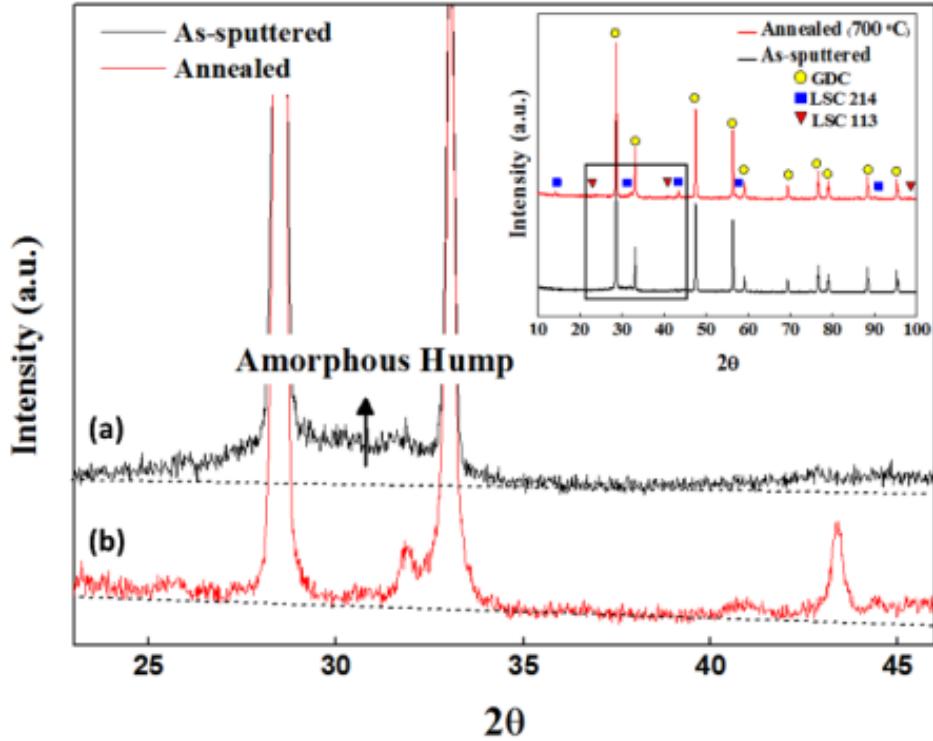
Yukarıdaki bulgular, en düşük ASR değerlerinin faz miktarlarının birbirine yakın olduğu orta kompozisyon bölgelerinde elde edildiğini göstermektedir. Bu durum hetero-arayüzlerin süreçlerde belirleyiciliği açısından beklenen bir durumdur. Fazların miktar olarak birbirine yakın olma hali fazlar arası arayüzün en yüksek olduğu durumdur. Bununla birlikte ASR değerlerine yansıyan iyileşmenin orta kompozisyonlarla sınırlı olmadığı ve eşzamanlı sıçratma ile oluşturulan tüm bileşimlerde katot performansının arttığı görülmektedir.

Performans iyileşmesinin kökenlerini belirlemek amacıyla birlikte sıçratma yöntemi ile üretilen katotlar mikroskopik teknikleri kullanılmak sureti ile ayrıntılı değerlendirmeye tabii tutulmuştur. Şekil 4. 9, odaklanmış iyon demeti mikroskopisi (FIB) yöntemi ile hazırlanmış LSC-113: LSC-214 = 0.50: 0.50 katoduna aittir. Burada 4.9 (a) da ana olarak iki katman görülmektedir; yaklaşık 1 mikron tane boyutuna sahip granüler yapıdaki elektrolit ve bunun üzerinde yaklaşık 700 nm kalınlığında düz olarak gözüken katot tabakası. Şekil 4.9 (b), katot katmanının yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron görüntüsünü (HRTEM) göstermektedir. HRTEM görüntüsünden de anlaşılacağı üzere katot malzemesi düzenli bir yapı göstermemektedir. Bu şekilde sağ üst köşede bölgeye ait kırınım paterni verilmektedir. Burada görülen geniş sürekli tek halka yapının kristalen olmadığına işaret etmektedir. Burada incelenen katod aynı zamanda Bragg-Brentano geometrisinde X-Işınları kırınımı ile de incelenmiştir. Şekil 4.10 da görüldüğü gibi, kırınım, elektrolitden gelen şiddetli piklere ek olarak $26^\circ < 2\theta \leq 34^\circ$ aralığında bir tümsek içermektedir. Bu tümsek, katodun TEM de gözlemelenen kırınım halkası ile de uyumludur. Şekil 4.9 (a) 'daki düz yapı, Şekil 4.9 (b) ve Şekil 4.10'da verilen kırınım desenleri, katodu oluşturan LSC113 ve LSC214 fazlarının ince düzeyde karışarak amorf bir yapı oluşumuna sebebiyet verdiğini doğrulamaktadır.

Yukarıda değinilen yapının amorf oluşu ayrı fazlardan sözetmeyide zorlaşmaktadır. Bu durum fazlar arası arayüzey ve bunun maksimizasyonu tezi içinde geçerlidir.



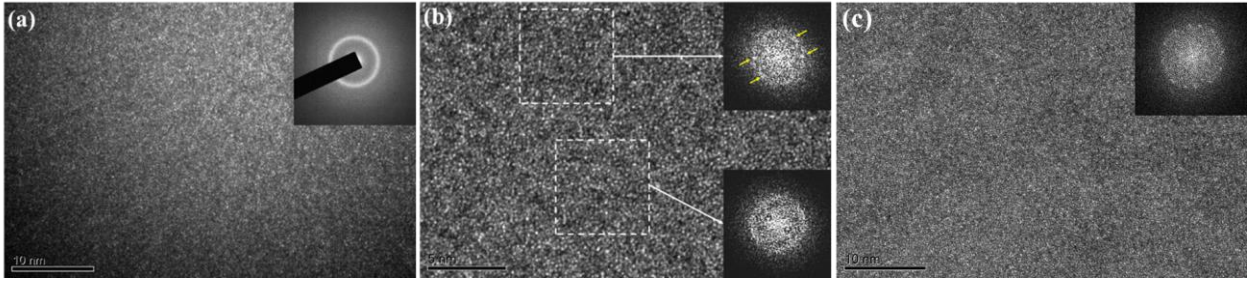
Şekil 4- 9 LSC-113: LSC-214 = 0.50: 0.50 simetrik hücrede mikroyapılar: (a) Odaklanmış iyon demeti mikroskopisi ile hazırlanmış bir numunenin aydınlık alan görüntüsü. Bu yapıda katod, granüler yapıdaki elektrolit tabakasının üzerinde yer almaktadır. En üst tabaka, Pt olup numune hazırlama amacıyla uygulanmıştır. (b) katot katmanının yüksek çözünürlük TEM görüntüsü (HRTEM). Üst köşede yer alan şekil, bu bölgeden alınan kırınım desenini göstermektedir.



Şekil 4- 10 Eşzamanlı çöktürülmüş katotda X-ışını kırınımı. (a) çöktürme sonrası katot. Kırınımda $26 < 2\theta < 34^\circ$ arasında tümsek varlığı dikkat çekmektedir. (b) Aynı katodun 700°C 'de 10 gün süreyle tavlama sonrası tespit edilen kırınım. Tümseğin kaybolduğu ve bunun yerine iyi tanımlanmış piklerin oluştuğu görülmektedir. Kırınımında yer alan aşırı şiddetli pikler GDC alt katmanına aittir.

Sıçratma işleminin 500°C ve altı sıcaklıklarda yapılması durumunda filmlerde yeterli kristalleşmenin olmadığı önceki çalışmalarda da tespit edilmiştir [Januschewsky vd. 2009, ve Cai vd. 2012]. Tek fazlı LSC-113 ince filmleri konu alan çalışmalarda yapılan bu tespite rağmen mevcut çalışmada, kullanılan 400°C'lik altlık ısıtma sıcaklığında eş zamanlı çöktürmede amorf katot elde etmek genede şaşırtıcıdır. Bu nedenle katodun yapısal olarak ele alındığı ayrıntılı bir TEM çalışması yapılmıştır

Şekil 4.11, yapılan bu çalışmanın sonuçlarını göstermektedir. Görüldüğü gibi yüksek çözünürlükte incelenen yapılar yer yer katotta nanokristaller içeren bölgelerin varlığına işaret etmektedir. .



Şekil 4- 11 Sıçratma –çöktürme yöntemi ile oluşturulan LSC-113:LSC-214 = 0.50: 0.50 kompozit katotta yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri: a) Üretildiği haliyle katot. b) Katod içerisinde yüksek büyütmede gözlenen nanokristal varlığına işaret eden bölgeler ve bu bölgelerden elde edilen kırınım paternleri c) 700°C ta 10 gün tavllanmış katotta yüksek çönürlükte tespit edilen görüntü ve kırınım paterni

Yukarıda incelenen yapılar, 400 °C'de tutulmuş GDC elektrolit altlık üzerine çöktürülmüş katotları konu almaktadır. Katot $\leq 400^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda kullanılacaksa bu yapının katotta muhafaza edileceğini düşünmek doğru olur. Daha yüksek sıcaklıklarda kullanılması durumunda, katotta kristalleşmeyi beklemek doğaldır. Sıçratma çöktürme ile elde edilen bu yapıların kararlılığını araştırmak için katot, orta sıcaklık katod için üst sınır olarak alınabilecek 700°C' sıcaklıkta 10 gün süreyle tavlama işlemine tabii tutuldu. Şekil 4.11(c), bu şekilde tavllanmış olan katottan elde edilen yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsünü göstermektedir. Yapı hala düz ve özelliksiz gözükmeyle birlikte yer yer küçük beyazamsı noktaların varlığı dikkat çekmektedir. Tavllanmış katoddan elde edilen kırınım paterninde amorf malzemelerden beklenen sürekli halka burada oluşmamaktadır. Şekil 4.10 bu tarzda tavlanan katoddan elde edilen X-ışınları paternini sıçratma-çöktürme sonrası elde edilen paternle üst üste göstermektedir. Görüldüğü üzere bu numunede çöktürme sonrası var olan tümseğin tavlama sonrasında kaybolduğu, bunun yerine LSC-113 ve LSC-214 ile uyumlu olan piklerin oluştuğu gözlenmektedir. TEM görünütleri tavllanmış katottaki kristal boyutunun, 10 nm'den fazla olmadığını ve tipik olarak 4-6 nm aralığında olduğunu göstermektedir.

Yukarıda yapılan gözlemlere dayanarak, 700°C' e ve yakın sıcaklıklarda sıçratma çöktürme ile oluşturulmuş kompozit katodların son derece küçük kristallere sahip olduğu söylenebilir. Oluşan bu ince yapının birbirine yakın faz oranları içeren kompozit katodlarda gözlemelen üstün performansta şüphesiz önemli bir yere sahiptir. Bu tarz ince bir yapının 10 gün boyunca 700°C'de muhafaza edilebilmesi önemli bir bulgudur ve muhtemelen iki fazlı yapının yüksek stabilitesinin bir sonucudur. Bilindiği gibi, neredeyse eşit volumetrik oranlarda iki fazlı yapı, yapısal kararlılığın hedeflendiği diğer durumlar için de geçerlidir [Avery vd 1965].

Birbirine yakın faz miktarlarında elde edilen üstün katot performansı büyük bir ihtimalle ince ölçekte oluşturulmuş iki fazlı kristal yapıyla ilişkilendirilebilir. Bu tür yapıların, iddia edildiği gibi farklı fazlar arası arayüzeyleri en üst düzeye çıkaracağı ve bu tarzda ORR'yi katalize edeceği söylenebilir. Bununla birlikte bu katotların 400°C ve yakın sıcaklıklarda kullanıldığında yapının amorf olduğu ve buna rağmen üstün performanslarını muhafaza ettiklerini belirtmek gerekir. Bu gözlem amorf yapıların üstün performanslı OS-KOH geliştirmede cazip olabileceğine işaret etmekte, LSC ve benzeri katodlar için amorf yapılı yeni yeni bir tür katod çeşidinin düşünülebileceğini ima etmektedir. Bu yeni sınıf katod malzemeleri belkide bu çalışmanın en önemli bulgusudur.

4.4 Sonuç

Bu çalışma, çoklu(kombinatorial) yaklaşım kullanarak orta sıcaklık yakıt pilleri için LSC esaslı kompozit katot geliştirmeyi konu almaktadır. Çalışmada, LSC-113: LSC-214 = 0,90; 0,10 - 0,10 0,90 aralığındaki katodlar üretilmiş ve üretilen katodlar simetrik hücreler üzerinde 700°C - 400°C sıcaklık aralığında empedans ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Mevcut çalışmadan elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir;

I.) Çoklu yaklaşımla tek bir deneyde farklı kompozisyona sahip toplam altı katot başarı ile üretilmiş ve üretilen tüm kompozit katodların uygun ORR aktivitesi sergilediği gözlenmiştir. Empedans ölçümleri ve alana özgül direnç değerleri, en iyi 0.40 <LSC214 <0.60 aralığına elde edilmiştir.

II.) Çoklu yaklaşımın 0.35 <LSC214 <0.65 aralığına yeniden odaklanmasıyla,yapılan empedans ölçümleri en uygun aralığın LSC-113: LSC-214 = 0.45: 0.55 olduğunu göstermiştir. Partik uygulamalar için çoğu kez hedeflenen ASR = 0.15 ohm.cm² lik değer esas alındığında, belirtilen aralıktaki katotların çalışma sıcaklığının 575°C düzeyinde olabileceğini göstermektedir.

III.) Çalışma, sıçratma-çöktürme yöntemi ile üretilen kompozit katodların bu çalışma koşullarında amorf olduğunu, bu yapıların, 700°C ve yakın sıcaklıklarda kullanılmaları durumunda, nanokristal yapıya dönüşebileceğini göstermiştir. Yüksek sıcaklığa rağmen ince yapının muhafaza edilmesi diğerbirifade ile yapısal karalılık birbirine yakın miktarlarda iki fazlı yapının doğal bir sonucu olarak değerlendirilmiştir.

IV.) Üretilen katodların üretildiği koşullarda amorf olduğu ve 400°C civarındaki sıcaklıklarda kullanılmaları halinde bu yapının muhafaza edilebileceği tespit edilmiştir. Bu koşullarda üstün katıd performansı elde ediliyor olması LSC tabanlı amorf katodlar olarak isimlendirilebilecek yeni bir gurup katot malzemesinin varlığına işaret etmektedir.

Kaynakça

- Adler S. B. 'Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes', *Chemical Reviews*, 4791–4843, (2004).
- Adler S. B. 'Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes', *Solid State Ionics*, 135, 603–612 (2000).
- Avery D. H., Backofen W. A. 'A Structural Basis for Superplasticity', *ASM Transactions Quarterly*, 551, (1965).
- Baumann F. S., Fleig J., Habermeier H. U., & Maier J. 'Impedance spectroscopic study on well-defined (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-x} model electrodes', *Solid State Ionics*, 177(11–12), 1071–1081 (2006).
- Brett, D. J. L., Atkinson, A., Brandon, P., Skinner, S. J., Atkinson, A., & Brett, D. J. L. 'Intermediate temperature solid oxide fuel cells', *Chemical Society Reviews* 1568–1578, (2008).
- Cai Z., Kubicek M., Fleig J., Yildiz B. 'Chemical Heterogeneities on La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} Thin Films Correlations to Cathode Surface Activity and Stability' *Chem. Mater.* 2012, 24, 1116–1127
- Feng Z., Crumlin E. J., Hong W. T., Lee D., Mutoro E., Biegalski M. D., Shao-horn Y. 'In Situ Studies of the Temperature-Dependent Surface Structure and Chemistry of Single-Crystalline (001)-Oriented La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-δ} Perovskite Thin Films', *The Journal of Physical Chemistry Letters* (1) (2013).
- Gong, W., Gopalan, S., & Pal, U. B. 'Performance of intermediate temperature (600 – 800 °C) solid oxide fuel cell based on Sr and Mg doped lanthanum-gallate electrolyte', *Journal of Power Sources* 160, 305–315 (2006).
- Imanishi, N., Matsumura, T., Sumiya, Y., Yoshimura, K., Hirano, A., Takeda, Y. Kanno, R. 'Impedance spectroscopy of perovskite air electrodes for SOFC prepared by laser ablation method' *Solid State Ionics*, 174 (1–4), 245–252, (2004).
- Januschewsky J., Ahrens M., Opitz A., Kubel F., & Fleig J. 'Optimized La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-d} thin-film electrodes with extremely fast oxygen-reduction kinetics', *Advanced Functional Materials*, 3151–3156 (2009).

- Leonard D. N., Kumar A., Jesse S., Biegalski M. D., Christen H. M., Mutoro E., Borisevich A. Y., 'Nanoscale Probing of Voltage Activated Oxygen Reduction / Evolution Reactions in Nanopatterned $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CoO}_{3-\delta}$ Cathodes', *Advanced Energy Materials*, 788–797 (2013).
- Ma W., Kim J. J., Tsvetkov N., Daio T., Kuru Y., Cai Z., Yildiz B. 'Vertically aligned nanocomposite $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3/(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{CoO}_4$ cathodes – electronic structure, surface chemistry and oxygen reduction kinetics', *J. Mater. Chem. A*, 3(1), 207–219, (2015).
- Mutoro E., Crumlin E. J., Biegalski M. D., Christen H. M., & Shao-Horn Y. 'Enhanced oxygen reduction activity on surface-decorated perovskite thin films for solid oxide fuel cells', *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3689, (2011).
- Niedrig, C., Wagner, S. F., Menesklou, W., Baumann, S., & Ivers-Tiffée, E. 'Oxygen equilibration kinetics of mixed-conducting perovskites BSCF, LSCF, and PSCF at 900 °C determined by electrical conductivity relaxation', *Solid State Ionics*, 283, 30–37 (2015).
- Piskin F., & Öztürk T., 'Combinatorial screening of Pd-Ag-Ni membranes for hydrogen separation', *Journal of Membrane Science* 631–636 (2017).
- Sari D., Torunoglu Z. C., Kalay Y. E., & Ozturk T., 'Preparation of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ sputtering targets using a deformable compaction die', *Ceramics International*, (April), 0–1, (2017).
- Sase M., Hermes F., Yashiro K., Sato K., Mizusaki J., & Kawada T. 'Enhancement of Oxygen Surface Exchange at the Hetero-interface of $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3 / (\text{La}, \text{Sr})_2\text{CoO}_4$ with PLD-Layered Films', *Journal of the Electrochemical Society* (2008).
- Souza R., & Kilner J. A. 'Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites: Part II. Oxygen surface exchange, *Solid State Ionics*, 153–161 (1999).
- Tarancón A., Burriel M., Santiso J., Skinner S. J., & Kilner J. A. 'Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells' *Journal of Materials Chemistry*, 3799–3813 (2010).
- Torunoglu Z. C. 'Utilization of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_{3-\delta}/(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{CoO}_{4\pm\delta}$ Heterostructures as Cathode for IT-SOFCs' (MS Thesis), June 2017.

5. LSC113-LSC214 KOMPOZİT KATODLARIN ISIL KARARLILIĞININ İNCELENMESİ

Özet

LSC esaslı katod malzemeler hem iyonik hemde elektronik iletkenliğe sahip omaları nedeni ile orta sıcaklık katı oksit yakıt pilleri için özellikle uygundur. Bu katodların kullanımında temel sorun malzeme kararlılığı olup, kullanım sırasında stronsiyum yüzeye segregasyon olmaktadır ve oluşan stronsiyum oksit tabakası performansta belirgin bir düşmeye sebep olmaktadır. Bu çalışma LSC113/LSC214 kompozit katodları konu almakta ve bu katodların kararlılığını değerlendirmektedir. Çalışma kompozit katodların kararlı olduğunu ve zamanla oluşan performans kaybının literatür değerlerine göre çok düşük kaldığını göstermektedir. Bu kararlılık katodta mevcut kompozit yapısına bağlanmış ve birbirine yakın miktarlardaki fazların yapısal olarak kararlı olmalarına bağlanmıştır.

5.1 Giriş

İyonik ve elektronik iletkenliğe sahip perovskit tipi (MIEC) oksitler, öncelikle oksijen indirgenmesi ve sahip oldukları yüksek oksit iyonu iletkenliği nedeni ile orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde (OS-KOH)'ler yoğun ilgi görmüşlerdir. $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (LSC-113), bir katot malzemesi olarak kullanılabilir en umut verici malzeme olma özelliğine sahiptir. Ayrıca, LSC-113 katotlarının LSC-214 ile birleştirilmesiyle elde edilen kompozitlerde yüzey değişim kinetiklerinin 3-4 mertebe arttığı da bilinen bir husustur. Bu tarzda oluşturulan kompozitlerin orta sıcaklıklarda hem oksijen taşınımı hem de yüzey değişim kinetiğini iyileştirmesi özellikle dikkat çekicidir. Sahip oldukları fazlar arası yoğun arayüzeyleri ile LSC-113/LSC-214 kompozit katotlar çok yüksek ORR aktivitesine sahip olmakla birlikte, genellikle düşük kimyasal kararlılığa sahiptir. $400^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, stronsiyum iyonları, genellikle katodun yüzeyinde bulunan oksijen boşluklarına doğru yayılmaya başlar. Sonuç olarak, Sr, yüzeye segregasyon eder ve yüzeyde yalıtkan bir SrO tabakası oluşturularak ilave bir direnç oluşmasına neden olur. Bu durumun en önemli etkisi, katod performansında oluşan ani performans düşüklüğüdür (Orikasa vd. 2014).

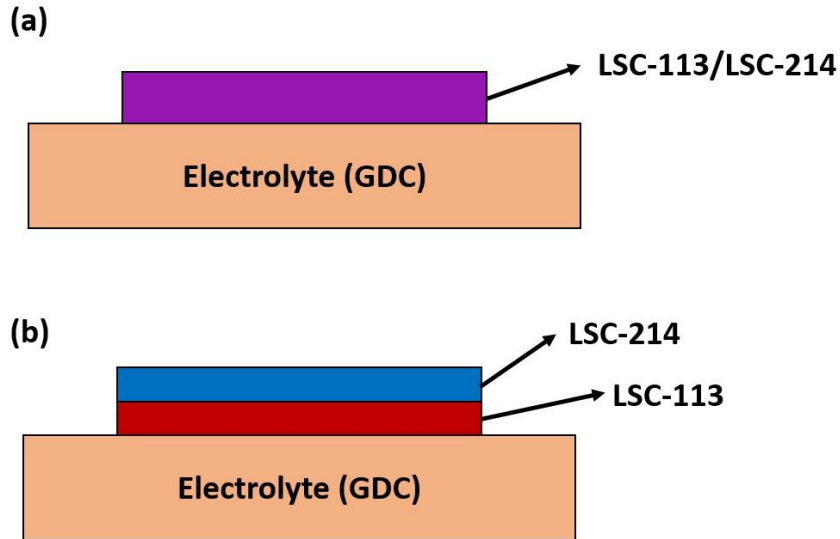
Stronsiyum ayrışmasının engellemek amacıyla başvurulan ana yöntem yüzey modifikasyonudur [(Kubicek ve diğerleri(2011), (Tsvetkov & Yıldız, 2015)]. Bu bağlamda en yaygın teknik LSC katot üzerine ince bir tabaka olarak LSM uygulamaktır. Bu uygulama ile umut verici sonuçlar elde edilmesine rağmen, katotlar gene de uzun süreli kullanım için yeterince dayanıklı değildir. Tsvetkov vd (2015) nispeten daha yeni çalışmalarında yüzeye

metal klorür solüsyonları uygulamışlar ve bu tarzda yüzeye yerleştirilen ilave katyonların stronsiyum ayrımını engelleyebileceğini göstermişlerdir. Bu uygulama ayrışma üzerinde pozitif etki oluştururken yüzeyde var olan oksijen boşluklarını azaltmakta ve ORR kintetiğinde bozulmalara neden olmaktadır.

Bu çalışma, sıçratma-çöktürme yöntemi ile iki fazlı yapıya sahip olarak üretilen LSC kompozit katodlarda stronsiyum segragasyonunu konu almaktadır. Bu amaçla ayrışma önce özel olarak üretilmiş iki katmanlı yapıda incelenmekte , takiben karalılık kompozit katodlar değerlendirilmektedir.

5.2 Deneysel

LSC-113 / LSC-214 kompozit katotların üretimi ve empedans ölçümlerinde kullanılan yöntem sırasıyla Bölüm 3 ve 4 te verildiğinden burda bu hususlara ayrıca değinilmeyecektir. Bu bölümün konusunu oluşturan stabilite deneyleri uzun süreli olup 10 günlük bir periyodu kapsamaktadır. Eşsıcaklıklı olarak gerçekleştirilen bu deneylerde katod davranışı simetrik hücre üzerinde 2 saatde bir alınan empedans ölçümleri ile izlenmiştir.



Şekil 5- 1 Karalılık çalışmalarında kullanılan numune geometrileri a) eşzamalı çöktürme ile elde edilen kompozit katod, b) ardışık çöktürme ile elde edilen çift katmanlı yapı .

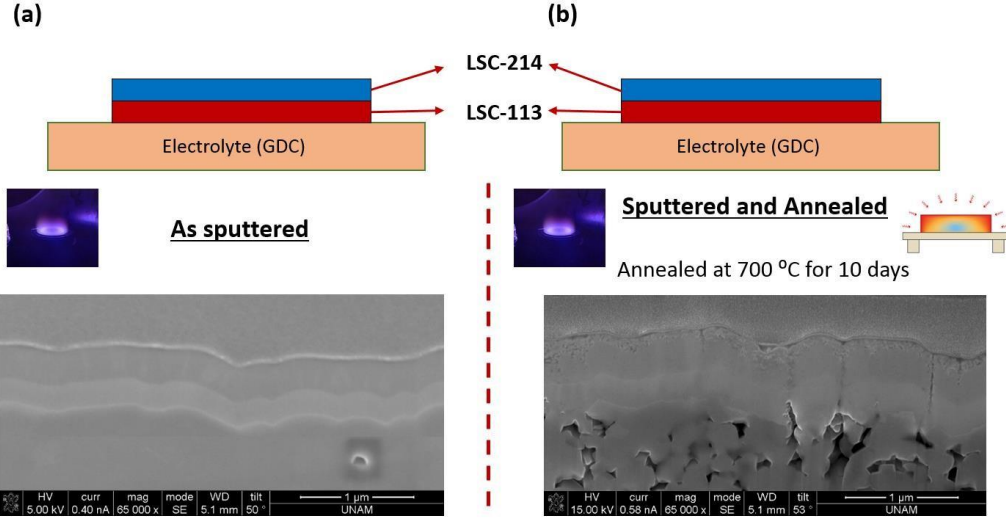
Yüzey Sr ayrışmasının yapısal karakterizasyonu için hazırlanan iki grup örnek Şekil 5.1. te verilmektedir. Bunlardan biri, ardışık sıçratma- çöktürme ile LSC113 ve LSC 214 çift katmanlı yapı, diğerleri ise eşzamanlı çöktürme ile oluşturulmuş farklı hacim oranlarına sahip LSC-113 / LSC-214 kompozit katodlarıdır.

Her iki katod geometrisinde yapısal karakterizasyon çalışmaları XRD, SEM ve TEM teknikleri kullanılmak sureti ile gerçekleştirildi. XRD analizleri D8 Advance Bruker X-ışını difraktometresi kullanılmak suretiile (Cu-K α), 0.02°/dak'lık bir tarama hızı ile Bragg-Brentano geometrisinde gerçekleştirildi. SEM gözlemleri için FEI Nova NanoSEM 430 model alan emisyon taramalı elektron mikroskopu kullanıldı. TEM incelemeleri JEOL JEM 2100F (200kV-FEG) mikroskobunda gerçekleştirildi. Hem ardışık olarak hemde eşzamanlı olarak çöktürülen filmler kırılğan olduğundan TEM gözlemleri için numuneler odaklanmış iyon demeti (FIB) kullanılarak hazırlandı. Segregasyon davranışını gözlemek için parlak alan görüntüleri (BF), yüksek çözünürlüklü transmisyon mikroskopu (HRTEM) görüntüleri, seçilen alan kırınımı (SAED) ve elemental analiz desteğinde değerlendirilmiştir. Yerel kimyasal analizler TEM-STEM modunda EDS kullanılmak sureti ile seçilen hatlar boyunca gerçekleştirildi. Bu uygulamada küresel sapma katsayısı C_s , ışın yakınsama açısı α , sırasıyla 0.5mm ve 14.2 mrad'dı.

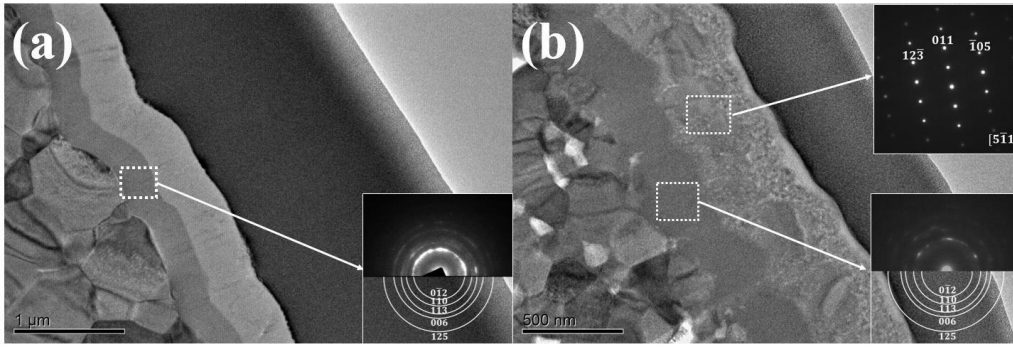
5.3 Bulgular ve İrdeleme

Sr ayrışmasının düşük sıcaklıklarda -örneğin, 700°C de - ne ölçüde gerçekleştiğini incelemek için numune özel bir konfigürasyonda hazırlandı. Bu konfigürasyonda, önce LSC-113 ince filmi, yaklaşık 350 nm'lik bir kalınlığa kadar GDC substrat üzerine çöktürüldü. Ardından, bu tabakanın üstünde, LSC-214, aynı kalınlıkta çöktürülerek toplam 700 nm kalınlığa sahip iki katmanlı bir katot elde edildi. Hacim oranları açısından, bu konfigürasyon, LSC-113: LSC-214 = 0.50: 0.50 denk gelmektedir. Bu numunelerden biri, çöktürülmüş konumda tutulurken ikinci bir numune, Sr segregasyonunu teşvik etmek için 700°C'de 10 gün süreyle bir tavlama işlemine tabii tutuldu, Şekil 5.2. Bu sıcaklık, 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda LSC tabanlı katotların yüzey Sr segregasyonuna açık hale geldiği gözlemi temel alınarak seçilmiştir (Tsvetkov ve Yıldız, 2016). Bu nedenle, 700°C'deki 10 günlük tavlama işlemi, katot katmanlarındaki yapısal değişiklikleri gözlemek için yeterince elverişlidir.

İki katmanlı ince filmin çöktürme sonrası SEM görüntüsü Şekil 5.2'de verilmektedir. Görüldüğü gibi, tabakalar bu yapıda çok net bir ayırım göstermektedir. Tavlama sonrasında tabakalar arasındaki sınır oluşan yapısal değişiklikler nedeni ile bozulmuştur. Bu değişiklikleri detaylı bir şekilde izlemek için, tavllanmış katot katman geçişini de kapsayacak tarzda FIB ile hazırlanmış ve ayrıntılı olarak TEM ile incelenmiştir.

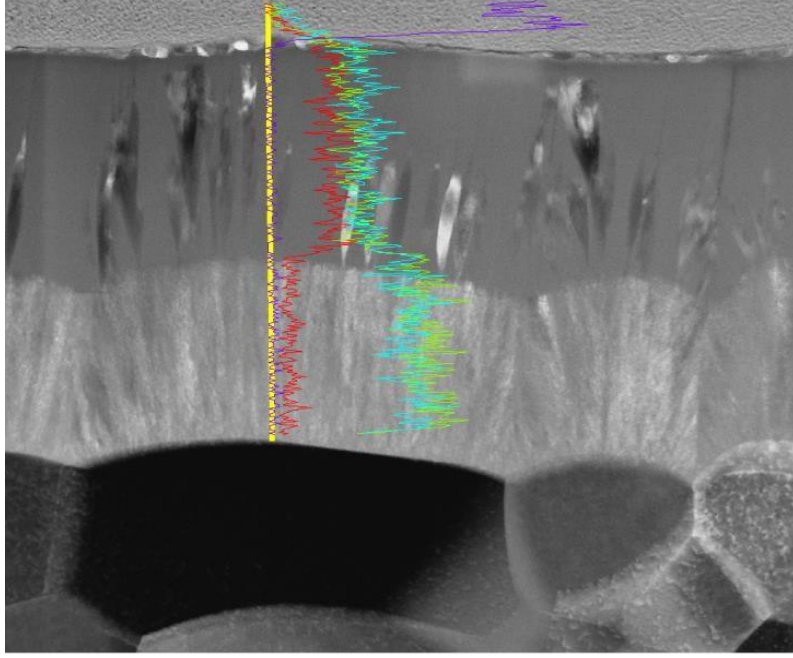


Şekil 5- 2 İki katmanlı örneklerde FIB-SEM görüntüleri (a) Sıçratma –çöktürme sonrası, (b) Sıçratma –çöktürmeyi ve tavlamayı takiben.

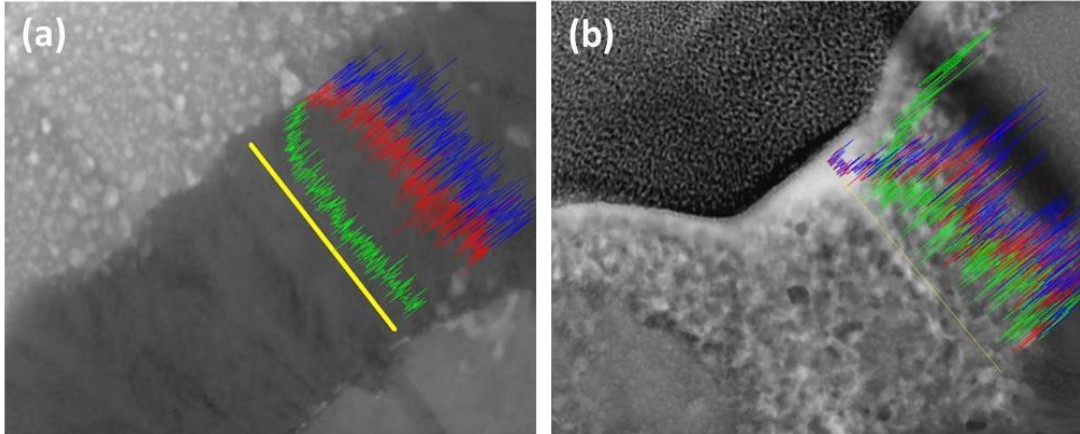


Şekil 5- 3 İki katmanlı filmde parlak alan ve kare alanlardan alınan kırınım görüntüleri (a) Sıçratma –çöktürme sonrası, (b) Sıçratma–çöktürmeyi takiben tavllanmış yapı

Şekil 5.3 bu çalışma ile elde edilen parlak alan görüntüleri ve kırınım desenlerini göstermektedir. Şekil 5.3(a)'da görüldüğü gibi, ince filmde toplam dört katman vardır. En üstde FIB ile numune almak için oluşturulan Pt tabakasını sayılmaz ise, bu katmanlar sırasıyla LSC-214, LSC-113 ve en altta yer alan çok taneli GDC tabakalarıdır. Şekil 5.3(b), aynı katodu bu sefer tavlama sonrası göstermektedir. Bazı morfolojik değişikliklere rağmen ,aynı katmanları burada da görmek mümkündür. Burada dikkat çekici bir husus iki katmanlı katodun dış yüzeyinde, yani havaya maruz kalan LSC-214 yüzeyinde ilave bir tabakanın mevcudiyetidir. Katmandan alınan kırınım deseni, şekilde ayrıca gösterilmektedir. Maalesef yüzeyde oluşan ilave tabaka kırınım elde etmek için yeteri kadar kalın değildir. Diğer tabakalar ise gerek ilk oluşturulduğu halleri ile gerekse tavllanmış konumda kristal yapıyı net bir şekilde yansıtan çok halkalı bir yapı sergilemektedir. Yüzeyde oluşan ilave tabakadan kırınım alınamaması nedeni ile bu bölge TEM-STEM modunda ayrıntılı EDS değerlendirmesine alınmıştır.



Şekil 5- 4 İki tabakalı katodda sıçratma –çöktürme sonrası STEM görüntüsü. Bu bölgede dikey hat boyunca(sarı çizgi) EDS analiziyle tespit edilen Sr(kırmızı), La(yeşil) ve Co(mavi) içerikleri konuma bağlı olarak gösterilmiştir.



Şekil 5- 5 Sıçratma ve çöktürme ile oluşturulan iki tabakalı katodda 700 oC 10 gün süre ile tavlanan iki tabakalı katodta a) LSC-113 tabakası ve (b) LSC-214 tabakası nda STEM görüntüsü. Bu bölgede hat boyunca(sarı çizgi) EDS analizi ile tespit edilen Sr(yeşil), La(kırmızı) ve Co(mavi) içerikleri konuma bağlı olarak gösterilmiştir.

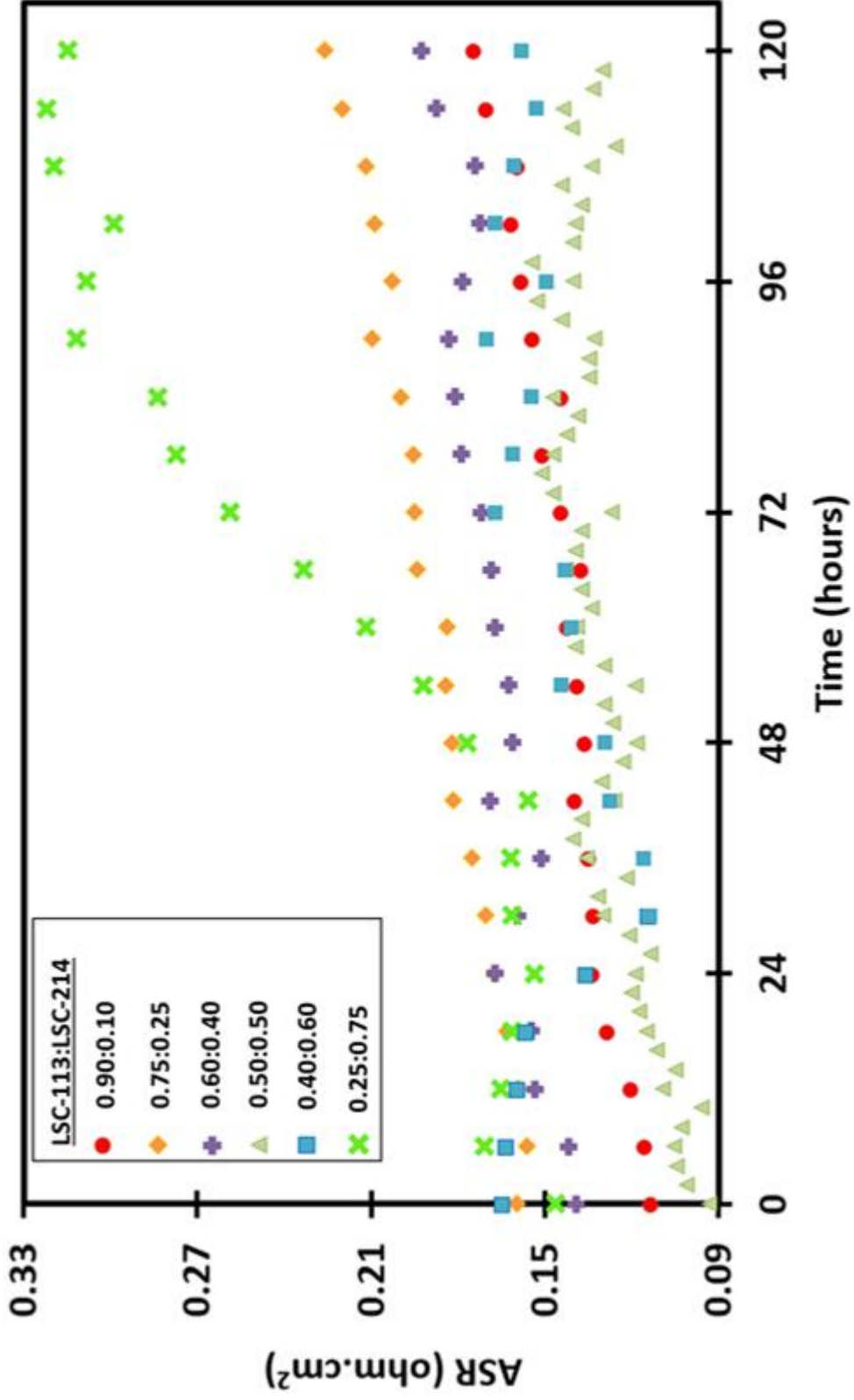
EDS analizi ile seçilen hat boyunca tespit edilen elemental analiz sonuçları şekil 5.4 de STEM görüntüleri üzerinde verilmektedir. Analize konu elementler Sr, La ve Co tır. Şekilde görüldüğü gibi, LSC-113 ve LSC-214'teki bileşim dağılımları, arayüzde bir geçiş ile birlikte homojendir. Tavllanmış durumda benzer sonuçlar iki kısımda verilmektedir. Bunlardan biri GDC arayüzünden başlayarak LSC-113 katmanını kapsamakta, diğeri ise LSC-113 / LSC-214 arasındaki ara yüzeyden başlayarak dış yüzeye kadar devam eden LSC-214 katmanını

kapsamaktadır . Birinci katmandaki profillerin arayüzde geçiş sonrasında oldukça düzgün olduğu görülmektedir. Aynı şey, en dıştaki bölge hariç LSC-214 tabakası için de geçerlidir. Nispeten düşük ve LSC-214 tabakası boyunca benzer düzeyde seyreden Sr içeriği yüzeye yakın keskin bir yükseliş göstermektedir. Dolayısıyla, TEM ile gözlemlenen yüzeyde oluşturulan yeni tabakanın Sr içeriği açısından çok zengin olduğu anlaşılmaktadır. Bu bölgede La and Co düzeylerinin çok düşük olması yeni katmanın neredeyse saf stronsiyum oksid olduğuna işaret etmektedir. Sonuç olarak, iki katmanlı katodun uzun süreli tavlama işlemi sonunda havaya maruz kalan yüzeyinde şiddetli bir Sr ayrışması olduğu teyid edilmiştir.

Sr ayrışmasının, zamanla kademeli olarak katot performansını düşürdüğü LSC-113 katotunda iyi bilinen bir gerçektir. Bu genellikle yüzeydeki oksijen boşluklarının kapanmasına ve bağlantılı olarak oksijen yüzey değişim katsayısında ve ORR kinetiğinde düşmeyle izah edilmektedir. Yukarıdaki gözlemlere dayanarak, aynı durumun analiz edilen çift tabakalı katod içinde geçerli olduğunu söylemek mümkündür. Burada dikkat çekici olan husus LSC-113'ün üstündeki LSC-214 tabakası olmasına rağmen Sr ayrışmasının gene de gerçekleşmiş olmasıdır.

Yüzey Sr ayrışmasının LSC-113/LSC214 katotlarının kullanım ömrüne etkisini araştırmak için eşzamanlı olarak çöktürülmüş kompozitleri konu alan bir kararlılık çalışması yürütülmüştür. Bu amaçla LSC214 hacim oranının 0.10 ila 0.90 arasında değiştiği toplam 6 katod çöktürülmüş ve bu katotlardan simetrik hücreler üretilmiştir. Kararlılık, seçilen sıcaklıklarda kompozit katotların tavlama ve bu işlem sırasında 2 saatde bir empedans yanıtının takibi ile izlendi.

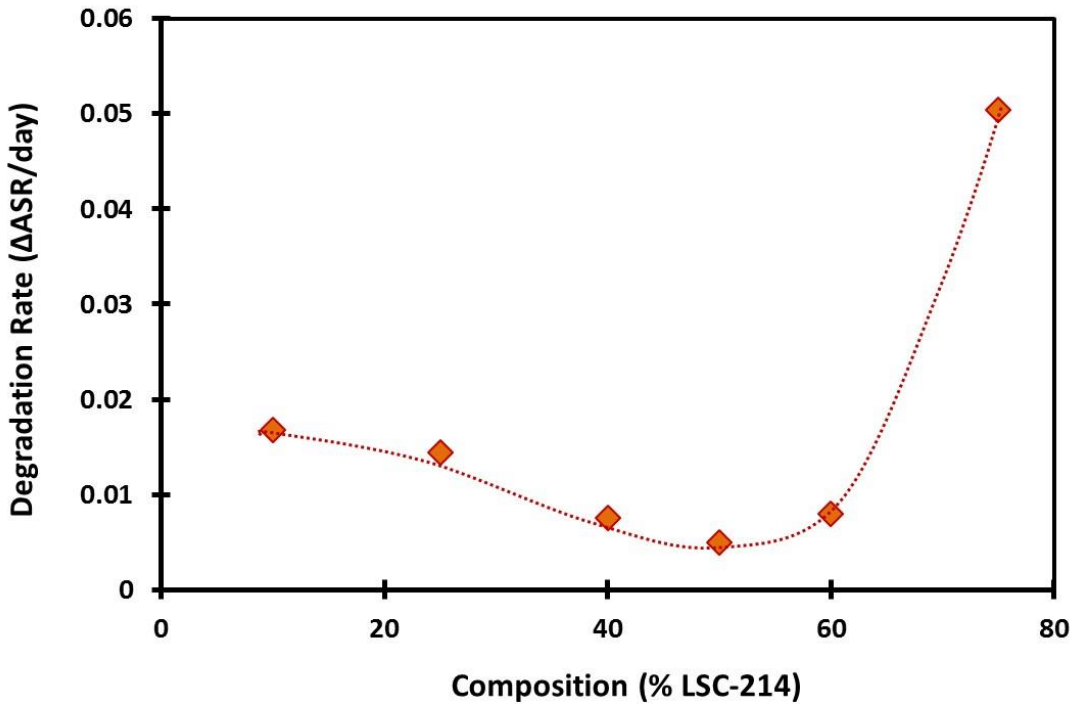
Bu yanıtlar temelinde tespit edilen ASR değerleri ve bunların zaman karşı değişimi Şekil 5.6'da gösterilmektedir. Deney için sıcaklık $ASR = \sim 0.15 \text{ ohm.cm}^2$ değeri baz alınarak seçildi. Bu nedenle seçilen sıcaklık, katottan katoda farklılık göstermekle beraber tüm katotların başlangıç ASR'si aynı olup bu değer $\sim 0.15 \text{ ohm.cm}^2$ 'tir. Şekil 5.6'da görüldüğü üzere, test edilen kompozit katotlarda ASR değerlerinde küçük değişimler oluşmakta, bu durum oldukça kararlı bir katod yapısına işaret emektedir. Yalnızca tek bir kompozsyon LSC-113: LSC-214 = 0.25: 0.75' bu tespitin dışındadır. Bu kompozitde başlangıçta $0.15 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ 'lik değer tavlama işlemi ile belirgin bir artış göstermekte ve $0.3 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ 'lik bir değere erişmektedir. Bu değer diğer mevcut katotlarla karşılaştırıldığında yüksek gözükse de, literatürde verilen LSC katot değerlerinde gözlemlenen değişime kıyasla çok küçük bir değerdir.



Şekil 5. 6 kompozit katodlarda ASR değerlerinin tavlama süresi ile değişimi

Örneğin, Kubicek vd (2011) tarafından yapılan çalışmada, LSC-113 katodunda başlangıçta $ASR = 0.8 \Omega.cm^{21}$ iken $650^{\circ}C$ 'de 72 saatlik süre sonunda bu değer $75 \Omega.cm^{21}$ olmuştur. Benzer şekilde, Cai vd. (2012) $0.7 \Omega.cm^2$ lik değerini aynı koşullarda ($650^{\circ}C$ 'de 72 saat) $20 \Omega.cm^{21}$ 'ye yükseldiğini rapor etmişlerdir.

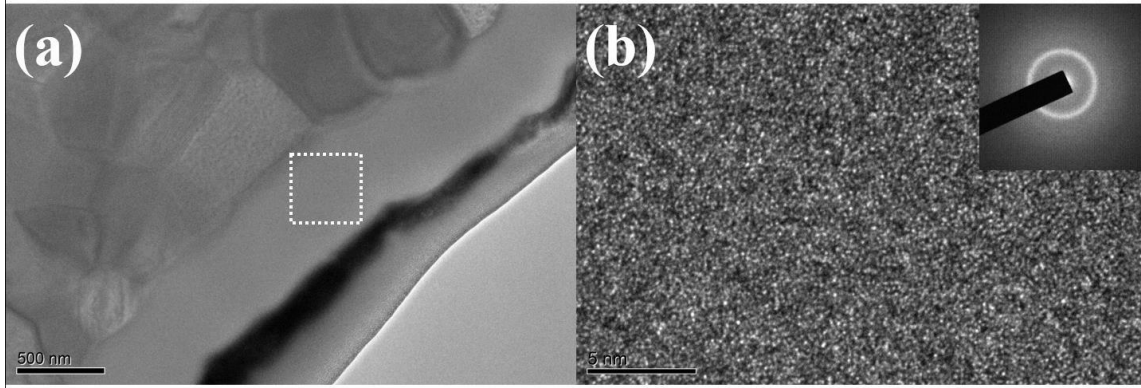
Şekil 5.6 küçüğe olsa ASR değerlerinde bir artış olduğunu teyid etmektedir. Değerler bazı kompozitlerde artışı hızının sabit olduğuna işaret etmektedir. $0.25: 0.75 <LSC-113: LSC214 <0.40: 0.60$ aralığındaki kompozitlerde, ASR değeri başlangıçta azalmakta ve daha sonra sabit bir hızda artış göstermektedir. Bu değişimler büyük bir ihtimalle katodun kristalize olması ile ilgili olup, yapını henüz karalı hale gelmediği koşullardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 5- 7 Bozunma Hızının katod kompozisyonu ile değişimi

Stabilizasyon sonrası bozunma hızları Şekil 5.7'de kompozisyonun bir fonksiyonu olarak verilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, katotların bozunma hızı, LSC-214 içeriği arttıkça azalmakta ve $0.40 <LSC214 <0.60$ 'da aralığında en düşük değerine erişmektedir. LSC-214 = $0,60$ 'ın ötesinde, hızda oldukça keskin sayılabilecek bir artış oluşmaktadır. LSC-214 = 0.90 daki (Şekil 5-7'de verilmemiştir) kompozitin bozunma hızı, bu çalışmadaki en iyi kompozitden (LSC-214 = 0.50) 20 kat daha hızlıdır. Katotların tavlama sıcaklıklarının her kompozitde farklı olduğunun tekrar belirtilmesi önemlidir. Dolayısıyla, $0.15 \Omega.cm^2$ lik değerini elde edildiği sıcaklık ne kadar düşük ise şüphesiz o kompozit kararlılık açısından daha avantajlı

olacaktır. Bu nedenle, en düşük sıcaklıklara sahip kompozitlerde (yani, $ASR = 0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$) asgari bozunma hızının elde edilmesi şaşırtıcı değildir. En düşük katot sıcaklıkları orta kompozisyonlarda elde edilmiştir. Bunlar aynı zamanda uzun süreli kullanım açısından en kararlı kompozisyonlardır.

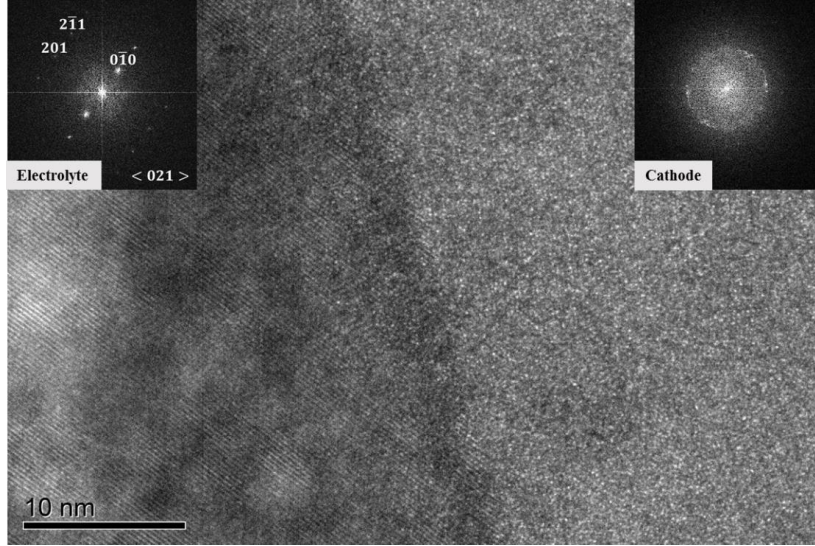


Şekil 5- 8 Sıçratma –çöktürme sonrası LSC113-LSC214:0.50:0.50 kompozit katodda a) parlak alan ve b) yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri

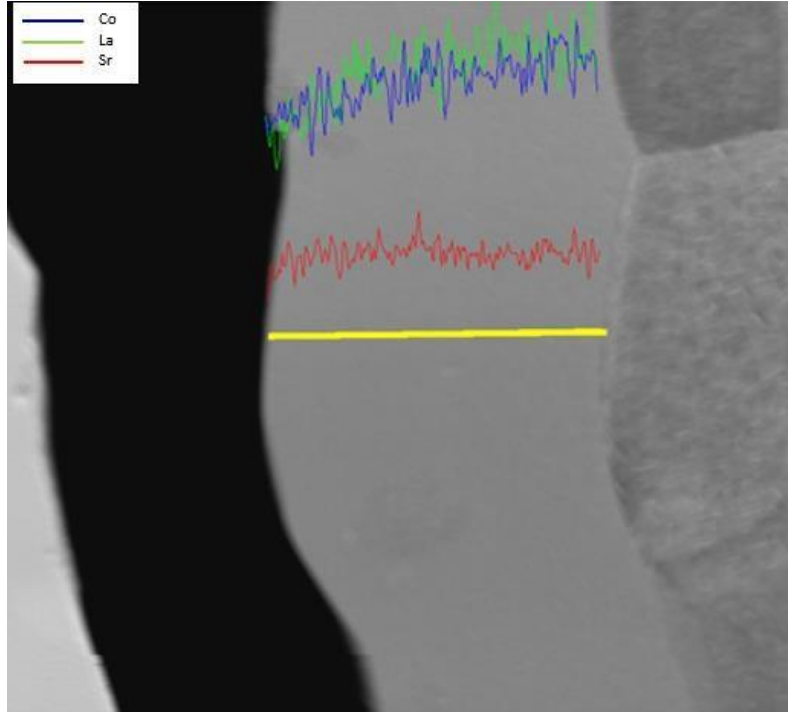
Şakil 5.7 bozunma hızının en yavaş olduğu kompozisyonu LSC-113:LSC-214 = 0.50:0.50 olarak vermektedir. Şekil 5.8, bu kompozitde sıçratma çöktürme sonrası tespit edilen parlak alan ve yüksek çözünürlükte görüntüsünü göstermektedir. Görüldüğü gibi yapı bir hayli incedir. Şekilde verilen kırınım deseninden anlaşılacağı üzere yapı geniş tek bir halka vermekte, bu durum yapının amorf olduğuna işaret etmektedir.

Şekil 5.9, aynı yapıyı 700°C'de 10 gün tavlama sonrasında göstermektedir. Sıçratma-çöktürme sonrası kırınım deseninde gözlemlenen tek yaygın halkanın, değiştiği yer yer kristalizasyon belirtileri olarak ilave lekelerin oluştuğu görülmektedir. Oluşan pattern gereği nanokristalen olarak isimlendirilebilecek bu yapı çok ince ve oldukça homojendir. Yapı TEM-STEM modunda EDS yöntemi ile çizgisel analize tabii tutulmuştur. Şekil 5.10 La, Sr ve Co'ya göre element konsantrasyonunun değişimini göstermektedir.

Ölçümlerden görüldüğü gibi, Sr elementi, kompozit katodun kalınlığı boyunca eşit bir dağılım göstermektedir. Bu durum, iki katmanlı numunenin aksine bu katodta, Sr'nun yüzeye segregasyonunun oluşmadığını göstermektedir.



Şekil 5- 9 sıçratma-çöktürme ile oluşturulan LSC113:LSC214=0.50:0.50 katodunda 700 ° C'de 10 gün tavlama sonrası elde edilen yapı. Görünütü elektrolit –katod geçiş bölgesini göstermekte



Şekil 5- 10 sıçratma –çöktürme ve takiben 575 oC de 10 gün süre ile test edilmiş katodta görünüm ve EDS ile tespit edilen çizgisel analiz sonuçları

5.4 Sonuç

Önceki bölümlerde verilen çalışmalar mevcut sistemde en düşük çalışma sıcaklığının 575°C olduğunu göstermiştir. LSC esaslı sistemlerde Sr ayrışması, 400°C'nin üstündeki

sıcaklıklarda gerçekleştiğinden bu çalışmada geliştirilen kompozit katodların kararlılık açısından değerlendirilmesi bir gereklilik olmuştur. Yapılan çalışma ile elde edilen sonuçları aşağıda verilmektedir.

i.) TEM analizlerine göre, sıçratma-çöktürme ile eşzamanlı olarak oluşturulan kompozit katodlar çok ince bir yapıya sahip olmaktadır. Başlangıçta amorf yapıdaki bu yapı uzun süreli kullanımda kristalleşme eğilimi göstermekte ve nano-kristal yapıya dönüşmektedir

ii.) Özellikle Sr segregasyonunu araştırmak için özel olarak üretilen iki katmanlı katot, 700°C'de stronsiyum oksitden oluşan bir yüzey filmi oluşturduğu tespit edilmiş, bu filmin LSC113 tabakasının LSC 214'le kapatıldığı durumda bile oluşturduğu yapılan çalışma ile ilk kez ortaya konmuştur..

iii.) Bu çalışmada eşzamanlı sıçratma-çöktürme ile oluşturulan kompozit katodlarda Sr segregasyonu gözlenmemiş bu durum verilen koşullarda üretilen katodun Sr segregasyonuna dirençli olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Gereğinden de üretilen kompozit katodların $ASR = 0.15 \Omega.cm^2$ olduğu sıcaklıklarda test edilmesi ile LSC-113/LSC-214 kompozit katodlar olağanüstü kararlılık göstermiştir. Bu çalışmada tespit edilen en düşük çalışma sıcaklığına (575 ° C) sahip kompozitte elde edilen bozunma hızı, 10.000 saatlik çalışma sonrasında yaklaşık 3 $\Omega.cm^2$ 'lik bir ASR artışı olacağına işaret etmektedir.

Kaynakça

Kubicek, M., Limbeck, A., Fro, T., & Hutter, H. (2011). Relationship between Cation Segregation and the Thin Film Electrodes, *158(6)*, 727–734.
<https://doi.org/10.1149/1.3581114>

Kubicek, M., Limbeck, A., Frömling, T., Hutter, H., & Fleig, J. (2011). Relationship between Cation Segregation and the Electrochemical Oxygen Reduction

Tsvetkov, N., & Yildiz, B. (2015). Improved electrochemical stability at the surface chemical modification. *Faraday Discussions*, *182*, 257–269. <https://doi.org/10.1039/C5FD00023H>

6. ARAYÜZEY KONTROLLÜ KOH KATODUNUN TERMAL PLAZMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ

Özet

Bu çalışma LSC esaslı kompozit katodların termal plazma ile üretilmesini konu almaktadır. Bu amaçla LSC'yi oluşturan bileşenler nitrat olarak sulu çözeltileri kullanılarak harmanlanmış ve R.F. termal plazma reaktörüne beslenmiştir. Bu uygulama ile elde edilen tozlar takiben ekran baskı yöntemi ile GDC elektrolite uygulanmış ve elde edilen simetrik hücre empedans yanıtları temelinde değerlendirilmiştir.

6.1 Giriş

Katı oksit yakıt pillerinin katod malzemelerinin üretiminde çoğu kez ıslak prosesler kullanılmaktadır. Bu proseslerde, üretimi hedeflenen fazların nitratlı bileşikleri belirlenen yüzdelerde karıştırılarak istenilen jel elde edilmektedir. Hazırlanan jel, belirli sıcaklıkta kurutulduktan sonra, yüksek sıcaklıklarda belirli sürelerde kalsine edilmektedir. Bu yöntem, yüksek sıcaklık işlemlerini gerektirmekte ve çoğu kez uzun sürmektedir (Lima et al., 2007). Bu ve benzer malzemelerin üretiminde alternatif bir yöntem katod aktif malzemesinin termal plazma ile üretilmesidir [Bouchard vd., 2006, Müller vd., 2002] . Bu yaklaşımda La, Sr ve Co nitratlarının sulu çözeltileri hedeflenen yüzdelerde karıştırıldıktan sonra elde edilen solüsyon peristaltik pompa ile termal plazma reaktörüne uygun bir debi değerinde beslenmektedir. Gönderilen çözelti uygun basınç ve debide gönderilen uygun bir gazla (çoğu kez argon) atomize edilmekte ve bu tarzda plazma içerisine etkin tarzda dağıtılmaktadır.

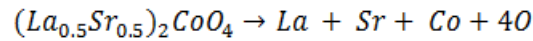
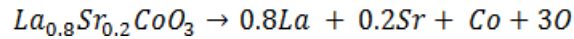
Termal plazma ile yapılan üretimde elde edilen küçük boyutlu aktif madde herhangi bir ısı işleme gerek duyulmaksızın doğrudan kullanılabilir(Bouchard *et al.*, 2006). Bu yöntemin diğer bir üstünlüğü mekanik öğütme ve karıştırmada oluşabilecek kontaminasyon sorunlarının elimine edilmiş olmasıdır [Shen vd.(2011)]. Bu yöntemin diğer bir üstünlüğü yapılan üretimde elde edilen parçacıkların küçük boyutlu olmasıdır.

Bu çalışma ince film çalışmaları ile üstün performans sergilediği bilinen $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta}:(La_{0.5}Sr_{0.5})_2CoO_4$ (LSC113/LSC214) kompozit katodun termal plazma ile üretilmesi ve ince filmlerle kıyaslanabilir performansa sahip olup olmadığının test edilmesidir.

6.2 Malzeme ve Yöntem

LSC-113 ve LSC-214 tozlarının üretilmesi için gerekli malzemeler nitrat olarak; $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99.99%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Alfa Aesar, 99.0%) ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 98-102%,) temin edilmiştir.

Nitratların harmanlanmasında LSC 113 ve LSC 214 için



esas alınmıştır.

LSC-113 tek faz ve LSC-113:LSC-214 iki fazlı yapıların oluşması için hazırlanan nitrat miktarları Çizelge 6-1'de verilmiştir. Harmanlanan nitratlar gerekli deneysel koşulların sağlanması sonucu termal plazmaya beslenmiş, plazmanın çalışma koşulları Çizelge 6-2'de verilmiştir.



Şekil 6- 1 LSC katod malzemesinin ürettiği termal plazma cihazı

Üretimde kullanılan termal plazma sistemi Şekil 6-1 de verilmektedir. Solusyon reaktöre peristaltik bir pompa yardımı ile 10ml/dak hızla beslenmiştir. Sıvının atomizasyonu argon gazı ile sağlanmış ve bu amaçla gaz 5 sl/dak debi ile beslenmiştir.

Çizelge 6- 1 LSC 113 ve LSC-113:LSC-214 50:50 sentezinde kullanılan La,Sr,Co nitrat miktarları

Ürün	Prekursor	Mol sayısı	Nitrat miktarı (g)	Vsu (mL)	Kons. (g/mL)
LSC-113	La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	0.054	23.209	232.1	0.099
	Sr(NO ₃) ₂	0.045	9.608	13.5	0.709
	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0.07	20.371	15.2	1.338
LSC-113:LSC-214 50:50	La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	0.029	12.557	125.6	0.099
	Sr(NO ₃) ₂	0.029	6.137	8.6	0.709
	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0.029	8.439	6.3	1.338

Çizelge 6- 2 Termal plazma çalışma koşulları

Parametre	değeri
Grid Current	3.6 A
Plate Voltage	8 kV
Carrier Gas (Ar)	4 sl/min
Central Gas (Ar)	15 sl/min
Sheath Gas (Ar)	60 sl/min
Sheath Gas (H ₂)	6 sl/min
Quench Gas (N ₂)	150 sl/min

Üretilen tozlar toz toplama birimindeki filtre üzerinden toplanmıştır, Şekil 6-2. Elde edilen katod malzemesinin faz miktarları XRD sonuçları üzerinden Rietveld analizi yapılarak tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen yapı taramalı elektron mikroskobu (SEM-FEI) ile incelenmiştir.



Şekil 6- 2 Toz toplama biriminde filtre üzerinde toplanan LSC tozları

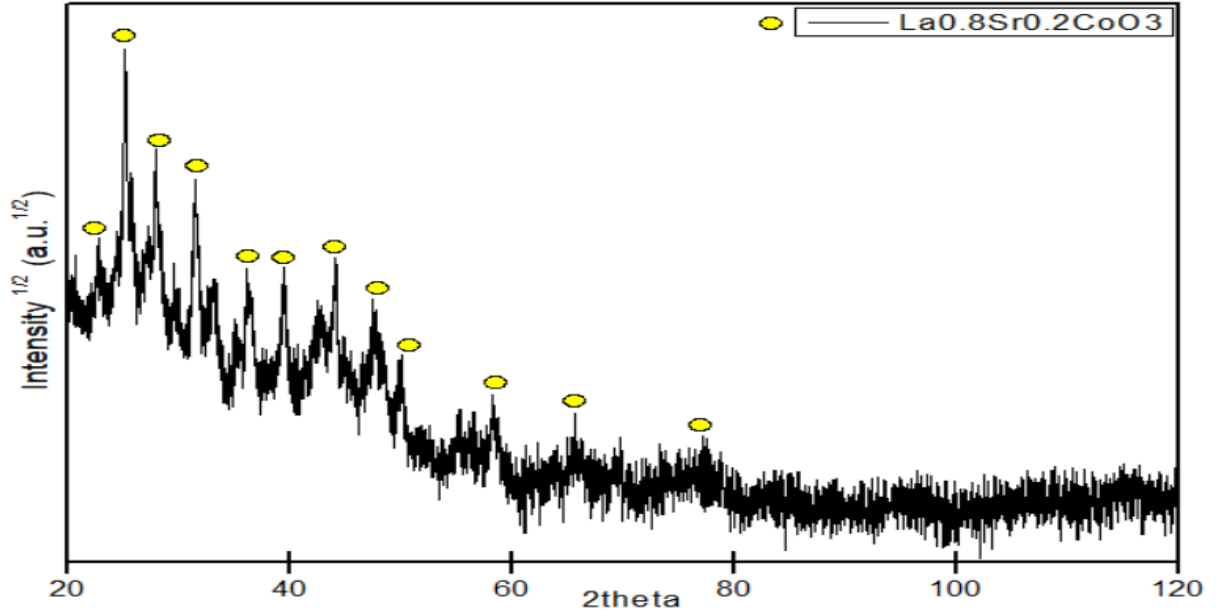
6.3 Bulgular

Termal plazma yöntemi ile üretilen tek fazlı LSC-113 tozlarından elde edilen XRD kırınımı Şekil 6-3(a) da verilmektedir. Görüldüğü gibi kırınım yer yer belirgin pikler içermekle beraber yaygın piklerin bulunduğu bir yapı sergilemektedir. Oluşan grğnğ daha iyi karkterize edebilmek amacıyla üretilen tozlardan alınan bir örnek 800°C'de 5 saat süre ile tavlansmıştır. Bu numuneden tespit edilen XRD kırınımı Şekil 6-3(b) de verilmektedir. İşlem sonrası tozların tam krşistalleşmiş olduğu görülmektedir. Rietveld analizi oluşan yapının LSC113 ile uyumlu olduğunu teyid etmiştir. Tozlardan tavlama öncesi ve sonrası tespit edilen SEM görüntüleri Şekil 6-4 de verilmektedir.

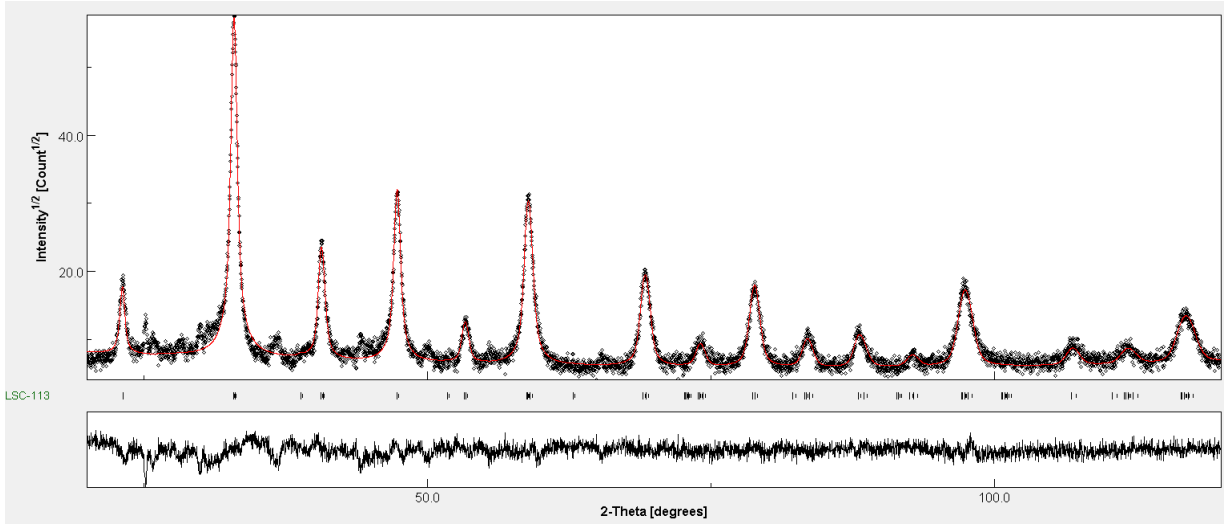
LSC113'un başarı ile sentezlenmesini takiben, LSC-113:LSC-214 50:50 sentezine geçilmiştir. Elede edilen ürünün XRD kırınımları Şekil 6.5 te verilmektedir. Burada da benzer gerekçelerle tozun 800 oC 5 saat süre ile tavllanması gerekli olmuştur. Şekil 6.5(b)de verilen Rietveld analizi $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta} / (La_{0.5}Sr_{0.5})_2CoO_4$ fazlarını yarı yarıya vermekte hedeflenen kompozisyonun elde edildiğini teyid etmektedir.

Elde edilen tozların mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM-FEI) ile incelenmiştir, Şekil 6-6. Yapılar tek fazlılara benzer görünmektedir. LSC113 ve LSC 214 fazları kompozisyon açısından birbirlerinden çok farklı olmaması nedeni ile belirgin bir kontrast oluşturmamaktadır.

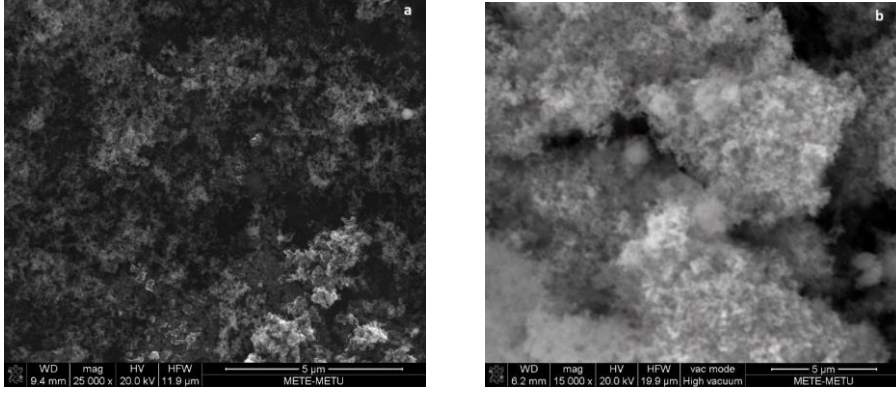
Termal plazma ile elde edilen LSC-113:LSC-214 50:50 tozu üretildiği şekli ile (tavlama işleminden geçirilmeden) katodik performansı empedans ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Bu amaçla tozlar ekran baskı yöntemi ile 17.4 mm çapında GDC elektrolitin her iki yüzüne uygulanmıştır. Bu amaçla tozlar Ekran baskılama yönteminde çamurun hazırlanması için LSC113:LSC214 50:50 tozları, hidroksietil selüloz reçine, polivinil propilen dağıtıcı ve teksanol çözücü ile karıştırılmıştır. Uygun alışkanlığa sahip olması için ağırlıkça 3% oranında reçine ile bir kaç damla çözücü kullanımı yeterli olmuştur. Toz miktarı çamurun hacimce 28%'ini oluşturmaktadır. Empedans yanıtları 300 °C'den başlayarak 50°C'lik aralıklarla 700 °C'ye kadar ölçülmüştür.



(a)



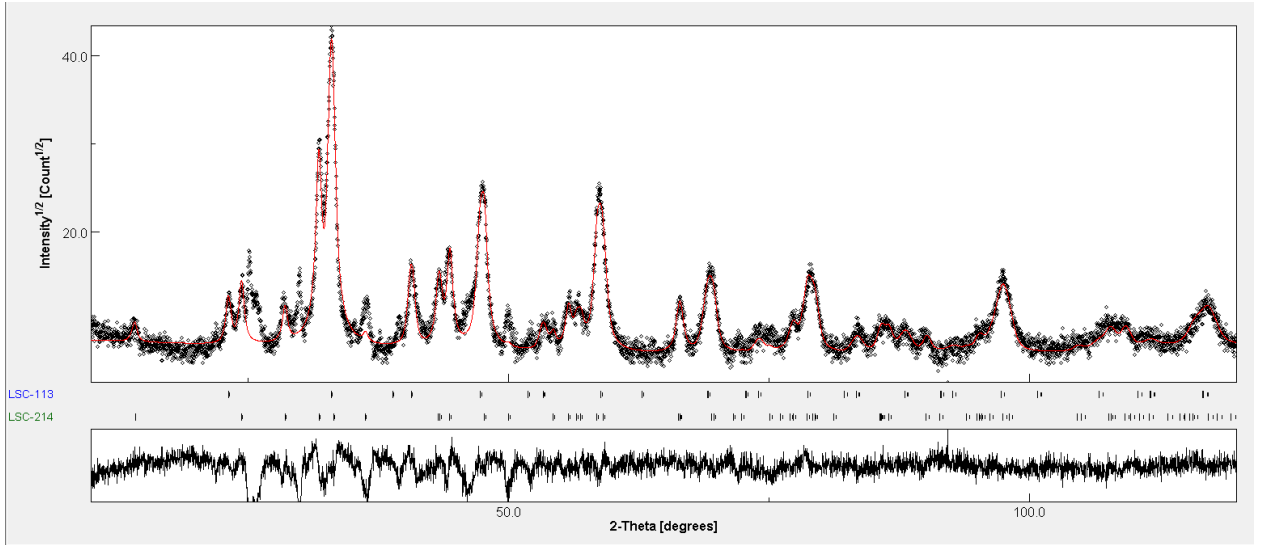
Şekil 6- 3 a) Termal plazma yöntemi ile üretilen tek fazlı LSC-113 tozları XRD kırınımı b) Termal plazma ile üretilen LSC113'ün 800°C 5 saat tavlama sonrası Rietveld ile çözümlenmiş X-ışınları kırınımı



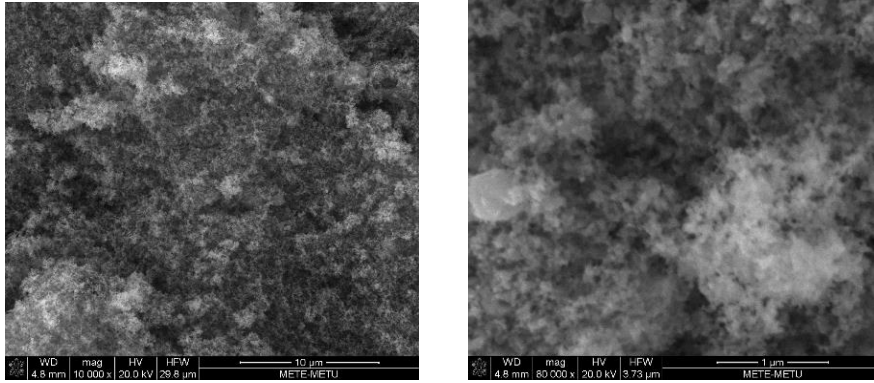
(a)

(b)

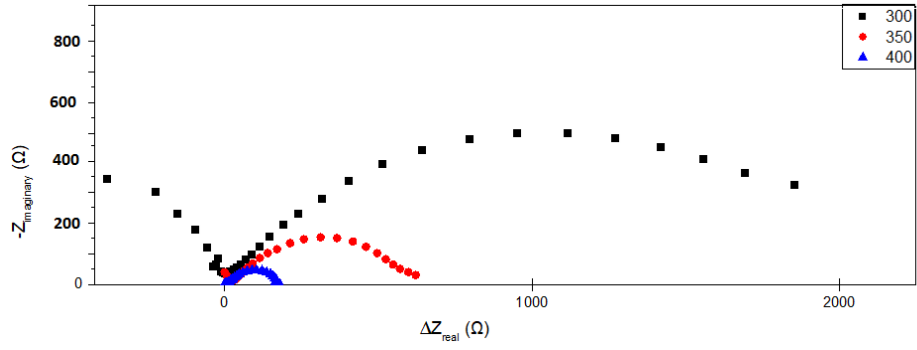
Şekil 6- 4 Termal plazma ile elde edilen LSC-113 tozlarında SEM görüntüleri. a) üretildiği gibi b) üretim sonrası 800 oC 5 saat tavllanmış konumda görüntüleri



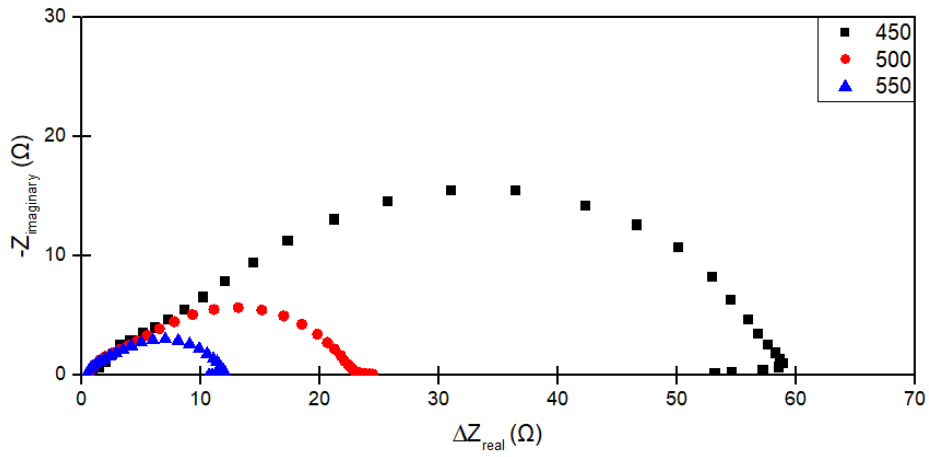
Şekil 6- 5 Termal plazma ile üretilen üretilen LSC-113:LSC-214 50:50 tozunun Rietveld ile çözümlenmiş X-ışınları kırınımı



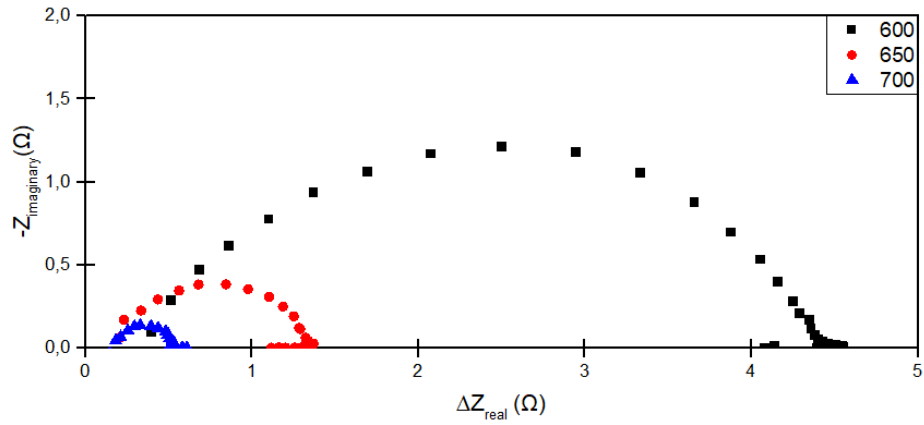
Şekil 6- 6 Termal plazma ile üretilen LSC113-LSC214=0.50:0.50'ün farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri



(a)

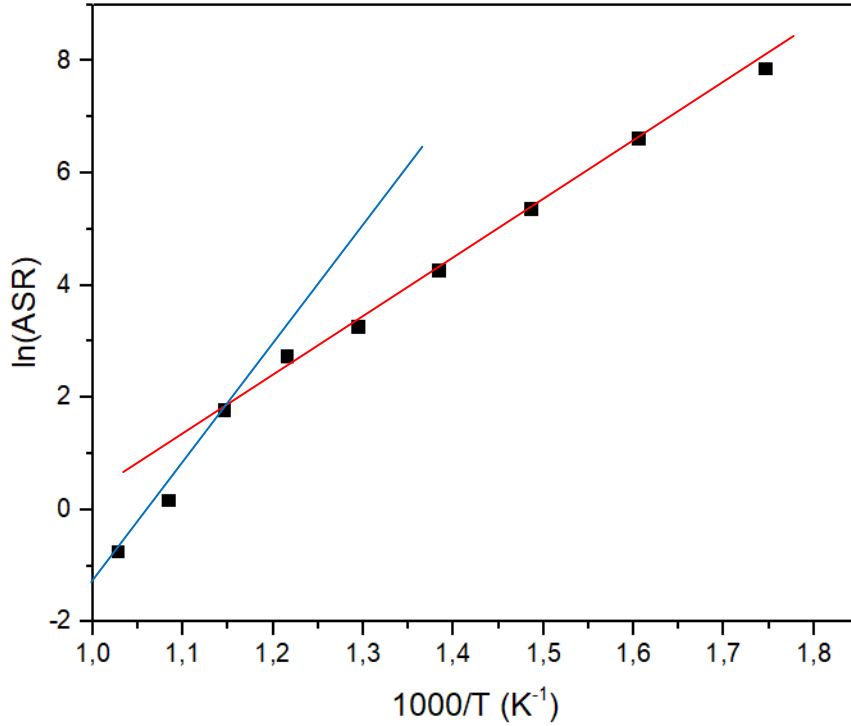


(b)



(c)

Şekil 6- 7 LSC-113:LSC-214=0.5:0.5 kompozit katodda tespit edilen empedans yanıtları (a) 300, 350 ve 400oC b) 450-500-550oC c) 600-650-700 oC .



Şekil 6- 8 Termal plazma ile üretilen LSC-113:LSC-214=0.5:0.5 kompozit katodun $\ln(\text{ASR}) - 1/T$ ilişkisi

Çizelge 6- 3 Sıcaklığa bağlı LSC-113:LSC-214=0.5:0.5 kompozit katodun direnç ve alan spesifik direnç değerleri

T (°C)	R _{cathode} (ohm)	ASR (ohm*cm ²)
300	2200	2615,66
350	640	760,92
400	180	214,01
450	60	71,34
500	22	26,16
550	13	15,46
600	5	5,94
650	1	1,19
700	0,4	0,48

300 -700°C aralığında tespit edilen spektrumlar Şekil 6-9 da verilmektedir. Bölüm 4 de verilen ince filmlerle kıyaslandığında dikkat çekici bir husus 300 oC de ince filmde oluşan ark hiç kapanma eğilimi göstermezken, plazma ile üretilen tozlarda ark oluşumu çok barizdir. Sıcaklığın artması ile empedans yayı tamamlanmış ve çap beklendiği gibi küçülmüştür.

Farklı sıcaklıklarda tespit edilen katot dirençleri ve bu değerlerden Bölüm 4.3 de verilen yöntemle hesaplanan alan spesifik direnç değerleri Çizelge 6-3 de verilmektedir. Bu değerlerden hareketle elde edilen $\log(\text{ASR}) - 1/T$ ilişkisi Şekil 6-3'de verilmektedir.

Şekil 6.3 Bölüm 4. de verilen tüm sıcaklıklarda doğrusal olan davranıştan farklı bir davranış ortaya koymaktadır. Şekilde görüleceği gibi ana hatları ile iki linear bölgeden söz etmek mümkündür. 600 oC kadar var olan linear davranış bu sıcaklığın üstündwe değişmektedir. Bu durum büyük bir ihtimalle deney sırasında katod malzemesinde oluşan yapısal değişikliklerden kaynaklanmaktadır.

Burada elde edilen edilen ASR değerleri ince filmle elde edilen değerlerden daha cazip değildir. Ancak 300oC de empedans arkının nerdeyse kapanmış olması dikkat çekici bulunmuştur.

6.3 Sonuç

Bu çalışmada en iyi performansı gösteren katod kompozit kompozisyonunun termal plazma ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Termal spreyleme yöntemi, seramik nanoparçacık üretim yöntemleri arasında hızlılığı, kompozisyon ayarlamada kolaylığı sebebiyle tercih sebebidir. Yapılan çalışma dikkat çekici sonuçlar vermiş olmakla beraber, bu aşamada yöntemin daha iyi ASR değerleri vermesi açısından olgunlaştırılması gerekmektedir.

Kaynakça

- Bouchard, D. et al.** Synthesis and Characterization of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MO}_{3-\delta}$ (M = Mn, Fe, or Co) Cathode Materials by Induction Plasma Technology, *Journal of Thermal Spray Technology*, 15(1), (2006) pp. 37–45.
- Guo, M. et al.**, A Review of Induction Plasma Technology Applied for SOFC at Université de Sherbrooke Induction Plasma Process Synthesis of SOFC Materials for, *Ispc_20*, (819), (2011) pp. 4–7.
- Lima, R., Marple B.**, Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review, *Journal of Thermal Spray Technology*, 16 (2007) 40-63
- Shen, Y., Almeida, V. A. B. and Gitzhofer, F.**, Preparation of nanocomposite GDC/LSCF cathode material for IT-SOFC by induction plasma spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, 20(1–2), (2011) pp. 145–153.
- Somalu, M. R., Yufit, V., & Brandon, N. P.** (2013). The effect of solids loading on the screen-printing and properties of nickel/scandia-stabilized-zirconia anodes for solid



oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), 9500–9510.

Somalu, M. R., Yufit, V., Shapiro, I. P., Xiao, P., & Brandon, N. P. (2013). The impact of ink rheology on the properties of screen-printed solid oxide fuel cell anodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(16), 6789–6801.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. TAYFUR ÖZTÜRK
Proje No:	114M128
Proje Başlığı:	Metal Hidrürle Eşleştirilmiş Katı Oksit Hücreler İçin Arayüzey Kontrollü Malzemelerin Geliştirilmesi
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	YUNUS EREN KALAY
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/06/2014 - 01/12/2017
Onaylanan Bütçe:	391550.0
Harcanan Bütçe:	313754.64
Öz:	<p>Bu çalışma orta sıcaklık katı oksit yakıt pilleri için arayüzey kontrollü katod malzemesi geliştirmeyi konu almaktadır. Çalışma (La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄ ?kısa anlatımla (LSC113/LSC214)- iki fazlı sisteme odaklanmakta ve bu sistemde farklı fazlar arası arayüzeylerin oksijen indirgeme reaksiyonunu hızlandıracağı düşüncesinden hareketle çalışma sıcaklığını 600oC düzeylerien düşürebilecek katod kompozisyon ve yapılarını belirlenmeyi amaçlamaktadır. Farklı yöntemlerle ele alınan çalışmada önce iki fazlı yapı tek solüsyondan Pechini yöntemi ile ilk kez sentezlenmiş ve üretilen kompozit aktif madde simetrik hücre yapısında empedans ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Bu kısımda, sentezlenen LSC113/LSC214 iki fazlı yapı tek fazlı olarak üretilen LSCler ve bunların fiziksel harmanlanması ile elde edilen karışım katodları ile kıyaslamalı olarak değerlendirilmiştir. Çalışma, tek solusyondan sentezlenen iki fazlı yapının 700-500oC sıcaklık aralığında diğerlerinden daha üstün olduğunu göstermiştir. Takiben Pechini yöntemi ile sentezlenen tek fazlı aktif madde yenilikçi bir yöntemle preslenmiş ve sinterlenerek sıçratma-çöktürmede kaynak olarak kullanılabilir üreteçler elde edilmiştir. Sentezlenen üreteçlerden çoklu yaklaşım kullanılarak tek bir deneyde farklı kompozisyonda altı katod aynı anda elde edilmiştir. Katodlar empedans ölçümleri ile karakterize edilmiş ve farklı sıcaklıklarda alan spesifik direnç değerleri tespit edilmiştir. Sabit ASR değerleri esas alındığında kompozisyona bağlı olarak yapılan değerlendirmede en düşük çalışma sıcaklık değerleri 0.40:LSC-214:0.60 aralığında elde edilmiştir. Bu tespitten hareketle çoklu yaklaşım bu aralığa odaklanmış ve ikinci bir set altı katodluk üretim gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, ASR= 0.15 ohm/cm² lik değer baz alındığında en düşük çalışma sıcaklığının LSC-113:LSC-214=0.45:0.55 kompozisyonunda ve 575oC olarak elde edildiğini göstermiştir. Çalışma sıçratma-çöktürme yöntemi ile 400oC?lık sıcaklıklarında üretilen katodun amorf yapıda olduğunu ancak bu katodun 700oC ve yakın sıcaklıklarda kullanılması durumunda amorf yapının son derece ince nanokristalen bir yapıya dönüştüğünü göstermiştir. Çoklu yaklaşımla elde edilen kompozit katodlar aynı zamanda kararlılık açısından da değerlendirilmiş ve yapının bir hayli kararlı olduğu performansta zamanla oluşan düşüşün literatür değerlerine kıyasla çok düşük kaldığını göstermiştir. Performanstaki bu kararlılık katodların iki fazlı yapısına atfedilmiştir. Son olarak belirlenmiş LSC-113:LSC-214=0.45:0.55 kompozisyonunda aktif madde termal plazma ile sentezlenmiş ve takiben gene simetrik hücreler üzerinde karakterize edilmiştir. Bu çalışma ilginç sonuçlar vermiş ancak yöntemin ponatsiyelini belirleyebilmek için ilave çalışmalara gerek göstermiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Katı oksit yakıt pilleri, Alan spesifik direnç, ORR, Sr segregasyonu, Termal plazma
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Carbon coating of magnesium particles (Makale - İndeksli Makale), 2- Combinatorial Development of Metal Hydrides for Thermal Coupling of Solid Oxide Regenerative Fuel Cells (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),