

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI MEMBRANLI YAKIT PİLLERİNE YÖNELİK LaSrNiO_4 ESASLI
ELEKTROTLARIN TERMOKİMYASAL ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Anıl ÇELEBİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

EKİM 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI MEMBRANLI YAKIT PİLLERİNE YÖNELİK LaSrNiO_4 ESASLI
ELEKTROTLARIN TERMOKİMYASAL ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Anıl ÇELEBİ
506101200**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK

EKİM 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101200 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Anıl ÇELEBİ** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**KATI MEMBRANLI YAKIT PİLLERİNE YÖNELİK LaSrNiO_4 ESASLI ELEKTROTLARIN TERMOKİMYASAL ANALİZİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Aliye Arabacı
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 16 Ağustos 2012
Savunma Tarihi : 2 Ekim 2012

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince yardımlarını ve engin tecrübelerini benimle paylaşan, her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, karşılaştığım sorunları sabır ve anlayışla dinleyen, bilimsel problemlere mühendislik etiği çerçevesinde yaklaşmayı bana öğreten ve kişisel gelişimimde büyük payı olduğuna inandığım çok değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Nuri SOLAK’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerimin yapılışı ve analizi gibi bilmem gereken birçok şeyi bana öğreten, bütün sorularımı hiç sıkılmadan dinleyip çözüm üreten, bilimsel konular dışında da vakit geçirebildiğim, büyük bir zevkle aynı laboratuvarı paylaştığım Araş.Gör. A. Erçin ERSUNDU, Met.Yük.Müh. Miray ÇELİKBİLEK ve Met.Yük.Müh. Duygu YARDIMCI’ya çok teşekkür ederim.

Deneylerimde kullandığım XRD analizlerine yardımcı olan Araş.Gör. Hasan GÖKÇE’ye teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca yanımda olan, bir çok güzel anı paylaştığım arkadaşlarım Met.Yük.Müh. Ahmet Fatih YAYLA, Met.Müh. Bahar GÖNÜLHAN, Met.Müh. Behzat DEGE, Met.Müh. Ersu LÖKÇÜ ve Met.Müh. K.Berkay KAVAKLIOĞLU’na teşekkür ederim.

Bugüne kadar maddi ve manevi hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak bana destek olan ve beni bugünlere getiren aileme teşekkür ederim.

Ağustos 2012

Anıl Çelebi
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	v
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. YAKIT PİLLERİ	5
2.1 Elektrot.....	11
2.2 Elektrolit.....	13
3. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.....	17
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
4.1 Numune Hazırlama	21
4.1.1 La-Sr-Ni-O sistemi.....	21
4.1.2 La-Sr-Ga-Mg sistemi	24
4.1.3 La-Ce-O sistemi	27
4.2 Deney Düzenekleri.....	28
4.3 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu	30
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	33
6. GENEL YORUMLAR.....	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ.....	63

KISALTMALAR

AYP	: Alkali Yakıt Pili
DMYP	: Doğrudan Metanol Yakıt Pili
ECYP	: Erimiş Karbonat Yakıt Pili
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pili
KOYP	: Katı Oksit Yakıt Pili
LDC	: La katkılı CeO_2
LSGM	: Sr ve Mg katkılı LaGaO_3
LSN	: $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$
PEMYP	: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
YSZ	: Yitriya Stabilize Kübik Zirkonya

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Yakıt pillerinin çeşitlerine göre anot ve katot reaksiyonları. 6

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1:	Standart bir katı oksit membranlı yakıt pilinin şematik gösterimi	8
Şekil 2.2:	Yeni nesil tek hücreli yakıt pilinin şematik gösterimi	9
Şekil 2.3:	Tek hücreli katı oksit yakıt pillerin farklı geometrileri a)A tipi, b)B tipi, c)C tipi.....	10
Şekil 2.4:	La-Sr-Ni-O sisteminin 1100 °C de faz diyagramının izotermal kesiti.....	12
Şekil 2.5 :	La ₂ O ₃ -SrO-Ga ₂ O ₃ -MgO sisteminin 1673 K'deki faz diyagramından bir kesit. Faz bölgeleri: (1) (La,Sr)(Ga,Mg)O _{3-δ} perovskit fazı, MgGaLa ₃ O ₇ , MgO; (2) MgGaLa ₃ O ₇ , MgO, SrLaGaO ₄ ; (3) SrLaGaO ₄ , MgO; (4) MgO, SrLaGaO ₄ , SrLaGa ₃ O ₇ ; (5) SrLaGaO ₄ , SrLaGa ₃ O ₇ ; perovskit yapısı	15
Şekil 3.1:	Elektromanyetik spektrum	17
Şekil 3.2 :	Numune electron etkileşimi sonucu x-ışınlarının yayınıcı	18
Şekil 3.3 :	X-Işınlarının atomik düzlemlerden difraksiyonu	19
Şekil 4.1:	Deneyssel elde edilen LaO _{1.5} -SrO-NiO faz diyagramı üzerinde hazırlanan numunelerin gösterimi.....	22
Şekil 4.2 :	Isıticılı karıştırıcıdaki LSN numunesi	22
Şekil 4.3 :	Pelet üretiminde kullanılan 10 tonluk pres	23
Şekil 4.4 :	Fırın içindeki hazırlanan pelet	24
Şekil 4.5 :	Saf suda karıştırılmış tuzlar	25
Şekil 4.6 :	Ani yanma reaksiyonu sonrası numuneler	25
Şekil 4.7 :	Etüv sonrası numunelerin görünümü	26
Şekil 4.8 :	Kalsinasyon öncesi (üst resim) ve sonrası (alt resim) numuneler.....	26
Şekil 4.9 :	Peletlenen numuneler	27
Şekil 4.10 :	1300°C'de ısıtılmış işlem görmüş peletler	27
Şekil 4.11 :	Modifiye edilen fırın ve deney düzeneğine ait farklı açılardan görüntüler	28
Şekil 4.12 :	Termostattaki su sıcaklığına bağlı fırın sıcaklığı-log(Po ₂) grafiği	29
Şekil 4.13 :	Oksidan ve redüktan deney düzeneği.....	30
Şekil 4.14 :	Deneylerde kullanılan Bruker D8 marka XRD ekipmanı	31
Şekil 5.1:	LSN56-10 numunesine ait XRD paterni (Q: Kuartz referans).....	33
Şekil 5.2 :	LSN46-20 numunesine ait XRD paterni (Q: Kuartz referans).....	34
Şekil 5.3 :	LSN36-30 numunesine ait XRD paterni (Q: Kuartz referans).....	34
Şekil 5.4 :	LSN26-40 numunesine ait XRD paterni (Q: Kuartz referans).....	35
Şekil 5.5 :	LSN16-50 numunesine ait XRD paterni (Q: Kuartz referans).....	36
Şekil 5.6 :	Farklı kompozisyonlardaki LSN numunelerinin normalize edilmiş XRD analizleri (Q: Kuartz referans)	37
Şekil 5.7 :	LSN40-40 numunesine ait XRD paterni.	38
Şekil 5.8 :	LSN40-40, LSN36-30 ve LSN46-20 numunelerinin karşılaştırmalı XRD analizi.....	39
Şekil 5.9 :	Yenilenmiş La-Sr-Ni-O sisteminin 1100°Cde faz diyagramının izotermal kesiti.....	40

Şekil 5.10 : LSN26-40 numunesinin su verilerek soğutulmuş numune ile karşılaştırmalı XRD paterni (Q: Kuartz referans)...	41
Şekil 5.11 : LSN46-20 numunesinin su verilerek soğutulmuş numune ile karşılaştırmalı XRD paterni (Q: Kuartz referans)	41
Şekil 5.12 : Redüksiyon sonrası La_2NiO_4 numunesine ait XRD paterni	42
Şekil 5.13 : Redüksiyon sonrası LSN 56-10 numunesine ait XRD paterni	43
Şekil 5.14 : Redüksiyon sonrası LSN 46-20 numunesine ait XRD paterni	44
Şekil 5.15 : Redüksiyon sonrası LSN 36-30 numunesine ait XRD paterni	44
Şekil 5.16 : Redüksiyon sonrası LSN 26-40 numunesine ait XRD paterni	45
Şekil 5.17 : Redüksiyon sonrası LSN 16-50 numunesine ait XRD paterni	46
Şekil 5.18 : Farklı kompozisyonlardaki LSN numunelerinin redüksiyon sonrası normalize edilmiş XRD analizleri	46
Şekil 5.19 : $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ yapısındaki LSGM numunesine ait XRD paterni	48
Şekil 5.20 : Oksidasyon sonrası LSN 56-10 ile LSGM karışımının XRD paterni	49
Şekil 5.21 : Oksidasyon sonrası LSN 46-20 ile LSGM karışımının XRD paterni	49
Şekil 5.22 : Redüksiyon sonrası LSN56-10 ile LSGM karışımının XRD paterni	50
Şekil 5.23 : Redüksiyon sonrası LSN46-10 ile LSGM karışımının XRD paterni	51
Şekil 5.24 : Koruyucu katmanlı yakıt pili hücresinin şematik gösterimi	52
Şekil 5.25 : Koruyucu katman LDC'nin XRD paterni.....	52
Şekil 5.26 : Oksidan atmosfer sonrası LSN elektrot ile LDC koruyucu katmanın XRD paterni	53
Şekil 5.27 : Redüktif atmosfer sonrası LSN elektrot ile LDC koruyucu katmanın XRD paterni	54
Şekil 5.28 : Redüksiyon sonrası LSN 61-5 numunesine ait XRD paterni	55
Şekil 5.29 : Redüksiyon sonrası LSN 61-5 numunesine ait XRD paterni	55

KATI MEMBRANLI YAKIT PİLLERİNE YÖNELİK LaSrNiO_4 ESASLI ELEKTROTLARIN TERMOKİMYASAL ANALİZİ

ÖZET

Günümüzdeki enerji kaynaklarının hızlıca tüketilmesi, tek bir yakıt türüne bağlı kalmamayı, enerji türlerinin ve kaynaklarının çeşitlendirilerek değerlendirilmesini kaçınılmaz kılmaktadır. Alternatif enerji arayışı ve kaynakların kullanımı aşamasında yakıt pilleri, hidrojen den doğal gaz, karbonmonoksitten biyoyakıtlara kadar çok geniş bir spektrumda katı, sıvı ve gaz yakıtlardan yüksek verimle enerji üretebilen sistemler olmalarından dolayı dikkatli değerlendirilmesi gereken bir konumdur. Özellikle yakıt olarak hidrojen kullanılan sistemlerde tek atığın su buharı olması ve yoğunlaştırılarak kullanılabilmesi gözönünde tutulursa bu sistemlerin son derecede çevreci oldukları görülecektir.

Yakıt pilleri, temelde, kimyasal enerjinin doğrudan elektrokimyasal reaksiyonla elektrik enerjisine dönüştürüldüğü sistemlerdir. Kullanılan elektrotlar ve elektrolite göre çok farklı türleri mevcuttur. Bu teknolojilerden katı oksit membranlı yakıt pilleri gerek ürettikleri yüksek güç ve verim gerekse hemen hertürlü gaz yakıtla çalışabilme esnekliğinden dolayı üzerinde en yoğun çalışmalar yapıldığı sistemler olarak göze çarpmaktadır. Katı oksit membranlı yakıt pillerinde son dönemdeki çalışmalar yeni nesil tek hücreli yakıt pillerinde yoğunlaşmıştır. Bu sistemlerde anot ve katot aynı hücre içerisinde.

Bu çalışma çerçevesinde La-Sr-Ni-O sisteminin deneysel termodinamik çalışmalarının yapılması ve orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerine yönelik redüktan ve/veya oksidan şartlarda çalışabilecek (redoks kararlı) elektrotların deneysel olarak geliştirilmesi ve üretimi amaçlanmıştır. Üretilen malzemelerin redüktan ve oksidan atmosferdeki davranışları incelenmiştir. Orta sıcaklık olarak tabir edilen sıcaklık değerlerinde yapılan deneyler sonucunda, geliştirilen elektrotların orta sıcaklık yakıt pili uygulamalarının yanında yeni nesil tek hücreli sistemlere de uyumlu olması hedeflenmiştir.

Deneysel çalışmalar kapsamında, farklı bileşimlerdeki $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (LSN) yapısındaki elektrot malzemeleri hazırlanmıştır. Numuneler LSN 56-10 gibi kısaltmalar ile adlandırılırken sonrasında gelen rakamların ilki La yüzdesini, ikincisi ise Sr yüzdesini vermektedir. Kalanı ise her zaman Ni olmaktadır. Numunelerin hepsi pechini methodu kullanılarak hazırlanmıştır. Hedef bileşim içerisinde bulunan elementlerin asetat ve nitrat tuzları saf su ile karıştırılıp, ısıtıcı karıştırıcılara konulmuştur. Çözeltilere şelat yapıcı sitrik asit eklenmiş olup, takiben jelleşme ve ani yanma reaksiyonları meydana gelmiştir. Sonrasında 1 gün süre ile etüvde bekletilen numuneler toz yapısında kabaca öğütülerek, porselen krozeler içerisinde 800°C 'de kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası 280 MPa altında izostatik pres ile peletlenen numuneler platin folyo üzerine yerleştirilerek 1300°C 'de 3 gün süreyle ısıtılma tabi tutulmuştur. Elektrolit olarak tasarlanan $(\text{LaSr})(\text{GaMg})\text{O}_3$ (LSGM) bileşimi de aynı yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında üretimi

gerekli görülen koruyucu katman, La ile katkılandırılmış CeO_2 (LDC) yine pechini yöntemi ile üretilmiştir. Elde edilen numunelerin faz incelemeleri ise XRD tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yapılan XRD analizleri sonucunda $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ katı eriyiği %50 SrO bileşimine kadar başarıyla tek faz şeklinde sentezlenmiştir. LSN40-40 numunesi ise faz diyagramının geliştirilmesi amacıyla hazırlanmış olup, XRD analizleri sonucunda numunenin üç fazlı bölgede olduğu gözlemlenmiştir. LSN 40-40 numunesinin pik pozisyonlarının, LSN 46-20 ve LSN 36-30 numunelerinin pik pozisyonları ile karşılaştırılması sonucunda gözlemlenmiştir ki LSN 40-40 numunesinin içinde bulunduğu alkamet üçgeninin üst noktası $(\text{La,Sr})\text{NiO}_4$ katı eriyiğinin tek faz bölgesini LSN 46-20 numunesine yakın bir yerden kesmektedir ve bu sonucun ışığında $\text{LaO}_{1.5}\text{-SrO-NiO}$ faz diyagramı yeniden düzenlenmiştir. Numunelerin oda koşullarında yapısında bulunan serbest SrO sebebiyle, çok hızlı bir şekilde nem ve CO_2 ile reaksiyona girdiği ve pelet yapısının kolaylıkla dağıldığı gözlemlenmiştir. Bu da çalışma süresi içerisinde SEM analizi için numunelerin hazırlanmasına engel olmuştur.

Elektrot numunelerine 650°C 'de hidrojen atmosferinde redüksiyon deneyleri gerçekleştirilmiş olup, deney sonucunda yapının oksijen oranının azaldığı ve numunelerin oksit ile hidratlarına parçalandığı gözlemlenmiştir. Elektrot malzemeleri arasında sadece LSN 56-10 numunesi bu anodik koşullarda kimyasal kararlılığını korumuştur. LSN elektrotların LSGM elektrolitlerle anodik ve katodik şartlardaki etkileşimi 650°C 'de incelenmiş olup katodik şartlarda kararlılığını koruyan numuneler anodik şartlarda birbirleri ile reaksiyona girerek kimyasal kararlılıklarını kaybetmişlerdir. Bu nedenle elektrot ile elektrolit ara yüzeylerine konulması planlanan LDC koruyucu katman üretilmiştir. Üretilen koruyucu bariyerin redüktif atmosferde kararlılığını koruyan LSN 56-10 elektrot ile etkileşimi anodik ve katodik şartlarda 650°C 'de incelenmiş olup aralarında herhangi bir kimyasal reaksiyona gözlemlenmemiştir.

Sr katkılandırmasının La_2NiO_4 yapısının redüktif şartlardaki kimyasal kararlılığına etkisinin detaylı incelenmesi amacıyla LSN 56-10 numunesine yakın 2 numune olan LSN 61-5 ve LSN 51-15 üretilmiştir. Numunelere oksidan ve redüktif şartlarda, 650°C 'de 1 saat süre ile ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Isıtılma işlemi sonrası elde edilen XRD analizleri numunelerin anodik ve katodik koşullarda kimyasal olarak kararlı olduğunu ortaya koymuştur.

Çalışma kapsamında LSN 56-10 elektrodun LSGM elektrolit ile LDC koruyucu katman varlığında aşırı redüktif koşullarda kimyasal olarak kararlı olduğu ve orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde kullanılabilirliği deneysel olarak literatürde ilk kez ortaya konmuştur.

THERMOCHEMICAL ANALYSIS OF LaSrNiO_4 BASED ELECTRODES ON SOLID OXIDE FUEL CELLS

SUMMARY

Nowadays, quick consumption of energy sources inevitably ends up with looking for new ideas about it such as; not holding on to only one fuel type, diversifying and utilizing of energy types and resources. At the stage of alternative energy search and usage of resources for fuel types, fuel cells have to be considered wisely because they can use fuel with wide spectrum, from hydrogen to biofuels, carbon monoxide to natural gas and they use it with great efficiency. Especially in systems, which use hydrogen as a fuel, are extremely environmentalist since only waste product of system is water vapor.

Fuel cells are systems that transform chemical energy into electrical energy with direct electrochemical reactions. There are different types of fuel cell depends on its components such as electrodes and electrolytes. Among these fuel cell types, solid oxide fuel cells provides high power, efficiency and most importantly it has flexibility of working with almost all kind of fuel, that's why researchers have been focusing on this subject. In solid oxide fuel cells, yttria-stabilized zirconia (YSZ) have been using as an electrolyte material primarily. Yttria-stabilized zirconia is an excellent ionic conductor but it needs to be heated to elevated temperatures to gain this conductivity. For yttria-stabilized zirconia, this temperature is 1000°C . These kind of high temperatures are not desired since it brings many engineering problems. For fuel cell applications, high temperature affects components chemical stability with each other also by themselves. While temperature increases, materials tendency to react with each other increases as well. Also at elevated temperatures, high temperature corrosion risk occurs. Latest works on solid oxide fuel cells aim to lower operation temperature caused by yttria-stabilized zirconia. With new cell designs and lowering the thickness of electrolyte operation temperature decreased little bit but that values are not acceptable because wanted operation temperatures are $600\text{--}800^\circ\text{C}$.

New materials researches for electrolyte for solid oxide fuel cell bring Sr and Mg doped LaGaO_3 (LSGM) as a potential electrolyte material. LSGM has great ionic conductivity like YSZ but it works at intermediate temperatures such as $600\text{--}800^\circ\text{C}$.

Latest researches have been focusing on single chamber solid oxide fuel cell design where anode and cathode are in same chamber and expose to same mixture of fuel-oxidizing gas. With this novel design, there is no need for a separator between chamber since there is only one chamber and it lowers the cost for manufacturing. In addition, it has greater thermomechanical stability when it is compared to traditional solid oxide fuel cell design. Besides these advantages, highly selective and catalytically active materials necessity and risk of explosion for fuel-air mixture at

high temperatures are challenges for this novel design. These challenges bring the need for redox stable electrode materials that can work at intermediate temperatures.

Aim of the project is experimentally investigating La-Sr-Ni-O systems as a possible redox stable electrode material in order to use in single chamber solid oxide fuel cells. Investigation of thermal stability of electrodes under various conditions and investigation of reactivity between fuel cell components are the most significant parameters.

Chemical stability of electrodes and against electrolyte investigated under both oxidizing and reducing conditions to determine potential usage as a redox stable electrode.

In experimental work, structure of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (LSN) prepared using pechini method. Samples were shortened as LSN 56-10. First numbers after LSN refers La percentage and second one is Sr percentage. The rest is always nickel. Lanthanum acetate ($\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$), strontium acetate ($\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) and nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) salts were mixed with purified water and put on hot plate at 200°C . As a chelate maker, citric acid was used and added to solution 1 mole per cation. After addition of citric acid in period of time, solution became jelly, followed by sudden combustion reaction. According to literature this stage where components firstly from. Later, samples put in an oven for 1 day and bloat out since it gives off most of its organics and crystal water. Then samples grounded and calcinated at 800°C . After calcination, samples were pelletized under 280 MPa izostatical press. Obtained pellets were put on a platinum foil and heat treated at 1300°C for 3 days.

Structure of $(\text{LaSr})(\text{GaMg})\text{O}_3$ (LSGM) also prepared as an electrolyte material with pechini method. Production of protection layer was needed in further work so La doped CeO_2 (LDC) was produced with pechini method. Samples had phase characterization by using XRD technique.

In results of XRD analysis, it is seen that up to 50% SrO content, $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ solid solution was synthesized as a single phase successfully. LSN 40-40 sample was prepared in order to develop phase diagram. At LSN 40-40 sample's XRD analysis, it is seen that sample is in three-phase region. Also, it is observed that the top corner of alkemade triangle should be closer to LSN 46-20 sample's position on $(\text{La,Sr})\text{NiO}_4$ single phase field so $\text{LaO}_{1.5}$ -SrO-NiO phase diagram modified.

In room conditions, sample rapidly reacts with humidity and CO_2 and loses pellet formation easily because of presence of free SrO in the structure which was an obstacle to get SEM analysis.

LSN electrodes investigated under both anodic and cathodic conditions at 650°C . All samples preserve their chemical stability under cathodic conditions, but they lose chemical stability and decompose into their oxide and hydrates under anodic conditions. Among the samples, only LSN 56-10 samples preserved its chemical stability.

Sr ions replace with La ions while doping Sr. Since Sr ions have different ionic radius, it triggers Ni^{3+} ions to form into Ni^{2+} and that is the main mechanism that effect chemical stability under reducing atmosphere. This mechanism can not be explained by only La-Sr bonds because La-Sr-Ni-O system should be considered entirely

Interaction between LSN electrodes and LSGM electrolytes investigated under oxidizing and reducing atmosphere at 650°C. Promising electrode material of LSN 56-10 used in this experiments with LSN 46-20 that is used to compare with LSN 56-10 sample. Samples preserve their chemical stability under oxidizing conditions so they are chemically compatible under cathodic conditions.

Under reducing atmosphere, electrodes reacted with LSGM and lost their chemical stability so they are not chemically compatible under anodic conditions.

In order to prevent there reactions, protective layer of La doped CeO₂ was produced. Since it is already known in literature that LDC is chemically compatible with LSGM electrolytes, interaction between LSN 56-10 electrode and LDC protective layer was investigated under anodic and cathodic conditions at 650°C. Samples preserved their chemical stability.

In addition, in order to clarify doping Sr effect on La₂NiO₄, LSN 61-5 and LSN 51-6 samples were produced with pechini method. Both samples heat treated at 650°C, under controlled hydrogen atmosphere. XRD analysis of samples showed that LSN 61-5 and LSN 51-6 are both chemically stable under anodic conditions besides LSN 56-10.

It is experimentally determined that LSN 56-10 electrode, LSGM electrolyte and LDC protective layer are chemically compatible under highly reducing atmosphere and present great potential for intermediate temperature solid oxide fuel cells.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi direkt olarak elektrokimyasal yöntemlerle yüksek verimle elektrik enerjisine çeviren ve dopalayan sistemlerdir. Elektrot ve elektrolit çeşitlerine göre kullanılan yakıtlarda farklılık gösterdiği bu sistemler, hidrojenenden doğal gaz, karbonmonoksitten biyoyakıtlara kadar çok geniş bir spektrumda katı, sıvı ve gaz yakıt kullanabilmektedirler. Özellikle yakıt olarak hidrojen kullanılan sistemlerde tek atığın su buharı olması göz önünde tutulursa bu sistemlerin son derecede çevreci oldukları görülecektir [1].

Farklı yakıt pili teknolojileri arasında katı oksit membranlı yakıt pilleri gerek ürettikleri yüksek güç ve verim gerekse hemen hertürlü gaz yakıtla çalışabilme esnekliğinden dolayı üzerinde en yoğun çalışmaların yapıldığı sistemlerdir [2].

Katı oksit yakıt pillerinin avantajlarının yanında en büyük dezavantajı yüksek çalışma sıcaklıklarıdır. Günümüzde katı oksit yakıt pillerinde kullanılan elektrolit malzemesi olan yitriya-stabilize kübik zirkonya (YSZ) bu sorunun sebebidir. Bu malzeme uzun yıllardır elektrokimyasal uygulamalarda kullanılmaktadır. Çok iyi bir oksijen iyon iletkeni olan YSZ'nin iyon hareketini sağlayabilmesi için, diğer bir ifadeyle iyonik iletkenlik için ısıtılması gereklidir ki YSZ için ideal sıcaklık 1000°C'dir. Ancak yakıt pili sistemlerinde çalışan bütün bileşenlerin bu çalışma sıcaklığında ve ortam koşullarında kararlı olması, ayrıca temas halindeki bütün bileşenlerin kimyasal olarak birbirleriyle uyumlu çalışması başarılı bir yakıt pili uygulaması için ön şarttır ve yüksek sıcaklık bu tip gereksinimleri bulanan mühendislik uygulamaları için önemli bir problemdir [3].

Yeni çalışmalar, sistemin çalışma sıcaklığını düşürülmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Yeni malzeme ve hücre tasarımı arayışları sonucunda son dönemlerde yapılan çalışmalar tek hücreli yeni nesil yakıt pilleri üzerinde yoğunlaşmaktadır. Elektrotların ve elektrolitin yanyana, aynı hücrede yer aldığı bu sistemlerde anot ve katot aynı yakıt-oksidan gaz ile beslenir. Bu nedenle yeni nesil tek hücreli yakıt

pillerine uygun redoks kararlı malzeme üzerine yapılan çalışmalar büyük önem kazanmıştır [4].

YSZ tipi elektrolit malzemelerinin 1000 °C de sahip olduğu iletkenlik değerine 500-800 °C gibi düşük sıcaklıklarda sahip malzemeler aranmaktadır [2]. Böylece hem sıcaklığın düşük olması ile kimyasal reaksiyonların başlama olasılığı azaltılarak bileşenlerin birbirleri ile kimyasal uyumlulukları sağlanacak hem de metalik bileşenler kullanılabilecektir. Orta sıcaklık katı oksit membranlı yakıt pilleri olarak adlandırılan bu sistemlerde belirtilen orta sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik sağlayan malzemelerden La^{3+} iyonlarının Sr^{2+} ; Ga^{3+} iyonlarının ise Mg^{2+} iyonları ile yer değiştirmesi sonucu elde edilen katkılı LaGaO_3 (LSGM) bileşiği büyük potansiyel göstermektedir [5].

Orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde LSGM elektrolit kullanılması ile birlikte son derece seçici ve redoks kararlı malzeme gereksinimi açığa çıkmaktadır. Literatür incelendiğinde lantan nikelatlar üzerine yapılan çalışmalar La_2NiO_4 bileşiğinin katot malzemesi olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. La_2NiO_4 bileşiği, tek başına oldukça yüksek elektronik iletkenliğe sahip olması, normal hava (üretim) ve oksidan ve hafif redüktan şartlarda kararlı olması son zamanlarda popüler bir katot malzemesi olarak kullanılmasını sağlamıştır [6]. Fakat bu malzeme oksijen kısmi basıncı düştükçe kararlılığı kaybetmekte ve anodik şartlarda parçalanmaktadır. Bu çalışmada La_2NiO_4 bileşiğine SrO ilavesi ile kimyasal kararlılığının artırılması hedeflenmektedir.

Literatür incelendiğinde, LSGM elektrolitler ile uyumlu tek hücreli yakıt pillerine yönelik lantan nikelatlar üzerine elektrot çalışmaları mevcuttur. Fakat sadece katodik koşullarda kararlı La_2NiO_4 bileşiğine SrO ilavesinin kimyasal kararlılığı artırıp LSGM elektrolit ile birlikte tek hücreli yakıt pillerinde kullanılabilmek potansiyeli ilk kez incelenmiştir.

Bu çalışmanın amacı La-Sr-Ni-O sisteminin deneysel termodinamik çalışmalarının yapılması ve katı oksit yakıt pillerine yönelik redoks kararlı elektrot tasarımıdır. Bu doğrultuda elektrotların termal kararlılıklarının farklı atmosfer ve sıcaklıklarda incelenmesi ve bileşen malzemeler arasındaki reaktivitenin belirlenmesi hedeflenmiştir. Elde edilen elektrolit ve elektrotların yeni nesil tek hücreli yakıt

pilleri için uygunluğunun araştırılmasının yanında, mevcut faz diyagramında geliştirmeler yapılması amaçlanmıştır.

2. YAKIT PİLLERİ

Global enerji ihtiyacı ve enerji arzı göstermektedir ki tek bir enerji kaynağına, yakıta bağlı kalmak olası değildir. Günümüzde enerjinin elde edilmesi ve muhafaza edilmesi üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Gerek hidrojenden doğal gaza, karbonmonoksitten biyoyakıtlara kadar çok geniş bir spektrumda katı, sıvı ve gaz yakıtlarla çalışabilmeleri gerekse yüksek verimle enerji üretebilen sistemler olmalarından dolayı yakıt pilleri büyük önem arz etmektedir [7-8].

Yakıt pilleri, temelde, kimyasal enerjinin doğrudan elektrokimyasal reaksiyonla elektrik enerjisine dönüştürüldüğü sistemler olup kullanılan elektrotlar ve elektrolite çeşitlerine göre çok farklı türleri mevcuttur [7-8].

Yakıt pilleri kullandıkları elektrolite göre;

- Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH)
- Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH)
- Alkali yakıt hücresi (AYH)
- Katı oksit yakıt hücresi (KOYP)
- Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)
- Erimiş karbonat yakıt hücresi (ECYH)

Kullandıkları yakıt ve oksitleyici cinsine göre;

- Katı yakıtlı (kömür, hidritler vb.)
- Sıvı yakıtlı (alkol, hidrokarbonlar vb.)
- Gaz yakıtlı (hidrojen, kuru hava, oksijen, amonyum vb.)

şeklinde sınıflandırılırlar [9-10].

Yakıt pilinin çeşitlerine göre anot ve katot reaksiyonları Çizelge 2.1’de gösterildiği gibidir.

Çizelge 2.1: Yakıt pillerinin çeşitlerine göre anot ve katot reaksiyonları [9-10].

Yakıt Pili	Anot Reaksiyonu	Katot Reaksiyonu	Hücre Reaksiyonu
AYP	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^-$	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
PEMYP	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
DMYP	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
FAYP	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
EKYP	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{OCO}_2 + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
KOYP	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

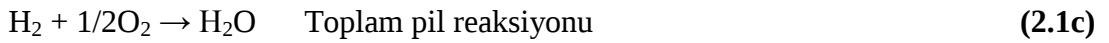
AYP: Alkali Yakıt Hücresi, PEMYP: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili, DMYP: Doğrudan Metanol Yakıt Pili, FAYP: Fosforik Asit Yakıt Hücresi, EKYP: Erimiş Karbonat Yakıt Pili, KOYP: Katı Oksit Yakıt Pili.

Bu yakıt pili teknolojilerden katı oksit membranlı yakıt pilleri ürettikleri yüksek güç ve verimliliklerinin yanında hemen her türlü gaz yakıtla çalışabilme özellikleri sebebiyle çalışmaların en çok yoğunlaştığı sistemlerdendir [2].

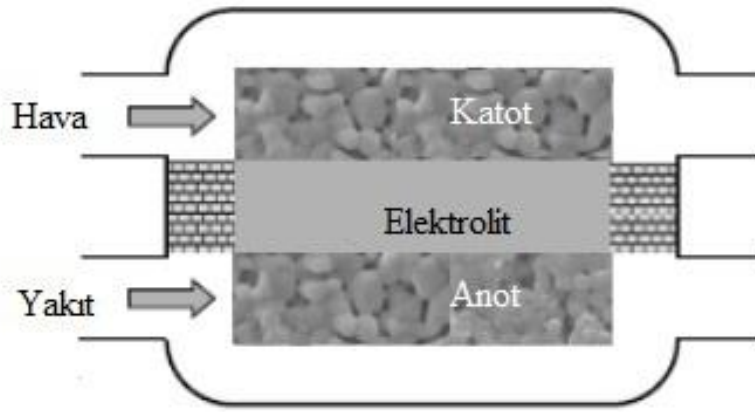
Katı oksit yakıt pilleri tamamen katı yapıda olup, elektrolit olarak yüksek sıcaklıkta oksijen iyonlarını (O^{2-}) katottan anoda aktaran katı yitra stabilize kübik zirkonya materyalleri kullanılır. Bu, gözeneksiz bir katı metaloksittir. Bu nedenle katı oksit yakıt pilleri diğer yakıt pili tiplerine nazaran yapı bakımından daha basittir. Çünkü yakıt pili yapısında sadece iki faz (gaz ve katı) söz konusudur. Hem elektrotlar hem de elektrolit seramik malzemedendir. Çalışma sıcaklıkları 1000 °C ve verimleri %60-%70 civarındadır [7].

Hücre, iki adet porlu elektrot ve bunları birbirinden ayıran elektrolitten oluşmuştur. Çalışması oksijen ve hidrojen içeren yakıtın sırasıyla anot ve katot boyunca nüfuzu ile gerçekleşir. Bir oksijen molekülü katot/elektrolit ara yüzeyine temas ettiğinde, katottan elektron alarak iyonlaşırken, devamında elektrolite difuze olur. İyonlar anot tarafına doğru hareket ederler ve anot/elektrolit ara yüzeyinde yakıt ile karşılaşır ve hidrojen ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyonun sonucunda su, karbondioksit (kullanılan yakıtla bağlı), sıcaklık ve elektronlar açığa çıkar [8]. Elektronların dış devre aracılığı ile taşınımı elektrik enerjisinin kazanımını sağlar.

Katı oksit yakıt pillerinde anot, katot ve toplam pilde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [11-13].



Şekil 2.1’de standart bir katı oksit yakıt pilinin şematik olarak gösterimi bulunmaktadır.



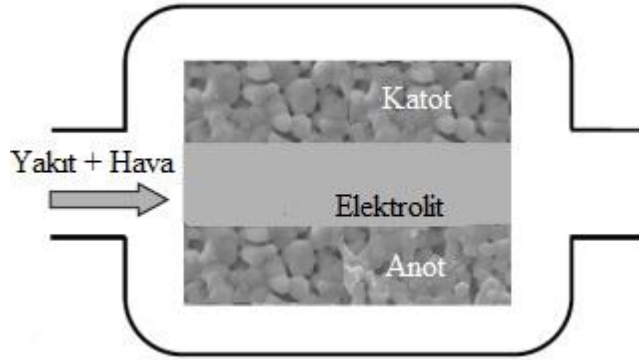
Şekil 2.1 : Standart bir katı oksit membranlı yakıt pilinin şematik gösterimi [9].

Şekilde görüldüğü üzere standart sistemde hava ve yakıt hiçbir zaman temas etmez, membrandan geçen oksijen iyonu ile yakıt arasında reaksiyon gerçekleşir.

Son yıllarda katı oksit yakıt pillerinde bir miktar itriyum ile katkılandırılmış zirkonya elektrolit olarak kullanılmaktadır. Yaklaşık olarak 800° de ve üzerindeki sıcaklıklarda Y_2O_3 yapısı oksijen iyonlarını iletken hale geçer ve elektrolitin bu özelliği sebebiyle katı oksit yakıt pillerinin operasyon sıcaklıkları 800 ila 1100° dir [10].

Katı oksit yakıt pilleri üzerindeki araştırmalar son yıllarda hücre elemanlarının kimyasal ve mekanik kararlılıklarını arttırmanın yanında çalışma sıcaklığını ve maliyeti düşürme üzerinde yoğunlaşmaktadır [8]. Özellikle sıcaklığı düşürmek büyük öneme sahiptir çünkü yüksek sıcaklıktaki malzemelerin reaksiyona girerek kimyasal kararlılıklarını kaybetme eğiliminin artmasının yanında yüksek sıcaklık korozyonundan ötürü, $1000^{\circ}C$ ve üzeri sıcaklıklarda uzun süreli uygulamalar için nispeten ucuz ve kolay işlenen metalik bileşen kullanmak oldukça güçtür. Bu nedenlerle daha düşük sıcaklıklarda çalışabilecek sistemlere büyük ihtiyaç duyulmaktadır. İlk aşamada mühendislik önlemler alınmış, daha iyi dizayn, daha ince elektrolit gibi denemeler verimi bir derece arttırıp sıcaklığı düşürmüş olmakla birlikte yeterli olmamıştır. Aranılan malzemenin, YSZ tipi malzemelerin $1000^{\circ}C$ de sahip olduğu iletkenlik değerine $500-800^{\circ}C$ gibi düşük sıcaklıklarda sahip olması aranan en önemli özelliktir. Böylece hem sıcaklığın düşük olması kimyasal reaksiyonların başlama olasılığını azaltarak bileşenlerin birbirleri ile kimyasal uyumlulukları sağlanacak hem de metalik bileşenler kullanılabilir [5].

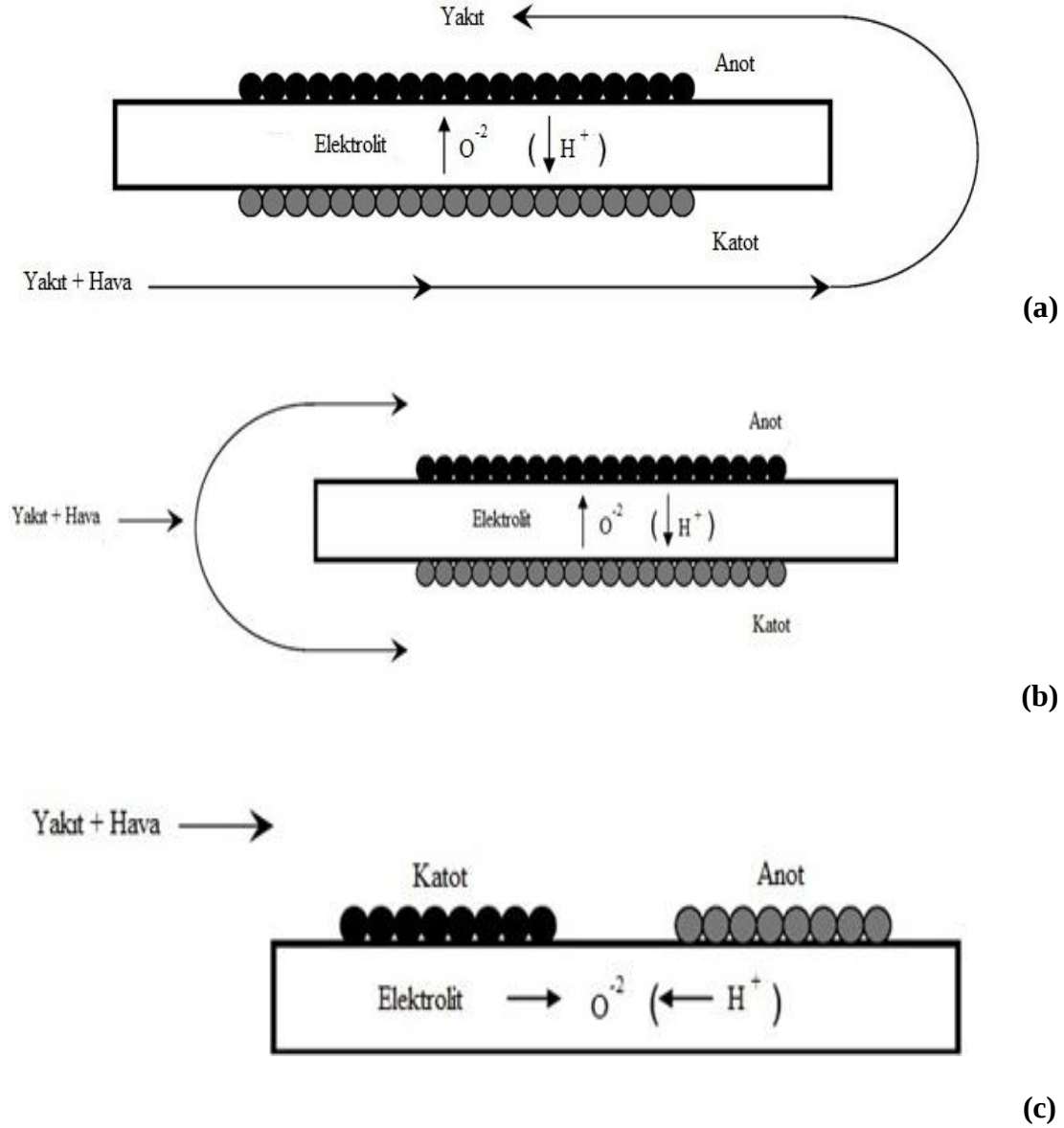
Orta sıcaklık katı oksit yakıt pilleri olarak adlandırılan bu sistemler üzerine gerek elektrot, gerek elektrolit, gerekse hücre dizaynı çalışmaları yapılmaktadır. Bu alandaki en önemli gelişmelerden biri Hibino ve diğ. tarafından çalışılan tek hücreli yakıt pili teknolojileridir. Bu sistemlerde hidrojen ve oksijen sisteme birlikte verilmekte ve elektrolit üzerinde yanyana duran elektrotların oluşturduğu tek hücrede reaksiyon gerçekleşmektedir [4]. Şekil 2.2’de yeni nesil tek hücreli sisteme ait şematik gösterimler yer almaktadır.



Şekil 2.2 : Yeni nesil tek hücreli yakıt pilinin şematik gösterimi [9].

Tek hücreli sistemlerde yakıt ve oksijen patlama oluşturmayacak şekilde belirli oranlarda karıştırılarak verilir. Elektrolit ve elektrotların bir arada bulunduğu hücrede elektrik üretimi gerçekleşir. Diğer yandan standart sistemde hava ve yakıt hiçbir zaman temas etmezken, membrandan geçen oksijen iyonu ile yakıt arasında reaksiyon gerçekleşir. Temel çalışma prensibi, elektrotların anodik ve katodik reaksiyonlara karşı farklı katalitik aktivite göstermeleridir. Sonuçta oksijen kısmi basıncında meydana gelen fark, açık devre voltajı oluşmasına neden olarak elektrik üretimi sağlanmaktadır. Bir çok farklı mühendislik dizaynı bulunan bu yakıt pilinin tasarım kolaylığının yanında, yalıtım probleminin olmaması, yüksek termomekanik kararlılığı, oluşan ekzotermik reaksiyonlar sayesinde hücre sıcaklığının kolay kontrolünün yanında en önemlisi çok küçük uygulamalar için son derece ideal olmasıdır [11]. Bunun yanında seçici mazleme gereksinimi, elektrokimyasal olmayan reaksiyonların sonucu olan düşük verim ve yüksek sıcaklıklarda hava-yakıt karışımının patlama riski tek hücreli katı oksit yakıt pillerinin önündeki engeller olarak göze çarpmaktadır. Bu engeller ışığında seçici ve katalitik malzeme ihtiyacı doğmaktadır. [9].

Dizayn kolaylığı tek hücreli katı oksit yakıt pillerinin en önemli avantajlarından biridir. Şekil 2.3’de tek hücreli katı oksit yakıt pillerinin 3 farklı geometrisi bulunmaktadır.



Şekil 2.3 : Tek hücreli katı oksit yakıt pillerin farklı geometrileri a)A tipi, b)B tipi, c)C tipi [2].

A tipi geometride yakıt ve hava ilk önce katota gelir ve oksitleyici gaz redüklenir. Daha sonra yakıt-hava karışımı anota ilerler ve yakıt oksitlenir. B tipi geometride ise yakıt-hava karışımı gazlar aynı anda anot ve katota gelirler ve bu yakıt-hava karışımı elektrotlara eş zamanlı nüfuz eder. Öte yandan C tipi geometride elektrotlar elektrolitin aynı yüzeyinde bulunmaktadır, değişen iyon hareketi doğrultusudur [2]. Her geometride de anotun yakıtın oksidasyonu için elektrokimyasal olarak aktif

olması gerekiyorken, oksijen redüksiyonu için inert olması gerekmektedir. Bununla birlikte katot da tam tersi özellikler göstermelidir [12].

Yakıt ve hava yakıt pili hücresine patlama gerçekleşmemesi amacıyla belirli oranlarda verilir. Bu koşullarda yakıt olarak kullanılan hidrokarbonlardan metan, etan ve propanın patlama riski yaşanmadan sisteme verilebilmesi için gerekli sınır değerleri hacimsel olarak sırasıyla %15, %12.5 ve %9.5'tir [11].

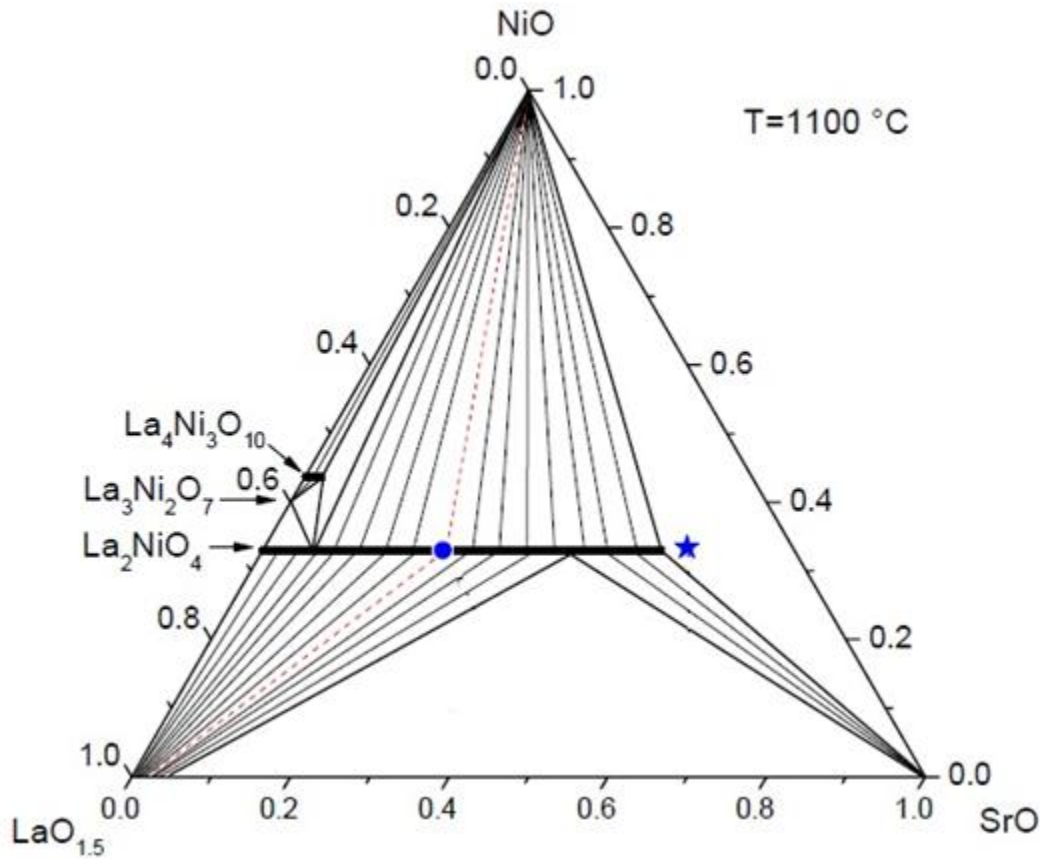
Tek hücreli katı oksit yakıt pilleri geleneksel yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında iki önemli özelliğinin ön plana çıktı görülmektedir. Bunlardan ilki yüksek sıcaklıklardaki elektrot bölmeleri arasındaki sızıntıyı engelleyen bir malzemeye ihtiyaç duyulmaması, bu sayede de ciddi miktarda maliyetin azaltılmasıdır. Tek hücreli katı oksit yakıt pillerini geleneksel yakıt pillerinin önünde tutan bir diğer özellik ise anot ve katot malzemesinin katı elektrolitin aynı yüzeyi üzerinde konumlandırılması sayesinde daha ince bir elektrolit kullanmak yerine 2 elektrot arasındaki mesafe azaltılarak ohmik rezistans düşürülebilmektedir [13].

2.1 Elektrot

Günümüzde katot malzemesi olarak lantan nikelatların kullanıldığı literatür ışığında gözlemlenmektedir. Anot malzemesi olarak ise gerek orta sıcaklık gerekse yüksek sıcaklık yakıt pillerinde nikel içeren seramik-metaller kullanılmaktadır. Fakat son yıllardaki araştırmalar sonucunda üzerinde yoğunlaşılmayan başlanıl yeni nesil tek hücreli yakıt pillerinde kullanılmak üzere spesifik mazleme arayışı başlamıştır. Yeni nesil yakıt piller üzerine yapılan çalışmalar ışığında hem anodik hem katodik özellikler gösteren malzeme ihtiyacı açığa çıkmıştır [14].

Yapılan literatür araştırması, üzerinde çalışılan elektrot malzemeleri hakkında bilgi vermiştir. Sayers ve diğ., orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde elektrolitle uyumlu katot araştırması sonucunda La_2NiO_4 bileşiğinin katot olarak kullanımının uygun olduğunu göstermişlerdir [14]. Katot malzemesi olarak son zamanlarda sıklıkla kullanılan La_2NiO_4 bileşiği normal hava, oksidan ve hafif redüktan şartlarda kararlıdır, ancak oksijen kısmi basıncı düştükçe kararlılığı azalmakta ve anodik şartlarda parçalanmaktadır. La_2NiO_4 bileşiğinin katodik şartlarda kullanılmasının nedeni sahip olduğu elektronik iletkenliktir ve aynı özellik anodik şartlar için de

beklenmektedir. Buttrey ve diğ., $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ve $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ bileşiklerinin yapılarını ve özelliklerini incelemiştir [15]. Bu çalışma kapsamında literatürde daha önce bulunmayan, SrO ilavesinin elektrotla elektrolitler arası kimyasal kararlılığa etkisinin ön incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda La-Sr-Ni-O sisteminin detaylıca araştırılması gerekmektedir. Bobina ve diğ., La-Sr-Ni-O sistemi üzerinde yapmış oldukları çalışmalarında elde edilen 1100°C 'deki izotermal kesit La_2O_3 -SrO-NiO diyagramı Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4 : La-Sr-Ni-O sisteminin 1100°C 'de faz diyagramının izotermal kesiti [16].

Kırmızı çizgilerin kesişim noktası $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ın çözünürlük sınırını, çizgiler ise faz sınırlarını göstermektedir. Bobina ve diğ., mavi nokta ile SrO in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ içinde çözünürlük sınırı $x=0.8$ de gerçekleştiğini ön görmüştür ki bu literatürdeki en düşük değerdir. Takeda ve diğ., yaptıkları kapsamlı çalışmada katı çözeltinin kristal kimyası formülize edilmiş olup, deneysel bir çalışmayla SrO'in çözünürlük limitinin $x=1.6$ olması gerektiğini öngörmüşlerdir ve Şekil 2.4'de yıldız ile gösterilmiştir [17]. Bu çelişkili sonuçların, LSN yapılarının $x>1$ koşulunda, katı çözeltilerinin sinterlenmesinin oldukça zor olmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir [17].

Literatürde sistemin termodinamiği hakkında bilgi oldukça sınırlıdır. Bu çalışmalardan biri Kato ve diğ. tarafından gerçekleştirilen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ yapısının düşük sıcaklıktaki ısı kapasitesi ölçümleri olup, çalışma $0 \leq x \leq 0.65$ aralığında 1.8 ve 20 K olarak hesaplanmıştır. Ayrıca James ve diğ. benzer bir çalışmayı $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ kompozisyonunun ısı kapasitesi ölçümlerini yaparak 200-290 K değerlerine ulaşarak gerçekleştirmiştir [18].

2.2 Elektrolit

Katı oksit yakıt pillerinde günümüze kadar olan uygulamalar ışığında elektrolit olarak kullanılan malzeme yitriya-stabilize kübik zirkonyadır (YSZ). Uzun yıllardır bu malzeme elektrokimyasal uygulamalarda özellikle elektrolit olarak kullanılmaktadır. Çok iyi bir oksijen iyon iletkeni olan YSZ'nin oksijen iyon hareketini sağlayabilmesi diğer bir ifadeyle iyonik iletkenliği için ısıtılması gereklidir ki bu sıcaklık YSZ için 1000°C 'dir. Bu şekilde membran olarak YSZ ve türevleri kullanılan çalışma sıcaklığı 1000°C civarında olan bu sistemlere yüksek sıcaklık yakıt pilleri adı verilmiştir. Ancak bu yüksek sıcaklıklar mühendislik uygulamaları için önemli problemler teşkil etmektedirler. Membran bu sıcaklıkta çalıştığından buna bağlı sistemlerdeki tüm bileşenlerin de bu sıcaklıkta kararlı olmaları ve birbirleri ile kimyasal reaksiyona girmemeleri gerekmektedir. Ayrıca 1000°C ve üzeri sıcaklıklardaki uzun süreli uygulamalarda yüksek sıcaklık korozyonu da gözlemlenmektedir. Tüm bu sebeplerden dolayı nispeten ucuz ve kolay işlenen metalik bileşenler kullanmak oldukça güçtür. Bu nedenlerden dolayı daha düşük sıcaklıklarda çalışabilecek sistemlere büyük ihtiyaç duyulmaktadır [19].

Aranan malzemenin, YSZ tipi malzemelerin 1000°C de sahip olduğu iletkenlik değerine $500-800^\circ\text{C}$ gibi düşük sıcaklıklarda sahip olması aranan en önemli özelliktir. Böylece hem sıcaklığın düşük olması kimyasal reaksiyonların başlama olasılığını azaltacak, bileşenlerin birbirleri ile kimyasal uyumlulukları sağlanacak hem de metalik bileşenler kullanılabilecektir. Bunların yanında katı elektrolitte aranan diğer önemli özelliklerden biri de hücre empedansını minimuma indireyecek iyi iyonik iletimle beraber, kaçak akımları minimumda tutacak az veya hiç elektronik iletkenliktir. Bu yüzden iyonik ve elektronik şarj taşıyıcılarının konsantrasyonun ve mobilitesinin kontrolü önemlidir [20].

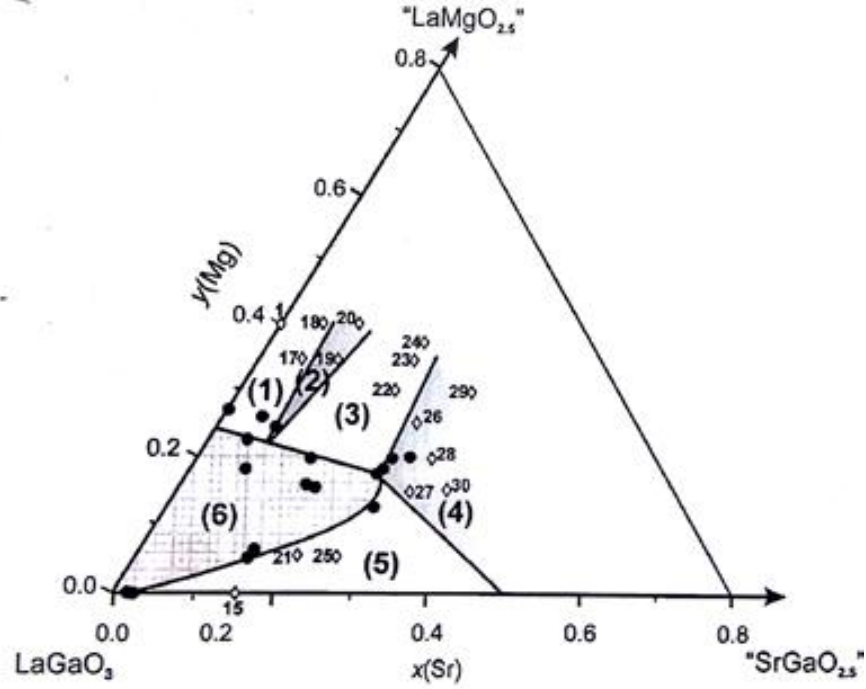
Yüksek kalitede perovskit oksit iyon iletkenleri olan Sr ve Mg ile katkılandırılmış LaGaO_3 'ün (LSGM) buluşu ile birlikte bu yapı üzerine araştırmalar yoğunlaştırılmıştır. $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}$ bileşiğinin 800°C 'de gösterdiği iyonik iletkenliğin, mol olarak %8 Y_2O_3 içeren ZrO_2 temelli (8YSZ) yapısının 1000°C 'de gösterdiği iyonik iletkenlikle benzerlik gösterdiği açığa çıkmıştır [21]. Bu çalışmalar sonucunda LSGM in orta sıcaklık katı oksit yakıt pilleri için son derece uygun bir elektrolit adayı olduğu açığa çıkmıştır. LSGM elektrolit olarak en verimli hücre performansını 800°C nin altında vermektedir. Çalışma koşullarındaki yüksek elektronik iletkenliğinin yanında karışık elektronik ve oksit-iyon iletkenleri (MEOC) ile uyumluluğu LSGM'i diğer seçeneklerden üstün tutan özelliklerinden biridir. Örnek olarak YSZ tipi elektrolitler MEOC katot ile kullanıldığında üretimi sırasında genellikle $\text{La}(\text{Sr})$ içeren perovskit yapısındaki katot malzemesi ile reaksiyona girmekte ve katot-elektrolit ara yüzeyinde piroklor $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ile perovskit SrZrO_3 fazlarını oluşturmaktadır [22].

LSGM elektrolitler üzerine yapılan çalışmalar ışığında, elektrolitlerin iletkenliğinin katı malzemesinin konsantrasyonuna bağlı olduğu ve çok sayıda sistem üzerinde yapılan deneyler sonucunda maksimum iletkenlik değerlerinin $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ bileşiklerinde elde edildiği görülmüştür [20].

Katı oksit yakıt pillerinde görülen problemlerden biri de açık devre koşulları altında elektrolitin kafes genişmesi ile yakıt kullanımından kaynaklanan ciddi miktarda elektronik kaçak meydana gelmesidir. LSGM elektrolitler bu koşullarda da oldukça kullanışlıdır. Araştırmalar göstermiştir ki bu sistemin belirli kompozisyonları en yüksek oksijen iyon iletkenliklerine sahiplerdir [23]. Ayrıca iletken katot malzemeleri ile oldukça iyi kimyasal uyumluluk göstermeleri katı oksit yakıt pillerinde kullanılabilinecek elektrolit çeşitleri arasında LSGM'i öne çıkarmaktadır [24].

Alternatif elektrolit çeşitlerinden katkılandırılmış seryum oksit bir diğer popüler elektrolit çeşitidir. Aralarındaki en yüksek iletkenliğe sahip malzemedir ve katot malzemeleri ile kimyasal olarak uyumludur fakat oksijen kısmı basıncının düştüğü anodik koşullarda kimyasal kararlılığını koruyamamaktadır [24].

Matraszek ve diğ., yapıları çalışmada $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO-SrO}$ sistemi ile 30 numune hazırlayarak bir inceleme yapmıştır. Yapılan çalışma kapsamındaki numuneleri gösteren $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ sisteminin 1673 K'deki faz diyagramından bir kesit Şekil 2.5'de verilmiştir.



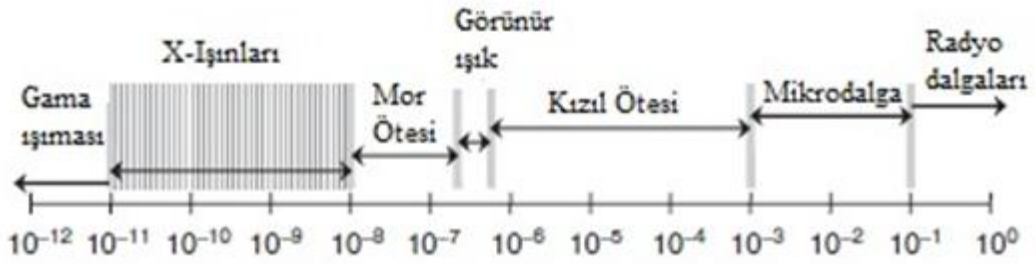
Şekil 2.5 : $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ sisteminin 1673 K'deki faz diyagramından bir kesit. Faz bölgeleri: (1) $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ perovskit fazı, $\text{MgGaLa}_3\text{O}_7$, MgO ; (2) $\text{MgGaLa}_3\text{O}_7$, MgO , SrLaGaO_4 ; (3) SrLaGaO_4 , MgO ; (4) MgO , SrLaGaO_4 , $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$; (5) SrLaGaO_4 , $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$; perovskit yapısı [21].

Yapılan çalışma kapsamın hazırlanan numuneler ile $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO-SrO}$ sisteminin yanında $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ve $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ sistemi de 1673 K'de incelenmiştir. Numunelere XRD ve SEM/EDX analizleri uygulanmış olup perovskit yapısının yanında sistemde oluşabilecek $\text{MgGaLa}_3\text{O}_7$, SrLaGaO_4 ve $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ yapıları saptanmıştır [21].

3. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

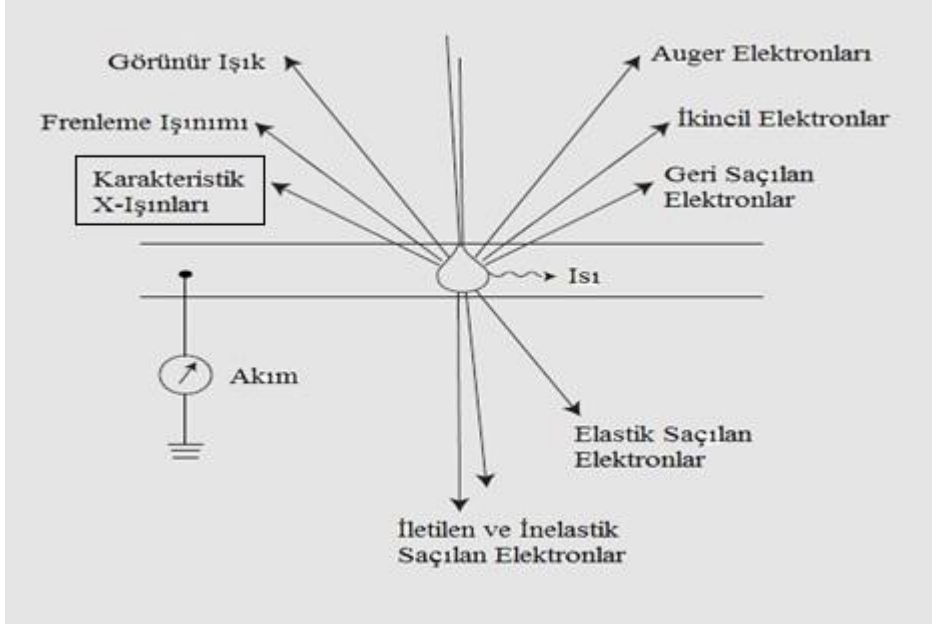
Proje kapsamındaki tüm numuneleri karakterizasyonu XRD tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Proje başında uygulanması planlanan SEM analizleri numunelerin nem ile reaksiyona girerek bozunmaları, bakalit kalıbını bozmaları nedeniyle gerçekleştirilememiştir.

X-ışınları, ışığın yapısına çok benzeyen fakat çok daha kısa dalga boylarına sahip elektromanyetik radyasyonlardır. Yaklaşık $1\text{\AA}$ mertebesinde dalga boyuna sahip olup; Şekil 3.1’de görüldüğü üzere elektromanyetik spektrum içinde mor ötesi ışınlarla gamma ışınları arasındaki bölgeyi işgal ederler [25].



Şekil 3.1 : Elektromanyetik spektrum [26].

X-ışınları, yüksek enerjili elektronlarla bir metalin bombardımanı sonucu elde edilir. Elektronların metal ile temasında hedef metalden çıkarken yavaşlarlar ve beyaz radyasyon Bremsstrahlung denilen sürekli bir dalga boyu aralığına sahip ışın üretirler [27].



Şekil 3.2 : Numune elektron etkileşimi sonucu x-ışınlarının yayılımı [28].

Yüksek enerjili elektron demeti tarafından koparılan elektronların iç kabukta oluşturduğu boşluklar dış kabuklardaki elektronlar tarafından doldurulur ve bu sırada x-ışınları açığa çıkar. Bu şekilde oluşan x-ışınları “karakteristik x-ışınları” olarak adlandırılır çünkü her bir elementin ışınlarının enerjisi kendisine özeldir [29]. Yüksek enerjili elektron demeti ile etkileşim sonrası açığa çıkan karakteristik x-ışınları ve diğer ışınların şematik olarak gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.

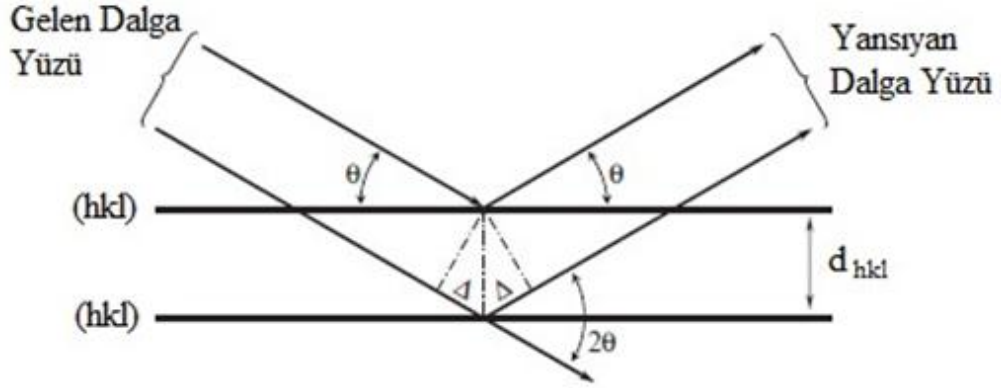
X-ışınlarının oluşumu, doğal x-ışınları ve yapay x-ışınları olmak üzere iki şekilde meydana gelir.

Doğal x-ışınları, atom çekirdeği tarafından K enerji kabuğundan elektron yakalanması, alfa bozunumu, beta bozunumu olayları ile meydana gelir. Bu atoma gelen ve temasta bulunan yüksek enerjili elektronlar hedef atomun ilk halkalarından elektronlar koparır. Bu sırada da daha yüksek seviyeli üst halkalardan elektronlar atlayarak kopan elektronun bıraktığı boşluğu doldururlar. Bu sırada ortaya çıkan enerji fazlalığı X-ışını şeklinde dışarı salınır [28].

Yapay x-ışınları, maddenin elektron, proton, parçacıkları veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşmesinden ya da X-ışını tüpünden veya başka bir uygun radyoaktif kaynağından çıkan fotonlarla etkileşmesinden meydana gelir [28].

X-ışını difraksiyonu, malzemelerin kristallografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesini sağlayan hasarsız analiz yöntemidir. Numune üzerine

gönderilen dalga boyu bilinen x-ışınları farklı açılarda Bragg kanununa göre malzemedeki düzlemler tarafından kırınımına uğratılır [28].



Şekil 3.3 : X-Işınlarının atomik düzlemlerden difraksiyonu [26].

Bragg yasası şu şekilde ifade edilir:

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

Bu yöntemle elde edilen paternler her bir faz için parmak izi niteliğinde olup, malzeme içerisinde bulunan fazların tayinini sağlar. XRD ile analizde, malzeme yapısı (kristalin/amorf), kristalin malzemeler için kalitatif mineralojik analiz, latis parametresinin hesaplanması, kristal yapısının belirlenmesi, nanomalzemelerde tane boyutu ölçümü belirlenebilecek özelliklerdir [28].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar kapsamında elektrot olarak tasarlanan La-Sr-Ni-O sisteminin numuneleri hazırlanıp, XRD, SEM gibi gerekli karakterizasyon teknikleri uygunlandıktan sonra, elektrolit olarak tasarlanan La-Sr-Ga-Mg-O numuneleri hazırlanıp, benzer karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. Sonra ki süreçte hazırlanan elektrot ve elektrolit malzemelerinin birbirleriyle kimyasal kararlılıkları redüktif şartlar altında incelenmiştir.

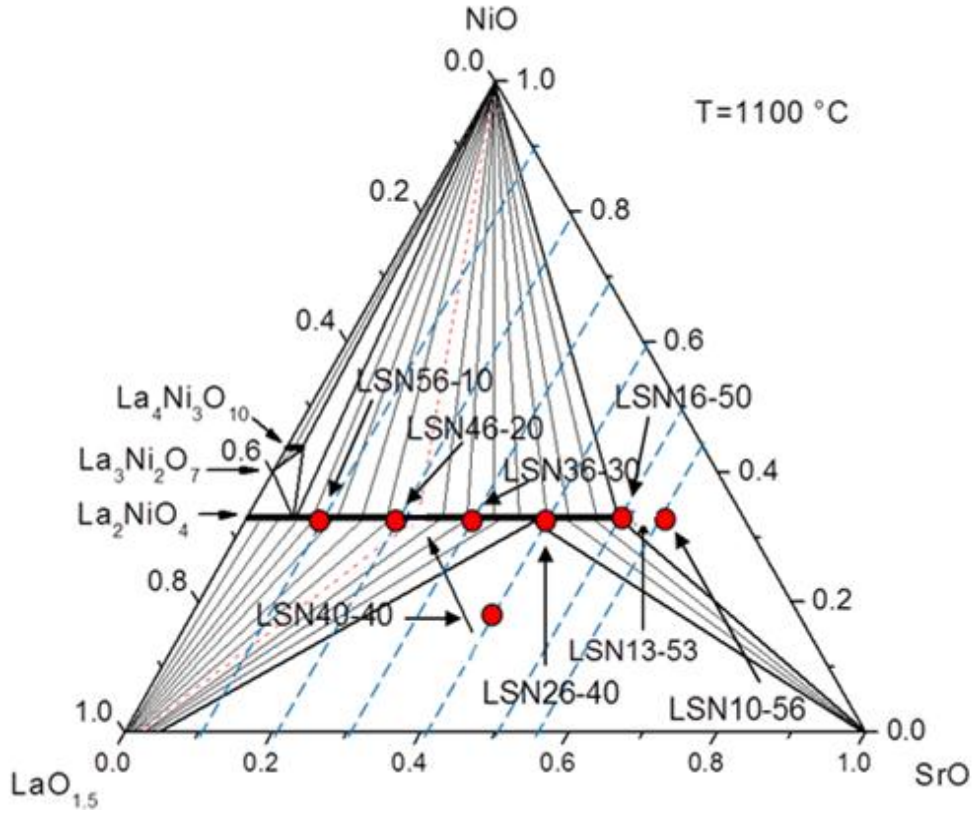
4.1 Numune Hazırlama

4.1.1 La-Sr-Ni-O sistemi

Numuneler pechini methodu kullanılarak hazırlanmıştır. Bu yöntemle numuneler hazırlanırken suda çözünebilen tuzlar kullanılmıştır. Bu amaçla LSN numuneleri için;

- Lantan asetat ($\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$)
- Stronsiyum asetat ($\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)
- Nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzları kullanılmıştır.

LSN numuneleri Şekil 4.1’de görülen $\text{LaO}_{1.5}$ -SrO-NiO faz diyagramı üzerindeki La_2NiO_4 bileşiğinin doğrultusu referans alınarak hazırlanmıştır. Katkı malzemesi olarak seçilen SrO artışı ile hazırlanan numuneler diyagramda sağa doğru kaymaktadır ve yüzde miktarlarına göre isimlendirilmektedir. Örneğin LSN 46-20 numunesi, %46 $\text{LaO}_{1.5}$, %20 SrO ve %34 NiO içeren bileşegi ifade etmektedir. Bileşiğin katkılandırılmış formülü $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ şeklindedir ve eklenen Sr miktarıyla ters orantılı olarak La oranı azalmaktadır. Hazırlanan numuneler içerisinde sadece LSN40-40 numunesi La_2NiO_4 referans doğrultusu dışından alınmıştır. Bu numune de faz diyagramının iyileştirmesi amacıyla hazırlanmıştır.



Şekil 4.1 : Deneysel elde edilen $\text{LaO}_{1.5}$ -SrO-NiO faz diyagramı üzerinde hazırlanan numunelerin gösterimi.

Belirlenen stokiometrik oranda hassas terazide hazırlanan tuzlar, tek tek saf su ile çözülmüştür. Daha sonra ısıtıcı karıştırıcılara konularak devamlı olarak bir süre karıştırılmıştır.



Şekil 4.2 : Isıtıcı karıştırıcıdaki LSN numunesi.

Karıştırma esnasında belirli aralıklarla şelat yapıcı olarak sitrik asit ilave edilmiştir. Miktar katyon başına 1 mol olarak belirlenmiştir bu da numune başına 12.6 grama denk gelmektedir. Sitrik asit eklendikten sonra süreçteki numune Şekil 4.2’de verilmiştir.

Sitrik asit ilavesi ile birlikte çözelti kıvamlaşmış viskozitesi artmıştır. Sürekli karıştırma ve ısıtma ile su uzaklaştırılmıştır. Zamanla beher tabanına çözelti çökmüş ve su tamamen uzaklaşırken kendiliğinden bir yanma/tutuşma reaksiyonu gerçekleşmiştir. Bu aşama literatüre göre bileşiklerin ön oluşum aşamasıdır. Bu aşamadan sonra beherdeki malzemenin etüvde kurutulmasına devam edilmiştir. Numuneler yaklaşık 16 saat süreyle etüvde kalmıştır. Bu esnada malzeme içerdiği organik ve krsital suyunun uzaklaşması esnasında ciddi şekilde şişip, kabarmaktadır. Numunelerde yeşilden kahverengiye doğru bir renk geçişi de gözlemlenmiştir. Etüvden alınan malzeme bir miktar ufalandıktan sonra porselen krozeeye alınıp kalsinasyon işlemine geçilmiştir.

Numunelere kalsinasyon işlemi 800°C de yaklaşık 8 saat süreyle uygulanmıştır. Kalsinasyon aşamasında sırasında numuneler mümkün olduğunca geniş yüzeye sahip olacak şekilde bırakılmıştır.

Kalsinasyon prosesi sonrasında numuneler difüzyonla termodinamik denge fazlarına ulaşmaları için Şekil 4.3’de verilen tek eksenli preste 280 MPa altında peletlenmiştir.



Şekil 4.3 : Pelet üretiminde kullanılan 10 tonluk pres.

Elde edilen peletler, Şekil 4.4’de görüldüğü üzere fırında meydana gelebilecek reaksiyonlardan kaçınmak amacıyla platin folyo üzerine yerleştirilmiştir. Numuneler fırın içerisinde 3 gün süre ile 1300°C ve 1100°C’de ısıtılma işlemine tabi tutulmuşlardır.



Şekil 4.4 : Fırın içindeki hazırlanan pelet.

Isıl işlem sonrası numunelerin çoğu oda sıcaklığında soğumaya bırakılırken, LSN56-10, LSN46-20 ve LSN26-40 numuneleri 1300°C’deki kristal yapıyı muhafaza etmek ve soğuma sırasında meydana gelebilecek oksitlenmeleri minimuma indirmek amacı ile sıvı azot içerisinde soğutulmuştur.

4.1.2 La-Sr-Ga-Mg sistemi

La-Sr-Ga-Mg (LSGM) numunelerinin hazırlanmasında da pechini methodu kullanılmıştır. Bu bileşiği oluşturan suda çözünen tuzlar;

- Lantan asetat ($\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$)
- Stronsiyum asetat ($\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)
- Magnezyum asetat ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- Galyum nitrat ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$) tuzlarıdır.

Yapılan literatür taraması sonucunda hazırlanacak LSGM kompozisyonları belirlenmiştir. Hazırlanan bileşikler $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}$ ve $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}$ olarak seçilmiştir.

Numunelerin tuzları Şekil 4.5’de görüldüğü üzere tuzlar tek tek saf suda çözülmüş ve ısıtıcılı karıştırıcılara konularak karıştırılmıştır.



Şekil 4.5 : Saf suda karıştırılmış tuzlar.

Karıştırma sırasında şelat yapıcı olarak LSN numunelerine olduğu gibi sitrik asit ilave edilmiştir. Sitrik asit katyon başına 1 mol olarak eklendiğinden 12.6 gr olan sitrik asit miktarı LSGM numuneleri için 15.75 gr olarak eklenmiştir. Isıtıcı karıştırıcıdaki numunelerin viskozitesi sitrik asit ilavesi ile artmıştır. Bunun akabinde gerçekleşen ani yanma reaksiyonunun ardından numuneler Şekil 4.6’da ki gibi görünmektedirler. Bu aşama literatüre göre bileşiklerin ön oluşum aşamasıdır.



Şekil 4.6 : Ani yanma reaksiyonu sonrası numuneler.

Bu aşamadan sonra numuneler kristal suyunu verip kurutulması amacı ile etüve konulmuştur. Bu aşamada numunedeki kristal suyu ve organığın uzaklaşmasıyla ciddi oranlarda şişme gözlenmiştir. Yaklaşık 16 saatlik süreç sonrasında etüv içindeki numuneler Şekil 4.7’de ki görünümü kazanırlar.



Şekil 4.7 : Etüv sonrası numunelerin görünümü.

Etüvden sonra numuneler ufalanıp kabaca öğütülerek porselen krozelere konulmuştur. Krozelerdeki numuneler kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem 800°C’de 8 saat süreyle uygulanmıştır. Şekil 4.8’de kalsinasyon öncesi ve sonrası numuneler verilmiştir.



Şekil 4.8 : Kalsinasyon öncesi (üst resim) ve sonrası (alt resim) numuneler.

Kalsinasyon sonrası elde edilen numuneler Şekil 4.3’de verilen tek eksenli pres cihazı ile peletlenmiştir. Hazırlanan peletler ise Şekil 4.9’de verilmiştir.



Şekil 4.9 : Peletlenen numuneler.

Hazırlanan peletler LSN’de olduğu gibi platin bir folyo üzerine konulup 3gün süreyle 1300°C’de ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonrası numunelerin görüntüsü Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10 : 1300°C’de ısıtılma işlemi görmüş peletler.

Bu aşamadan sonra numunelerin faz ve mikroyapı karakterizasyonları yapılmıştır.

4.1.3 La-Ce-O sistemi

Koruyucu bariyer olarak kullanılmak üzere Lantan ile katkılandırılmış CeO_2 (LDC) hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşiğin kimyasal formülü ise $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ ’dir. Bu yakıt pili hücresi bileşeninin üretiminde de elektrot ve elektrolit üretiminde kullanılan pechini methodu kullanılmıştır. Bileşiğin sentezlenmesinde kullanılan tuzlar;

- Lantan asetat ($\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$)
- Seryum nitrat $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Numunelerin tuzları belirlenen stokiometrik oranlarda saf su ile çözülerek ısıtıcı karıştırıcıya konulmuştur. Karışıma şelat yapıcı olarak sitrik asit eklenmiştir. Isıtıcı karıştırıcıda ani yanma reaksiyonu meydana geldikten sonra numune etüve konulup

16 saat süre ile etüv içerisinde bekletilmiştir. Etüv sonrasında numune 800° de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

4.2 Deney Düzenekleri

Çalışma süresince kalsinasyon, ısıtım işlem ve redüksiyon prosesleri için çeşitli fırınlar kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında, kontrollü oksidan ve redüktif atmosfer ortamlarındaki deneylerin yapılması amacıyla 2 fırın modifiye edilmiştir. Şekil 4.11’de verilen döner fırın, çalışma kapsamında numunelerin anodik koşullardaki davranışlarının belirlenmesi amacıyla modifiye edilmiş ve kullanılmıştır.



Şekil 4.11 : Modifiye edilen fırın ve deney düzeneğine ait farklı açılardan görüntüler.

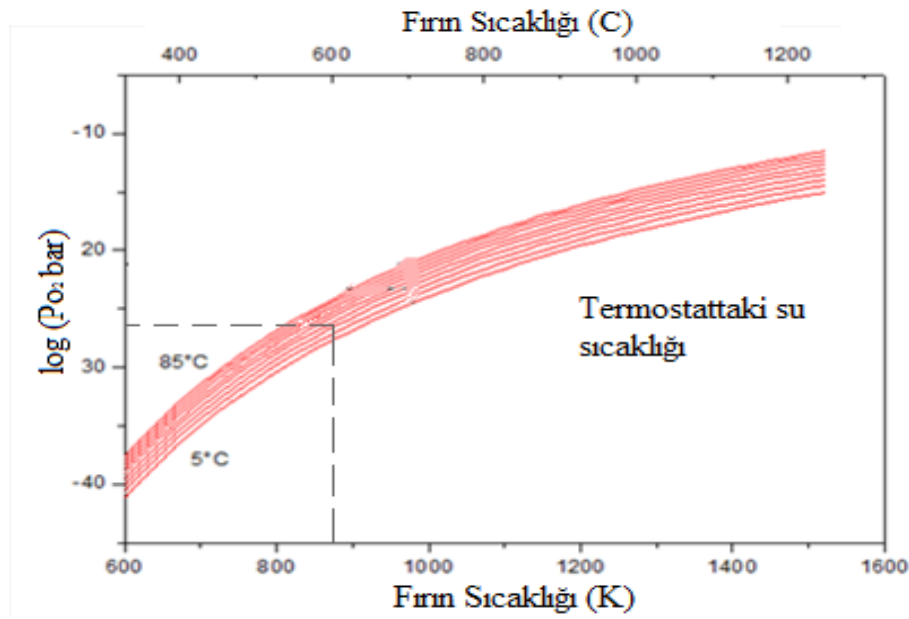
Redüktan atmosferde yapılacak olan deneyler hidrojen gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Fırının önemli özelliklerinden biri ilave edilen özel bağlantı aparatları sayesinde dönerken içeri H_2 gazı verilebilmesidir. Verilen gazlar, gaz yıkama şişesinden geçirilerek fırını verilmiştir. Gaz yıkama şişesi fırın içindeki atmosferin nemlendirilmesini sağlamasının yanında ayrıca bu yöntem fırından geri alev basması gibi etkenlerin oluşturabileceği tehlikelere karşı alınmış önlemlerden biridir. Fırın çıkış gazı ise yakılarak atılmakta böylece patlama riski en aza indirilmeye çalışılmıştır.

Bu deneyler için oksijen konsantrasyonunun sürekli sabit tutulabilmesi amacıyla H_2/H_2O dengesi kullanılmıştır. Hidrojen gazının Şekil 4.11’de görüldüğü üzere sabit sıcaklıktaki bir gaz yıkama şişesinden geçirilmesi ile istenen şartlarda hava ile denge halindeki su buharının fırına verilerek parçalanması prensibine dayanmaktadır.

Denge oksijen basıncı, termodinamik olarak her sıcaklıktaki su-su buharı dengesi ve aynı şekilde suyun fırın atmosferinde parçalanma dengesi bilindiği için her sıcaklık için hesaplanabilir. Bu hesaplamalar denklem 4.1 yardımı ile gerçekleştirilmiştir.

$$Kp = P_{H_2}^{1/2} / P_{H_2O} \quad (4.1)$$

Verilen denklem kullanılarak Şekil 4.12’de verilen grafik yardımı ile termostat(gaz yıkama şişesi) su sıcaklığı ve fırın sıcaklığından denge oksijen basıncına ulaşmak mümkündür.



Şekil 4.12 : Termostattaki su sıcaklığına bağlı fırın sıcaklığı-log(P_{O_2}) grafiği

Grafik üzerinden yorum yapacak olursak örneğin 980 K sıcaklığında bir fırında termostat sıcaklığı yaklaşık 45°C olduğunda $P_{O_2} = 10^{-24}$ bar iken termostat sıcaklığı 85°C olduğunda basınç $P_{O_2} = 10^{-21}$ bara çıkmaktadır. Çalışma kapsamında oksidan ve redüktif atmosferdeki deneylerin sıcaklığı 650°C’dir. Grafik üzerinden yorumla bu sıcaklıktaki fırın içindeki oksijen basıncının $P_{O_2} = 10^{-26}$ bar olduğu ortaya konmaktadır. Sıcaklık arttığında denge oksijen kısmi basıncı artmaktadır.

Çalışmalar kapsamında Şekil 4.13’de verilen fırın oksidasyon deneylerinin yanı sıra üzerine kurulan düzenek sayesinde redüksiyon deneyleri sırasında da kullanılmıştır.



Şekil 4.13 : Oksidan ve redüktan deney düzeneği

Oksidan atmosferde retort tüp kullanılmadan numuneler kayıkçıklar vasıtası ile direk tüp fırın içine şarj edilmiştir.

Redüktüf atmosferde ise gazlar tüp içerisine şekilde görüldüğü üzere kontrol unitelerinden geçerek belirlenen oranlarda verilmektedir. Redüksiyon deneyleri kapsamında önce azot ile süpürülen retort tüp atmosferinde daha sonra verilen azot ve hidrojen ile kontrollü redüksiyon atmosferi yaratılmıştır. Fırının çıkış gazında bulunun hidrojen varlığının yarattığı patlama riskini minimuma indirmek amacıyla fırın çıkış gazı Şekil 4.13’de görüldüğü üzere yakılmaktadır.

4.3 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu

Deneyler sonucu elde edilen numunelere, x-ışınları difraksiyonu (XRD) ve elektron mikroskopisi (SEM) yöntemleri uygulanmıştır. Bu sayede numunelerin dengedeki fazlarının analizi ve mikroyapısal karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

X-ışınları (XRD) çalışmaları, Şekil 4.14’te gösterilen Bruker D8 Advanced XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde Cu-K_α radyasyonu kullanılırken, ölçümler $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir.

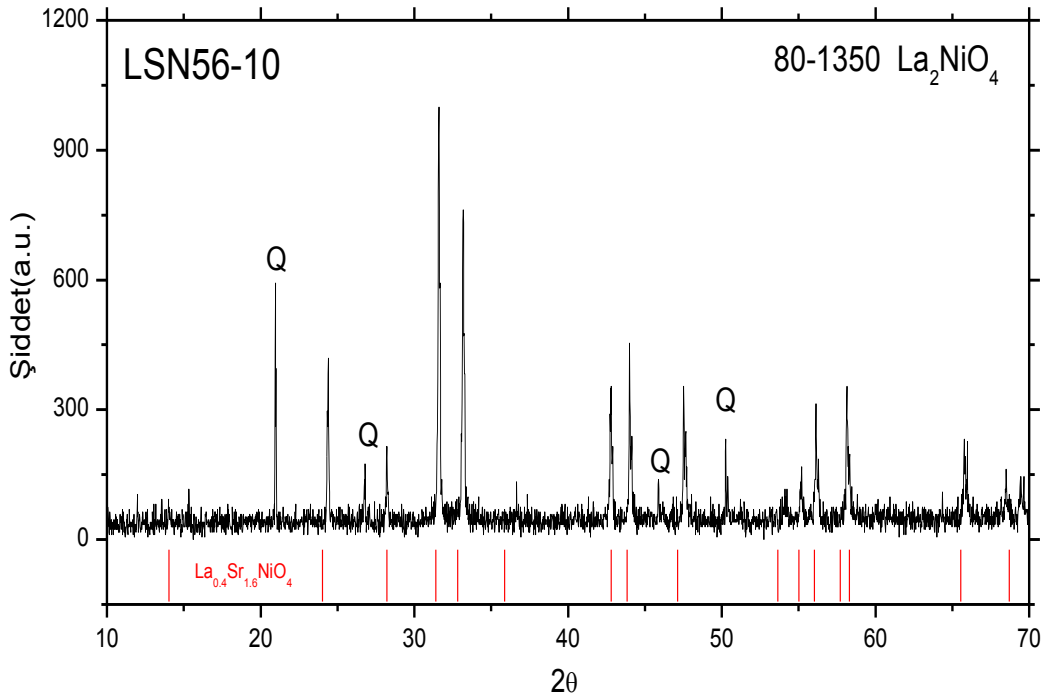


Şekil 4.14 : Deneylerde kullanılan Bruker D8 marka XRD ekipmanı

Numunelere XRD analizi uygulanmadan önce ağırlıkça yaklaşık olarak %10 kuvarz eklenmiş, birlikte ezilerek analiz gerçekleştirilmiştir. Bundaki amaç kuvarz pikini referans kabul ederek elde edilen paternlerin kaydırılarak düzeltilmesidir. Bu işlemde cihaza bağlı bilgisayarda mevcut olan EVA yazılımı ile gerçekleştirilmiştir.

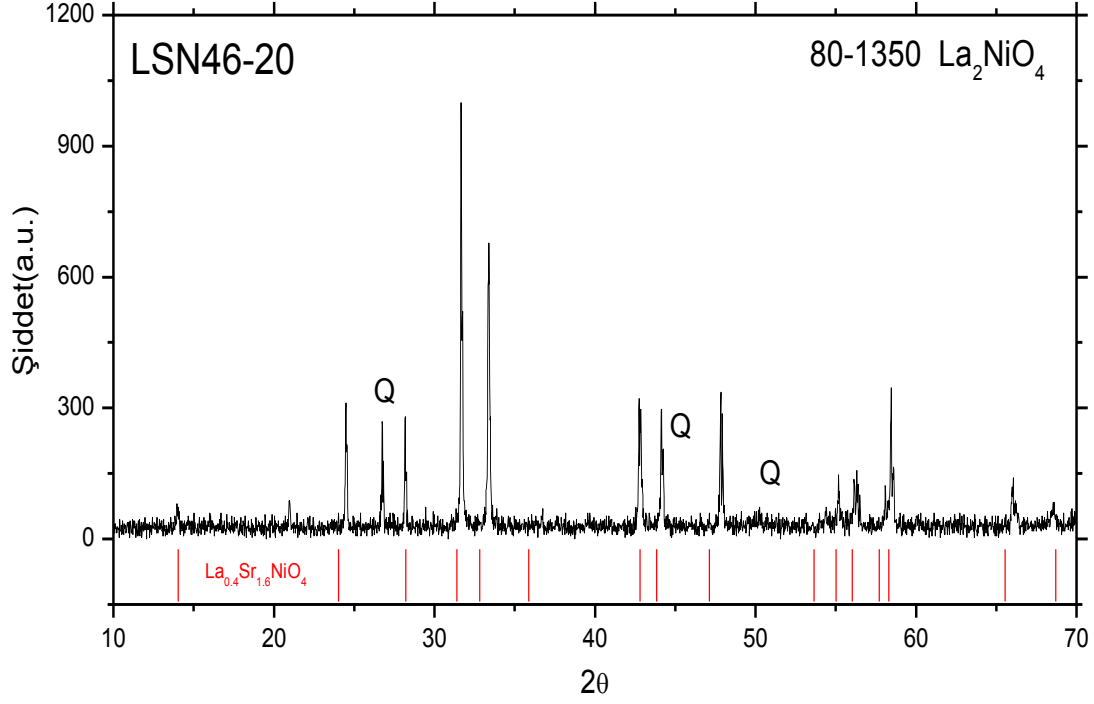
5. DENEYSEL SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar sonucunda pechini methodu ile elde edilen numuneler XRD analizine tabi tutulmuştur. Numunelerin XRD analizlerinde enstümental hataları ortadan kaldırmak için referans olarak kuartz kullanılmıştır. Agat havanda ağırlıkça %10 kuartz tozu numuneye katılarak birlikte ezilmiş ve analiz gerçekleştirilmiştir. Elde edilen paternler eklenen kuartz piklerine göre kaydırılarak EVA yazılımı ile düzeltilmiştir. LSN 56-10 numunesine ait XRD analizi sonucu Şekil 5.1’de verilmiştir.



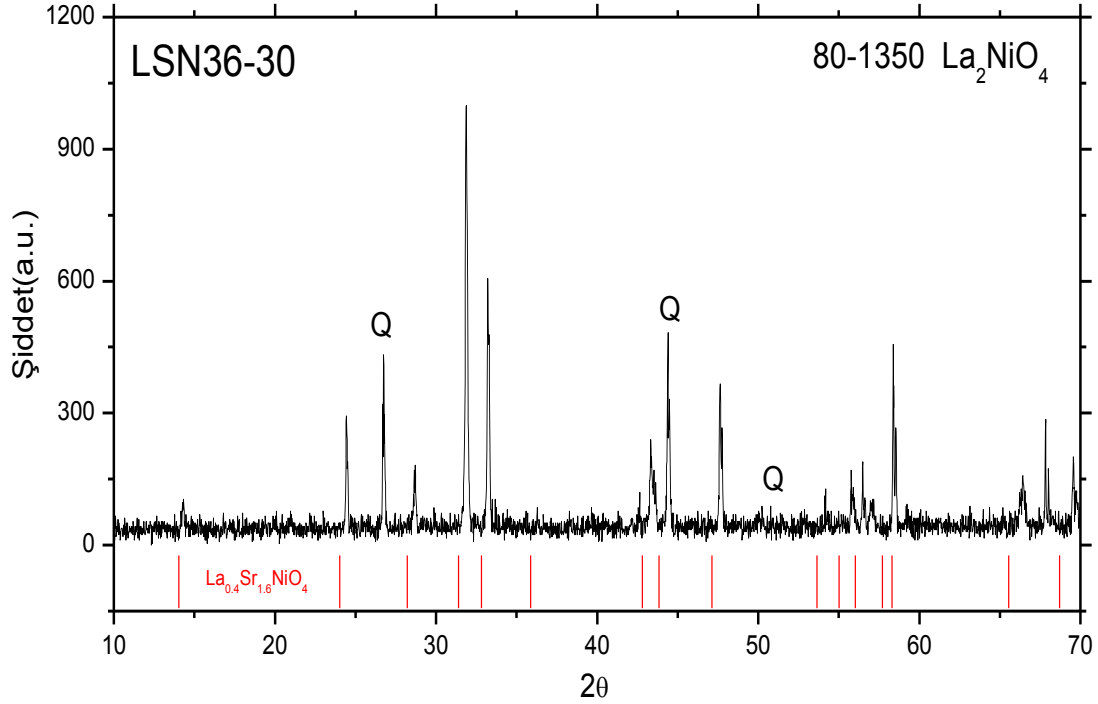
Şekil 5.1 : LSN56-10 numunesine ait XRD paterni (Q: Kuartz referans).

Yapılan XRD analizleri sonucunda az miktarda Sr ile katkılandırılan (La,Sr)₂NiO₄ katı eriyiğinin başarıyla tek faz şeklinde sentezlendiğın gözlemlenmiştir. LSN 46-20 numunesine ait XRD analizi Şekil 5.2’de verilmiştir.



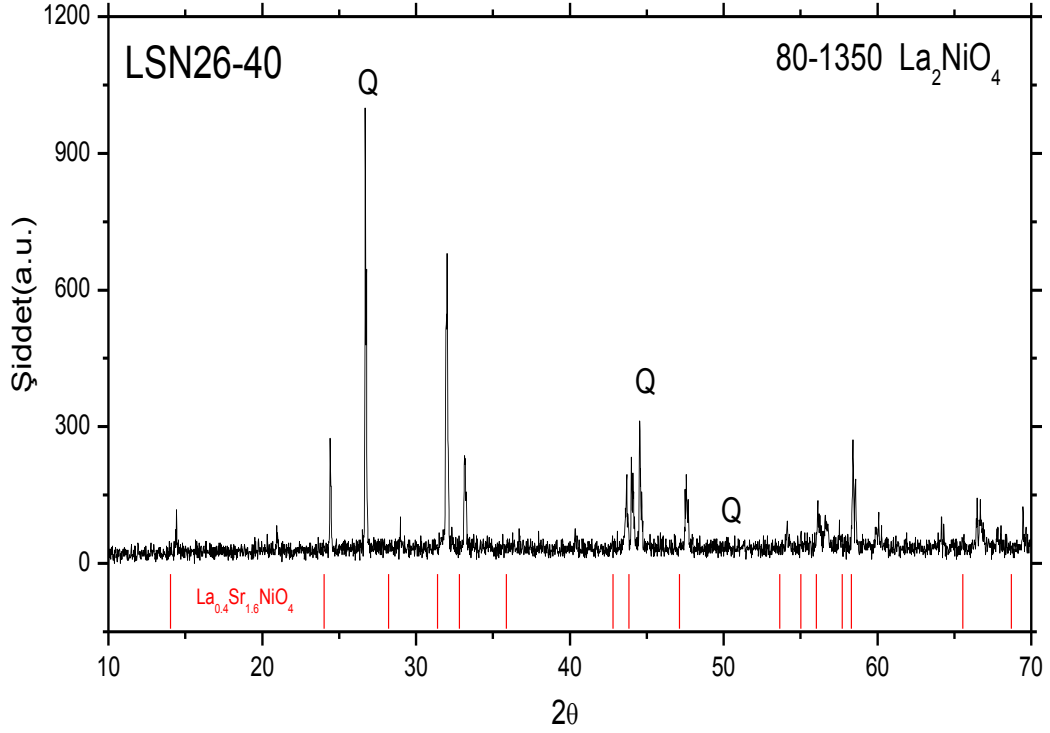
Şekil 5.2 : LSN46-20 numunesine ait XRD paterni (Q: Kuartz referans).

LSN 46-20 numunesine ait XRD analizi göstermektedir ki Sr katkısı artırılarak hazırlanan numune de başarıyla tek faz olarak sentezlenmiştir. LSN 36-30 numunesine ait XRD analizi Şekil 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.3 : LSN36-30 numunesine ait XRD paterni (Q: Kuartz referans).

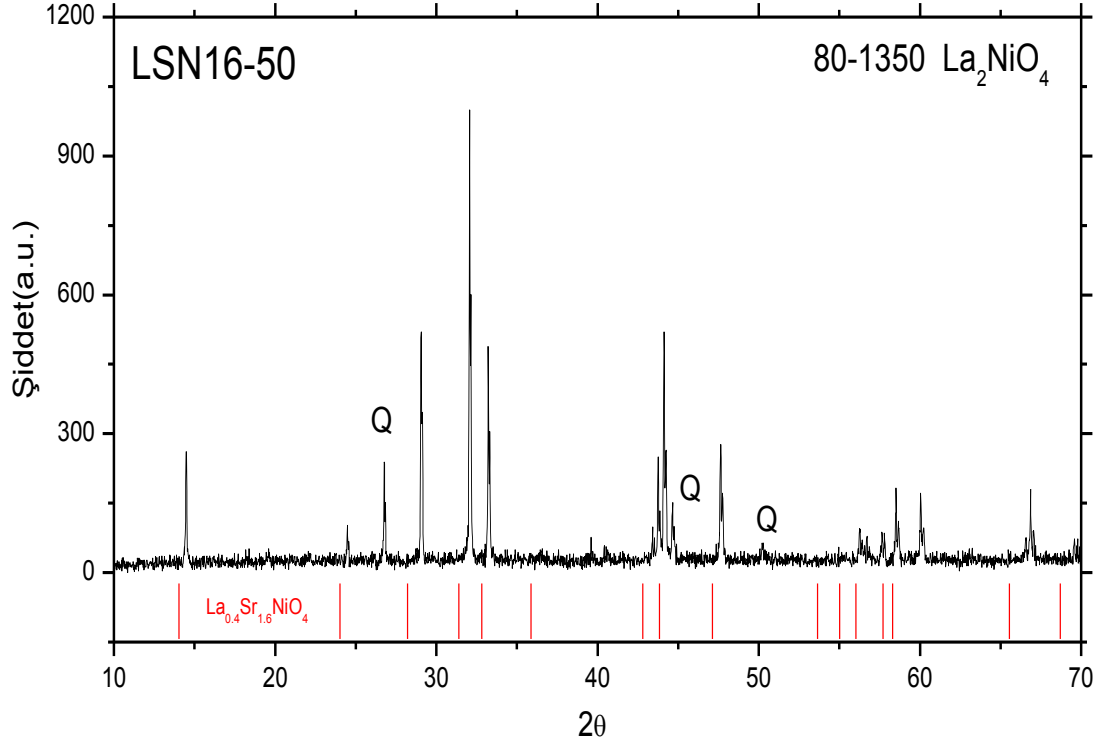
Aynı method ile hazırlanan LSN 36-30 numunesinin XRD analizi, pik şiddetlerinde katılandırılan Sr miktarına bağlı olarak pik pozisyonların ufak kaymalar olduğunu fakat numunenin tek faz halinde sentezlendiğini göstermektedir. Bu kaymalar katı eriyik oluşumu işaret etmektedir. LSN 26-40 numunesine ait XRD analizi Şekil 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.4 : LSN26-40 numunesine ait XRD paterni (Q: Kuartz referans).

LSN 26-40 numunesine yapılan XRD analizi sonucundan, artan Sr miktarı ile pik pozisyonlarında kaymalar olduğu, bunun yanında numunenin başarı ile sentezlendiği gözlemlenmiştir. LSN 16-50 numunesine ait XRD analizi Şekil 5.5’de verilmiştir.

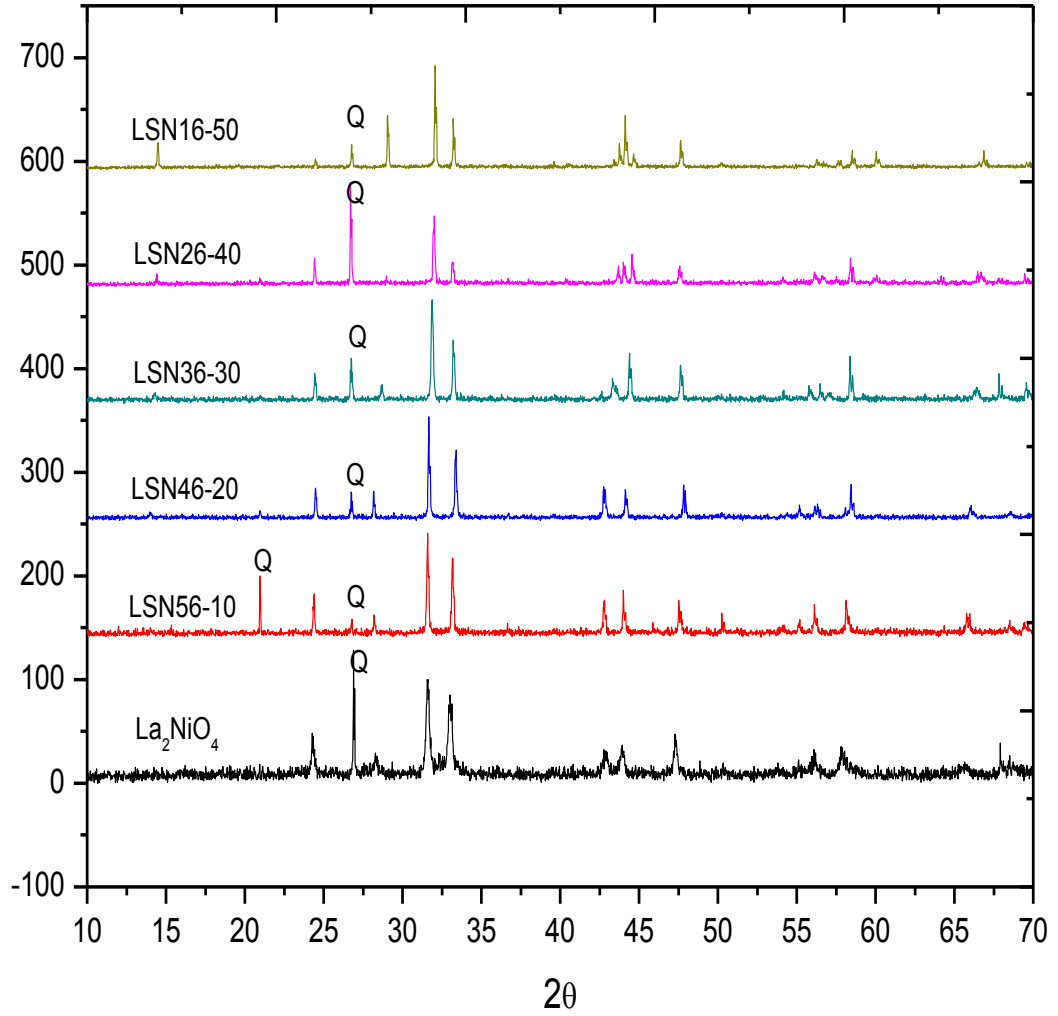
LSN 16-50 numunesine ait XRD analizinde, LSN 26-40 numunesine benzer olarak pik pozisyonlarında kaymalar olduğu fakat yapının değişmediği ve başarı ile tek faz halinde sentezlendiği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.5 : LSN16-50 numunesine ait XRD paterni (Q: Kuartz referans).

İlk etap çalışmaları kapsamında yapılan $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ katı eriyiğinin %50 SrO bileşimine kadar sentezi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Elektrot malzemesi olarak kullanılması amaçlanan LSN numunelerinin normalize edilmiş analiz sonuçlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi Şekil 5.6’da verilmiştir.

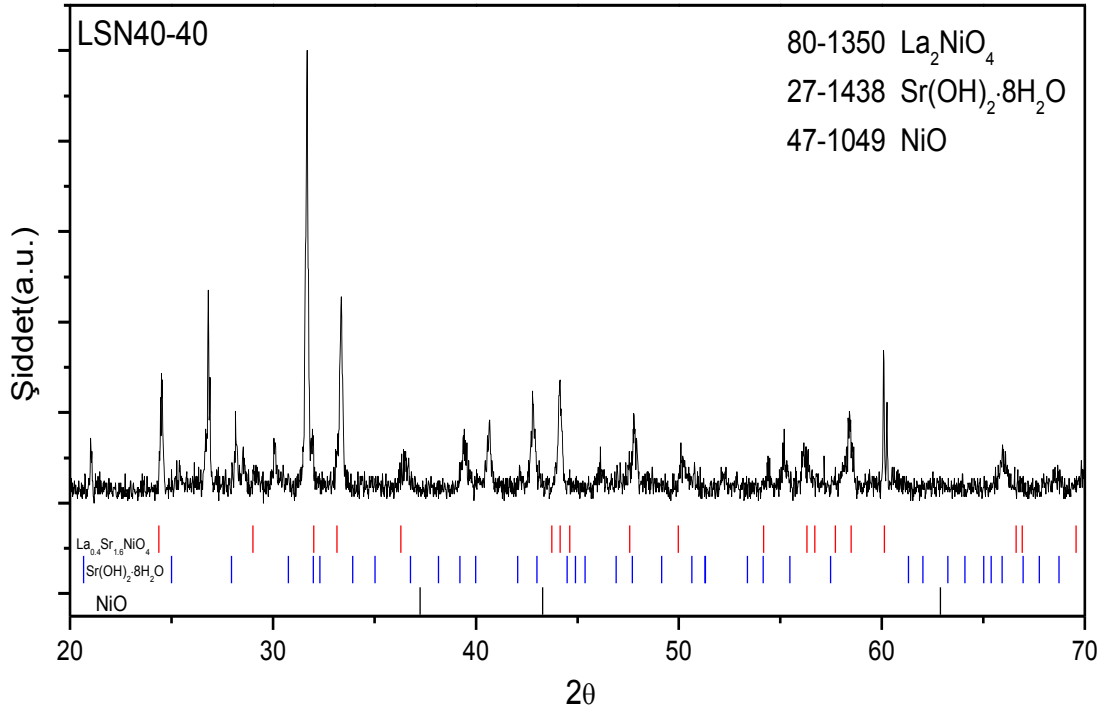
Sr ile katkılandırılmış numunelerin piklerinin şiddet ve pozisyonlarında ciddi bir değişim olmadığı ve kristal yapısının korunduğu gözlemlenmiştir. Sr katkısının daha fazla olduğu LSN 26-40, LSN 16-50 gibi numunelerde pik pozisyonlarında sağa doğru artan bir kayma gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin kafes parametresinin SrO oranına bağlı olarak değişiminden kaynaklandığı ön görülmüştür.



Şekil 5.6 : Farklı kompozisyonlardaki LSN numunelerinin normalize edilmiş XRD analizleri(Q: Kuartz referans).

Sr ile katkılandırılmış La_2NiO_4 bileşiğinin dengede olduğu bölgenin haricinde LSN 40-40 numunesi mevcut faz diyagramının geliştirilmesi amacı ile hazırlanmıştır. Şekil 5.7’de LSN40-40 numunesine ait XRD analizi sonucu gösterilmektedir.

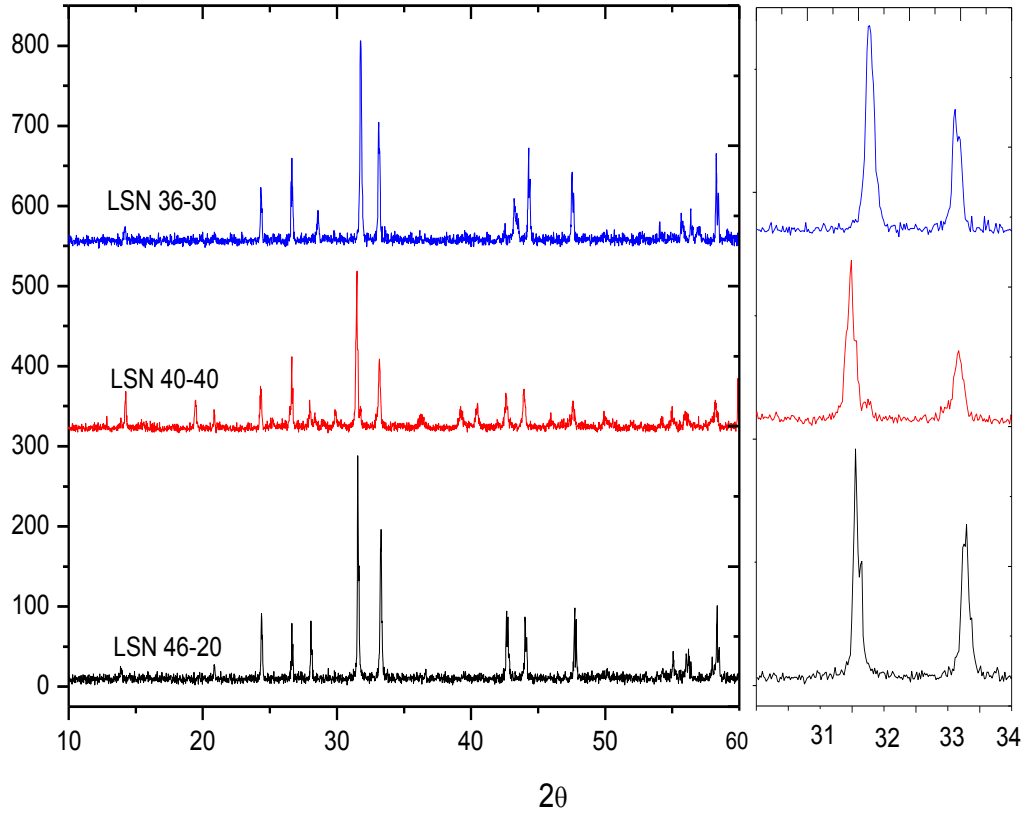
Numuneyi özellikle pelet halde muhafaza etmek ve SEM/EDX analizi almak oldukça güç olmuştur. Bunun sebebinin numunede bulunan serbest SrO ’in çok çabuk bir biçimde nem ve CO_2 ile reaksiyona girmesi olduğu ön görülmüştür. Bu nedenle numune stabil kalmayıp peletlerin dağıldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.7 : LSN40-40 numunesine ait XRD paterni

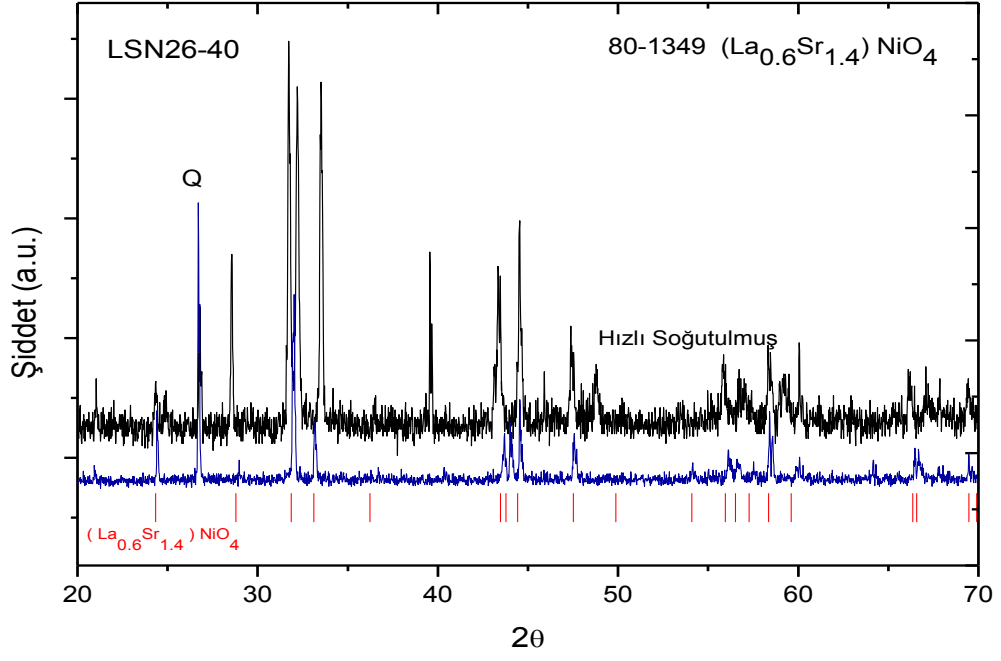
Yapılan XRD analizi sonucunda hazırlanan LSN 40-40 numunesinin 3 fazlı bölgede olduğu ve başarı ile sentezlendiği görülmüştür.

Mevcut faz diyagramının geliştirilmesi amacı ile hazırlanan LSN 40-40 numunesinin $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ katı eriyiğinin tek faz bölgesini kestiği yerin tam olarak kararlaştırılması amacı ile Şekil 5.8’de verilen karşılaştırmalı XRD analizinden faydalanılmıştır. Mevcut faz diyagramı kısmi hesaplamalı ve kısmi deneyseldir. Şekil 4.1’deki hesaplamalı faz diyagramı literatür verilerinin ışığında yapılmış olup doğruluğu kesinleşmiş bir bilgi vermemektedir ve deneysel çalışmalarla doğruluğunun gösterilmesi gerekmektedir. $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ katı eriyiğinin altında kalan alkamed üçgeninin katı eriyiğin tek faz bölgesini kestiği noktanın belirlenmesinde kullanılması amaçlanmıştır ve bu amaçla LSN 40-40 numunesinin XRD analizi numuneye en yakın numunelerle yani LSN 46-20 ve LSN 36-30 numuneleri ile karşılaştırılmıştır.



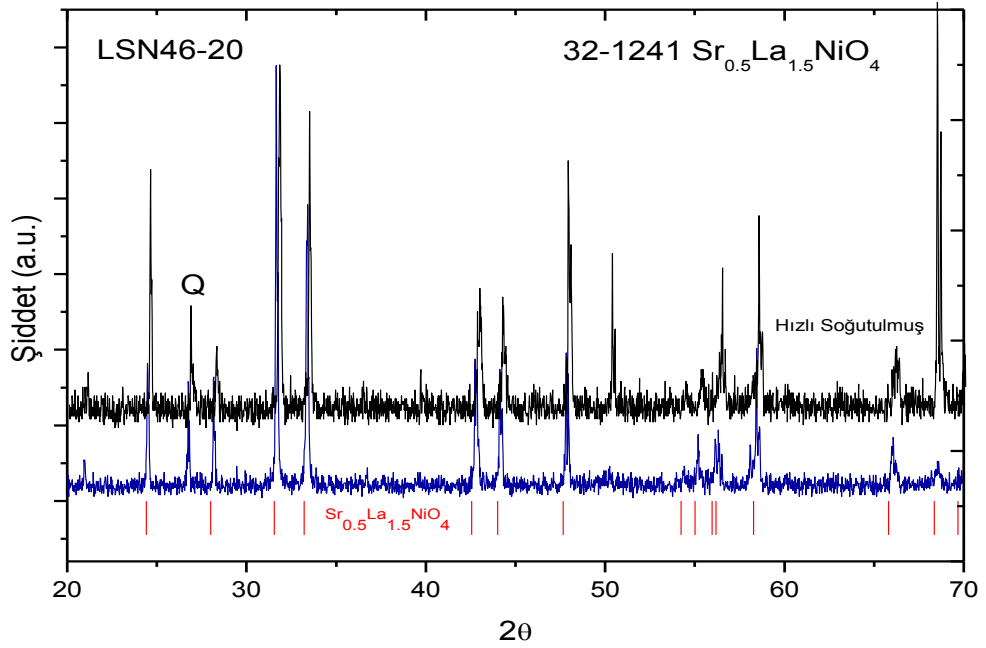
Şekil 5.8 : LSN 40-40, LSN 36-30 ve LSN 46-20 numunelerinin karşılaştırmalı XRD analizi.

Faz diyagramında 3'lü faz bölgesinde bulunan LSN 40-40 yapısında SrO ve $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ bulundurmaktadır. Karşılaştırmalı XRD analiz sonucu göstermektedir ki numunelerin en şiddetli $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ pik pozisyonlarının konumuna bakıldığında LSN 40-40 numunesinin LSN 46-20 numunesine daha yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu da demektir ki 3'lü faz bölgesinin tepe noktası $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ bileşimi üzerinde Şekil 4.1'deki gibi LSN 26-40 noktasından değil Şekil 5.9'da ki gibi LSN 46-20 noktasına yakın bir noktadan kesilmiş olması gerekmektedir ve faz diyagramı buna göre modifiye edilmiştir.



Şekil 5.10 : LSN26-40 numunesinin su verilerek soğutulmuş numune ile karşılaştırmalı XRD paterni (Q: Kuartz referans).

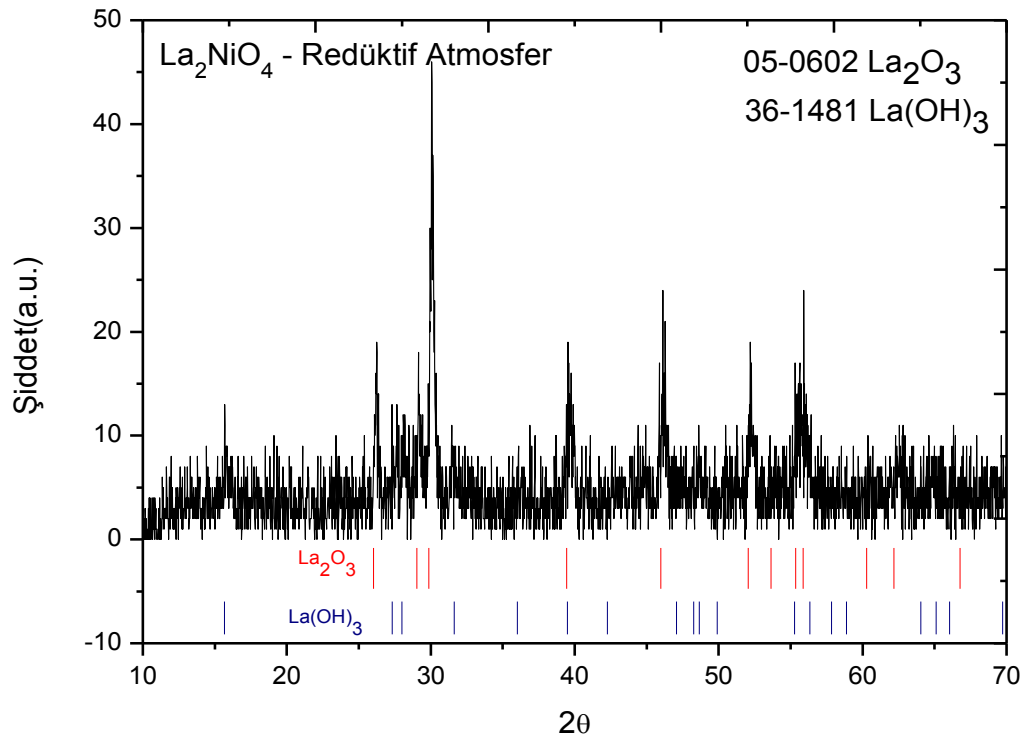
LSN 26-40 numunesine benzer olarak LSN 46-20 numunesi de sıvı azottan geçirilerek ani bir şekilde soğutulmuştur. Numuneye ait karşılaştırmalı XRD analizi Şekil 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5.11 : LSN 46-20 numunesinin su verilerek soğutulmuş numune ile karşılaştırmalı XRD paterni (Q: Kuartz referans).

Hızlı soğutulmuş numunelerin pik pozisyonlarında bir miktar sağa doğru kayma gözlemlenmiştir.

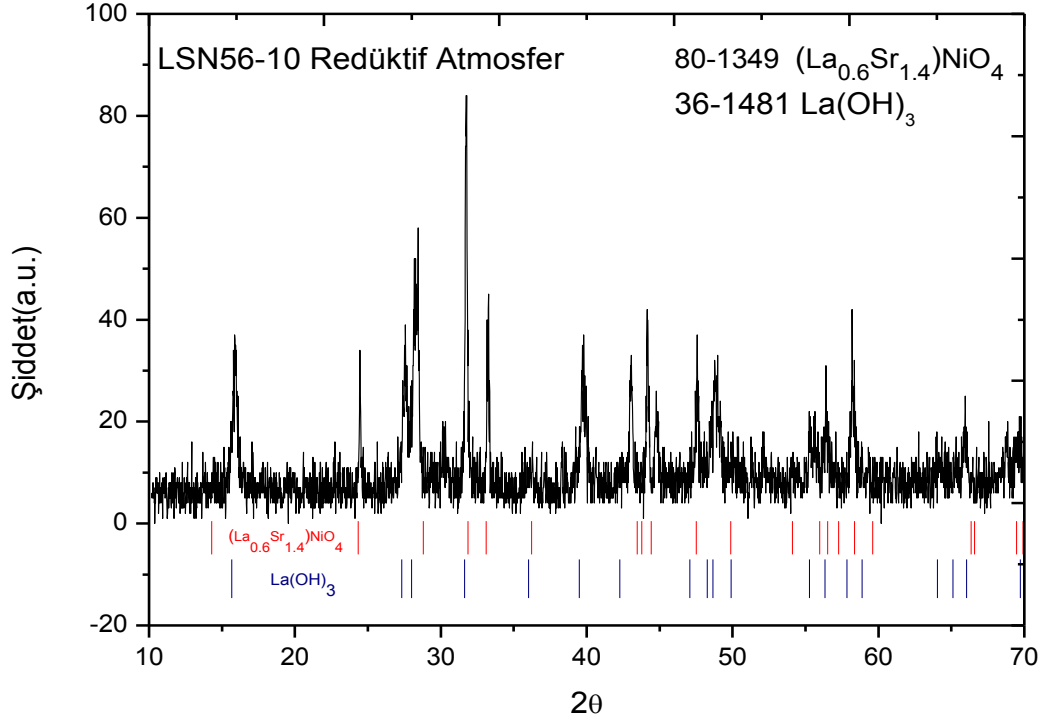
Proje kapsamında üretilen LSN numunelerinin tek hücreli katı oksit yakıt pillerinin çalışma koşulu olan redüktif atmosferde davranışları incelenmiştir. Numuneler aşırı redüktif hidrojen atmosferi altında daha önce şekil 4.13’de düzeneği verilen fırında 1 saat süre ile 650°C’de bekletilmiş ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Redüktif atmosferde yapılan ısı işlem deneyleri sonrasında Sr ile katkılandırılmamış La_2NiO_4 numunesinin XRD analizi Şekil 5.12’de verilmiştir



Şekil 5.12 : Redüksiyon sonrası La_2NiO_4 numunesine ait XRD paterni

Şekil 5.12’de görülmektedir ki orta sıcaklıklarda hidrojen varlığında La_2NiO_4 kararlılığını kaybedip parçalanmaktadır. Analiz sonucunda La_2NiO_4 piklerinin kaybolduğu ve yerine malzemenin parçalanarak La_2O_3 ve $\text{La}(\text{OH})_3$ fazlarının meydana geldiği gözlemlenmiştir.

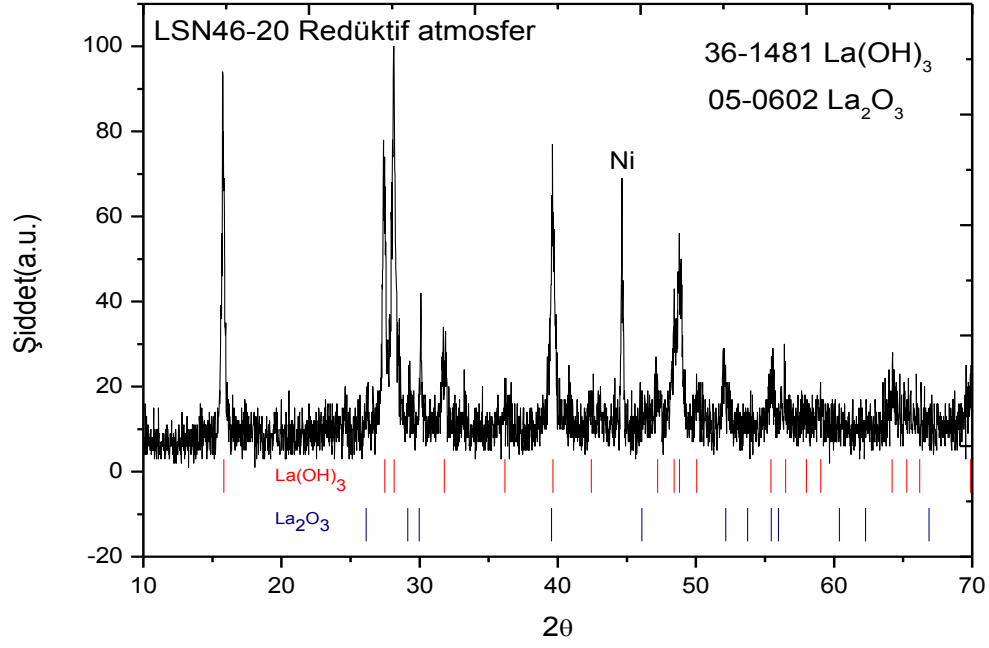
Projede Sr ile katkılandırılan numunelerden LSN 56-10’un redüktif atmosferde yapılan deneyleri sonucundaki XRD analizi Şekil 5.13’de verilmiştir.



Şekil 5.13 : Redüksiyon sonrası LSN 56-10 numunesine ait XRD paterni

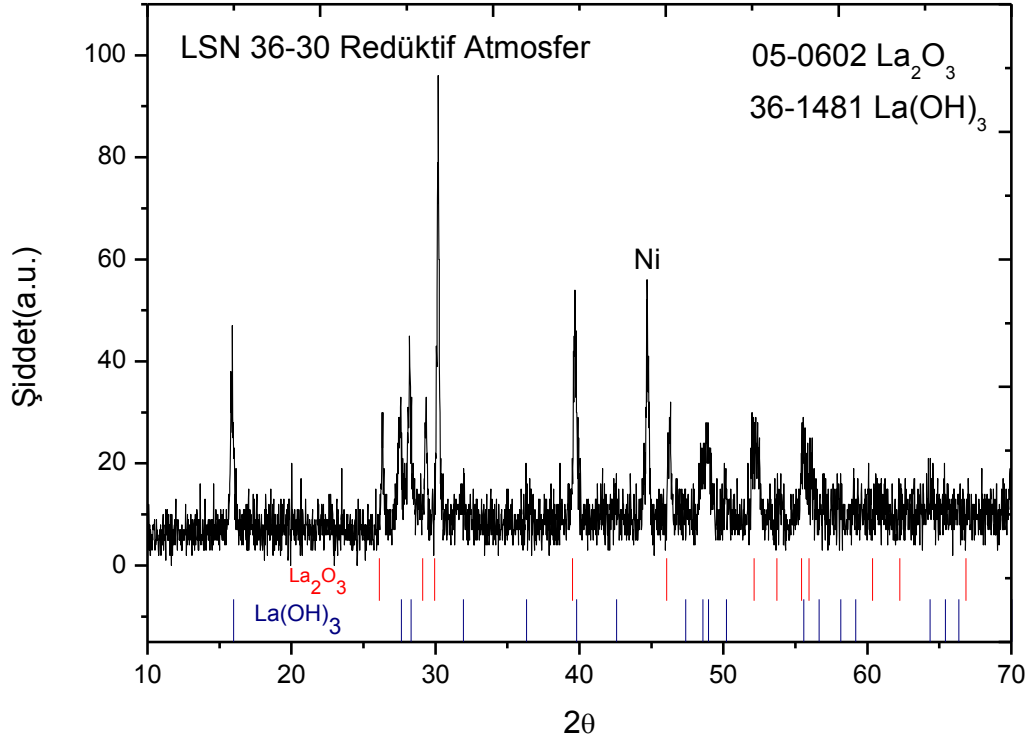
Redüktif atmosferdeki ısıtıl işlem sonrasında XRD analizi göstermektedir ki numunedeki La_2NiO_4 yapısı ana faz olarak bulunmaktadır yani malzeme kristal yapısı korunmuştur. Bunun yanında da $\text{La}(\text{OH})_3$ yapısının olduğu gözlemlenmiştir. Malzemede La_2O_3 ve NiO/Ni fazlarına ait pikler tespit edilememiştir. Numunenin toz boyutunda olmasıyla birlikte zayıf reaksiyonlar olmuş olsa da sonuç ürün miktarı ihmal edilebilecek seviyededir, bu da XRD piklerinde görülmektedir. Redüksiyon sonrası LSN 46-20 numunesine ait XRD analizi Şekil 5.14’de verilmiştir.

Şekil 5.14’de görülmektedir ki, orta sıcaklıklarda hidrojen atmosferinde LSN 46-20 numunesi yapısını koruyamayıp La_2O_3 , kısmen hidratlaşarak $\text{La}(\text{OH})_3$ fazlarını oluşturmuştur. Numunede ayrıca redüklenecek oksidini kaybeden metalik nikel gözlemlenmiştir. SrO , $(\text{La},\text{Sr})_2\text{NiO}_4$ katı eriyiği içerisinde çözünerek düşük miktarlarda malzemenin kararlılığını arttırmıştır, fakat artan SrO miktarlarında malzeme kararlılığını kaybedip ters yönde bir etki yapmıştır.



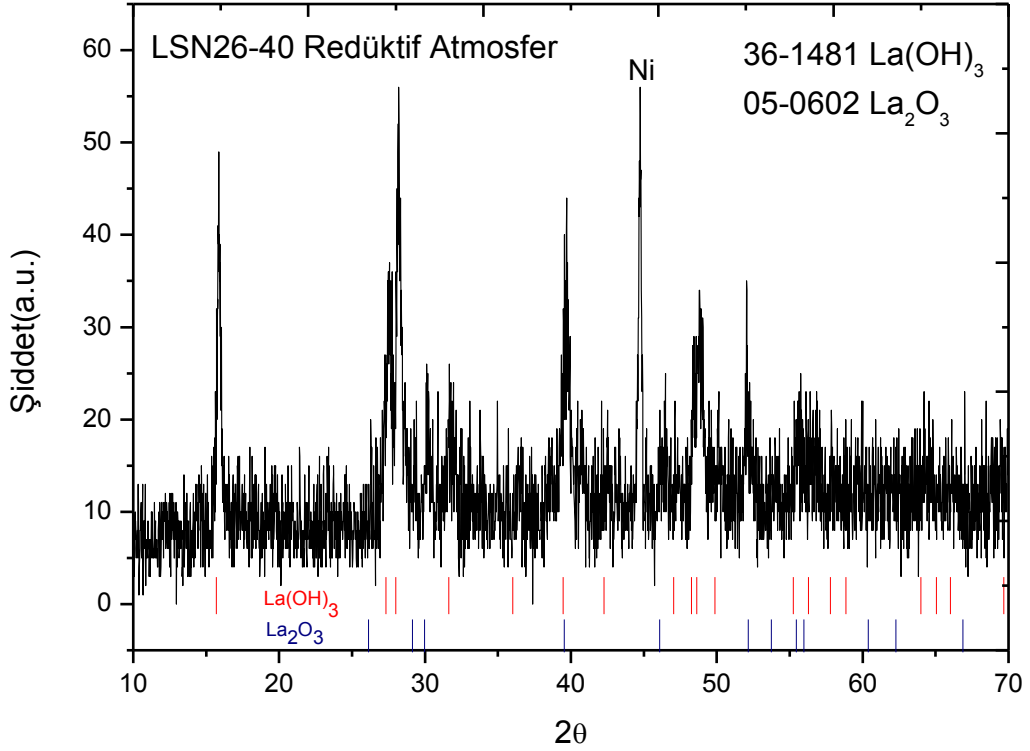
Şekil 5.14 : Redüksiyon sonrası LSN 46-20 numunesine ait XRD paterni.

LSN 36-30 numunesinin redüktif atmosfer deneyinden sonra elde edilen XRD analizi Şekil 5.15’de verilmiştir.



Şekil 5.15 : Redüksiyon sonrası LSN 36-30 numunesine ait XRD paterni.

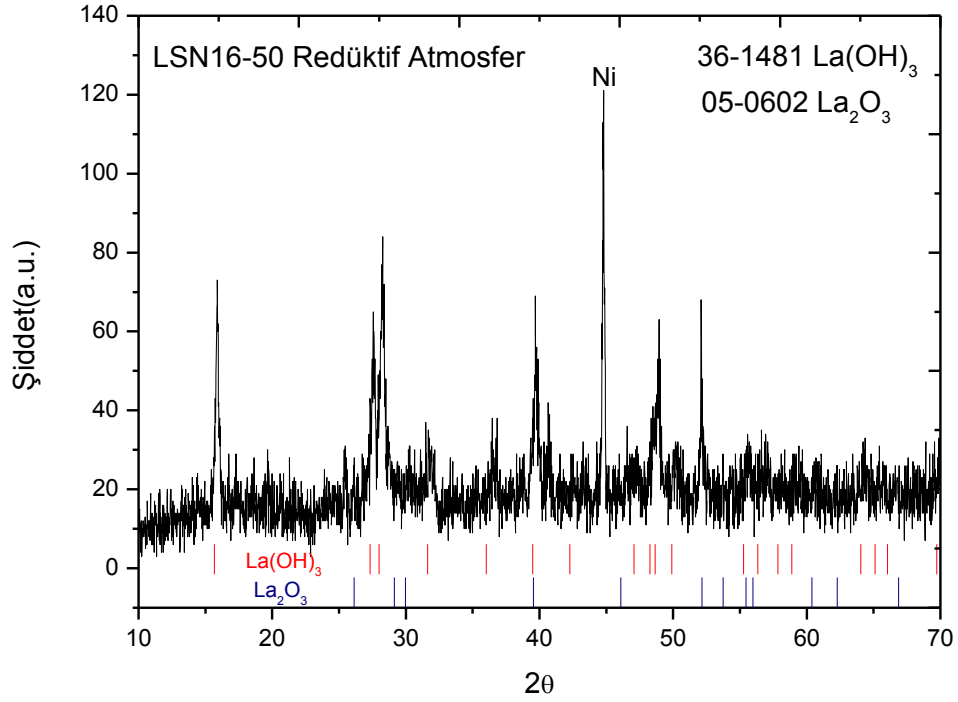
Yapılan XRD analizi sonucu göstermektedir ki $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ yapısı hidrojen atmosferinde kararlılığını koruyamamış ve La_2O_3 ile $\text{La}(\text{OH})_3$ meydana gelmiştir. Malzemede LSN46-20'ye benzer olarak metalik nikel oluşmuştur. LSN 26-40 numunesinin redüktif atmosfer deneyinden sonra elde edilen XRD analizi Şekil 5.16'da verilmiştir.



Şekil 5.16 : Redüksiyon sonrası LSN 26-40 numunesine ait XRD paterni.

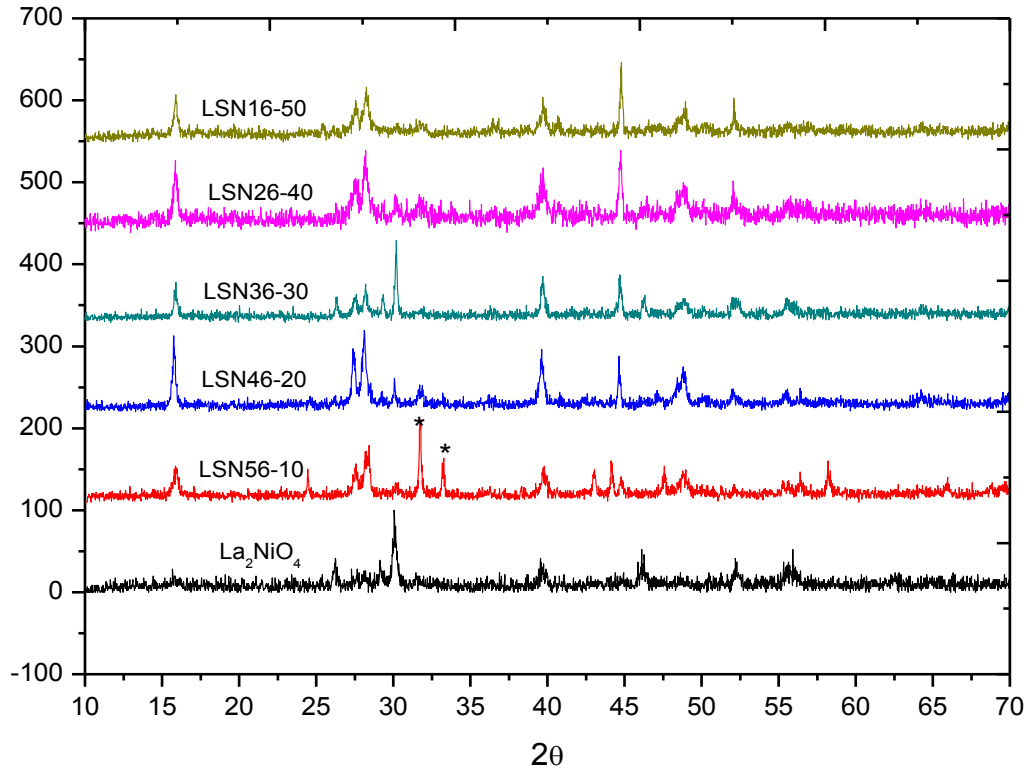
XRD analizi sonucundan anlaşılmaktadır ki numunedeki kararlı fazlar $\text{La}(\text{OH})_3$, La_2O_3 ve Ni olarak gözükmektedir. LSN 26-40 numunesi de hidrojen atmosferinde orta sıcaklıklarda $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ yapısını koruyamamıştır. LSN 16-50 numunesinin redüktif atmosfer deneyinden sonra elde edilen XRD analizi Şekil 5.17'de verilmiştir.

Yapılan XRD sonucu göstermektedir ki $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ yapısı kararlılığını kaybederken, $\text{La}(\text{OH})_3$ ve La_2O_3 ve Ni fazları oluşmuştur. Malzemede bulunan Sr'un La ile birlikte bir hidroksit formunda bulunduğu düşünülmüş olup mevcut pik pozisyonlarının çakıştığı öngörülmüştür.



Şekil 5.17 : Redüksiyon sonrası LSN 16-50 numunesine ait XRD paterni.

Katkılandırılan Sr miktarına göre değişen numunelerin redüksiyon sonrasındaki normalize edilmiş karşılaştırmalı XRD analizleri Şekil 5.18’de verilmiştir.



Şekil 5.18 : Farklı kompozisyonlardaki LSN numunelerinin redüksiyon sonrası normalize edilmiş XRD analizleri (* $(La,Sr)_2NiO_4$ pikleri).

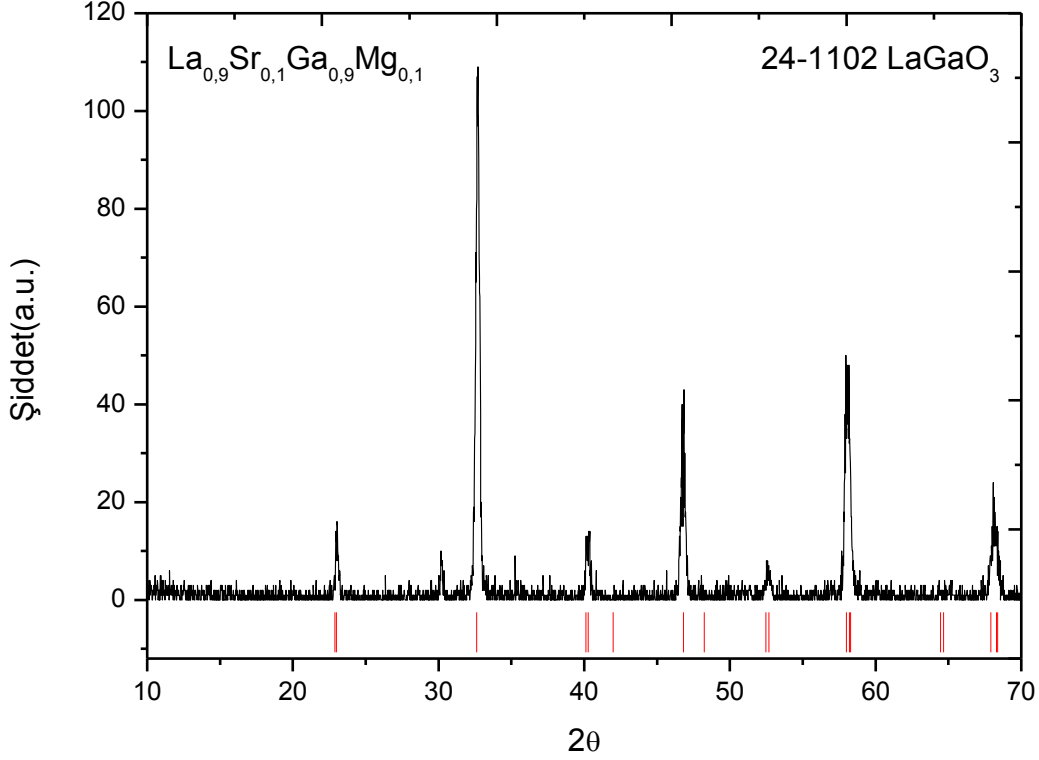
Redüktif atmosferde ısıtma işlemi uygulanmış numunelerin normalize edilmiş karşılaştırmalı XRD analizleri göstermektedir ki redüktif atmosferde Sr ile katkılanılmamış La_2NiO_4 bileşiği kararlılığını koruyamamaktadır. Bunun yanında sadece %10 Sr içeren ile LSN 56-10 numunesinin XRD analizi sonucunda ana faz olarak $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ yapısı gözlemlenmiştir ve Şekil 5.18’de yıldız ile gösterilmiştir.

Bu durumun ortaya çıkmasında aktif olan mekanizma La^{3+} iyonları ile Sr^{2+} iyonları yer değiştirirken Ni^{2+} iyonlarının Ni^{3+} şekline dönüşmesi ile açıklanmaktadır. Doğada nikel oksit daima $\text{NiO}_{1+\delta}$ formunda bulunmaktadır. Atmosferik şartlarda Ni^{3+} halinde bulunan nikel iyonları katodik şartlarda redüklenip Ni^{2+} halini alır. Yapıya katkılanılan SrO ise yapıda Ni^{3+} iyonlarının bulunmasına etki eder. İyonların ve değerliliklerinde meydana gelen değişim iyonik çap farklılıklarını da beraberinde getirmektedir. La^{3+} iyonlarının çapı 1.16 Å iken La^{3+} iyonlarının yerini alan Sr^{2+} iyonlarının çapı 1.26 Å’dür.

Bu değişim ışığında $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ katı eriyiği içerisindeki Ni iyonlarının değerliliği değişmekte, doğal olarak azalmaktadır. Ni^{2+} için iyonik çap 0.69 Å iken Ni^{3+} için bu değer 0.56-0.60 Å’dür. Bu mekanizma Sr katkılanılmasının belli bir değere kadar redüktif şartlarda kimyasal kararlılığı arttırmasıyla sonuçlanmıştır. Kimyasal kararlılığın artmasında sadece La-Sr bağları değil La-Sr-Ni-O bağları bir bütün olarak bir etkindir. Yukarıda bahsedilen bütün bu parametrelere kafesin konfigrasyonuna bağlı bağlar eklenmektedir. SrO miktarı belirli bir değerin üstüne çıktığında kafes şekli ve bağ enerjilerinde meydana gelen yeni durum sebebiyle kimyasal kararlılık tekrar düşmektedir.

Artan SrO miktarlarında yapı parçalanarak La_2O_3 ve NiO fazlarına ayrılmıştır. Bu yapılardan La_2O_3 nem ile reaksiyona girerek hidratlaşırken, NiO redüktif şartlarda metalik nikel redüklenmiştir. Hemen hemen bütün numunelerin XRD paternlerinde gürültü mevcuttur ki bu da zayıf kristalizasyona işaret etmektedir. Numunelerde SrO pikleri tespit edilememiştir. Bu durumun La_2O_3 ile birlikte hidrate bir katı eriyik oluşturması ve SrO piklerinin La_2O_3 pikleri ile karışmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Yapılan çalışmalar kapsamında hazırlanan elektrot malzemelerinin birlikte tek hücreli yakıt pilinde kullanılması amacı ile LSGM katı elektrolitleri üretilmiştir. Elde edilen LSGM numunesine ait XRD analizi Şekil 5.19’da verilmiştir.

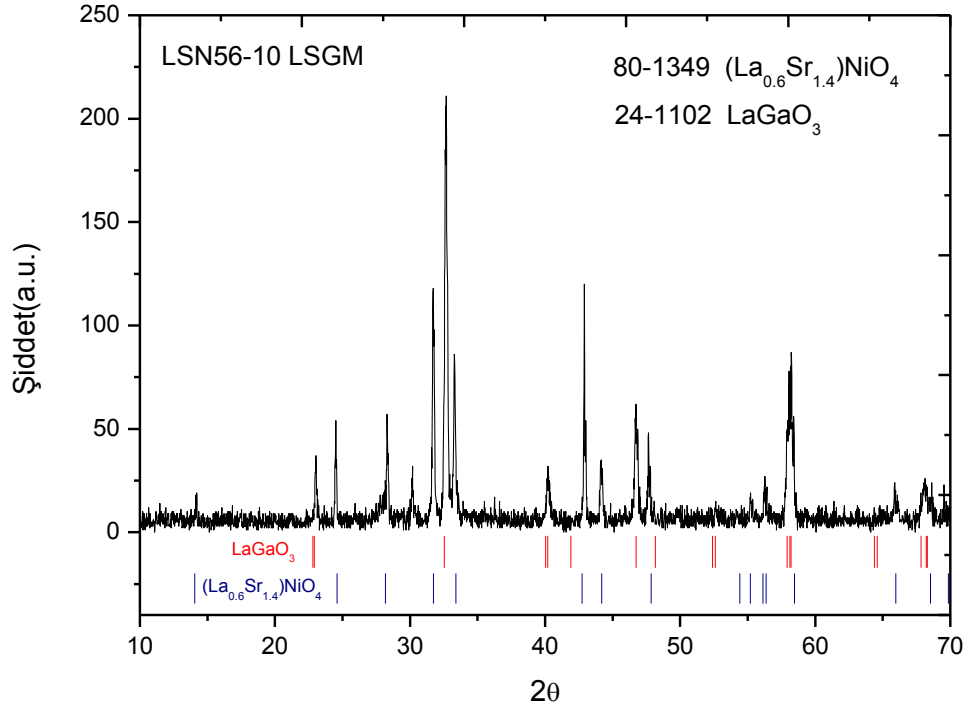


Şekil 5.19 : $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ yapısındaki LSGM numunesine ait XRD paterni.

Şekil 5.19’da görüldüğü üzere çalışmada elektrotlarla kullanılmak üzere hazırlanan LSGM numunesi tek faz halinde başarı ile sentezlenmiştir.

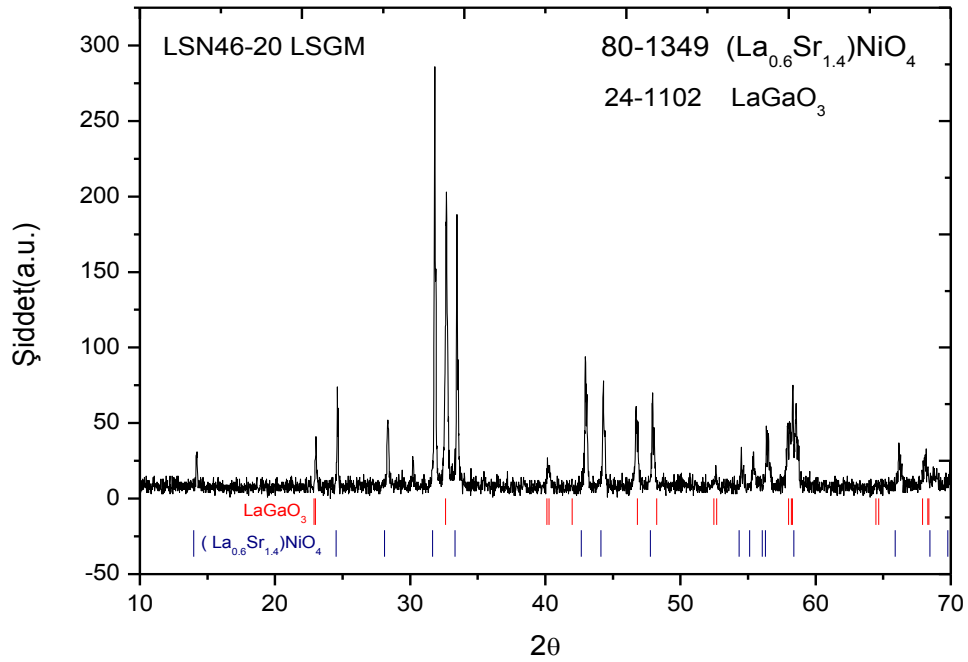
Yapılan çalışma kapsamında belirlenen LSN numuneleri ile LSGM numuneleri beraber öğütülerek karıştırılıp orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinin çalışma sıcaklıklarında oksidan ve redüktan atmosferde bekletilmiştir. Deney sıcaklığı bu kapsamda 650°C , süresi ise 1 saat olarak belirlenmiştir. Elektrot olarak deneylerde kullanılmak üzere daha önce redüktif atmosferde kararlılığı arttırılan LSN 56-10 numunesi ile LSN 46-20 numuneleri seçilmiştir.

Numunelerin oksidan atmosferdeki deneyleri sonucunda LSN 56-10 ile LSGM karışımının XRD analizi Şekil 5.20’de verilmiştir.



Şekil 5.20 : Oksidasyon sonrası LSN 56-10 ile LSGM karışımının XRD paterni.

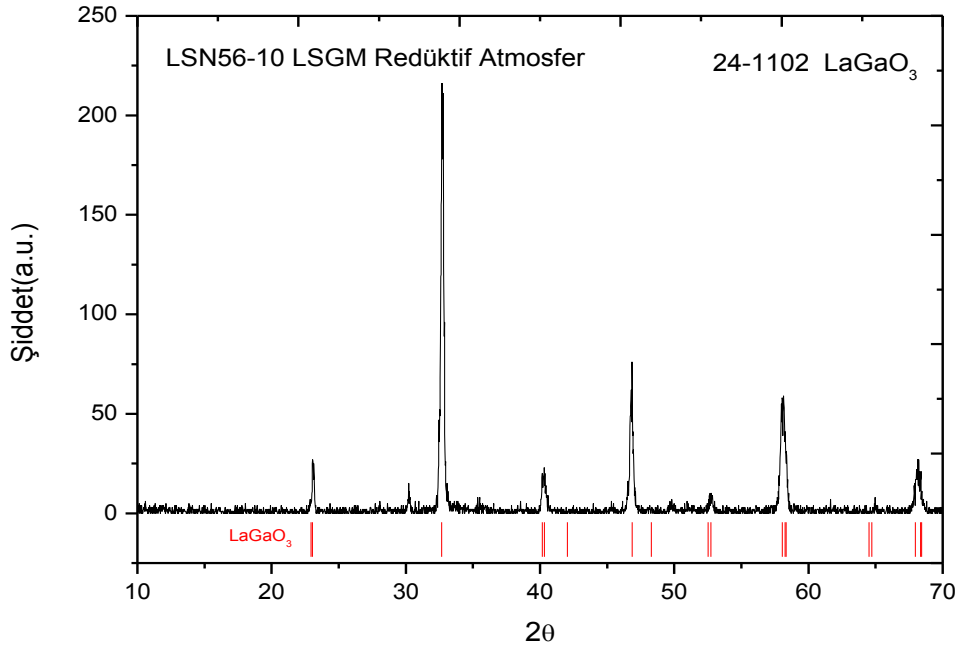
Yapılan XRD analizi sonucu oksidan atmosferde LSN 56-10 ile LSGM karışımı oksidan atmosferde kimyasal kararlılıklarını korurken aralarında bir kimyasal reaksiyon gözlemlenmemiştir. Oksidan atmosferde yapılan diğer bir deneyde elektrot olarak LSN 46-20 numunesi kullanılmış ve XRD analizi Şekil 5.21’de verilmiştir.



Şekil 5.21 : Oksidasyon sonrası LSN 46-20 ile LSGM karışımının XRD paterni.

Yapılan XRD analizi oksidan atmosferde bileşenlerin kararlılıklarını koruduğunu ve aralarında bir kimyasal reaksiyon oluşturmadığını göstermektedir.

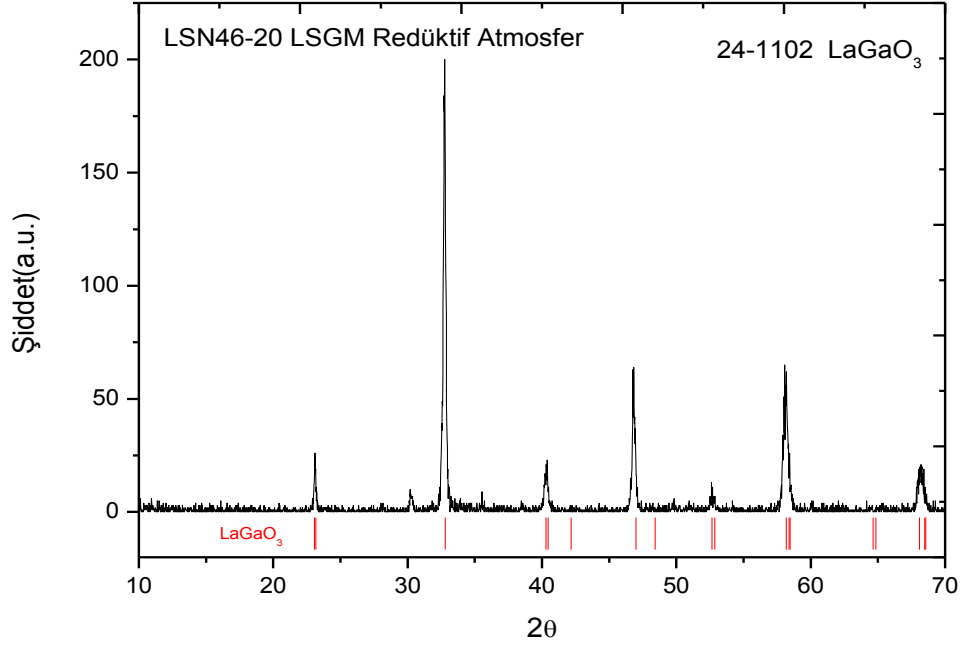
Çalışmanın redüksiyon deneyleri kapsamında oksidan atmosfer deneylerine benzer olarak LSN 56-10 ve LSN 46-20 numunelerinin LSGM elektrolit ile kontrollü hidrojen atmosferi altındaki davranışları incelenmiştir. LSN 56-10 numunesinin LSGM ile redüktif atmosferdeki davranışları gösteren XRD paterni Şekil 5.22’de verilmiştir.



Şekil 5.22 : Redüksiyon sonrası LSN56-10 ile LSGM karışımının XRD paterni.

Yapılan XRD analizi sonucu göstermektedir ki hidrojen atmosferi altında LSN yapısının gözükmediği yapının LSGM e döndüğü gözlemlenmiştir. LSN 46-20 numunesinin LSGM elektrolitle davranışlarının incelendiği XRD analizi Şekil 5.23’de verilmiştir.

LSN 56-10 LSGM karışımına benzer olarak LSN 46-20 ile LSGM karışımının x-ışınları analizi sonucunda redüksiyon sonrasında yapı tamamen LSGM’e dönüşmüştür. Sonuç olarak LSN 46-20 numunesi de LSN 56-10 numunesi gibi LSGM elektrolit ile birlikte redüktif atmosferde kararlılığını koruyamamaktadır.

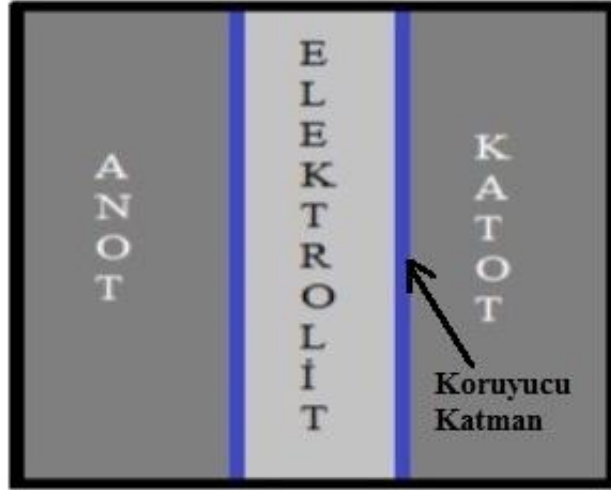


Şekil 5.23 : Redüksiyon sonrası LSN46-10 ile LSGM karışımının XRD paterni.

LSN elektrot ile LSGM elektrolit malzemelerinin redüktif atmosfer altında yapılan deneyleri göstermektedir ki 650°C’de belirli kompozisyonlarda kimyasal kararlılığını koruyan LSN elektrotlar LSGM ile nüfuz halindeyken bu kararlılığını muhafaza edememektedir. $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ yapısındaki Ni^{2+} , $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})$ yapısındaki benzer iyonik çapa sahip Ga^{3+} ve Mg^{2+} yerine geçerek yapının x-ışınları analizinin tek faz LSGM olarak gözükmesine yol açtığı düşünülmektedir. Ni’in ise gürültü içerisinde amorf yapıda bulunduğu düşünülmektedir. Deneylerde malzemelerin birbirlerine nüfuz ettiği ara yüzey alanının büyüklüğü bunda oldukça önemli bir faktör olduğu ön görülmüştür.

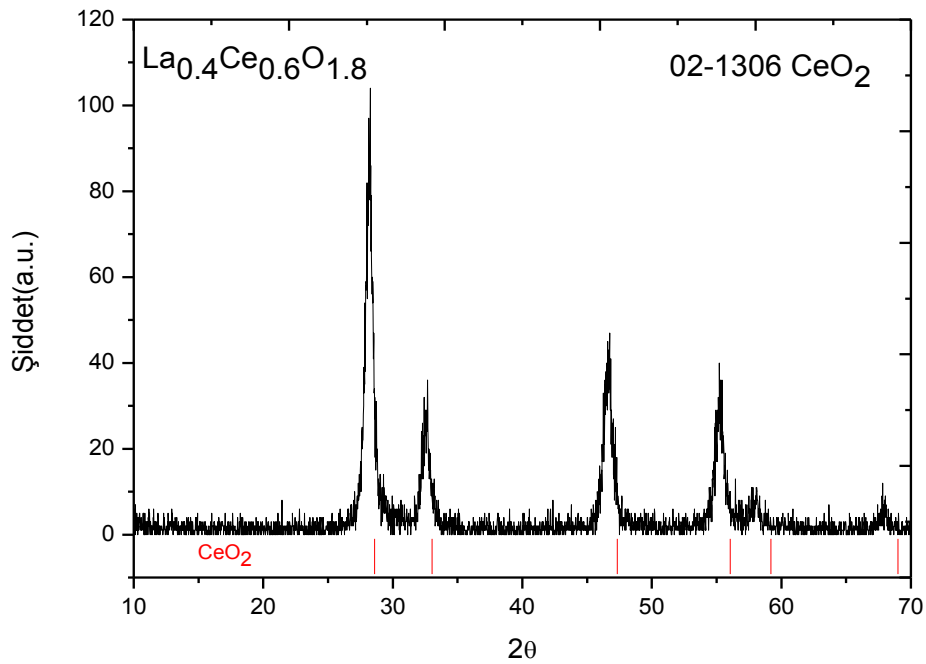
Yeni nesil tek hücreli yakıt pili dizaynında elektrotlarla elektrolit birbirleriyle Şekil 2.2’de verildiği gibi nüfuz etmektedir fakat deneysel çalışmalarda daha ufak numunelerle ara yüzey kullanım koşullarındakinden daha geniş bir alan oluşturmaktadır bu sebeble difüzyon kolaylaşmıştır.

Bu probleme çözüm olarak elektrotlarla elektrolit arasında bir koruyucu katman kullanılması düşünülmüştür. Koruyucu katmanın şematik gösterimi Şekil 5.24’de verilmiştir.



Şekil 5.24 : Koruyucu katmanlı yakıt pili hücresinin şematik gösterimi

Şekildeki gibi mavi ile belirtilen yüzeyler elektrotlarla elektrolit arasında kullanılması düşünülen koruyucu katmanı temsil etmektedir. Yapılan literatür çalışması ışığında La ile katkılandırılmış CeO_2 (LDC) ile çalışmada elektrolit olarak kullanılan LSGM'in kimyasal kararlılıkları konusunda çalışmalar mevcuttur [30-31]. Hong ve diğ. ile Keqin ve diğ. yapmış oldukları çalışmalarda LDC bariyerin LSGM elektrolit ve nikel tabanlı elektrotlar arasındaki elektrik özellikleri incelenmiştir ve kimyasal olarak kararlı oldukları belirtilmiştir [32-33]. Pechini methodu kullanılarak üretilen La ile katkılandırılmış CeO_2 'in XRD analizi Şekil 5.25'de verilmiştir.

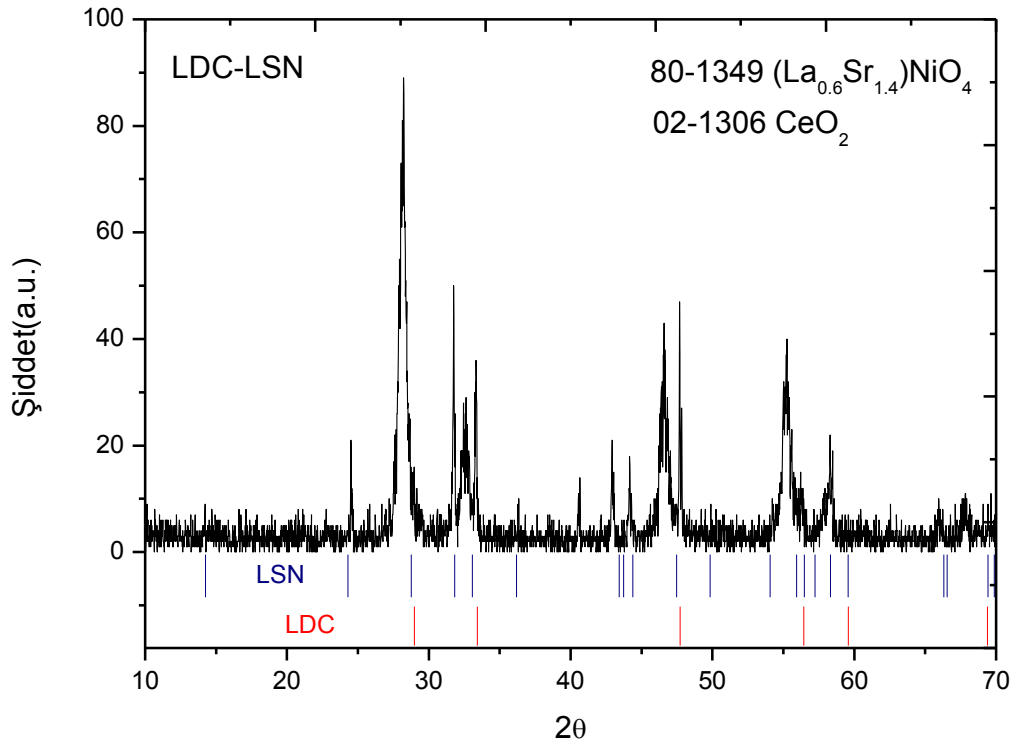


Şekil 5.25 : Koruyucu katman LDC'nin XRD paterni.

$\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ bileşimindeki LDC koruyucu katman Şekil 5.25’de görüldüğü üzere tek faz halinde başarı ile sentezlenmiştir. Literatürde LDC bileşimine ait bir XRD paterni bulunmamaktadır. Bu nedenle analizde CeO_2 ’in XRD paterni kullanılmıştır. Pik pozisyonlarında ki kaymaların CeO_2 içine katkılanırılan La’ın iyonik çapının Ce’un iyonik çapından farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

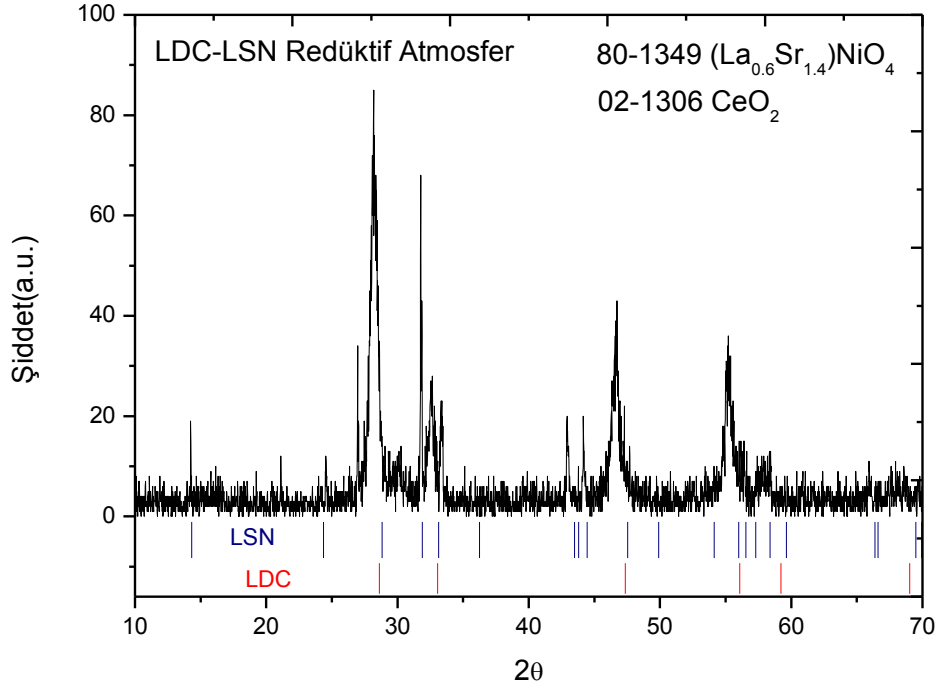
Koruyucu katmanın üretilen elektrotla kimyasal kararlılığı oksidan ve redüktan atmosferde incelenmiştir. Elektrot olarak çalışmada üretilen ve redüktif atmosferde kararlılığını koruduğu belirlenen LSN 56-10 numunesi kullanılmıştır. LDC koruyucu katmanının LSN elektrot ile oksidan atmosferde 650°C ’de tutulması sonucundaki numunenin XRD analizi Şekil 5.26’da verilmiştir.

Oksidan atmosferde 650°C ’de tutulan numunelerin kimyasal kararlılıklarını korudukları Şekil 5.26’dan gözlemlenmiştir. Deney sonucundan LSN 56-10 elektrot malzemesinin LDC koruyucu katman ile 650°C ’de katodik koşullarda kimyasal olarak uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.26 : Oksidan atmosfer sonrası LSN elektrot ile LDC koruyucu katmanın XRD paterni.

LSN elektrot ile LDC elektrolitin 650°C ’de redüktif atmosfer altındaki davranışları Şekil 5.27’de verilmiştir.

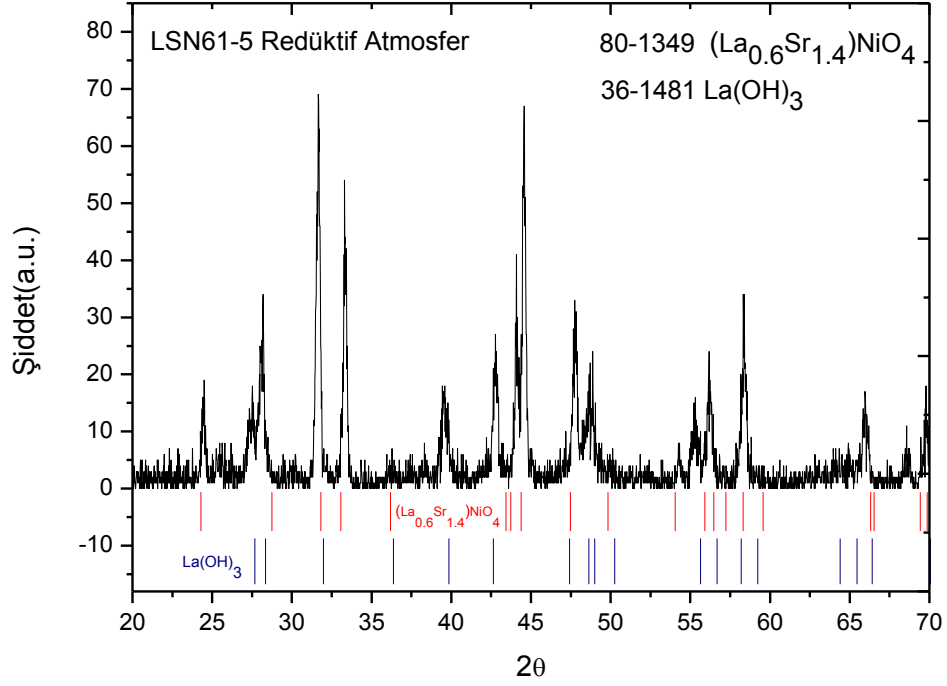


Şekil 5.27 : Redüktif atmosfer sonrası LSN elektrot ile LDC koruyucu katmanın XRD paterni.

LSN elektrot ile LDC koruyucu katmanın, orta sıcaklık katı oksit yakıt pilinin çalışma koşulları olarak düşünülen redüktif atmosfer ve 650°C'deki ısıtma işlemi sonrasındaki XRD analizi göstermektedir ki LSN ile LDC arasında bir kimyasal reaksiyon gözlemlenmemiştir.

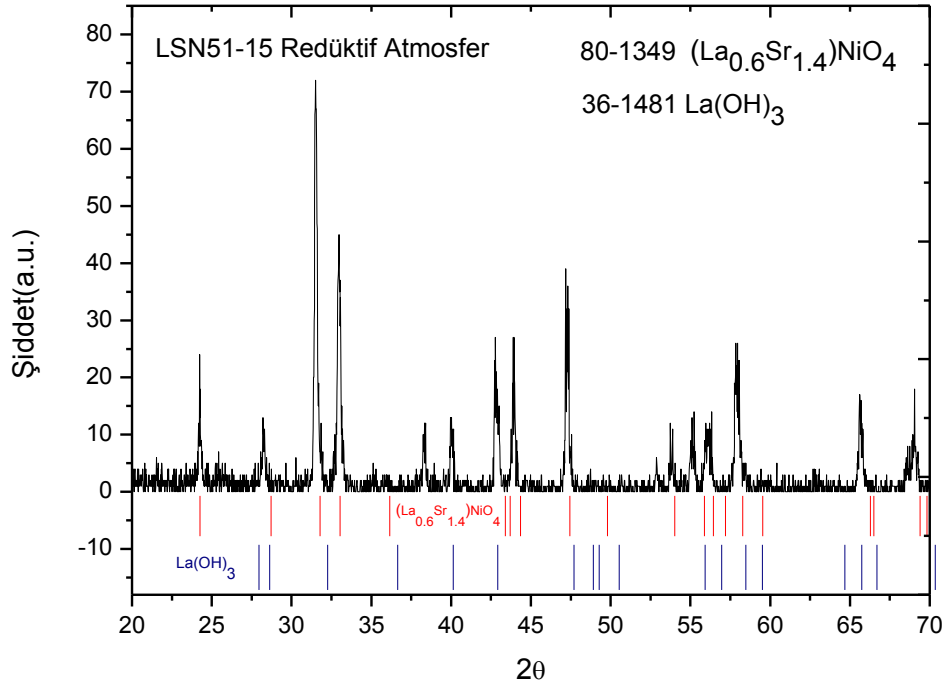
Çalışma kapsamında literatürde kullanılan lantan nikelatlardan yola çıkılarak belirlenen Sr ile katkılandırılmış La_2NiO_4 yapılarından LSN 56-10 numunesinin redüktif atmosferde kararlılığını koruduğu gözlemlenmiştir. Literatüre göre orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde kullanılan LSGM elektrolit ile kararlılığı incelenmiş ve ancak koruyucu LDC katman ile birlikte kullanıldığında kimyasal kararlılıklarını korudukları gözlemlenmiştir.

Proje kapsamının aşırı redüktif şartlarda kimyasal olarak kararlı tek numune olan LSN 56-10'un yakın kompozisyonları LSN 61-5 ve LSN 51-15 numuneleri pechini yöntemi ile çalışmanın ilerleyen aşamalarında üretilmiştir. Bu numunelerin hazırlanmasındaki amaç Sr katkılandırılmasıyla elde edilen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ bileşiğinin redüktif şartlardaki kimyasal kararlılık sınırlarının daha net belirlenmesidir. Şekil.5.28'de LSN 61-5 numunesinin redüksiyon sonrası elde edilen XRD paterni verilmiştir.



Şekil 5.28 : Redüksiyon sonrası LSN 61-5 numunesine ait XRD paterni.

Yapılan analiz sonucu göstermektedir ki 650°C’de 1 saat süreyle redüktif atmosferde bekletilen LSN 61-5 numunesi kimyasal kararlılığını korumaktadır. Şekil 5.29’da LSN 51-15 numunesine ait redüksiyon sonrası XRD paterni verilmiştir.



Şekil 5.29 : Redüksiyon sonrası LSN 51-15 numunesine ait XRD paterni.

Elde edilen XRD paterni göstermektedir ki 650°C’de 1 saat süreyle redüktif atmosferde bekletilen LSN 51-15 numunesi kimyasal kararlılığını korumaktadır.

Çalışma kapsamında ilave olarak hazırlanan LSN 61-5 ve LSN 51-15 numunelerinin XRD paternleri sonucu ile La_2NiO_4 bileşiğine bir miktar Sr katkılanırılması ile redüktif şartlardaki kimyasal kararlılık LSN 51-15 numunesine kadar arttırılmıştır. Bu değerin üzerindeki SrO katkılanırmalarında malzemenin katodik şartlardaki kimyasal kararlılığı kaybolmaktadır. Sonuç olarak %5-15 SrO ilavesinin La_2NiO_4 bileşiğinin redüktif şartlardaki kararlılığını arttırdığı literatürde ilk kez ortaya konmuştur.

6. GENEL YORUMLAR

Çalışmanın ilk hedefi olan elektrotların pechini methodu kullanılarak üretilmesi başarı ile gerçekleştirilmiştir. LSN 56-10, LSN 46-20, LSN 36-30, LSN 26-40, LSN 16-50 ve LSN 40-40 olmak üzere farklı kompozisyonlarda 6 tane elektrot numunesi başarı ile sentezlenmiştir.

LSN 40-40 numunesi literatürde mevcut hesaplamalı faz diyagramının geliştirilmesi için hazırlanmıştır. XRD analizi göstermiştir ki numunenin içinde bulunduğu alkamed üçgeninin tepe noktası, $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ hattını LSN 26-40 noktasından değil, LSN 46-20 numunesine yakın bir yerden kesmektedir ve mevcut faz diyagramı bu bilgi ışığında modifiye edilmiştir.

Elektrotların orta sıcaklık katı oksit yakıt pilinin çalışma koşullarındaki kararlılıklarını incelemek üzere numuneler 650°C 'de 1 saat süreyle hidrojen atmosferinde bekletilmiştir. Numuneler arasında LSN 56-10 numunesi kimyasal kararlılığını korurken diğer kompozisyonlardaki numuneler hidrojen varlığında kararlılıklarını kaybetmiştir.

LSN 46-20 ve LSN 26-40 numuneleri farklı soğutma koşullarında yapılarının incelenmesi amacıyla ısıtılma işlemi sonrasında sıvı azottan geçirilerek hızlı soğutulmuştur. XRD analizlerinde pik pozisyonlarında küçük kaymalar dışında bir değişiklik saptanmamıştır.

Elektrolit olarak kullanılması tasarlanan LSGM bileşimi pechini methodu kullanılarak $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ bileşiminde başarı ile sentezlenmiştir.

LSN 56-10 ve LSN 46-20 numuneleri LSGM elektrolit ile etkileşimlerinin incelenmesi amacı ile oksidan ve redüktan atmosferlerde, 650°C 'de 1 saat süreyle ısıtılma tabi tutulmuştur. Oksidan atmosferde malzemelerin kararlılıklarında bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Redüktif atmosferde ise LSN elektrotlar LSGM elektrolit ile nüfuz halindeyken kararlılıklarını muhafaza edememiştir. $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ yapısındaki Ni^{2+} , $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})$ yapısındaki benzer iyonik çapa

sahip Ga^{3+} ve Mg^{2+} ile birbirlerinin yerlerine geçerek elektrot yapısının kararlılığını kaybetmesine yol açmaktadır. Deneyde toz halinde karıştırılan numunelerin temas ara yüzeyinin de çok geniş olması bu sonuçta etkili bir faktör olmuştur.

LSN elektrot ile LSGM elektrolit arasındaki kimyasal reaksiyonu önlemek amacı ile koruyucu katman kullanılması öngörülmüştür. Literatür araştırmasının ışığında LSGM elektrolit ile uyumlu bir şekilde kullanılan La ile katkılanırılmış CeO_2 (LDC) çalışma kapsamında kullanılmıştır.

Redüktif atmosferde kararlılığını koruyan LSN 56-10'un koruyucu katman LDC ile kararlılığını incelemek amacıyla numuneler oksidan ve redüktan atmosferde, $650^{\circ}C$ 'de 1 saat süre ile ısıtılma tabi tutulmuştur. Bu numunelerin hem oksidan hem redüktif atmosferde kararlılıklarını koruduğu gözlemlenmiştir. Burada etkin mekanizma, yer değıştiren La ve Sr iyonları ile değeriilik değıştiren Ni iyonlarının çap farklılıkları ve La-Sr-Ni-O yapısının bağ enerjilerinin değışimidir.

Çalışmanın son aşamasında hazırlanan LSN 61-5 ve LSN 51-15 numunelerinin XRD analizleri sonucunda Sr katkılanırılmasının $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ yapısında $x=0.45$ değeriine kadar $(La_{1.55}Sr_{0.45})NiO_{4+\delta}$ redüktif şartlarda kimyasal kararlılığı arttırdığı gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, çalışma kapsamında orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde kullanılmak üzere üretilen LSN 56-10 elektrot ile $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_3$ yapısındaki LSGM elektrolitin aralarında LDC koruyucu katmanı kullanılarak kimyasal kararlılıklarını korudukları literatürde ilk kez ortaya konmuştur.

Orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde elektrot olarak kullanılması için Sr katkılı La_2NiO_4 'ün kullanılabilirliği ortaya konmuş olup, ileri çalışmalar için malzemenin elektriksel karakterizasyonun yapılması tavsiye edilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Meibuhr, S.G. (1966), *Electrochimica Acta*, **11**, 1301-1306
- [2] Yano, M., Tomita, A., Sano, M. ve Hibino, T., (2006), Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review, *Solid State Ionics*, **177**, 3351–3359.
- [3] Solak, N. (2008), Katı oksit yakıt pillerinde arayüzey termokimyası, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, Türkiye, 17-19 Aralık.
- [4] Hibino, T., Hashimoto, A., Inoue, T., Tokuno, J.-i., Yoshida, S.-i., Sano, M., (2000), Single-Chamber solid oxide fuel cells at intermediate temperatures, *Journal of The Electrochemical Society*, **147**, 2888-2892.
- [5] Dokiya, M., (2002), SOFC system and technology, *Solid State Ionics*, **152**, 383– 392
- [6] Zinkevich, M., Solak, N., Nitsche, H., Ahrens, M., Aldinger, F., (2007), Stability and thermodynamic functions of lanthanum nickelates, *Journal of Alloys and Compounds*, **438**, 92–99.
- [7] Çınar, Y., (2011), *Katı oksit yakıt pili kojenerasyon sistemlerinin konutlarda uygulanması*, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi.
- [8] Solak, N., (2007), *Interface Stability in Solid Oxide Fuel Cells*, Doktora Tezi, Max-Planck-Institut für Metallforschung.
- [9] Kuhn, M., Nappom, W., (2010), Single-Chamber solid oxide fuel cell technology-from its origins to today's state of the art, *Energies*, **5**, 57-134.
- [10] Larminie, J. ve Dicks, A., (2000). Fuel cell systems explained, John Wiley and Sons, İngiltere.
- [11] Hibino, T., Hashimoto, A., Inoue, T., Tokuno, J.-i., Yoshida, S.-i., Sano, M., (2000), A Low-Operating-Temperature Solid Oxide Fuel Cell in Hydrocarbon-Air Mixtures, *Science*, **288**, 2031-2033.
- [12] Nagao, M., Takashi, M., Hibino, T., (2010), Separator-free fuel cell stacks operating in a mixture of hydrogen and air, *Energy & Environmental Science*, **12**, 1813-2020.
- [13] Hibino, T., Tsunekawa, H., Tanimoto, S., Sano, M., (2000), Improvement of a single-chamber solid-oxide fuel cell and evaluation of new cell designs, *Journal of The Electrochemical Society*, **147**, 1338-1343.

- [14] Sayers, R., Liu¹, J., Rustumji¹, B., Skinner, S. J., (2008), Novel K_2NiF_4 -type materials for solid oxide fuel cells: compatibility with electrolytes in the intermediate temperature range, *Fuel Cells*, **5**, 338-343.
- [15] Buttrey, D.J., Sachan, V., Tranquada, J.M., Lorenzo, J., (1995), Stoichiometry, structure and properties of $La_2NiO_{4+\delta}$ and $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$, *Springer-Verlog*, **1**, 351-356.
- [16] Bobina, M., Yakovleva, N. A., Gavrilova, L.Ya., Cherepanov V.A., (2004), Phase equilibria in the La-Sr-Ni-O system, *Russian Journal of Physical Chemistry*, **78**, 1340-1343.
- [17] Tekeda, Y., Kanoo, R., Sakano, M., Yamamoto, O., Takano, M., Bando, Y., Akinaga, H., Takita, K., Goodenough, J., (1990), Crystal chemistry and physical properties of $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($0 \leq x \leq 1.6$), *Materials Research Bulletin*, **25**, 293-306.
- [18] Michael J. ve J. Paul A., (1996), Synthesis, crystal structure and magnetic properties of $La_{2-x}Sr_xNiO_{4 \pm \delta}$ solid solutions ($Ln = La, Nd, Sm$ and Gd ; $1.0 < x < 1.67$), *Journal of Materials Chemistry*, **57**, 57-62.
- [19] Fukui, T., Ohara, S., Murata, K., Yoshida, H., Miura, K., Inagaki, T., (2002), Performance of intermediate temperature solid oxide fuel cells with $La(Sr)Ga(Mg)O_3$ electrolyte film, *Journal of power Sources*, **106**, 142-145.
- [20] Fergus, J. W., (2006), Electrolytes for solid oxide fuel cells, *Journal of power Sources*, **162**, 30-40.
- [21] Matraszek, A., Singheiser, L., Kobertz, D., Hilpert, K., Miller, M., Schulz, O., Martin, M., (2004), Phase diagram study in the La_2O_3 - Ga_2O_3 - MgO - SrO system in air, *Solid State Ionics*, **166**, 343-350.
- [22] Huang, K., Wan, J.-H., Goodenough, J. B., (2001), Increasing power density of LSGM-based solid oxide fuel cells using new anode materials, *Journal of The Electrochemical Society*, **148**, 788-794.
- [23] Huijsmans, J.P.P., Van Berkel, F.P.F., Christie, G.M., (1998), Intermediate temperature SOFC—a promise for the 21st century, *Journal of power sources*, **71**, 107-110.
- [24] Weber, A. ve Ivers-Tiffée, E., (2004), Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications, *Journal of power sources*, **127**, 273-238.
- [25] Cullity, B., (1956), Elements of x-ray diffraction, 133-152.
- [26] Pecharsky, V.K. ve Zavalij, P.Y., (2009), Fundamentals of powder diffraction, *Springer*.
- [27] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Fiori, C., Lifshin, E., (1981), Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis, *Springer*.
- [28] Johnson, R., (1999), Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis.
- [29] J. S. A. Technology, (2012), Scanning electron microscope a to z.

- [30] **Çınar. Ö.**, (2008), *Novel production technique for high power density SOFC and its essential key points*, Doktora Tezi, Sabancı Üniversitesi.
- [31] **Zhonghe, B., Yonglai, D., Mojie, C., Baolian, Y.**, (2006), Behavior of lanthanum-doped ceria and Sr-, Mg-doped LaGaO₃ electrolytes in an anode-supported solid oxide fuel cell with a La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ cathode, *Journal of power sources*, **161**, 34-39.
- [32] **Hong, J.-E., Inagaki, T., Ishihara, T.**, (2012), Preparation of LaGaO₃ thin film for intermediate temperature SOFC by screen printing method, *Ionics*, **5**, 433-439.
- [33] **Keqin, H., Jen-Hau, W., John B.G.**, (2001), Increasing power density of LSGM-based solid oxide fuel cells using new anode materials, *Journal of The Electrochemical Society*, **148**, 788-794.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Anıl Çelebi

Doğum Yeri ve Tarihi: Fatih/İSTANBUL / 14.10.1987

Adres: İstanbul Evleri, Çayır Sk, Koza:9, D/9, Bahçelievler/İSTANBUL

E-Posta: celebi.anil@hotmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği