



T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ TEMELLİ
ELEKTROLİT MALZEMESİ GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

MÜRİVET KAŞIKCI ÖZEN

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ TEMELLİ
ELEKTROLİT MALZEMESİ GELİŞTİRİLMESİ

MÜRİVET KAŞIKCI ÖZEN

Doktora Tezi


Danışman

Prof. Dr. Refik KAYALI


Haziran 2016


Mürivet KAŞIKCI ÖZEN tarafından **Prof. Dr. Refik KAYALI** danışmanlığında hazırlanan “**Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin Bi₂O₃-Ho₂O₃-Dy₂O₃ Temelli Elektrolit Malzemesi Geliştirilmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik** Ana Bilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : (Prof. Dr. Mehmet Arı) (Erciyes Üniversitesi) 

Üye : (Prof. Dr. Refik Kayalı) (Niğde Üniversitesi) 

Üye : (Prof. Dr. Kemal Aldaş) (Aksaray Üniversitesi) 

Üye : (Prof. Dr. Yüksel Kaplan) (Niğde Üniversitesi) 

Üye : (Doç. Dr. Bora Timurkutluk) (Niğde Üniversitesi) 

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/....../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/....../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

(İmza)

Mürivet KAŞIKCI ÖZEN



ÖZET

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ TEMELLİ ELEKTROLİT MALZEMESİ GELİŞTİRİLMESİ

KAŞIKCI ÖZEN, Mürivet

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalı

Danışman

:Prof. Dr. Refik KAYALI

Haziran 2016, 129 sayfa

Bu tez çalışmasında, orta sıcaklık katı oksit yakıt pilleri (OS-KOYP' ler) için Ho_2O_3 ve Dy_2O_3 katkılanmış Bi_2O_3 kompozit malzemeler incelenmiştir. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ ($x=1, 3, 5, 7, 9, 11$ % mol, $y=11, 9, 7, 5, 3, 1$ % mol) üçlü sistemi geleneksel katı hal sentezleme tekniği (KHST) yoluyla 750°C ' de 48 saat boyunca sentezlenerek üretilmiştir. Daha sonra, bu örnek malzemelerin her birinden iki toz örnek hazırlanmıştır. Bu iki toz örneğin bir tanesi 600°C ' de diğeri 800°C ' de 100 saat boyunca uzun ısıtma işlemi tabii tutulmuştur. Bu üç gruba karşılık gelen örneklerin hepsi X-ışını toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDX), diferansiyel ısısal analiz / ısısal gravimetri (DTA / TGA) ve dört nokta probe yöntemi (DNPY) ile karakterize edilmiştir.

Uzun süreli ısıtma işleminden sonra örneklerin yapısal, kimyasal, ısısal ve elektriksel özelliklerinde herhangi bir bozulma olmadığı görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Katı oksit yakıt pili, elektrolit, Uzun süreli ısıtma işlemi, katı hal sentezleme tekniği, X-ışını toz kırınımı.

SUMMARY

DEVELOPMENT OF ELECTROLYTE MATERIAL BASED $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

KAŞIKCI ÖZEN, Mürivet

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physic

Supervisor : Professor Dr. Refik KAYALI

June 2016, 129 pages

In this theses study, Ho_2O_3 and Dy_2O_3 doped Bi_2O_3 composite materials for intermediate- temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) were investigated. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ ($x=1, 3, 5, 7, 9, 11$ mol%, $y=11, 9, 7, 5, 3, 1$ mol%) ternary systems were fabricated sintering at 750°C for 48 hours using conventional solid-state synthesis techniques (SST). And then, two more sample powders were prepared from each of these sample materials. Then, one of these two sample powders and the rest one were annealed at 600 and 800°C for 100 hours, respectively. All of these samples corresponding to the three groups were characterized by means of X-ray powder diffraction (XRD) scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), differential thermal analysis/thermal gravimetry (DTA/TG), and the four-point probe method (FPPM).

It was showed that after annealing treatment, there has not been any degradation in the structural, chemical, thermal, and electrical properties of samples.

Keywords: Solid oxide fuel cell, electrolyte, annealing, solid-state synthesis techniques, X-ray powder diffraction.

ÖN SÖZ

Bu doktora tezinde, kararlı δ -fazlı $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ elektrolitleri geliştirilmiş, geliştirilen bu elektrolitlerin dayanıklılıkları uzun süreli ısı işlemler ile tespit edilmiştir.

Yüksek lisans eğitimimin başlangıcından bu güne kadar yaptığım bütün çalışmalara yön veren, bilgi ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen, çıktığım bu akademik yolda sorunsuzca yürüyebilmem için her türlü desteği sağlayan, bana her zaman doğru yolu gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Refik KAYALI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım ve örneklerimin ölçüm ve analizleri sırasında, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, tecrübelerine tereddütsüz başvurabildiğim Sayın Doç. Dr. Nalan ÇİÇEK BEZİR' e ve bu çalışmayı gerçekleştirdiğim laboratuvarın kurulmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Mehmet ARI' ya şükran duygularımı belirtmeyi bir borç bilirim. Ayrıca tezimin deneysel çalışmaları esnasında örneklerimin ölçüm ve analizlerinde bana laboratuvarını açarak daima yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Atilla EVCİN' e gösterdiği ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

2211-C Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında sağladığı destekten ötürü TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı birimine teşekkür ederim.

Ayrıca beni hiç bir zaman yalnız bırakmayan, hayatımın her aşamasında desteğim olan, dualarını hiçbir zaman esirgemeyen ve varlığı hayata tutunma sebebim olan canım annem Hatice KAŞIKCI' ya bütün kalbimle teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGE VE KISALTMALAR	xv
BÖLÜM I GİRİŞ	1
BÖLÜM II LİTERATÜR ÖZETİ.....	6
2.1 Giriş.....	6
2.2 Litaratür Taraması.....	6
BÖLÜM III TEORİ	39
3.1 Giriş.....	39
3.2 Yakıt Pilleri.....	39
3.3 Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP).....	43
3.4 Katı Oksit Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi	45
3.5 Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan Elektrolit Çeşitleri	46
3.6 Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan Elektrotlar	47
3.7 Saf Bi ₂ O ₃ ' in Kristal Fazları	49
3.8 Elektriksel İletkenlik	51
3.8.1 Aktivasyon enerjisi	52
3.9 Bi ₂ O ₃ Fazlarında İyonik İletkenlik.....	53
3.10 Seramiklerde Kusurlar	54
3.10.1 Noktasal atom kusurları	54

3.11 Kullanılan Kimyasallar	58
3.11.1 Bizmut trioksit (Bi_2O_3)	58
3.11.2 Disprosyum trioksit (Dy_2O_3).....	58
3.11.3 Holmiyum trioksit (Ho_2O_3).....	59
BÖLÜM IV MATERYAL VE METOT.....	60
4.1 Giriş.....	60
4.2 Bi_2O_3 tabanlı Ho_2O_3 ve Dy_2O_3 Katkılı Karışımların Hazırlanması	60
4.3 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sistemi Elektrolitlerinin Sentezlenmesi	63
4.4 XRD Ölçümleri.....	65
4.5 Elektriksel İletkenlik Ölçümleri.....	65
4.6 SEM ve EDX Ölçümleri	66
4.7 TGA ve DTA Analizleri	66
BÖLÜM V BULGULAR VE TARTIŞMA.....	67
5.1 Giriş.....	67
5.2 750°C ' de 48 Saatlik Isısal İşleme Tabi Tutularak Elde Edilen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sisteminin Ölçüm Sonuçları	67
5.2.1 XRD ölçüm sonuçları	67
5.2.2 Birim hücre parametreleri	69
5.2.3 Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları	71
5.2.4 SEM ölçüm sonuçları.....	74
5.2.5 EDX ölçüm sonuçları.....	77
5.2.6 TG/DTA ölçümleri.....	78
5.2.7 Karşılaştırmalı İletkenlik/DTA ölçüm sonuçları	80
5.3 600°C ' de ve 800°C ' de 100 Saatlik Uzun Süreli Isıl İşlemine Tabi Tutulan Örneklerin Ölçüm Sonuçları	81
5.3.1 XRD ölçüm sonuçları	82
5.3.2 Birim hücre parametreleri	96
5.3.3 Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları	98

5.3.4 SEM ölçüm sonuçları.....	107
5.3.5 EDX ölçüm sonuçları.....	107
5.3.6 TGA ölçüm sonuçları.....	109
5.3.7 DTA ölçüm sonuçları.....	110
BÖLÜM VI SONUÇ	113
6.1 750°C' de 48 Saat Isıl İşleme Tabi Tutularak Üretilen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sistemi İçin Elde Edilen Bulgular	113
6.2 600°C' de 100 Saatlik Uzun Süreli Isıl İşleme Tabi Tutularak Elde Edilen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sistemi İçin Elde Edilen Bulgular	114
6.3 800°C' de 100 Saatlik Uzun Süreli Isıl İşleme Tabi Tutularak Elde Edilen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sistemi İçin Elde Edilen Bulgular.....	115
KAYNAKLAR	117
ÖZ GEÇMİŞ	128
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER	129

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Yakıt pili çeşitleri	40
Çizelge 4.1. A1-A12 örneklerinde kullanılan Ho_2O_3 , Dy_2O_3 katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 maddesinin mol cinsinden yüzdeleri.....	61
Çizelge 4.2. Hazırlanan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemi örneklerindeki maddelerin teorik miktarları.....	61
Çizelge 4.3. Hazırlanan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemi örneklerindeki maddelerin teorik miktarları ve hesaplanan kütle kaybı	62
Çizelge 5.1. 750°C ' de 48 saat ısıtılma tabii tutulmuş $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminde gözlenen fazlar	68
Çizelge 5.2. 750°C ' de 48 saat ısıtılma tabii tutulmuş örneklerin katkı oranları, faz türleri ve birim hücre parametreleri.....	69
Çizelge 5.3. Literatürdeki Bi_2O_3 tabanlı Ho_2O_3 ve Dy_2O_3 katkılı ikili ve üçlü sistemler... ..	71
Çizelge 5.4. 750°C ' de 48 saat boyunca ısıtılma tabii tutulmuş $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminin katkı oranları, elektriksel iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerji değerleri	74
Çizelge 5.5. 750°C ' de 48 saat boyunca ısıtılma tabii tutulmuş $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemine ait kıyasal bileşiklerin ve EDX mikro analizlerinden elde edilen kimyasal bileşiklerin karşılaştırılması.....	78
Çizelge 5.6. 750°C ' de 48 ve 600°C ve 800°C ' de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutulan örneklerin faz yapıları	95
Çizelge 5.7. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminin sahip olduğu birim hücre parametreleri.....	96
Çizelge 5.8. 600°C ' de 100 saat uzun süreli ısıtılma işlem görmüş olan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminin katkı oranları, elektriksel iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerji değerleri	100

Çizelge 5.9. 600°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş olan kararlı yapıya sahip olan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminin elektriksel iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerji değerleri	102
Çizelge 5.10. 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş olan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminin katkı oranları, elektriksel iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerji değerleri	104
Çizelge 5.11. 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş olan kararlı yapıya sahip olan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminin elektriksel iletkenlik değerleri.....	106



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Basit yakıt pili modeli.....	39
Şekil 3.2. Yakıt pilleri çeşitlerinin kimyasal reaksiyonları ve çalışma sıcaklıkları.....	41
Şekil 3.3. Yakıt pillerinin düzlemsel ve tüp çeşitleri.....	44
Şekil 3.4. KOYP' nin çalışma prensibi.....	45
Şekil 3.5. KOYP elektrot grubunun şematik bir görünümü.....	47
Şekil 3.6. Bi_2O_3 için faz dönüşümü	50
Şekil 3.7. Ho_2O_3 katkılı Bi_2O_3 örneğinin değişik sıcaklıklarda faz dönüşümü ve iletkenliğindeki değişim.....	51
Şekil 3.8. $(\ln(\sigma)-1/T)$ grafiği	52
Şekil 3.9. Katyon ve anyon boşluklarının ve bir katyon arayer boşluğunun şematik gösterimi	55
Şekil 3.10. İyonik bağlı katılarda Frenkel ve Shottky kusurlarını gösteren şematik diyagramı	56
Şekil 3.11. İki Fe^{+3} iyonunun oluşumuyla sonuçlanan FeO ' da bir Fe^{+2} boşluğunun şematik gösterimi.....	57
Şekil 4.1. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemi elektrolit örneklerinin deneysel olarak hazırlanmaları esnasında takip edilen adımlar.....	64
Şekil 5.1. 750°C ' de 48 saat ısıl işlem görmüş kararlı $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına sahip olan örneklerin XRD desenleri	68
Şekil 5.2. Dy_2O_3 % mol oranının değişimine göre 750°C ' de 48 saat ısıl işleme tabi tutulmuş örneklerin birim hücre parametre grafikleri	70
Şekil 5.3. 750°C ' de 48 saat ısıl işleme tabi tutulmuş $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ örneklerinin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri ($y=0,01, 0,03, 0,05, 0,07$) (a) $x=0,11$, (b) $x=0,13$ ve (c) $x=0,15$	72
Şekil 5.4. $\text{A1}(x=0,11, y=0,01)$, $\text{A2}(x=0,11, y=0,03)$, $\text{A3}(x=0,11, y=0,05)$, ve $\text{A4}(x=0,11, y=0,07)$ örneklerinin SEM görüntüleri.....	75

Şekil 5.5. A5(x=0,13, y=0,01), A6(x=0,13, y=0,03), A7(x=0,13, y=0,05), ve A8(x=0,13, y=0,07) örneklerinin SEM görüntüleri.....	76
Şekil 5.6. A9(x=0,15, y=0,01), A10(x=0,15, y=0,03), A11(x=0,15, y=0,05), ve A12(x=0,15, y=0,07) örneklerinin SEM görüntüleri.....	77
Şekil 5.7. 750°C' de 48 saat boyunca ısıtılma tabi tutulmuş (Bi ₂ O ₃) _{1-x} -y(Ho ₂ O ₃) _x (Dy ₂ O ₃) _y örneklerinin TGA ve DTA grafikleri (a) x=0,11, y=0,01, (b) x=0,13, y=0,01 ve (c) x= 0,15, y=0,01	79
Şekil 5.8. 750oC' de 48 saat boyunca ısıtılma tabi tutulmuş örneklerin iletkenlik ve DTA grafikleri (a) x=0,11, y=0,01, (b) x=0,13, y=0,01 ve (c) x= 0,15, y=0,01	81
Şekil 5.9. A1 örneğinin (a) 750°C' de 48 saat, (b) 600°C' de 100 saat ve (c) 800°C' de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları.....	83
Şekil 5.10. A2 örneğinin (a) 750°C' de 48 saat, (b) 600°C' de 100 saat ve (c) 800°C' de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları.....	84
Şekil 5.11. A3 örneğinin (a) 750°C' de 48 saat, (b) 600°C' de 100 saat ve (c) 800°C' de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları.....	85
Şekil 5.12. A4 örneğinin (a) 750°C' de 48 saat, (b) 600°C' de 100 saat ve (c) 800°C' de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları.....	86
Şekil 5.13. A5 örneğinin (a) 750°C' de 48 saat, (b) 600°C' de 100 saat ve (c) 800°C' de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları.....	87
Şekil 5.14. A6 örneğinin (a) 750°C' de 48 saat, (b) 600°C' de 100 saat ve (c) 800°C' de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları.....	88
Şekil 5.15. A7 örneğinin (a) 750°C' de 48 saat, (b) 600°C' de 100 saat ve (c) 800°C' de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları.....	89
Şekil 5.16. A8 örneğinin (a) 750°C' de 48 saat, (b) 600°C' de 100 saat ve (c) 800°C' de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları.....	90
Şekil 5.17. A9 örneğinin (a) 750°C' de 48 saat, (b) 600°C' de 100 saat ve (c) 800°C' de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları.....	91
Şekil 5.18. A10 örneğinin (a) 750°C' de 48 saat, (b) 600°C' de 100 saat ve (c) 800°C' de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları.....	92

Şekil 5.19. A11 örneğinin (a) 750°C' de 48 saat, (b) 600°C' de 100 saat ve (c) 800°C' de 100 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen XRD spektrumları.....	93
Şekil 5.20. A12 örneğinin (a) 750°C' de 48 saat, (b) 600°C' de 100 saat ve (c) 800°C' de 100 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen XRD spektrumları.....	94
Şekil 5.21. Dy ₂ O ₃ % mol oranının değişimine göre 600°C' de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabii tutulmuş örneklerin birim hücre parametre grafikleri	97
Şekil 5.22. Dy ₂ O ₃ % mol oranının değişimine göre 800°C' de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabii tutulmuş örneklerin birim hücre parametre grafikleri	98
Şekil 5.23. 600°C' de 100 saat uzun süreli ısıtılma işlem görmüş örneklerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri	99
Şekil 5.24. 600°C' de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabii tutulmuş kararlı yapıya sahip olan örneklerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri	101
Şekil 5.25. 800°C' de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabii tutulmuş olan örneklerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri	103
Şekil 5.26. 800°C' de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabii tutulmuş kararlı yapıya sahip olan örneklerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri	105
Şekil 5.27. 600°C ve 800°C' de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabii tutulmuş olan A11 ve A12 toz örneklerin SEM görüntüleri	107
Şekil 5.28. 600°C' de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabii tutulmuş olan (a) A11, (b) A12 ve 800°C' de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabii tutulmuş olan (c) A11 ve (d) A12 örneklerin EDX analiz sonuçları	108
Şekil 5.29. 600°C' de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutularak elde edilen A1, A2, A3 ve A4 örneklerinin TGA grafikleri	109
Şekil 5.30. 800°C' de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutularak elde edilen A9, A10, A11 ve A12 örneklerinin TGA grafikleri	110
Şekil 5.31. 600°C' de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutularak elde edilen A9, A10, A11 ve A12 örneklerinin DTA grafikleri	111
Şekil 5.32. 800°C' de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutularak elde edilen A9, A10, A11 ve A12 örneklerinin DTA grafikleri	111

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
a, b, c	Kristal örgü parametreleri
Bi	Bizmut
Dy	Disprosyum
E_a	Aktivasyon enerjisi
G	Geometrik yapı faktörü
H	Hidrojen
Ho	Holmiyum
I	Akım
O	Oksijen
R	İdeal gaz sabiti
R	Ohmik direnç
T	Sıcaklık
V	Voltaj
$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \omega, \varepsilon$	Bi_2O_3 fazları
η_A	Anoda ait potansiyel
η_C	Katoda ait potansiyel
μ_0	Oksijene ait kimyasal potansiyel
μ_H	Hidrojene ait kimyasal potansiyel
ρ	Özdirenç
σ	İletkenlik

Kısaltmalar	Açıklama
AC	Alternatif akım
ADV	Açık devre voltajı
AFC	Alkalin yakıt hücresi
BIMEVOX	Bizmut metal vanadyum oksit
CFC	Kloroflorokarbon
CM	Seramik metal
CO_2	Karbondioksit

DC	Doğru akım
DMFC	Doğrudan metanol yakıt hücresi
DNPY	Dört nokta probe yöntemi
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi
EPMA	Elektron nokta mikro analizleri
FCC	Yüzey merkezli kübik yapı
FE-SEM	Alan ışınma-taramalı elektron mikroskobu
FTIR	Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi
HoDySbİ	Ho ₂ O ₃ ve Dy ₂ O ₃ katkılanmış Bi ₂ O ₃
HRTEM	Yüksek çözünürlü geçiş elektron mikroskobu
KHST	Katı hal sentezleme tekniği
KK	Karışık- kaplama işlemi
KOYP	Katı oksit yakıt hücresi
LDC	lantanyum katkılı seryum
LPG	Lipit petrol gazı
LSGB	strontiyum ve magnezyum katkılı lantanyum galat
MCFC	Erimiş karbonat yakıt hücresi
OS	Orta sıcaklık
OS-KOYP	Orta sıcaklık katı oksit yakıt hücresi
PAFC	Fosforik asit yakıt hücresi
PEM	Proton değişimli zar
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
ŞD	Şerit-döküm işlemi
TEC	Isısal genişleme katsayısı spektrometresi
TG/DTA	Termal analiz ölçümü
TKOYP	Tüp şeklinde katı oksit yakıt hücresi
TKY	Toplam katkı yoğunluğu
TMA	Termo-mekanik analiz
TPD	Sıcaklık programlı desorpsiyon
XRD	X-ışınları difraksiyonu
YSZ	Ytterbiyum katkılanmış zirkonyum tabanlı

BÖLÜM I

GİRİŞ

Teknolojinin hızla ilerlemesi ve buna bağlı olarak toplumların hayat standartlarının yükselmesi nedeniyle enerjiye olan ihtiyaç da günden güne artmaktadır. Günümüzde bu enerji ihtiyacı geleneksel enerji kaynakları ile karşılanmaktadır. Geleneksel enerji kaynakları kömür, petrol ve doğal gaz gibi doğal enerji kaynaklarıdır. Bunların içinde kullanımı en kolay olan petrol ve petrolden elde edilen benzin, fuel oil, motorin, lipit petrol gazı (LPG) gibi yakıtlar diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında ilk sırayı almaktadırlar. Bu nedenle, otomobillerde, dizel trenlerde, her tür taşımacılıkta kullanılan araçlarda, uçaklarda v.b alanlarda kullanılmaktadır. İkinci sırada kullanımı gittikçe azalan maden kömürü bulunmaktadır. Maden kömürü, demir çelik ve kimya endüstrilerinde yakıt olarak kullanılmaktadır ve ısıtılarak kok kömürü şeklinde de kullanılmaktadır. Üçüncü sırada ise üretim ve tüketimi hızla artan doğal gaz bulunmaktadır. Sürekliliği, düşük maliyeti ve katı atıksız yanmasından dolayı konutlarda özellikle ısınma amaçlı olarak kullanılmaktadır.

Geleneksel enerji kaynaklarının kullanım alanları çok çeşitli olmasına karşın hem üretim aşamasında hem de kullanımı sonrasında büyük ölçüde çevre sorunları yaşanmaktadır. Fosil yakıtların kullanımı sonucunda dünya ortalama sıcaklığı çok yüksek değerlere ulaşmıştır. Son yıllarda atmosferdeki CO₂ miktarı da hava kirlenmesine bağlı olarak hızla artmaktadır. Metan, ozon ve kloroflorokarbon (CFC) gibi sera gazları çeşitli insan aktiviteleri ile atmosfere katılmaktadır. CO₂ ve ısıyı tutan diğer gazların miktarındaki artış, atmosferin sıcaklığının yükselmesine sebep olmaktadır. Bu da küresel ısınma olarak ifade edilmektedir. Buzulların erimesi ve okyanusların yükselmesi gibi ciddi sonuçlar doğuracak iklim değişmelerine yol açmasından endişe edilmektedir. Bu durum ise, yoğun hava kirliliğinin yanı sıra birçok zarara yol açan sel ve fırtına gibi doğal felaketlerin gözle görülür şekilde artmasına neden olmuştur. Bu nedenle fosil yakıtların yerine onlara alternatif olarak kullanılabilen daha temiz enerji kaynaklarına yönelmek gerekmektedir. Diğer taraftan, geleneksel enerji kaynakları toplumların artan enerji ihtiyacı sebebiyle günden güne tükenmektedir. Yapılan tahminlere göre, petrol rezervleri en geç 50 yıl, kömür rezervleri yaklaşık 100 yıl, doğalgaz rezervleri ise yaklaşık 120 yıl sonra ihtiyacı

karşılayamayacak ve tamamen tükenecektir. Bu nedenle fosil yakıt rezervlerinin bitmesi beklenmeden onların yerini doldurabilecek yeni alternatif enerji kaynaklarına yönelmek gerekmektedir. Bilim adamları bu nedenlerden dolayı fosil enerji kaynaklarının tersine zamanla tükenmeyen, doğal çevreden sürekli olarak elde edilebilen ve çevre dostu enerji sağlayabilen yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmişlerdir.

Yenilenebilir enerji, doğal kaynaklardan elde edilen ve sürdürülebilirliği olan enerjiler olarak tanımlanmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları ise güneş, rüzgar, jeotermal, dalga, biyokütle ve hidrojen enerji kaynaklarıdır. Dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek teknolojinin ise hidrojen enerjisi olduğu kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur ve kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanısıra sudan ve biyokütleden de elde edilmektedir. Bu nedenlerden dolayı hidrojen enerjisine olan talebin gittikçe artması, hidrojen enerjisi ile çalışan yakıt pillerinin önemini de arttırmıştır. Hidrojen ile çalışan bir yakıt pili, sistemde yer alan bir yakıt ve oksitleyicinin elektrokimyasal reaksiyonu ile elektrik enerjisi üretmektedir.

Yakıt pilleri, düşük çalışma sıcaklıkları, yüksek verimlilikleri, sessiz çalışma özellikleri, hızlı başlangıç karakteristikleri, kolay kurulmaları ve yüksek güvenliğe sahip olmalarından dolayı elektrik ve ısı üretimi için çok büyük bir ilgi oluşturmuştur (Celila vd., 2014). Yakıt pillerinde kullanılacak hidrojenin maliyetinin düşük olması için, hidrojenin fotovoltaiik pillerle elde edilen elektrik enerjisi kullanılarak sudan elektroliz yoluyla elde edilmesi düşünülmektedir ve bu konulardaki araştırmalar hızla devam etmektedir.

İlk yakıt hücresi 1839' da Sir William Grove tarafından keşfedildikten sonra bu alandaki çalışmalar artmış ve 1932' lerde oldukça iyi gelişmeler sağlanmıştır. 1952 yılında NASA ilk defa uzay çalışmalarında yakıt pillerini uzay aracının elektrik enerjisini sağlamak için kullanmış ve 1960' lı yıllarda ise yakıt hücresi ile çalışan ilk traktör yapılarak yakıt pillerinin araçlarda da kullanılabilceği ispatlanmıştır. 1970' li yıllarda General Motor "Elektrovan" adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiş ve yine bu yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlatılmış olup, bu amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal laboratuvarlarında da araştırma

birimi kurulmuştur. Bütün bu uygulamalara ilaveten yakıt hücreleri son yıllarda güç santrallerinde de yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır.

Bir yakıt pili kabaca bir anot, bir katot ve bir elektrolitten oluşmaktadır. Yakıt pilleri çalışma sıcaklık aralığına ve elektrolit kısmını oluşturan malzeme cinsine göre farklı tiplere ayrılırlar. Bunlar fosforik asit yakıt hücresi (PAFC), proton değişim zarlı (PEM) yakıt hücresi, erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC), doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC), alkalın yakıt hücresi (AFC) ve katı oksit yakıt hücresi (KOYP)' dir. Üzerinde çalışılan yakıt pillerinin başında düşük olan çalışma sıcaklığına (30-100°C) sahip olmaları nedeniyle otomobillerde, dizüstü bilgisayarlarında ve elektrikle çalışan bütün aletlerde kolayca uygulanabilirliğinin olması bakımından PEM yakıt pilleri gelmektedir. Fakat PEM yakıt pillerinde kullanılan polimer elektrolitin sentezlenmesinin zor ve buna bağlı olarak maliyetinin çok yüksek olması nedeniyle araştırmacılar maliyetleri düşük, kullanımları kolay ve daha verimli olan KOYP' ler üzerinde araştırmalara başlamışlardır. KOYP' ler 600-1000°C sıcaklık aralığında çalışmalarına rağmen çalışma şartlarındaki kimyasal kararlılık, elektrot ve akım toplayıcılar için yüksek elektriksel iletkenlik ve özellikle elektrolit için yüksek iyonik iletkenlik gereksinimlerinden dolayı yakıt pili çeşitleri arasında en fazla çalışma alanına sahip olan yakıt hücresi çeşidi olarak dikkat çekmektedir. Ayrıca KOYP' lerin kullanışlı olmaları, yakıt olarak saf hidrojenin yanı sıra doğal gaz, metanol kullanılabilmesi, sessiz çalışmaları, atık problemlerinin olmaması, tasarımları basit, imalatlarının ve kullanımlarının kolay olması gibi nedenlerden dolayı bu sistemlerin geliştirilmesi amacıyla çalışmalar yapılmaktadır (Deni vd., 2014).

KOYP' lerde katı oksit seramik elektrolitler kullanılmakta olup KOYP çalışma sıcaklığı doğrudan elektrolit malzemesi ile ilişkili olmaktadır. İlk geleneksel katı oksit seramik elektrolitler yittriyum katkılanmış zirkonyum tabanlı (YSZ) elektrolitlerdir. Pek çok araştırmacı farklı katkılanmış zirkonyum tabanlı elektrolitler üzerine çalışmalar yapmışlardır (Sammes vd., 1997). Bu yapılan çalışmalarda elde edilen YSZ elektrolitlerinin 800-1000°C sıcaklık aralığında ulaşılabilen en yüksek iyonik iletkenliğin yaklaşık olarak $1,0 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ civarında olduğu görülmüştür. Sanghyeon vd. (2011), benzer bir yüksek iyonik iletkenlik değerini ZrO_2 içine Mg_2O_3 katkılayarak 1500°C' de $8,54 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ olarak elde etmişlerdir. Yüksek sıcaklık bir taraftan elektrolitin iletkenliğinin artmasına neden olurken, diğer taraftan metal bileşenlerin

koroziona uğraması ve oksitlenmesi, maliyetin artması, performansın azalması ve sıcaklığa bağlı değişik genişleme katsayılarına sahip bileşen malzemelerinin farklı genişmeleri sonucunda KOUP' nin yapısal deformasyona uğraması gibi birçok problemlere de neden olmaktadır. (Jung vd., 2010; Hsieh vd., 2009).

Bu nedenle araştırmacılar, daha düşük sıcaklık aralığında (600-800°C) yüksek iyonik iletkenlik gösteren ve daha yüksek verime sahip olan elektrolit geliştirmeye odaklanmışlardır (Celia vd., 2014; Sepideh vd., 2011). Bu sıcaklık aralığı orta sıcaklık (OS) aralığı ve bu sıcaklık aralığında çalışan KOYP' ler orta sıcaklıkta çalışan katı oksit yakıt pilleri (OS-KOYP) olarak adlandırılmaktadır. Şimdiye kadar araştırmacılar tarafından çalışılan elektrolitlerin çoğu OS aralığında yüksek iyonik iletkenlik sergileyen bizmut oksit tabanlı elektrolitlerdir (Kuo vd., 2011). Ayrıca, bizmut-tabanlı elektrolitler YSZ elektrolitler ile karşılaştırıldıklarında aynı sıcaklıklarda daha yüksek iyonik iletkenlik, daha hızlı reaksiyon süreci, daha fazla kararlılık, gelişmiş dayanıklılık ve yüksek sağlamlık göstermektedirler (Tan vd., 2012; Lin vd., 2011). İyi bir O²⁻ iyonik iletkenlik özelliği göstermesinden dolayı Bi₂O₃ tabanlı katı elektrolit sistemlerinin son zamanlarda kristalografik ve elektrik iletkenlikleri araştırılmakta ve tartışılmaktadır.

Bi₂O₃' ün altı tane kristalografik fazı bulunmaktadır. Üzerinde yoğun olarak çalışılan en önemli dört faz; monoklinik faz (α -Bi₂O₃), iç merkezli kübik (bcc) faz (γ -Bi₂O₃), yüzey merkezli kübik (fcc) faz (δ -Bi₂O₃), tetragonal (β -Bi₂O₃) olarak sıralanabilir. Bu fazlar OS-KOYP' lerde yüksek iyonik iletkenlikli elektrolit elde edilmesi amacıyla yaygın olarak çalışılmaktadırlar (Gourav vd., 2012). δ -Bi₂O₃ fazı OS-KOYP' lerde bütün bizmut oksit fazları arasında en yüksek iyonik iletkenliğe sahip olan faz olarak dikkat çekmektedir (Fruth vd., 2007). Fakat δ -Bi₂O₃ fazı sadece 730-825°C aralığında kararlı olup 730°C' nin altındaki sıcaklıklarda düşük iletkenlik sergilemektedir (Fruth vd., 2007; Jiang vd., 2002). Bu nedenle, araştırmacılar oda sıcaklığında kararlı florit tipi yüzey merkezli kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazının yüksek iyonik iletkenlik özelliklerini korumak için saf Bi₂O₃ içine Ho, Dy, Er, Tb, Tm, Eu, Ce, vb. nadir toprak elementleri katılmışlardır (Borowska vd., 2011; Yılmaz vd., 2008; Fruth vd., 2006). Bunun sonucu olarak ikili ve üçlü bizmut oksit sistemi seramik elektrolitlerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Araştırmacıların yaptıkları çalışmalarda, ikili bizmut oksit sistemlerinin neredeyse hepsi kararlı kübik δ -Bi₂O₃ faza sahiptir ve iletkenlikleri

yaklaşık olarak $1,0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ' den $1,0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ' e kadar değişmektedir (Susumu vd., 2002; Gourav vd., 2012). Kararlı kübik $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazı üçlü bizmut oksit sistemler için daha kararlı olup iletkenlik değerleri de yaklaşık olarak $1,0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ' den $1,0 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ ' e kadar değişmektedir (Hsieh vd., 2009; Durmuş vd., 2013; Watanabe vd., 2005). Üçlü sistem elektrolitlerin iletkenliklerinin ikili sistem elektrolitlerinin sahip olduğu iletkenlik değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Bu tez çalışmasında, Ho_2O_3 ve Dy_2O_3 katkılı Bi_2O_3 tabanlı kompozit malzemeler OS-KOYP' leri için incelenmiştir. Bunun için, ilk önce $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemleri ($x = 0,11, 0,13, 0,15$ ve $y = 0,01, 0,03, 0,05, 0,07$) 750°C ' de 48 saat boyunca sinterlenerek ve geleneksel katı-hal sentezleme tekniği (KHST) kullanılarak üretilmiştir. Her bir örnek için elde edilen malzeme üçe bölündü. Herbir örnek için ayrılan üç malzemeden biri kullanılmak suretiyle örneklerin kristal, morfolojik, yapısal, ısısal ve elektriksel özellikleri X-ışını toz kırınım yöntemi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA), dört nokta probe yöntemi (DNPY) ve enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDX) yardımıyla belirlenmiştir. Daha sonra, elektrolit olarak kullanılacak olan bu malzemelerin kullanıldığı ortamın $600\text{-}800^\circ\text{C}$ olması nedeniyle, bu ortamlarda uzun zaman bulunmaları durumunda yukarıda bahsedilen özelliklerinde bir değişme olup olmadığını görmek için ilk örnekler için yapılan testler herbir örnek için ayrılan diğer iki malzeme için de tekrar edilmiştir. Bunun için, ilk önce bu iki malzeme birinciden farklı olarak 600°C ve 800°C ' de 100 saat boyunca ısısal muameleye tabi tutulmuşlardır ve sonra yukarıda anlatılan ölçümler tekrar yapılmıştır. Her üç örnekten birine ait olan ölçüm sonuçları bu üç çalışma zamanında malzemede meydana gelecek olan değişiklikler belirlenerek karşılaştırılmıştır.

BÖLÜM II

LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Giriş

KOYP' ler üzerine bugüne kadar araştırmacılar tarafından birçok teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu bölümde tez konusu ile ilgili yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

2.2 Literatür Taraması

Abbassi vd. (2013), apatit tipi $\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{La}_4\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 2$) katı elektrolit seramiklerinin iyonik iletkenliği üzerine bir çalışma yapmışlardır. Araştırmacılar, KHST ile hazırlamış oldukları $\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{La}_4\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oksit apatitlerin karmaşık empedansını incelemişlerdir. Apatitlerin oluşumunu XRD, FTIR, Raman ve ^{29}Si MAS-NMR teknikleri ile incelemişlerdir. Genişleme olaylarını belirleyen elektrik empedans verilerinin güçlü bir şekilde 923-1048 K aralığında sıcaklığa bağlı olduğunu gözlemişlerdir. Direncin tipik bir negatif sıcaklık katsayısını gösteren sıcaklığın artışıyla kütle direncinin azaldığını ortaya koymuşlardır. AC iletkenlik ölçümlerini geniş bir frekans ve sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir. Yapmış oldukları karmaşık empedans analizleri, non-debye genişlemelerinin varlığının, iyon hareketi üzerindeki bağıntısıyla ilişkili olacağı önerisinde bulunmuşlardır.

Aguiar vd. (2004), anot- destekli orta sıcaklıkta doğrudan doğruya içten yenilenen KOYP için iki model üretmişlerdir. Araştırmacılar ilk modelin sürekli durum performans tabanlı bir model olduğunu ortaya koymuşlar ve KOYP lerin tasarımı için olmazsa olmaz bir araç olan matematiksel modellemeyi kullanmışlardır. Bu çalışmada hem birlikte-akış hem de karşı-akış sağlayan, dinamik, anot destekli, orta sıcaklıkta doğrudan doğruya içten yenilenen ve düzlemsel olan KOYP yığın (stack) modelinin geliştirilmesini açıklamışlardır. Geliştirilen model kütle ve enerji dengeleri, yakıt ve hava gaz bileşimi, sıcaklık, gerilim, akım yoğunluğu ve diğer ilgili yakıt hücresi değişkenleri ile ilgili bir elektrokimyasal modelden oluşmaktadır. Hücrenin elektrokimyasal performansı mevcut yoğunluk eğrilerine karşı voltaj ve güç yoğunluğu

sayesinde, birçok sıcaklık ve yakıt kullanımı için analiz edilmiştir. Yakıt ve hava girişi sıcaklıkları, yakıt kullanımı, ortalama akım yoğunluğu, akış yapılandırma biçimlendirilmesindeki değişimlerin etkisi ve hücrenin kararlı durum performansı çalışılmıştır. Aynı çalışma durumları için, yakıt ve hava gaz akışının ters akışı altında KOYP' nin çalışmasının dik sıcaklık değişimleri ve düzensiz akım yoğunluğu dağılımlarına yol gösterdiği de sergilenmiştir.

Aguiar vd. (2005), diğer bir çalışmalarında ikinci bir model üretmişlerdir. Anot destekli orta sıcaklıkta doğrudan doğruya içten yenilenen KOYP üzerinde çalışan araştırmacılar II. model olarak dinamik performans ve kontrol tabanlı bir model geliştirmişlerdir. Çalışma sırasında KOYP' lerin değişken güç talebi nedeniyle sıklıkla yük değişimlerine maruz olabileceğini rapor etmişlerdir. Bu nedenle KOYP' lerin kendi dinamik davranışının bilgisinin, uygun kontrol stratejilerini ararken önemli olduğunu vurgulamışlardır. Araştırmacılar bu çalışmada, adım değişikliklerini yüklemek için doğrudan doğruya içten yenilenen düzlemsel anot destekli OS-KOYP' nin açık ve kapalı döngüdeki kısa süreli tepkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar voltaj, akım yoğunluğu ve diğer ilgili yakıt hücre değişkenleri için sıcaklıkla ilişkili elektrokimyasal bir modelden oluşmuş olan önceden geliştirmiş oldukları dinamik bir KOYP modelini kullanmışlardır. Çıkış yakıt sıcaklığı göz önüne alındığında, ana kontrolör tarafından belirlenen akım (yakıt kullanımı ve hava oranını sabit tutan akım) ve bir akım yoğunluğu bozulması (tipik bir geri bildirim PID sıcaklık kontrolörü güç talebinde değişiklik gösteren) uygulayan ve orantılı yakıt ve hava akış oranlarını belirleyen bir ana kontrolör uygulamaya konulmuştur. İki farklı kontrol yaklaşımı kabul edilmiştir. İlk durumda, kontrolör sabit sıcaklık ayar noktası için yanıt vermiştir. İkinci durumda bir set noktası yük değişikliğinin büyüklüğüne bağlı olan ayarlanabilir bir parametre olmuştur. Pozitif / negatif yük adım-değişikliğinden sonra, açık döngü dinamik simülasyonları, maruz kalınan bozulma ve yeni kararlı durum arasındaki genel KOYP sıcaklığındaki artış/düşüş ve orta periyodun hücre potansiyelinin hedefe erişememe/ hedefi aşma yoluyla karakterize edildiğini göstermiştir. Araştırmacılar, $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ 'den $0,3, 0,4, 0,6, \text{ ve } 0,7 \text{ A cm}^{-2}$, ye kadar akım yoğunluğu değişimi uygulandığı zaman, kapalı devre simülasyonlarının, önerilen sabit ayar-noktası PID kontrolörü yoluyla oldukça başarılı bir şekilde iyi çıkış yakıt sıcaklık ve verimlilik değerlerini alabildiklerini göstermişlerdir. $0,3 \text{ A cm}^{-2}$ değerinde akım yoğunluğu uyguladıklarında açık devre simülasyonu için, çıkış yakıt sıcaklığı $1093,2 \text{ K}$, hücre potansiyeli $0,733 \text{ V}$,

yakıt verimliliği % 51,7, kapalı devre simülasyonu için ise hücre potansiyeli 0,722 V, yakıt verimliliği % 50,9 ve hava oranı ise 6,10 oranında olumlu sonuçlar elde etmişlerdir.

Arı vd. (2012), bizmut oksit tozları katkılanmış gadalanyumun kristal yapısı ve elektriksel özellikleri üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada sol-jel tekniği yoluyla bizmut oksit nano seramik üzerine katkılanmış gadalanyum sisteminin üretiminin orijinal bir yöntemi rapor edilmiştir. Onların ısısal, yapısal ve morfolojik özelliklerini diferansiyel termal analiz/ termal gravimetri, XRD ve SEM ölçümleriyle tanımlamışlardır. Örneklerin uygun yüksek iyon iletkenlikli yüzey merkezli kübik δ -fazlı nano kristal yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Nano seramik tozların elektriksel ölçümleri DNPY kullanılarak 689-1091 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu gözlem diferansiyel termal analiz ölçümü yoluyla desteklenmiştir. Düzenli ve düzensiz geçişlere bağlı olarak 720°C' de farklı iki bölge arasında bir değişim olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel sonuçlar, iki farklı aktivasyon enerjisiyle karakterize edilmiş olan lineer kısımların üstündeki sıcaklığın artmasıyla iletkenlik değerinin arttığını göstermiştir. Ölçülmüş sıcaklık aralığı üstündeki bütün iletkenlik verileri, Arrhenius iletkenlik denkleminde uygundur ve bu durum düşük sıcaklık (689-975 K) ve yüksek sıcaklık bölgesi (999-1091 K) ile karşılaştırıldığında farklı eğrilerle iki lineer bölgeyi göstermiştir. E_{a1} ve E_{a2} aktivasyon enerji değerleri düşük sıcaklık aralığı ve yüksek sıcaklık aralığı için q/kT noktasına karşı $\ln \sigma_{DC}$ ' nin eğiminden sırasıyla 1,25 eV ve 2,81 eV olarak elde edilmiştir.

Benkaddour vd. (2000), da farklı bir çalışma ile $Bi_{0,85}Pr_{0,105}V_{0,045}O_{1,545}$ seramiklerini ısıyla muamele etmek suretiyle yapılan ısısal işlemin, parçacık boyutu üzerine ve buna bağlı olarak örneklerin iletkenlikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Florit tipteki δ -fazına sahip olan $Bi_{0,85}Pr_{0,105}V_{0,045}O_{1,545}$ üçlü sisteminin fiziksel özelliklerini (göreceli yoğunluk, mikroyapı, elektriksel iletkenlik oranı vb.) incelemişler ve tanecik yapıları ile aralarındaki ilişkileri ortaya koymuşlardır. Ayrıca, lazerle dağlama ve geleneksel sentezleme yoluyla hazırladıkları örneklerin SEM sonuçlarını incelediklerinde parçacık boyutunda azalma gözlemlenmişler ve örneklerin iletkenliklerinin de 300–800°C sıcaklık aralığında daha da arttığını göstermişlerdir.

Borowska vd. (2011), $\text{Bi}_{14}\text{W}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{24-3x/2}$ sistemi içindeki faz ve elektriksel davranışlar üzerine bir çalışma yapmışlardır. Araştırmacılar $\text{Bi}_{14}\text{W}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{24-3x/2}$ ($0,00 < x < 1,00$) sistemi içindeki bileşenlerin faz ve elektriksel davranışlarını XRD, DTA ve AC empedans yöntemi ile karakterize etmişlerdir. Sistemin hem düzensel hem de ısısal bağımsızlığın olduğu polimorfoz ve faz ayrışması sergilediğini gözlemişlerdir. $x=0,25$ ve $x=0,50$ katkı oranlarına sahip bileşenlerin oda sıcaklığında tetragonal yapıda tekli faz gösterdiklerini ortaya koymuşlardır. Bunun aksine oda sıcaklığında $x=0,75$ katkı oranına sahip bileşenin karışık kübik $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faz ve tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazını sergilediğini gözlemişlerdir. Tüm katı çözeltilerin yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça kübik $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faz sergilemeye başladığı göstermişlerdir. Araştırmacılar, çeşitli fazların görülmesini elektriksel davranışlarla olan iyi uyumların gözlenmesiyle açıklamışlardır. $x=0,75$ katkı oranına sahip örneğin yüksek sıcaklıkta yüksek iletkenlik ($\sigma_{800}=1,34 \text{ S cm}^{-1}$) sergilediğini, fakat düşük sıcaklıklarda da önemli bir faz ayrışması sergilediğini ortaya koymuşlardır.

Borowska vd. (2014), iki-temsili bizmut oksit tabanlı akımı oksijen iyonu (O^{2-}) ile sağlayan $\text{Bi}_{2,5+x}\text{Pb}_{0,5}\text{YO}_{5,75+3x/2-\delta}$ ($x = 0,1$ ve 2) elektrolit sisteminin özelliklerini XRD, AC empedans spektroskopisi, ısısal analiz ve X-ışını foto elektron spektroskopisi ile incelemişlerdir. Araştırmacılar bütün bileşiklerde $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tipi fazın oluştuğunu ve 850°C altındaki sıcaklıklarda bileşiklerin kararlı yapısında bir değişikliğin olmadığını gözlemişlerdir. XPS sonuçları x -değerinin (Pb katkı oranı) artmasıyla bağlanma enerjisinde bir artış eğilimi olduğunu göstermiştir. Örgü parametresinin ısısal analizlerinden ve ısısal değişimlerinden elde edilen sonuçlar sönümlenmenin gerçekleştirildiği sıcaklığın küçük ölçüde düştüğünü göstermektedir. Sönümlenme sıcaklığındaki bu düşüş orta sıcaklık değerlerinin üzerinde sergilenmiştir. Redoks reaksiyonlarının, Arrhenius grafiğindeki iletkenlik eğrisinin eğiminde meydana gelen değişimle ilişkili olduğunu görmüşlerdir.

Celia vd. (2014), Bi_2O_3 ince filmleri içindeki delta fazının kararlılığı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Araştırmacılar bu çalışmalarında magnetron püskürtme depolama yöntemi ile oda sıcaklığından 500°C 'ye kadar değişen ortam sıcaklığında, Bi_2O_3 ince filmleri üzerine Ta iyonlarını katkılayarak elde ettikleri ince filmlerin hepsinin kararlı $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına sahip olduklarını rapor etmişlerdir. Elde ettikleri ince film örneklerini 30 dakikada 150°C 'den 600°C 'ye çıkacak şekilde ısı işleme tabi tutmuşlar ve daha sonra

bu örneklerin karakterizasyonunu XPS, XRD, SEM, XPS ve EDX ölçümleri ile gerçekleştirmişlerdir. XPS ölçüm sonuçlarına göre, katkılı ince filmlerin δ - Bi_2O_3 fazına ait 5 adet karakteristik pike sahip olduklarını rapor etmişlerdir. SEM ölçümleri katkılanmamış Bi_2O_3 ince filmlerde ısı ile muamele işleminden sonra çatlama olduğu halde, Ta katkılanmış Bi_2O_3 ince filmlerinde herhangi bir çatlama olmadığını göstermiştir. Araştırmacılar yaptıkları EDX ölçümleri sonucunda, örneklerin Ta, Bi ve O elementlerini içerdiklerini göstermişlerdir. XRD ölçüm sonuçları 600°C ' de ısı ile muamele işleminden sonra Ta katkılı Bi_2O_3 ince filmlerinin kararlı δ -fazını koruduklarını göstermiştir.

Chang vd. (1997), yaptıkları bir çalışmada KOYP içindeki Ni/YSZ seramik metallerin mikroyapısını ve anodik özelliklerini araştırmışlardır. Araştırmacılar Ni/YSZ seramik metallerin anodik performanslarını onların mikroyapısı ile ilgili olarak çalışmışlardır. Seramik metallerin performansları için, toz karışımların (NiO ve YSZ) iki farklı grubu Ni katkılanması içindeki bir çeşitlilikle kullanılmıştır. Birinci- örnek seramik metalleri NiO (ortalama parçacık boyutu $12,5 \mu\text{m}$) çamuru ve YSZ (ortalama parçacık boyutu= $0,21 \mu\text{m}$) karışımı elektrotların birbirine tutunması ve H^+ nin azalması için ısı ile muamele işlemini takiben YSZ diskleri üzerine ipek baskılama yoluyla yapmışlardır. Bununla beraber, ikinci- örnek seramik metalleri için çamur hazırlamadan önce, hem NiO hem de YSZ' nin parçacık boyutları, karıştırma ve sonra bilyeli öğütme işlemleri ile ve 5 saat boyunca 1350°C bir ısıl işlem yoluyla 3 mm olacak şekilde ayarlanmıştır. SEM fotoğrafları sonuç olarak elde edilen eski elektrot içinde belirtilmiştir. Ni kanal oluşumu yeterince kolaylaştırılmamıştır. Reaksiyon merkezlerinin düşük kütlesi sayesinde anodik aktivitenin gözenekli olduğunu rapor etmişlerdir. Diğer taraftan, sonraki örnek elektrot içinde YSZ disk yüzeyinin ve parçacıkların birbirine çok iyi bağlanması üzerine, benzer bir boyutun Ni ve YSZ parçacıkları eşit olarak dağıtılmıştır. Bu arzu edilen mikroyapı anodik aktiviteleri fazlasıyla iyileştirmiştir. Farklı bileşiklerin (Nikelin hacimce % 25–65' i) ikinci- örnek seramik metal elektrotları arasında en iyi özellikler her bir grubun çoğunda (Nikelin hacimce % 40–50' si) elde edilmiştir.

Chen vd. (2011), yaptıkları çalışmalarında üçlü- faz KOYP anotları içindeki kabalaşmanın simülasyonunu incelemişlerdir. Araştırmacılar, nikel fazının kabalaşmasının, Ni ve itriyum- kararlı zirkonyum (YSZ) ihtiva eden KOYP anotları

içinde meydana geldiğini ve bununla beraber, kabalaştırma işleminin kesin yapısının, üç- fazlı sınırları (TPBs) ve sonuçlanan elektrokimyasal performansı nasıl etkilediğinin bilinmediğini rapor etmişlerdir. Ni-YSZ anot fonksiyonel tabakaların mikroyapısal gelişimini simüle etmek için üç- fazlı yaklaşımı uygulamışlardır. İçsel mikro yapı olarak kullanılan anot destekli bir KOYP' den fonksiyonel bir tabakanın üç- boyutlu olarak yeniden yapılandırılmasını deneysel olarak elde etmişlerdir. Mikroyapının gelişimini TPB yoğunluğunu, birim hacim başına ara yüzeysel alanını ve zamana karşı eğriliği inceleyerek nicel olarak karakterize etmişlerdir. Varsayılan TPB bağlantı açılarının, özellikle daha az TPB azalmasını sağlayan YSZ üzerinde nikelin bağlantı açısını azaltan, mikroyapısal gelişim üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır.

Chmielowiec vd. (2009), BIMEVOX (bizmut metal vanadyum oksit) tabanlı katı elektrolitleri nadir toprak elementleri (lantanyum) ile katkılayarak elde etmişler ve özenle hazırladıkları malzemelerin erime noktalarını ve kristal yapılarını sırasıyla DTA ve XRD ölçümleri ile incelemişler ve malzemelerin iletkenliklerini de AC-empedans spektrometresi ile tespit etmişlerdir. Bunlara ilaveten, materyal bileşim oranlarının, ısıtma tutma zamanının ve gaz atmosferinin iletkenlik üzerine olan etkisini incelemişlerdir.

Chon vd. (2012), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO-Ta}_2\text{O}_5$ üçlü sistemi içinde yeni proklorların sentezlenmesi, yapısal ve elektriksel özellikleri konusunda bir çalışma yapmışlardır. Araştırmacılar, $\text{Bi}_{3-x}\text{Cu}_{1,8}\text{Ta}_{3+x}\text{O}_{13,8+x}$ (BCT) genel formülüne sahip stokiometrik kübik proklorların bir serisini, 2 gün boyunca 950°C fırınlama sıcaklığında KHST ile hazırlanmışlardır. Katı çözeltili mekanizması, elektronötrlüğü elde etmek için oksijen katkısındaki bir değişimle beraber Bi^{3+} ' in Ta^{5+} ile birebir yer değiştirmesiyle tasarlanmıştır. Katı çözeltili sınırı, örgü katkılarının lineer değişiminin $0 \leq x \leq 0,6$ katkı aralığında gözlemlendiğini XRD yoluyla onaylamıştır. Araştırmacılar örgü sabitlerinin $10,4838 \text{ \AA}^\circ\text{-}10,5184 \text{ \AA}^\circ$ aralığında olduğunu bulmuşlardır ve bu örneklerin tanecik boyutlarını 1 ve $40 \mu\text{m}$ aralığında incelemişlerdir. Öte yandan, yapmış oldukları termal analizler hazırlanmış proklorlar için herhangi bir fiziksel ya da kimyasal değişimin olmadığını göstermiştir. AC-empedans ölçümleri için yoğunlaştırılmış peletlerin göreceli yoğunluklarının % 85 üzerinde olduğunu görmüşler ve ölçülmüş göreceli dielektrik sabiti, ϵ' , nin ve dielektrik kayıp $\tan\delta'$ nın çevre sıcaklığında $x = 0,2$ katkısı

için sırasıyla ≈ 60 ve 1MHz'de 0,07 değerlerine sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Hesaplamış oldukları aktivasyon enerji değerlerinin 0,32–0,40 eV aralığında olduğunu ve iletkenlik Y' değerlerinin 400°C' de 10^{-3} ' te sınırlandığını göstermişlerdir. BCT poliklorların iletim mekanizmasının oksijenin stokiometrik olmamasına ve yapı içinde bakırın karışık değerliğine atfedildiğini gözlemlemişlerdir.

Cronin vd. (2011), Ni- İtiryum kararlı zirkonyum yakıt hücre anotlarının polarizasyon direnci üzerindeki boşluk mikroyapı gelişiminin etkisi üzerine bir çalışma yapmışlardır. KOYP Ni-YSZ anotları içindeki indirgemeyi uyaran sıcaklığı, hem empedans spektroskopisi hem de odaklanmış iyon ışını-taramalı elektron mikroskopisi vasıtasıyla üç boyutta tomografi kullanarak çalışılmışlardır. 1100°C' de 100 saatlik bir tavlama işlemi, elektrokimyasal olarak aktif üç boyutlu sınırlı (TPB) yoğunluğu içinde ~ 2 azalma faktörü elde edilmesiyle hücre polarizasyon direnci içinde % 90'lık bir artışla gerçekleştirilmiştir. TPB azalması, boşluk azalması içindeki belirli bir azalmayla ve gözeneklerin başlama genişliği ve fazla eş eksenlilik sebebiyle boşluk ara yüzey alanı içindeki bir azalmayla gerçekleştirilmiştir. Tavlama işlemi, ortalama Ni parçacık boyutu içinde hiçbir ölçülebilir değişikliğe neden olmamıştır. Bunun sonucu olarak, Ni irileşmesi nispeten büyük bir YSZ hacim parçası ve düşük bir gözenek hacmi yüzünden, bu anotlar içinde kısıtlı hale gelmiştir.

Deni vd. (2014), orta sıcaklık KOYP için katı elektrolit olarak $\text{Bi}_4\text{Mg}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_{11-8}$ (BIMGVOX) ($0 \leq x \leq 0,3$) sistemini üretmişler ve onların yapısal ve iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir. Orta sıcaklıkta çalışan KOYP elektrolit materyalleri için yeni bir malzeme ailesi olan BIMGVOX, katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiştir. BIMGVOX sisteminin iyonik iletkenliğini, yapısal ve elektriksel özelliklerini ve γ -faz kararlılığı (boşluk düzensizlik olayı) üzerine katkı katyon yoğunluğunun etkisini, XRD, SEM ve A.C. empedans spektrometresi ile karakterize etmişlerdir. İletkenlik davranışının düzenli bağımlılığı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bulunmuştur. Araştırmacılar, Arrhenius bölgelerinde gözlenen eğimlerin değişimi ile tüm bileşikler için faz dönüşümlerinin uyumlu olduğunu görmüşlerdir. Yüksek iletken γ -fazının kararlılığını $x \geq 0,2$ molar katkı değerine sahip örnek için gözlemişlerdir. Magnezyumun 300°C sıcaklıktaki en yüksek iyonik iletkenliğini $x=0,2$ katkısına sahip örnek için $\sigma_{300} = 1,18 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ olarak elde etmişlerdir. Ayrıca, tane büyüklüğünün ve faz dağılımının iletkenlik üzerinde büyük etkisi olduğunu ortaya koymuşlardır.

Durmus vd. (2013), nano seramik $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tm}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminin elektriksel, yapısal ve ısıl özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada, OS-KOYP' ler için Ho_2O_3 ve Tm_2O_3 katkılı Bi_2O_3 kompozit elektrolit tipi materyalleri incelenmiştir. Bizmut tabanlı seramik tozlar KHST kullanılarak üretilmiştir. Ürünler SEM, XRD, DTA/TGA ve DNPY yoluyla karakterize edilmiştir. XRD ve DTA/TG ölçümleri bütün örneklerin kararlı florit tipi yüzey merkezli kübik δ - faza sahip olduğunu göstermiştir. DNPY ölçümleri 150–1000°C sıcaklık aralığında ölçülmüştür ve bu ölçümler, Tm_2O_3 miktarının azalmasıyla örneklerin elektriksel iletkenliğinin arttığını göstermiştir. Örneklerin elektriksel iletkenliğindeki bu artışın, yüksek kutuplanabilir katyonların ve oksit iyon boşluklarının sayısındaki artışla ilgili olduğu görülmüştür. En yüksek iletkenlik değeri 1000°C' de $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tm}_2\text{O}_3)_y$ ($x=\%20$ ve $y=\%5$ mol) üçlü sistemi için $5,31 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yük taşıyıcıların öteleme hareketinin, oksijen boşluklarının ve uzay yük polarizasyonlarının, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjisindeki yüklerin hareketi ile ilişkili olduğunu göstermiştir.

Fruth vd. (2006), katkılanmış Bi_2O_3 ' ün değişik metal oksitlerle sentezlenmesi ve üretilen örneklerin yapısı ve özellikleri konusunda bir çalışma yapmışlardır. α - Bi_2O_3 içine Fe^{3+} , $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ ve Ta^{5+} katkılamanın etkisini gözlemlemişlerdir. Bu katkıların, yüksek sıcaklıkta elde edilen oksit polimorfos oluşumlarının yapıları ve özellikleri üzerindeki sonuçlarını incelemişlerdir. $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{MxOy}$ ile 0,95:0,05 molar oranlarda katkılama yaparak 3 ayrı örnek hazırlamışlardır (M: Fe, Sb ve Ta). α - Bi_2O_3 ' ün yapısı XRD, SEM, EDX ve kızılötesi spektrometresi ile analiz etmişlerdir. XRD ve kızılötesi spektrometresi sonuçlarına göre yapısal değişiklikler, kütle seramik özellikleri (yoğunluk, gözeneklilik) ile ve sıcaklık karşısında örneklerin elektriksel davranışları ile ilişkilidir. SEM ve EDX sonuçlarına göre bizmutun var olduğu bölgelerdeki bazı katkıların (antimon ve tantal) varlığı büyümektedir ve bu katkı potansiyel uygulaması ile alakalı olarak polimorf oluşumların kararlılığını artırmaktadır.

Fruth vd. (2007), yapmış oldukları çalışmalarında, Bi_2O_3 temel maddesine Sb_2O_3 ve Ta_2O_5 oksitlerini katkılama ve bu katkıların elde edilen elektrolit malzemenin yapısı ve elektriksel iletkenliği üzerine etkisini incelemişlerdir. Bütün örneklerin tetragonal ve kübik yapıya sahip karışık faz içerdiklerini gözlemlemişlerdir. Bunlara ilaveten, Ta_2O_5 katkılı Bi_2O_3 'ün erime sıcaklığının yaklaşık 900°C civarında olduğunu bulmuşlardır.

Gong vd. (2006), Sr ve Mg katkılı lantan-gallate elektrolite dayalı orta sıcaklık (600-800 °C) KOYP' nin performansı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bunun için $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$ (LSGM) katı elektroliti üretmişlerdir. Araştırmacılar LSGM katı elektroliti içinden uygun elektrot malzemeleri seçmek için AC karmaşık empedans spektroskopisi çalışmaları yapmışlardır ve bu çalışmaları LSGM elektroliti ile çalışan simetrik hücreleri üzerinde 600 ve 800°C sıcaklık aralığında yürütmüşlerdir. Bu hücrelerin elektriksel performanslarını AC empedans spektroskopisi ile belirlemişlerdir ve hücre akımının bir fonksiyonu olarak elektrot polarizasyon davranışını 600 ile 800 °C sıcaklık aralığında modellemişlerdir.

Gourav vd. (2012), Bi_2O_3 katı sistemlerde kullanılan Ti^{+4} ün elde edilen örneklerin yapısal, ısısal ve elektriksel özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar bu çalışmalarında, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ malzemelerine TiO_2 katkılanmanın malzeme yapısı üzerindeki etkilerini XRD, DTA, SEM, EDS ve AC iletkenlik yöntemleri ile aldıkları ölçümlerle belirlemişlerdir. Katkı oranları $x=0,05, 0,10, 0,15$ ve $0,20$ olmak üzere 4 adet örnek hazırlamışlardır. $x=0,15$ ve $0,20$ katkı oranlarına sahip örneklerin $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ kararlı fazına sahip olduğu görülmüştür. En yüksek iletkenlik değerine sahip olarak da $9 \times 10^{-7} \Omega\text{cm}^{-1}$ ile $0,15$ katkı oranına sahip olan örneğin olduğu görülmüştür.

Hsieh vd. (2009), kübik florit tabanlı $(\text{YO}_{1,5})_{0,1}(\text{WO}_3)_{0,15}(\text{BiO}_{1,5})_{0,85}$ ($0 \leq x \leq 0,4$) üretilen elektrolit malzemelerin kristal yapıları ve elektriksel iletkenlikleri üzerine bir çalışma yapmışlardır. Araştırmacılar $(\text{WO}_3)_{0,15}(\text{BiO}_{1,5})_{0,85}$ sisteminin florit alt hücresinden ileri gelen tetragonal bir yapı sergilediğini görmüşlerdir. $(\text{WO}_3)_{0,15}(\text{BiO}_{1,5})_{0,85}$ sisteminin elektriksel iletkenliğinin Y_2O_3 -katkılanmış Bi_2O_3 sisteminden daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca, $(\text{YO}_{1,5})_{0,1}(\text{WO}_3)_{0,15}(\text{BiO}_{1,5})_{0,85}$ ($x=0,1, 0,2, 0,3$ ve $0,4$) olarak formüle edilmiş örneklerin yapısı ve elektriksel iletkenliklerini incelenmişlerdir. Sinterlenmiş $(\text{YO}_{1,5})_{0,1}(\text{WO}_3)_{0,15}(\text{BiO}_{1,5})_{0,75}$ sisteminin $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ile eş benzer yapıya sahip olan tekli kübik yapı sergilediğini ortaya koymuşlardır. $x=0,2, 0,3$, ve $0,4$ katkılarına sahip olan sinterlenmiş örneklerin kübik florit yapı ve rombohedral Y_6WO_{12} yapıdan oluştuğunu ortaya koymuşlardır. Fakat bu yapının 600 °C' de 200 saat ısı ile muameleden sonra kübik yapıların $x=0,1, 0,3$ ve $0,4$ katkı oranına sahip örnekler için kararlı olduğunu tespit etmişlerdir. 600 °C' de 200 saat ısı ile muameleden sonra,

orijinal olarak $(YO_{1,5})_{0,2}(WO_3)_{0,15}(BiO_{1,5})_{0,65}$ olarak formüle edilmiş örnekte ise kübik yapıdan rombohedral yapıya kadar bir dönüşüm olduğunu gözlemlemişlerdir.

Huang vd. (2007), OS-KOYP' ler için AC-empedans spektrometresini 500-700 °C aralığında kullanarak ürettikleri $Ce_{0,8}Sm_{0,20}$ elektrolitler üzerine oluşturdukları $Ag-(BaO)_{0,11}(Bi_2O_3)_{0,89}$ (BSB) bileşik katotların elektrokimyasal performanslarını incelemişlerdir. Araştırmacılar bu bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerinin katodun bileşimine ve mikro yapısına oldukça bağımlı olduklarını gözlemlemişlerdir. Ag' ye %50 oranında BSB eklenmesiyle elde edilen Ag50-BSB bileşik katotlarının 650°C sıcaklıktaki ASR değerinin (öz direncinin), 500-700 °C sıcaklık aralığındaki ASR değerinden yaklaşık 20 defa daha küçük olduğu sonucunu göstermişlerdir. Ag50-BSB katodunun ASR değeri 650°C' de $0,32 \Omega cm^2$ ' dir ve Ag katodunun ASR değeri ise 650°C' de $6,5 \Omega cm^2$ olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, Ag50-BSB katodunun maksimum güç yoğunluğunun 650°C' de $224 mWcm^{-2}$ olduğunu gözlemlemişlerdir.

Ishihara vd. (2004), oksit tabanlı $LaGaO_3$ 'ün Ga taraflarına katılanan Co malzemesinin oksit iyon iletkenliği üzerine etkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar ilk önce oksit iyon iletkenliğinin Co katılanmasıyla arttığını görmüşlerdir. Araştırmacılar daha sonra yakıt hücresi elektrotu olarak peroksit tipi oksit tabanlı- $LaGaO_3$ ' ün kullanılmasının, 873 K orta derece çalışma sıcaklığında, H_2 ve O_2 ' yi sırasıyla yakıt ve oksitleyici olarak kullanarak çok büyük bir hücre güç yoğunluğu elde edileceğini bulmuşlardır. Burada peroksit tipi oksit tabanlı- $LaGaO_3$, bir tarafına Sr ve diğer tarafına Co ve Mg katılanmış LSGMC ($La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,115}Co_{0,085}O_3$) malzemesidir. Araştırmacılar elektrolitin kalınlığını artırdıklarında güç yoğunluğu azalmasını tespit etmişler ve maksimum güç yoğunluğuna elektrolit olarak 0,18 mm kalınlığında LSGMC kullandıkları zaman ulaşmışlardır. 1073 ve 873 K de sırasıyla, 1,4 ve 0,5 W/cm^2 değerlerini elde etmişlerdir. LSGMC' nin elektriksel iletkenliğini polarizasyon metotlarını kullanarak tahmin etmişlerdir. Kimyasal olarak sızan oksijenin miktarındaki artışın sonucu olarak, elektriksel iletkenliğin Co ile katılanmasıyla arttığını görmüşlerdir. Son olarak, araştırmacılar teoriksel hesaplama ile LSGMC elektrolitinin kalınlığının 100 μm olduğunda en yüksek enerji dönüşüm verimliliğine sahip olduğunu bulmuşlardır.

Ivers-Tiffe'e vd. (2001), strontiyum katkılı lantanyum-manganit $[(La,Sr)MnO_3]$ 'ü katot, Nikel-YSZ madeni seramiği anot ve itriyum katkılı kararlı zirkonyumu elektrolit

olarak oluşturmuşlar ve bunlarla oluşturdukları sistemin elektriksel ve termo mekaniksel özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmacılar elektrot materyallerin kimyasal uyumluluk, ısıl genişleme katsayısı ve mikroyapı özellikleri bakımından elektrolit materyale uygun bir şekilde seçilmelerinin gerektiğini ortaya koymuşlardır.

Jasmeet vd. (2012), KOYP' ler için Ca^{+2} katkılanmış $Y_2Ti_2O_7$ proklorların iyonik iletkenliğini ve bu örneklerin yapısal ve ısıl özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmacılar $Y_2Ti_2O_7$ bileşiğine sahip olan yitrium titanatın farklı alanlardaki potansiyel uygulamalar için çeşitli uygun özellikler sergilediği için proklor ailesinin önemli bir üyesi olduğunu vurgulamışlardır. $Y_2Ti_2O_7$ sistemi için CaO ($0,1 \leq x \leq 0,4$) katkısının etkisini araştırmışlardır. Hazırladıkları örneklerin iyonik iletkenliklerini, yapısal ve ısıl özelliklerini Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi (FTIR), ısıl genişleme katsayısı spektrometresi (TEC), XRD, SEM ve EDX ölçüm teknikleri yardımıyla belirlemişlerdir. Hem SEM hem de EDX analizleri sonuçlarını kullanarak yapılan çalışmalar sistemdeki gözenekliliğin belirlenmesi üzerine olduğu kadar tane boyutunu da belirlemek için de yapılmıştır. Sonuçlar Y-elementine Ca iyonunun katkılanmasının $Y_2Ti_2O_7$ proklorlarının yapısal özelliklerinin yanı sıra elektriksel ve ısıl özelliklerini belirlemek için önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Ayrıca, 12 saat boyunca $1550^\circ C$ 'ye kadar sinterleme işleminin tek $Y_2Ti_2O_7$ kübik piroklor fazı oluşumuna katkı sağladığı gözlemlenmiştir.

Jing vd. (2012), orta sıcaklık KOYP' ler için yeni bir katot olarak $Ca_{3-x}Bi_xCo_4O_{9-\delta}$ ($0 < x \leq 0,5$) malzemesinin hazırlanması ve değerlendirilmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Uyumsuz $Ca_{3-x}Bi_xCo_4O_{9-\delta}$ ($0 < x \leq 0,5$) bileşikleri başarılı bir şekilde KHST ile sentezlemişler ve orta sıcaklık KOYP' ler için katot malzemesi olarak değerlendirmişlerdir. Örnek tozlarını, SEM, XRD, XPS, TGA ve sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) ile karakterize etmişlerdir. Monoklinik $Ca_{3-x}Bi_xCo_4O_{9-\delta}$ tozları $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\gamma}$ elektroliti ile iyi bir termal kararlılık ve kimyasal uyumluluk göstermiştir. Araştırılmış tek fazlı örnekleri arasında, $Ca_{2,9}Bi_{0,1}Co_4O_{9-\delta}$ diğer $Ca_{3-x}Bi_xCo_4O_{9-\delta}$ bileşimler ile karşılaştırıldığında $655,9 \text{ Scm}^{-1}$ ve daha yüksek katalitik aktivitesinin maksimum iletkenlik değerini göstermiştir. Aynı zamanda $Ca_{2,9}Bi_{0,1}Co_4O_{9-\delta}$ en iyi katodik performansı göstermiş ve katot polarizasyon direnci ağırlıkça % 30 $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\gamma}$ malzemesi katkılanarak azaltılabilmektedir. $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\gamma}$ elektrolit ile üretilmiş $NiO/Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\gamma}$ anot-destekli buton hücrelerinin maksimum

güç yoğunluğu 700°C ' de 430 mW cm^{-2} , dir. $\text{Ca}_{2,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9,8} +$ ağırlıkça %30 $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\gamma}$ katotun maksimum güç yoğunluğu ise 650°C ' de 320 mW cm^{-2} , dir.

Jiang vd. (2002), yüksek iletkenlik gösteren Dy_2O_3 ve WO_3 katkılı Bi_2O_3 tabanlı (DyWSB)' yi geliştirmişler ve Dy-W kararlı bizmut oksit sisteminin elektriksel iletkenliğinin nasıl değiştiğini göstermişlerdir. Araştırmacılar bu çalışmalarında, malzemelerini onların kutuplanılabilirlik özelliklerine yapısal kararlılık ve iletkenlikleri üzerine etkisini de göz önüne alarak seçmişler ve 500°C ve 800°C ' de $(\text{BiO}_{1,5})_{0,88}(\text{DyO}_{1,5})_{0,08}(\text{WO}_3)_{0,04}$ ' un iletkenliğini sırasıyla $0,043$ ve $0,57 \text{ Scm}^{-1}$ olarak bulmuşlardır.

Jing vd. (2008), orta sıcaklık KOYP' ler için nano yapı (La, Sr) (Co, Fe) O₃ + YSZ kompozit katot malzemeler üretmişlerdir. Nano yapı ZrO₂ (LSCF + YSZ) katkı $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ bileşik katotu, YSZ elektrolit üzerinde önceden sinterlenmiş gözenekli YSZ yapısında LSCF-içeren çözelti aşılması ile hazırlanmışlardır. Sonuçlar, LSCF fazının O₂ indirgeme reaksiyonu için sadece yüksek üçlü faz sınırlarını üretmeyen aynı zamanda LSCF ve YSZ arasında yapısal olarak uygun bir ara yüzey de sağlayan nano yapı etkili ve fonksiyonel bir LSCF + YSZ katot kompozitin 700°C ' de oluşmuş olduğunu göstermiştir. O₂ indirgeme reaksiyonu için elektrot polarizasyon direnci, orta sıcaklık KOYP' ler için yüksek performanslı bir katot olarak gelecek vaat eden bir LSCF + YSZ potansiyeli göstererek 600°C ile 750°C arasında $0,539$ dan $0,047 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$, ye kadar elde edilmiştir.

Jung vd. (2009), orta sıcaklık KOYP' ler için bizmut oksit tabanlı elektrolitlerin iletkenliği ve kararlılığı ve onların uygulamaları konusunda bir çalışma yapmışlardır. Araştırmacı, $(\text{ErO}_{1,5})_{0,2}(\text{BiO}_{1,5})_{0,8}(20\text{ESB})$ elektrolitinden daha yüksek bir iyonik iletkenliğe sahip olan kübik kararlı $((\text{DyO}_{1,5})_x(\text{WO}_3)_y - (\text{BiO}_{1,5})_{1-x-y})$ elektrolitlerini (DWSB) geliştirmişlerdir. İyi bir 2:1 katkı içerik oranını (Dy: W) katı çözünürlük sınırına, XRD desenine ve Arrhenius eğrisinin davranışına bağlı olarak incelemişlerdir. Kübik fazın kararlılığını çift katılama ile beraber % 12 değerine sahip toplam katkı yoğunluğu ile elde etmiştir. DWSB' nin, tek başına katkı bileşimlere göre saf $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ' e yakın bir doğal yapıya sahip olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Bununla beraber, bu DWSB bileşiği orta sıcaklıklarda örneğin $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ aralığında diğer kübik kararlı bizmut oksitlerde olduğu gibi iletkenlik sorunları yaşanmıştır. Tüm DWSB bileşiklerinin başlangıç iletkenlikleri 700°C 'de korunmuştur, ancak 600°C ' den küçük

sıcaklıklarda ve 600 °C' de iletkenlikte bozulma olmuştur. İletkenliğin bozunma davranışı üzerindeki toplam katkı yoğunluğunun etkisi, 500°C ve 600°C sıcaklıkta aralığında araştırılmıştır. 500°C de katkı yoğunluğunun iletkenlik davranışına etkisini ortaya koymuştur. Bu amaçla, $(\text{DyO}_{1,5})_{0,25}-(\text{WO}_3)_{0,05}-(\text{BiO}_{1,5})_{0,70}$ (25D5WSB) 500 saat süre ile 500°C' deki tavlama işleminden sonra kayda değer bir bozunma olmadan $0,0068 \text{ Scm}^{-1}$ 'lik bir iletkenliğe sahip olduğu anlaşılmıştır. Katot performansının üçlü faz sınırında yüksek iletkenliğe sahip ikinci bir iyonik iletken fazın elde edilmesi ile geliştirilebileceği anlaşılmıştır. Araştırmacı bu çalışmada, bileşik katotları elde etmek için bizmut oksit tabanlı elektrolitler ile $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) elektrolitini birleştirmiştir. Bu kompozit katot GDC ($\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$)' den ziyade ESB ($(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}$) üzerinde daha iyi bir performans göstermiştir.

Jung vd. (2010a), yaptıkları çalışmada 500°C' de çalışan bizmut oksit tabanlı elektrolitlerin geliştirilmiş uzun süreli kararlılığı konusunu incelemişlerdir. Kübik kararlı $(\text{DyO}_{1,5})_x-(\text{WO}_3)_y-(\text{BiO}_{1,5})_{1-x-y}$ (DWSB) elektrolitlerin çift-katkılama ile geliştirilmiş olan $(\text{ErO}_{1,5})_{0,2}(\text{BiO}_{1,5})_{0,8}$ (20ESB) elektrolitinden çok daha yüksek bir iletkenliğe sahip olduğunu vurgulamışlardır. $(\text{DyO}_{1,5})_{0,08}-(\text{WO}_3)_{0,04}-(\text{BiO}_{1,5})_{0,88}$ (8D4WSB), en yüksek iletkenliğe sahip bileşiktir ama toplam katkı yoğunluğunun düşük olması nedeniyle 500°C 'de en fazla iletkenlik bozulması bu örnekte gözlenmiştir. Katkı yoğunluğunun iletkenlik üzerine etkisi incelendiğinde 500 °C' de ilk iletkenlik değeri ve örneğin uzun süreli kararlılığı arasında bir dengenin var olduğu ortaya konulmuştur. 500 saat boyunca 500 °C' de tavlama işleminden sonra $(\text{DyO}_{1,5})_{0,25}-(\text{WO}_3)_{0,05}-(\text{BiO}_{1,5})_{0,70}$ (25D5WSB) elektrolitinin bir bozunma olmadan $0,0068 \text{ S / cm}$ 'lik bir iletkenliğe sahip olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak, bizmut oksit tabanlı elektrolitler herhangi bir sınır empedansı sergilemediği için, 25D5WSB elektrolitinin toplam iletkenliğinin 500°C' de önemli ölçüde yüksek bir değere sahip olduğu görülmüştür.

Jung vd. (2010b), yüksek iletkenliğe sahip disprorsiyum ve tungsten katkılı bizmut oksit (DWSB) elektrolitler üzerine bir araştırma yapmışlardır. Çift katkılama ile elde edilen $(\text{Dy}_{0,15})_x(\text{WO}_3)_y(\text{BiO}_{1,5})_{1-x-y}$ sisteminin yapısal analizlerini XRD metodu kullanarak belirlemişlerdir. Buna göre, çift katkılama ile elde edilen örneklerde %12 mol katkı oranından daha az oranlarda kübik fazın kararlı olduğu gözlenirken, düşük katkı oranlarında kararlı δ -fazına sahip olduğu ve buna bağlı olarak bu örneklerin yüksek bir

iletkenlik değerine ulaştığı görülmüştür. Maksimum iletkenlik değerinin 8D4WSB sisteminde 700°C’ de $\sigma=0,57 \text{ Scm}^{-1}$ ve 500°C’ de $\sigma=0,098 \text{ Scm}^{-1}$ olduğunu bulunmuşlardır.

Jung vd. (2014), OS-KOYP’ ler için $(\text{TbO}_{1.75})_x(\text{BiO}_{1.5})_{1-x}$ ($x = 0.15, 0.20$ ve 0.25) ve $(\text{TbO}_{1.75})_x(\text{WO}_3)_y(\text{BiO}_{1.5})_{1-x-y}$ ($(x, y)=(0.08, 0.04)$) ikili ve üçlü sistemlerini incelemişlerdir. $(\text{TbO}_{1.75})_x(\text{BiO}_{1.5})_{1-x}$ örneğini için %20’ den fazla Tb katkısı kullandıklarında yüksek iletkenlikli kübik yapıya sahip olan kararlı bizmut oksit fazını elde etmişlerdir. Kübik yapıya sahip olan %25 Tb katkılı bizmut oksit (25TSB) örneğinin yüksek sıcaklıktaki XRD analizini oda sıcaklığından 700°C’ ye kadar almışlardır. Diğer taraftan, %8 mol Tb ve %4 mol W (8T4WSB) kadar az olan %12 mol toplam katkı konsantrasyonuna rağmen 500°C’ de 100 saat uzun süreli ısı işleminden sonra kübik fazının kararlılığını korumayı başarmışlardır. Dahası 10T5WSB örneğinin iyonik iletkenliğinin 25TSB örneğinden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. İndirgenmiş sıcaklıkta KOYP elektrolitlerinin uygulamaları için daha yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahip olan kararlı bizmut oksit sistemlerini geliştirmek için çift katkılı örnekler geliştirmişlerdir. Buna ek olarak 500°C’ de 100 saat uzun süreli ısı işleminden sonra ikili ve üçlü TSB ve TWSB örneklerinin uzun süreli kararlılığını koruduklarını ortaya koymuşlardır.

Katayamavd. (2011), NASICON-tipi $\text{GeTa}(\text{PO}_4)_3$ materyalini ana katı malzeme olarak seçmişler ve $(\text{Bi}_x\text{Ge}_{1-x})_{4/(4-x)}\text{Ta}(\text{PO}_4)_3$ katı elektrolitini başarıyla geliştirmişlerdir. $(\text{Bi}_x\text{Ge}_{1-x})_{4/(4-x)}\text{Ta}(\text{PO}_4)_3$ katı elektrolitini Pechini yöntemi ile sentezlemişler ve bu katının iyonik iletkenlik ve yapısal özelliklerini incelemişlerdir. XRD sonuçlarına göre Bi katkı oranı arttıkça örgü hacmi lineer bir şekilde artmıştır. Bizmut +3 ve +5 olmak üzere iki valans elektrona sahip olmasına rağmen, onun açıkca Bi^{3+} üçlü iyon iletimine sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. 10^{-3} Pa civarında oksijen basıncındaki bizmutun bağlanma değişimiyle beraber herhangi bir elektronik iletim olmaksızın, katının kristal yapısı ve bileşenlerin seçilmesiyle $(\text{Bi}_x\text{Ge}_{1-x})_{4/(4-x)}\text{Ta}(\text{PO}_4)_3$ katı elektrolit sistemini oluşturmuşlardır.

Kaur vd. (2012), düşük ve yüksek sıcaklık elektrolitleri ile $MgO-SiO_2-B_2O_3-La_2O_3$ (ML) camının kimyasal etkileşimi çalışmasını farklı ısıtma sürelerinin bir fonksiyonu olarak rapor etmişlerdir. Onlar çalışmalarında, yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık elektrolitleri ile hazırlanmış difüzyon çiftlerini $850^{\circ}C$ ile $800^{\circ}C$ 'de sırasıyla 5, 100 ve 750 saat süre ile ısıtma işlemine tabi tutmuşlardır. Sonra, elde ettikleri bu örneklerin karakterizasyonunu SEM, X-ışını nokta haritalama, elektron nokta mikro analizleri (EPMA), XRD yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları difüzyon çiftlerinin mikro yapısal analizleri sonucunda istenmeyen oksitlerin ve reaksiyon ürünlerinin ara yüzeyde olduklarını ortaya koymuşlardır.

Krok vd. (2004), $Bi_3Nb_{1-x}Zr_xO_{7-x/2}$ (bizmut- zirkonyum- niyobat) sistemini oluşturmuşlar ve bu sistemin karakterizasyonunu yapmışlardır. Araştırmacılar elde ettikleri bu elektrolitlerin bazılarının kristal yapısının δ -fazında olmasına karşın bazılarının da δ_1 -fazı diye adlandırılan farklı bir florit faza sahip olduklarını bulmuşlardır. Yaptıkları elektriksel iletkenlik ölçümleri sonunda da, δ_1 -fazına sahip örneklerin iyonik iletkenliklerinin δ -fazına göre hem yüksek hem de düşük sıcaklıkta daha yüksek olduklarını ve bunun da boşluk yoğunluğundaki artışla beraber meydana gelen daha yüksek O^{2-} iyon hareketliliğinin neden olduğunu ortaya koymuşlardır.

Kuo vd. (2011), KOYP elektroliti olarak % 14,3 mol TiO_2 katkılı Bi_2O_3 ($Bi_{12}TiO_{20}$, 14BTO)'i hazırlamak için kolloid işlemi ve sonrasında basınçlı süzme yöntemlerini kullanmışlardır. Araştırmacılar, 14BTO örneklerinin malzeme karakterizasyonunu ve elektriksel davranışlarını sırasıyla XRD, SEM ve iki nokta prob DC iletkenlik yöntemiyle incelemişlerdir. Daha sonra, onlar kübik sillenite tek fazlı saf 14BTO örneğini yüksek görecelilikte, %96,82 yoğunlukta ve $850^{\circ}C$ 'de sinterleme işlemi ile hazırlamışlardır. Diğer taraftan, bozulmanın olası nedenini doğrulamak için $600^{\circ}C$ 'de doğal durumunda parça-tipli uzun-sürelilik iletkenlik ölçümleri yapmışlardır. . Bunlara ek olarak, araştırmacılar, $700^{\circ}C$ sıcaklık altında 14BTO elektrolitlerinin olası uygulama sıcaklığını ortaya çıkarmak için, TGA ile CH_4 atmosferi altında indirgeme-oksidasyon testlerini yapmışlardır.

Lalanne vd. (2008), anot destekli orta sıcaklık KOYP' ler için katot malzemesi olarak Neodimyum-kusurlu nickelate oksit $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$ kullanarak bir çalışma yapmışlardır. K_2NiF_4 tipi oksit iletken olan karışık Neodim-kusurlu nickelate $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$ KOYP'

ler için katot olarak değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal özellikler çift-şerit döküme dayalı düzlemsel Ni-YSZ anot destekli KOYP üzerinde incelenmiştir ve HT seramik hücreleri birlikte-ateşlenmiştir. Akım toplayıcı olarak lantan Kobaltit katkılı stronsiyum tabakası kullanılarak, $1,31 \text{ Acm}^{-2}$ lik bir akım yoğunluğu (0,70V 'da) küçük tek hücreler ile hidrojen yakıtı kullanılarak daha sonra katot sinterleme sıcaklığı optimize edilerek 800°C' de elde edilmiştir. Empedans spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır, farklı direnç katkıları ve ilgili eşdeğer kapasitelerin değerleri tartışılmıştır.

Laurent vd. (2008), yaptıkları çalışmada, δ - Bi_2O_3 ince filmini farklı iletken alt tabanlar üzerine elektro depolama yöntemiyle oda sıcaklığında oluşturmuşlardır. Araştırmacılar elektro depolama yoluyla oluşturdukları ince filmlerin alt tabana mükemmel bir şekilde yapışmaları nedeniyle iyi bir kaliteye sahip olduklarını göstermişlerdir. Depolanan materyalin kristal yapısını ve kararlılığını XRD ve TEM ile çalışmışlar ve bu iki ölçüm sonunda filmlerin nano boyutta kristallerden oluştuğunu ortaya koymuşlardır. Bunlardan XRD ölçümleri ince filmin tavlanmasıyla sonra nano kristallerin boyutunun küçüldüğünü göstermiştir. Sonuç olarak, araştırmacılar yaptıkları öz direnç ölçümleri ile iyonik iletkenlik davranışına ve teorik değere yakın elektriksel bir iletkenlik değerine sahip olan elektrolizle depolanmış δ - Bi_2O_3 ince filmlerinin mükemmel iletkenliğe sahip olduklarını ispatlamışlardır. Altın kaplama gümüş alt tabanın üzerine oluşturulmuş ince film örneğinin 440°C de 0,39 S/cm iletkenliğe sahip olduğunu göstermişlerdir.

Leszczynska vd. (2010), $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$ sisteminin yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmacılar, bizmut oksit içindeki Nb katkısının etkisini XRD, nötron saçılması ve AC empedans spektroskopisini kullanarak $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$ sistemi için incelemişlerdir. Katı çözeltilerin tamamında temel florit yapının korunduğunu gözlemlemişlerdir. Düşük x-değerli bileşiklerde elde edilmiş olan uzun vadeli süper örgü düzeni erbiyum katkısı azalırken kısa vadeli düzen ile değiştirilmiştir. Nb^{5+} ve Er^{3+} katkı oranlarının, bu iyonların kümelenme bulgusuyla bozunmuş bir oktahedral koordinasyongeometrisini kabul ettiklerini ortaya koymuşlardır. Oksit iyon dağılımı içinde önemli düzensel değişiklikler gözlemişlerdir. Fakat toplam iletkenliğin örgü parametresinin ve Arrhenius grafiğinin ısısal genişlemesi içinde lineer olmayan davranış gözledikleri için ortalama oksit iyon dağılımında küçük fakat önemli bir ısısal

değişim olduğunu görmüşlerdir. Bu olayların boşlukların yerel düzenliliği içindeki hemen göze çarpmayan değişimlerle ilişkilendirilebileceğini ortaya koymuşlardır.

Li vd. (2008), OS-KOYP' lerde katot malzemesi olarak kullandıkları $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ -Ag alaşım materyalinin elektrokimyasal verimini araştırmışlardır. Katodun performansı üzerinde farklı ESB/Ag oranını ve erbiyum katkı miktarının etkisini AC empedans spektroskopisi analizlerini kullanarak gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak, araştırmacılar alaşım katodun OS-KOYP için yüksek potansiyelde bir katot adayı olduğunu göstermişlerdir.

Lin ve Wei (2011), Ta_2O_5 katkılanmış Bi_2O_3 sisteminin uzun-sürelili degradasyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Araştırmacılar, δ -fazına sahip olan bizmut oksitinin yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahip olduğunu ve OS-KOYP' ler için elektrolit olarak kullanıldığını vurgulamışlardır. %5–10 mol katkı aralığında Ta_2O_5 malzemesini KHST ile kararlı δ -fazı için Bi_2O_3 ' e katkılanmışlardır. Bi_2O_3 malzemesine % 7,5 mol Ta_2O_5 malzemesini katkılarak kararlı hale getirmişler ve tekli faz δ - Bi_2O_3 gibi (I. tür) bir faz sergilediğini görmüşlerdir. Termo-mekanik analiz (TMA), XRD, AC empedans ve yüksek çözünürlük geçiş elektron mikroskobu (HRTEM) yöntemlerini örneklerin özelliklerini karakterize etmek için kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar yoğun örnekler elde etmek için 1 saat boyunca 800-850°C aralığında ısı ile muamele işleminin uygun sinterleme durumu olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak araştırmacılar, iletkenlik degradasyon olayını α - Bi_2O_3 fazının, Bi_3TaO_7 örneğinin ve Bi_3TaO_7 örneği içindeki (111) düzleminde boşluk düzeninin oluşumu için 650°C' de 1000 saat boyunca uzun süreli ısı ile muamele ile gerçekleştirmişlerdir.

Lin vd. (2013), yaptıkları bir çalışmada V_2O_5 malzemesini Bi_2O_3 - TiO_2 (14BTO) sisteminde KOYP uygulamalarında elektrolit materyali olarak kullanmışlardır. Katkı oranları 10VO, 25VO ve 50VO molar olan 14BTO örneklerinin karakterizasyonlarını ve elektriksel davranışlarını XRD, alan ışın taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve iki-nokta DC iletkenlik ölçüm metodları ile gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalar sonucunda, araştırmacılar XRD sonuçlarıyla kübik sillenite tek fazı ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$)' nın 14BTO-10VO ve 14BTO-25VO örneklerinde ve ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ve $\text{Bi}_4\text{V}_{15}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{10,85}$) iki fazlarının da 14BTO-50VO örneğinde olduklarını göstermişlerdir. Araştırmacılar 600°C' de 24 saat boyunca ısıl işlemden sonra yaptıkları

ölçümlerini 14BTO örneklerinde meydana gelebilmiş olan bozulmanın sebebini ortaya koymak için gerçekleştirmişlerdir.

Moon vd. (2008), anot-destekli ince elektrolitleri şerit-döküm ve iki farklı materyali aynı anda yakma yöntemiyle oluşturmuşlar ve onların karakterizasyonunu yapmışlardır. Araştırmacılar bu çalışmalarında, optimal ısıyla muamele sıcaklığını gaz geçirgenliğine ve anot ve anot-destekli elektrolitin mikro yapısına göre 1350°C olarak bulmuşlardır. Anot aktif tabakaya sahip olan 5 mm hücre kalınlığındaki anot-destekli elektrolitin orta sıcaklıkta mükemmel bir elektriksel ve elektrokimyasal (0.55 W cm^{-2} 700°C' de) özelliğe sahip olduğunu göstermişlerdir.

Nathan vd. (2008), uzun-sürelili ısısal işlem boyunca florit tipteki $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ katı elektrolitlerinin yapısal ve iletkenlik özellikleri üzerinde çalışmışlardır. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ sistemindeki fcc florit tipteki malzemeler 2000 saat boyunca 500 ve 600 °C' de hava ortamında uzun süreli ısısal işleme tabi tutulmuştur. Her bir malzeme, iletkenlik-düşürücü bir yapısal dönüşüme maruz bırakılmıştır, böylece KOYP' lerdeki kullanımı için her bir malzeme uygun hale getirilmiştir. Örneğin, $(\text{BiO}_{1.5})_{0.80}(\text{ErO}_{1.5})_{0.20-x}(\text{PbO})_x$, $x = 0,03, 0,06$ ve $0,09$ malzemelerinin $\langle 100 \rangle$ oksit-iyon boşluğu için 500 °C' deki uzun ısısal işlem boyunca tetragonal dönüşümü için bir florit-tipine sahip oldukları görülmüştür. Diğer taraftan $\text{Pb}^{2+}/\text{Er}^{+3}$ oranının artmasıyla da 500 °C' de iletkenlik bozulma oranı da artırılmıştır

Ortiz vd. (2013), orta sıcaklıkta çalışması için optimize edilmiş KOYP katotunun uygulaması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada KOYP' ler hücre performansını korurken, düşük sıcaklıklarda çalışmasına izin veren ekonomik olarak cazip bir enerji dönüşüm teknolojisinde uygun malzemeleri olması için, geliştirilmesi gerektiği öngörülmüştür. Aynı zamanda, hücre bileşenlerinin ucuz olması gerektiği, düşük fiyatlı hammadde kullanılması ve düşük maliyetli bir üretim tekniklerinin de gerekliliği düşünülmüştür. Onun için, bu çalışmada perovskit tipi $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (LCFN) oksiti, orta sıcaklık KOYP katotunu optimize etmek için kullanmışlardır. Bu malzemenin avantajının, düşük sıcaklık ($\sim 600^\circ\text{C}$) toz kalsinasyonundan ve LCFN elektrotlarının elektrot sinterlemesinden ($\sim 800^\circ\text{C}$) sonra KOYP katot malzemeleri için daha ucuz bir alternatif olduğunu ortaya koymuşlardır. 800-1000°C sıcaklıklarda sinterlenmiş simetrik hücrelerin elektrot polarizasyon direncini empedans

spektroskopisi ile belirlemişler ve 800°C’ de 0,10 X cm² kadar düşük bir elektrot polarizasyon direncini rapor etmişlerdir. Sadece 800°C bir sıcaklıkta sinterlenmiş olduğu zaman bile, SEM çalışmaları yardımıyla gözenekli elektrot mikroyapılarını saptamışlardır. Araştırmacılar, bu çalışmada, yeni bir katot işleme tekniğinin, cihaz verimliliği üzerinde herhangi bir zararlı etkisi olmadan çok daha ekonomik ve daha düşük bir sıcaklıkta KOYP üretimini sağladığını ortaya koymuşlardır.

Park vd. (2013), elektrostatik sulu çamur püskürtme depolama yöntemiyle Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-δ}-Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-δ} kompozit katotların optimize edilmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Samaryum kobalt katkılanmış strontiyum (Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-δ}-Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-δ}, SSC)–ve seryum katkılanmış samaryum (Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-δ}, SDC) kompozit katotları OS-KOYP’ ler için elektrostatik sulu çamur püskürtme depolama yöntemi kullanılarak üretilmişlerdir. Üretilmiş olan kompozit katotları ihtiva eden bütün hücrelerin performansını, sinterleme sıcaklığının etkilerini, SSC ve SDC bileşikleri arasındaki kompozit oranını ve kompozit katotların kalınlığını optimize etmek için SEM, EDS ve EIS analizlerini kullanmışlardır. Her sonuçta olduğu gibi, en iyi elektrokimyasal performans 20 mm kalınlıkla beraber 60/40 ağırlık oranında 1000°C’ de sinterlenen SSC–SDC kompozit katottan elde edilmiştir. Ayrıca 60SSC–40SDC kompozit katot mükemmel bir sızdırma özelliği göstermiştir ve en düşük polarizasyon direnci gaz yayılımı ve TPB alanı açısından onun iyi gelişmiş mikro yapısı sayesinde 20 mm kalınlıklı kompozit katotdan elde edilmiştir. 1000°C’ de sinterlenen katot materyal SSC ve SDC parçacıkları arasında iyi gelişmiş bir bağlantı sayesinde 900°C’ de sinterlenmiş hücreden daha iyi bir performans göstermiştir.

Rolle vd. (2011), yaptıkları çalışmalarında KOYP Ca₃Co₄O_{9-δ} katot materyalinin optimizasyonunu incelemişlerdir. Araştırmacılar şimdiye kadar termoelektrik özellikleri incelenmemiş olan iki boyutlu Ca₃Co₄O_{9-δ} bileşiğinin elektrokimyasal potansiyelleri üzerinde odaklanmışlardır. Bu bileşiğin genişleme katsayısının (TEC = (9–10)×10⁻⁶ °C⁻¹) ve kimyasal kararlılığının, standart CGO orta sıcaklıktaki elektroliti ile birlikte uyumlu olduğu kanısına varmışlardır ve depolanmış katotun ilk iyileştirme işlemlerini ASR’ yi minimize etmek ve hücre dayanıklılığını artırmak amacıyla gerçekleştirmişlerdir. Tabaka kalınlığının, toz örnek için mikro yapının ve kompozit katotların etkisi üzerinde dikkate değer bir şekilde durmuşlardır. Simetrik hücreler üzerinde elektrot reaksiyonu uygulamışlardır. Araştırmacıların elde ettiği ilk sonuçlar

tek fazlı elektrotlarla karşılaştırıldığında en düşük ASR değerlerini veren kompoziti (%70 ağırlık $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ -%30 ağırlık CGO) gösteren noktada sergilenmiştir. ASR değerlerinin daha ince depolanmış tabakalar için arttığını gözlemişlerdir. Boşluk akım toplayıcılarını (altın kafes veya platinyum macun gibi) denetlemişlerdir.

Rotureau vd. (2005), düzlemsel KOYP düzeneğini yapmak için perde baskılama teknolojisi üzerine incelemeler yapmışlardır. Araştırmacılar bu çalışmalarında, bilhassa YSZ' yi elektrolit, LSM' yi katot ve Ni-YSZ metal seramiği anot olacak şekilde en fazla çalışılan malzemelerden seçmişlerdir. Anot ve katot elektrotları YSZ üzerine depolamışlar ve bundan sonra oluşturdukları hücrelerin, değişik yakıtlar kullanmak suretiyle performans ölçümlerini yapmışlardır.

Ruiz vd. (2009), $\text{Ln}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Pr, La, Gd) katotlar kullanarak elektrolit destekli orta sıcaklıkta tek-bölmeli KOYP' lerinin geliştirilmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. $\text{Ln}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (burada Ln = La, Pr ve Gd) genel formülü ile demir-kobalt bazlı perovskit oksitler KOYP'lerde orta sıcaklık katotlar olarak araştırılmıştır. Bu malzemelerin toz örnekleri yeni bir jel yanma işlemi tarafından sentezlenmiştir ve daha sonra XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir. XRD desenleri ortorombik GdFeO_3 -tipi yapıya sahip olara tatmin edici bir biçimde indekslenmiştir ve tüm numuneler için, SEM verilerinden 1 mm den daha az bir ortalama parçacık boyutuna sahip olduğu tahmin edilmiştir. Katot olarak NiO-SDC (samaria-katkılı seryum) ve anot ile elektrolit olarak SDC kullanılarak deneysel tek odacıklı KOYP' ler sırasıyla bir metan/oksijen karışımı içinde 600°C ' de değerlendirilmiştir. 65,4, 48,7 ve $46,2\text{mWcm}^{-2}$ pik güç yoğunlukları $\text{Ag} | \text{Ln}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-1} | \text{SDC} | \text{NiO-SDC} | \text{Pt}$ için sırasıyla Ln = Pr, La ve GD hücreleri ile elde edilmiştir. Araştırmacılar Pr bileşiği için elde edilen nispeten yüksek güç yoğunluğunun, bu tek odacıklı KOYP' lerin katotu için ilginç bir malzeme olabileceğini göstermişlerdir.

Sai vd. (2001), kararlı faza sahip kübik bizmut oksitlerin içindeki doku içi geçiş mekanizması ve iletkenlik aktivasyon enerjisi üzerine düzenlenen oksijen alt örgüsünün etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar, eş değerlikli nadir toprak katyonları ile katkılı bizmut oksitin oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra yüksek sıcaklıkta sahip oldukları florit yapıyı koruduklarını görmüşlerdir. Anca bu katkılı malzemelerin 600°C ' de oksijen alt örgüsünün düzenli-düzensiz geçine maruz kaldıklarını gözlemişlerdir.

Örneklerin geçiş sıcaklığından daha az sıcaklıklarda tavlandıkları zaman oksijen alt örgülerinin düzenli yapıya devam ettiğini ve dolayısıyla oksijen iletkenliklerinin bozulmaya maruz kaldıklarını ortaya koymuşlardır. Bununla beraber daha uzun süre 500°C' de yaşlanmadan (ısı işleme maruz kalma süresi) sonra düzenli yapıların iletkenlik aktivasyon enerjileri önceki yaşlanma süresine maruz kalan yapılarından daha düşük olduğunu görmüşlerdir. Araştırmacılar, TEM kırınım desenlerine bağlı olarak düzenli yapıların modellemesinin anyon alt örgüsü içinde 111 boşluk düzeni gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Nötron kırınım çalışmalarının düzenlilik nedeni ile oksijen alt örgüsü içinde ek yapısal değişiklikler gösterdiğini gözlemişlerdir. Bu çalışmaların iyonik iletkenliğin 8c durumları ile doku içi 32f durumları arasında oksijen iyonlarının dağılımına bağlı olduğunu vurgulamışlardır.

Sammes vd. (1999), seryum/yitrium katkılanmış zirkonyum elektrolit malzemelerin iyonik iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir. CeO₂ tabanlı elektrolitlerin OS-KOYP uygulamaları için umut veren malzemeler olduğunu öngörmüşlerdir. Bununla beraber, araştırmacılar CeO₂ tabanlı elektrolitlerin düşük oksijen kısmi basıncında elektronik iletme yatkın olduğunu vurgulamışlardır. (CeO₂)_{0.8}(GdO_{1.5})_{0.2} malzemeleri üzerine %0 ve %20 mol aralığında YSZ [%8 mol YSZ (8YSZ) ve %3 mol YSZ (3YSZ)] eklenmesinin iyonik iletkenlik üzerine etkilerini araştırmışlardır. Bütün örneklerin oda sıcaklığı ve 800°C sıcaklık aralığında tekli kübük faza sahip olduğunu görmüşlerdir. (CeO₂)_{0.8}(GdO_{1.5})_{0.2} üzerine %1 8YSZ ve %5 3YSZ katkılanmış örneklerin iyonik iletkenlik özelliklerinin (CeO₂)_{0.8}(GdO_{1.5})_{0.2} üzerine YSZ katkılanmamış örnekler ile oldukça benzer olduğunu bulmuşlardır. Bununla beraber, YSZ içeren sistemin daha fazla kararlılık gösteren iyonik katkısının oksijen basıncını PO₂ = 10⁻¹⁷ atm' den 10⁻¹⁵ atm değerine kadar arttırdığını ortaya koymuşlardır.

Sammes vd. (1999), bizmut oksit sistemlerinin yüksek oksit iyon iletkenliğini gösterdiğini ifade etmişler ve KOYP' ler ve oksijen algılayıcıları gibi uygulamalar için iyi bir elektrolit malzeme olarak önermişlerdir. Araştırmacılar, bununla beraber, düşük oksijen kısmi basınç koşulları altında kararsızlığından dolayı onların son model kübük kararlı zirkon elektrolitle karşılaştırıldığında alternatif elektrolit materyaller olarak geliştirilmesinde zorluklar olduğunu ortaya koymuşlardır. Diğer taraftan, bizmut oksit ve katkılı bizmut oksit sistemlerinin yapılarının sıcaklık ve atmosferin katkı yoğunluğuna bağlı olarak özelliklerinin karmaşık bir diziliş gösterdiğini

belirlemişlerdir. Son olarak, araştırmacılar bu çalışmalarında yapıları, ısıl genleşmeyi, faz geçişlerini, elektriksel iletkenliği ve bizmut oksit ve katkılı bizmut oksit sistemlerinin iletkenliğini ve kararlılığını ayrıntılı bir şekilde gözden geçirmişlerdir.

Samson vd. (2011), $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ malzemesini kullanarak KOYP katodunun geliştirilmiş elektrokimyasal performansını incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada bir KOYP katodunun elektrokimyasal performansı üzerine oksijenli sitokiyometrik olmayan uyumsuz tabakalı kobaltit $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ veya $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (CGO/ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) ile beraber $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ malzemesinin bileşimlerini kullanarak OS-KOYP' leri için kullanmayı öngörmüşlerdir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, saf $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ malzemesinin bir elektrotuyla beraber simetrik hücrelerin havada 600°C ' de $12,4 \Omega\text{cm}^2$ ' lik bir katot polarizasyon direnci (R_p) sergilediğini ortaya çıkarmıştır. Dikkat çekici bir şekilde, % 50 hacimdeki CGO ile beraber CGO/ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ kompozitinin R_p direnci 19' un bir faktörü tarafından indirgenmiştir (mesela $R_p = 0,64 \Omega\text{cm}^2$). Şimdiye kadar $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bileşikleri için bu değerin en düşük değer olduğu rapor edilmiştir. Bu bulgular ışığında, CGO ve bu materyalin kimyasal mukavemetinin IT-KOYP' ler için ümit edilen aday bir katot olabileceği vurgulanmıştır.

Sanghyeon vd. (2011), yüksek sıcaklıkta $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ve MgO-ZrO_2 malzemelerinin yapısal parametrelerini ve oksijen iyon iletkenliklerini araştırmışlardır. Araştırmacılar, yüksek sıcaklıkta 8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (YSZ) ve 9 mol% MgO-ZrO_2 (Mg-PSZ) ile katılanmış zirkonyum tabanlı malzemelerin oksijen iyon iletkenliğini ısıl davranışlar ve yapısal değişiklikler açısından incelemişlerdir. Oda sıcaklığında, Mg-PSZ, karışık kübik, tetragonal ve monoklinik fazlara sahipken YSZ florit kübik yapıya sahip olan tekli bir faz göstermiştir. YSZ tekli kübik yapıya ve düşük aktivasyon enerjisiye sahip olmasından dolayı 600°C ' den 1250°C ' ye kadar sıcaklıklarda Mg-PSZ' den daha yüksek iyonik iletkenlik sergilemiştir. Sıcaklığın artmasıyla Mg-PSZ' nin iletkenliğinde önemli bir artış olmuştur. Mg-PSZ $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$ ' lik daha yüksek bir sıcaklık aralığında YSZ' den daha yüksek iyonik iletkenlik sergilemiştir ($2.72 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ ve $8.54 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$). Monoklinikten tetragonal faza dönüşüm Mg-PSZ örneğinde görülmüştür ve kübik fazın örgü parametresi 1200°C ' de artmıştır. Faz dönüşümü ve büyük örgü hacminin yüksek sıcaklıklarda Mg-PSZ örneğinin iyonik iletkenliğinin artışına büyük katkıda bulunduğunu öngörmüşlerdir.

Sepideh vd. (2011), bizmut oksitin faz kararlılığı üzerine Y_2O_3 ve Er_2O_3 ikili katkısının etkisini incelemiştir. Araştırmacılar nadir toprak elementlerin ikili katkı olarak kullanılmasıyla, bizmut oksitin faz kararlılığının nasıl etkileneceğini gözlemlemek amacıyla Bi_2O_3 bileşiklerini hazırlamışlardır. Bi_2O_3 ' e %9-14 mol oranında Y_2O_3 ve Er_2O_3 nadir toprak elementlerini katı hal reaksiyon yöntemiyle katılamışlardır. Örneklerin yapısal özelliklerini XRD ile incelemiştir. %12-14 mol katkı oranlarında kübik yapı daha düşük katkı oranlarında ise tetragonal yapı gözlemlemiştir. $600^\circ C$ ' de değişik zaman aralıklarında yapmış oldukları tavlama işleminin sonucu olarak tetragonal ve rombohedral faz dönüşümünün gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır. Katkı oranının artmasıyla kübik yapının oluştuğunu görmüşlerdir.

Shouguo vd. (2011), orta sıcaklık KOYP' ler için $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3-Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}-Ag$ kompozit katot malzemesini incelemiştir. $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ (LNF), $LNFeSm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$ (SDC) ve SDC elektrolitler üzerinde $LNFeSDC-Ag$ katotlar AC empedans spektroskopisini kullanarak orta sıcaklıklarda incelemiştir. Sonuçlar LNF içine %50 ağırlıkta SDC eklenmesinin önemli ölçüde düşük bir alanın belirli bir direncinin (ASR) $700^\circ C$ ' de $0,92 \Omega cm^2$ bulunduğunu göstermiştir. LNF+ ağırlıkça %50 SDC içine $0,3 mg/cm^2$ Ag sızdırılmasıyla elektronik iletkenliğin, oksijen alışverişi reaksiyon aktivitesinin ve böylece oldukça az ASR' nin geliştirebilir olduğunu göstermiştir. $LNFeSDCeAg$ katotun ASR değeri $700^\circ C$ ' de $0,18 \Omega cm^2$ ve $650^\circ C$ ' de $0,46 \Omega cm^2$ kadar düşük olduğu bulunmuştur. Uzun süreli testler $LNFeSDCeAg$ katotunun $650^\circ C$ ' den daha düşük sıcaklıklarda çalışan KOYP' ler için umut verici bir aday olabileceğini göstermiştir.

Simner vd. (2003), tarafından yapılan çalışmada araştırmacılar, başta düşük sıcaklıkta ($700-800^\circ C$) verimliliği ve sistemin uzun-zaman kararlılığını amaçlamışlardır. İncelemeleri lantanyum ferrit kimyası, asal metal oksijen katalistlerinin ilavesi, Co, Fe ve daha yüksek miktarda Sr içeren aktif katot tabaka bileşiklerinin birleşmesi ve LSF katot ve YSZ elektroliti arasında seria bariyerini optimize etme üzerine yoğunlaşmıştır.

Simwonis vd. (1999), düzlemsel yüksek sıcaklık KOYP' nin anot sermet (seramik-metal)' in yapımı için iki farklı işleme tekniği kullanmışlardır: karışık- kaplama (KK) işlemi ve şerit-döküm (ŞD). Araştırmacılar iki yöntemle elde edilen örnekleri ısıyla muameleye tutmuşlar ve seramik metale indirgemişler ve bu seramik metallerde mikro

yapı, etkili elektriksel iletkenlik, gözeneklilik ve gaz geçirgenlilikleri arasındaki ikili ilişkileri çalışmışlar ve birbirleri ile karşılaştırmışlardır. Yine araştırmacılar KOYP için anot seramik alt tabanların yapımı için seramik metal (CM) işleminin üstünlüğünü ve çok gözenekli bir ŞD seramik metal alt tabanının gaz geçirgenliğine uygun, fakat etkili elektriksel iletkenliğinin CM alt tabanına göre çok daha küçük olduğunu göstermişlerdir.

Simwonis vd. (2000), KOYP' ler için tavllanmış Ni/8YSZ anot yüzeylerde Nikel irileşmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. KOYP' lerin gözenekli Ni/8YSZ anot sermetler içinde nikel irileşmesini incelemek için, ışınlamanın bir dizi testini Ju'lich Araştırma Merkezi'nde KOYP geliştirmede kullanılan anot yüzeyler ile gerçekleştirilmişlerdir. Elektriksel iletkenliğin yanı sıra, malzemenin mikro yapısındaki değişiklikleri araştırmışlardır. Seramik metallerin mikro yapısı dijital bir on-line görüntü analizi ile karakterize edilmiştir ve mikro yapısal parametreler ve gözenekliliğin yanısıra metalik ve seramik faz için de belirlenmiştir. İlk elektriksel iletkenliğin % 33' lük bir azalması malzemenin metalik taneciklerinin topaklaşmasına bağlı olarak 4000 saat için 1000°C' de Ar /% 4 H /% 3 HO içinde seramik metale maruz kaldıktan sonra ölçülmüştür. Çalışmalar için anot seramik metallerin dayanıklılığı, ölçülen tane irileşmesi ve iletkenlik azalması 40 000 saat kadar tahmin edilmiştir. Hacim oranı, parçacık ve gözenek boyutu gibi Mikro yapı parametreleri teorik mikro yapı-özellik ilişkileri tarafından elektriksel iletkenlik modellenmesi

Su-Ho vd. (2002), kübik $(WO_3)_x.(Dy_2O_3)_y.(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ ' nin yapısal kararlılığı ve oksijen iletkenliği üzerine bir çalışma yapmışlardır. Araştırmacılar Dy_2O_3 ve WO_3 bileşiklerini Bi_2O_3 içine katkılayarak yüksek iletkenliğe sahip Bi_2O_3 tabanlı elektroliti üretmişlerdir. Bizmut oksit sisteminin elektriksel iletkenlik sonuçlarını karşılaştırmışlardır ve katkı maddelerinin oranlarını değiştirerek elde ettikleri elektrolitin yapısal kararlılığının daha kararlı ve iletkenliğinin de daha yüksek olabileceğini göstermişlerdir.

Susumu vd. (2002), $(Bi_2O_3)_{0,75}(RE_2O_3)_{0,25}$ seramiklerinin elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. $(Bi_2O_3)_{0,75}(RE_2O_3)_{0,25}$ sistemini kararlı hale getirmek için 5 çeşit nadir toprak elementi (RE=Dy, Y, Ho, Er ve Yb) kullanmışlardır. Elde ettikleri ikili sistemleri 900-1000°C sıcaklık aralığında sinterleyerek sentezlemişlerdir ve daha sonra elektriksel iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir. Kütle yoğunluğu ve örgü sabiti RE^{+3}

elementlerinin sırasıyla atomik ağırlıklarının ve iyonik yarıçaplarının artmasıyla lineer olarak artmıştır. İkili sistemlerin elektriksel iletkenlikleri 500°C ve 700°C' de RE⁺³ elementlerinin iyonik yarıçaplarına rağmen sabit değerde kalırken, 300°C' de RE⁺³ elementlerinin iyonik yarıçaplarının artmasıyla hafifçe artmıştır. Araştırmacılar, hareketli O⁻² iyonlarının aktivasyon enerjilerinin ve ortak aktivasyon enerjilerinin Er₂O₃ katkılanmış Bi₂O₃ örneklerinde maksimum ve minimum değer gösterdiklerini ortaya koymuşlardır.

Tan vd. (2012), (Bi₂O₃)_{1-x} (Y₂O₃)_x ikili sistemindeki malzemelerin katılma oluşumu ve empedans spektroskopisi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Araştırmacılar (Bi₂O₃)_{1-x} (Y₂O₃)_x tekli faz örnekleri x = 0,15, 0,20, 0,30 ve 0,40 katkılarında sentezlemişler ve 800°C' de 24 saat fırınlamışlardır. Hazırlamış oldukları örnekler Y₂O₃' in katkı miktarının artmasıyla fcc kübik yapının oluştuğu ve a parametrelerinin ise 5,5167 Å' dan 5,4369 Å' a kadar değiştiği görülmüştür. Ayrıca, (Bi₂O₃)_{1-x} (Y₂O₃)_x sisteminin hiçbir faz dönüşümü olmadığı zaman kararlı kaldığını tespit edilmiştir. Araştırmacılar, örneklerin elektriksel özelliklerini 25°C' den 850°C' ye kadar 5 Hz ve 13 MHz frekans aralığında AC empedansı ile karakterize etmişlerdir. Aktivasyon enerji değerlerini düşük sıcaklıkta 1,09-1,12 eV ve yüksek sıcaklıkta 0,41-0,44 eV olarak elde etmişlerdir. Örneklerin iyonik iletkenliklerinin Y₂O₃' in katkı miktarının artmasıyla arttığını görmüşlerdir. Elde ettikleri bu sonuçların geniş sıcaklık aralığında YSZ' den daha iyi sonuçlar verdiğini ortaya koymuşlardır.

Tascioglu vd. (2012), yaptıkları çalışmada sol-jel yöntemiyle hazırlanmış Bi₂O₃ katkılanmış holmiyum nano seramik tozunun sıcaklığa bağlı olarak iletkenliğinin ve yapısal özelliklerinin nasıl değiştiğini araştırmışlar ve onların yapısal, morfolojik ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Nanoseramik materyallerin morfolojisi SEM ve yapıları ise XRD yöntemiyle analiz edilmiştir. Nanoseramik tozların DC iletkenlik ölçümlerinin sıcaklığa bağımlılığı 702 K' den 1169 K' ye kadar değişen sıcaklıklarda DC DNPY kullanarak gerçekleştirilmiştir. Elektriksel iletkenlik sonuçları düzenli-düzensiz geçişlerin varlığının bir göstergesi olan 973 K civarında büyük bir artışın olduğunu göstermiştir. DTA eğrisi ve XRD desenleriyle desteklenen sonuçlar örneklerin uygun yüksek oksijen iyonik iletkenlikli florit tipi yüzey merkezli kübik δ-fazına sahip olduğunu göstermiştir. Deneysel verilerin analizinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjilerindeki değişim için güvenilir olduğunu ortaya

çıkarmıştır. Elektriksel karakteristikler, farklı aktivasyon enerjileri ve iletkenlik değerlerine sahip olan ve Arrhenius ilişkisine uyan malzemelerdeki DC iletkenliğini göstermiştir. İki sıcaklık bölgesindeki aktivasyon enerji değerleri: $E_{a1}=1,40$ eV (702–993K) ve $E_{a2}=0,66$ eV (1006–1169K) olarak elde edilmiştir.

Tung vd. (2011), $Er_2O_3-Nb_2O_5$ çift katkılı Bi_2O_3 elektrolitinin faz kararlılığı ve elektrik iletkenliği üzerine bir çalışma yapmışlardır. Araştırmacılar, Er_2O_3 ve Nb_2O_5 oksitlerini KOYP' nin elektroliti olarak delta-fazlı Bi_2O_3 için kullanmışlardır. Katkı oranının ve toplam katkı yoğunluğunun (TKY) optimizasyonunu XRD ile incelemişler ve %10–15 mol aralığında Er+Nb maddelerini katkılayarak TKY' yi başarılı bir şekilde artırmışlardır. Farklı bileşiklerin iletkenliklerini iki- nokta probe yöntemi ile ölçmüşlerdir. Elde ettikleri sonuçlar en yüksek iletkenliğin minimum katkı yoğunluğunda ortaya çıktığını göstermiştir. $650^{\circ}C$ ' de 300 saat boyunca ısıl işlem görmüş olan 2/1 katkı oranına sahip Er/Nb maddelerine ve %10–20 mol katkı aralığındaki örneklerle sahip olan ENSB elektrolitlerinin alfa ve gama fazlarına sahip olduğunu görmüşlerdir. $650^{\circ}C$ ' deki iletkenliğin ayrışmasını DTA ve TEM yöntemleri yoluyla detaylı bir şekilde çalışmışlardır. Delta fazının örgü yoğunluğunun anormalliğini tartışmışlardır.

Türkoğlu vd. (2005), saf haldeyken monoklinik α -fazına sahip olan Bi_2O_3 ' e $0,01 \leq x \leq 0,1$ aralığında değişen oranlarda Dy_2O_3 katkılayarak değişik örnekler hazırlamışlar ve hazırladıkları her biri x değerine sahip örnekleri de ayrı ayrı, $650-800^{\circ}C$ aralığında 50 derece artışla ısıl işleme tabi tutmuşlardır. Bu çalışma sonunda, $700^{\circ}C$ ' de $0,05 \leq x \leq 0,09$ katkı oranlarında ve $750^{\circ}C$ ' de $0,04 \leq x \leq 0,1$ katkı oranlarında oluşturulan örneklerin β -fazına sahip olduklarını göstermişler ve onların örgü parametrelerinin katkı maddesine bağlı olarak nasıl değiştiğini ortaya koymuşlardır.

Tzu-Chi vd. (2011), %1–10 mol aralığında SnO_2 katkılanmış Bi_2O_3 elektrolitinin (BSO) faz diyagramını incelemişlerdir. Araştırmacılar, malzeme seçimi yaparken ZrO_2 katkılanmış Bi_2O_3 elektroliti referans almışlardır. Zr^{+4} gibi +4 değerlikli olan ve Zr^{+4} ün iyonik yarıçapı (0,072 nm) ile yaklaşık aynı iyonik yarıçap değerine sahip olan Sn^{+4} (0,069 nm) malzemesini kullanmışlardır. SnO_2 katkılanmış Bi_2O_3 malzemelerini KHST ile hazırlamışlar ve bu örneklerin ısıl davranışını ve kristal fazlarını DTA, XRD ve SEM ölçüm teknikleri yardımıyla incelemişlerdir. BSO sisteminin yeni bir faz

diyagamını bu çalışmalarında önermişlerdir. Elde ettikleri sonuçları daha yüksek SnO₂ katkı yoğunluğu ile karşılaştırdıklarında herhangi bir yabancı fazın ortaya çıkmadığını ve %1 mol SnO₂ katkı maddesinin Bi₂O₃ içinde tamamen çözüldüğünü göstermişlerdir. DTA sonuçları α - δ faz geçiş sıcaklığının 726 \pm 1,5°C olduğunu ve δ fazının L+Bi₂Sn₂O₇ fazına geçişinin peritektik noktasının 827 \pm 1,6°C olduğunu göstermiştir. XRD ve SEM ölçüm sonuçları Bi₂Sn₂O₇ fazının, 1BSO örneği hariç bütün BSO örneklerinde var olduğunu göstermiştir. Bütün BSO örneklerinin büyük pikleri α -Bi₂O₃ fazına aittir ve SnO₂ katkısının artmasıyla kübik γ -Bi₂Sn₂O₇ fazının da şiddeti artmıştır.

Wang vd. (2012), bu çalışmada δ faz Bi₂O₃ seramiklerini kararlı yapmak için Gd₂O₃, Nb₂O₅, Sc₂O₃, ZrO₂ ve BaO malzemelerini Y₂O₃ ile ikili- katkılama yolunu seçmişlerdir. Sabit tutulan bir katkı konsantrasyonu durumunda, araştırmacılar Bi_{0,76}Y_{0,24-x}M_xO_{1,5+ δ} (M= Gd, Nb, Sc, Zr, ve Ba)' ın faz kararlılığı ve elektriksel özellikleri üzerine ikili katkıların etkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar elde ettikleri örneklerin yapısal özelliklerini incelemişler ve Bi_{0,76}Y_{0,24-x}Gd_xO_{1,5}, Bi_{0,76}Y_{0,24-x}Nb_xO_{1,5+ δ} , Bi_{0,76}Y_{0,24-x}Sc_xO_{1,5} ve Bi_{0,76}Y_{0,24-x}Ba_xO_{1,5- δ} kübik ve rombohedral fazların bir karışımını gösterirken, δ -Bi₂O₃' ın kübik florit yapısının korunduğunu ortaya koymuşlardır. Bunlara ilaveten, Sc³⁺ ve Zr⁴⁺ iyonlarının iyonik yarıçapı Y³⁺ iyonundan daha küçük olmasına rağmen, Bi_{0,76}Y_{0,24}O_{1,5} seramiğinin örgü sabitinin Gd₂O₃, Sc₂O₃ veya ZrO₂ ile yer değiştirdiğinde arttığını, fakat Nb₂O₅ ile yer değiştirdiğinde azaldığını görmüşlerdir. Sonuç olarak, araştırmacılar Bi_{0,76}Y_{0,20}Zr_{0,04}O_{1,5+ δ} seramiğinin çalışılan kompozisyonlarının 600°C ve 700°C' de sırasıyla 0,27 ve 0,55 Scm⁻¹ gibi en iyi elektriksel iletkenliklere sahip olduklarını ve bu değerlerin Y₂O₃-katkılı ve ZrO₂-katkılı Bi₂O₃ seramiklerinden çok daha yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır.

Watanabe vd. (2005), Bi₂O₃-Er₂O₃-WO₃ üçlü sistemini geliştirmişler ve bu sistemin kararlı δ - Bi₂O₃ fazını ve oksit-iyon, O²⁻, iletkenliğini incelemişlerdir. Araştırmacılar hazırladıkları bu elektrolitin [(Bi₂O₃)_{0,705}(Er₂O₃)_{0,245}(WO₃)_{0,05}] 600°C' de 1100 saatin üzerinde çalıştığı halde bozulmadığını göstermişlerdir. Yüksek sıcaklıklarda (>1000°C) çalışan elektrolitlerin verimlerinin düşüdüğü ve kullanılan malzemelerin oksitlenmesine neden olduğu için, araştırmacılar orta sıcaklıklarda (600-750°C) çalışan Bi₂O₃-Er₂O₃-WO₃ üçlü sistemi elektrolitlerini geliştirmişlerdir.

Webster vd. (2007), yeni florit tipi Bi_2O_3 - Er_2O_3 - PbO malzemelerini KHST ile sentezlemişler ve oluşturdıkları örneklerin kristal ve morfolojik yapılarını ve iletkenliklerini incelemişlerdir. Araştırmacılar yapmış oldukları ölçümler ile örneklerde fcc florit tipi δ -fazının baskın olduğunu, bunun yanı sıra tetragonal ve karışık fazların da oluştuğunu tespit etmişlerdir. 750°C ' de elektriksel iletkenlik değerlerinin $(\text{BiO}_{1,5})_{0,80}(\text{ErO}_{1,5})_{0,11}(\text{PbO})_{0,09}$ ve $(\text{BiO}_{1,5})_{0,85}(\text{ErO}_{1,5})_{0,12}(\text{PbO})_{0,03}$ sistemleri için sırasıyla $0,49 \text{ Scm}^{-1}$ ve $0,72 \text{ Scm}^{-1}$ olduğunu görmüşlerdir. Diğer taraftan, $\text{Pb}^{2+}/\text{Er}^{3+}$ oranının artması ve $(\text{Er}^{3+} + \text{Pb}^{2+})/\text{Bi}^{3+}$ oranının azalmasıyla iletkenlikte artış olduğunu ortaya koymuşlardır.

Wei vd. (2011), OS-KOYP' ler için $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ katotlarını ve nano boyutlu $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ elektrolit malzemesini bir sızıntı tekniği ile çalışmışlardır. Bu çalışmada, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GBCO) katotlarını modifiye eden $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (SDC) nano parçacıklarını üretmişlerdir ve OS-KOYP' ler için değerlendirmişlerdir. GBCO ve infiltre SDC arasında iyi bir kimyasal uyumluluk XRD karakterizasyonu ile teyit edilmiştir. SDC nano parçacıklar (W40 nm) önemli ölçüde geliştirilmiş elektro-katalitik özelliğine katkıda bulunan gözenekli GBCO desteği üzerinde sürekli iyonik iletken faz oluşturmuştur. 600°C ' de, $3,3 \text{ mg cm}^{-2}$ SDC yükleme ile kompozit katot saf GBCO katotun $0,43 \Omega \text{ cm}^2$ den daha düşük olarak $0,1 \Omega \text{ cm}^2$ lik bir R_p değeri sergilemiştir. Empedans spektrumlarının PO_2 bağılılığı tarafından ortaya koyulduğu gibi, oksijen reaksiyonunun azalması esas olarak yük-transfer işlemleri ile sınırlı kalmıştır. Ayrıca, 80 saatlik kararlı bir işlem 600°C ' de elde edilmiştir. Çalışma sızdırma GBCO katotun OS-KOYP katottaki uygulaması için oldukça ilgi çekmiştir.

Weimin vd. (2008), çalışmalarında, strontiyum ve magnezyum katkılı lantanyum galat ince elektroliti ile anot-destekli KOYP' lerin elektriksel ve kararlılık performansını incelemişlerdir. Bu çalışmada NiO-samaryum katkılı seryum (SDC) ($\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$) birleşik anot, ince üç-tabakalı elektrolit ve $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (LSCF)- $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) birleşik katot içeren Anot- destekli KOYP' ler üretmişlerdir. LSGM' nin her bir yanı üzerindeki $11\text{-}\mu\text{m}$ kalınlığındaki LSGM elektrolit tabakası ve $12\text{-}\mu\text{m}$ kalınlığındaki $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_{1,8}$ (LDC) tabakasını içeren ince üçlü-tabakayı, santifürürlü dökme ve birlikte-fırınlama yöntemleri ile hazırlamışlardır. Hücrelerin performansı 800°C ' de $1,23 \text{ Wcm}^{-2}$ maximum güç yoğunluğu göstermiştir ve hücreler yakıt olarak H_2 ve oksidant olarak çevre havası ile nemlendirilerek

çalıştırılmıştır. 100 saat boyunca uygun bir test gerçekleştirilmiştir ve açık devre voltajı (ADV) önceki halinde tutulurken güç çıkışının bazen kötüleştiği gözlemlenmiştir. Empedans ölçümleri, hem elektrolit ohmik direncin hem de elektrot polarizasyonunun zamanla ve indirgenmenin baskın olmasından sonra arttığını göstermiştir.

Weimin vd. (2010), Y_2O_3 - katkılı Bi_2O_3 , $LaGaO_3$ ve La-katkılı CeO_2 üçlü elektrolit ile anot-destekli KOYP' ler için yeni bir tasarım yapmışlardır. Bu çalışmada üç tabakalı ytriya katkılı bizmut oksit (YDB), strontiyum ve magnezyum katkılı lantanyum galat (LSGB) ve lantanyum katkılı seryum (LDC) birleşik elektrolit filmleri ile anot destekli KOYP geliştirilmiştir. YDB (18 μ m), LSGM (19 μ m), ve LDC (13 μ m) birleşik elektrolit filmleri (A hücresi olarak tasarlanmış) ile oluşturdukları hücre; 500-700°C çalışma sıcaklığı aralığında LSGM(31 μ m)/LDC(17 μ m) elektrolit filminden (B hücresi olarak tasarlanmış) kısmen daha yüksek ADV göstermiştir. Katot olarak Ag-YDB kullanılan A hücresi 700°C' de B hücresinden daha düşük polarizasyon direnci ve ohmik direnç sergilemiştir. Sonuçlar, LSG

M/LDC birleşik elektroliti ile beraber anot destekli bir KOYP' ye YDB' nin uygulanmasının etkili bir şekilde hücre boyunca elektronik geçişinin bloke edebileceğini ve böylece ADV' nin artacağını ve daha yüksek güç çıkışı elde etmekte yardımcı olabileceğini göstermiştir.

Yaremchenko vd. (2000), δ - Bi_2O_3 -tabanlı katı elektrolitlerin kararlılığı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bunun için, $(Bi_{1-x}Zr_x)_{0,85}Y_{0,15}O_{1,5+\delta}$ ($x=0,05, 0,07$) ve $(Bi_{0,95}Nb_{0,05})_{0,85}Ho_{0,15}O_{1,5+\delta}$ örneklerini standart seramik yöntemiyle hazırlamışlardır. Araştırmacılar $(Bi_{0,93}Zr_{0,07})_{0,85}Y_{0,15}O_{1,5+\delta}$ örneği için yaptıkları XRD ölçümleri sonucunda, bu örneğin ZrO_2 fazına sahip olmadığını, yalnızca zeytin tipinde δ - Bi_2O_3 fazına sahip olduğunu göstermişlerdir. 900 K' in altındaki sıcaklıklarda δ - Bi_2O_3 ve γ - Bi_2O_3 izyapısal fazlarının oluştuğu, florit tipine ve oksijen-iyon iletimine sahip olan $(Bi_{1-x}Zr_x)_{0,85}Y_{0,15}O_{1,5+\delta}$ ($x=0,05, 0,07$) ve $(Bi_{0,95}Nb_{0,05})_{0,85}Ho_{0,15}O_{1,5+\delta}$ örneklerinin kısmen ayrıştıklarını ortaya koymuşlardır. Ayrıca 770K' de bcc γ - Bi_2O_3 -tipi fazlarının oluşumunun iletkenlik değerlerinin önemli ölçüde azalmasına yol açtığını görmüşlerdir. Araştırmacılar, gümüş elektrotlar ile Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin etkileşmesi sonucunda, 850 K üzerindeki sıcaklıklarda elektrokimyasal hücrelerin direncinin arttığını görmüşlerdir. Ayrıca, platin ve peroksit tipi $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_{3-\delta}$ elektrotların, 870-1000 K sıcaklık aralığında bizmut oksit tabanlı

elektrolit ile temas ettikleri zaman yeterli bir kararlılık sergilediklerini doğrulamışlardır.

Yaremchenko vd. (2000), δ - Bi_2O_3 katı elektrolitlerinin kararlılığı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Florit tipi oksijen iyon iletimi sağlayan $(\text{Bi}_{1-2x}\text{Zr}_x)_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,5+\delta}$ ($x= 0,05$ and $0,07$) and $(\text{Bi}_{0,95}\text{Nb}_{0,05})_{0,85}\text{Ho}_{0,15}\text{O}_{1,5+\delta}$ katı çözeltileri δ - ve γ - Bi_2O_3 izoyapısal fazlar oluşurken 900 K sıcaklığın altında kısmen ayırtmışlardır. 770 K' de bcc γ - Bi_2O_3 -tipi fazının oluşumunun iletkenlikte keskin bir düşüşe yol açtığını görmüşlerdir. Gümüş elektrotlar ile Bi_2O_3 -tabanlı katı elektrolitlerin etkileşimlerinin elektrokimyasal hücrelerin artan direnci ile sonuçlanan 850 K üzerindeki sıcaklıklarda gözlemlendiğini ortaya koymuşlardır. Platinyum ve $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ tipi peroksitlerin elektrotlarının 870–1000 K sıcaklık aralığında bizmut tabanlı elektrolitler ile kontak yapıldığı zaman yeterli kararlılık sergilediklerini doğrulamışlardır.

Yılmaz vd. (2008), yaptıkları çalışmada, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemini oluşturmuşlar ve β fazına sahip örneklerin oksit-iyonik iletkenliğini incelemişlerdir. Araştırmacılar, monoklinik Bi_2O_3 içine $0,01 < x < 0,10$ aralığında Sm_2O_3 katkılayarak KHST yoluyla $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemi içinde tetragonal β -fazını sentezlemişlerdir. Örneklerin yapısal, ısıl ve elektriksel özelliklerini XRD, DTA ve DNPY ölçüm teknikleri ile karakterize etmişlerdir. XRD sonuçlarına göre β fazına sahip olduğunu tespit ettikleri örneklerin iyonik iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir. %7 mol Sm_2O_3 katkılanarak elde ettikleri elektrolit örneğinin 670 °C' de $\sigma_T = 0,029 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ olan en yüksek iletkenlik değerine sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Örneklerin elde edilmiş DTA ölçüm sonuçlarının elektriksel iletkenlik sonuçları ile iyi bir uyum içinde olduğunu tespit etmişlerdir. Sonuç olarak, geliştirdikleri elektrolit örneklerin KOYP üretiminde kullanılabileceği öngörüsünde bulunmuşlardır

Yongjun vd. (2008), ince film GDC elektroliti ile düşük sıcaklık KOYP' ler için LSCF-GDC kompozit katotların geliştirilmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LSCF) toz örneğini, glisin-nitrat yakma yöntemini kullanılarak hazırlamışlardır. Gözenekli LSCF katotların ve LSCF-Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95} (GDC) kompozit katotların elektrokimyasal özelliklerini orta/düşük 500-700°C sıcaklıklarda değerlendirmişlerdir. 2 saat boyunca 975°C' de sinterlenmiş saf LSCF katotun polarizasyon direncini 600°C' de $1,20\Omega\text{cm}^2$ olarak bulmuşlardır. Saf LSCF katotun iyi

bir performansını eşsiz mikro yapı-küçük tane boyutu, yüksek gözeneklilik ve geniş yüzey alanı ile atfetmişlerdir. LSCF katoduna GDC' nin ilavesinin polarizasyon direncini daha da azalttığı öngörülmüştür. $0,17\Omega\text{cm}^2$ lik en düşük polarizasyon direnci LSCF-GDC (ağırlıkça % 40:60) kompozit katot için 600°C ' de elde edilmiştir. Anot destekli bir KOYP katodu olarak LSCF-GDC (ağırlıkça%40:60) kompozit, elektrolit olarak GDC filmi (49 mm kalınlığında) ve anot olarak (ağırlıkça %65:35) Ni-GDC kullanılarak hazırlanmıştır. Anot destekli KOYP' de kullanılan LSCF-GDC (ağırlıkça %40:60) kompozit katotun 600°C ' de $0,27\Omega\text{cm}^2$ den daha düşük polarizasyon direnci olduğu anlamına gelen toplam elektrot polarizasyon direnci 600°C ' de $0,27\Omega\text{cm}^2$ olmuştur. Hücre sırasıyla 650°C , 600°C , 550°C ve 500°C ' de 562, 422, 257 ve 139 mW/cm^2 lik en yüksek güç yoğunluğu ile iyi bir performans elde etmiştir.

Yu-Lin vd. (2011), Orta sıcaklık KOYP' ler için elektrolit olarak karalı kübik yapıya sahip olan $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ malzemesini incelemişlerdir. KOYP elektroliti olarak % 14,3 mol katkılı TiO_2 katkılanmış Bi_2O_3 ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, 14BTO) malzemesini hazırlamak için koloid işlemini ve bunu takiben basınç filtrasyon işlemlerini kullanmışlardır. 14BTO örneklerinin karakterizasyonunu ve elektriksel davranışlarını XRD, SEM ve iki nokta prob DC iletkenlik yöntemi ile incelemişlerdir. Kübik silenit tekli faza sahip olan saf 14BTO % 96,82 yoğunlukta sinterlenmiş olan yüksek göreceliğe sahip 850°C ' de sinterleme işlemi ile hazırlandı. Araştırmacılar, bütün örneklerin 600°C ' de uzun süreli iletkenlik ölçümlerini indirgemenin olası nedenini doğrulamak için gerçekleştirmiştir. Buna ek olarak, ısıl gravimetri analizleri (TGA) ile CH_4 atmosferi altında indirgenme-oksidasyon testlerinin 14BTO elektrolitleri için uygulama sıcaklığının 700°C ' nin altında olmasının olası olduğunu ortaya koymuşlardır.

Zhen vd. (2005), yaptıkları çalışmalarında yüksek yoğunluğa sahip nano kristal Bi_2O_3 - Y_2O_3 katı elektrolitinin işlenmesini incelemişlerdir. Bunun için, araştırmacılar karışık bizmut oksit ve itriyum oksit (%75 mol Bi_2O_3 +%25 mol Y_2O_3)' in nano tozlarını Bi^{3+} ve Y^{3+} çü içeren sulu çözeltiden ters titrasyon kimyasal beraber çökelme yoluyla hazırlamışlardır. Buna ilaveten, yüksek yoğunluklu, nano kristal Bi_2O_3 - Y_2O_3 katı elektrolitini basınçsız reaktif sinterleme yoluyla sentezlemişlerdir. Araştırmacılar, nano δ - Bi_2O_3 oluşumunun ve onun tane büyümesinin XRD sonuçlarının Y_2O_3 ve β - Bi_2O_3 arasındaki katı çözelti reaksiyonunun temelde sinterlemenin ilk aşamasında meydana geldiğini ve nano δ - Bi_2O_3 kristalitlerinin sinterleme işlemi boyunca $(D-D_0)^2 = Kt$

olarak ifade edilen parabolik hız yasasına uyduğunu ortaya koymuşlardır. Onlar, örnekleri 2 saat boyunca 600°C’ de ısıl işleme tuttuktan sonra, göreceli yoğunluğunun % 96’ dan daha büyük olduğunu tespit etmişlerdir. Son olarak araştırmacılar, mikro yapının Bi₂O₃-Y₂O₃ katı elektrolit örneklerinin birkaç yalıtılmış gözenek ile yoğun eş eksenli mikro yapıya ve δ-Bi₂O₃ tanelerinin 100 nm’ den küçük çaplara sahip olduklarını ortaya koymuşlardır.

Zhen vd. (2008), gadolanya katkılı seriya (GDC)’ a bağlı anot destekli KOYP’ leri geliştirmişlerdir. Bunun için, Ni-GDC gözenekli anot tarafından desteklenen yoğun GDC elektroliti sırasıyla kuru-presleme ve spin-kaplama işlemleri ile üretmişler ve hücre performansını 500–700°C sıcaklık aralığında, nemli hidrojeni yakıt ve havayı da oksitleyici gibi kullanarak incelemişlerdir. Araştırmacılar, ayrıca hücre performansının kuvvetli bir şekilde elektrot kalınlığına bağlı olduğunu ve gözenekli bir La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃-GDC katoduna sahip hücrenin 500, 550, 600 ve 650 °C’ de sırasıyla 130, 253, 386 ve 492 mWcm⁻² maksimum güç yoğunluklarına sahip olduklarını ortaya koymuşlardır.

Zhibin vd. (2011), orta sıcaklık KOYP’ ler için katot malzemesi olarak Ba_{0,9}Co_{0,7}Fe_{0,2}Nb_{0,1}O_{3-δ} malzemesini incelemişlerdir. Ba_{0,9}Co_{0,7}Fe_{0,2}Nb_{0,1}O_{3-δ} (BCFN) perovskit malzemesini OS-KOYP’ leri ile desteklenmiş La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,83}Mg_{0,17}O_{3-δ} (LSGM) elektrolit için katot olarak değerlendirmişlerdir. X-ışını kırınımı sonuçları BCFN malzemesinin LSGM elektroliti ile kimyasal olarak uyumlu olduğunu göstermiştir. 0,36, 0,57, 0,80 ve 1,1 W/cm² maksimum güç yoğunlukları sırasıyla 650, 700, 750 ve 800 °C’ de çalışan anot olarak Ni-GDC, katot olarak BCFN ile hücreleri destekleyen LSGM elektroliti için elde edilmiştir. Ayrıca, hücre performansının 750° C’ de 24 saat için 0,6 A/cm²’ lik bir sabit akım altında kararlı olduğunu göstermişlerdir.

Zou vd. (2012), orta sıcaklık KOYP’ leri için katot malzemesi olarak PrBaCo₂O_{5+δ} üzerine katılan demirin etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ}(PBCF_x, 0≤x≤2,0) malzemelerini orta sıcaklık KOYP’ ler için katot materyalleri olarak çalışmışlardır. X- ışını kırınımı sonuçları, materyalin çift peroksit yapısının sürdüğünü ve x=0,4’ e ulaşan oranlarda katılan Fe için tetragondan kübiğe kadar yapısal değişime maruz kaldığını doğrulamıştır. Yüksek sıcaklıkta X-ışını kırınım desenleri, PBCF_x (x=0, 0→0,4) malzemelerinin yapısının termodinamik

olarak 900°C üzerinde ısınmaya uygun olduğunu ortaya koymuştur. PBCFx/Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-γ} (SDC) malzemesinin simetrik hücrelerindeki katot olarak kullanılan PBCF_{0,4} en düşük katot polarizasyon direncini sergilemiştir: İletkenlik değerleri 700°C ve 750°C’ de sırasıyla 0,07 Ωcm² ve 0,13 Ωcm² olarak belirlenmiştir. PBCFx|SDC|NiO+SDC malzemesinin anot destekli hücreler için en yüksek güç yoğunluğu da PBCF_{0,4} için 650°C ve 700°C’ de sırasıyla 446,4 mW cm⁻² ve 346,3 mW cm⁻² olarak elde edilmiştir.



BÖLÜM III

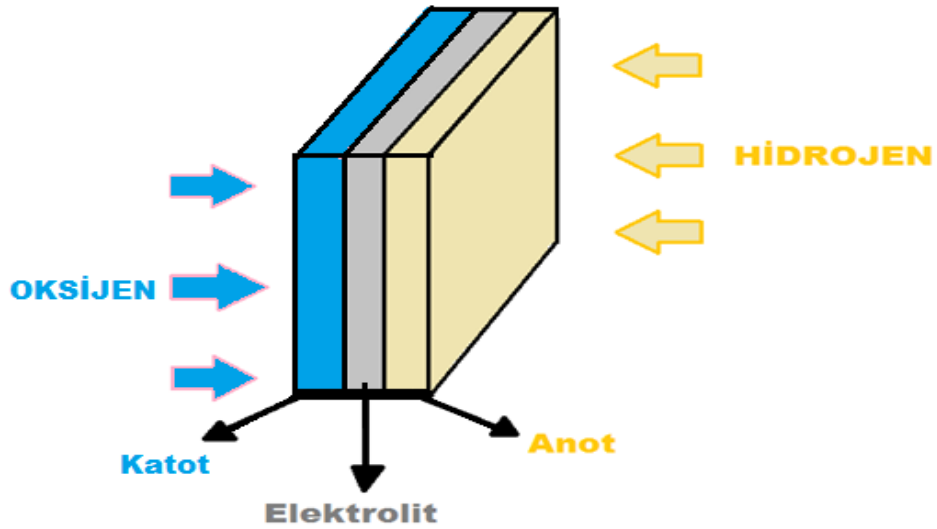
TEORİ

3.1 Giriş

Bu bölümde, KOYP teorisi, KOYP' lerde kullanılan elektrolit ve elektrotların çeşitleri ve fiziksel özellikleri, KOYP' nin çalışma prensibi ve kullanılan kimyasalların fiziksel ve kimyasal özellikleri anlatılacaktır.

3.2 Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri, yakıttaki kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren çevre dostu ve yüksek verimle çalışan enerji dönüşüm teknolojileridir. 1839 yılında William Grove hidrojen ve oksijenden elektrik üretmek için suyun elektrolizini tersine çevirerek yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibini keşfetmiştir. Onun keşfettiği bu ilke değişmeden günümüze kadar gelmiştir. Buna göre, yakıt pilleri Şekil 3.1' de görüldüğü gibi bir anot, bir elektrolit ve bir katot olmak üzere üç temel bileşenden oluşan elektrokimyasal düzeneklerdir.



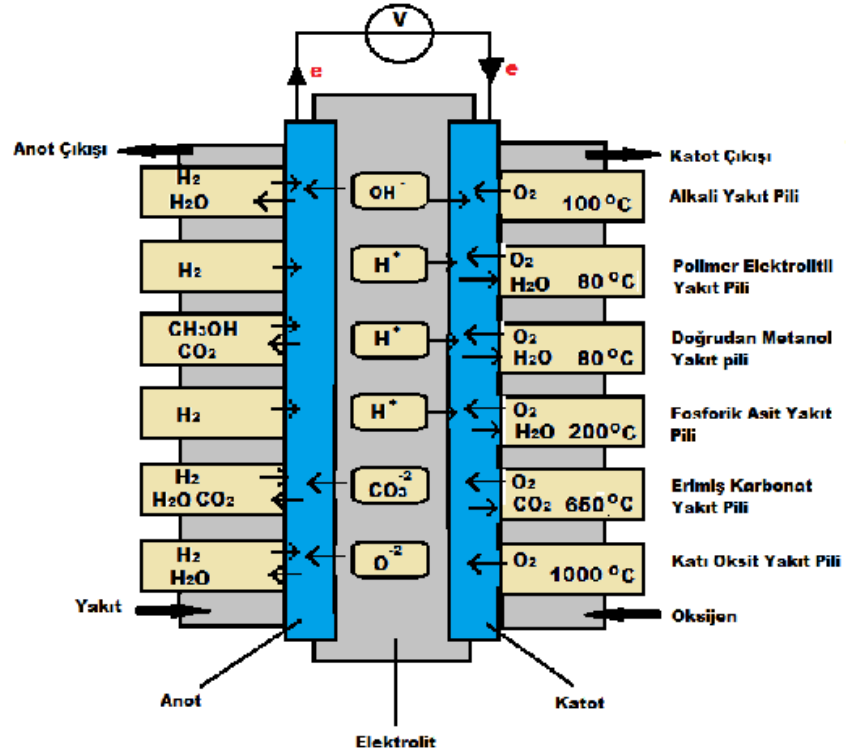
Şekil 3.1. Basit yakıt pili modeli

Yakıt pilleri çalışma sıcaklık aralığına ve elektrolit kısmını oluşturan malzeme cinsine göre farklı tiplere ayrılır. Yakıt pili çeşitleri ile ilgili temel bilgiler Çizelge 3.1’ de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Yakıt pili çeşitleri

Yakıt Pili Çeşitleri	Elektrolitteki Taşıyıcı	Çalıştırma Sıcaklığı	Uygulama Alanları
Alkali Yakıt Pili	OH^-	$50 - 200^\circ C$	Uzay Çalışmaları
Polimer Elektrolitli Yakıt Pili	H^+	$30 - 100^\circ C$	Ulaşım Araçları Askeri Sistemler
Doğrudan Metanol Yakıt Pili	H^+	$50 - 90^\circ C$	Elektronik Sistemler
Fosforik Asit Yakıt Pili	H^+	$\approx 220^\circ C$	Ticari Uygulamalar
Eriyik Karbonat Yakıt Pili	CO_3^{-2}	$\approx 650^\circ C$	Elektrik Santralleri
Katı Oksit Yakıt Pili	O_2^{-2}	$500 - 1000^\circ C$	Ticari Uygulamalar Sanayi Uygulamaları Elektrik Santralleri

Bu çeşitlilik temel çalışma prensibini etkilemekle birlikte performansları, çalışma koşulları ve uygulama alanlarının farklılaşmasına yol açar. Yakıt pillerinin türlerine göre kimyasal reaksiyonları, iyon geçirgenliği ve çalışma sıcaklıkları Şekil 3.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Yakıt pilleri çeşitlerinin kimyasal reaksiyonları ve çalışma sıcaklıkları

Alkali yakıt hücresi, yakıt hücreleri arasında en gelişmiş ve en yüksek verime sahip bir yakıt hücresi olup hidrojen ile oksijen arasındaki redoks reaksiyonundan yararlanarak enerji üretmektedir. Hidrojen, aşağıdaki reaksiyona göre, anotta oksitlenerek su üretir ve bu esnada iki elektron açığa çıkmaktadır.



Elektronlar harici devre üzerinden katoda dönerek oksijeni indirgemekte ve aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi hidroksil iyonları oluşmaktadır.



Diğer taraftan, polimer elektrolitli yakıt pillerinde elektrolit, proton ileten bir zar olup (florlanmış sülfonik asit polimer veya diğer benzer bir polimer), düşük sıcaklıklarda (30 °C -100°C) yüksek güç yoğunluğu sergilemektedir. Fakat düşük sıcaklıkta çalışması sebebiyle pahalı katalizörler (genelde platin) gerekmektedir. Kullanılan yakıtta karbon monoksit, CO, bulunması halinde katalizör tarafından soğurulan CO katalizör de zehir

etkisi yaratabilir ve onu insan sağlığı için zararlı hale getirebilir. Bu nedenle, kullanılacak hidrojen CO içermemelidir. Polimer elektrolitli yakıt hücresi, hidrojen ve oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sırasında açığa çıkan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirir. Hidrojen, membran-elektrot düzeneğinin anot tarafına iletilir ve burada katalitik olarak protonlara ve elektronlara ayrıştırılır. Bu oksidasyon yarı-hücre reaksiyonu



Yukarıdaki reaksiyon sonucunda oluşan protonlar polimer elektrolit membrandan geçerek katoda gelirken, elektronlar da harici devre üzerinden akarak katot tarafına geçerler ve bu esnada yakıt hücresinin elektrik akımını yaratmış olurlar. Bu arada, oksijen de membran-elektrolit düzeneğinde anota ulaştırılır. Oksijen burada hem proton hem de elektronlarla buluşur ve aşağıdaki reaksiyona sonucunda su oluşur



Bilinen yakıt hücrelerinden bir diğeride doğrudan yakıt olarak metanolun kullanıldığı yakıt pilleridir. Bu yakıt pillerinde elektrolit olarak PEM yakıt pillerinde olduğu gibi polimer membran (zar) kullanılır. Bu sistemlerde fazla yardımcı elemana ihtiyaç duyulmaz ve PEM yakıt pillerine göre daha basit bir yapıya sahiptirler. Anota üzerine gönderilen metanol ve su aşağıdaki şekilde reaksiyona girerler



Yukarıdaki reaksiyon sonucunda oluşan hidrojen iyonları, H^+ , doğrudan anot katalizörü tarafından soğurulur. Bu protonlar (hidrojen iyonları) polimer elektrolit zardan geçerek katoda gelirken, elektronlar da harici devre üzerinden akarak katot tarafına geçerler ve akım oluştururlar. Bu esnada, karşı elektrota gönderilen oksijenle buluşan hidrojen iyonları ve elektronlar aşağıdaki reaksiyona göre su moleküllerini oluştururlar



Yüksek çözünürlüklü yakıtın düşük basınç altında tutulabilmesi sebebiyle hidrojen

depolamada karşılaşılan problemler bu sistemde yoktur. Bu yakıt pilleri 50–90°C aralığında çalışır ve % 40'lara ulaşan verimlere sahiptir.

Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinden biri de fosforik asit yakıt pilleridir. Bu yakıt pillerinde elektrolit olarak sıvı fosforik asit kullanılır. 150–220°C gibi düşük düzeydeki sıcaklıklarda çalışır. Bunlar % 41 verimle elektrik üretirler. Elektrik üretimi esnasında anot ve katot elektrot yüzeylerinde aşağıdaki reaksiyonlar oluşur



Yakıt pillerinden bazıları da orta sıcaklık bölgesinde çalışırlar. Buna örnek erimiş karbonat yakıt pildir. Bu pillerde elektrolit, lityum alüminyum oksit ve seramik kalıp içerisinde tutulan erimiş alkali karbonatlardan oluşur. 600–700°C sıcaklıkları arasında çalışır. Yüksek sıcaklıklarda çalıştığından dolayı katalizör olarak pahalı materyallere gerek yoktur. Anotta nikel ve katotta Nikel oksit kullanılır ve % 50'lere varan verimlere ulaşabilirler. Erimiş karbonat yakıt pillerinde anot ve katot yüzeylerde aşağıdaki reaksiyonlar oluşur



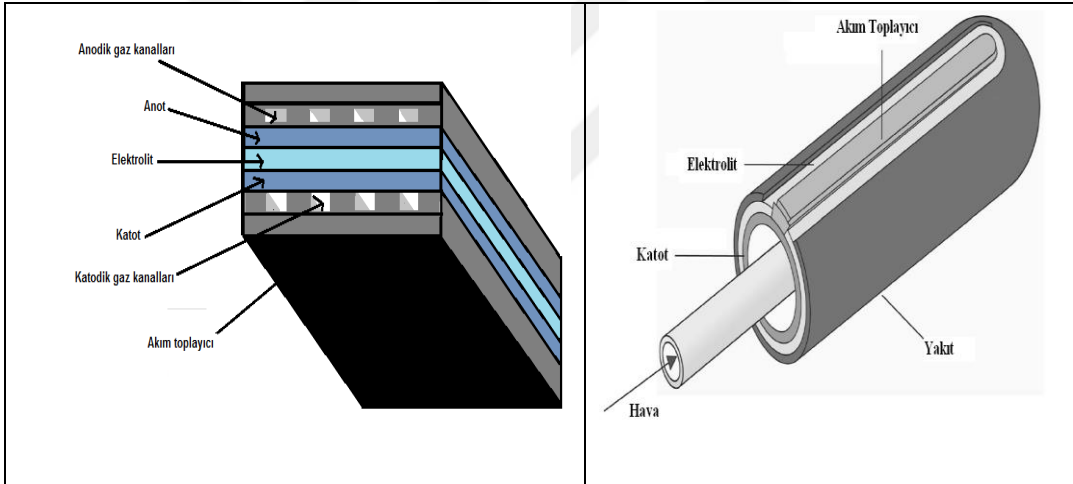
3.3 Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)

KOYP' ler yakıt pili çeşitlerinin arasında en geniş çalışma sıcaklık aralığına (500-1000°C) sahiptirler. Bu nedenle, malzeme meydana gelebilecek çatlamların önüne geçilmesi için KOYP' lerde kullanılan malzemelerin ısıl genişleme katsayılarının olabildiğince birbirine yakın olması gerekmektedir. KOYP' lerde elektrolit olarak katı seramikler kullanılır. Bunun yanı sıra, KOYP' lerin aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenmektedir.

- Çalışma şartlarında kimyasal kararlılık
- Elektrot ve akım toplayıcılar için yüksek elektriksel iletkenlik
- Özellikle elektrolit için yüksek iyon iletkenliği

Bir KOYP' nin güç verimi %50 ile %55 arasında değişirken açığa çıkan ısının da kullanılmasıyla verimin %75' e kadar çıkması nedeniyle, KOYP ler benzer sistemlerle karşılaştırıldığı zaman çok önemli verimlilik avantajlarına sahiptir.

Diğer taraftan, KOYP' lerde yakıt olarak sadece hidrojen kullanılmaz. Doğal gaz gibi çok değişik yakıtlar da kullanılabilir. Bu nedenle, diğer yakıt hücrelerine kıyasla yakıt esnekliği çok yüksektir. Piyasada bu sistemler oldukça fazla kullanılmaya başlanmıştır ve tasarım bakımından oldukça birbirlerinden farklıdırlar. Fakat onlar tasarımlarına göre genel olarak düzlemsel ve tüp olmak üzere iki grupta toplanırlar (Şekil 3.3).

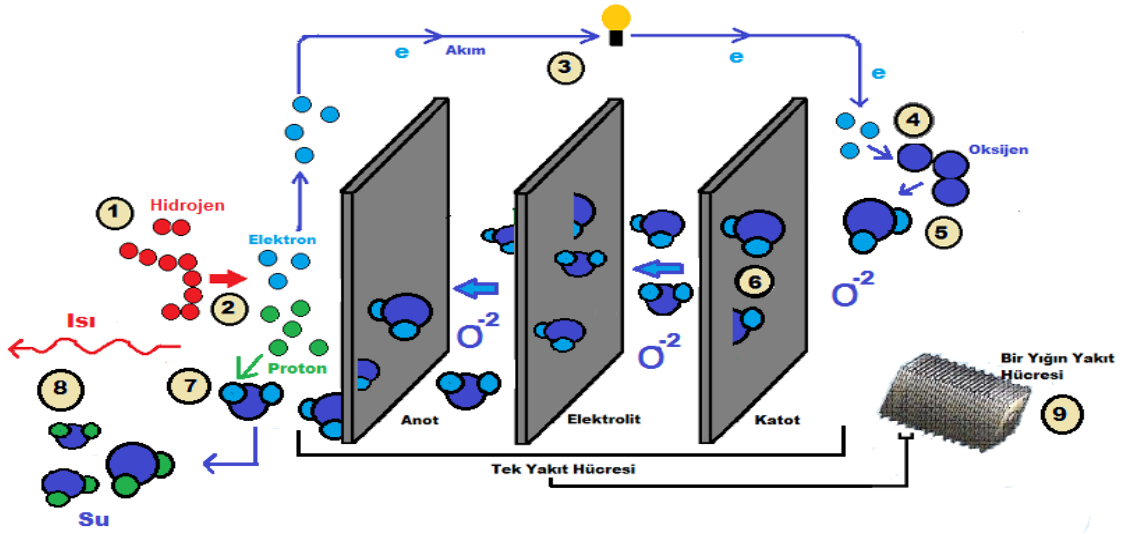


Şekil 3.3. Yakıt pillerinin düzlemsel ve tüp çeşitleri

Düzlemsel KOYP' lerin yüksek sıcaklıklarda sızdırma özelliklerine ve yüksek montaj maliyetine sahiptir. Fakat düşük malzeme maliyeti, kolay reaksiyon oluşumu ve yüksek güç yoğunluğu özelliklerinden dolayı pek çok avantaja sahiptirler. Diğer taraftan, tüp şeklindeki katı oksit yakıt pillerinde (TKOYP) sızdırmazlık sorunu yoktur. Mekanik olarak daha dayanıklıdırlar ve basit bir yapıya sahiptirler. Bu nedenle, daha az problemlidir. Bunun yanısıra, bu sistemler yapımlarında kullanılan malzemelerin maliyetinin çok yüksek ve üretilen gücün düşük yoğunlukta olması gibi dezavantajlara da sahiptirler.

3.4 Katı Oksit Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi

Yakıt pilleri, yakıttaki kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Hidrojen (H₂) ve oksijen (O₂) arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elde edilen ve toplam verimlilikleri %80' lere kadar ulaşabilen yakıt pilleri, sürekli çalışan piller veya elektrokimyasal makineler olarak da bilinmektedir. Yakıt pillerine yakıt sağlandığı sürece kesintisiz olarak elektrik üretebilmektedir. Hidrojen yakıtıyla çalışan yakıt pillerinin genel çalışma prensibi Şekil 3.4' de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. KOYP' nin çalışma prensibi

Şekilde görüldüğü gibi, 1. bölgede KOYP' ye hidrojen enjekte edilmiştir. 2. bölgede hücreye giren hidrojen atomları anot üzerindeki katalizör yardımıyla aşağıda verilen reaksiyona göre yüksek ısıyla hidrojen iyonlarına (protonlarına) ve elektronlarına ayrılır

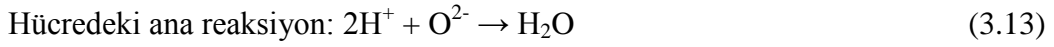


Serbest kalan elektronlar 3. bölgede gösterilen pilin dış devresinde bir akım oluştururlar. KOYP' lerle çalışan bütün aletler bu akım ile çalışırlar. Ancak akımın sürdürülebilmesi için kimyasal işlemin pilin iç devresinde de tamamlanması gerekir. 4. bölgede devreyi dolaşan elektronlar katot yüzeyine gelirler ve 5. Bölgede katota verilen

oksijen gazı ile birleşerek aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi O^{2-} iyonlarını oluştururlar



Oluşan O^{2-} iyonları **6. bölgede** gösterildiği gibielektrolitten geçerler ve 7. Bölgede elektronlarını kaybetmiş olan hidrojen atomları yani protonlar ile birleşirler. Böylece aşağıdaki reaksiyon meydana gelir ve oksijen iyonları ve protonlar birleşerek 5. bölgede su oluştururlar



Sonuç olarak, hücre akım üretirken çevreye zarar vermeden oluşan su dışarı atılır. Böylece pilin iç devre akımı tamamlanmış olur. Şekildeki 9. Bölgede üst üste yerleştirilmiş pil hücrelerinden oluşmuş bir stak gösterilmektedir. Bunun nedeni, gerek yüksek voltaj gerekse de yüksek güç elde etmek için uygulama alanına bağlı olarak tek hücreler seri veya paralel olarak bağlanarak KOYP staklarını oluşturulur. Bu şekilde, çok sayıda hücrenin birleştirilmesiyle elde edilen elektrik gücü ile bir otomobili hareket ettirmek, elektrikle çalışan sistemleri çalıştırmak ve hatta bir yerleşim yerininin elektrik ihtiyacını karşılamak mümkün olabilmektedir.

3.5 Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan Elektrolit Çeşitleri

Katı Yakıt Pillerinde kullanılan birçok elektrolit çeşitleri bulunmaktadır. Bunlardan taban malzemelerine göre birkaçı:

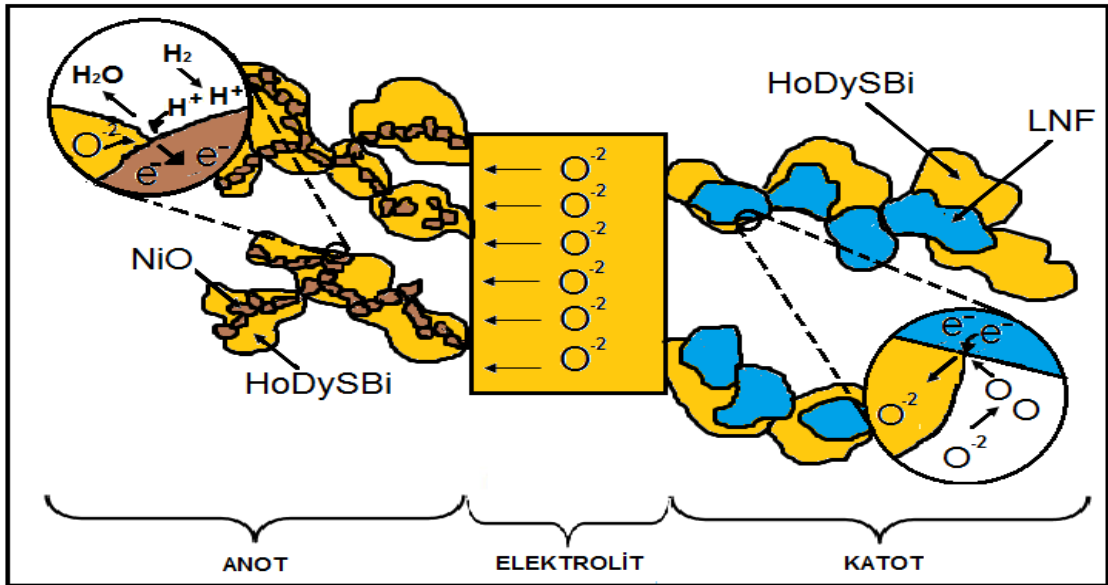
- ZrO_2 tabanlı elektrolitler
- CeO_2 tabanlı elektrolitler
- Bi_2O_3 tabanlı elektrolitler

Yakın zamana kadar KOYP sistemlerinde yaygın olarak ZrO_2 tabanlı elektrolitler kullanılmıştır. Bu sistemler tipik olarak $900^\circ C$ ' nin üzerinde işlem görürler ve yüksek sıcaklıklarda yüksek oksijen iyonu iletimi sergilerler. Benzer sıcaklıklarda daha yüksek iletkenlik ve buna bağlı olarak daha yüksek verim elde edebilmek için yeni elektrolit

sistemleri geliştirilmektedir. Diğer yandan bizmut trioksit bileşiğinin fazları da kristal yapı özelliklerinden dolayı oksijen iyonik iletkenliği göstermektedirler. Bi_2O_3 fazlarının elektrik iletkenlikleri ortamdaki oksijen gazına ait kısmi basıncına ve ortamın sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca aynı sıcakta zirkonyum temelli elektrolitler ile Bi_2O_3 temelli elektrolitlerin elektriksel iletkenlikleri kıyaslandığında Bi_2O_3 fazları daha yüksek bir iyonik iletkenliğe sahiptir. Bu nedenle, Bi_2O_3 fazlarına ait iyonik iletkenlik çalışmaları önemlidir. İletkenlik mekanizmasının oksijen iyonik iletkenlik tipinde olması ve oksijen iyonlarının ana yük taşıyıcıları olması aynı zamanda oksijen dedektörlerinin üretiminde yaygın kullanım alanına sahip olmasını sağlamaktadır.

3.6 Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan Elektrotlar

KOYP' ler için günümüzde çeşitli elektrot malzemeleri geliştirilmiştir. Literatürde 'Lantanyum strontiyum manganat' (LSM) perovskit-tipi bileşikler orta sıcaklık KOYP' ler için umut verici bir katot malzemesi olarak kabul edilmektedir. Zirkonyum tabanlı KOYP' ler için en yaygın kullanılan anot elektrot malzemesi ve katot elektrot malzemesi sırasıyla 'Nikel-İttriyum katkılı zirkonyum (YSZ) ve (LSM)-YSZ' karışımlarıdır. Bu karışımlar yüksek performans için gerekli olan şartların çoğunu taşıdığı için yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bu karışımlarda LSM ve geleneksel olarak kullanılan bir katalizör olan Ni anot arasındaki önemli reaksiyonlar çok zor gözlenmektedir.



Şekil 3.5. KOYP elektrot grubunun şematik bir görünümü

Diğer taraftan, bizmutoksit tabanlı sistemlerde kullanılan anot elektrot malzemesinde katkılı bizmut oksit elektrolit malzemesi içine metalik toz karışımı (Ni, NiO, Ag veya Ag₂O) ilave edilerek ve gerekli işlemler yapılarak üretilir ve elde edilen malzeme gözenekli bir yapıya sahiptir. Gözenekli katot malzemesi yine bizmut oksit elektrolit malzemesi içine LaNi_{1-x}Fe₂O₃ (LNF) karıştırılarak hazırlanır. Şekil 3.5’ de, Ho₂O₃ ve Dy₂O₃ katkılanmış Bi₂O₃ (HoDySbi) elektrolit ve her bir yüzüne NiO-HoDySbi anot ve LNF-HoDySbi katot elektrotların oluşturulduğu KOYP’ nin şematik görünümü verilmiştir.

Şekil 3.5’ te görüldüğü gibi, anota yakıt olarak gönderilen H₂ molekülleri elektron ve protonlarına (H⁺ iyonlarına) ayrılmaktadır. Bu olay yüksek ısı ve NiO’ in katalizörlüğü altında gerçekleşir ve Denk. 3.11’de verilen reaksiyon sonucunda, H₂ moleküllerindeki hidrojen atomları birer elektronlarını kaybederek anot tabakasında iki H⁺ iyonu ve iki elektron oluşur. Anot tabakasındaki bu elektronlar, anottan katoda doğru akarlar. Bu sırada, katoda yakıt olarak verilen havada bulunan oksijen gazı LNF malzemesinin katalizörlüğü altında anottan gelen elektronlarla birleşerek indirgenir ve O²⁻ iyonları oluşur [Denk 3.12]. Böylece, elektrolitin anot tarafında artı yüklerin ve katot tarafında eksi yüklerin toplanması sonucunda elektrotlar arasında bir potansiyel farkı ve buna bağlı olarak, elektrotlar arasında bir de elektrik alanı oluşur. Bu elektrik alanı etkisi altında, katot tarafında bulunan O²⁻ iyonları anoda doğru hareket etmeye başlarlar. Elektrolitte de iletkenliği sağlayan yükler O²⁻ iyonları olduğu için bir akım oluşur. Böylece, O²⁻ iyonları anoda gelerek H⁺ iyonları ile birleşirler ve su oluşturular [Denk 3.13]. Böylece, devre tamamlanarak iyonik iletkenlik sağlanmış olur. Bu sırada, katotta reaksiyona girmeyen oksijen dışarıya atılırken, diğer taraftan anotda reaksiyona girmeyen hidrojen ve su beraber dışarı atılırlar.

KOYP hücresi içinde yukarıda anlatılan reaksiyonların oluşma hızı artarsa, anottan katoda doğru daha çok elektron akar ve dolayısıyla hücrenin performansı yükselir. Bu da anot ve katot elektrolitlerin ihtiva ettiği katalizör maddelerinin elektriksel ve kimyasal özelliklerinin çok iyi olması ile mümkündür. Elektrolit sadece iyonik iletkenliğe sahiptir, bunun yanı sıra elektrotlar hem yüksek iyonik iletkenliğe hem de yüksek elektronik iletkenliğe sahip olmalıdır. Çünkü KOYP’ de anoda gönderilen hidrojenden daha çok elektron koparılabilmesi elektronik iletkenlikle mümkündür. Diğer taraftan, katotta bulunan oksijen iyonlarının elektrolite doğru ilerlemesi de iyonik

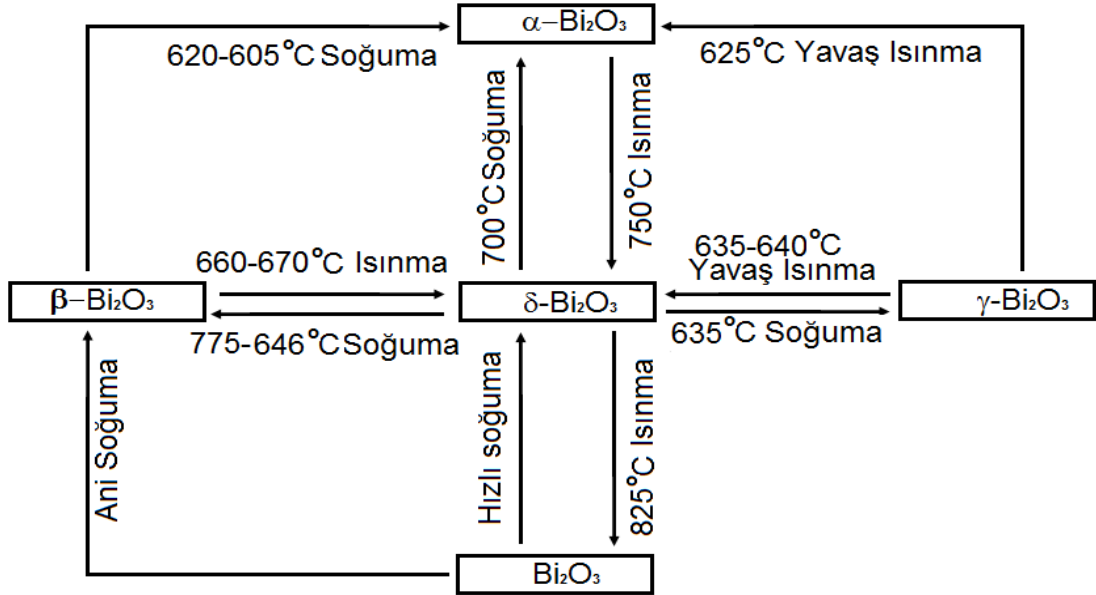
iletkenlikle mümkün olabilir. Bu nedenle, elektrotlarda yüksek elektrokimyasal aktivite olması ve bunun sonucunda da yüksek iyon ve elektron iletimi beklenir. Ayrıca, anot ve katot tarafından gelen yakıtların elektrolite kolayca ulaşabilmesi için elektrotların gözenekli bir yapıya sahip olmaları gerekir. Elektrolit ise bu yakıtların bir taraftan diğer tarafa geçmelerine izin vermeyen, fakat sadece O^{2-} iyonlarının geçmelerine izin veren bir yapıya sahip olmalıdır. Onun için, elektrolit gözenekli olmayan ve aynı zamanda oksijence zengin bir yapıda olmalıdır.

Yakıtın elektrokimyasal reaksiyon bölgelerine kolayca ulaşması ve üretilen reaksiyon ürünlerinin de hızlıca bu bölgeden uzaklaşması gerekmektedir. Ayrıca KOYP' de elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bölgeleri arttırmak için hem anot hem de katotda, elektrot malzemesi içine bir miktar elektrolit malzemesi ilave edilmesi gerekir. Elektrotların diğer sistem elemanlarıyla kimyasal bir uyumluluk içinde olmaları ve KOYP çalışma koşullarında kimyasal olarak kararlı olmaları büyük önem arz etmektedir. Elektrotun gözenek boyutları, malzeme özellikleri, elektrot ile elektrolit malzemelerinin karışım oranları, tanecik boyutları, elektrokimyasal reaksiyonları, yakıt pili performansını büyük ölçüde etkilemektedir. Kolay ve ucuz imal edilmeleri de çok büyük önem taşımaktadır.

3.7 Saf Bi_2O_3 ' in Kristal Fazları

Bi_2O_3 ' ün şimdiye kadar belirlenen altı kristalografik fazı vardır. Üzerinde yoğun olarak çalışılan önemli dört faz; monoklinik faz (α - Bi_2O_3), iç merkezli kübik (bcc) faz (γ - Bi_2O_3), yüzey merkezli kübik (fcc) faz (δ - Bi_2O_3), tetragonal (β - Bi_2O_3) fazdır. Saf Bi_2O_3 için bu fazlardan oda sıcaklığında kararlı olan monoklinik α - Bi_2O_3 fazıdır. Diğer üç form β , γ ve δ -fazları yüksek sıcaklıklarda oluşan kararsız kristal modifikasyonlardır. δ -fazı, saf α - Bi_2O_3 ' ün yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazı olarak bilinmektedir. Şekil 3.6' da, saf Bi_2O_3 için faz dönüşümü görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, erime sıcaklığı $824^\circ C$ olan saf α - Bi_2O_3 yaklaşık $750^\circ C$ ' ye kadar ısıtılacak olursa $730^\circ C$ 'de δ - Bi_2O_3 fazına dönüşmekte ve bu faz erime noktasına kadar kararlı kalmaktadır. $750^\circ C$ ' de meydana gelen δ - Bi_2O_3 fazı oda sıcaklığına soğutulurken $646^\circ C$ civarında β -fazına ve yaklaşık $635^\circ C$ civarında ise γ - Bi_2O_3 fazına

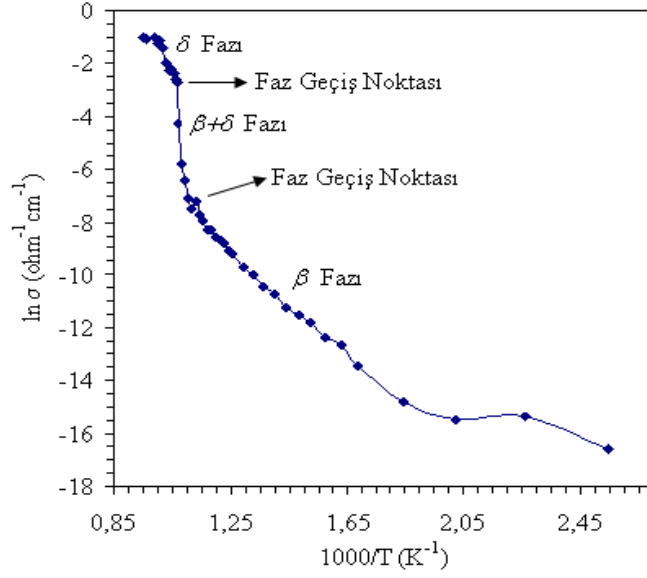
dönüşmektedir. β ve γ fazları daha da düşük sıcaklıklara kadar soğutulacak olursa, yaklaşık 605°C ile 625°C sıcaklık aralığında tekrar α - Bi_2O_3 fazına dönüşmektedirler.



Şekil 3.6. Bi_2O_3 için faz dönüşümü

δ - Bi_2O_3 fazı orta sıcaklık KOYP' lerinde bütün bizmut oksit fazları arasında en yüksek iyonik iletkenliği sağlamaktadır. Fakat bu faz sadece 730 - 825°C aralığında kararlı olmaktadır. 730°C ' nin altındaki sıcaklıklarda düşük iletkenlik sergilemektedir. Bu nedenle, oda sıcaklığında kararlı florit tipi yüzey merkezli kübik (fcc) δ - Bi_2O_3 fazının yüksek iyonik iletkenlik özelliklerini korumak için saf Bi_2O_3 içine MO_x ($M=\text{Ho}$, Dy , Er , Tb , Tm , Eu , Ce , v.b) tipi oksitleri katkılayarak 730°C ' nin altındaki sıcaklıklarda δ - Bi_2O_3 fazı elde edilebilir.

Şekil 3.7 Ho_2O_3 katkılanmış Bi_2O_3 ' in sıcaklığa göre faz dönüşümünü ve iletkenliğin değişimini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, Ho_2O_3 katkılı örnek 527°C ' de karışık β + δ fazından kararlı δ - Bi_2O_3 fazına dönüşmektedir. Saf Bi_2O_3 içine Ho_2O_3 katkılanması, 730°C ' nin altındaki sıcaklıkta hem kararlı bir faz hem de yüksek iyonik iletkenlik elde etmek için büyük katkı sağlamaktadır.



şekil 3.7. Ho_2O_3 katkılı Bi_2O_3 örneğinin değişik sıcaklıklarda faz dönüşümü ve iletkenliğindeki değişim (Bozoklu, M. 2007)

3.8 Elektriksel İletkenlik

Materyallerdeki elektriksel iletkenlik hareketli yüklü parçacıkların ne tür bir parçacık olduğuna göre sınıflandırılmaktadır. Hareketli parçacıklar elektronlar ise elektronik iletkenlik, iyonlar ise iyonik iletkenlik, her iki sistemin bir arada olması durumuna da karma iletkenlik olarak adlandırılmaktadır.

İletkenlik ve özdirenç bir malzemenin karakteristik özellikleridir. Elektriksel iletkenlik σ ile gösterilir ve birimi $(\Omega\text{cm})^{-1}$ iken ρ özdirençtir ve birimi Ωcm ' dir. Elektriksel iletkenlik ile özdirenç arasındaki bağıntı aşağıdaki ifade ile verilir

$$\sigma=1/\rho \quad (3.14)$$

Özdirenç, ölçüm yapılan malzemedeki voltaj, akım ve geometrik yapı faktörü kullanılarak belirlenebilir ve bu durum aşağıdaki eşitlikle ifade edilir

$$\rho=G(V/I) \quad (3.15)$$

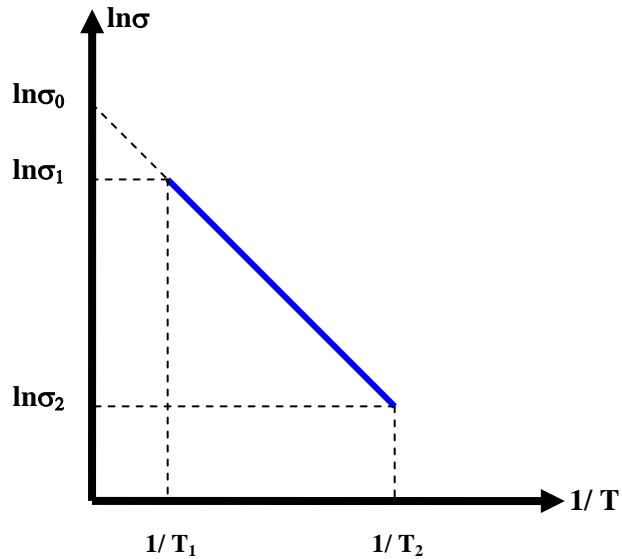
Burada G değeri geometrik yapı faktörüdür. Numunenin kalınlığına, geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir.

3.8.1 Aktivasyon enerjisi

Elektronlar ve anyonlar negatif yük, elektron boşlukları ve katyonlar ise pozitif yük taşıyıcılarıdır. Seramik materyallerde iletkenlik tuzaklarda hapsedilmiş iyonların sıcaklıkla bu tuzaklardan kurtulup hareketlenmeleri ile meydana gelmektedir.. Bu yük taşıyıcılarına ait iletkenlik ifadesi aşağıdaki Arrhenius eşitliği ile verilmektedir.

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.16)$$

burada σ_0 ilk sıcaklık değerine karşılık gelen iletkenlik değeri, R ideal gaz sabiti ($8,63 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1} \text{atom}^{-1}$) ve E_a aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisi, Şekil 3.8’ de görülen $\ln(\sigma)$ ’ nin $1/T$ ’ ye göre grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden elde edilmektedir.



Şekil 3.8. (ln(σ)-1/T) grafiği

Buna göre Denk. 3.16 yardımıyla elde edilen bu doğrunun eğiminin matematiksel ifadesi m;

$$m = \frac{E_a}{R} = \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right) \quad (3.17)$$

eşitliğinden hesaplanmaktadır. Denk. 3.17' den de aktivasyon enerjisini veren ifade aşağıdaki şekilde elde edilebilir.

$$E_a = \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right) R \quad (3.18)$$

Burada, T_1 ve T_2 ölçüm yapılan sıcaklık aralığının başlangıç ve bitiş noktalarındaki sıcaklıklar ve σ_1 ve σ_2 sırasıyla bu sıcaklık değerlerine karşılık gelen iletkenlik değerleridir.

3.9 Bi₂O₃ Fazlarında İyonik İletkenlik

Bizmut fazları içinde α -Bi₂O₃ fazı oda sıcaklığında p-tipi iletkenlik gösterir ve elektronik iletkenidir. Faz dönüşümü ile birlikte, yaklaşık olarak 550°C sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı $1,3 \times 10^{-5}$ atm altında ya da 650°C üzerinde n-tipi iletkenliğe geçmektedir. Monoklinik α -Bi₂O₃ fazı baskın olarak 400-729°C arasında elektronik iletkenlik göstermektedir. 650–729°C arasında O²⁻ iyonları boşluğu hızla artmaya başlamaktadır. 730°C civarında kübik faza geçince yalnızca iyonik iletkenlik göstermeye başlamaktadır. Erimiş Bi₂O₃ için de iletkenlik mekanizması baskın olarak iyoniktir. β , γ ve δ fazlardaki iletkenlikde baskın olarak iyonik olmaktadır. Oksijen iyonları mobil yük taşıyıcılarıdır. Oksijen örgü kusuru içeren δ -Bi₂O₃ fazdaki iyonik iletkenlik diğer üç fazdan daha yüksektir. α -faz baskın olarak 400-729°C arasında elektronik iletkenlik gösterir ve yüklü boşluklar ana yük taşıyıcılarıdır. δ -Bi₂O₃ ortalama bir basınç altında elektron yoğunluğu, boşluk yoğunluğundan daha küçüktür ve ayrıca bu fazda p-tip iletkenlik n-tip iletkenliğin üzerinde baskındır. δ -Bi₂O₃ karışık iletkenlik gösterir ancak yüksek sıcaklıkta oksijen iyonları en büyük yük taşıyıcılarıdır. δ -Bi₂O₃' in yapısında %25 oranında boş oksijen iyon boşlukları içerir. Bi₂O₃ içerisine yapılan katkıdan dolayı kristal yapıda meydana gelen oksijen kusurları, her üç faz da oksijen anyon iyonik elektriksel iletkenliğine yol açar. Bi₂O₃ polimorfları olan β -Bi₂O₃ (tetragonal), γ -Bi₂O₃ (bcc) ve δ -Bi₂O₃ (fcc) fazları O²⁻ iyonu elektriksel iletkenliği

gösterir. Polimorflarda gözlenen bu özellik iletkenlik ölçümü ile karakterize edilebilir. Elektriksel iletkenlik kristal yapıdaki O^{2-} anyonu boşluk yoğunluğuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. O^{2-} boşluk yoğunluğunu ise katkı maddesinin cinsi ve stokiometrik miktarı etkiler. Katkı maddesinin miktarı arttıkça kristaldeki örgü kusuru ve boşluk yoğunluğu artacağından iletkenlik de artması beklenir. Aynı zamanda tanecik boyutları ve ortamın O_2 kısmi basıncı da elektriksel iletkenlik üzerinde rol oynamaktadır.

Bi_2O_3 içindeki oksijen boşlukları sıcaklığın artması ile artan bir değerle komşu oksijen iyonları tarafından doldurulurlar. Alt örgüdeki boş anyon örgü noktalarına dolu noktalardan atlayan oksijen iyonlarının ayrıldıkları eski örgü yerlerinde yeni oksijen boşlukları oluşur. Fakat sıcaklıktaki artış kristaldeki örgü boşluklarının sayısını artırmaz. Sıcaklığın artmasıyla iletkenliğin artması, sıcaklıkla artan iyonik mobilite ile ilgilidir. Düşük sıcaklıkta kristal yapıda oksijen boşluklarının var olmasına rağmen ($200^\circ C$ altında) anyonların termal enerjisi anyonlardan daha düşük enerji durumlarının dışına atlamaları için yeterince yüksek değildir. Bu sebeple sıcaklık artışı ile sisteme verilen termal enerji O^{2-} iyonlarının tuzaklardan kurtulup harekete geçmeleri ve komşu örgü boşluklarına göç etmeleri için harcanır.

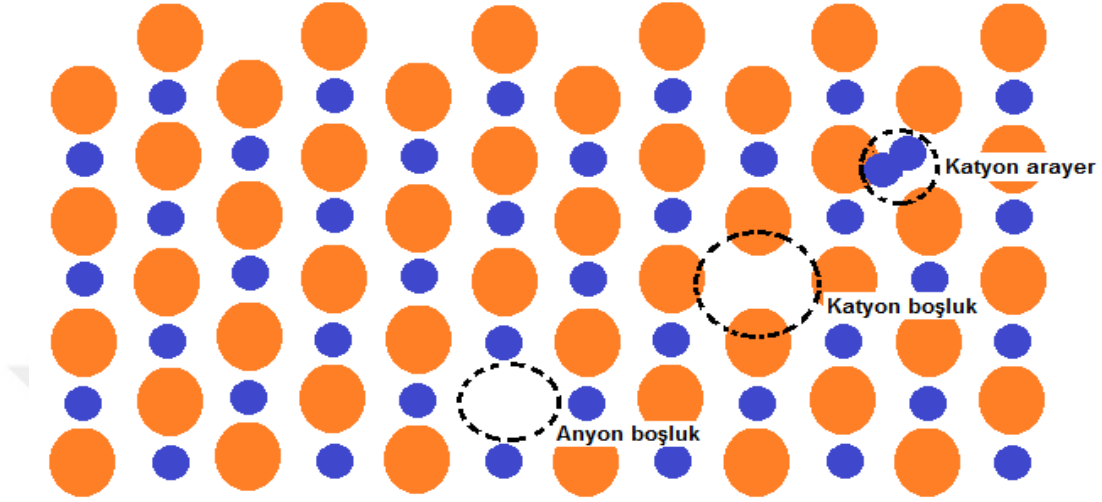
Bi_2O_3 dışında başka yalıtkanlarda da benzer katkılama yolu ile kararlı hale getirilmiş ve iyonik iletkenlik gösteren bileşikler de araştırılmıştır. Bütün bu çalışmalar içinde daha düşük sıcaklıkta daha yüksek iletkenlik gösteren malzemelerin geliştirilmesi ana amaç olmuştur. Ayrıca Bi_2O_3 polimorflarının aynı amaç için kullanılan diğer malzemelere oranla daha yüksek elektriksel iletkenlik gösteriyor olması Bi_2O_3 üzerine yapılan çalışmaların öneminin gün geçtikçe artmasına sebep olmuştur.

3.10 Seramiklerde Kusurlar

3.10.1 Noktasal atom kusurları

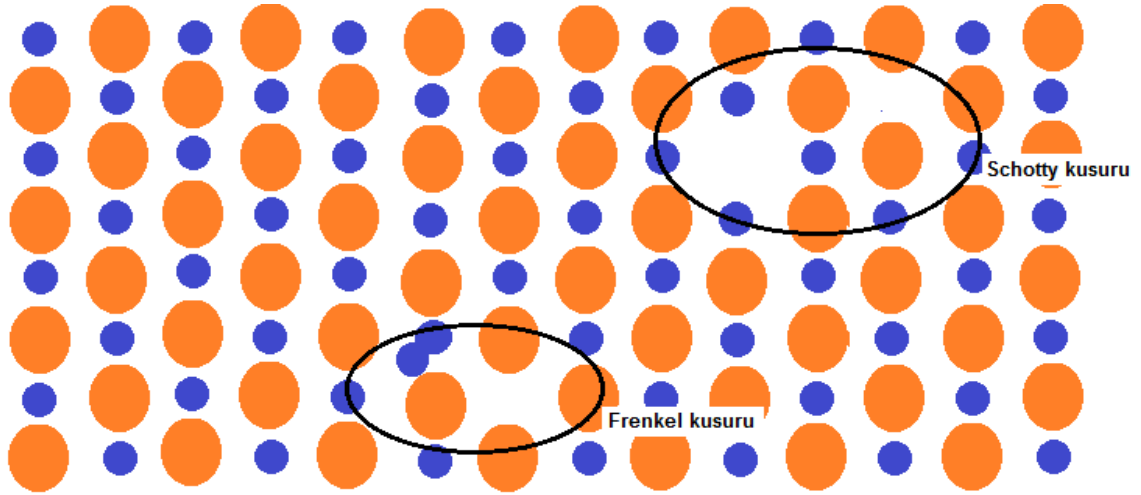
Atom kusurları seramik bileşiklerde matris (ana yapı) atomlarında bulunabilir. Metallerde olduğu gibi, seramiklerde de hem boşluklar hem de atomlar arası arayer boşluklarının bulunması mümkündür. Ancak, seramikler en az iki çeşit iyondan oluştukları için, her iyon tipi için hatalar söz konusu olabilir. Örneğin, $NaCl$ kristalinde, Na atomları kristal içinde bir başka yere gidebilir, aynı şekilde Cl atomları da kristal içinde bir başka yere gidebilir. Anyon arayer boşluklarının kayda değer

yoğunlukta olması ihtimal dışıdır. Anyonlar, nispeten büyüktür ve küçük bir arayer boşluğu içine sığabilmesi için çevresindeki iyonları büyük kuvvetlerle iterek girmesi gerekir. Anyon ve kation boşlukları ile bir kation arayer boşluğu Şekil 3.9' da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Kation ve anyon boşluklarının ve bir kation arayer boşluğunun şematik gösterimi

Kusurlu yapı ifadesi, genellikle, seramik malzemelerdeki atom kusurlarının türlerini ve yoğunluklarını belirtmek için kullanılır. Kusurlu yapılar düşünüldüğünde, atomlar yüklü iyonlar halinde bulunduğundan, elektronlarda elektriksel yük dengesi koşulu sağlanmalıdır. Elektronötralite (elektronlarda yük dengesi) iyonlardaki pozitif ve negatif yük sayısının eşit sayıda olması durumudur. Bunun bir sonucu olarak, seramiklerdeki kusurlar tek başına meydana gelemezler. Bu tür bir kusur kation boşluğu ve kation arayer boşluğu çiftinden oluşmaktadır. Buna Frenkel kusuru denir ve bu durum Şekil 3.10' da görülmektedir.



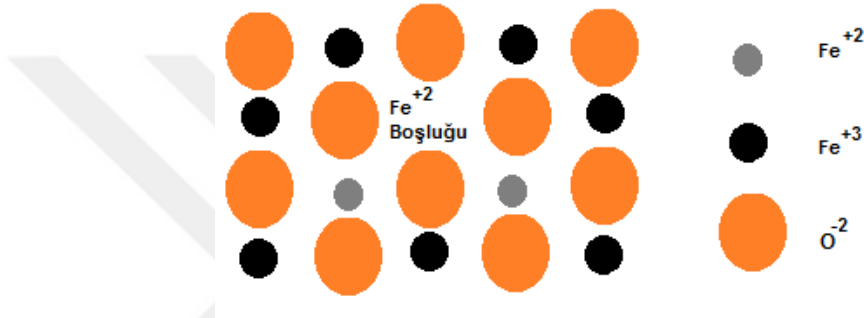
Şekil 3.10. İyonik bağlı katılarda Frenkel ve Shottky kusurlarını gösteren şematik diyagram

Bu boşluk katyonun normal pozisyonunu terk ederek arayer bir boşluğa taşınmış hali gibi düşünülebilir. Katyon bir arayer olarak aynı pozitif elektriksel yükü sağlar, bunun nedeni elektriksel yükte bir değişikliğin olmamasıdır.

AX malzemelerde (A katyon, X ise anyondur, örneğin NaCl gibi.) bulunan diğer bir kusur ise, Schottky kusuru olarak bilinen bir katyonboşluk- anyon boşluk çiftidir. Bu durum Şekil 3.9' da açıkça görülmektedir. Bu kusurun bir katyon-anyon çiftinin kristalin içinden alınarak kristalin dış yüzeyine yerleştirilmesiyle oluştuğu düşünülebilir. Katyon ve anyonların her ikisi de aynı elektriksel yüke sahip olduklarından ve aynı zamanda elektrik yük dengesinin sağlanması gerektiğinden her bir anyon boşluğu için katyon boşluğu vardır. Bir Frenkel veya bir Shottky kusuru oluşumuyla anyon ve katyon oranı değişmez. Başka hiçbir kusur yoksa malzemenin stokiyometrik olduğu söylenebilir. İyonik bileşiklerde kimyasal formülün öngördüğü gibi, anyonların katyonlara oranının tam olduğu bir durum söz konusu ise bu stokiyometri olarak tanımlanabilir. Örneğin Na iyonlarının Cl iyonlarına oranı tam olarak 1:1 ise NaCl stokiyometriktir. Bu oranın tam olarak sağlanmadığı yani aksi durumda seramik bileşikler stokiyometrik değildir.

Stokiyometrik olmama durumu bazı seramik malzemelerde iki değerlikli (ya da iyonik) iyon türlerinden biri için oluşabilir. Demir oksit (wüstit, FeO) böyle bir malzemedir. Bunun nedeni demirde Fe^{+2} -ve Fe^{+3} hallerinin her ikisi de bulunabilir ve bu iyon

türlerinin her birinin sayısı sıcaklık ve ortamın oksijen basıncına bağlıdır. Fe^{+3} iyon oluşumu fazladan +1 yük ilavesiyle kristalin elektronötrallitesini (yük dengesini) bozar. Bu durum kusurlar ile dengelenmelidir. Oluşan her iki Fe^{+3} iyonu için bu bir Fe^{+2} boşluğu oluşturur (veya iki pozitif yükün ortadan kaldırılması). Bu durum Şekil 3.11’de görülmektedir. Fe iyonundan bir fazla O iyonu bulunduğundan kristal artık stokiyometrik değildir ancak elektriksel olarak nötr kalır. Bu olay demir oksitte oldukça yaygındır ve genellikle Fe eksikliğinden stokiyometrik olmayan bir durumu belirtmek için gerçekte kimyasal formülü FeO (burada x 1 den küçük ve oldukça değişken olan ondalık sayı) olarak yazılır.



Şekil 3.11. İki Fe^{+3} iyonunun oluşumuyla sonuçlanan FeO ’da bir Fe^{+2} boşluğunun şematik gösterimi

Frenkel ve Schottky kusurlarının her ikisinin de denge sayılarının artması, metallerdeki boşluk sayısının artmasına benzer bir şekilde sıcaklığa bağlıdır. Frenkel kusur sayısı, N_{fr} , sıcaklıkla değişir ve aşağıdaki ifade ile verilir

$$N_{fr} = N \exp\left(-\frac{Q_{fr}}{2kT}\right) \quad (3.9)$$

burada Q_{fr} her Frenkel kusuru oluşumu için gerekli olan enerji, N toplam kafes konumlarının sayısı, k Stefan Boltzman sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. 2 faktörü üstel sayının paydası olarak bulunmaktadır. Bunun nedeni, iki kusurun (bir kayıp yani yerinde olmayan katyon ve bir arayer katyonu) her birinin Frenkel kusuru ile ilişkili olmasından kaynaklanır.

Benzer şekilde, Schottky kusurları için AX tipi bir bileşikte denge sayısı, N_s , sıcaklığın bir fonksiyonudur ve aşağıdaki eşitlikle verilir

$$N_s = N \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT}\right) \quad (3.10)$$

burada Q_s Schottky kusuru oluşum enerjisini temsil eder (Callister ve Rethwisch, 2011).

3.11 Kullanılan Kimyasallar

3.11.1 Bizmut trioksit (Bi_2O_3)

Bizmutun sembolü Bi, atom numarası 83, kütle numarası 208,980 g/mol olan 6. Periyot 5A grubu elementidir. Elektronik dağılımı $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$ olan bu element metalik özellik göstermektedir. Elementin erime noktası $271,5^\circ\text{C}$ ve kaynama noktası 1564°C ' dir. Oda sıcaklığında yoğunluğu yaklaşık $9,80 \text{ g/cm}^3$ dür. Bizmut bileşiklerinde +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunmaktadır. Diğer metaller içinde en fazla diamanyetik özelliğe sahip olan ve civadan sonra termal iletkenliği en az olan metaldir. Kristal yapısı rombohedraldir. Bizmut beyaz, gümüş-pembe renk tonlarına sahip olan kırılğan bir metaldir. Bizmut trioksit ise bizmut ve oksijenin kimyasal bileşimiyle oluşan sanayi bakımından bizmutun en önemli bileşenidir. Çalışmada başlangıç maddesi olarak %99,9 saflıkta bizmut trioksit kullanılmıştır. Bizmut trioksit polimorf yapıda ve sarımsı bir tozdur. Zayıf bazik karakterlidir ve asitlerde iyi çözünmektedir. Bileşiğin erime noktası 825°C ve yoğunluğu $8,9 \text{ g/ml}$ 'dir. Bileşik suda çözünmeyip ancak asit içersinde çözünmektedir. Saf Bi_2O_3 'ın oda sıcaklığında kararlı halde bulunan yapısı monoklinik fazdır. Bu faz $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ olarak ifade edilmektedir. Bi_2O_3 'e ait diğer fazlar oda sıcaklığında kararlı olmayıp yüksek sıcaklıklarda kararlı halde bulunan fazlardır. Monoklinik $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ' e başka metal oksitlerin belli durumlar altında katı hal reaksiyonlarıyla katılanmasıyla bu fazlar oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilir.

3.11.2 Disprosyum trioksit (Dy_2O_3)

Nadir topraklar grubu metallere olan disprosyumun simgesi Dy' dir. Tayf çözümüyle 1866'da Lecoq de Boisbaudran tarafından bulunmuştur. 1412

°C' ye doğru eriyen ve çözümleri açık yeşil renkli tuzlar veren gümüş beyaz renkli bir metaldir. Elektron dağılımı $[Xe] 6s^2 4f^{10}$, bilinen yükseltgenme dereceleri +3 ve +4' tür. Çok ender bulunan disprosyum lazer yapımı için vanadyum ve diğer elementler ile birlikte alaşım halinde kullanılır. Oda sıcaklığında havada tepkimeye girme eğilimi düşüktür, ancak seyrek veya derişik mineral asitlerinde hidrojen açığa çıkartarak çözünmeye eğilimlidir. Çelikten daha sert alaşımlarla kesilebilir ve aşırı ısınması engellendiği sürece kıvılcım çıkartmadan üzerinde çalışılabilir. Disprosyumun karakteristikleri ufak safsızlıkla bile değişim gösterir. Çalışmada katkı maddesi olarak %99,9 saflıkta disprosyum trioksit kullanılmıştır. Görünüm olarak beyaz renkli bir tozdur. Nikel çimento içerisinde nükleer reaktörlerin soğutma çubuklarında kullanılmaktadır. Formülü Dy_2O_3 ve atomik kütlesi 373,02 gr/ moldür. Bileşikte % 87,13 oranında Dy bulunup % 12,86 oranında O bulunmaktadır.

3.11.3 Holmiyum trioksit (Ho_2O_3)

Nadir topraklar grubu metallere olan holmiyum kimyasal bir elementtir. İlk olarak tayf çözümlene yöntemiyle ayırt edilen bu element 1879 yılında P.T. Cleve tarafından erbiyumdan izole edilmiştir. Daha sonra Lecoq de Boisbaudran tarafından disprosyumdan elde edilmiştir. Renksiz ya da açık sarı tuzlar oluşturur. Katı açık sarı bir bileşim olan holmiyum trioksit holmiyumun bazı özel cam malzemelerin yapımında kullanılan bir bileşimidir. Disprosyum (III) oksitle birlikte en kuvvetli paramanyetik malzemelerdendir.

Atomik kütlesi 377,859 gr/ mol olan holmiyum trioksit (Ho_2O_3) suda çözünmeyen, diğer birçok bileşikle karşılaştırıldığında sağlık açısından örneğin kanserojen olmadığı içinde tehlikeli değildir. Kristal yapısı cisim merkezli kübik (bcc), birim hücre parametreleri: $a=b=c=10,606 \text{ \AA}$ dur. Rengi sarı kristal görünümü katı kristalindir. Erime noktası 2415°C, kaynama noktası 3900 ° C ve yoğunluğu 8410 kg m^{-3} dir. Bileşikte % 87,30 oranında Ho bulunup oksidasyon basamağı 3 ve elektronik dağılımı $[Xe] 6s^2 4f^{11}$ şeklindedir.

BÖLÜM IV

MATERYAL VE METOT

4.1 Giriş

Bu bölümde, sırasıyla elde edilecek olan örnekler için kullanılan maddelerin nasıl hazırlandığı, hazırlanan maddeler kullanılarak örneklerin sentezlenmesinde takip edilen adımlar ve hazırlanan örneklerin karakterizasyonunda kullanılan XRD, SEM, DNPY ve TDA/TGA ölçüm sistemleri detaylı bir şekilde verilecektir.

4.2. Bi₂O₃ tabanlı Ho₂O₃ ve Dy₂O₃ Katkılı Karışımların Hazırlanması

Bu tez çalışmasında, farklı mol oranlarında Ho₂O₃ ve Dy₂O₃ katkı Bi₂O₃ tabanlı (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ho₂O₃)_x(Dy₂O₃)_y üçlü sistem örnekleri hazırlanmıştır. İlk önce, her bir örnek için gerekli olan tasarladığımız miktarda holmiyum (+3) oksit (% 99,99 saflıkta Ho₂O₃, Alfa Aesar), disprosyum (+3) oksit (% 99,99 saflıkta Dy₂O₃, Alfa Aesar) ve bizmut (+3) oksit (99,99 % saflıkta Bi₂O₃, Alfa Aesar) malzemeleri tartılarak hazırlanmıştır.

Sonra, tartılan bu materyallerin herbiri bir agat havan içine konularak homojen bir karışım elde edilinceye kadar öğütülmüştür. Bu şekilde Ho₂O₃ yüzdesi (11, 13 ve 15), Dy₂O₃ yüzdesi (1, 3, 5 ve 7) ve Bi₂O₃ yüzdesi (88, 86, 84 ve 82) olan A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11 ve A12 olarak adlandırılan 12 adet örnek hazırlanmış ve bu örneklerde kullanılan Ho₂O₃, Dy₂O₃ katkı maddelerinin ve Bi₂O₃ maddesinin mol cinsinden yüzdeleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. A1-A12 örneklerinde kullanılan Ho_2O_3 , Dy_2O_3 katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 maddesinin mol cinsinden yüzdeleri

Örnekler	Ho_2O_3 (%)	Dy_2O_3 (%)	Bi_2O_3 (%)
A1	11	1	88
A2	11	3	86
A3	11	5	84
A4	11	7	82
A5	13	1	86
A6	13	3	84
A7	13	5	82
A8	13	7	80
A9	15	1	84
A10	15	3	82
A11	15	5	80
A12	15	7	78

Çizelge 4.2. Hazırlanan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemi örneklerindeki maddelerin teorik miktarları

Örnek No	Ho_2O_3		Dy_2O_3		Bi_2O_3		Toplam (gr)
	%	(gr)	%	(gr)	%	(gr)	
A1	11	0,8312	1	0,0744	88	8,2008	9,1064
A2	11	0,8312	3	0,2360	86	8,0144	9,0694
A3	11	0,8312	5	0,3728	84	7,8280	9,0322
A4	11	0,8312	7	0,5220	82	7,6416	8,9950
A5	13	0,9824	1	0,0744	86	8,0144	9,0714
A6	13	0,9824	3	0,2360	84	7,8280	9,0342
A7	13	0,9824	5	0,3728	82	7,6416	8,9970
A8	13	0,9824	7	0,5220	80	7,4552	8,9598
A9	15	1,1334	1	0,0744	84	7,8280	9,0362
A10	15	1,1334	3	0,2360	82	7,6416	8,9990
A11	15	1,1334	5	0,3728	80	7,4552	8,9618
A12	15	1,1334	7	0,5220	78	7,2688	8,9246

Yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanan her bir örneğe ait maddeler laboratuvar ortamında tartılmıştır. Elde edilen sonuçlar ve tartılan toplam kütle değerleri ile Çizelge 4.2' de verilen teorik toplam kütle değerleri karşılaştırılarak bu değerler arasındaki kütle kaybı hesaplanmış ve Çizelge 4.3' de bu sonuçlar verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi, kütle değerleri ile teorik toplam kütle değerleri arasındaki kütle kayıpları ihmal edilebilecek kadar ($\approx 1,0-3,0 \times 10^{-4}$) küçüktür. Bu nedenle, yapılmış olan deneysel ölçümlerin güvenilir olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.3. Hazırlanan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemi örneklerindeki maddelerin teorik miktarları ve hesaplanan kütle kaybı

Örnek No	Ho_2O_3 %	Ho_2O_3 (gr)	Dy_2O_3 %	Dy_2O_3 (gr)	Bi_2O_3 %	Bi_2O_3 (gr)	Deneysel Toplam (gr)	Teorik Toplam (gr)	Kütle Kaybı (gr)
A1	11	0,8312	1	0,0744	88	8,2007	9,1063	9,1064	0,0001
A2	11	0,8311	3	0,2360	86	8,0143	9,0692	9,0694	0,0003
A3	11	0,8311	5	0,3727	84	7,8280	9,0320	9,0322	0,0002
A4	11	0,8312	7	0,5219	82	7,6415	8,9948	8,9950	0,0002
A5	13	0,9822	1	0,0743	86	8,0144	9,0711	9,0714	0,0003
A6	13	0,9824	3	0,2359	84	7,8279	9,0340	9,0342	0,0002
A7	13	0,9822	5	0,3727	82	7,6416	8,9967	8,9970	0,0003
A8	13	0,9824	7	0,5219	80	7,4552	8,9591	8,9598	0,0001
A9	15	1,1334	1	0,0743	84	7,8280	9,0361	9,0362	0,0001
A10	15	1,1333	3	0,2359	82	7,6416	8,9988	8,9990	0,0002
A11	15	1,1332	5	0,3727	80	7,4552	8,9615	8,9618	0,0003
A12	15	1,1334	7	0,5219	78	7,2688	8,9245	8,9246	0,0001

Örneklerin hazırlanmasında takip edilen adımlar aşağıda verildiği gibidir:

1. Hassas terazi gramın onbinde biri hassaslıkta ölçüm yapmak için virgülden sonra 4 hane olacak şekilde ayarlandı ve işlemler sırasında terazi kefesinin içerisinde toz kalmamasına dikkat edildi.
2. Hassas terazinin kefesinin üzerine bir alüminyum folyo konuldu ve folyonun kütlesi ölçülüp terazinin darası alındı.

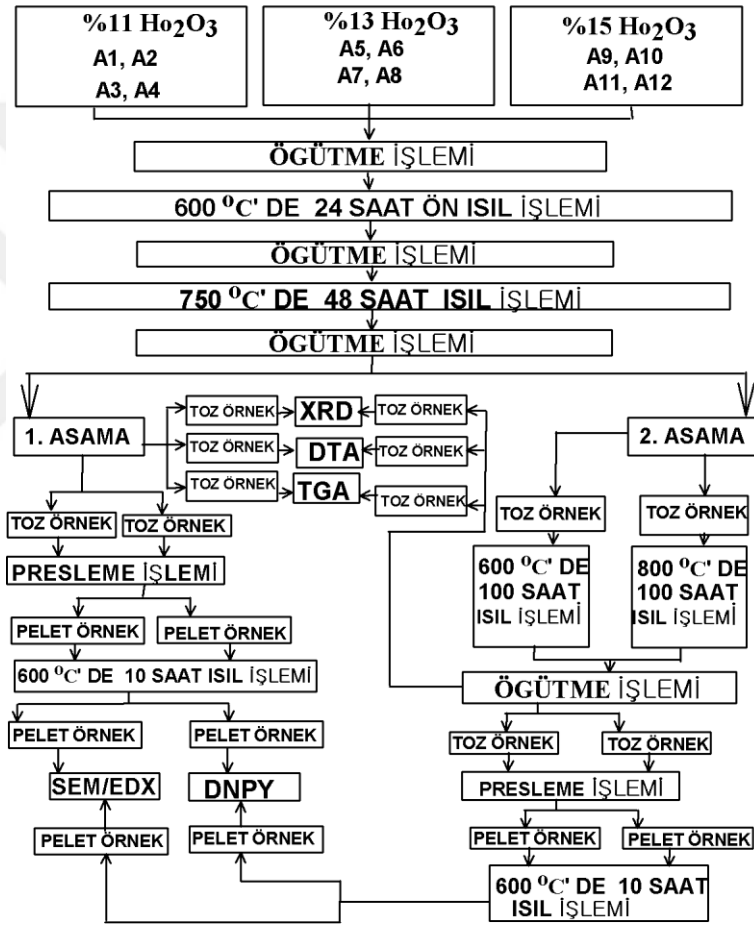
3. A1 örneğini hazırlamak için alüminyum folyo üzerine bir miktar Ho_2O_3 numunesi dökülerek istenilen Ho_2O_3 miktarına ulaşılmaya çalışıldı.
4. Numune miktarı belirlenen miktara gelince folyo teraziden alındı.
5. Tartılan Ho_2O_3 numunesi boş, temiz ve darası alınmış başka bir folyo üzerine aktarılarak aynı şekilde ölçüm tekrarlandı.
6. Benzer işlemler Dy_2O_3 ve Bi_2O_3 numuneleri için de tekrar edilerek her bir numune için ikişer kez ölçüm yapıldı.
7. Kütle ölçümleri yapılan üç ayrı folyo üzerinde bulunan Ho_2O_3 , Dy_2O_3 ve Bi_2O_3 numuneleri darası alınmış ayrı bir folyo üzerine aktarıldı.
8. Elde edilen Ho_2O_3 , Dy_2O_3 ve Bi_2O_3 karışımı tartıldı ve böylece toplam kütle bulundu.
9. Bu tartım işlemi sonucunda bulunan toplam kütle ile başlangıçta hesaplanan toplam kütle karşılaştırılarak kütle kaybı hesaplandı.
10. Elde edilen karışım agat havanda ortalama 30 dakika öğütülerek daha homojen hale getirildi.
11. Her öğütme öncesinde agat havan nitrik asit, saf su ve asetonla temizlendi.
12. Aynı işlemler diğer örnekler için tekrarlanarak 12 adet $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemi örneği elde edildi.

4.3 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sistemi Elektrolitlerinin Sentezlenmesi

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemi elektrolitlerinin oluşturulması KHST ile Nabertherm model kül fırınında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin fırında ısıl işleme tabi tutulması sırasında yüksek sıcaklığa (800-1000 °C) dayanıklı ve bu sıcaklıklarda bileşiklerle reaksiyona girmeyen porselen krozeler kullanılmıştır. Katı hal tepkimeleri, katı fazlardaki atomik difüzyon hızına bağlı olduğundan, reaksiyon hızı sıcaklık ve fırınlama süresi ile yakından ilgilidir. Bu yüzden, örneklerin ısıl işlemlerinde kullanılacak olan kül fırınında reaksiyonların tam olarak oluşabilmesi için belirlenen zaman (saat) ve sıcaklık (santigrat derece) ayarları yapılmıştır. Daha sonra Şekil 4.1' de takip eden aşamalar adım adım uygulanmıştır. Örnekler Çizelge 4.3' de verilen madde miktarlarına göre hazırlanmıştır ve şekilde görüldüğü gibi Ho_2O_3 oranı $x=0,11$ olan A1-A4 örnekleri, $x=0,13$ olan A5-A8 örnekleri ve $x=0,15$ olan A9-A12 örnekleri öğütüldükten sonra reaksiyon süresi 24 saat ve reaksiyon sıcaklığı 600°C ' de ön ısıl işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra örnekler reaksiyon süresi 48 saat ve reaksiyon

sıcaklığı 750°C olmak üzere ikinci bir ısıl işleme tabi tutulmuştur. Her ısıl işlem öncesinde ve sonrasında öğütme ve tartma işlemi yapılarak örneklerdeki kütle değişimleri kontrol edilmiştir ve madde kaybı olup olmadığı tespit edilmiştir.

Daha sonraki deneysel işlemler iki aşamada yapılmıştır. 1. aşamada örneklerin kristal yapılarını belirlemek amacıyla, yukarıda anlatıldığı gibi 750°C’ de 48 saat ısıl işleme tabi tutularak elde edilen herbir toz örnek 5 ayrı parçaya bölünmüş ve bu ayrılan toz örneklerin üç tanesi kullanılarak XRD, TGA ve DTA ölçümleri alınmıştır.



Şekil 4.1. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemi elektrolit örneklerinin deneysel olarak hazırlanmaları esnasında takip edilen adımlar

Kalan diğer 2 toz örnek 10 ton basınç altında çelik kalıpta presleme işlemi yapılarak ve her bir 1 mm kalınlığında ve yaklaşık 13 mm çapında peletler haline getirilmiştir. Pelet örnekler daha sonra Şekil 4.1’ de görüldüğü gibi 600°C’ de 10 saat ısıl işleme tabi

tutulmuştur. Bu örneklerin morfolojik yapıları, kimyasal özellikleri ve elektriksel özelliklerini belirlemek amacıyla, sırasıyla SEM, EDX ve DNPY ölçümleri yapılmıştır.

2. aşamada ise, yukarıda da anlatıldığı gibi 750°C’ de 48 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen toz örnekler iki ayrı parçaya ayrılmış ve ayrılmış tozlardan biri 600°C’ de diğeri ise 800°C’ de 100 saat boyunca uzun süreli ısıtılma tabii tutulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi, birinci aşamada yapılan bütün işlemler, ikinci aşamada uzun ısıtılma tabii tutularak, elde edilen her bir toz örnek için de adım adım uygulanmıştır.

4.4 XRD Ölçümleri

750°C’ de 48 saatlik ısıtılma işleme tabii tutularak elde edilen toz örneklerin XRD ölçümleri Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Laboratuvarında yapılmıştır. XRD ölçümleri oda sıcaklığında örneklerin kristal yapısının belirlenmesi için $2\theta=20^{\circ}-80^{\circ}$ aralığında 0,002°/dk taramasına ve 1,544 Å dalgı boyuna sahip Cu-Kα X-ışını ile Shimadzu XRD-6000 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.5 Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Örneklerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla nasıl değiştiklerini tespit etmek amacıyla elektriksel iletkenlik ölçümleri Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Yenilenebilir Enerji ve Malzeme Bilimi Laboratuvarında kendimizin kurduğu DNPY yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm sistemi PC, IEEE-488,2 Bus, Interface kart, tarama kartlı multimetre, programlanabilir güç kaynağı ve bu amaç için yazılmış bilgisayar programlarından oluşmaktadır. Bütün cihazlar GPIB protokolünü destekleyen uygun portlara sahiptir. Dört nokta prop olarak adlandırılan 0,5 mm çaplı platin teller numune üzerine temas edecek şekilde tasarlanmış ve yüksek sıcaklığa dayanıklı (1500°C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilmiştir. Dört proptan gelen elektrik sinyalleri bir güç kaynağı (Keithley 2400), data eldesi için de Keithley 7700-2 Scan kart içeren bir Keithley 2700 multimetre, verilerin bilgisayara aktarılması ve cihazların kontrolü için ise bir Keithley 488,2 Interface karttan oluşan sisteme bağlanmıştır. Veriler tek tek kontrol edilmiştir ve grafik haline getirilmiştir. Sistemin sıcaklığını belirleyebilmek için

numune yakınlarına (1-2cm) K tipi termal çift yerleştirilmiş ve sıcaklık değerleri multimetreden bilgisayar kontrollü olarak alınmıştır.

Elektriksel ölçümleri yapılacak olan toz numunelerin herbiri 10 ton basınç altında çelik kalıpta preslenerek 1mm kalınlığında ve yaklaşık 13 mm çapında pelet haline getirilmiştir. Bu işlem Specac markapres makinası ile gerçekleştirilmiştir. Pelet örnekler 600°C’ de 10 saat boyunca Nabertherm marka kül fırında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonucunda peletler daha sert duruma getirilmiş, safsızlıklardan arındırılmış ve kümelerin oluşmaları sağlanmıştır. Bu peletler daha sonra iletkenlik ölçümü için yukarıda anlatılan fırın içinde bulunan yüksek sıcaklığa dayanıklı (1500°C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilerek sıcaklıkla numunelerin iletkenlikleriin değişimleri ölçülmüştür.

4.6 SEM ve EDX Ölçümleri

750°C’ de 48 saatlik ısıl işleme tabi tutularak elde edilen üçlü sistemin toz ve pelet haldeki örneklerin SEM ve EDX ölçümleri Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Laboratuvarında yapılmıştır. Sinterlenmiş peletlerin ve toz örneklerin morfolojisi ve mikro yapısı, altınla kaplanmış örnekler üzerinde LEO 1430 VP model PC kontrollü Dijital sisteme sahip olan taramalı elektron mikroskobu ile belirlenmiştir.

4.7 TGA ve DTA Analizleri

Toz halindeki örneklerin sıcaklık artışıyla kütlelerindeki değişimleri ve bileşenler arasında gerçekleşen reaksiyon türlerini görmek için sırasıyla TGA ve DTA analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Laboratuvarında yapılmıştır. TG/DTA analizleri 0,001-30 °K/m hıza sahip olan ve 25-800°C aralığında ölçüm yapılabilen NETZSCH model cihaz kullanılarak yapılmıştır.

BÖLÜM V

BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Giriş

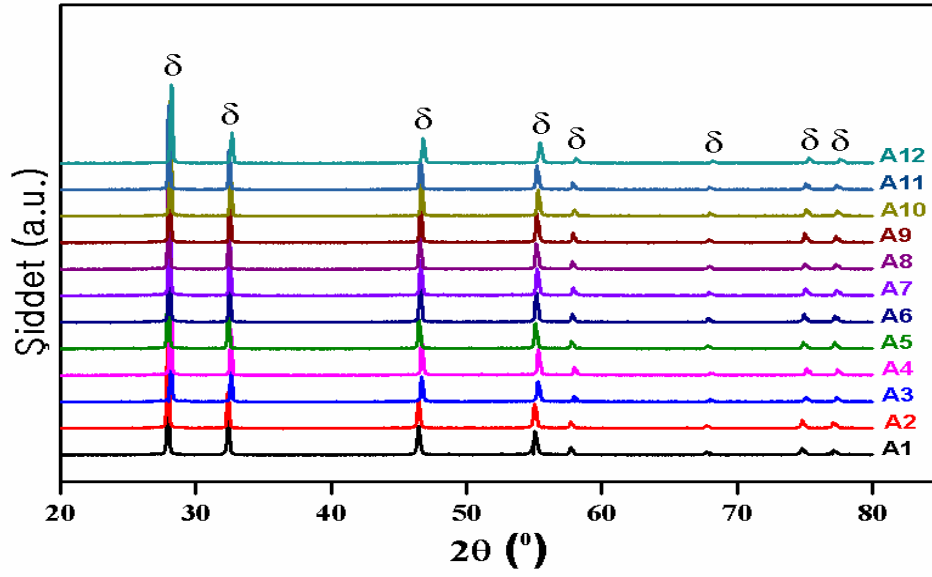
Bu bölümde, hazırlanan 12 numunenin değişik sıcaklıklarda ve değişik zaman aralıklarında ısıtılma işlemine tabi tutulduktan sonra, kararlı bir yapıya sahip olup olmadıklarını, kristal yapılarını, yüzey yapılarını ve elektriksel ve elektronik özelliklerinin sıcaklıkla nasıl değiştiklerini tespit etmek için yapılan ölçümler ve elde edilen sonuçlar anlatılmıştır.

5.2 750°C’ de 48 Saatlik Isısal İşleme Tabi Tutularak Elde Edilen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sisteminin Ölçüm Sonuçları

Bu kısımda, üretilen A1-A12 örneklerinin 750°C’ de 48 saat boyunca ısıtılma işlemine tabi tutulduktan sonra, kararlı yapılarında, kristal yapılarında, yüzey yapılarında ve elektriksel ve elektronik özelliklerinde bir değişiklik olup olmadığını tespit etmek için yapılan XRD, DNPY, SEM, EDX, DTA ve TGA ölçümleri ve elde edilen sonuçlar verilmiştir.

5.2.1 XRD ölçüm sonuçları

Şekil 5.1’ de 750°C’ de 48 saat ısıtılma işlemine tabi tutulduktan sonra kararlı fcc $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına sahip olan örneklerin oda sıcaklığında elde edilen XRD desenlerinin birbirleriyle karşılaştırılması görülmektedir. Şekil 5.1 de görüldüğü gibi, XRD ölçüm sonuçları 750°C’ de 48 saat ısıtılma işlemine tabi tutularak elde edilen bütün örneklerin kararlı florit tipi $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ yüzey merkezli kübik yapıya sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.1. 750°C’ de 48 saat ısıtılma tabi tutulmuş kararlı δ -Bi₂O₃ fazına sahip olan örneklerin XRD desenleri

Bu örneklerin kristal yapıları hakkında elde edilen sonuçlar, Çizelge 5.1’ de toplu olarak verilmektedir. Sonuç olarak, aynı sıcaklıkta ısıtılma tabi tutulan örneklerde katılanan Ho₂O₃ ve Dy₂O₃ materyallerinin katkı oranlarının bu sıcaklıkta kristal yapıyı değiştirmediği görölmektedir.

Çizelge 5.1. 750°C’ de 48 saat ısıtılma tabi tutulmuş (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ho₂O₃)_x(Dy₂O₃)_y üçlü sisteminde gözlenen fazlar

(Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ho₂O₃)_x(Dy₂O₃)_y(x,y = mol)											
x=0,11 y=0,01	A1	x=0,11 y=0,03	A2	x=0,11 y=0,05	A3	x=0,11 y=0,07	A4	x=0,13 y=0,01	A5	x=0,13 y=0,03	A6
δ		δ		δ		δ		δ		δ	
(Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ho₂O₃)_x(Dy₂O₃)_y(x,y = mol %)											
x=0,13 y=0,05	A7	x=0,13 y=0,07	A8	x=0,15 y=0,01	A9	x=0,15 y=0,03	A10	x=0,15 y=0,05	A11	x=0,15 y=0,07	A12
δ		δ		δ		δ		δ		δ	

5.2.2 Birim hücre parametreleri

Örneklerin birim hücre parametreleri XRD verileri kullanılarak Match yazılımı ile belirlenmiştir ve sonuçlar Çizelge 5.2' de verilmiştir. Çizelgede, 750°C' de 48 saat ısıtılma tabii tutulmuş örneklerin katkı oranlarını, faz türlerini ve hesaplanan birim hücre parametre, a, değerleri verilmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi, örneklerin hepsi (fcc) δ -Bi₂O₃ fazına sahiptir ve birim hücre parametre değerleri 5,5400-5,4862 Å aralığında değişmektedir. Bu sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalardan elde edilen sonuçlarla iyi bir uyum içindedir (Celia vd., 2014; Gourav vd., 2012).

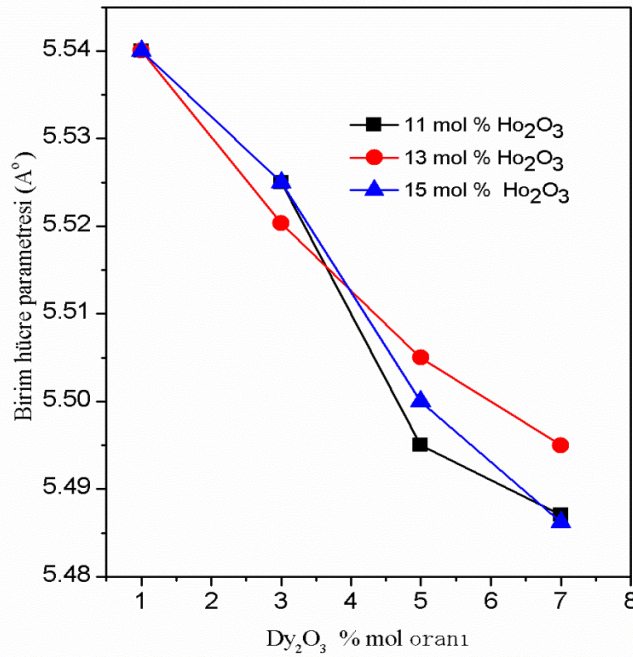
Çizelge 5.2. 750°C' de 48 saat ısıtılma tabii tutulmuş örneklerin katkı oranları, faz türleri ve birim hücre parametreleri

Ho ₂ O ₃ katkı oranı (x=%mol)	Dy ₂ O ₃ katkı oranı (y=%mol)	Bi ₂ O ₃ katkı oranı (1-x-y=%mol)	Faz	Birim hücre parametresi a (Å)
11	1	88	δ	5,5400
11	3	86	δ	5,5250
11	5	84	δ	5,4950
11	7	82	δ	5,4870
13	1	86	δ	5,5400
13	3	84	δ	5,5203
13	5	82	δ	5,5050
13	7	80	δ	5,4950
15	1	84	δ	5,5400
15	3	82	δ	5,5250
15	5	80	δ	5,5000
15	7	79	δ	5,4862

Çizelge 5.2' de de görüldüğü gibi, Ho₂O₃ katkı oranının sabit tutulduğu ve Dy₂O₃ ve Bi₂O₃ katkı oranlarının değiştiği bütün gruplarda birim hücre parametresi, a, nin azalmaktadır. Birim hücre parametrelerindeki bu azalma Bi⁺³ ve Dy⁺³ elementlerinin iyonik yarıçapları arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Dy⁺³ elementinin iyonik yarıçapı (105,2 pm) Bi⁺³ elementinin iyonik yarıçapı (117,0 pm) ile karşılaştırıldığında daha küçüktür. Bu yüzden, bu azalma Dy₂O₃ ün katkı oranının artmasıyla birim hücre

parametresi de azalmaktadır ve bu sonuç literatürle de desteklenmektedir (Deni vd., 2014).

Şekil 5.2’ de % 11, 13 ve 15 mol Ho_2O_3 katkı oranına sahip 750°C ’ de 48 saat ısıtılma tabii tutulmuş örneklerin birim hücre parametrelerinin Dy_2O_3 ’ ün yüzde katkı oranına göre değişimi görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, bu örneklerin birim hücre parametreleri Dy_2O_3 ’ ün katkı oranının artmasıyla azalmaktadır ve bu da yukarıda da bahsedildiği gibi beklenen bir sonuçtur.



Şekil 5.2. Dy_2O_3 % mol oranının değişimine göre 750°C ’ de 48 saat ısıtılma tabii tutulmuş örneklerin birim hücre parametre grafikleri

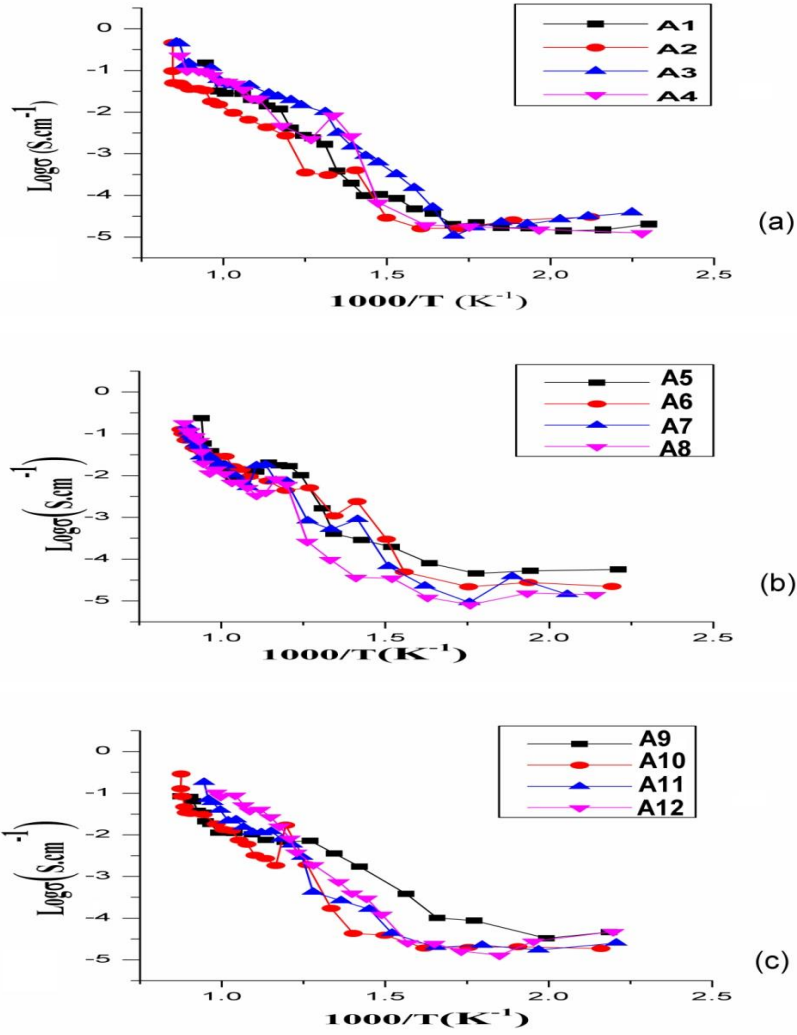
Çizelge 5.3 de literatürde bazı araştırmacıların ürettikleri Bi_2O_3 tabanlı Ho_2O_3 ve Dy_2O_3 katkılı ikili ve üçlü sistemlerde hesapladıkları birim hücre parametre değerleri verilmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi, bu çalışmada üretilen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemine ait birim hücre parametreleri değerlerinin literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle oldukça iyi bir uyum içinde oldukları görülmektedir.

Çizelge 5.3. Literatürdeki Bi₂O₃ tabanlı Ho₂O₃ ve Dy₂O₃ katkılı ikili ve üçlü sistemler

Referans	Örnek	Faz	Birim Hücre Parametresi a (Å)
Tran ve Navrotsky, 2012	Dy _x Bi _{1-x} O _{1,5} x=% 0,11-0,45 mol	δ-Bi ₂ O ₃	5,43-5,54
Li vd., 2010	(Bi ₂ O ₃) _{0,75} (Dy ₂ O ₃) _{0,25}	δ-Bi ₂ O ₃	5,49
Bozoklu vd., 2009	(Bi ₂ O ₃) _{0,9} (Ho ₂ O ₃) _{0,1}	δ-Bi ₂ O ₃	5,68
Gonzalvo vd., 2001	(Bi ₂ O ₃) _{0,65} (Ho ₂ O ₃) _{0,35}	δ-Bi ₂ O ₃	5,47
Iyyapushpam vd., 2010	DyBi ₂ O ₃	δ-Bi ₂ O ₃	5,44
Jung vd. 2010a	(DyO _{1,5}) _x -(WO ₃) _y -(BiO _{1,5}) _{1-x-y}	δ-Bi ₂ O ₃	5,47-5,66
Durmus vd. 2013	(Bi ₂ O ₃) _{1-x-y} (Ho ₂ O ₃) _x (Tm ₂ O ₃) _y x=% 15, 20 mol ve y=% 5-20 mol	δ-Bi ₂ O ₃	5,44-5,49

5.2.3 Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları

750°C’ de 48 saatlik ısı işleme tabi tutularak elde edilen örneklerin elektriksel ve elektronik özelliklerini tespit etmek amacıyla DNPY ile elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Bütün örneklerin iletkenlik ölçümleri 150-910°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3 (a), (b) ve (c)’ de (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ho₂O₃)_x(Dy₂O₃)_y üçlü sisteminin sırasıyla (A1-A4), (A5-A8) ve (A9-A12) grup örneklerinin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla değişim grafikleri verilmiştir. Örneklerin iletkenlik eğrilerinin tipik olarak katı seramik malzemelerin iletkenlik özelliklerine sahip oldukları ve Arrhenius denkleminde (Denk. 3.8) uydukları görülmektedir.



Şekil 5.3. 750°C’ de 48 saat ısıl işleme tabi tutulmuş $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ örneklerinin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri ($y=0,01, 0,03, 0,05, 0,07$) (a) $x=0,11$, (b) $x=0,13$ ve (c) $x=0,15$

Şekil 5.3 (a), $x=0,11$ ve $y=0,01, 0,03, 0,05, 0,07$ katkı oranlarına sahip olan sırasıyla A1, A2, A3 ve A4 örneklerinin $\text{log } \sigma$ ’ nin $1000/T$ ’ ya karşı grafiklerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, bütün grafikler katı seramik malzemeler için beklenen benzer özelliklere sahiptirler. Hemen hemen bütün örneklerin 300°C civarında iletken olmaya başladıkları ve bu sıcaklığın üzerinde iletkenlik değerlerinin aniden arttığı görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü bilindiği gibi seramik malzemelerde iletkenlik tuzaklarda bulunan O^{2-} iyonlarının bu tuzaklardan kurtulmaları sonucunda oluşabilmektedir. Onun için, seramik malzemelerde iletkenliği sağlayacak olan O^{2-} iyonlarının tuzaklardan kaçabilmeleri için gerekli enerjiyi yüksek sıcaklıklarda alabildiği için iletkenlik yüksek sıcaklıklarda başlamaktadır (Callister vd., 2011). Şekil

5.3 (b) ve (c)' de $x=0,13$ ve $y=0,01, 0,03, 0,05, 0,07$ ve $x=0,15$ ve $y=0,01, 0,03, 0,05, 0,07$ katkı oranlarına sahip olan sırasıyla A5-A8 ve A9-A12 grup örneklerinin $\log \sigma'$ nin $1000/T'$ ye karşı grafikleri verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi grafikler Şekil 5.3(a)' daki örneklerin iletkenlik grafikleri ile benzer özellikler göstermektedirler.

Bu örneklerin Arrhenius eğrilerinden yararlanarak her bir örneğin çalışma sıcaklık aralıklarına (T_2-T_1) tekabül eden σ_1 ve σ_2 iletkenlik katsayıları, maksimum sıcaklığa, T_{max} , tekabül eden σ_{max} ve her bir örneğin çalışma sıcaklık aralarına (T_2-T_1) ait aktivasyon enerjileri bulunmuştur. T_2 , T_1 , T_{max} , σ_1 , σ_2 ve σ_{max} değerleri doğrudan doğruya Şekil 5.3' teki örneklere ait Arrhenius eğrileri üzerinde belirlenmiştir. Örneklerin aktivasyon enerjileri, E_a , ise Bölüm 3.8.1' de detaylı bir şekilde anlatıldığı her bir örneğe ait eğrini seçilen T_2-T_1 aralığında sabit eğim bölgesi seçilerek Denklem 3.18 kullanılarak hesaplandı. 750°C ' de 48 saat boyunca ısıtılmış tutulmuş her bir örnek için belirlenen T_2 , T_1 , T_{max} , σ_1 , σ_2 ve σ_{max} ve hesaplanan E_a değerleri Çizelge 5.4' te verilmiştir.

Çizelgede görüldüğü gibi, örneklerin iletkenlik değerleri beklendiği gibi 10^{-2} ve 10^{-1} mertebesindedir. A2 $((\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,86}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,03})$ örneği 910°C ' de en yüksek iletkenlik değerine ($4,60 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$) sahiptir. Durmuş vd. (2013), yaptıkları benzer bir çalışmada $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{Tm}_2\text{O}_3)_{0,05}$ üçlü sistem örneği için en yüksek iletkenlik değerini 1000°C ' de $5,31 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Her iki iletkenlik değeri de beklenildiği gibi 10^{-1} mertebesindedir. İletkenlik değerleri arasındaki farkın ve değişik sıcaklıklarda elde edilmelerinin sebebi, Bi_2O_3 ve Ho_2O_3 katkı oranlarının farklı olması ve Dy_2O_3 katkı maddesinden farklı olarak Tm_2O_3 katkı maddesinin kullanılması olabilir.

Çizelge 5.4. 750°C’ de 48 saat boyunca ısıtılma tabii tutulmuş (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ho₂O₃)_x(Dy₂O₃)_y üçlü sisteminin katkı oranları, elektriksel iletkenlik değeri ve aktivasyon enerji değeri

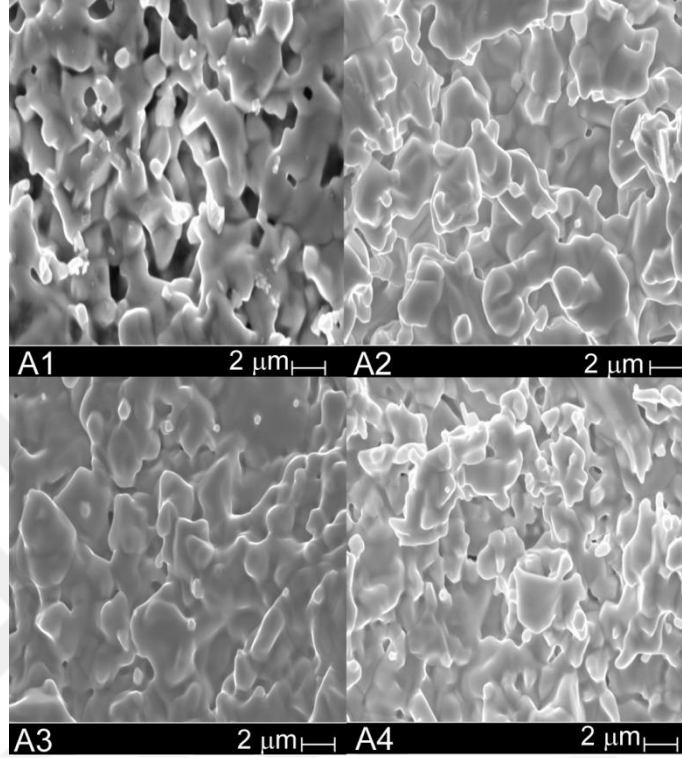
Örnekler	Ho ₂ O ₃ (x) % mol	Dy ₂ O ₃ (y) % mol	σ _{max} (S.cm ⁻¹)	T _{max} (°C)	σ ₁ (S.cm ⁻¹)	σ ₂ (S.cm ⁻¹)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	E _a (eV)
A1	11	1	1,51x10 ⁻¹	784	1,18x10 ⁻²	1,51x10 ⁻¹	580	784	0,97
A2	11	3	4,60x10 ⁻¹	910	2,74x10 ⁻³	1,80x10 ⁻²	567	765	0,71
A3	11	5	4,42x10 ⁻¹	882	4,05x10 ⁻²	1,14x10 ⁻¹	672	766	0,93
A4	11	7	2,30x10 ⁻¹	880	2,29x10 ⁻³	9,12x10 ⁻²	516	785	0,98
A5	13	1	2,37x10 ⁻¹	791	1,65x10 ⁻³	5,86x10 ⁻²	492	785	0,85
A6	13	3	1,27x10 ⁻¹	868	4,46x10 ⁻³	2,88x10 ⁻²	562	715	0,86
A7	13	5	1,50x10 ⁻¹	843	5,21x10 ⁻³	2,45x10 ⁻²	652	776	0,74
A8	13	7	1,83x10 ⁻¹	855	3,98x10 ⁻³	1,97x10 ⁻²	608	784	0,73
A9	15	1	8,44x10 ⁻²	871	8,6x10 ⁻³	2,82x10 ⁻²	667	797	0,79
A10	15	3	2,91x10 ⁻¹	869	1,85x10 ⁻³	1,76x10 ⁻²	585	765	0,96
A11	15	5	1,83x10 ⁻¹	784	1,13x10 ⁻²	7,07x10 ⁻²	620	770	0,98
A12	15	7	1,37x10 ⁻¹	829	3,86x10 ⁻³	1,11x10 ⁻¹	541	783	1,02

Diğer taraftan, aktivasyon enerji değeri ile iletkenlik değeri arasında da iyi bir uyum vardır ve örneklerin sahip olduğu en yüksek iletkenlik değeri arttıkça aktivasyon enerji değeri de azalmaktadır. Çünkü herhangi bir seramik malzeme küçük aktivasyon enerjisine sahip olduğu zaman O²⁻ iyon boşlukları sıcaklığın artmasıyla artacaktır. Bu yüzden O²⁻ iyonlarının akışının artması iletkenliğin artması ile sonuçlanacaktır. Çizelgede görülen elde edilmiş bütün iletkenlik ve aktivasyon enerji değeri literatürdeki benzer çalışmalardan elde edilmiş olan sonuçlar ile iyi bir uyum içindedir (Borowska vd., 2011; Arı vd., 2012; Durmuş vd., 2013; Sammes vd., 1998).

5.2.4 SEM ölçüm sonuçları

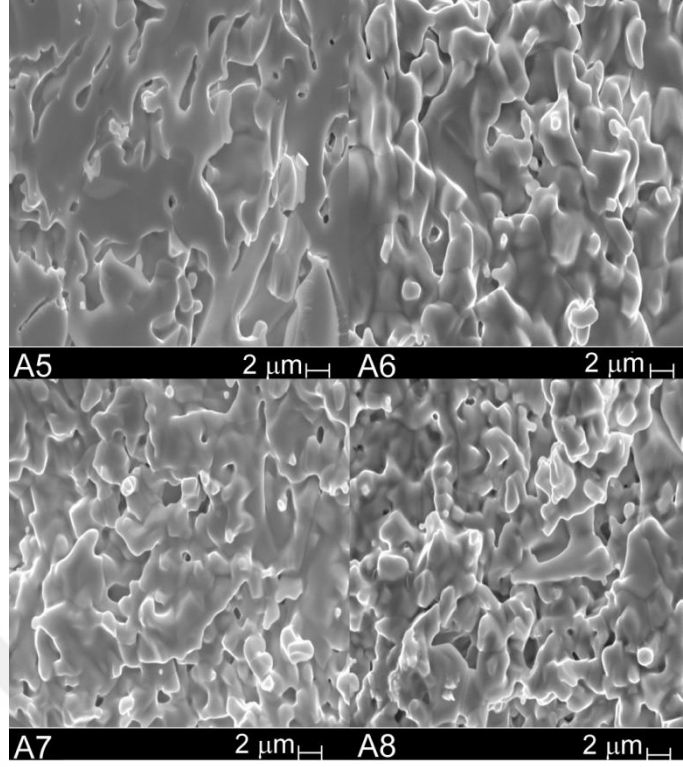
750°C’ de 48 saatlik ısıtılma tabii tutularak elde edilen örneklerin morfolojik özelliklerini tespit etmek amacıyla, SEM ölçüm sistemi kullanılmıştır. Şekil 5.4 (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ho₂O₃)_x(Dy₂O₃)_y üçlü sistemine ait A1, A2, A3 ve A4 örneklerinin 2 µm’ de elde edilmiş olan SEM görüntülerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, A1 örneği diğer örneklerle karşılaştırıldığında oldukça gözenekli bir yapıdadır ve grain

dediğimiz tabakalar homojen bir yapıya sahip değildir. A2 ve A3 örneklerindeki grain boyutu Dy_2O_3 miktarının artmasıyla ve Bi_2O_3 miktarının azalmasıyla büyümeye başlar. Grainlerin şekilleri de A1 örneği ile karşılaştırıldığında daha küçük olmaya başlar.



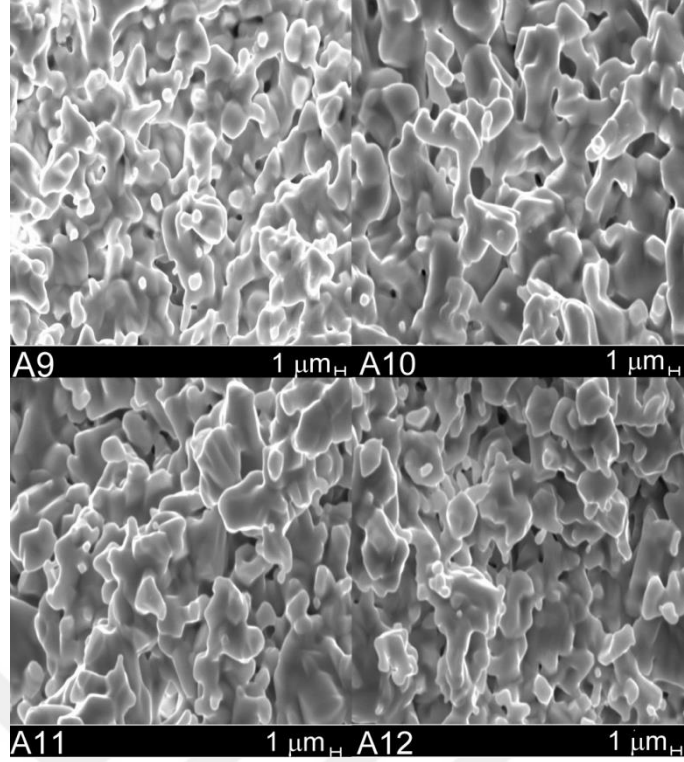
Şekil 5.4. 750°C’ de 48 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuş A1(x=0,11, y=0,01), A2(x=0,11, y=0,03), A3(x=0,11, y=0,05), ve A4(x=0,11, y=0,07) örneklerinin SEM görüntüleri

A4 diğer örneklerle karşılaştırıldığı zaman A4 örneğindeki grain boyutu A1 örneğinden daha büyük ve A2 ile A3 örneklerinden daha küçüktür. A2, A3 ve A4 örneklerinde herhangi bir gözeneklilik gözlenmez. Eğer diğer örnekler A1 örneğinin elektriksel iletkenliği ile karşılaştırılırsa A1 örneğinin elektriksel iletkenliği A2, A3 ve A4 örneklerinden daha küçüktür. Bu sonuç bu örneklerin yüzeylerinin pürüzsüzlüğüne ve Dy_2O_3 miktarındaki değişime atfedilebilir. Şekil 5.5 $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Ho_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y$ üçlü sistemine ait A5, A6, A7 ve A8 örneklerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi A5 örneği büyük boyutlu grainlere, gözeneksiz bir yapıya, oldukça düzgün bir yüzeye ve diğer örneklerle karşılaştırıldığında en yüksek iletkenliğe sahiptir. Diğer taraftan A6, A7 ve A8 örneklerinin grain boyutları alternatif olarak azalırken iletkenlikleri artmaktadır. Bu durum Dy_2O_3 miktarının artması ile açıklanabilir.



Şekil 5.5. 750°C’ de 48 saat boyunca ısı işleme tabi tutulmuş A5(x=0,13, y=0,01), A6(x=0,13, y=0,03), A7(x=0,13, y=0,05), ve A8(x=0,13, y=0,07) örneklerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.6 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemine ait A9, A10, A11 ve A12 örneklerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, sırasıyla A12, A10 ve A11 örneklerinin her birinin grain boyutları birbirinden daha büyüktür. Bu örnekler, grainlerin oldukça homojen bir dağılımına ve daha az bir gözenekliliğe sahiptir. Bununla beraber, A9 örneği diğer örneklerle karşılaştırıldığında en küçük grain boyutlarına ve çok daha fazla gözenekliliğe sahiptir. Örneklerin iletkenlikleri karşılaştırıldığında, örneklerin iletkenliklerinin grain boyutlarının artmasıyla arttığı ve bu artışın örneklerin grain boyutlarının ve gözenekliliklerinin dağılımına bağlı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.6. 750°C’ de 48 saat boyunca ısıtılma tabii tutulmuş A9(x=0,15, y=0,01), A10(x=0,15, y=0,03), A11(x=0,15, y=0,05), ve A12(x=0,15, y=0,07) örneklerinin SEM görüntüleri

5.2.5 EDX ölçüm sonuçları

750°C’ de 48 saat boyunca ısıtılma tabii tutulmuş olan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ sistemine ait bütün örneklerinin kimyasal yapıları EDX yöntemi ile karakterize edilmiştir. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminin sembolik ve EDX mikro analizlerinden elde edilmiş olan kimyasal bileşiklerin karşılaştırılması Çizelge 5.5’ de verilmiştir. Bu bileşiklerin sahip olduğu molar oranlar karşılaştırıldığında oldukça küçük bir farklılık olduğu görülmektedir. Bu nedenle, bu fark çok küçük olduğu için, numunelerin bileşimlerinin benzer olduğu kabul edilmektedir ve aynı zamanda, bu farklılık deneysel hatalar ile ilişkilendirilir.

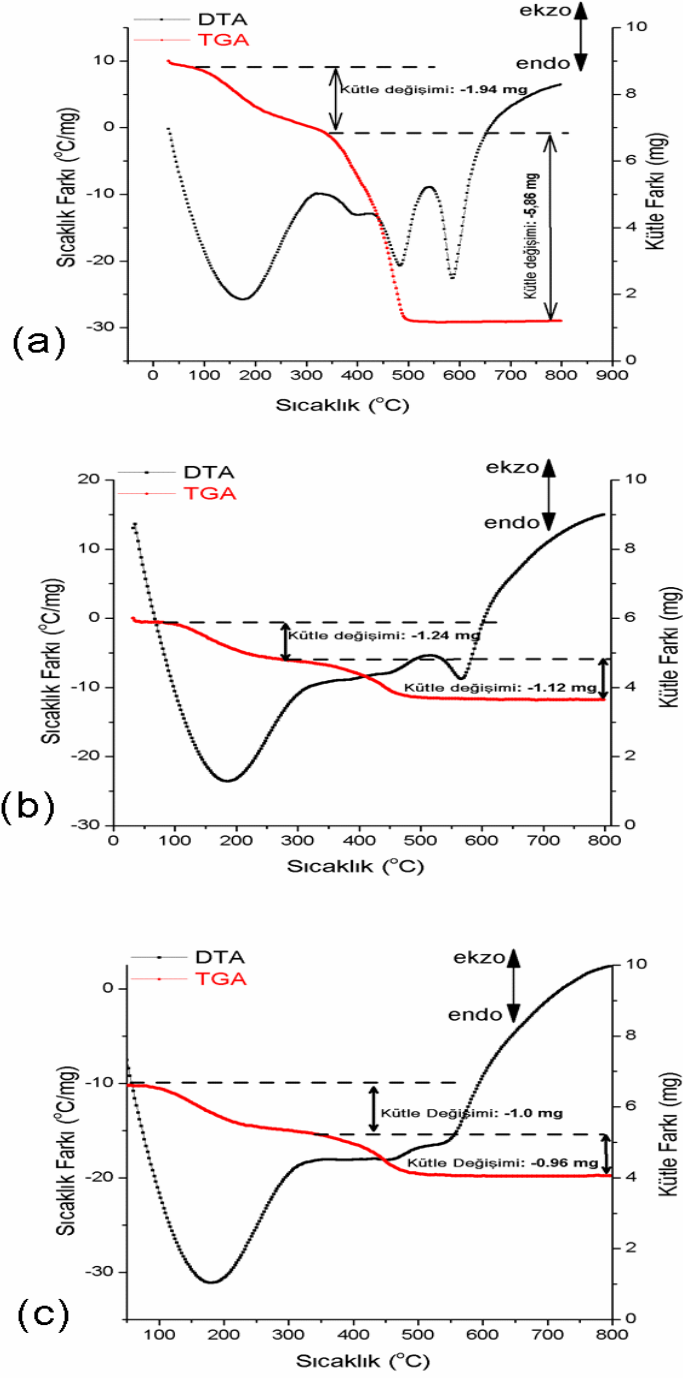
Çizelge 5.5. 750°C’ de 48 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuş $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemine ait kiyasal bileşiklerin ve EDX mikro analizlerinden elde edilen kimyasal bileşiklerin karşılaştırılması

Örnekler	Sembolik kimyasal bileşik	EDX ölçümüne ait kimyasal bileşik
A1	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,88}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,01}$	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,86}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,03}$
A2	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,86}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,03}$	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,87}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,02}$
A3	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,84}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,05}$	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,85}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,04}$
A4	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,82}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,07}$	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,82}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,14}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,04}$
A5	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,86}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,13}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,01}$	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,88}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,02}$
A6	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,84}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,13}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,03}$	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,88}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,01}$
A7	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,82}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,13}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,05}$	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,83}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,14}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,03}$
A8	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,13}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,07}$	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,81}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,12}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,07}$
A9	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,84}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,15}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,01}$	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,83}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,16}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,01}$
A10	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,82}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,15}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,03}$	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,82}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,16}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,02}$
A11	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,15}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,05}$	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,82}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,15}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,03}$
A12	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,78}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,15}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,07}$	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0,14}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,06}$

5.2.6 TG/DTA ölçümleri

750°C’ de 48 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuş olan toz haldeki $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemine ait örneklerinin sıcaklık artışıyla kütlelerindeki değişimleri ve bileşenler arasında gerçekleşen reaksiyon türlerini görmek için TGA ve DTA analizleri yapılmıştır.

Şekil 5.7 a, b ve c’ de $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemine ait sırasıyla A1, A5 ve A9 örneklerinin TGA ve DTA grafiklerinin karşılaştırılması verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, bütün örneklerde yaklaşık 470°C’ de kütle kaybı olmaktadır. Fakat bu sıcaklıktan sonra ekzotermik ve endotermik reaksiyonlara bağlı olarak örneklerde herhangi bir kütle kaybı olmamaktadır.

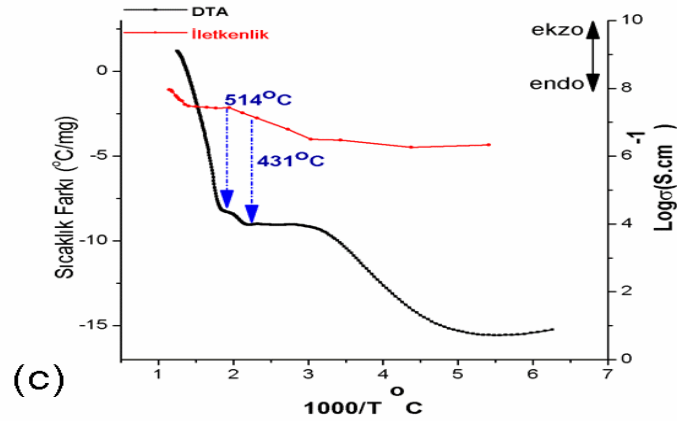
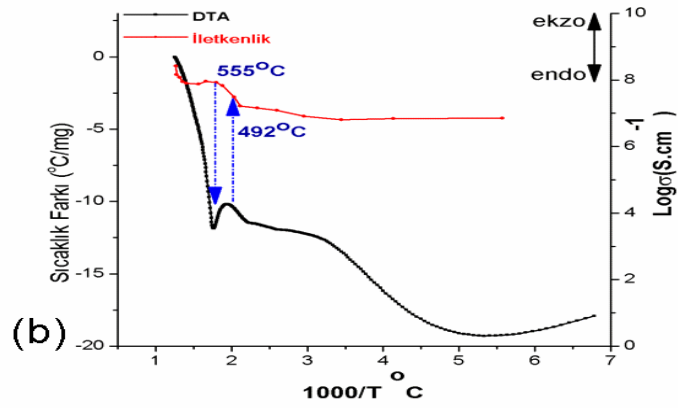
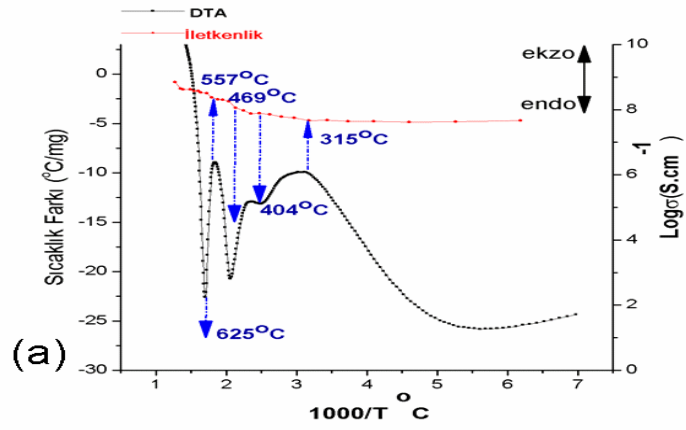


Şekil 5.7. 750°C ' de 48 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuş $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ örneklerinin TGA ve DTA grafikleri (a) $x=0,11$, $y=0,01$, (b) $x=0,13$, $y=0,01$ ve (c) $x=0,15$, $y=0,01$

5.2.7 Karşılaştırmalı iletkenlik/DTA ölçüm sonuçları

750°C’ de 48 saat boyunca ısıtılma tabii tutulmuş olan A1, A5 ve A9 örneklerinin DTA ve elektriksel iletkenlik grafiklerinin karşılaştırılması sırasıyla Şekil 5.8a, b ve c’ de verilmiştir. Şekil 5.8.a’ da görüldüğü gibi, DTA grafiğinde 315°C’ de ortaya çıkan birinci pik ekzotermik bir reaksiyon göstermektedir. Bu sıcaklıkta iletkenlik grafiğine göre monoklinik α -fazından tetragonal β -fazına bir dönüşüm vardır. 404°C civarında, bu bileşimin ısıtılma değişimi örneğin tetragonal β -fazı olduğunu işaret eden zayıf bir endotermik reaksiyon gösterir. Bununla beraber 469°C’ de güçlü bir endotermik reaksiyon ortaya çıkar. Bu sıcaklıkta, faz dönüşümünden ziyade örneğin yapısında düzenli/düzensiz bir geçiş vardır ve bu sonuç iletkenlik grafiği ile karşılaştırıldığında doğrulanmaktadır.

557°C’ de güçlü bir ekzotermik reaksiyon gözlenmektedir. Örneğin iletkenlik grafiği incelendiğinde bu sıcaklıkta örnek karışık $\beta+\delta$ - fazına sahip olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık örneğin tetragonal β -fazından karışık $\beta+\delta$ - fazına dönüşümü için kritik bir nokta olarak kabul edilebilir. 625°C’ de oldukça güçlü bir endotermik reaksiyon gözlenmiştir. Bu sıcaklığın üzerinde iletkenlikte hızlı bir artış olduğu için örneğin sahip olduğu karışık $\beta+\delta$ -fazı tamamen δ -fazına dönüşmektedir. Şekil 5.11.b ve c’ de DTA ve elektriksel iletkenlik grafiklerinin karşılaştırılması incelendiğinde A1 örneğinden farklı olarak A5 ve A9 örneklerinde meydana gelen bütün olayların neredeyse benzer olduğu gözlenmiştir. Bu iki örnekteki faz dönüşümleri A1 örneğinde olduğu gibi aynı sıcaklıklarda gözlenmektedir.



Şekil 5.8. 750°C' de 48 saat boyunca ısı işleme tabi tutulmuş örneklerin iletkenlik ve DTA grafikleri (a) $x=0,11$, $y=0,01$, (b) $x=0,13$, $y=0,01$ ve (c) $x=0,15$, $y=0,01$

5.3 600°C' de ve 800°C' de 100 Saatlik Isıl İşlemine Tabi Tutulan örneklerin Ölçüm Sonuçları

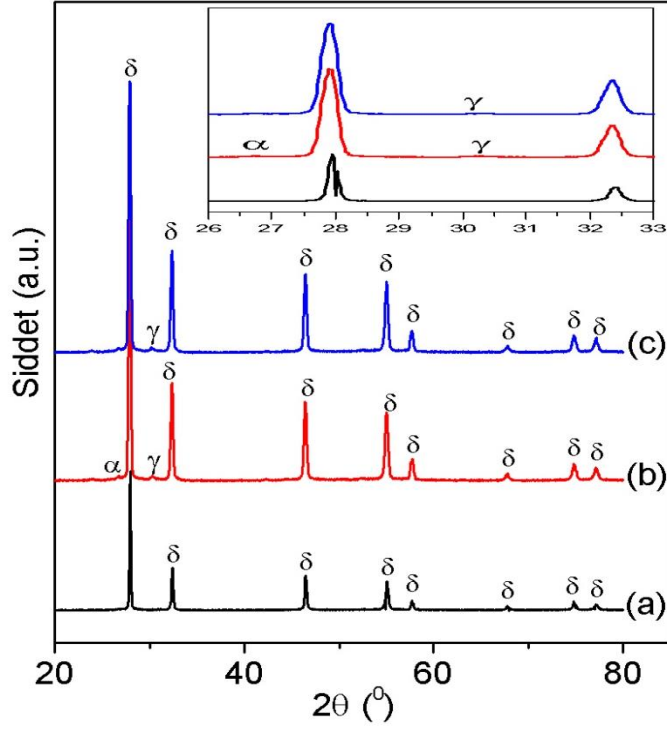
Bu kısımda, üretilen A1-A12 örneklerinin 600°C ve 800°C' de 100 saat boyunca uzun süreli ısı işleme tabi tutulduktan sonra, kararlı yapılarında, kristal yapılarında, yüzey

yapılarında ve elektriksel ve elektronik özelliklerinde bir değişiklik olup olmadığını tespit etmek için yapılan XRD, DNPY, SEM, EDX, DTA ve TGA ölçümleri ve elde edilen sonuçlar verilecektir.

5.3.1 XRD ölçüm sonuçları

750°C’de 48 saat ısıtılma tabii tutulduktan sonra aynı örneklerin faz kararlılıklarında bir değişiklik olup olmadığını görmek amacıyla 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik ısıtılma tabii tutulmuş ve bu işlemden sonra her örneğin sırasıyla XRD ölçümleri yapılmıştır.

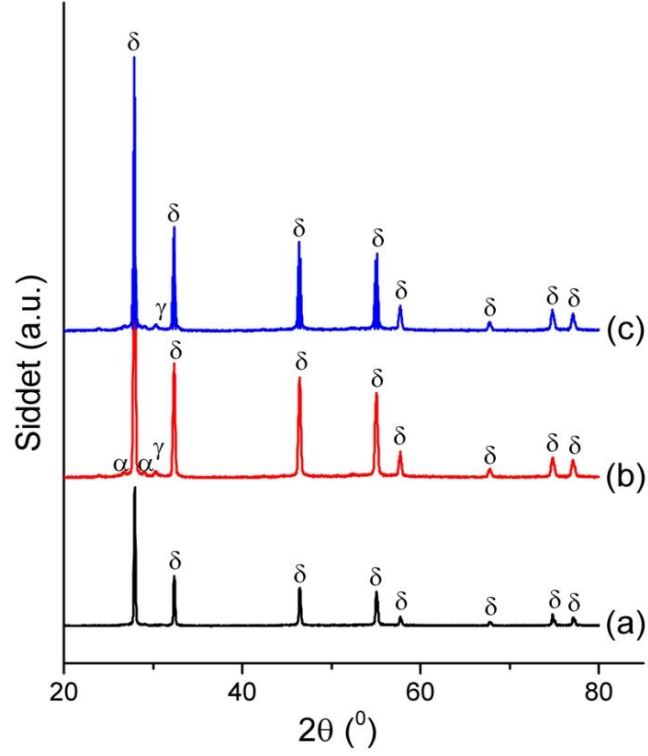
Şekil 5.9(a), (b), (c)’ de sırasıyla A1 örneğinin 750°C’ de 48 saat ve 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik ısıtılma tabii tutulduktan sonra yapılan XRD ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, 750°C’ de 48 saat boyunca ısıtılma tabii tutulduktan sonra ısıtılma işlemi görmemiş olan A1 örneği tamamen kararlı olan yüzey merkezli kübik δ -Bi₂O₃ fazına sahiptir. A1 örneğinin Şekil 5.9(b)’ de görülen 600°C’ de 100 saatlik ısıtılma tabii tutulduktan sonra elde edilen XRD deseninde $2\theta=26,72^\circ$ de α -Bi₂O₃, $2\theta=30,32^\circ$ de γ -Bi₂O₃ ve Şekil 5.9 c’ de görüldüğü gibi, A1’ in 800°C’de 100 saatlik ısıtılma tabii tutulduktan sonra elde edilen XRD deseninde $2\theta=30,28^\circ$ de γ -Bi₂O₃ fazına tekabül eden pikler ortaya çıkmaktadır. α -Bi₂O₃ ve γ -Bi₂O₃ fazına ait olan piklerin ortaya çıkması toplam katkı konsantrasyonunda bir artış olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır (Lin ve Wei, 2011). Bu durumda δ -Bi₂O₃ fazı korunmuştur fakat örneğin kristalliliğinin azaldığı ortaya çıkmıştır. Benzer bir çalışmada Jung vd. (2014), kararlı fcc kübik yapıya sahip olan



Şekil 5.9. Al örneğinin (a) 750°C’ de 48 saat, (b) 600°C’ de 100 saat ve (c) 800°C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları

terbiyum ve tungsten katkılanmış bizmut oksit elektrolitini 500°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutmuşlar ve sonra örneklerin yapısal özelliklerini incelemiştir. XRD desenlerinde fcc δ -Bi₂O₃ fazının oldukça iyi bir şekilde korunduğunu ve örneklerin kristalliğinin azaldığını gözlemlemiştir. Uzun süreli ısıtılma sıcaklığının ve süresinin etkisiyle Al örneğindeki çözünen katkı madde miktarı da artmıştır. Şekil 5.9’ da 26-33° aralığında alınan XRD desenlerinin büyütülmüş hali incelendiğinde toplam katkı konsantrasyonunun artışıyla örneğin yalnızca kararlı fcc δ -Bi₂O₃ fazına sahip olması için bir eğilim olduğu görülmektedir. Bu durum Bi₂O₃’ in kübik yapısını kararlı hale getirmek için gerekli minimum katkı konsantrasyonunun var olduğunu açıklamaktadır. Şekilde görüldüğü gibi, uzun süreli ısıtılma sıcaklığının artmasıyla α -Bi₂O₃ ve γ -Bi₂O₃ fazına sahip olan bu pikler azalmaktadır. Sonuç olarak, örneklerin katkı oranlarını değiştirmeden ısıtılma sıcaklığında yapılan değişiklikler kararlı bir faz elde etmek için önemli fayda sağlamıştır.

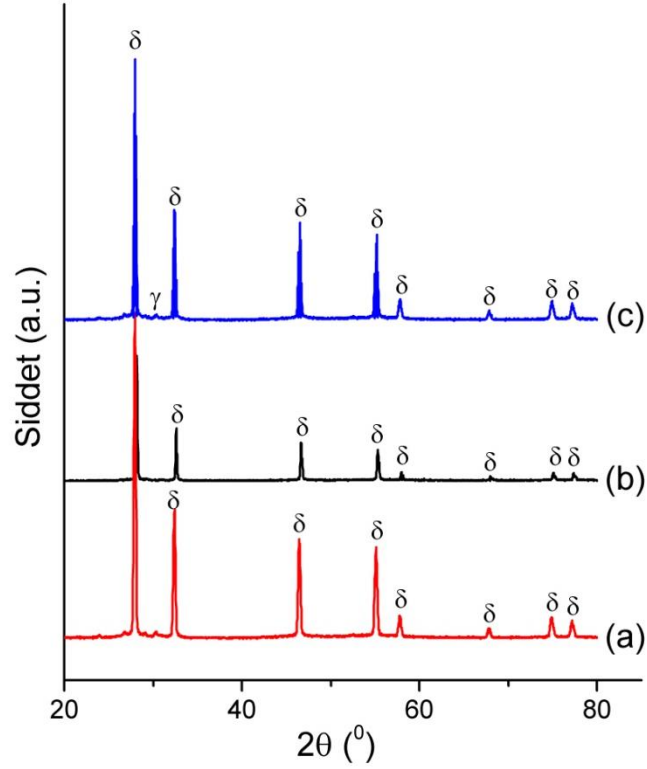
Şekil 5.10(a), (b), (c)’ de sırasıyla A2 örneğinin 750°C’ de 48 saat ve 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik ısıtılma tabi tutulduktan sonra yapılan XRD ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması görülmektedir



Şekil 5.10. A2 örneğinin (a) 750°C’ de 48 saat, (b) 600°C’ de 100 saat ve (c) 800°C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları

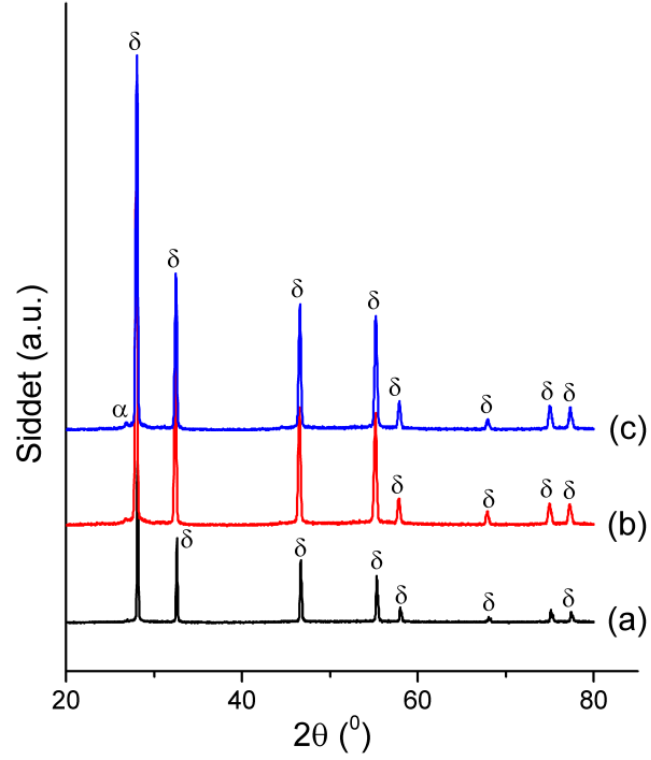
Şekilde görüldüğü gibi, 750°C’ de 48 saat boyunca ısıtılma tabi tutulmuş olan A2 örneği tamamen kararlı olan yüzey merkezli kübik δ -Bi₂O₃ fazına sahiptir. Şekil 5.10b’ de görülen 600°C’ de 100 saatlik ısıtılma tabi tutulduktan sonra elde edilen XRD deseni incelendiğinde $2\theta=26,63^\circ$ ve $2\theta=28,86^\circ$ de α -Bi₂O₃, $2\theta=30,14^\circ$ de γ -Bi₂O₃ fazına sahip olan pikler görülmektedir. Şekil 5.10c’ de ise XRD deseninin $2\theta=30,14^\circ$ de γ -Bi₂O₃ fazına sahip olan bir pik görülmektedir.

Bu durum α -Bi₂O₃ ve γ -Bi₂O₃ fazına sahip olan piklerin toplam katkı konsantrasyonunu artırdığını göstermektedir. Uzun süreli ısıtılma sıcaklığının artmasıyla α -Bi₂O₃ fazına sahip piklerin azaldığı görülmüştür. Sonuç olarak, aynı katkı oranına sahip olan örneklerin uzun süreli ısıtılma sıcaklığında yapılan değişiklikler kararlılığın korunmasında önemli katkı sağlamıştır.



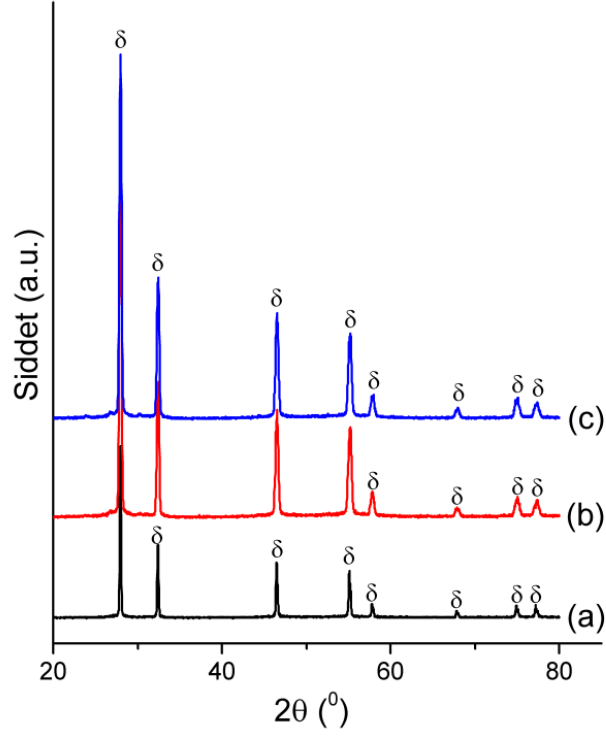
Şekil 5.11. A3 örneğinin (a) 750°C’ de 48 saat, (b) 600°C’ de 100 saat ve (c) 800°C’ de 100 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen XRD spektrumları

Şekil 5.11(a), (b), (c)’ de sırasıyla 750°C’ de 48 saat, 600°C ve 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabii tutularak elde edilen A3 örneğinin XRD ölçüm sonuçlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. Şekilde görüldüğü 750°C’ de 48 saat ısıtılma ve 600°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutulmuş olan A3 örnekleri tamamen kararlı olan yüzey merkezli kübik δ -Bi₂O₃ fazına sahiptir. Diğer taraftan Şekil 5.11(c)’ de A3 örneğinin XRD deseni incelendiğinde 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutulduktan sonra $2\theta=30,22^\circ$ de γ -Bi₂O₃ fazına sahip olan bir pik görülmektedir. γ -Bi₂O₃ fazına sahip olan pikin ortaya çıkması toplam katkı konsantrasyonunda bir artış olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır.



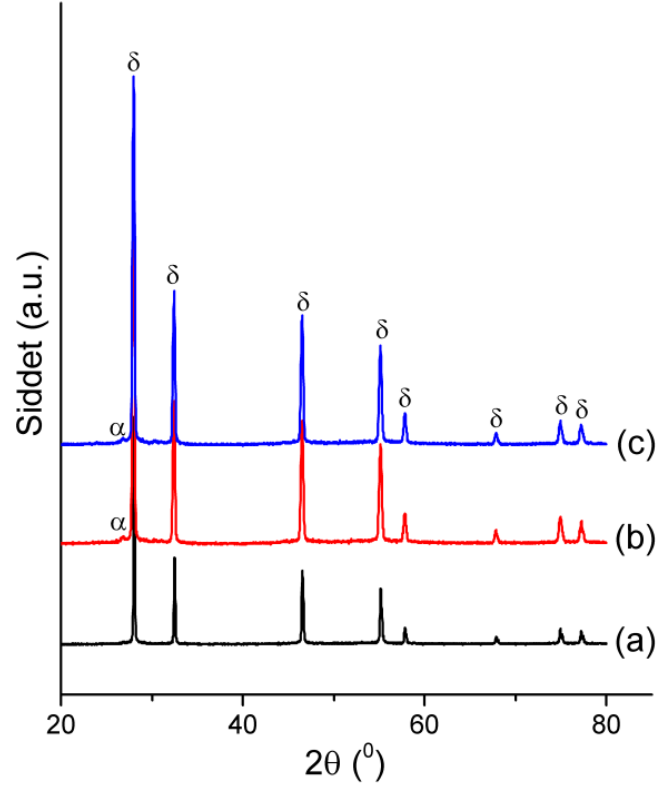
Şekil 5.12. A4 örneğinin (a) 750°C’ de 48 saat, (b) 600°C’ de 100 saat ve (c) 800°C’ de 100 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen XRD spektrumları

Şekil 5.12(a), (b), (c)’ de sırasıyla 750°C’ de 48 saat, 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutularak elde edilen A4 örneğinin XRD ölçüm sonuçlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi 750°C’ de 48 saat ısıtılma tabii tutulmuş olan ve 600°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutulmuş olan A4 örnekleri tamamen kararlı olan yüzey merkezli kübik δ -Bi₂O₃ fazına sahiptir. Şekil 5.12(c)’ de A4 örneğinin 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutulduktan sonra $2\theta=26,63^\circ$ de kararlı yapıya sahip olmayan α -Bi₂O₃ fazına sahip olan bir pik görülmektedir. α -Bi₂O₃ fazına sahip olan bu pikin ortaya çıkması toplam katkı konsantrasyonunda bir artış olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Uzun süreli ısıtılma sıcaklığının artmasıyla α -Bi₂O₃ fazına sahip piklerin azaldığı görülmüştür. Sonuç olarak, aynı katkı oranına sahip olan örneklerin uzun süreli ısıtılma sıcaklığında yapılan değişiklikler kararlı bir faz elde etmek için bu örneklere önemli katkı sağlamıştır.



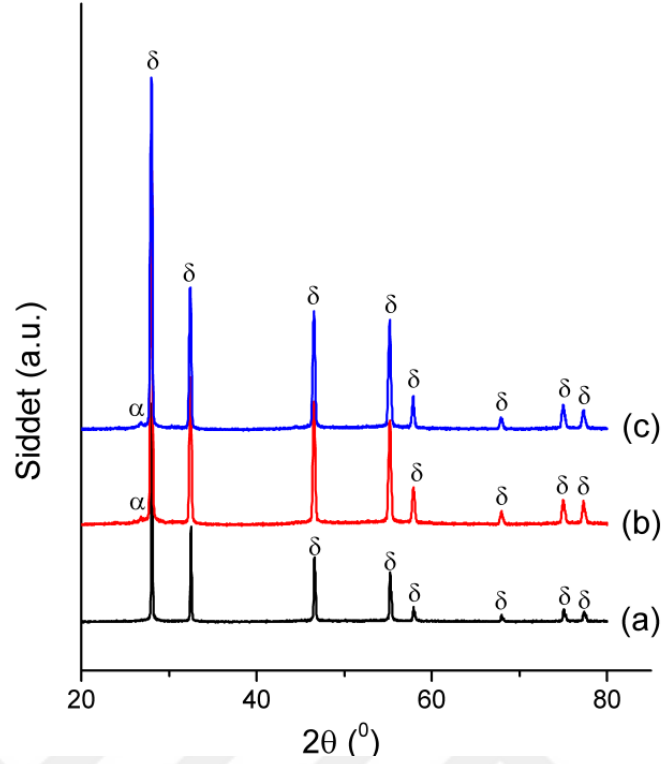
Şekil 5.13. A5 örneğinin (a) 750°C’ de 48 saat, (b) 600°C’ de 100 saat ve (c) 800°C’ de 100 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen XRD spektrumları

Şekil 5.13(a), (b), (c) sırasıyla 750°C’ de 48 saat, 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutularak elde edilen A5 örneğinin XRD ölçüm sonuçlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi 750°C’ de 48 saat, 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutulmuş olan A5 örneklerinin hepsi tamamen kararlı olan yüzey merkezli kübik δ -Bi₂O₃ fazına sahiptir. Sonuç olarak, aynı katkı oranına sahip olan örneklerin uzun süreli ısıtılma sıcaklığında yapılan değişiklikler kararlı bir faz elde etmek için bu örneklere önemli katkı sağlamıştır.



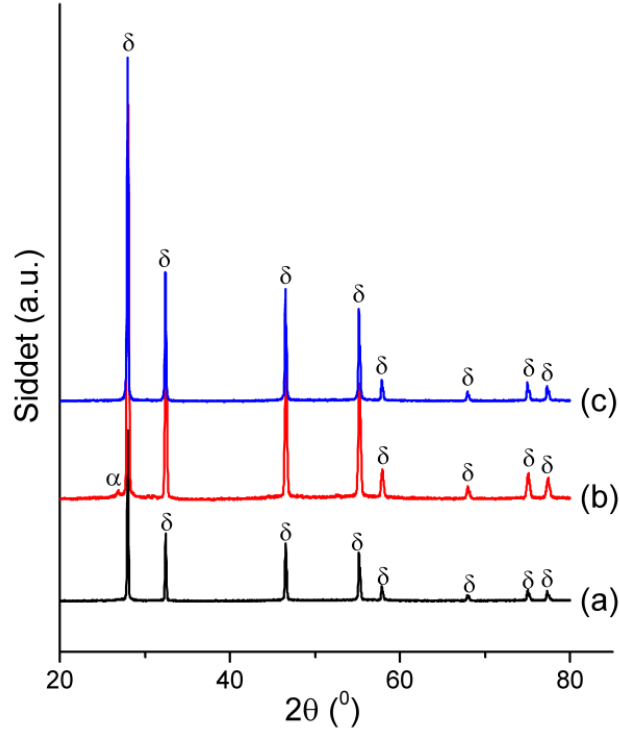
Şekil 5.14. A6 örneğinin (a) 750°C’ de 48 saat, (b) 600°C’ de 100 saat ve (c) 800°C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları

Şekil 5.14(a), (b), (c) sırasıyla 750°C’ de 48 saat, 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutularak elde edilen A6 örneğinin XRD ölçüm sonuçlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi 750°C’ de 48 saat boyunca ısıtılma tabi tutulmuş olan A6 örneği tamamen kararlı olan yüzey merkezli kübik δ - Bi_2O_3 fazına sahiptir. Şekil 5.14(b) ve (c) incelendiğinde, 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutulduktan sonra $2\theta=26,63^\circ$ de kararlı yapıya sahip olmayan α - Bi_2O_3 fazına sahip olan pikler görülmektedir. α - Bi_2O_3 fazına sahip olan piklerin ortaya çıkması toplam katkı konsantrasyonunda bir artış olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır.



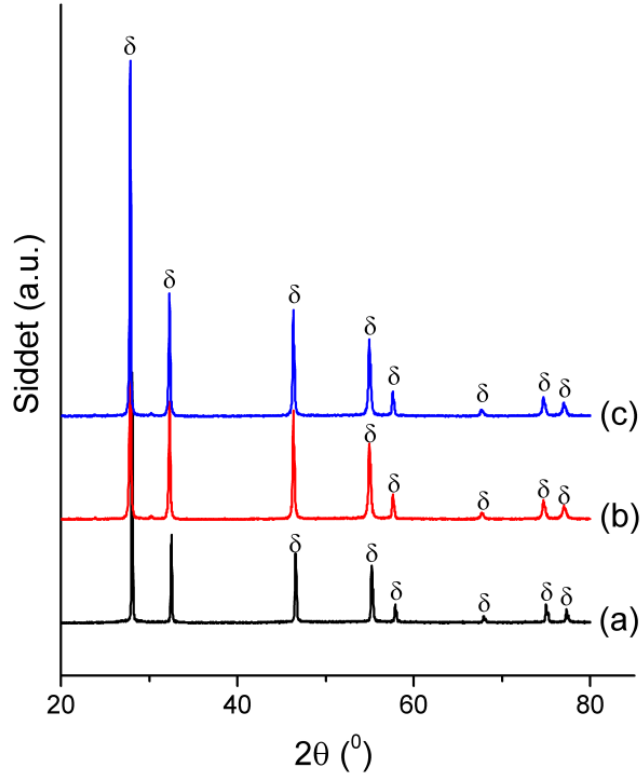
Şekil 5.15. A7 örneğinin (a) 750°C’ de 48 saat, (b) 600°C’ de 100 saat ve (c) 800°C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları

Şekil 5.15(a), (b), (c) sırasıyla 750°C’ de 48 saat, 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutularak elde edilen A7 örneğinin XRD ölçüm sonuçlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi 750°C ’de 48 saat boyunca ısıtılma tabi tutulmuş olan A7 örneği tamamen kararlı olan yüzey merkezli kübik δ -Bi₂O₃ fazına sahiptir. Şekilde 5.15(b) ve (c) incelendiğinde, 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutulduktan sonra $2\theta=26,63^\circ$ de kararlı yapıya sahip olmayan α -Bi₂O₃ fazına sahip olan pikler görülmektedir. α -Bi₂O₃ fazına sahip olan piklerin ortaya çıkması toplam katkı konsantrasyonunda bir artış olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır.



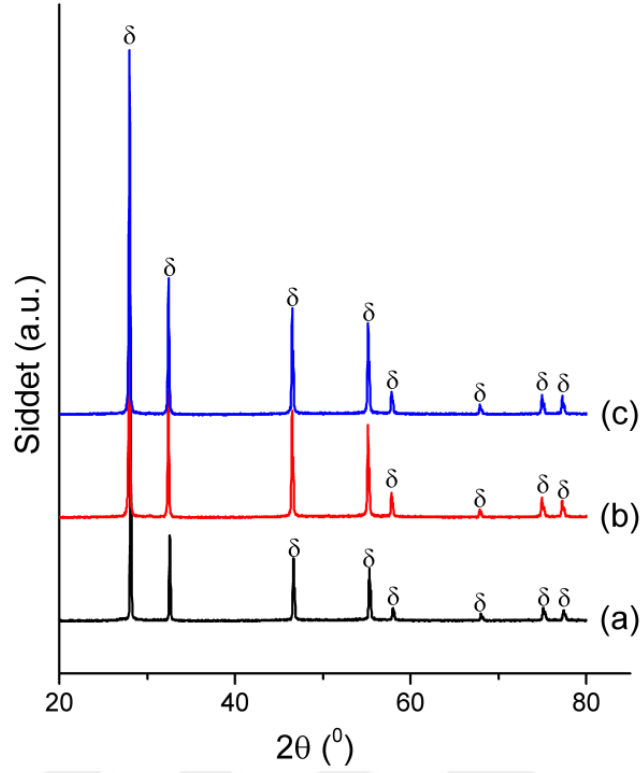
Şekil 5.16. A8 örneğinin (a) 750°C’ de 48 saat, (b) 600°C’ de 100 saat ve (c) 800°C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları

Şekil 5.16(a), (b), (c) sırasıyla 750°C’ de 48 saat, 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutularak elde edilen A8 örneğinin XRD ölçüm sonuçlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. Şekil 5.16(a) ve (c)’ de görüldüğü gibi uzun süreli ısıtılma görmemiş olan ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutulmuş olan A8 örnekleri tamamen kararlı olan yüzey merkezli kübik δ -Bi₂O₃ fazına sahiptir. Şekil 5.16(b)’ de 600°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutulduktan sonra elde edilmiş olan A8 örneğinin XRD deseni incelendiğinde, $2\theta=26,63^\circ$ de kararlı yapıya sahip olmayan α -Bi₂O₃ fazına sahip olan bir pik görülmektedir. α -Bi₂O₃ fazına sahip olan bu pikin ortaya çıkması toplam katkı konsantrasyonunda bir artış olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır.



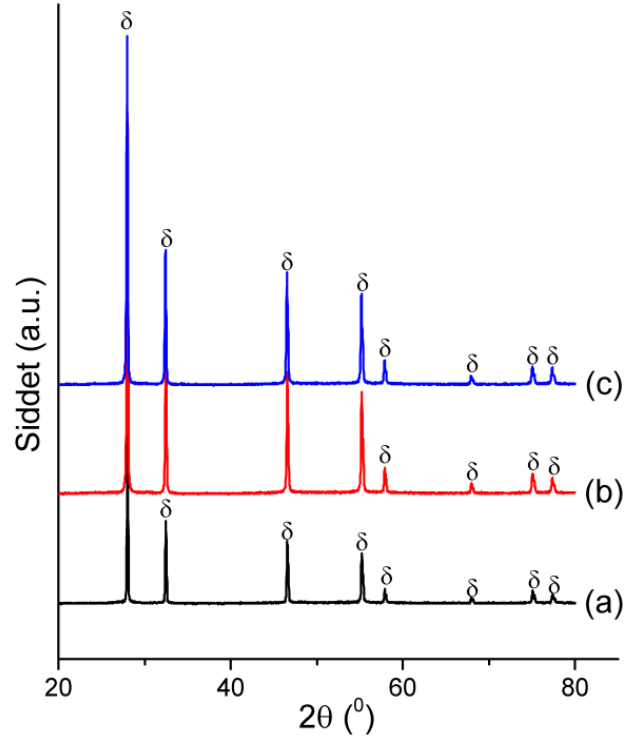
Şekil 5.17. A9 örneğinin (a) 750°C’ de 48 saat, (b) 600°C’ de 100 saat ve (c) 800°C’ de 100 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen XRD spektrumları

Şekil 5.17(a), (b), (c) sırasıyla 750°C’ de 48 saat, 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutularak elde edilen A9 örneğinin XRD ölçüm sonuçlarının karşılaştırmasını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi A9 örneklerinin tamamı kararlı olan yüzey merkezli kübik δ -Bi₂O₃ fazına sahiptir. Sonuç olarak, aynı katkı oranına sahip olan örneklerin uzun süreli ısıtılma sıcaklığında yapılan değişiklikler kararlı bir faz elde etmek için bu örneklere önemli katkı sağlamıştır.



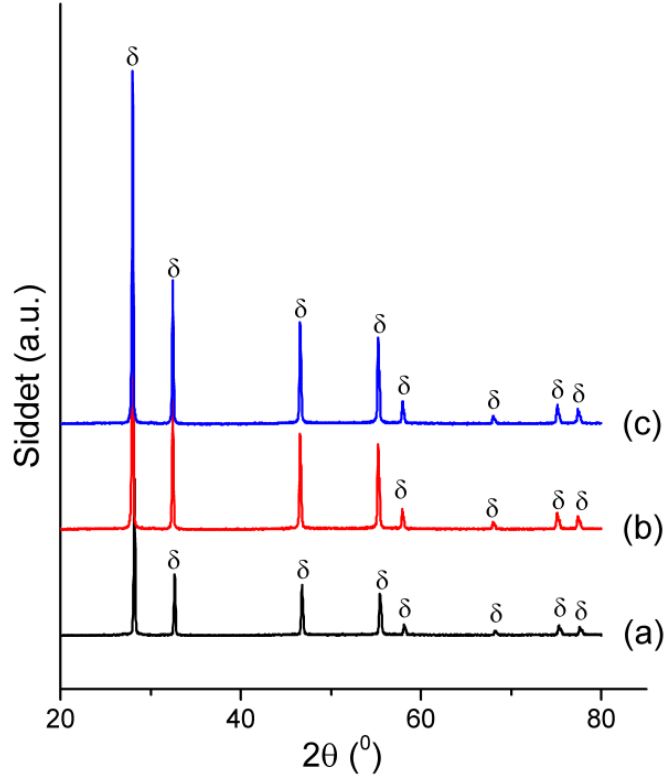
Şekil 5.18. A10 örneğinin (a) 750°C’ de 48 saat, (b) 600°C’ de 100 saat ve (c) 800°C’ de 100 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen XRD spektrumları

Şekil 5.18(a), (b), (c) sırasıyla 750°C’ de 48 saat, 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutularak elde edilen A10 örneğinin XRD ölçüm sonuçlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi A9 örneklerinin hepsi tamamen kararlı olan yüzey merkezli kübik δ -Bi₂O₃ fazına sahiptir. Sonuç olarak, aynı katkı oranına sahip olan örneklerin uzun süreli ısıtılma sıcaklığında yapılan değişiklikler kararlı bir faz elde etmek için bu örneklere önemli katkı sağlamıştır.



Şekil 5.19. A11 örneğinin (a) 750°C’ de 48 saat, (b) 600°C’ de 100 saat ve (c) 800°C’ de 100 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen XRD spektrumları

Şekil 5.19(a), (b), (c) sırsıyla 750°C’ de 48 saat ısıtılma tabii tutulduktan sonra 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabii tutularak elde edilen A11 örneğinin XRD ölçüm sonuçlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi A11 örnekleri tamamen kararlı olan yüzey merkezli kübik δ -Bi₂O₃ fazına sahiptir. Sonuç olarak, aynı katkı oranına sahip olan örneklerin uzun süreli ısıtılma sıcaklığında yapılan değişiklikler kararlı bir faz elde etmek için bu örneklere önemli katkı sağlamıştır.



Şekil 5.20. A12 örneğinin (a) 750°C’ de 48 saat, (b) 600°C’ de 100 saat ve (c) 800°C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen XRD spektrumları

Şekil 5.20(a), (b), (c) sırasıyla 750°C’ de 48 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutularak elde edilen A12 örneğinin XRD ölçüm sonuçlarının karşılaştırmasını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi A12 örnekleri tamamen kararlı olan yüzey merkezli kübik δ -Bi₂O₃ fazına sahiptir. Sonuç olarak, aynı katkı oranına sahip olan örneklerin uzun süreli ısıtılma sıcaklığında yapılan değişiklikler kararlı bir faz elde etmek için bu örnekler için önemli katkı sağlamıştır. Yukarıda yorumları da yapılan bütün örnekler için elde edilen XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda tespit edilen fazlar toplu olarak Çizelge 5.6’ da verilmiştir.

Çizelge 5.6. 750°C’ de 48 ve 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik ısıtılma tabii tutulan örneklerin faz yapıları

Örnekler	Fazlar		
	750°C’ de 48 saat ısıtılma görmüş örnekler	600°C’ de 100 saat uzun ısıtılma görmüş örnekler	800°C’ de 100 saat uzun ısıtılma görmüş örnekler
A1	δ	$\delta+\alpha+\gamma$	$\delta+\gamma$
A2	δ	$\delta+\alpha+\gamma$	$\delta+\gamma$
A3	δ	δ	$\delta+\gamma$
A4	δ	δ	$\delta+\alpha$
A5	δ	δ	δ
A6	δ	$\delta+\alpha$	$\delta+\alpha$
A7	δ	$\delta+\alpha$	$\delta+\alpha$
A8	δ	$\delta+\alpha$	δ
A9	δ	δ	δ
A10	δ	δ	δ
A11	δ	δ	δ
A12	δ	δ	δ

Çizelgede görüldüğü gibi, 750°C’ de 48 saat ısıtılma görmüş örneklerin hepsi kararlı δ -Bi₂O₃ kararlı fazına sahiptir. Uzun ısıtılma tabii tutulmuş olan %11 mol Ho₂O₃ katkıli örneklerden 600°C’ de 100 saat ısıtılma tabii tutulmuş olan A3 ve A4 örnekleri kararlı yapıya sahiptir. Isıtılma sıcaklığı arttıkça karışık faza sahip örneklerdeki α -Bi₂O₃ fazı kaybolmuştur. Uzun ısıtılma tabii tutulmuş olan %13 mol Ho₂O₃ katkıli örneklerden A5 örneği hem 600°C’ de hem de 800°C’ de 100 saat ısıtılma gördükten sonra kararlılığını korumuştur. 600°C’ de uzun ısıtılma görmüş olan A8 örneği karışık faza sahip iken uzun ısıtılma sıcaklığının artırılması ile tamamen kararlı yapıya sahip olmuştur. %15 mol Ho₂O₃ katkıli örneklerin kararlılığında, 600°C ve 800°C’ de 100 saat ısıtılma gördükten sonra herhangi bir bozulma olmamıştır. Bu örnekler tamamen kararlı fcc kübik δ -Bi₂O₃ fazına sahiptir.

5.3.2 Birim hücre parametreleri

Örneklerin birim hücre parametreleri XRD verileri kullanılarak Match yazılımı ile belirlenmiştir. 750°C' de 48 saat ve 600 ve 800°C ' de 100 saat ısıtılma tabii tutulan bütün örneklerin birim hücre parametre değerleri Çizelge 5.7' de verilmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi 750°C' de 48 saat ısıtılma tabii tutulmuş örneklerin birim hücre parametre değerleri 5,4862-5,5400 Å aralığında değişmektedir.

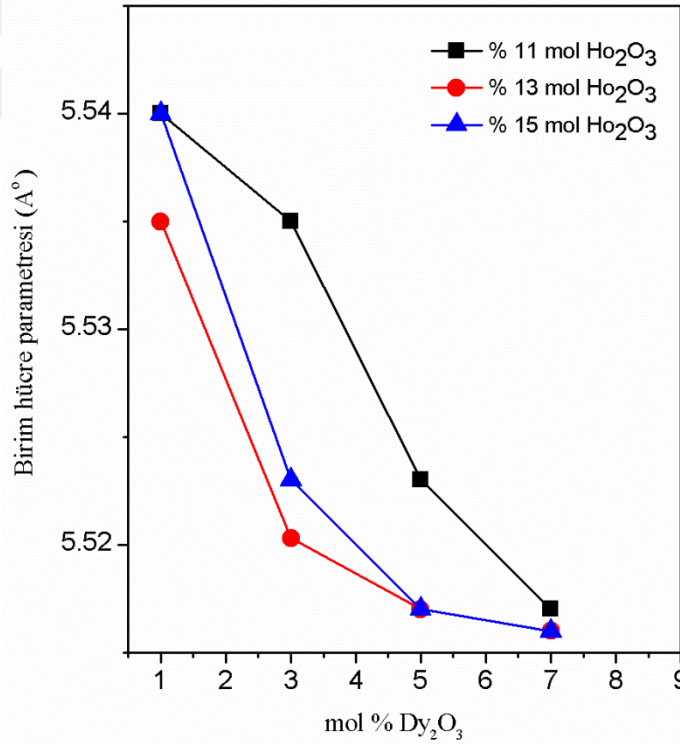
Çizelge 5.7. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminin sahip olduğu birim hücre parametreleri

Örnekler	Birim Hücre Parametresi a (Å)		
	750°C' de 48 saat ısıtılma tabii tutulmuş örnekler	600°C' de 100 saat ısıtılma tabii tutulmuş örnekler	800°C' de 100 saat ısıtılma tabii tutulmuş örnekler
A1	5,5400	5,5400	5,5350
A2	5,5250	5,5350	5,5230
A3	5,4950	5,5230	5,5203
A4	5,4870	5,5170	5,5170
A5	5,5400	5,5350	5,5400
A6	5,5203	5,5203	5,5203
A7	5,5170	5,5170	5,5170
A8	5,4950	5,5160	5,5160
A9	5,5400	5,5400	5,5350
A10	5,5250	5,5230	5,5203
A11	5,5000	5,5170	5,5170
A12	5,4862	5,5050	5,5160

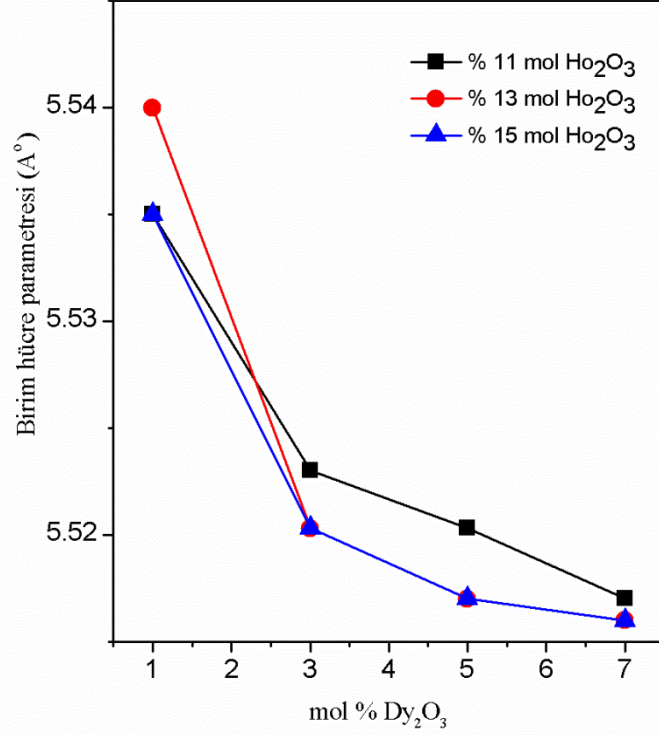
Örneklerin 600 ve 800°C' de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabii tutulduktan sonra birim hücre parametre değerlerinin sırasıyla 5,5050-5,5400 Å ve 5,5160-5,5400 Å aralığında değiştiği görülmektedir. Uzun süreli ısıtılma sonucunda örneklerin birim hücre parametre değerlerinde çok az oranlarda artış ve azalışlar vardır fakat bütün değerler $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına ait değerler olduğu için örneklerin kararlılığında bir bozulma olmamıştır. Naixiong Jiang (1999), benzer bir çalışmada kararlı fcc kübik yapıya sahip

olan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ örneklerinin birim hücre parametrelerinin uzun süreli ısıtılardan sonra azaldığını gözlemlemiştir. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,25}$ örneğini 500°C ' de 162 saat boyunca uzun süreli ısıtılama tabi tutmuştur. Örneğin birim hücre parametresinin 5.492 \AA ' dan 5.479 \AA ' a çok az oranda azaldığını fakat uzun süreli ısıtılama sonrası kararlı yapısının korunduğunu gözlemlemiştir.

Şekil 5.21 ve Şekil 5.22 sırasıyla 600°C ve 800°C ' de 100 saatlik uzun süreli ısıtılama tabi tutularak elde edilen % 11, 13 ve 15 mol Ho_2O_3 katkı oranına sahip olan örneklerin Dy_2O_3 % mol oranının değişimine göre birim hücre parametre grafiklerini göstermektedir. Her iki grafikte de görüldüğü gibi, örneklerin birim hücre parametreleri Dy_2O_3 ün katkı oranının artmasıyla azalmaktadır ve bu da beklenen bir sonuçtur. Bu azalış Bi^{+3} ve Dy^{+3} elementlerinin iyonik yarıçapları arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır (Callister vd., 2011).



Şekil 5.21. Dy_2O_3 % mol oranının değişimine göre 600°C ' de 100 saat uzun süreli ısıtılama tabi tutulmuş örneklerin birim hücre parametre grafikleri

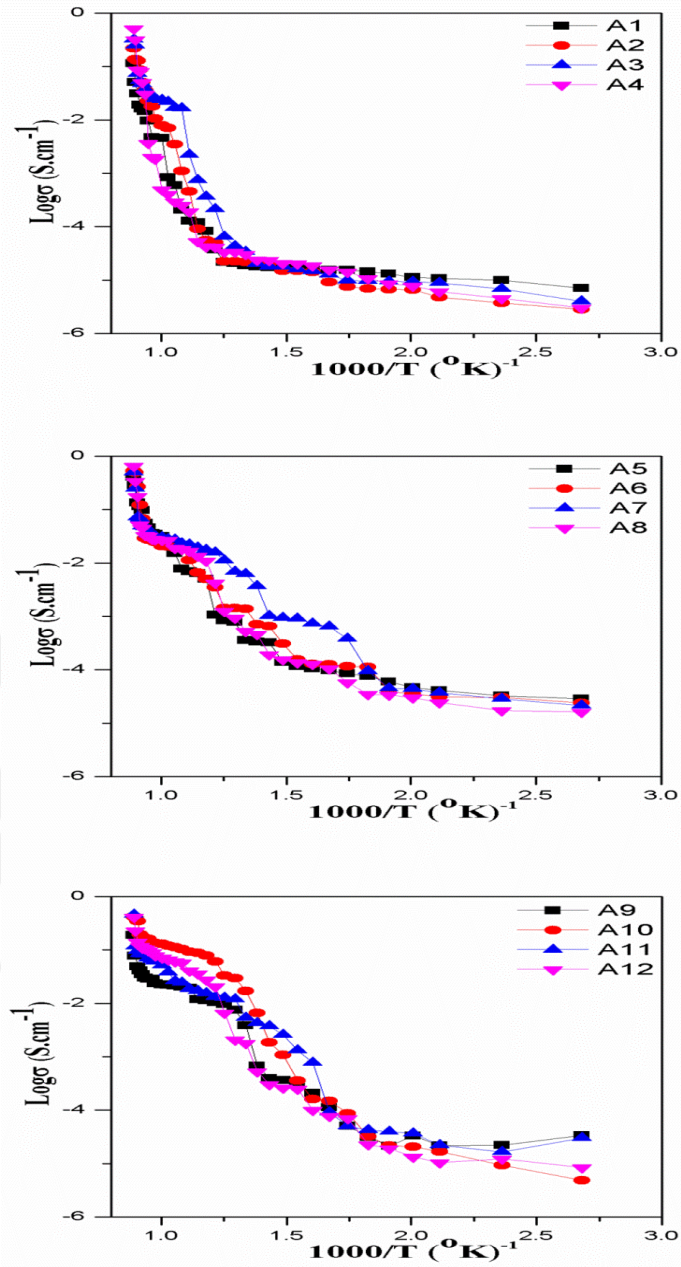


Şekil 5.22. Dy₂O₃ % mol oranının değişimine göre 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabi tutulmuş örneklerin birim hücre parametre grafikleri

Dy⁺³ elementinin iyonik yarıçapı (105.2 pm) Bi⁺³ elementinin iyonik yarıçapı (117,0 pm) ile karşılaştırıldığında daha küçüktür. Bu yüzden bu azalış Dy₂O₃’ ün katkı oranının artmasıyla birim hücre parametrelerinin azalmasına neden olmaktadır. 600°C ve 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıtılma sonucunda (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ho₂O₃)_x(Dy₂O₃)_y üçlü sisteminin çoğunlukla kararlı yapısı korunmuştur ve birim hücre parametreleri fcc kararlı δ-Bi₂O₃ fazı ile uyumludur.

5.3.3 Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları

Şekil 5.23’ de 600°C ’de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabi tutulmuş örnekler için 1000/T’ nin log σ’ ya karşı grafikleri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, bütün grafikler katı seramik malzemeler için beklenen benzer özelliklere sahiptirler. Neredeyse bütün örnekler 300°C civarında iletken olmaya başlamışlardır ve iletkenlik değerleri bu sıcaklığın üzerinde artmaya başlamıştır. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü seramik malzemelerin iletkenlikleri sıcaklığın artması ile artar ve böylece serbest O²⁻ iyon boşluklarının sayısı da artar.



Şekil 5.23. 600°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işlem görmüş $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ örneklerinin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi

Çizelge 5.8. 600°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işlem görmüş olan örneklerin katkı oranlarını, iletkenlik grafiklerinden elde edilmiş olan elektriksel iletkenlik değerlerini ve hesaplanmış olan aktivasyon enerji değerlerini göstermektedir. Çizelgede görüldüğü gibi, örneklerin iletkenlik değerleri beklendiği gibi 10^{-1} mertebesinde. İletkenlik grafiklerindeki sabit eğime sahip olan eğriler kullanılarak orta sıcaklık bölgesine (T_1 - T_2) karşılık gelen iletkenlik değerleri (σ_1 - σ_2) eğrilerden doğrudan doğruya

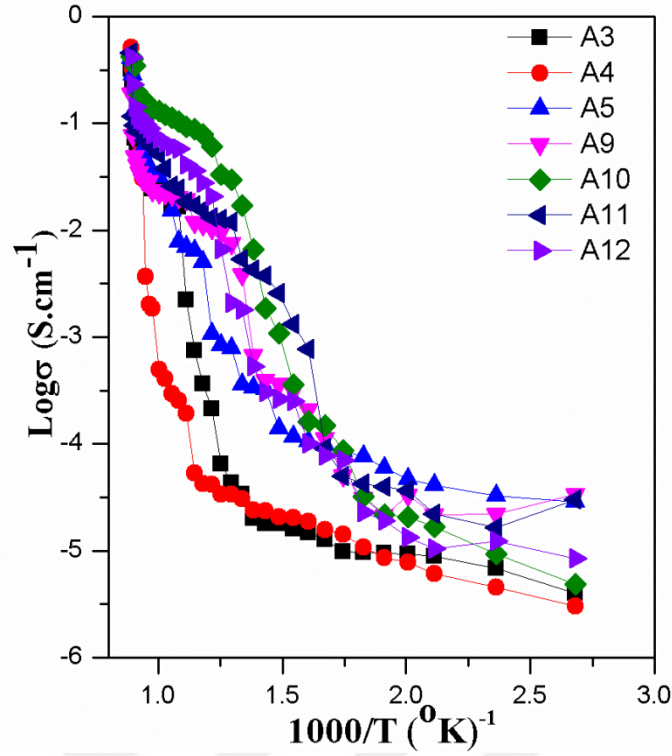
belirlenmiştir ve bu değerler Denklem 3.8' de kullanılarak aktivasyon enerji değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 5.8. 600°C' de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabii tutulan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ örneklerinin katkı oranları, T_1 ve T_2 ' deki elektriksel iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerji değerleri

Örnekler	Ho ₂ O ₃ (x) % mol	Dy ₂ O ₃ (y) % mol	FAZ	σ_1 (S.cm ⁻¹)	σ_2 (S.cm ⁻¹)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	E _a (eV)	$\sigma_{850^\circ\text{C}}$ (S.cm ⁻¹)
A1	11	1	$\delta+\alpha+\gamma$	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,45 \times 10^{-2}$	600	795	1,97	$1,15 \times 10^{-1}$
A2	11	3	$\delta+\alpha+\gamma$	$3,51 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-2}$	675	795	1,69	$2,19 \times 10^{-1}$
A3	11	5	δ	$7,43 \times 10^{-4}$	$3,71 \times 10^{-2}$	609	795	1,61	$3,20 \times 10^{-1}$
A4	11	7	δ	$1,94 \times 10^{-4}$	$4,97 \times 10^{-4}$	625	725	0,72	$5,09 \times 10^{-1}$
A5	13	1	δ	$6,44 \times 10^{-3}$	$5,57 \times 10^{-2}$	600	795	0,89	$4,09 \times 10^{-1}$
A6	13	3	$\delta+\alpha$	$6,64 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-2}$	600	795	0,60	$5,33 \times 10^{-1}$
A7	13	5	$\delta+\alpha$	$1,02 \times 10^{-3}$	$1,57 \times 10^{-2}$	425	550	1,08	$4,95 \times 10^{-1}$
A8	13	7	$\delta+\alpha$	$4,25 \times 10^{-3}$	$3,31 \times 10^{-2}$	550	795	0,63	$6,58 \times 10^{-1}$
A9	15	1	δ	$6,75 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-2}$	425	575	0,97	$1,88 \times 10^{-1}$
A10	15	3	δ	$1,87 \times 10^{-3}$	$1,34 \times 10^{-1}$	425	750	0,80	$4,25 \times 10^{-1}$
A11	15	5	δ	$1,71 \times 10^{-2}$	$8,08 \times 10^{-2}$	600	795	0,64	$4,60 \times 10^{-1}$
A12	15	7	δ	$6,62 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-1}$	525	795	0,75	$4,18 \times 10^{-1}$

Bu değerler iletkenlik değerleriyle iyi bir uyum içindedir ve örneklerin 850°C' de sahip olduğu iletkenlik değerleri arttıkça aktivasyon enerji değerleri de azalmaktadır. Çünkü herhangi bir seramik malzeme küçük aktivasyon enerjisine sahip olduğu zaman O²⁻ iyon boşlukları sıcaklığın artmasıyla artacaktır. Bu yüzden O²⁻ iyonlarının akışının artması iletkenliğin artması ile sonuçlanacaktır.

Yukarıda genel olarak kararlı ve kararlı yapıya sahip olan örneklerin iletkenlikleri incelenmiştir. Bu bölümde ise oluşturulan kararlı elektrolit örneklerinin özelliklerinin tespiti ve aralarındaki farklılıkların tespiti incelenecektir. Bu örnekler arasındaki bu farklılıkları görmek için, Şekil 5.24' de 600°C' de 100 saat uzun süreli ısıtılma görmüş olan kararlı yapıya sahip olan örneklerin iletkenliklerinin 1000/T' ye göre grafikleri verilmektedir.



Şekil 5.24. 600°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş kararlı yapıya sahip olan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ örneklerinin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekilde görüldüğü gibi, iletkenlik grafiklerindeki sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenlikte de ~600°C’ ye varan değerlerde ani bir artış olduğu gözlenmektedir. Örnekler tamamen δ -fazına sahip olduğu için bu artışın nedeni faz dönüşümünden ziyade malzemenin düzenli yapıdan düzensiz yapıya geçişinin bir göstergesidir. Şekilde görüldüğü gibi, örneklerin iletkenlik grafiklerindeki değişim incelendiğinde %11 Ho_2O_3 katkılanmış olan A3 ve A4 örneklerinin iletkenlik eğrileri diğer örneklere göre daha düşük iletkenlik değerlerine sahiptir. Ho_2O_3 katkı oranı arttıkça örneklerin iletkenliklerinde bir artış olmaktadır. Sonuç olarak, aynı sıcaklıkta uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş örneklerde Ho_2O_3 katkı oranında yapılan değişiklikler iyi bir oksijen iyonik iletkenliği elde etmek için bu örneklere önemli katkı sağlamıştır.

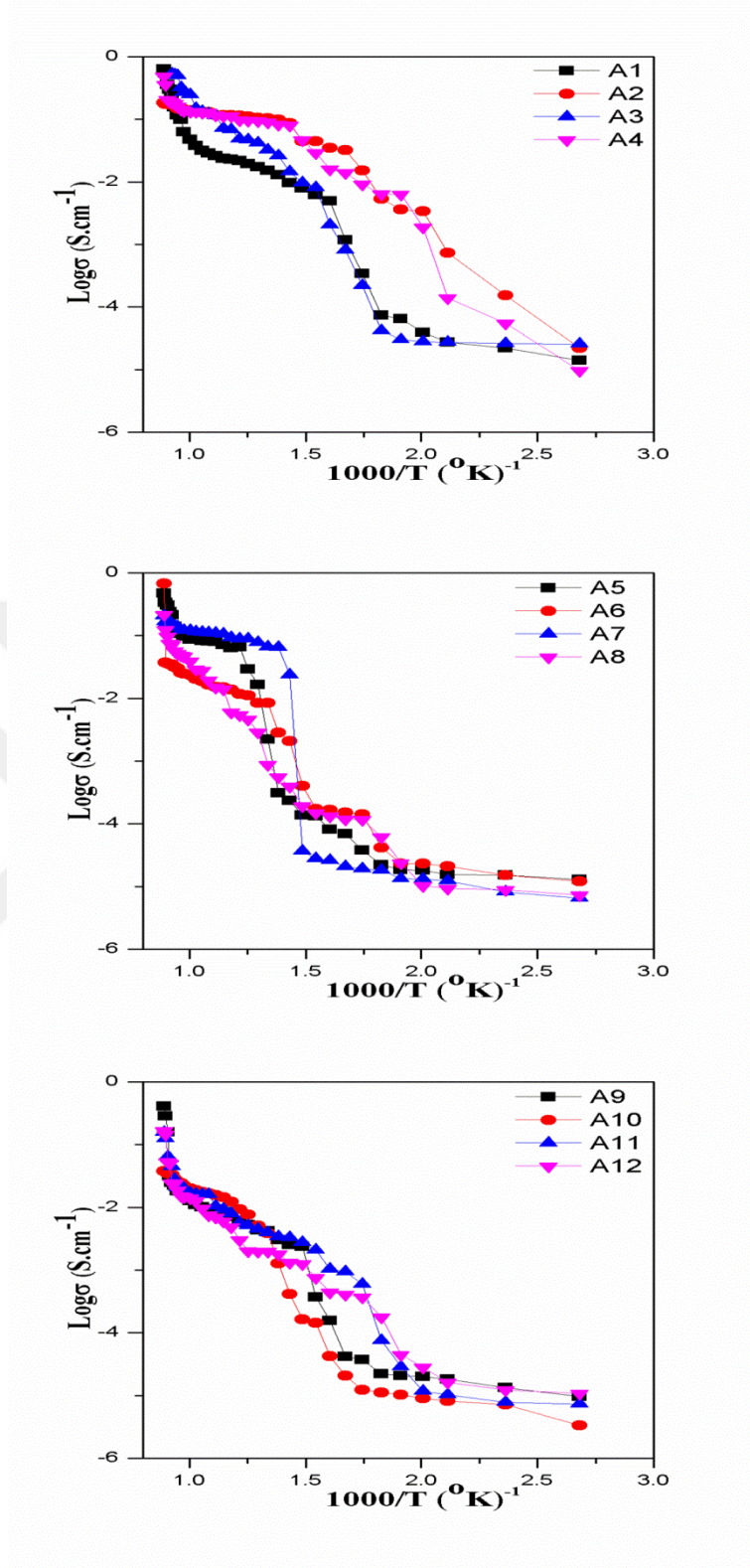
Çizelge 5.9 750°C’ de 48 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulduktan sonra 600°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş olan ve kararlı yapıya sahip olan örneklerin katkı oranlarını, iletkenlik grafiklerinden elde edilmiş olan elektriksel iletkenlik değerlerini ve hesaplanmış olan aktivasyon enerji değerlerini göstermektedir. Çizelgede görüldüğü gibi, 600°C’ de 100 saat boyunca uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş

örneklerin iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri incelendiğinde sadece A3 örneğinin iletkenlik değerinin azaldığı, A3, A5 ve A9 örneklerinin ise aktivasyon enerjilerinin arttığı görülmektedir.

Çizelge 5.9. 750°C’ de 48 saat ve 600°C’ de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabii tutulmuş olan kararlı yapıya sahip olan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminin elektriksel iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerji değerleri

Örnekler	750°C’ de 48 saat ısıtılma tabii tutulmuş örnekler		600°C’de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabii tutulmuş örnekler	
	σ (S.cm ⁻¹)	E _a (eV)	σ (S.cm ⁻¹)	E _a (eV)
A3	4,42x10 ⁻¹	0,93	3,20x10 ⁻¹	1,61
A4	2,30x10 ⁻¹	0,98	5,09x10 ⁻¹	0,72
A5	2,37x10 ⁻¹	0,85	4,09x10 ⁻¹	0,89
A9	8,44x10 ⁻²	0,79	1,88x10 ⁻¹	0,97
A10	2,91x10 ⁻¹	0,96	4,25x10 ⁻¹	0,80
A11	1,83x10 ⁻¹	0,98	4,60x10 ⁻¹	0,64
A12	1,37x10 ⁻¹	1,02	4,18x10 ⁻¹	0,75

Örneklerin elektriksel iletkenlik değerleri 750°C’ de 48 saat boyunca ısıtılma tabii tutulmuş kararlı yapıya sahip olan örneklerde olduğu gibi 10⁻¹ (S.cm⁻¹) mertebesindedir. Aktivasyon enerji değerleri ise 0,64-1,61 eV aralığındadır. Bu nedenle 600°C’ de 100 saat boyunca uzun süreli ısıtılma işlemi $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminin yüksek iyonik iletkenlik özelliklerinde bir bozulmaya neden olmamıştır. Benzer bir şekilde Jung vd. (2010b) yaptıkları çalışmada kübik yapıya sahip olan kararlı $(\text{DyO}_{1.5})_{0.15}-(\text{WO}_3)_{0.05}-(\text{BiO}_{1.5})_{0.8}$ elektrolitini 500°C’ de 100 saat boyunca uzun süreli ısıtılma tabii tutmuşlardır. Örneğin iletkenlik değeri 2,9x10⁻² S.cm⁻¹ iken uzun süreli ısıtılma işleminden sonra 1,7x10⁻² S.cm⁻¹ değerine sahip olmuştur. İletkenlik değeri azalmasına rağmen 10⁻² mertebesinde olması iletkenlikte bir bozulmanın olmadığını göstermiştir.



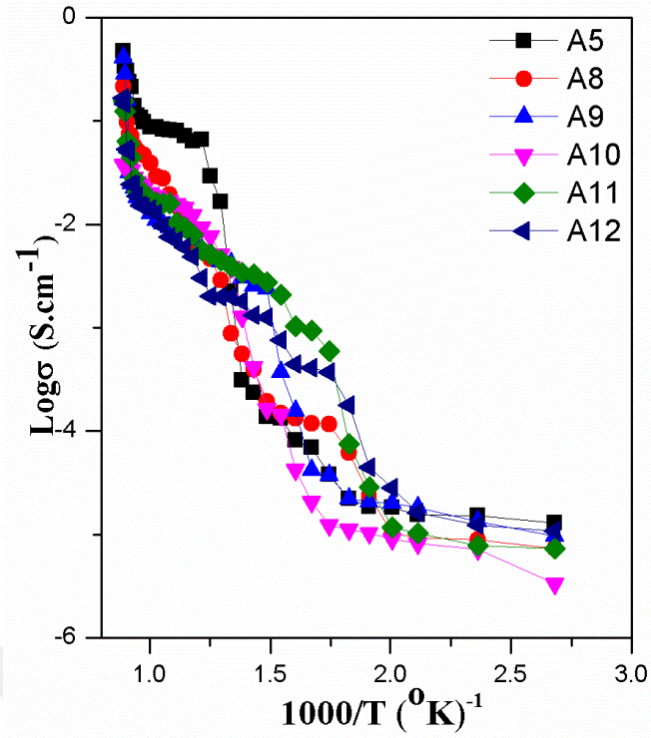
Şekil 5.25. 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş olan örneklerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekil 5.25 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş olan örnekler için 1000/T’ nin log σ ’ ya karşı grafiklerini göstermektedir. Şekil 5.28’ deki grafikler Şekil 5.26’ daki örneklerin iletkenlik grafikleri ile benzer özellikler göstermektedir.

Çizelge 5.10. 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ örneklerinin katkı oranları, T_1 ve T_2 ’ deki elektriksel iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerji değerleri

Örnekler	Ho ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	FAZ	σ_1 (S.cm ⁻¹)	σ_2 (S.cm ⁻¹)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	E _a (eV)	$\sigma_{850^\circ\text{C}}$ (S.cm ⁻¹)
	(x) % mol	(y) % mol							
A1	11	1	$\delta+\gamma$	$2,34 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-1}$	600	795	0,78	$6,39 \times 10^{-1}$
A2	11	3	$\delta+\gamma$	$1,17 \times 10^{-2}$	$1,69 \times 10^{-1}$	600	795	1,10	$1,83 \times 10^{-1}$
A3	11	5	$\delta+\gamma$	$7,09 \times 10^{-2}$	$5,09 \times 10^{-1}$	600	795	0,81	$5,33 \times 10^{-1}$
A4	11	7	$\delta+\alpha$	$1,13 \times 10^{-2}$	$1,77 \times 10^{-1}$	600	795	1,13	$4,90 \times 10^{-1}$
A5	13	1	δ	$3,10 \times 10^{-4}$	$8,69 \times 10^{-2}$	450	700	1,36	$4,72 \times 10^{-1}$
A6	13	3	$\delta+\alpha$	$3,99 \times 10^{-4}$	$2,04 \times 10^{-2}$	400	700	0,74	$6,81 \times 10^{-1}$
A7	13	5	$\delta+\alpha$	$3,64 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-1}$	400	700	1,08	$2,08 \times 10^{-1}$
A8	13	7	δ	$6,04 \times 10^{-3}$	$5,64 \times 10^{-2}$	575	795	0,79	$2,16 \times 10^{-1}$
A9	15	1	δ	$3,72 \times 10^{-4}$	$1,09 \times 10^{-2}$	400	700	0,63	$4,09 \times 10^{-1}$
A10	15	3	δ	$1,64 \times 10^{-4}$	$1,87 \times 10^{-2}$	400	700	0,89	$3,76 \times 10^{-2}$
A11	15	5	δ	$5,58 \times 10^{-3}$	$4,46 \times 10^{-2}$	575	810	0,70	$1,57 \times 10^{-1}$
A12	15	7	δ	$2,03 \times 10^{-3}$	$2,39 \times 10^{-2}$	525	795	0,67	$1,68 \times 10^{-1}$

Çizelge 5.10 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş olan örneklerin katkı oranlarını, iletkenlik grafiklerinden elde edilmiş olan elektriksel iletkenlik değerlerini ve hesaplanmış olan aktivasyon enerji değerlerini göstermektedir. Çizelgede görüldüğü gibi örneklerin iletkenlik değerleri beklendiği gibi 10^{-1} ve 10^{-2} mertebesinde. Aktivasyon enerji değerleri iletkenlik değerleriyle iyi bir uyum içindedir ve örneklerin 850°C’ de sahip olduğu iletkenlik değerleri arttıkça aktivasyon enerji değerleri de azalmaktadır.



Şekil 5.26. 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş kararlı yapıya sahip olan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ örneklerinin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekil 5.26 750°C’ de 48 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulduktan sonra 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş kararlı yapıya sahip olan örneklerin iletkenliklerinin karşılaştırılmasını göstermektedir. Grafikler incelendiğinde örnekler 300°C’ den sonra iletken olmaya başlamıştır ve sıcaklık artışı ile iletkenlik değerleri de düzenli bir şekilde artmaktadır. Bütün örnekler kararlı $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fcc kübik fazının iletkenlik özelliklerine sahiptir. Sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenlikte de ~600°C’ ye varan değerlerde ani bir artış olduğu gözlenmektedir. Örnekler tamamen δ -fazına sahip olduğu için bu artışın nedeni faz dönüşümünden ziyade malzemenin düzenli yapıdan düzensiz yapıya geçişinin bir göstergesidir.

Çizelge 5.11 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş olan kararlı yapıya sahip olan örneklerin katkı oranlarını, iletkenlik grafiklerinden elde edilmiş olan elektriksel iletkenlik değerlerini ve hesaplanmış olan aktivasyon enerji değerlerini göstermektedir.

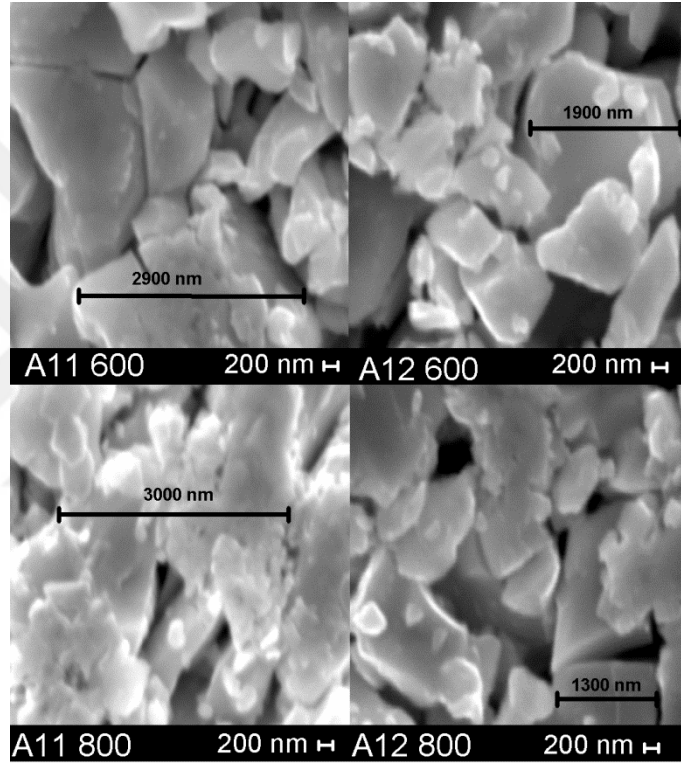
Çizelge 5.11. 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabi tutulan kararlı yapıya sahip $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ örneklerinin elektriksel iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerji değerleri

Örnekler	750°C’ de 48 saat ısıtılma görmüş örnekler		800°C’ de 100 saat ısıtılma görmüş örnekler	
	σ (S.cm ⁻¹)	E_a (eV)	σ (S.cm ⁻¹)	E_a (eV)
A5	$2,37 \times 10^{-1}$	0,85	$4,72 \times 10^{-1}$	1,36
A8	$1,83 \times 10^{-1}$	0,73	$2,16 \times 10^{-1}$	0,79
A9	$8,44 \times 10^{-2}$	0,79	$4,09 \times 10^{-1}$	0,63
A10	$2,91 \times 10^{-1}$	0,96	$3,76 \times 10^{-2}$	0,89
A11	$1,83 \times 10^{-1}$	0,98	$1,57 \times 10^{-1}$	0,70
A12	$1,37 \times 10^{-1}$	1,02	$1,68 \times 10^{-1}$	0,67

Çizelgede görüldüğü gibi, 800°C’ de 100 saat boyunca uzun süreli ısıtılma tabi tutulmuş örneklerin iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri incelendiğinde, A10 ve A11 örneklerinin iletkenlik değerlerinin azaldığı, A5 ve A8 örneklerinin aktivasyon enerjilerinin ise arttığı görülmektedir. Fakat 800°C’ de 100 saat boyunca uzun süreli ısıtılma işlemi $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminin yüksek iyonik iletkenlik özelliklerinde olumsuz bir değişikliğe neden olmamıştır. Örneklerin elektriksel iletkenlik değerleri 750°C’ de 48 saat boyunca ısıtılma görmüş kararlı yapıya sahip olan örneklerde olduğu gibi 10^{-1} ile 10^{-2} (S.cm⁻¹) mertebesi aralığındadır. Aktivasyon enerji değerleri ise 0,63-1,36 eV aralığındadır. Bu nedenle 750°C’ de 48 saat boyunca ısıtılma gördükten sonra 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıtılma tabi tutulmuş olan kararlı yapıya sahip olan A5, A8, A9, A10, A11 ve A12 örneklerin OS-KOYP’ lerde diğer bilinen katı elektrolitler gibi kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Jung vd. (2014), benzer bir çalışmada kararlı fcc kübik yapıya sahip olan terbiyum ve tungsten katkılanmış bizmut oksit elektrolitini 500°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutmuşlardır. Uzun süreli ısıtılma sonrasında örneklerin iletkenliklerinde küçük bir azalma olmasına rağmen, diğer örnekler ile karşılaştırıldığında % 25 mol Tb-katkılanmış bizmut oksit örneğinin oldukça iyi uzun süreli kararlılığa ve 10^{-1} mertebesine sahip iyi bir iletkenliğe sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

5.3.4 SEM ölçüm sonuçları

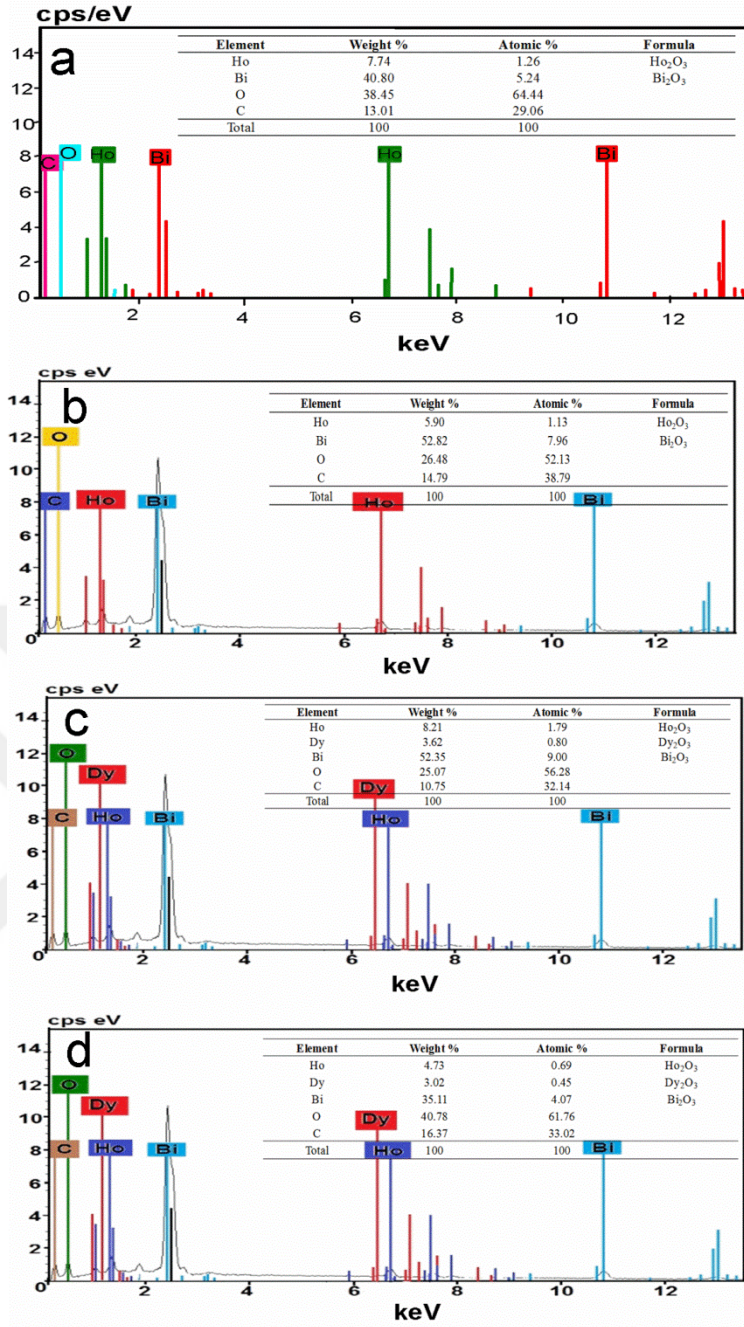
Şekil 5.27' de 600°C ve 800°C' de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş olan A11 ve A12 toz örneklerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi A11 ve A12 toz örneklerinin tanecik boyutları 1900 nm ile 3000 nm aralığında değişmektedir. Öğütme işlemi sonrasında A11 ve A12 toz örnekleri bir taraftan daha homojen bir hale getirilirken diğer taraftan da tanecikler küçüldüğü için toplam reaksiyon yüzey alanı da artırılmıştır.



Şekil 5.27. 600°C ve 800°C' de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş olan A11 ve A12 toz örneklerin SEM görüntüleri

5.3.5 EDX ölçüm sonuçları

Şekil 5.28 600°C ve 800°C' de 100 saatlik uzun süreli ısıl işleme tabi tutularak elde edilmiş olan A11 ve A12 örneklerinin EDX görüntülerinin karşılaştırılmasını göstermektedir.



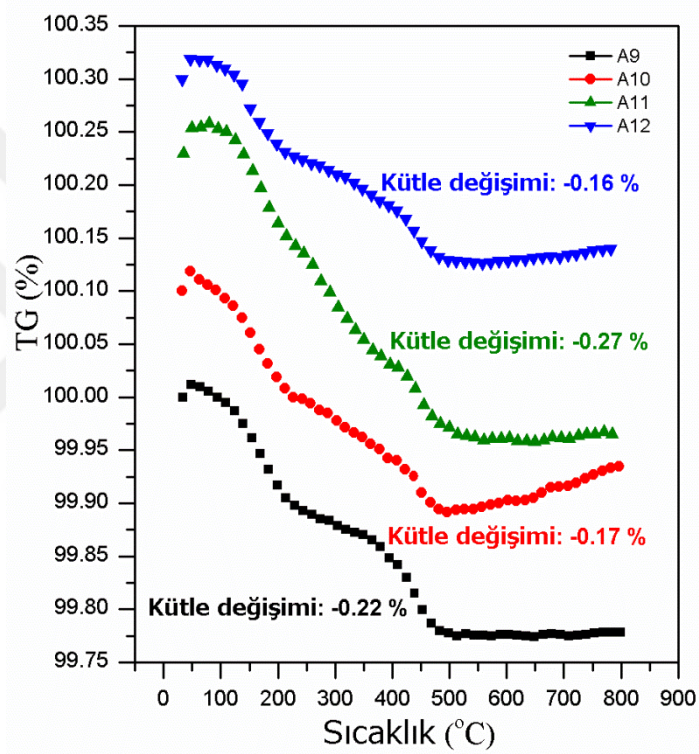
Şekil 5.28. 600°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş olan (a) A11, (b) A12 ve 800°C’ de 100 saat uzun süreli ısıl işleme tabi tutulmuş olan (c) A11 ve (d) A12 örneklerin EDX analiz sonuçları

Şekilde görüldüğü gibi 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıl işleme tabi tutularak elde edilmiş A12 örneğinde kullanılan Bi, Ho, Dy ve O elementlerinin varlığı açık bir şekilde görülmektedir. 600°C ve 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıl işleme tabi tutularak elde edilmiş A11 örneğinin EDX analizleri incelendiğinde ise katkı oranı çok küçük olduğu için Dy elementinin (%5 mol) varlığı tespit edilememiştir. Bütün

örneklerde temel malzeme olarak %78-88 mol aralığında kullandığımız Bi_2O_3 A11 ve A12 örneklerinin EDX analizlerinde de baskın bir şekilde görülmektedir.

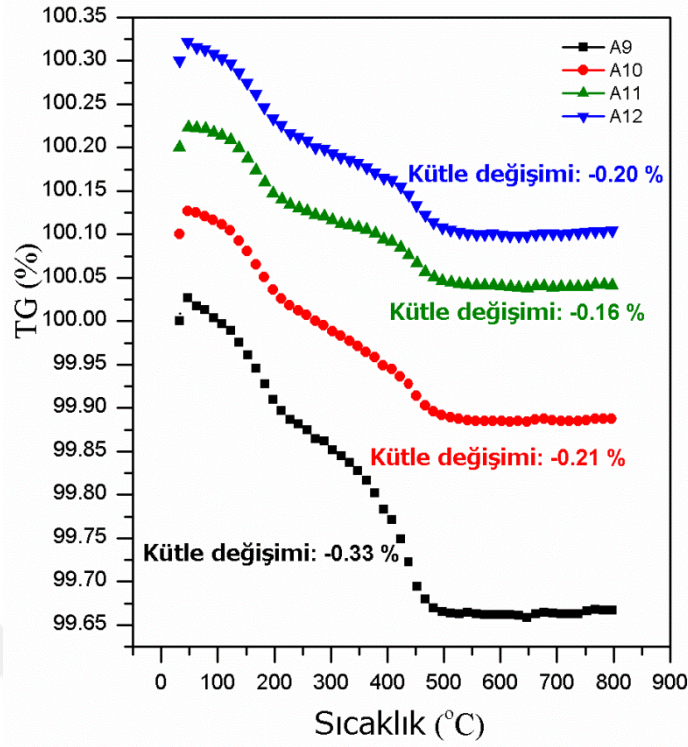
5.3.6 TGA ölçüm sonuçları

Şekil 5.29 ve 5.30' de sırasıyla 600°C ve 800°C ' de 100 saatlik uzun süreli ısıtma işlemine tabi tutularak elde edilen ve kararlı $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fcc kübik yapıya sahip olan A9, A10, A11 ve A12 örneklerinin TGA grafiklerinin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 5.29. 600°C ' de 100 saatlik uzun süreli ısıtma işlemine tabi tutularak elde edilen A9, A10, A11 ve A12 örneklerinin TGA grafikleri

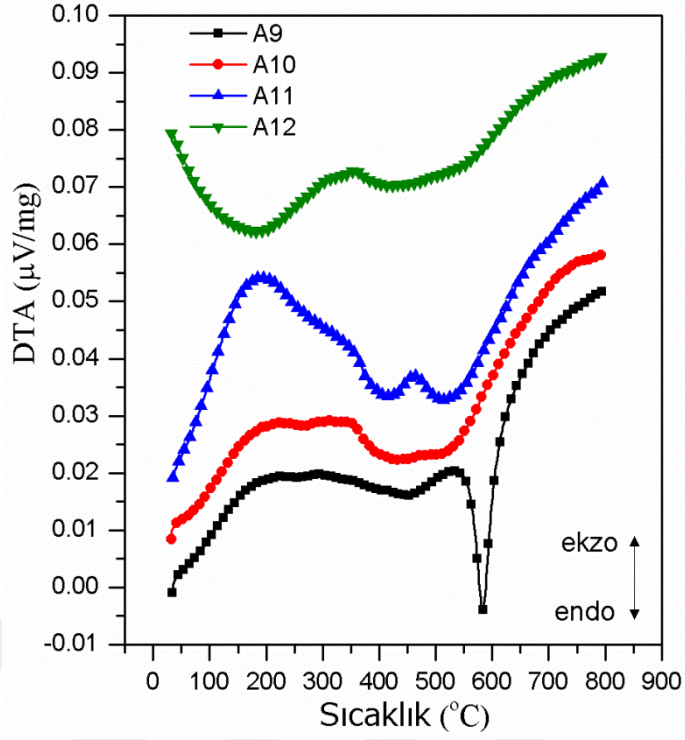
Şekilde görüldüğü gibi, bütün örneklerde çok küçük oranlarda (% 0,16 ile % 0,27 aralığında) kütle kaybı olmaktadır. Bu kütle kaybı ortama reaksiyona giren malzemelerin sıcaklık değişimine bağlı olarak ortamı terk etmesinden kaynaklanabilir. Fakat bu kütle kaybı çok küçük olduğu için örneklerin kimyasal özelliklerinde herhangi bir değişime neden olmamaktadır.



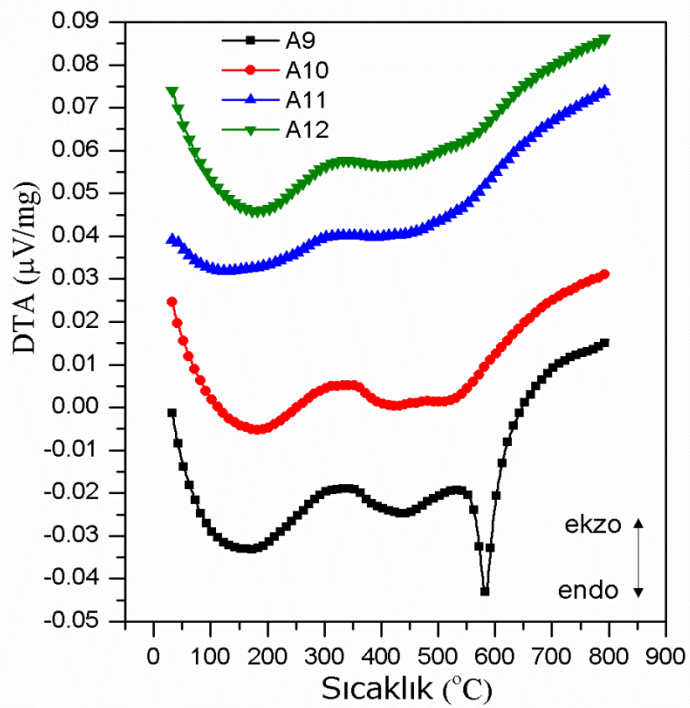
Şekil 5.30. 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıl işleme tabi tutularak elde edilen A9, A10, A11 ve A12 örneklerinin TGA grafikleri

5.3.7 DTA ölçüm sonuçları

Şekil 5.31 600°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıl işleme tabi tutularak elde edilen A9, A10, A11 ve A12 örneklerinin DTA grafiklerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, A12 örneğinin DTA garfiği incelendiğinde 215°C’ de endotermik bir reaksiyon göstermektedir. Bu sıcaklıkta örneğin yapısında düzenli/düzensiz bir geçiş vardır. A9, A10 ve A11 örneklerinin DTA garfiklerinde 215°C’ de ortaya çıkan birinci pik ekzotermik bir reaksiyon göstermektedir. Bu sıcaklıkta iletkenlik grafiğine göre monoklinik α -fazından tetragonal β -fazına bir dönüşüm vardır. 404°C civarında, bu bileşimin ısıl değişimi örneğin tetragonal β -fazı olduğunu işaret eden zayıf bir endotermik reaksiyon gösterir. Bununla beraber A11 örneğinin DTA garfiklerinde 462°C’ de endotermik bir reaksiyon ortaya çıkmaktadır. Bu sıcaklıkta, faz dönüşümünden ziyade örneğin yapısında düzenli/düzensiz bir geçiş vardır.



Şekil 5.31. 600°C' de 100 saatlik uzun süreli ısıl işleme tabi tutularak elde edilen A9, A10, A11 ve A12 örneklerinin DTA grafikleri



Şekil 5.32. 800°C' de 100 saatlik uzun süreli ısıl işleme tabi tutularak elde edilen A9, A10, A11 ve A12 örneklerinin DTA grafikleri

A9 örneğinin DTA garfıği incelendiğinde 557°C’ de güçlü bir endotermik reaksiyon gözlenmektedir. Bu sıcaklığın üzerinde iletkenlikte hızlı bir artış olduğu için örneğin sahip olduğu karışık $\beta+\delta$ -fazı tamamen δ -fazına dönüşmektedir. Bu durum örneklerin iletkenlik grafikleri incelendiğinde açıkca görülmektedir.

Şekil 5.32 800°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutularak elde edilen A9, A10, A11 ve A12 örneklerinin DTA grafiklerini göstermektedir. Şekil 5.34 ve 5.35 incelendiğinde 600°C’ de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutularak elde edilen örneklerde meydana gelen bütün olayların neredeyse benzer olduğu gözlenmiştir. Bu örneklerdeki faz dönüşümleri hemen hemen aynı sıcaklıklarda gözlenmektedir.



BÖLÜM VI

SONUÇ

Bu çalışmada, KHST ile 750°C' de 48 saat ve 600°C ve 800°C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutularak üretilen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ ($x=1, 3, 5, 7, 9, 11$ mol%, $y=11, 9, 7, 5, 3, 1$ mol%) üçlü-sistem örneklerinin XRD, SEM, EDX, DTA, TGA ve DNPY yöntemleriyle elde edilen verilerinin detaylı bir şekilde incelemesi yapılmış ve elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

6.1 750°C' de 48 Saat Isıl İşleme Tabi Tutularak Üretilen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sistemi İçin Elde Edilen Bulgular

1. Elde edilen XRD sonuçlarına göre, 750°C' de 48 saat ısıl işleme tabi tutulan bütün örnekler baskın bir şekilde homojen kübik δ - Bi_2O_3 fazına sahiptirler.
2. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminin birim hücre parametreleri incelenmiştir ve 750°C' de 48 saat ısıl işlem görmüş bütün örneklerin birim hücre parametrelerinin Dy_2O_3 ün katkı oranının artmasıyla azaldığı görülmüştür.
3. Elde edilen DNPY sonuçlarına göre, bütün iletkenlik grafikleri katı seramik malzemeler için beklenen benzer özelliklere sahiptirler. Neredeyse bütün örnekler 300°C civarında iletken olmaya başlamışlardır ve iletkenlik değerleri bu sıcaklığın üzerinde aniden artmaktadır.
4. Örneklerin aktivasyon enerji değerleri iletkenlik değerleriyle iyi bir uyum içindedir ve örneklerin sahip olduğu en yüksek iletkenlik değerleri arttıkça aktivasyon enerji değerleri de azalmaktadır.
5. En yüksek iyonik iletkenlik değeri ve en düşük aktivasyon enerji değeri % 11 mol Ho_2O_3 ve % 3 mol Dy_2O_3 katkı oranına sahip olan A2 örneğinde sırasıyla 910°C' de $4,60 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ ve 640-863°C sıcaklık aralığında 0,71 eV olarak gözlenmiştir.
6. Örneklerin SEM görüntüleri incelenmiştir ve bu görüntüler örneklerin iletkenlik sonuçları ile karşılaştırılmıştır. İletkenlik değerlerinin grain boyutlarının artmasıyla arttığı ve bu artışın örneklerin grain boyutlarının ve gözenekliliklerinin dağılımına bağlı olduğu görülmüştür.

7. Bütün örneklerin EDX analizlerinde temel malzeme olarak %78-88 mol aralığında kullanılan Bi_2O_3 baskın bir şekilde görülmektedir.
8. Elde edilen TGA sonuçlarına göre bütün örneklerde yaklaşık 470°C ' de kütle kaybı olmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra ekzotermik ve endotermik reaksiyonlara bağlı olarak örneklerde herhangi bir kütle kaybı olmamaktadır.
9. DTA ölçüm sonuçları ekzotermik ve endotermik reaksiyonlara bağlı olarak örneklerin faz dönüşümleri ve düzenli/düzensiz geçişlerinin iletkenlik grafikleri ile aynı sonuçları verdiğini göstermiştir.

6.2 600°C ' de 100 Saatlik Uzun Süreli Isıl İşleme Tabi Tutularak Elde Edilen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sistemi İçin Elde Edilen Bulgular

1. XRD sonuçlarına göre, 600°C ' de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutularak elde edilen A1 ve A2 örnekleri homojen olmayan karışık $\delta+\alpha+\gamma$ fazına, A6, A7 ve A8 örnekleri ise homojen olmayan karışık $\delta+\alpha$ fazına sahiptirler. Fakat bu örneklerde homojen kübik $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazı neredeyse oluşmuştur.
2. 600°C ' de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutularak elde edilen A3, A4, A5, A9, A10, A11 ve A12 örnekleri baskın bir şekilde homojen kübik $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına sahiptirler.
3. 600°C ' de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutularak elde edilen bütün örneklerin birim hücre parametrelerinin Dy_2O_3 ün katkı oranının artmasıyla azaldığı görülmüştür.
4. Elde edilen DNPY sonuçlarına göre, kararlı faza sahip olan örneklerin iletkenlik grafiklerindeki sıcaklık artışı ile birlikte kübik $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazının bir sonucu olarak elektriksel iletkenlikte de $\sim 600^\circ\text{C}$ ' ye varan değerlerde ani bir artış olduğu gözlenmiştir.
5. DNPY sonuçları 600°C ' de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutulmuş kararlı yapıya sahip olan örneklerin elektriksel iletkenlik özelliklerinde bir bozulma olmadığını göstermiştir.
6. EDX analiz sonuçlarına göre, örnekleri 600°C ' de 100 saatlik uzun süreli ısıtılma tabi tutmak onların kimyasal yapılarında bir bozulmaya sebep olmamıştır. Temel malzeme olarak %78-88 mol aralığında kullanılan Bi_2O_3 analiz sonuçlarında baskın bir şekilde görülmektedir.

7. Elde edilen TGA sonuçlarına göre, örneklerin kimyasal özelliklerinde herhangi bir değişim olmamıştır.
8. DTA ölçüm sonuçları, örneklerde oluşan ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar ile faz dönüşümleri ve düzenli/düzensiz geçişlerinin uyumlu sonuçlar verdiğini göstermiştir
9. 600°C 'de 100 saat uzun süreli ısıtma işlemi, kararlı yapıya sahip olan A3, A4, A5, A9, A10, A11 ve A12 örneklerinin yapısal, ısıl, kimyasal ve elektriksel özelliklerinde herhangi bir bozulmaya sebep olmamıştır.

6.3 800°C' de 100 Saatlik Uzun Süreli Isıl İşleme Tabi Tutularak Elde Edilen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sistemi İçin Elde Edilen Bulgular

1. XRD sonuçlarına göre, 800°C' de 100 saatlik uzun süreli ısıtma işlemi tabi tutularak elde edilen A1, A2 ve A3 örnekleri homojen olmayan karışık $\delta+\gamma$ fazına, A4, A6 ve A7 örnekleri ise homojen olmayan karışık $\delta+\alpha$ fazına sahiptirler. Fakat bu örneklerde homojen kübik $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazı neredeyse oluşmuştur.
2. 800°C' de 100 saatlik uzun süreli ısıtma işlemi tabi tutularak elde edilen A5, A8, A9, A10, A11 ve A12 örnekleri baskın bir şekilde homojen kübik $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına sahiptirler.
3. 800°C' de 100 saatlik uzun süreli ısıtma işlemi tabi tutularak elde edilen bütün örneklerin birim hücre parametrelerinin Dy_2O_3 ün katkı oranının artmasıyla azaldığı görülmüştür.
4. Elde edilen DNPY sonuçlarına göre, kararlı faza sahip olan örneklerin iletkenlik grafiklerindeki sıcaklık artışı ile birlikte kübik $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazının bir sonucu olarak elektriksel iletkenlikte de ~600°C' ye varan değerlerde ani bir artış olduğu gözlemlenmiştir.
5. DNPY sonuçları 800°C' de 100 saatlik uzun süreli ısıtma işlemi tabi tutulmuş kararlı yapıya sahip olan örneklerin elektriksel iletkenlik özelliklerinde bir bozulma olmamıştır.
6. EDX analiz sonuçlarına göre, örnekleri 800°C' de 100 saatlik uzun süreli ısıtma işlemi tabi tutmak onların kimyasal yapılarında bir bozulmaya sebep olmamıştır. Temel malzeme olarak %78-88 mol aralığında kullanılan Bi_2O_3 analiz sonuçlarında baskın bir şekilde görülmektedir.

7. Elde edilen TGA sonuçlarına göre, örneklerin kimyasal özelliklerinde herhangi bir değişme olmamıştır.
8. DTA ölçüm sonuçları örneklerde oluşan ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar ile faz dönüşümleri ve düzenli/düzensiz geçişlerinin uyumlu sonuçlar verdiğini göstermiştir
10. 800°C 'de 100 saat uzun süreli ısıl işlem, kararlı yapıya sahip olan A5, A8, A9, A10, A11 ve A12 örneklerinin yapısal, ısıl, kimyasal ve elektriksel özelliklerinde herhangi bir bozulmaya sebep olmamıştır.



KAYNAKLAR

Abbassi, M., Ternane, R., Sobrados, I., Madani, A., Trabelsi-Ayadi, M. and Sanz, J. “Ionic conductivity of apatite-type solid electrolyte ceramics $\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{La}_4\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 2$)”, *Ceramics International*, 39, 9215–9221, 2013.

Aguiar, P., Adjiman, C.S. and Brandon, N.P., “Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance”, *Journal of Power Sources*, 138, 120–136, 2004.

Aguiar, P., Adjiman, C.S. and Brandon, N.P., “Anode-supported intermediate-temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell II. Model-based dynamic performance and control”, *Journal of Power Sources*, 147, 136–147, 2005.

Arı, M., Tascioğlu, I., Altındağ, S., Uslu, I., Aytimur, A., Karaaslan, T. ve Koçyigit, S., “Crystal structure and electrical properties of gadolinia doped bismuth oxide nanoceramic powders”, *Materials Chemistry and Physics*, 136, 942-946, 2012.

Benkaddour, M., Steil, M.C., Drache, M. and Conflant, P., “The Influence of Particle Size on Sintering and Conductivity of $\text{Bi}_{0,85}\text{Pr}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$ Ceramics”, *Journal of Solid State Chemistry*, 155, 273-279, 2000.

Borowska, C. A., Krok, F., Abrahams, I. and Wrobel, W., “Phase and electrical behaviour in the $\text{Bi}_{14}\text{W}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{24-3x/2}$ system” *Solid State Ionics*, 203, 22–28, 2011.

Borowska, C. A., Liub, X., Holdynski, M., Malys, M., Hull, S., Krok, F., Wrobel, W. and Abrahams, I., “Conductivity in lead substituted bismuth yttrate fluorites” *Solid State Ionics*, 254, 59–64, 2014.

Bozoklu, M., Holmiyum trioksit katkılanmış bizmut trioksit polimorflarının sentezlenmesi, karakterizasyonu ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *E. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s. 32-34, 2007.

Bozoklu, M., Turkoglu, O., Yilmaz, S., Ari, M. ve Belenli I., “Oxide ionic conductivity and crystallographic properties of tetragonal type Bi_2O_3 -based solid electrolyte doped with Ho_2O_3 ”, *Materials Science and Technology*, 26, 1239-1247, 2010.

Celia, L. G., Osmary, D. R., Juan, C. M., Phaedra, S.B., Stephen, M., Andreas, Z. and Sandra, E. R., “Stabilization of the delta-phase in Bi_2O_3 thin films”, *Solid State Ionics*, 255, 147–152, 2014.

Callister, W.D., Rethwisch, D.G., *Materials Science and Engineering*, 8th ed., Joseph H., Wiley, Asia, 2011.

Chang, H.L., Cheong, H. L., Hee, Y. L. and Seung, M. O., “Microstructure and anodic properties of Ni/YSZ cermets in solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, 98, 39–48, 1997.

Chen, H. Y., Yu, H.C., Cronin, J. S., Wilson, J. R., Barnett, S. A. and Thornton, K., “Simulation of coarsening in three-phase solid oxide fuel cell anodes”, *Journal of Power Sources*, 196, 1333–1337, 2011.

Chmielowiec, J., Pasciak, G. and Bujło, P., “BIMEVOX materials for application in SOFCs”, *Materials Science-Poland*, 27, 4-2, 2009.

Chon, M. P., Tan, K. B., Khaw, C. C., Zainal, Z., Taufiq-Yap, Y. H. and Tan, P. Y., “Synthesis, structural and electrical properties of novel pyrochlores in the Bi_2O_3 –CuO– Ta_2O_5 ternary system”, *Ceramics International*, 38, 4253–4261, 2012.

Cronin, J. S., Wilson, J. R. and Barnett, S. A., “Impact of pore microstructure evolution on polarization resistance of Ni-Yttria-stabilized zirconia fuel cell anodes”, *Journal of Power Sources*, 196, 2640–2643, 2011.

Deni, S. K., Guoqing, G., Peng, Z., Xiaogang, H., Yutaka, K., Katsuki, K. and Abuliti, A., “Structural and conductivity characteristics of $\text{Bi}_4\text{Mg}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_{11-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) as

solid electrolyte for intermediate temperature SOFC application”, *Journal of Alloys and Compounds*, 589, 29–36, 2014.

Durmuş, S., Çorumlu, V., Çifci, T., Ermis, I. ve Arı, M., “Electrical, structural and thermal properties of nanoceramic $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tm}_2\text{O}_3)_y$ ternary system”, *Ceramics International*, 39, 5241-5246, 2013.

Fruth, V., Dobrescu, G., Bratan, V., Hornoiu, C., Preda, S., Andronescu, C. and Popa, M., “Structural and electrochemical features of Bi_2O_3 -based fast oxide ion conductors”, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 4421–4424, 2007.

Fruth, V., Ianculescu, A., Berger, D., Preda, S., Voicu, G., Tenea, E. and Popa, M. “Synthesis, structure and properties of doped Bi_2O_3 ”, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 3011–3016, 2006.

Gong, W., Gopalan, S. and Uday, B. P., “Performance of intermediate temperature (600–800 °C) solid oxide fuel cell based on Sr and Mg doped lanthanum-gallate electrolyte”, *Journal of Power Sources* 160, 305–315, 2006.

Gourav, S., Paramjyot, K. J., Jasmeet, K. G. and Singh, K., “Structural, thermal and electrical properties of Ti^{4+} substituted Bi_2O_3 solid systems”, *Ceramics International*, 38, 2065–2070, 2012.

Gonzalvo, B., Romero, J., Fernández, F. and Torralvo, M. J., “ $(\text{Bi,R})_2\text{O}_3$ (R: Nd, Sm and Dy) oxides as potential pigments”, *Journal of Alloys and Compounds*, 323, 372–375, 2001.

Hsieh, C. Y. and Fung, K.-Z., “Crystal structure and electrical conductivity of cubic fluorite-based $(\text{YO}_{1.5})_x(\text{WO}_3)_{0.15}(\text{BiO}_{1.5})_{0.85-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) solid solutions”, *J Solid State Electrochem*, 13, 951–957, 2009.

Huang, S., Zong, Z. and Peng, C., “Development of $\text{Ag}-(\text{BaO})_{0.11}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.89}$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 173, 415–419, 2007.

Ishihara, T., Shibayama, T., Ishikawa, S., Hosoi, K., Nishiguchi, H. and Takita, Y., “Novel fast oxide ion conductor and application for the electrolyte of solid oxide fuel cell”, *Journal of European Ceramic Society* 24, 1329-1335, 2004.

Ivers-Tiffé, E., Weber, A. and Herbstritt, D., “Materials and technologies for SOFC-components”, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 1805–1811, 2001.

Iyyapushpam, S., Chithra lekha, and P., Padiyan, D. P., “Synthesis of solid solutions of $Dy_xBi_{2-x}O_3$ with $x=0,1$ and 2: Structural, optical and ac impedance analysis”, *Physica B*, 405, 712–719, 2010.

Jasmeet, K. G., Pandey, O.P. and Singh, K., “Ionic conductivity, structural and thermal properties of Ca^{+2} doped $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlores for SOFC”, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 37, 3857-3864, 2012.

Jing, Z., Jungdeok, P., Heechul, Y., Taewook, K. and Jongshik, C., “Preparation and evaluation of $Ca_3L_xBi_xCo_4O_9L_\delta$ ($0 < x \leq 0,5$) as novel cathodes for intermediate temperature-solid oxide fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 8592-8602, 2012.

Jiang, N., Wachsman E. D. and Su-Ho, J., “A higher conductivity Bi_2O_3 -based electrolyte”, *Solid State Ionics*, 150, 347–353, 2002.

Jing, C., Fengli, L., Lina, L., Sanping, J., Bo, C., Jian, P. and Jian, L., “Nano-structured $(La, Sr)(Co, Fe)O_3 + YSZ$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 183, 586–589, 2008.

Jung, D. W., “Conductivity and stability of bismuth oxide-based electrolytes and their applications for IT-SOFCs”, *UMI Dissertations Publishing*, University of Florida, Pro Quest, 3385944, 2009.

Jung, D. W., Duncan, K. L. and Wachsman, E. D., “Effect of total dopant concentration and dopant ratio on conductivity of $(\text{DyO}_{1.5})_x-(\text{WO}_3)_y-(\text{BiO}_{1.5})_{1-x-y}$ ”, *Acta Materialia*, 58, 355–363, 2010a.

Jung, D. W., Nino, J. C., Duncan, K. L., Bishop, S. R. and Wachsman, E. D., “Enhanced long-term stability of bismuth oxide-based electrolytes for operation at 500 °C”, *Ionics*, 16, 97–103, 2010b.

Jung, D. W., Lee K. T. and Wachsman E. D., “Terbium and Tungsten Co-doped Bismuth Oxide Electrolytes for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 51, 260-264, 2014.

Katayama, H., Tamura, S. and Imanaka, N., “New bismuth ion conducting solid electrolyte”, *Solid State Ionics*, 192, 134–136, 2011.

Kaur, G. Pandey, O.P. and Singh, K., “Chemical compatibility between $\text{MgO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ glass sealant and low, high temperature electrolytes for solid oxide fuel cell applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 17235-17244, 2012.

Krok, F., Abrahams, I., Wrobel, W., Chan, S.C.M., Kozanecka, A., Ossowski, T. and Dygas, J.R., “A new highly conducting fluorite phase in the bismuth–zirconium–niobate system”, *Solid State Ionics*, 175, 335– 339, 2004.

Kuo, Y. Liu, L. Lin, S. Chou, C. and Wei, W.J., “Assessment of structurally stable cubic $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ as intermediate temperature solid oxide fuels electrolyte”, *Journal of the European Ceramic Society* 31, 3119-3125, 2011.

Lalannea, C., Prosperib, G., Bassata, J.-M., Mauvya, F., Fourcadea, S., Stevensc, P. Zahidd, M., Diethelmb, S., Van herle, J. and Greniera, J.-C., “Neodymium-deficient nickelate oxide $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ as cathode material for anode-supported intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 185, 1218–1224, 2008.

Laurent, K. Wang, G.Y. Tusseau-Nenez, S. and Leprince-Wang, Y., “Structure and conductivity studies of electrodeposited δ -Bi₂O₃”, *Solid State Ionics* 178, 1735–1739, 2008.

Leszczynska, M., Holdynski, M., Krok, F., Abrahams, I., Liu, X. and Wrobel, W., “Structural and electrical properties of Bi₃Nb_{1-x}Er_xO_{7-x}”, *Solid State Ionics*, 181, 796–811, 2010.

Li, J., Wang, S., Liu, R., Wang, Z. and Qian, J.Q., “Electrochemical performance of (Bi₂O₃)_{1-x}(Er₂O₃)_x-Ag composite material for intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode”, *Solid State Ionics*, 179, 1597–1601, 2008.

Li, R., Zhen, Q., Drache, M., Rubbens, A. and Vannier, R. N., “Preparation mechanism of (Bi₂O₃)_{0.75}(Dy₂O₃)_{0.25} nano-crystalline solid electrolyte”, *Journal of Alloys and Compounds*, 494, 446–450, 2010.

Lin, S.E. and Wei, W.C.J. “Long-term degradation of Ta₂O₅-doped Bi₂O₃ systems” *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 3081–3086, 2011.

Lin, C. M. Kuo, Y.L. and Chou, C. H., “Effect of V₂O₅ doping on microstructure and electrical properties of Bi₂O₃-TiO₂ solid oxide electrolyte system”, *Ceramics International* 39, 1711-1716, 2013.

Moon, H., Kim, S. D., Hyun, S. H. and Kim, H. S., “Development of IT-SOFC unit cells with node-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1758 – 1768, 2008.

Nathan, A.S. W., Chris, D. L., Colin, L. R. and Frank, J. L., “The structural and conductivity evolution of fluorite-type Bi₂O₃-Er₂O₃-PbO solid electrolytes during long-term annealing”, *Solid State Ionics*, 179, 697–705, 2008.

Ortiz, V. N., Bernuy-López, C., Ruiz de Larramendi, I., Knibbe, R., Thydén, K., Hauch, A., Holtappels, P. and Rojo, T., “Optimizing solid oxide fuel cell cathode processing route for intermediate temperature operation”, *Applied Energy*, 104, 984–991, 2013.

Park, I., Choi, J., Lee, H. and Shina, D., “Optimization of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ composite cathodes fabricated by electrostatic slurry spray deposition”, *Ceramics International*, 39,5561–5569, 2013.

Rolle, A., Boulfrad, S., Nagasawa, K., Nakatsugawa, H., Mentre, O., Irvine, J. and Daviero-Minauda, S., “Optimisation of the Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) cathode material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ”, *Journal of Power Sources*, 196, 7328– 7332, 2011.

Rotureau, D., Viricelle, J. P., Pijolat, C., Caillol, N. and Pijolat, M., “Development of a planar SOFC device using screen-printing technology”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 2633–2636, 2005.

Ruiz De Larramendia, I., Lamasb, D.G, Cabezasb, M.D., Ruiz de Larramendia, J.I., Walsøe de Recab, N.E., and Rojoa, T., “Development of electrolyte-supported intermediate-temperature single-chamber solid oxide fuel cells using $\text{Ln}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Pr, La, Gd) cathodes”, *Journal of Power Sources*, 193, 774–778, 2009.

Sai, B., Eric, D. W. and Naixiong, J., “Effect of oxygen sublattice ordering on interstitial transport mechanism and conductivity activation energies in phase-stabilized cubic bismuth oxides”, *Solid State Ionics*, 140, 149–160, 2001.

Sammes, N.M. and Cai, Z., “Ionic conductivity of ceria/yttria stabilized zirconia electrolyte materials”, *Solid State Ionics* 100, 39-44, 1997.

Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H. and Aldinger, F., “Bismuth Based Oxide Electrolytes, Structure and Ionic Conductivity”, *Journal of the European Ceramic Society* 19, 1801-1826, 1999.

Samson, A.J., Søgaaard, M., Nong, N. V., Pryds, N. and Bonanos, N., “Enhanced electrochemical performance of the solid oxide fuel cell cathode using $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ”, *Journal of Power Sources*, 196, 10606– 10610, 2011.

Sanghyeon, Y., Taimin N., Wook K., Joo C. and Heesoo L., “Structural parameters and oxygen ion conductivity of Y_2O_3 - ZrO_2 and MgO - ZrO_2 at high temperature”, *Ceramics International*, 39, 9247–9251, 2013.

Sepideh, A., Amir, M., Masoud, A. and Ali, N., “Effect of Y_2O_3 and Er_2O_3 co-dopants on phase stabilization of bismuth oxide”, *Ceramics International*, 37, 3451–3455, 2011.

Shouguo, H., Shuangjiu, F., Hong, W., Yide, L. and Chunchang, W., “ $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ - $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ -Ag composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 10968-10974, 2011.

Simner, S. P., Bonnett, J. F., Canfield, N. L., Meinhardt, K. D., Shelton, J. P., Sprengle, V. L. and Stevenson, J. W., Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes, *Journal of Power Sources*, 113, 1–10, 2003.

Simwonis, D. D., ThuÈlen, H., Dias, F.J., Naoumidis, A. and Sto È.D., “Properties of Ni/YSZ porous cermets for SOFC anode substrates prepared by tape casting and coat-mix process”, *Journal of Materials Processing Technology*, 92-93, 107-111, 1999.

Simwonis, D., Tietz, F. and Stoveri D., “Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, 132, 241–251, 2000.

Su-ho, J., Wachsman, E. D. and Jiang, N., “Structural Stability and Conductivity of Cubic $(WO_3)_x$ - $(Dy_2O_3)_y$ - $(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ ”, *International Journal of Ionics*, 8, 210- 214, 2002.

Susumu, N., “Electrical properties of $(Bi_2O_3)_{0.75}(RE_2O_3)_{0.25}$ ceramics (RE=Dy, Y, Ho, Er and Yb)”, *Ceramics International* 28, 907–910, 2002.

Tan, M.Y., Tan, K.B., Zainal, Z., Khaw, C.C. and Chen, S.K., “Subsolidus formation and impedance spectroscopy studies of materials in the $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ binary system”, *Ceramics International*, 38, 3403–340, 2012.

Tascioglu, I., Arı, M., Uslu, I., Kocyigit, S., Dagdemir Y., Corumlu, V. ve Altındal, S., “Temperature dependent conductivity and structural properties of sol–gel prepared holmium doped Bi₂O₃ nanoceramic powder”, *Ceramics International*, 38, 6455–6460, 2012.

Tran, T. B. and Navrotsky, A., “Energetics of Dysprosia-Stabilized Bismuth Oxide Electrolytes”, *Chemistry of Materials*, 24, 4185–4191, 2012.

Tung, C., Li-Der, L. and Wen-Cheng, J. W., “Phase stability and electric conductivity of Er₂O₃–Nb₂O₅ co-doped Bi₂O₃ electrolyte” *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 3087–3094, 2011.

Türkoğlu, O., Arı, M., Soylak, M. ve Belenli, I., “Synthesis and properties of β type Bi(III)_{2-2x}Dy(II)_{2x}O_{3-xx} solid solution”, *Journal of Materials*, 40, 2951 – 2957, 2005.

Tzu-Chi, K., Yu-Lin, K. and Wen-Cheng, J. W., “Synthesis and study on phase diagram of 1–10 mol% SnO₂–doped Bi₂O₃” *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 3153–3158, 2011.

Wang, S. Hsu, Y. Tsai, W. and Lu, H., “The phase stability and electrical conductivity of Bi₂O₃ ceramics stabilized by Co-dopants”, *Journal of Power Sources* 218, 106-112, 2012.

Watanabe, A. and Sekita M., “Stabilized δ -Bi₂O₃ phase in the system Bi₂O₃–Er₂O₃–WO₃ and its oxide-ion conduction”, *Solid State Ionics*, 176, 2429 – 2433, 2005.

Webster, N. A.S., Ling, C. D. , Raston, C. L. and Lincoln, F. J., “The structure and conductivity of new fluorite-type Bi₂O₃–Er₂O₃–PbO materials”, *Solid State Ionics*, 178, 1451–1457, 2007.

Wei, B., Lü, Z., Tianshi, W., Dechang, J., Xiqiang, H., Yaohui, Z., Jipeng, M. and Wenhui, S., “Nanosized Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9} infiltrated GdBaCo₂O_{5+ δ} cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 6151-6159, 2011.

Weimin, G. and Jiang, L., “A novel design of anode-supported solid oxide fuel cells with Y_2O_3 -doped Bi_2O_3 , $LaGaO_3$ and La-doped CeO_2 trilayer electrolyte”, *Journal of Power Sources*, 195, 8185–8188, 2010.

Weimin, G., Jiang, L. and Yaohui, Z., “Electrical and stability performance of anode-supported solid oxide fuel cells with strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate thin electrolyte”, *Electrochimica Acta*, 53, 4420–4427, 2008.

Yaremchenko, A. A., Kharton, V. V., Naumovich, E.N. and Tonoyan A. A., “Stability of δ - Bi_2O_3 -based solid electrolytes”, *Materials Research Bulletin*, 35, 515–520, 2000.

Yaremchenko, A.A., Kharton V.V., Naumovich E.N. and Tonoyan A.A., Stability of δ - Bi_2O_3 -based solid electrolytes, *Materials Research Bulletin*, 35, 515–520, 2000.

Yilmaz, S., Turkoglu, O. ve Belenli I., “Measurement and properties of the oxide ionic conductivity of β -phase in the binary system of $(Bi_2O_3)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ ”, *Materials Chemistry and Physics*, 112, 472–477, 2008.

Yongjun, L., Siew, H. C. and Qinglin, L., “Development of LSCF–GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 3808 – 3817, 2008.

Yu-Lin, K., Li-Der, L., Sung-En, L., Chia-Hao, C. and Weng-Cheng, J. W., “Assessment of structurally stable cubic $Bi_{12}TiO_{20}$ as intermediate temperature solid oxide fuels electrolyte”, *Journal of the European Ceramic Society* 31, 3119–3125, 2011.

Zhen, Y.D., Tok, A.I.Y., Jiang, S.P. and Boey F.Y.C., “Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 178, 69–74, 2008.

Zhen, Q. Kale, G.M. Shi, G. Li, R. He, W. and Liu, J., “Processing of dense nanocrystalline Bi_2O_3 - Y_2O_3 solid electrolyte”, *Solid State Ionics* 176, 2727-2733, 2005.

Zhibin, Y., Chenghao, Y., Chao, J., Minfang, H. and Fanglin, C., “ $\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Electrochemistry Communications*, 13, 882–885, 2011.

Zou, J., Park, J., Kwak, B., Yoon, H. and Chung, J., “Effect of Fe doping on $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, 206, 112–119, 2012.



ÖZ GEÇMİŞ

Mürivet Kaşıkçı Özen 06.05.1983 tarihinde Konya’ da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Konya’da tamamladı. 2002 yılında girdiği Niğde Üniversitesi Fizik Bölümü’nden Haziran 2006’da mezun oldu. 2006-2007 yılları arasında Konya Yöntaş Dershanesi’ nde Fizik Öğretmeni olarak çalıştı. 2007-2008 Öğretim yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Genel Fizik alanında yüksek lisans öğrenimine başladı. Haziran 2010’da yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2010-2011 Öğretim yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Genel Fizik alanında doktora öğrenimine başladı. Bilim dalındaki ilgi alanı Yenilenebilir Enerji ve Malzeme Bilimidir.

TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER

Bu tez çalışmasından,1 (bir) adet uluslararası makale, 1 (bir) adet uluslararası sözlü bildiri ve 1 (bir) adet poster bildiri üretilmiştir. Bu üretilen çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

1. **Mürivet Kaşıkçı Özen**, Refik Kayalı, Nalan Çiçek Bezir and AtillaEvcin, Synthesizing of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) Acta Physica Polonica A., Vol. 129, No. 1, 8p. 125-132, January 12, 2015, DOI: 10,12693/APhysPolA.129.125
2. **M. KAŞIKCI**, R. KAYALI, N. ÇİÇEKBEZİR and A. EVCİN, “CHARACTERIZATION OF HOLMIUM OXIDE AND DYSPROSIUM OXIDE DOPED BISMUTH OXIDE POLYMORPHOUS DEVELOPED AS ELECTROLYTE for IT-SOFC’s”, Turkish Physical Society 31th International Physics Congress, 21-24/07/ 2014, Bodrum, Municipality Nurol Culture Center - OASIS / Bodrum- Turkey, pp 93.
3. **Mürivet Kaşıkçı Özen**, Refik Kayalı, “ORTA SICAKLIK BÖLGESİNDE ÇALIŞAN KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN KARARLI δ -FAZLI $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ ELEKTROLİTİNİN SENTEZLENMESİ, Niğde Üniversitesi I. Ar-Ge Proje Pazarı, 5-7 Mayıs 2015, Niğde, pp 5.

