



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

HOLMİYUM OKSİT VE TERBİYUM OKSİT KATKILI BİZMUT OKSİT ÜÇLÜ  
SİSTEMİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

BETÜL AKKAYA

Aralık 2014



T.C.  
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANA BİLİM DALI

HOLMİYUM OKSİT VE TERBİYUM OKSİT KATKILI BİZMUT OKSİT ÜÇLÜ  
SİSTEMİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

BETÜL AKKAYA

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Prof. Dr. Refik KAYALI

Aralık 2014

Betül AKKAYA tarafından Prof. Dr. Refik KAYALI danışmanlığında hazırlanan “Holmiyum Oksit ve Terbiyum Oksit Katkılı Bizmut Oksit Üçlü Sistemin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : (Prof. Dr. Mehmet ARI) (Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü) |



Üye : (Prof. Dr. Refik KAYALI) (Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü) |



Üye : (Yrd. Doç. Dr. Selva BÜYÜKAKKAŞ) (Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü) |



**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.



Betül AKKAYA

## ÖZET

### HOLMİYUM OKSİT VE TERBİYUM OKSİT KATKILI BİZMUT OKSİT ÜÇLÜ SİSTEMİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

AKKAYA, Betül

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Refik KAYALI

Aralık 2014, 38 sayfa

Bu çalışmada,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  katkılı  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  kompozit malzeme örnekleri orta sıcaklık katı oksit yakıt pilleri (OS-KOYP) için elektrolit olarak geliştirilmiş ve yapısal ve elektrik özellikleri incelenmiştir. İlk önce,  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$  üçlü sistemleri için değişik oranlarda  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  ( $x=0.11, 0.09, 0.07, 0.05, 0.03, 0.01$  ve  $y=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11$ ) katkılamak suretiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan toz örnekler 700, 750 ve 800 °C 'de geleneksel katı-hal sentezleme tekniği (KHST) ile sinterlenerek elektrolit malzeme örnekleri elde edilmiştir. Örnekler, X-ışını toz kırınımı (XRD) ve dört-nokta probe metodu (DNPM) ile karakterize edilmiştir. XRD ölçümleri 750 ve 800 °C 'de sinterlenmiş olan  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.88}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.11}(\text{Tb}_4\text{O}_7)_{0.01}$  örneklerinin kararlı florit tipi yüzey merkezli kübik (fcc) kararlı  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazına sahip olduğunu göstermiştir. Örneklerin aktivasyon enerji değerleri Arrhenius denklemi kullanılarak  $\log \sigma'$  nın  $1000/T'$  ye karşı grafiğinden hesaplanmıştır. Örnekler karşılaştırıldığında, en yüksek iletkenlik değeri ve en düşük aktivasyon enerji değeri 750 °C' de 48 saat sentezlenen  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.88}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.11}(\text{Tb}_4\text{O}_7)_{0.01}$  örneği için sırasıyla 763 °C' de  $1.75 \cdot 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  ve 931–1030 K sıcaklık aralığında 0.94 eV olarak hesaplanmıştır.

*Anahtar Sözcükler:* Geleneksel katı-hal sentezleme teknikleri (KHST), X-ışını toz kırınımı (XRD), dört nokta probe metodu (DNPM)

## SUMMARY

### PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HOLMIUM OXIDE AND TERBIUM OXIDE DOPED BISMUTH OXIDE TERNARY SYSTEM

AKKAYA, Betül

Nigde University

Graduate School of Natural Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor : Professor Dr. Refik KAYALI

December 2014, 38 pages

In the present study,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  and  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  composite material samples have been developed as electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) and their structural and electrical properties have been investigated. Firstly, the powders of the  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$  ternary systems have been prepared with ratios of  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  and  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  ( $x=0.11, 0.09, 0.07, 0.05, 0.03, 0.01$  and  $y=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11$ ). Then, using these prepared powders the electrolyte material samples have obtained by sintering at 700, 750 and 800 °C by conventional solid-state synthesis techniques (SST). The samples were characterized by means of X-ray powder diffraction (XRD) and the four-point probe method (DNPM). XRD measurements indicated that the  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.88}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.11}(\text{Tb}_4\text{O}_7)_{0.01}$  samples synthesized at 750 and 800 °C have the stable fluorite-type face centered cubic (fcc)  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  phase. The activation energy values of the samples were calculated from  $\log \sigma$  versus  $1000/T$  graphics using Arrhenius equation. The highest conductivity value and lowest activation energy value were founded as  $1.75 \cdot 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  at 763 °C and 0.94 eV in temperature ranges of 931–1030 K for  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.88}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.11}(\text{Tb}_4\text{O}_7)_{0.01}$  sample sintered for 48 hours at 750 °C, respectively, compared the samples.

*Keywords:* Conventional solid-state synthesis techniques (SST), X-ray powder diffraction (XRD), four-point probe method (DNPM)

## ÖN SÖZ

Tezimi hazırlamamda ve yüksek lisans yapmamda çok büyük emekleri olan, çalışmamda beni yönlendiren, tecrübelerini, desteğini ve manevi yardımını hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Refik KAYALI' ya en içten saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca tezimin deneysel çalışmaları sırasında gerek malzemelerin hazırlanmasında, sentezlenmelerinde ve analizlerinde bana daima yardımcı olan ve gerekse bu çalışma boyunca arkadaşlığımı esirgemeyen Mürüvet KAŞIKÇI arkadaşına ve bu süreçte desteğini esirgemeyen eşim Eyyüp AKKAYA' ya tezimin oluşmasında gösterdiği ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Bu tezin ait olduğu projeyi destekleyerek maddi katkılarda bulunan BAP' a (Proje No: FEB2013/09) teşekkür ediyorum.

Beni hiç yalnız bırakmayan eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen, bu günlere gelmemi sağlayan aileme teşekkür ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ÖN SÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
SİMGE VE KISALTMALAR .....	xi
BÖLÜM I GİRİŞ .....	1
BÖLÜM II ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	3
BÖLÜM III TEORİ .....	13
3.1 Giriş .....	13
3.2 Yakıt Pilleri .....	13
3.2.1 Yakıt pili çeşitleri .....	14
3.3 Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP) .....	14
3.3.1 Katı oksit yakıt pillerinde kullanılan elektrolitler .....	15
3.4 Elektriksel İletkenlik .....	16
3.5 Aktivasyon Enerjisi .....	17
3.6 Kullanılan Kimyasallar .....	18
3.6.1 Bizmut trioksit ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) .....	18
3.6.2 Terbiyum (III, IV) oksit .....	19
3.6.3 Holmiyum trioksit ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) .....	20
BÖLÜM IV DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	21
4.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ Tabanlı $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ve $\text{Tb}_4\text{O}_7$ Katkıları Karışımların Hazırlanması .....	21
4.1.1 Karışımların hazırlanması .....	21

4.2 Malzemelerin Sentezlenmesi .....	23
4.3 Ölçümler .....	24
4.3.1 X-ışınları toz difraktometresi ölçümleri .....	24
4.3.2 Elektriksel iletkenlik ölçümleri .....	24
BÖLÜM V BULGULAR VE TARTIŞMA.....	26
5.1 XRD Ölçüm Sonuçları.....	26
5.1.1 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x-y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ üçlü sisteminde elde edilen karışık fazlara ait veriler.....	27
5.1.2 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x-y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ üçlü sisteminde elde edilen kararlı fazlara ait veriler.....	29
5.2 Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	30
5.2.1 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x-y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ üçlü sistemi için alınan elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları .....	30
BÖLÜM VI SONUÇLAR .....	33
KAYNAKLAR .....	35
ÖZ GEÇMİŞ .....	38

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Yakıt pili çeşitleri .....	14
Çizelge 4.1. S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , S <sub>4</sub> , S <sub>5</sub> ve S <sub>6</sub> örneklerinde katkı maddesi olarak kullanılan Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> örneklerinin ayrıca temel madde olarak kullanılan Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ' un mol cinsinden yüzdeleri .....	21
Çizelge 4.2. S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , S <sub>4</sub> , S <sub>5</sub> ve S <sub>6</sub> örneklerinde kullanılacak olan Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 'in teorik kütle miktarları .....	22
Çizelge 4.3. S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , S <sub>4</sub> , S <sub>5</sub> ve S <sub>6</sub> örneklerinde kullanılacak olan Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 'nin yüzdeleri, deneysel olarak ölçülen kütle miktarları, her bir örnekteki ölçülen toplam kütle ile hesaplanan teorik kütle arasındaki kütle kaybı .....	22
Çizelge 5.1. (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>1-x-y</sub> ( Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>y</sub> üçlü sisteminde gözlenen fazlar .....	26
Çizelge 5.2. 750 ve 800 °C' de oluşturulan S <sub>6</sub> (x=11, y=1) örneklerinin T <sub>1</sub> ve T <sub>2</sub> sıcaklık aralığına ve T <sub>max</sub> sıcaklığına tekabül eden iletkenlik ve hesaplanmış aktivasyon enerji değerleri.....	31

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. KOYP' nin şematik gösterimi .....	14
Şekil 3.2. Katı yakıt hücrelerinde kullanılan bazı elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri log $\sigma'$ nın $1000/T'$ ye karşı grafiği.....	16
Şekil 3.3. $(\ln(\sigma)-1/T)$ grafiği .....	18
Şekil 5.1. 700 °C' de 48 saat ısıtılma tabii tutulan örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>3</sub> , (d),S <sub>4</sub> (e) S <sub>5</sub> ve (f) S <sub>6</sub> .....	27
Şekil 5.2. 750 °C' de 48 saat ısıtılma tabii tutulan örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması (a) S <sub>3</sub> , (b) S <sub>4</sub> , (c) S <sub>5</sub> ve (d) S <sub>6</sub> .....	28
Şekil 5.3. 800 °C' de 48 saat ısıtılma tabii tutulan örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması (a) S <sub>1</sub> , (b) S <sub>2</sub> , (c) S <sub>3</sub> , (d),S <sub>4</sub> (e) S <sub>5</sub> ve (f) S <sub>6</sub> .....	28
Şekil 5.4. (a) 700, (b) 750 ve (c) 800 °C' de 48 saat ısıtılma tabii tutulan S <sub>6</sub> örneklerinin XRD spektrumlarının karşılaştırılması.....	29
Şekil 5.5. (a) 750 ve (b) 800°C' de 48 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen S <sub>6</sub> (x=11, y=1) örneklerinin iletkenlik grafikleri .....	30
Şekil 5.6. (a) 750 ve (b) 800°C' de 48 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen S <sub>6</sub> (x=11, y=1) örneklerinin yüksek çalışma sıcaklık aralıklarındaki iletkenlik grafikleri .....	31

## SİMGE VE KISALMALAR

Simgeler	Açıklama
Bi	Bizmut
Tb	Terbiyum
Ho	Holmiyum
O	Oksijen
H	Hidrojen
$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \omega, \varepsilon$	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fazları
P	Özdirenç
$\Sigma$	İletkenlik
$a, b, c$	Kristal örgü parametreleri
R	Ohmik direnç
$\eta_A$	Anoda ait potansiyel
$\eta_C$	Katoda ait potansiyel
$\mu_O$	Oksijene ait kimyasal potansiyel
$\mu_H$	Hidrojene ait kimyasal potansiyel
E <sub>a</sub>	Aktivasyon enerjisi
R	İdeal gaz sabiti
T	Sıcaklık
G	Geometrik yapı faktörü
V	Voltaj
I	Akım

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
XRD	X-ışınları Difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
KOYP (SOFC)	Katı Oksijen Yakıt Hücresi
TG/DTA	Termal Analiz Ölçümü
DNPM	Dört Nokta Prob Metodu
KHST	Katı Hal Sentezleme Tekniği

## BÖLÜM I

### GİRİŞ

Dünyada hızla artan nüfus, sanayileşme ve enerji talebinin bu doğrultuda artıyor olması birçok çevresel probleme sebep olmaktadır. Bu nedenle enerjiyi verimli ve pratik olarak kullanmamız gerekmektedir. Tükenme aşamasına gelmiş olan ve çevreye zararları da büyük olan fosil enerji kaynaklarının yerine yenilenebilir ve çevreye uyumlu kaynakların araştırılmasına ve incelenmesine gereksinim vardır. Araç ve motor teknolojileri açısından alternatif olarak seçilen yakıtın bu fosil enerji kaynakları ile yarışır durumda olması gerekmektedir. Bu açıdan son yıllarda elektrikli araç teknolojisi geliştirilmeye çalışılmaktadır. Elektrikli araç teknolojisinin yüksek maliyeti ve araç için gerekli enerjinin üretilmesi esnasında çevreye zararlı emisyonların yayılması gibi sorunları vardır. Yakıt pilleri bu aşamada dikkatleri üzerine çekmektedir. Yakıt pilleri ile yapılan çalışmalarda; elektrikli araçlarda gerekli olan elektrik enerjisinin daha az maliyetle ve çevreyle uyumlu olarak üretilmesi hedeflenmektedir. Yakıt pillerinde oluşan emisyon miktarı, diğer yakıtlar ile karşılaştırıldığında ihmal edilecek kadar azdır. Yan ürün olarak yalnızca su açığa çıkmaktadır. Yakıt pillerinde çevreyi olumsuz etkileyici diğer maddeler oluşmazken, oksitleyici olarak hava kullanıldığında çok az miktarda azot oksitler, oksitleyici olarak hidrokarbonlar kullanıldığında ise ihmal edilecek miktarda CO<sub>2</sub> oluşumu gözlemlenmektedir. Ayrıca yakıt pilli sistemlerinde gürültü kirliliği meydana gelmemektedir. Piller istenilen büyüklükte ve kapasitede üretilmektedir. Büyüklükleri bir çantada taşınabilecek kadar küçük veya buzdolabı kadar büyük olabilmektedir.

Yakıt pilinin ilk kullanımı 1958 yılında NASA'nın Apollo, Space Shuttle ve Gemini isimli uzay araçlarında olmuştur. İlk yakıt pili çalışmalarını ise Sir William Grove, 1838 yılında H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> pili üzerine uygulamıştır. Friedrich Wilhelm Ostwald, 1893 yılında yakıt pilini oluşturan her bir elemanın, pilin çalışmasındaki etkisini ve pilin çalışması için yapması gerekli olan işlem basamaklarını incelemiştir. Emil Baur, 1900 yılında, ünlü bilim adamı Nerst'in başlattığı katı oksit elektroliti ile çalışan yakıt hücresi projesinin başarıya ulaşması için gerekli çalışmaları yapmıştır. 1958 yılında NASA uzay araçların da H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> yakıt pilini kullanmaya başlamıştır. 1980 yılında ise petrol krizlerinin sonucu

olarak hidrojen ile çalışan yakıt pilleri önem kazanmıştır. 2000' li yıllara gelindiğinde yakıt pillerinin maliyetlerinin düşürülmesi, yaygın kullanıma geçilmesi ve teknolojinin gelişmesine paralel olarak kullanım seçeneklerini artırılması çalışmaları hızla devam etmektedir.

İsviçreli bilim adamı Emil Baur ve arkadaşı H. Preis, 1930' ların sonlarına doğru deneylerinde yttrium, zirkonyum, lantanyum, tungsten ve seryum gibi katı oksit elektrolitler kullanmışlardır. Yaptıkları bu deneylerde elektriksel açıdan iletkenliği sağlayamadıkları için başarısız olmuşlardır. 1940 yılında Rus bilim adamı Davtyan katı oksit yakıt pillerinde (KOYP) iletkenliği artırmak için çalışmalar yapmış fakat istenmeyen bazı reaksiyonlar meydana gelmiştir. Tüm bu başarısızlıklara rağmen katı oksit yakıt pillerinden ümit kesilmemiştir ve son zamanlarda dünyada artan enerji talebi ve hızla tırmanan enerji fiyatları üzerine çoğu şirket KOYP' leri üzerinde çalışmaya hız vermiştir.

KOYP' leri basit yapıda ve oldukça temizdir. Erimiş karbonat yakıt pilleri gibi katı oksit yakıt pilleri de çok yüksek sıcaklıklarda faaliyet göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta çalışması nedeniyle doğal gaz gibi diğer yakıtların hidrojene dönüşmesi için ayrı bir birim ve dışarıdan ısı veya buhara gereksinim duymamaktadır.

KOYP' leri katı halde oksijen iletkenliği özelliğine sahip bir katı elektrolitten oluşmaktadır. Katı elektrolit malzeme yeterli oksijen iletkenliğine sahip olmalı, yükseltgeyici ve indirgeyici koşullarda kararlı olmalı ve hücrenin çalışması sırasında yoğunluk ve geçirmezliğe sahip olmalıdır. Ayrıca bu elektrolit diğer yakıt hücresinin bileşenleri ile kimyasal ve mekanik açıdan uyumlu olmalıdır. Yeni elektrolit malzemelerin geliştirilmesinde önemli olan konu orta sıcaklık katı oksit yakıt hücreleri için işletim sıcaklığını 500 °C-800 °C' ye düşürmektir. Böylelikle katı oksit elektrolitleri alanındaki çalışmaların düşük sıcaklıkta ve yüksek verimlilikte olması yolunda ilerlemektir.

## BÖLÜM II

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, çalıştığımız konu ile yakından ilgili olan, çalışmamıza yeni katkıda bulunacağını düşündüğümüz genellikle son zamanlarda yapılmış olan çalışmalar arasından seçtiğimiz makalelerin kısa özetleri verilecektir.

Arasteh vd. (2011),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bileşiklerini bizmut oksidin faz kararlılığı üzerinde ikili katkı olarak nadir toprak metal oksitlerinin etkisini incelemek için hazırlamışlardır. Bunun için, %9 ile %14 mol aralığında değişen değerlerde  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Er}_2\text{O}_3$  içeren bileşiklerini katı hal reaksiyonu ile oluşturmuşlardır. Araştırmacılar yaptıkları XRD ölçümleri sonucunda, örneklerin düşük katkı konsantrasyonuna sahip olanların tetragonal yapıya ve toplam %12 mol ve %14 mol katkı ihtiva eden örneklerin kübik yapıya sahip olduklarını göstermişlerdir. Diğer taraftan, araştırmacılar  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.88}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.06}$  ve  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.86}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.07}$  kübik fazlarının örgü parametrelerinin karşılaştırılmasını yapmışlar ve örgü parametrelerinin artan katkı konsantrasyonu ile azaldığını ortaya koymuşlardır. Son olarak, araştırmacılar değişik periyotlar için kübik faza sahip olan örnekleri 600 °C’ de ısıtma işlemi tabii tuttukten sonra, tetragonaldan rombohedrala faz dönüşümleri olduğunu göstermişlerdir.

Chou vd. (2011),  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  gibi iki oksidi katı oksit yakıt pilinde elektrolit olarak kullanılan  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ’ in kararlı delta-fazını elde etmek için kullanmışlardır. Katkı oranının ve toplam katkı konsantrasyonunun (TDC) optimizasyonunu X-ışını difraksiyonu ile belirlemişler ve başarılı bir şekilde toplam katkı konsantrasyonu (TDC) (Er+Nb) %10-15 mol’ e düşürmüşlerdir. Farklı bileşimlerin iletkenliklerini iki nokta metoduyla ölçmüşlerdir. Araştırmacılar en yüksek iletkenliğin minimum katkı konsantrasyonunda ortaya çıktığını göstermişlerdir. Ayrıca, Er/Nb oranının 2/1 ve TDC’nin 650 °C’ de 300 saate kadar %10–20 mol olduğunu ENSB örneklerinin faz kararlılığını örneklerde oluşan iki yeni (alfa ve gama) fazı göstererek analiz etmişlerdir. Son olarak, 650 °C’ de iletkenliğin bozulmasını DTA ve TEM ile detaylı şekilde çalışmışlardır ve delta-fazının örgü küçülmesinin anormalliğini de tartışmışlardır.

Laurent vd. (2008), bu çalışmada,  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  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 X-ışını kırınımı (XRD) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile çalışmışlar ve bu iki ölçüm sonunda filmlerin nanokristalliğini ortaya koymuşlardır. Bunlardan XRD ölçümleri ince filmin tavlanmasından sonra nanokristallerin boyutunun azaldığını göstermiştir. Sonuç olarak, araştırmacılar yaptıkları öz direnç ölçümleri ile iyonik iletkenlik davranışına ve teorik değere yakın elektriksel bir iletkenlik değerine sahip olan elektrolizle depolanmış  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ince filmlerinin mükemmel iletkenliğe sahip olduklarını ispatlamışlardır. Altın kaplama gümüş alt tabanın üzerine oluşturulmuş ince film örneğinin  $440\text{ }^\circ\text{C}$ ' de  $0.39\text{ S/cm}$  iletkenliğe sahip olduğunu göstermişlerdir.

Tan vd. (2012), bu çalışmada  $x=0.15, 0.20, 0.30$  ve  $0.40$  olarak hazırlanan tek fazlı  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  örneklerini 24 saat boyunca  $800\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta geleneksel katı hal reaksiyonu yöntemiyle başarılı şekilde sentezlemişlerdir. Araştırmacılar; bu örneklerin kübik florit, uzay grub, Fm-3m yapıda olduğunu ve  $\text{Y}_2\text{O}_3$  katkısının artışıyla örgü parametreleri  $5.4369\text{ \AA}$ ' dan  $5.5167\text{ \AA}$ ' a kadar değişerek kristalleştiğini ortaya koymuşlardır.  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  alt yatık-çizgi sisteminin hiçbir faz geçişi olmazken termal olarak kararlı veya ağırlık kaybının çalışılan sıcaklıkta olduğunu fark etmişlerdir. Hazırladıkları örneklerin elektriksel özelliklerini HP4192 model AC empedans analizörü ile  $5\text{ Hz}$  ile  $13\text{ MHz}$  frekans aralığının da  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ' den başlayarak  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar değişen sıcaklık aralığında karakterize etmişlerdir. Ölçümler sonucunda, örneğin sırasıyla düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde  $1.09\text{--}1.12\text{ eV}$  ve  $0.41\text{--}0.44\text{ eV}$  aralığında değişen farklı aktivasyon enerjilerine sahip olduğunu göstermişlerdir. Araştırmacılar son olarak, hazırladıkları örneklerin iyonik iletkenliklerinin itriyum miktarının artışı ile azaldığı bulmuşlardır ve bu değerlerin genellikle sıcaklığın geniş aralığının üstünde ticari itriyum-kararlı zirkonyum (YSZ) katı elektrolitin değerlerinden daha yüksek olduğunu görmüşlerdir.

Jung vd. (2010), daha yüksek iletkenlik elde etmek için disporsiyum ve tungsten-kararlı bizmut oksit (DWSB) elektrolitlerini oluşturmuşlar, ve çift katkılama ile, kübik fazın kararlılığı, daha yüksek iletkenlik verecek şekilde, %12 mol kadar az toplam katkı

konsantrasyon ile elde etmişlerdir. DWSB elektrolitlerinin iletkenliğinin sabit katkı oranı ile toplam katkı konsantrasyonları azalırken doğrusal olarak arttığını gözlemlemişlerdir. Sonuçta, DWSB elektrolitlerinin her hangi bir tekli katkılanmış bileşiklerden daha yakın bir saf  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  yapısına sahip olduğunu bulmuşlardır. Araştırmacılar hem örgü parametresi hem de iletkenlik, daha düşük katkı konsantrasyonunda  $\delta$ -fazını kararlı yapma kabiliyeti sonucunu vererek ve böylece daha yüksek iletkenliği elde etme başarısını göstererek, toplam katkı konsantrasyonunun saf  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ' a oranını lineer olarak tahmin edileceğini ortaya koymuşlardır.

Oksit iyon iletkenleri, katı oksit yakıt piller (KOYP), oksijen sensörleri, oksijen ayrımı için yoğun seramik zarlar ve oksidatif katalizler için kullanılan zar reaktörler gibi yüksek ekonomik değerleri olan aletlerde kullanılmaları nedeniyle, yıllar boyunca artan bir şekilde çalışılmıştır. Bizmut oksitler böyle uygulamalar için büyük potansiyele sahip olmaları nedeniyle yalnız başına veya diğer oksitlerle olan bileşiklerinde  $\delta$ -,  $\beta$ - veya  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  gibi, polimorf şeklinde ortaya çıkmaktadırlar. Fruth vd. (2006), şimdiki çalışmalarında,  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  içindeki katkı olarak tanımlanan iyonların ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$  ve  $\text{Ta}^{5+}$ ) etkisini ve onların yüksek sıcaklıkta elde edilen oksit polimorf formlarının yapıları ve özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Onlar molar oranı sırasıyla  $\text{M}=\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  veya  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ' in olduğu yerde  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{M}_x\text{O}_y$  0.95:0.05 değerini kullanmıştır. Diğer taraftan, araştırmacılar yapısal değişikliklerin kütle seramik karakteristikleri (yoğunluk, gözenek) ve onların elektriksel davranışını sıcaklıkla ilişkilendirmişlerdir. Sonuç olarak, araştırmacılar bizmut bölgeleri üzerinde bazı katkıların (antimony ve tantalum) bulunmasının potansiyel uygulamaya uygun olan polimorf formların kararlılığını büyüttüğünü ve artırdığını gözlemlemişlerdir.

Ishihara vd. (2004), bir oksit tabanlı  $\text{LaGaO}_3$ ' un Ga taraflarına katılanan Co 'ın oksit iyon iletkenliği üzerine etkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar ilk önce oksit iyon iletkenliğinin Co katılanmasıyla arttığını görmüşlerdir. Araştırmacılar daha sonra yakıt hücresi elektrotu olarak provskit tipi oksit tabanlı- $\text{LaGaO}_3$ ' ün kullanılmasının, 873 K orta derece çalışma sıcaklığında ve  $\text{H}_2$  ve  $\text{O}_2$ ' i sırasıyla yakıt ve oksitleyici olarak kullanarak çok büyük bir hücre güç yoğunluğu elde edileceğini bulmuşlardır. Burada, provskit tipi oksit tabanlı- $\text{LaGaO}_3$  A tarafına Sr ve B tarafına Co ve Mg katkılanmış LSGMC ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$ )' dir. 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<sup>2</sup> değerlerini elde etmişlerdir. LSGMC' nin elektriksel iletkenliğini polarizasyon metotlarını kullanarak tahmin etmişlerdir. Kimyasal olarak sızan oksijenin miktarındaki artışın sonucu olarak, elektriksel iletkenliğin Co ile katkılanmasıyla arttığını görmüşlerdir. Son olarak, araştırmacılar teoriksel hesaplama ile LSGMC elektrolitinin kalınlığının 100 mm olduğunda en yüksek enerji dönüşüm verimliliğine sahip olduğunu bulmuşlardır.

Lin vd. (2013), yaptıkları bu çalışmada, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>' i Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (14BTO) sisteminde SOFC uygulamalarında elektrolit materyali olarak kullanmışlardır. Katkılama oranları 10VO, 25VO ve 50VO molar (mol) olan 14BTO örneklerinin karakterizasyonlarını ve elektriksel davranışlarını X-ışını difraksiyonu (XRD), alan ışına elektron mikroskobu (FE-SEM) ve iki-nokta DC iletkenlik ölçüm metotları ile gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalar sonucunda, araştırmacılar XRD sonuçlarıyla kübik sillenite tek fazı (Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>)' nın 14BTO-10VO ve 14BTO-25VO örneklerinde ve (Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> ve Bi<sub>4</sub>V<sub>15</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>10.85</sub>) iki fazlarının da 14BTO-50VO örneğinde olduklarını göstermişlerdir. 600 °C' de doğal durumunda ve parça-tipi uzun süreli ölçümlerini bu çalışmada 14BTO örneklerinde meydana gelebilmiş olan bozulmanın mümkün sebebini ortaya koymak için gerçekleştirmişlerdir.

Wang vd. (2012), bu çalışmada  $\delta$  faz Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramiklerini kararlı yapmak için Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve BaO' i Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile ikili-katkılama olarak seçmişlerdir. Sabit tutulan bir katkı konsantrasyonu durumunda, araştırmacılar Bi<sub>0.76</sub>Y<sub>0.24-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>1.5+ $\delta$</sub>  (M= Gd, Nb, Sc, Zr, ve Ba)' ın faz kararlılığı ve elektriksel özellikleri üzerine ikili katkıların etkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları bu çalışmanın sonuçlarına dayanarak, bütün ikili katkılanmış örneklerin Bi<sub>0.76</sub>Y<sub>0.24</sub>O<sub>1.5</sub> seramiğinden daha düşük sıcaklıkta katılaştırıldığı sonucuna varmışlardır. Araştırmacılar elde ettikleri örneklerin yapısal özelliklerini incelemişler ve Bi<sub>0.76</sub>Y<sub>0.24-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>1.5</sub>, Bi<sub>0.76</sub>Y<sub>0.24-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>1.5+ $\delta$</sub>  ve Bi<sub>0.76</sub>Y<sub>0.24-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>1.5</sub> seramikleri Bi<sub>0.76</sub>Y<sub>0.24-x</sub>Ba<sub>x</sub>O<sub>1.5- $\delta$</sub>  kübik ve rombohedral fazların bir karışımını gösterirken,  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' in kübik florit yapısını koruduğunu ortaya koymuşlardır. Bunlara ilaveten, Sc<sup>3+</sup> ve Zr<sup>4+</sup> iyonlarının iyonik yarıçapı Y<sup>3+</sup> iyonundan daha küçük olmasına rağmen, Bi<sub>0.76</sub>Y<sub>0.24</sub>O<sub>1.5</sub> seramiğinin örgü sabitinin Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya ZrO<sub>2</sub> ile yer değiştirdiğinde arttığını, fakat Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ile yer değiştirdiğinde azaldığını görmüşlerdir. Sonuç olarak, araştırmacılar Bi<sub>0.76</sub>Y<sub>0.20</sub>Zr<sub>0.04</sub>O<sub>1.5+ $\delta$</sub>  seramiğinin çalışılan

kompozisyonlarının 600 ve 700 °C 'de sırasıyla 0.27 ve 0.55 Scm<sup>-1</sup> gibi en iyi elektriksel iletkenliklere sahip olduklarını ve bu değerlerin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katkılı ve ZrO<sub>2</sub>-katkılı Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramiklerinden çok daha yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır.

Jung vd. (2002), eşbağlı nadir toprak oksit kübik kararlı bizmut oksitler ~ 600 °C' de oksijen alt örgüsünün düzenli-düzensiz bir geçişine maruz kaldığını görmüşlerdir. Bu sıcaklığın aşağısında ısıyla muameleye tabi tutma (tavlama)'nın düzenlemeye bağlı olarak iletkenlikte bir bozunmaya yol açtığını ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar son çalışmalarında, hem Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hem de WO<sub>3</sub> ile katkılanmış yüksek iletkenliğe sahip bir Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektrolitini keşfetmişlerdir. Onlar katkı maddelerini onların kutuplanabilirlikleri ve bu kutuplanabilirliğinin hem yapısal kararlılık hem de iletkenlik üzerine olan etkisini temel alarak seçmişlerdir. Araştırmacılar kararlı bizmut oksit sisteminin elektriksel iletkenlik sonuçlarını sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak ifade etmişlerdir. Son olarak, araştırmacılar katkıların bileşim oranında oynamak suretiyle, yapısal kararlılığın daha kararlı bir iletkenlik elde etme sonucunu verecek şekilde olduğunu ortaya koymuşlardır.

Tietz vd. (2002), bu çalışmada katı oksit yakıt pili bileşenlerinin işleme teknolojisine dünya çapında genel bir bakış yapmışlar ve seramik bileşenlerinin üretim tekniklerini KOYP' in farklı tipleri için özetlemişlerdir. Araştırmacılar genellikle, üst-ölçeklendirilebilir ve otomatikleştirilebilir işlemlere doğru bir yönelimi gözlemlemişlerdir. Buna ilaveten, onlar iç bağlantı materyallerinin ve iç bağlantı üretiminin kritik noktalarını vurgulamışlardır. Son olarak araştırmacılar, özellikle düzlemsel pil tasarımları için, katodun ve ara yüzey korozyonunun krom karışımının düzlemsel KOYP birimlerinin gösterimi için çözülmesi gerekli olan zayıf noktaları olarak göz önüne alındığını açıklamışlardır.

Hsieh vd. (2011), bu çalışmada WO<sub>3</sub> katkılı Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' un atomik yerleşiminin florit yapıya benzer olduğunu bulmuşlardır. Bununla beraber, onlar WO<sub>3</sub> katkılı Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' un elektriksel iletkenliğinin yaygın olarak kullanılan Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' in iletkenliğinden önemli ölçüde daha düşük olduğunu ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar (Ca<sub>x</sub>W<sub>0.15</sub>Bi<sub>0.85-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3.45-x</sub> (x=0, 0.1, 0.2 ve 0.3) olarak formüle edilen örneklerin yapısını ve elektriksel iletkenliğini incelemişler ve sinterlenmiş (W<sub>0.15</sub>Bi<sub>0.85</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3.45</sub> ve (Ca<sub>0.1</sub>W<sub>0.15</sub>Bi<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3.35</sub>' un 7Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 2WO<sub>3</sub> ile benzer tek tetragonal yapı gösterdiğini

gözlemlemişlerdir. Bu nedenle, araştırmacılar  $(W_{0.15}Bi_{0.85})_2O_{3.45}$  ve  $(Ca_{0.1}W_{0.15}Bi_{0.75})_2O_{3.35}$ ' un 10 kat büyütülmüş bir kübik florit alt hücrelerini içerdiği süper yapıyı oluşturduğunu görmüşlerdir. Bununla beraber, onlar sinterlenen örneklerin, artan oksijen boşluk yoğunluğu sebebiyle,  $x=0.2$  ve  $0.3$  için tetragonal yapı ve tetragonal  $CaWO_4$ ' den müteşekkil olduklarını bulmuşlardır. Çalışmalar sonucunda,  $(Ca_xW_{0.15}Bi_{0.85-x})_2O_{3.45-x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2$  ve  $0.3$ )' in iletkenliklerinin  $x$  değeri ile lineer bağlı olmadığını saptamış ve en iyi iletkenliğin serbest-Ca  $(W_{0.15}Bi_{0.85})_2O_{3.45}$  'ın iletkenliğinden daha yüksek olan  $x=0.1$  için  $700$  °C' de  $2.35 \times 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> değerinde olduğu bulunmuştur. Diğer taraftan, araştırmacılar  $(W_{0.15}Bi_{0.85})_2O_{3.45}$  ' den  $(Ca_{0.1}W_{0.15}Bi_{0.75})_2O_{3.35}$  ' in daha yüksek iletkenliğe sahip olmasının daha yüksek anyon boşluk yoğunluğundan ve çok simetrik yapıya sahip olmasından kaynaklanabileceğini düşünmüşlerdir.

Sammes vd. (1999), bizmut oksit sistemlerinin yüksek oksit iyon iletkenliğini gösterdiğini ifade etmişler ve katı oksit yakıt hücreleri 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 kübik kararlı zirkon elektrolitle karşılaştırıldığında alternatif elektrolit materyaller olarak bunların 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.

Chan vd. (2003), katı oksit yakıt pili (KOYP)' nde kullanılan iki tabakalı bir iyon iletken zarı için basit elektrolit modeli geliştirmişlerdir. Araştırmacılar, her ikisinin de anot tarafına itriyum ile dengelenmiş zirkonyum (YSZ) ince bir tabaka ile kaplandığı itriyum katkılı bizmut oksit (YDB) ve alt tabaka elektroliti olan gadolinia katkılı seryum (GDC) modelini ele almışlardır. Bu modelde, oksijen iyonlarının göçü ve serbest elektronların ve elektron boşluklarının çift tabaka elektrolit içine difüzyonu modellenen temelini oluşturmaktadır. Araştırma sonuçları kalınlık oranının  $1$ ' e  $10,000$  olduğu alt tabaka elektroliti üzerine depolanan çok ince bir YSZ tabakasının iki

tabakalı bir elektrolit içinde önemli ölçüde ara-yüz oksijen kısmi basıncını arttırdığını ve elektronik akımın nüfuz etmesini azalttığını göstermiştir. Araştırmacılar Bi/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' in denge kısmi basıncından daha yüksek basınca sahip YSZ ile kaplaması iyileştirilmiş ara yüzey oksijen kısmi basıncının KOYP' inde kullanılabilecek bir aday malzeme olduğunu ortaya koymuşlardır. Son olarak, araştırmacılar iki tabakalı KOYP elektroliti ile elektronik engelleme etkisinin önemli bir sonucu olarak, açık devre gerilimini arttırmak ve böylece hücrenin çıkış güç yoğunluğunu arttırmak için geliştirmişlerdir.

Kaur vd. (2012), düşük ve yüksek sıcaklık elektrolitleri ile MgO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ML) camının kimyasal etkileşim çalışmasını farklı ısıtma sürelerinin bir fonksiyonu olarak rapor etmişlerdir. Onlar çalışmalarında, yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık elektrolitleri ile hazırlanmış difüzyon çiftlerini 800 °C ile 850 °C 'de sırasıyla 5, 100 ve 750 saat süre ile ısıtma işlemine tabi tutmuşlardır. Sonra, elde ettikleri bu örneklerin karakterizasyonunu elektron tarama mikroskobu (SEM), X-ışını nokta haritalama ve elektron nokta mikro analizleri (ENMA) ve X-ışını kırınımı (XRD) kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları difüzyon çiftlerinin mikro yapısal analizleri sonucunda istenmeyen oksitler ve reaksiyon ürünlerinin ara yüzeyde olduklarını ortaya koymuşlardır. Cam iyi bağlanma özellikleri ve özellikle (YSZ) ile tabakalar halinde dizilimin yokluğunu göstermiştir. Araştırmacılar çabalarını ML camı ile ilişkili farklı teorik parametreler dikkate alarak ara yüzey reaksiyonunu anlamak üzerine yoğunlaşmışlardır.

Durmuş vd. (2013), orta sıcaklıkta çalışan katı oksit yakıt hücreleri için Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozit elektrolit tipi malzemeleri incelemişlerdir. Araştırmacılar bizmut tabanlı seramik tozları geleneksel katı hal sentez teknikleri kullanılarak üretmişlerdir ve ürünleri elektron tarama mikroskobu (SEM), X-ışını toz difraksiyonu (XRD), diferansiyel termal analiz/termal gravimetri (DTA/TG) ve dört nokta prob tekniği (4NPT) ile karakterize etmişlerdir. Araştırmacıların yaptığı XRD ve DTA/TG ölçümleri bütün numunelerin kararlı florit tipi yüzey merkezli kübik (fcc) δ-faza sahip olduğunu göstermiştir. Onlar 4NPT ölçümlerini hava içinde 150-1000 °C sıcaklık aralığında yapmışlar ve bu ölçümler sonunda örneklerin elektriksel iletkenliğinin Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' in miktarı artarken azaldığını görmüşlerdir. Araştırmacılar numunelerin elektriksel iletkenliğindeki bu artışı son derece polarize katyon ve oksit iyon boşluklarının sayısındaki artışa bağlamışlardır. Buna ilaveten, en yüksek iletkenlik

değerinin 1000 °C’ de ( $x=20\%$  mol ve  $y=5\%$  mol için)  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y} (\text{Ho}_2\text{O}_3)_x (\text{Tm}_2\text{O}_3)_y$  üçlü sistemi için  $5.31 \times 10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$  olarak bulmuşlar ve örneklerin aktivasyon enerjilerini  $1000/T$ ’ ye karşı  $\log \sigma$  grafiklerinden hesaplamışlardır. Son olarak araştırmacılar bu hesaplanan sonuçlar yük taşıyıcılarının yer değiştirmesinin, oksijen boşluklarının ve uzay yük kutuplaşmalarının sıcaklığının bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjisindeki değişimden sorumlu olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Yılmaz vd. (2008),  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x} (\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$  ikili sisteminde tetragonal  $\beta$ -fazını  $0.01 < x < 0.10$  aralığında stokiometrik oranda monoklinik  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  içine  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  katkılayarak katı-hal reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. Onlar elde ettikleri örneklerin XRD ölçüm sonuçlarının üretilen tetragonal tipi malzemelerin birim hücre parametrelerinin  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ’ un artan katkısı ile arttığını göstermişlerdir. Araştırmacılar toplam elektriksel iletkenliği ( $\sigma T$ ) sıcaklığa ve katkı konsantrasyonuna bağlı olarak ölçmüşler ve  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  ile katılanmış  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tabanlı seramik sisteminin katkı konsantrasyonunun ve sıcaklığın artışı ile artan bir anyonik oksit tipi elektrik iletkenliği gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar inceledikleri sistemde, iletkenliğin en yüksek değerinin  $7\%$  mol  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  ilaveli kompozisyonu için  $670$  °C’ de  $\sigma T = 0.029 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  değerinde olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca, onlar iletkenlik eğrilerindeki atlamayla kendini ortaya koyan faz geçişinin gözlenen sonuçları ile iyi bir uyum içinde olan elektrik iletimini DTA ölçümleri ile doğrulamışlardır. Son olarak araştırmacılar, çalışılan malzemelerin elektriksel iletkenlik eğrilerinin bu grafikleri kullanılarak hesaplanmış oldukları Arrhenius tipi iletkenlik davranışı içinde sıcaklıkla düzgün şekilde arttığını ortaya koymuşlar ve aktivasyon enerjilerini ( $E_a$ ), elde ettikleri grafikleri kullanarak hesaplamışlardır.

Singla vd. (2012),  $(1-x) \text{Bi}_2\text{O}_3 (x) \text{TiO}_2$  ( $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ )’ e katılan  $\text{TiO}_2$ ’ in etkisini X-ışını difraksiyonu (XRD), diferansiyel termal analiz (DTA), alternatif akım iletkenliği, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtıcı spektroskopi (EDS) kullanarak araştırmışlardır. Araştırmacılar XRD sonuçlarının  $\text{TiO}_2$ ’ in  $x \geq 0.15$  konsantrasyonda  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  tek faz oluşumunu gösterdiğini gözlemişler ve  $\text{TiO}_2$ ’ in daha düşük konsantrasyonunun karışık faz oluşumuna yol açtığını gözlemlemişlerdir. Buna ilaveten,  $x=0.15$  ve  $x=0.10$  örneklerinin  $x=0.10$  örneği ile karşılaştırıldığında taneciklerin düzenli ve tekdüze dağılıma sahip olduklarını göstermişlerdir. Son olarak,

araştırmacılar en yüksek iletkenliğin  $x=0.15$  örneği için  $9 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  değerinde olduğunu gözlemlenmişlerdir.

Araştırmacılar, üç tabakalı itriyum-katkılı bizmut oksit (YDB), stronsiyum ve magnezyum katkılı lantan gallat (LSGM) ve lantan-katkılı seryum (LDC) kompozit elektrolit filmine sahip anot destekli katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) geliştirmişlerdir. Araştırmacılar, bir YDB (18 $\mu\text{m}$ )/LSGM (19 $\mu\text{m}$ )/LDC (13 $\mu\text{m}$ ) kompozit elektrolit filmine (hücre-A olarak tasarlanmış) sahip hücrenin, açık-devre gerilimlerinin (OCVs) 500-700 °C çalışma sıcaklık aralığında bir LSGM (31 $\mu\text{m}$ )/LDC (17 $\mu\text{m}$ ) elektrolit filminden (hücre-B olarak belirlenmiş) kısmen daha yüksek olduklarını göstermişlerdir. Daha sonra, katot olarak Ag-YDB kompozisyonu kullanarak elde edilen A pilinin kutuplanma direncinin ve omik direncinin 700 °C' de bir B pilinden daha düşük olduğunu ortaya koymuşlardır. Son olarak, araştırma sonuçları YDB' nin LSGM/LDC kompozit elektrolit filmine sahip anot destekli SOFC içine yerleştirmesinin hücre boyunca etkili bir şekilde elektronik taşınmayı engelleyebileceğini ve böylece OCVs' yi artırdığını ve daha yüksek güç çıkışı sağlayarak pile yardımcı olabileceğini göstermiştir.  $\delta$ -fazında bizmut oksidin bir yüksek oksijen iyon iletkeni ve orta sıcaklık katı oksit yakıt pilleri (IT-SOFCs) için bir elektrolit olarak kullanılabilirdiği iyi bilinmektedir (Guo ve Lin, 2010).

Araştırmacılar, %5-10 mol  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ' i katı hal reaksiyon işleminde kararlı  $\delta$ -faz elde etmek için  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  içine katkılanmışlardır. Ayrıca, onlar %7.5 mol oranında  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  katkılayarak  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  örneğini kararlı hale getirmişler tek fazlı  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Tip-I) benzeri fazı ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar termo-mekanik analiz (TMA), X-ışını difraktometrisi (XRD), AC empedans ve yüksek-çözünürlüklü iletim elektron mikroskobu (HRTEM)' nu örneklerin özelliklerini karakterize etmek için kullanmışlardır. Yaptıkları ölçümler sonucunda, 1 saat boyunca 800-850 °C' de tutmanın daha yoğun örnekler elde etmek için uygun ısıyla muameleye tutma durumu olduğunu görmüşlerdir. Sonuç olarak araştırmacılar iletkenlikteki belirgin bozunma olayının  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fazının ve  $\text{Bi}_3\text{TaO}_7$  oluşumuna ve  $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$   $\text{Bi}_3\text{TaO}_7$  yapısındaki boşluk mertebesine bağlı olarak 650 °C' de 1000 saat kadar uzun-sürelili ısıyla muamele ile elde edildiğini göstermişlerdir (Lin ve Wei, 2011).

Zhen vd. (2005), bu çalışmalarında yüksek yoğunluğa sahip nanokristal  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  katı elektrolitinin işlenmesini incelemişlerdir. Bunun için, araştırmacılar karışık bizmut oksit ve itriyum oksit (%75 mol  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ +%25 mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$ )' in nanotozlarını  $\text{Bi}^{3+}$  ve  $\text{Y}^{3+}$  ü içeren sulu çözeltiden ters titrasyon kimyasal beraber çökelme yoluyla hazırlamışlardır. Buna ilaveten, yüksek yoğunluklu, nanokristal  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  katı elektrolitini basınçsız reaktif sinterleme yoluyla sentezlemişlerdir. Araştırmacılar, nano  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  oluşumunun ve onun tane büyümesinin XRD sonuçlarının  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ve  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  arasındaki katı çözelti reaksiyonunun temelde sinterlemenin ilk aşamasında meydana geldiğini ve nano  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  kristalitlerinin sinterleme işlemi boyunca  $(D-D_0)^2 = Kt$  olarak ifade edilen parabolik hız yasasına uyduğunu ortaya koymuşlardır. Onlar, örnekleri 2 saat boyunca  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılma işleminin ardından, göreceli yoğunluğunun %96' dan daha büyük olduğunu tespit etmişlerdir. Son olarak araştırmacılar, mikroyapının  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  katı elektrolit örneklerinin birkaç yalıtılmış gözenek ile yoğun eş eksenli mikroyapıya ve  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  tanelerinin  $100\text{ nm}$ ' den küçük çaplara sahip olduklarını ortaya koymuşlardır.

Fruth vd. (2007),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  yapıları üzerine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ' in etkisini ve buna tekabül eden elektriksel davranışı araştırmışlardır. Araştırmacılar, katı hal reaksiyonları ile elde edilen toz ürünleri XRD ve SEM ile karakterize etmişlerdir. Onlar örnekleri farklı sıcaklıklarda sinterlemişler, dökme seramikleri karakterize etmişler ve elektriksel davranışı sıcaklığa karşı kaydetmişlerdir. Son olarak araştırmacılar, bu çalışmada bizmut tabanlı oksitlerin yapıları ve elektriksel performansı üzerine katkıların doğal etkisini incelemişler ve mikroyapı analizi için fraktallar teorisini kullanmışlardır.

Kuo vd. (2011), katı oksit yakıt pili elektroliti olarak %14.3 mol  $\text{TiO}_2$  katkılı  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ , 14BTO)' i hazırlamak için kolloid işlenmesini ve sonrasında basınçlı süzmeyi kullanmışlardır. Araştırmacılar, 14BTO örneklerinin malzeme karakterizasyonu ve elektriksel davranışlarını sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD), elektron tarama mikroskobu (SEM) ve iki nokta prob DC iletkenlik yöntemiyle incelemişlerdir. Daha sonra, onlar göreceli olarak  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenmiş örneğe göre %96.82 yoğunluklu kübik sillenite tek fazlı saf 14BTO' u hazırlamışlardır. Diğer taraftan, bozulmanın olası nedenini doğrulamak için doğal durumunda ve  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ' de parça-tipli uzun-sürekli iletkenlik ölçümleri yapmışlardır.  $700\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık altında 14BTO elektrolitlerinin olası uygulama sıcaklığını ortaya çıkarmak için, termogravimetrik analiz (TGA) ile  $\text{CH}_4$  atmosferi altında ek azaltma-oksidasyon testlerini yapmışlardır.

## BÖLÜM III

### TEORİ

#### 3.1 Giriş

Bu bölümde, katı oksit yakıt pilleri, yakıt pili türleri ve bazı özellikleri, katı oksit yakıt pilinin çalışma prensibi, katı oksit yakıt pilini oluştururken kullanılan kimyasalların genel özellikleri ve regenerative (yenilemeli) katı oksit yakıt pili hakkında bilgi verilecektir.

#### 3.2 Yakıt Pilleri

Günümüzde, küresel nüfus artışıyla enerji ihtiyacının artması ve enerjinin kullanımı sonucunda meydana gelen çevresel etkiler, bilim adamlarını, birkaç yüzyıl içinde tükenme tehlikesiyle yüz yüze geleceğini düşündükleri kömür, petrol, biyogaz gibi geleneksel fosil tabanlı enerji kaynaklarının yerine, yeni enerji kaynaklarını keşfetmeye zorlamaktadır. Bunun için, temiz, verimli ve çevre dostu olması istenen enerji üretimi için mühendisler ve bilim adamları gayretle çalışmaya devam etmektedirler. Yüksek verimlilikle yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çevirebilen ve uygun yakıt kullanıldığında (hidrojen) ortama hiçbir şekilde zehirli gaz salmayan, alternatif ve temiz enerji elde etme sistemlerinden biri olan yakıt pili hücreleri araştırma konusu olmuştur. Üstelik yakıt hücreleri çeşitlerinden biri olan katı oksit yakıt pilleri (KOYP' leri) ticari elektrik üretimi için yeterli ölçekte tesis geliştirme potansiyeline sahiptir. Özellikle, KOYP' lerinin kalbi olarak nitelendirilen ve iyonik iletkenliğe sahip olması istenen elektrolit malzemelerin hazırlanması ve onların yapısal ve elektriksel dayanıklılık özelliklerinin ve ömür-sürelerinin de belirlenmesi büyük önem arz etmeye başlamıştır.

Yakıt pillerinin geçmişi 1838 yılına dayanmaktadır. William Grove tarafından  $H_2-O_2$  pili üzerinde gerçekleştirilen çalışmada suyun elektrolizi esnasında ters reaksiyon sonucu sabit akım ve gücün üretildiği fark edilmiş, böylece tesadüfen yakıt pili teknolojisinin temelleri atılmıştır.

### 3.2.1 Yakıt pili çeşitleri

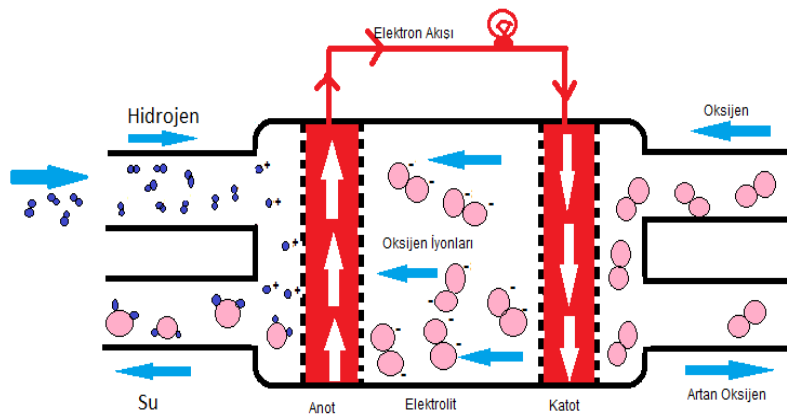
Elektroliti dışında tüm yakıt pillerinin tasarımı neredeyse aynıdır. Kullanılan elektrolit malzeme çeşidine göre 6 çeşit yakıt pili tanımlayabiliriz:

**Çizelge 3.1.** Yakıt pili çeşitleri

Yakıt Pilleri	Elektrolit	Taşınan Yük	Katalizör
Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)	Polimer	$H^+$	Platin
Alkali Yakıt Pili (AYP)	Sıvı KOH	$OH^-$	Platin
Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)	Sıvı $H_3PO_4$	$H^+$	Platin
Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)	Sülfürik Asit veya Polimer	$H^+$	Platin
Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)	Lityum- Potasyum Karbonat Karışımı	$CO_3^{2-}$	Nikel
Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)	Kararlı Zirkonyum	$O^{2-}$	Seramik

### 3.3 Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)

Katı oksit yakıt hücresi iki elektrot (anot ve katot) ve iki elektrot arasına konulan bir elektrolitten oluşur. Katı oksit yakıt hücrelerinde sıvı yerine katı oksit veya seramik elektrolit kullanılır. Bu elektrolit 1000 °C' de oksijen iyonlarının aktif olduğu seramikten yapılmış bir elektrolittir. Katı elektrolitin her iki tarafında özel gözenekli elektrot malzeme bulunur.



**Şekil 3.1.** KOYP' nin şematik gösterimi

Katı oksit yakıt hücresinin anot elektrot kısmında H<sub>2</sub> molekülleri Şekil 3.1' de gösterildiği gibi hidrojen iyonu haline gelir.



Hücrenin katot elektrot kısmına gönderilen O<sub>2</sub> molekülleri, anot elektrot kısmında hidrojen moleküllerinin hidrojen iyonu haline gelirken bıraktığı elektronları alarak oksijen iyonuna dönüştürür.



Diğer taraftan hidrojen iyonları ile katot elektrot kısmında oluşan oksijen iyonları birleşerek su moleküllerini oluşturur.

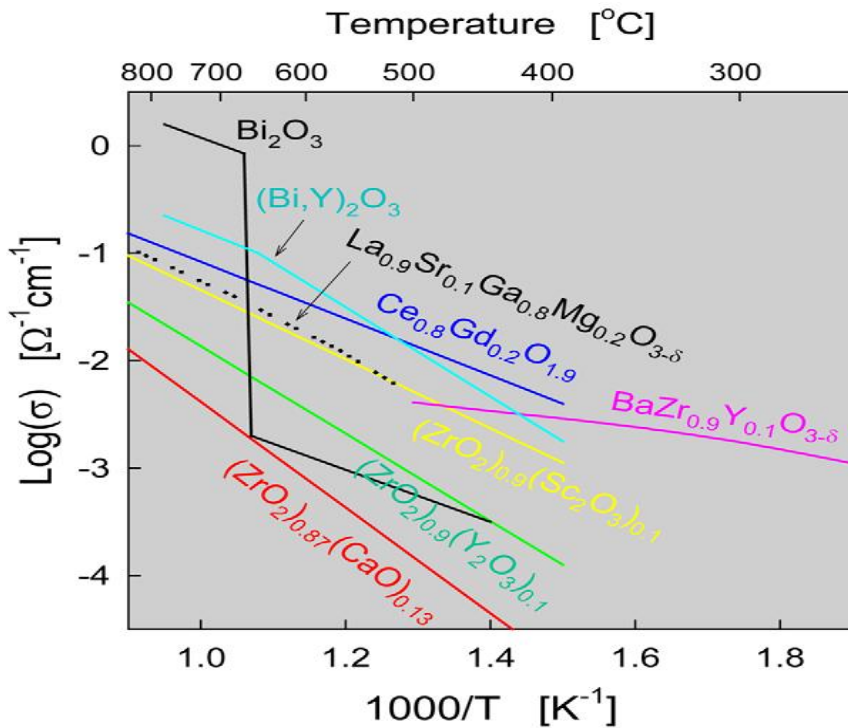


### 3.3.1 Katı oksit yakıt pillerinde kullanılan elektrolitler

Yakıt pilleri çalışma sıcaklığı, yakıt tipi ve elektrolit tipine göre sınıflandırılmaktadır. Tipik bir yakıt pilinde anot ve katot olarak isimlendirilen iki elektrot ve bunların arasında bulunan elektrolitten oluşur. Elektrolitteki iyonik iletim oksijen iyonları ile sağlanır. Bu nedenle katı oksit yakıt hücrelerinde başlıca aranan özellikler arasında yeterli oksijen iyon iletkenliğine (>0.03 Scm<sup>-1</sup>) sahip elektrolitlerin olması vardır. Ayrıca yükseltgeyici ve indirgeyici koşullarda kararlılık ve hücrenin çalışması sırasında yoğunluk ve geçirmezliği diğer aranan özellikler arasındadır.

Elektrolit malzeme yakıt hücresini oluşturan diğer hücre bileşenleri ile mekanik ve kimyasal olarak uyumlu olmalıdır. Elektrolit malzemelerin geliştirilmesinde önemli konulardan biri de orta sıcaklık katı oksit yakıt hücreleri için işletim sıcaklığının 500 °C-800 °C' ye düşürülmesidir. Çalışmalarda genellikle elektrolit olarak florit yapısı taşıyan kararlı zirkonyum (ZrO<sub>2</sub>) kullanılmakla beraber buna %8-9 mol kadar yitrium oksit (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) katkılanmaktadır. Bu sayede yalıtkan olan zirkonyum' a metal oksit ilavesi yapılarak iletkenlik kandırılmaktadır. Florit yapı katkılanmış seryum' da düşük sıcaklıkta (600 °C-800 °C) çalışan KOYP' lerinde uygulanmıştır.

Son yıllarda perovskitler, kahverengi mileritler ve heksagonal yapılı oksitlerinde iyi iyonik iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur. KOYP' lerinde kullanılan diğer malzemeler şunlardır; zirkonyum oksit ( $ZrO_2$ ), seryum oksit ( $CeO_2$ ), bizmut trioksit ( $Bi_2O_3$ ), gadolonyum titanyum oksit ( $Gd_2Ti_2O_7$ ), baryum indiyum oksit ( $Ba_2In_2O_5$ ) gibi. Katı yakıt hücrelerinde kullanılan bazı elektrolitlerin iyonik iletkenliklerin  $\log \sigma'$  nın  $1000/T$ ' ye karşı grafiği Şekil 3.2' de verilmektedir. Şekil 3.2' de görüldüğü gibi, bu elektrolitler arasında bizmut tabanlı elektrolit en yüksek iletkenliğe sahiptir. Bu da bir elektrolitte aranan ilk özelliktir.



Şekil 3.2. Katı yakıt hücrelerinde kullanılan bazı elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri  $\log \sigma'$  nın  $1000/T$ ' ye karşı grafiği

### 3.4 Elektriksel İletkenlik

Bir iletken malzemeye uygulanan elektriksel alan etkisiyle yük taşıyıcıların hareketi sonucu meydana gelir. Elektriksel iletkenlik yük taşıyıcıların cinsine göre sınıflandırılır. Eğer hareketli tanecikler elektron ise elektronik iletkenlik, iyonlar ( $O^{2-}$ , Li gibi) ise iyonik iletkenlik, hem iyonlar hem de elektronlar ise karma iletkenlik olarak adlandırılır.

Metallerde elektriksel iletkenlik görülür. Metallerde serbest elektronlar eksi kutuptan artı kutba doğru hareket eden negatif yük taşıyıcılarıdır. Genellikle sıvı eriyiklerde

iyoniksel iletkenlik görülür. İyonik iletkenlikte  $O^{2-}$ ,  $N^{3-}$ ,  $B^{2-}$ ,  $Cl^-$  gibi anyonlar ve  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$  gibi katyonların elektriksel alan etkisi altında ortamda hareket etmeleri ile meydana gelen iyonik iletkenliğe sahip katılara katı elektrolit denir. Bu iletkenlik türüne en iyi örnek  $O^{2-}$  iyonlarının gösterdiği elektriksel iletkenliğe sahip katı oksit yakıt hücreleri verilebilir.

Öz direnç ve elektriksel iletkenlik maddelerin ayırt edici özelliğidir. Elektriksel iletkenlik  $\sigma$  ile gösterilir ve birimi  $(\Omega cm)^{-1}$ ' dir. Öz direnç  $\rho$  ile gösterilir ve birimi  $\Omega cm$ ' dir. Öz direnç ve elektriksel iletkenlik arasındaki bağıntı aşağıda gösterilmiştir.

$$\sigma=1/\rho \quad (3.4)$$

Burada,  $\rho$  öz dirençtir. Öz direnç ölçüm yapılan malzemedeki voltaj, akım ve geometrik yapı faktörü kullanılarak belirlenebilir ve bu durum aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$\rho=G(V/I) \quad (3.5)$$

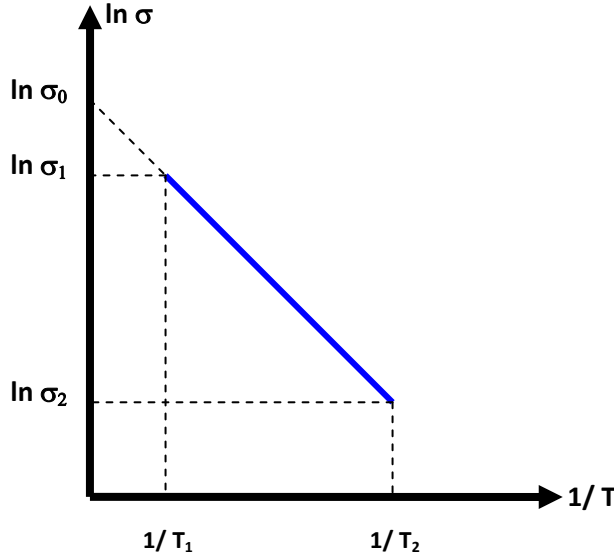
Burada, G değeri geometrik yapı faktörüdür. Numunenin kalınlığına, geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir.

### 3.5 Aktivasyon Enerjisi

Elektronlar ve anyonlar negatif yük, elektron boşlukları ve katyonlar ise pozitif yük taşıyıcılarıdır. Bu yük taşıyıcılarına ait iletkenlik denklemi Arrhenius eşitliği ile verilir,

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.6)$$

Burada  $\sigma_0$  ilk sıcaklık değerine karşılık gelen iletkenlik değeri, R ideal gaz sabiti ( $8,63 \times 10^{-5}$  eV.  $K^{-1}atom^{-1}$ ) ve  $E_a$  aktivasyon enerjisidir. Şekil 3.3' de görülen Denklem 3.7' de verilen  $\sigma(1/T)$ ' nin  $1/T$ ' ye göre grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden elde edilir.



Şekil 3.3.  $(\ln(\sigma)-1/T)$  grafiği

Buna göre bu doğrunun eğimi  $m$

$$m = \frac{E_a}{R} = \left( \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right) \quad (3.7)$$

Denklem 3.7' den de aktivasyon enerjisini veren ifade aşağıdaki şekilde elde edilir;

$$E_a = \left( \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right) R \quad (3.8)$$

Burada,  $T_1$  ve  $T_2$  ölçüm yapılan sıcaklık aralığının başlangıç ve bitiş noktalarındaki sıcaklıklar ve  $\sigma_1$  ve  $\sigma_2$  sırasıyla bu sıcaklık değerlerine karşılık gelen iletkenlik değerleridir.

### 3.6 Kullanılan Kimyasallar

#### 3.6.1 Bizmut trioksit ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

Bizmut Bi sembolü ile periyodik tablonun 5A grubunda yer alan kimyasal bir elementtir. Grubun son elementidir. Yarı metaldir. Kütle numarası 209 olan bir tek doğal izotopu vardır. Atom numarası 83, atom ağırlığı 209.8' dir. Metaller arasında civa dışında ısı iletkenliği en düşük olanıdır. Elektrik iletkenliği düşüktür ve yüksek bir direnç gösterir. Metallerin en diamanyetik olanıdır. Pembemsi tonda beyaz kırılğan bir metaldir. Bizmut

doğada bulunan radyoaktif olmayan elementlerin en yüksek atom numaralıdır. Havada mavi alevle yanarak sarı renkli oksit dumanları oluşturur. Bizmut genellikle kurşun ve bakır cevherlerinin işlenmesi sırasında bir yan ürün olarak elde edilir. Bizmut doğada genellikle element durumunda bulunur. Başlıca minerali bizmut trisülfür ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )'dür. Bu sülfürlü mineralin oksitlenme ürünü olan bizmut trioksit ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ikinci önemli mineralini oluşturur. Çalışmada %99.9 saflıkta bizmut trioksit kullanılmıştır.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  polimorf yapıda ve sarımsı bir tozudur. Monoklinik faz olan  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , saf  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  'in oda sıcaklığında kararlı halde bulunan yapısıdır.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  'e ait diğer fazlar oda sıcaklığında kararlı değildir fakat yüksek sıcaklıklarda kararlı halde bulunur.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dezenfektanlarda, mıknatıslarda, cam yapımında, kağıt ve plastiklerin yanmaz duruma getirilmesinde ve katalizör olarak kullanılır.

### 3.6.2 Terbiyum (III, IV) oksit

Terbiyum; Tb sembolü ile gösterilen nadir toprak elementlerinden bir elementtir. Atom numarası 65, kütle numarası 158.924 g/mol dür. Bileşiklerinde hem +4 hem de +3 değerlikli olabilir. Metalik terbiyum gümüş beyazı renktedir, fakat hava da oksitlenerek kararır. Tabiatta bolluk derecesi bakımından nadir toprak metallere en az bulunanıdır. Nadir toprak metalleri minerallerinde bulunur. Daha çok toryum kaynağı olarak bilinen monazit kumlarından yan ürün olarak elde edilir. Terbiyum oksit, televizyon tüplerinde kullanılmakta olan yeşil fosforu etkin hale getiren özellik göstermektedir. Yakıt hücrelerini sağlamlaştırıcı kristal olarak kullanılan ve yüksek sıcaklıklar da çalışan  $\text{ZrO}_2$  ile birlikte kullanılır. Terbiyum oksit lazer elde etmede, elektronik aletlerin üretiminde ve alaşımlarda da kullanılmaktadır.  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 'nin bileşik veya ara (interstisyel) oksit sistemlerinde tam anlamıyla bir faza sahip olup olmadığı tartışma konusudur. Diğer 3 terbiyum modeli şunlardır:  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TbO}_2$  ve  $\text{Tb}_6\text{O}_{11}$ . Genellikle  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , havadaki oksalat ve sülfatın yanmasıyla ortaya çıkar. Terbiyum oksit yüksek sıcaklıklara çıkarıldığı zaman  $\text{O}_2$  kaybeder ve orta sıcaklıklarda (yaklaşık 350 °C) geri dönüşümlü olarak  $^{18}\text{O}_2$  kaybına uğrar. Terbiyum oksit, terbiyum(III) tuzlarını üretmek için konsantre asitler ile reaksiyona girer. Örneğin  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 'in sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda terbiyum(III) sülfat oluşur. Diğer taraftan,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  ve terbiyum(III) klorür çözeltisi elementel klor oluşturmak için hidroklorik asit ile yavaş yavaş reaksiyona girer.

### 3.6.3 Holmiyum trioksit (Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

1878 yılında Soret ve bir yıl sonrada Soret' den bağımsız çalışma sürdüren Cleve tarafından bulunmuştur. Saf holmiyum metali ise 1940 yılında üretilmiştir. Peryodik cetvelin 3B grubunda yer alan ve kimyasal bir element olan holmiyum, Ho sembolü ile gösterilir. Heksagonal kristal yapısında ve lantanitlerin itriyum grubundan nadir toprak metalidir. Doğal holmiyumun kütle numarası 150-164 ve 166-170 olan yapay izotopları elde edilmiştir. Yükseltgenme basamağı +3 tür. Kimyasal bakımdan lantana benzemektedir. Holmiyum (III) tuzları sarı kahverengiden yeşile değişen renklerde. Atom numarası 67, atom ağırlığı 164.94' tür. Ender toprak minerallerinde grubun diğer elementleri ile birlikte bulunur. Yeryüzünde bulunma oranının milyonda 0.7-1.2 arasında olduğu düşünülmektedir. Holmiyumun özel manyetik özellikleri vardır. Ferromanyetik özellikleri demirden daha üstündür. Saf holmiyum, holmiyum florit (2HoF<sub>3</sub>)' in kalsiyumla indirgenmesi ile elde edilir. Bu tepkime sonucunda saf holmiyum ve kalsiyum florür oluşur. Kuru havada holmiyum oldukça dayanıklıdır. Holmiyum, itriyum ile manyetik bileşikler oluşturur. Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suda çözünmez ve atomik kütlesi 377.859 gr/ mol' dür. Kristal yapısı cisim merkezli kübik (bcc)' dir.

## BÖLÜM IV

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, ilk önce, temel madde olarak kullanılan  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ' e değişik yüzdelerde  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  katkılanarak elde edilen toz karışımların farklı sıcaklıklarda ısı işlemlere tabi tutularak  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$  üçlü sistem örneklerinin elde edilmesi anlatılacaktır. Sonra, elde edilen bu örneklerin kristal yapılarını ve elektriksel iletkenliklerini belirlemek için, sırasıyla yapılan X-ışınları diffractometresi (XRD) ve dört-nokta prob metodu (DNPM) ölçümleri anlatılacaktır.

#### 4.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ Tabanlı $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ve $\text{Tb}_4\text{O}_7$ Katkılı Karışımların Hazırlanması

Bu kısımda; hazırlanacak olan maddelerin mol hesaplamaları yapılmış ve karışımlar hazırlanmıştır.

##### 4.1.1 Karışımların hazırlanması

Bu çalışmada bileşim oranı %1–%11 mol aralığında değişen  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , yüzdesi sabit tutulan  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ' e katkılanarak  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$  için, uygun stokiometrik miktarlarda tartımları yapılmış ve agat havan içinde homojen bir karışım elde edilecek şekilde öğütürerek mol cinsinden yüzdeleri Çizelge 4.1' de verilen  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$  ve  $S_6$  olmak üzere 6 adet karışım örneği hazırlanmıştır.

**Çizelge 4.1.**  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$  ve  $S_6$  örneklerinde katkı maddesi olarak kullanılan  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  örneklerinin ayrıca temel madde olarak kullanılan  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  un mol cinsinden yüzdeleri

Örnekler	$\text{Ho}_2\text{O}_3$ (%mol)	$\text{Tb}_4\text{O}_7$ (%mol)	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ (%mol)
$S_1$	1	11	88
$S_2$	3	9	88
$S_3$	5	7	88
$S_4$	7	5	88
$S_5$	9	3	88
$S_6$	11	1	88

Çizelge 4.2' de,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$ ,  $S_6$  örneklerinde kullanılacak olan  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ' nin teorik kütle miktarları verilmektedir.

**Çizelge 4.2.** S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>5</sub>, S<sub>6</sub> örneklerinde kullanılacak olan Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>'in teorik kütle miktarları

Örnekler	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>		Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Toplam
	%	(g)	%	(g)	%	(g)	(g)
S <sub>1</sub>	1	0.0377857	11	0.8224623	88	4.1004422	4.96067
S <sub>2</sub>	3	0.1133571	9	0.6729237	88	4.1004422	4.88670
S <sub>3</sub>	5	0.1889285	7	0.5233851	88	4.1004422	4.81274
S <sub>4</sub>	7	0.2644999	5	0.3738465	88	4.1004422	4.73877
S <sub>5</sub>	9	0.3400713	3	0.2243079	88	4.1004422	4.66480
S <sub>6</sub>	11	0.4156427	1	0.0747693	88	4.1004422	4.59083

Çizelge 4.3' de S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>5</sub>, S<sub>6</sub> örneklerinde kullanılacak olan Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>' nin yüzdeleri, deneysel olarak ölçülen kütle miktarları, her bir örnekteki ölçülen toplam kütle ile hesaplanan teorik kütle arasındaki kütle kaybı verilmektedir.

**Çizelge 4.3.** S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>5</sub>, S<sub>6</sub> örneklerinde kullanılacak olan Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>'nin yüzdeleri, deneysel olarak ölçülen kütle miktarları, her bir örnekteki ölçülen toplam kütle ile hesaplanan teorik kütle arasındaki kütle kaybı

Örnekler	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>		Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Toplam	Kütle Kaybı
	%	(g)	%	(g)	%	(g)	(g)	(g)
S <sub>1</sub>	1	0.0377	11	0.8224	88	4.1004	4.9605	0.0001
S <sub>2</sub>	3	0.1132	9	0.6729	88	4.1004	4.8865	0.0002
S <sub>3</sub>	5	0.1889	7	0.5233	88	4.1004	4.8126	0.0001
S <sub>4</sub>	7	0.2644	5	0.3738	88	4.1004	4.7386	0.0001
S <sub>5</sub>	9	0.3400	3	0.2243	88	4.1004	4.6647	0.0001
S <sub>6</sub>	11	0.4156	1	0.0747	88	4.1004	4.5907	0.0001

Örnekler için gerekli olan malzemelerin hazırlanmasında sırasıyla aşağıdaki adımlar takip edildi:

1. Örneklerin tartımı için gerekli hazırlıklara başlandı. Öncelikle hassas terazinin gerekli ayarlamaları yapıldı ve daha hassas bir ölçüm yapmak için virgülden sonra 4 basamak kullanılmaya karar verildi.
2. İlk önce, alüminyum folyonun kütesinin göz ardı edilmesi için terazi üzerine folyo

konularak terazi sıfırlandı ve malzeme folyo üzerine konularak kütlesi ölçüldü. Her malzeme için ayrı folyo kullanıldı ve her bir malzeme için bu tartma işlemi üç defa tekrarlandı.

3. Daha sonra, her bir örnek için istenilen kütlelerdeki  $Tb_4O_7$ ,  $Ho_2O_3$  ve  $Bi_2O_3$  malzemeleri yine darası alınmış temiz bir alüminyum folyo üzerinde dikkatli bir şekilde birleştirilerek karıştırıldı.

4. Terazi ile karıştırılmış olan bu malzemenin toplam kütlesi ölçüldü ve kaydedildi.

5. Tartım işlemi sonucunda elde edilen kütle miktarı ile başlangıçta hesaplanan kütle miktarı karşılaştırılarak kütle kaybı bulundu.

6. Öğütme işlemi öncesinde, karışımın içinde öğütüleceği agat havan, ilk önce nitrik asit ve saf su ile temizlenip son olarak asetonla yıkandı.

7. Hazırlanan karışım ortalama 30 dakika agat havan içerisinde öğütüldü. (Öğütmedeki amaç karışımın daha homojen olması ve taneciklerin ufalmasıyla toplam reaksiyon yüzey alanını artırmaktır.)

8. Öğütülerek homojen hale getirilen karışım temiz bir tüp içerisine alındı.

9. Yukarıdaki işlemler  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$ ,  $S_6$  örnekleri için gerekli malzemeleri elde etmek için tekrarlandı.

#### 4.2 Malzemelerin Sentezlenmesi

Katı hal reaksiyonları Nabertherm model kül fırında gerçekleştirildi. Reaksiyon sırasında sıcaklığa dayanıklı ve bileşiklerle reaksiyon vermeyen porselen krozeler kullanıldı. Reaksiyonlar için uygun zaman (saat), sıcaklık (derece santigrat) ve bileşim (mol yüzdesi) parametreleri tespit edildi. Bileşim oranı %1–11 mol arasında holmiyum trioksit ve terbiyum trioksitin, bizmut trioksit içerisine katılanmasıyla 6 adet stok karışım hazırlanmıştır. Bu çalışmada hazırlanan karışımlar ve bunların bileşimleri Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Katı hal tepkimeleri, katı fazlardaki atomik difüzyon hızına bağlı olduğundan reaksiyon hızı, sıcaklık ve fırınlama süresi ile yakından ilgilidir. Bunlar göz önüne alınarak Çizelge 4.2' de verilen stok karışımlardan uygun miktarlarda (~5 g) tartılarak alınan örnekler, reaksiyon süresi 24 saat reaksiyon sıcaklığı  $600\text{ }^\circ\text{C}$  de ön ısıl işlem yapıldıktan sonra reaksiyon süresi 48 saat reaksiyon sıcaklığı  $700$ ,  $750$  ve  $800\text{ }^\circ\text{C}$  arasında, sıcaklık taraması yapılarak belirlenmeye çalışıldı. Her ısıl işlem öncesinde ve sonrasında tartma işlemi yapılarak kütle değişimi kontrol edildi ve madde kaybı olup olmadığı tespit edildi.

### 4.3 Ölçümler

Bu kısımda, katı oksit yakıt hücresi (KOYP) örnekleri için geliştirilen elektrolitlerin yapısal ve elektriksel özelliklerinde kullanılan XRD ve dört nokta ölçüm sistemleri kısaca tanıtılmış ve yapılan ölçümlerde hangi model sistemlerin kullanıldığı verilmiştir.

#### 4.3.1 X–Işınları toz difraktometresi ölçümleri

Üretilen örneklerin kararlı bir yapıya sahip olup olmadıklarını ve kristal yapılarını incelemek için XRD ölçümleri Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Laboratuvarında yapıldı. Oda sıcaklığında örneklerin kristal yapısının belirlenmesi için XRD ölçümleri  $2\Theta=20^\circ-80^\circ$  aralığında,  $0.002^\circ/\text{dk}$  taramasına ve  $1.544 \text{ \AA}$  dalga boyuna sahip Cu-K $\alpha$  X-ışını ile Shimadzu XRD-6000 model cihaz kullanılarak alındı.

#### 4.3.2 Elektriksel iletkenlik ölçümleri

Örneklerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla nasıl değiştiklerini tespit etmek amacıyla DNPM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için, öncelikle  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  katkılanarak elde edilmiş toz halindeki  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$  üçlü sistem örnekleri 10 ton basınç altında çelik kalıpta preslenerek 1mm kalınlığında ve yaklaşık 13 mm çapında 18 adet tablet haline getirilmiştir. Bu işlem Specac marka pres makinası ile gerçekleştirilmiştir. Tablet örnekler  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 10 saat boyunca Nabertherm marka kül fırında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonucunda tabletler daha sert duruma getirilmiştir, safsızlıklardan arındırılmıştır ve kümelerin oluşmaları sağlanmıştır. Bu tabletler daha sonra iletkenlik ölçümü için yüksek ısıya dayanıklı ( $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilerek ve 0.5 mm çaplı platin teller numune üzerine temas edecek şekilde kontak yapılarak four-point probe DC iletkenlik ölçüm tekniği (dört nokta probe yöntemi) ile iletkenlikleri ölçülmüştür. Bütün ölçüm DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapılmıştır. Bu sistem PC, IEEE–488.2 Bus, Interface kart, scan kartlı multimetre, programlanabilir güç kaynağı ve bu amaç için yazılmış bilgisayar programlarından oluşmaktadır. Bütün cihazlar GPIB protokolünü destekleyen uygun portlara sahiptir.

Güç kaynağı olarak Keithley 2400, data eldesi için de Keithley 7700-2 Scan kart içeren Keithley 2700 multimetre, dataların bilgisayara aktarılması ve cihazların kontrolü için ise Keithley 488.2 Interface kart kullanılmıştır. Veriler tek tek kontrol edilmiştir ve

grafik haline getirilmiştir. Sistemin sıcaklığını belirleyebilmek için numune yakınlarına (1-2 cm) K tipi termal çift yerleştirilmiş ve sıcaklık değerleri multimetreden bilgisayar kontrollü olarak alınmıştır.

## BÖLÜM V

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde üretilen örneklerin kararlı bir yapıya sahip olup olmadıklarını ve kristal yapılarını tespit etmek için yapılan XRD ölçümlerinden elde edilen sonuçlar verilecek ve yorumları yapılacaktır.

#### 5.1 XRD Ölçüm Sonuçları

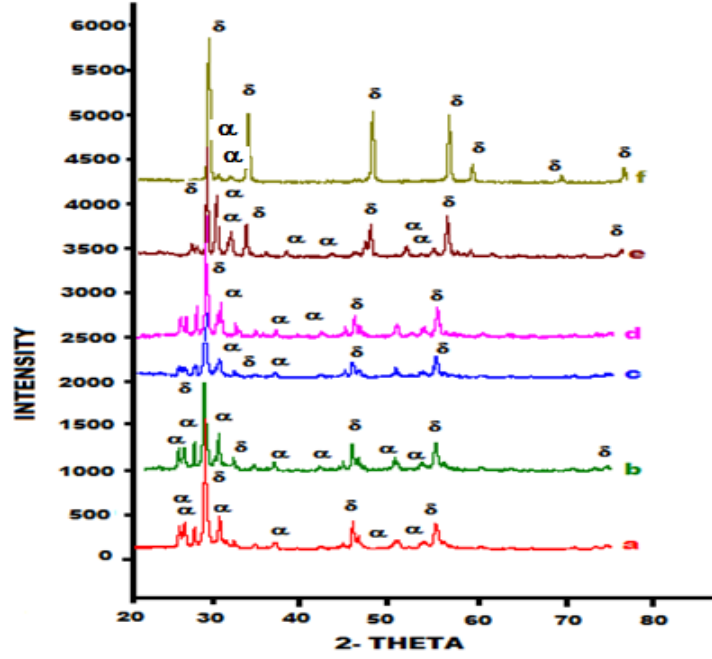
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$  üçlü sisteminde her biri, 700, 750 ve 800 °C' de 48 saatlik ısısal işleme tabi tutularak elde edilen örneklerin XRD ölçümleri yapıldı. Çizelge 5.1  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$  üçlü sisteminde elde edilen fazları göstermektedir. XRD ölçümlerinden alınan sonuçlara göre, sadece 750 ve 800 °C' de 48 saat sentezlenerek elde edilen S<sub>6</sub> örnekleri (x=11, y=1) kararlı fcc kübik  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> florit yapıya sahiptirler. Diğer bütün örnekler kararlı olmayan  $\alpha$ + $\delta$  karışık yapıya sahiptirler. 750 °C' de 48 saat sentezlenerek elde edilen S<sub>1</sub> ve S<sub>2</sub> örneklerinin XRD desenlerini alabilmek deneysel sorunlardan dolayı mümkün olmamıştır.

Çizelge 5.1.  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$  üçlü sisteminde gözlenen fazlar

Sentez sıcaklığı (°C)	Sentez Zamanı (saat)	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ (x, y=mol%)					
		x=1 y=11	x=3 y=9	x=5 y=7	x=7 y=5	x=9 y=3	x=11 y=1
		S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>6</sub>
700	48	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
750	48	–	–	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\delta$
800	48	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\delta$

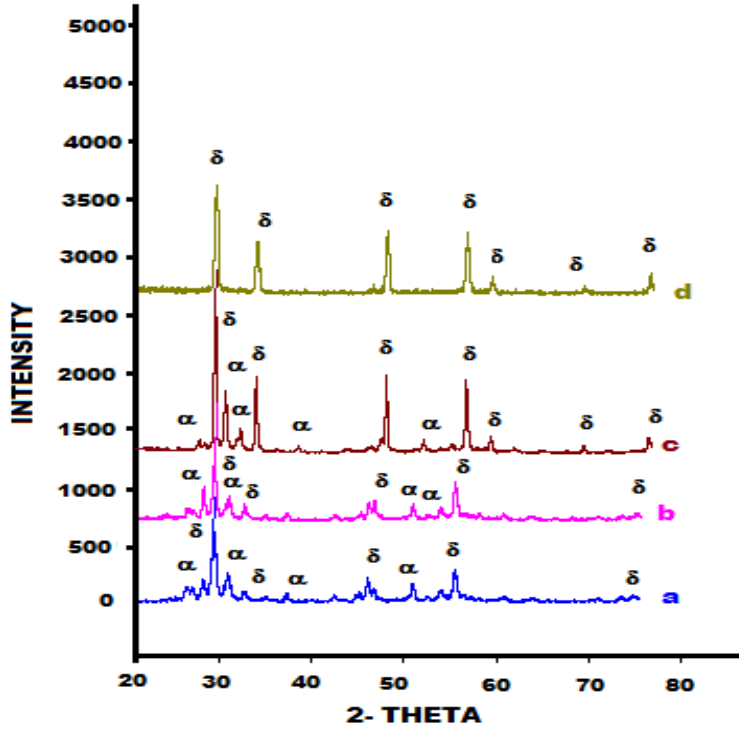
### 5.1.1 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ üçlü sisteminde elde edilen karışık fazlara ait veriler

Şekil 5.1’ de 700 °C’ de 48 saat ısıtılma tabii tutulan örneklerin oda sıcaklığında elde edilmiş olan XRD desenlerinin birbirleriyle karşılaştırılması görülmektedir.

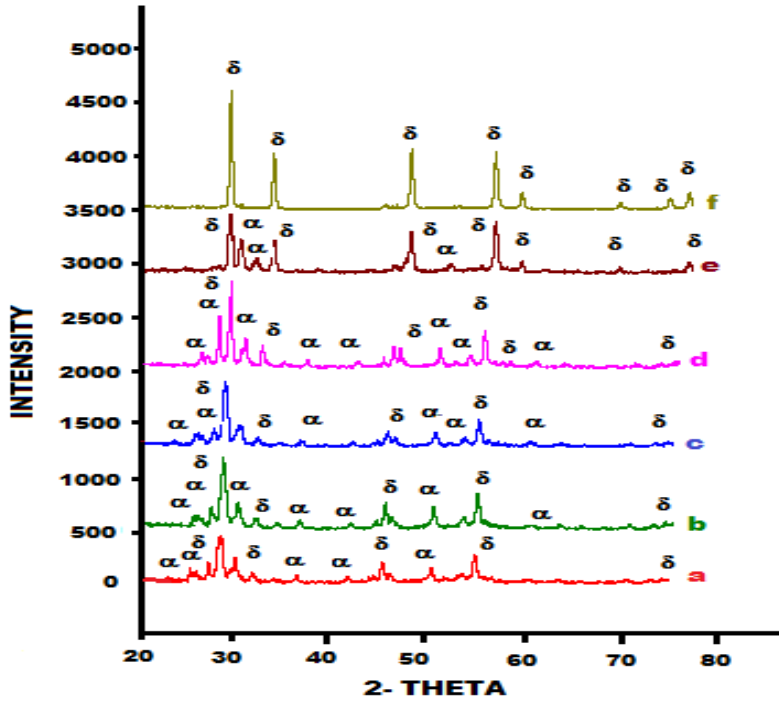


Şekil 5.1. 700 °C’ de 48 saat ısıtılma tabii tutulan örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması (a) S<sub>1</sub>, (b) S<sub>2</sub>, (c) S<sub>3</sub>, (d) S<sub>4</sub>, (e) S<sub>5</sub> ve (f) S<sub>6</sub>

Şekil 5.1’ de görüldüğü gibi, 700 °C’ de 48 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilmiş olan örneklerin XRD spektrumlarına bakıldığında, örneklerin hepsinin kararlı olmayan monoklinik  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ +kübik  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  karışık fazına sahip oldukları görülmektedir. 700 °C’ de 48 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilmiş olan S<sub>6</sub> (x=11, y=1) örneğine ait XRD deseni incelendiğinde, kararlı olan yüzey merkezli kübik (fcc)  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  florit yapının oluşmaya başladığı görülmektedir. Fakat kararlı  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazına ait en yüksek şiddetli pikin yanında  $2\theta=29$  ve  $32^\circ$  lerde kararlı olmayan monoklinik  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}$  fazına ait piklerin bulunduğu görülmektedir. Buna göre, aynı sentezleme sıcaklığında  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  katkı oranındaki artış kararlı bir yapının oluşmasını olumlu bir şekilde etkilemiştir. Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’ de sırasıyla 750 ve 800 °C’ de 48 saat ısıtılma tabii tutulan örneklerin oda sıcaklığında elde edilmiş olan XRD desenlerinin birbirleriyle karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 5.2. 750 °C’ de 48 saat ısıtıl işleme tabi tutulan örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması (a) S<sub>3</sub>, (b) S<sub>4</sub>, (c) S<sub>5</sub> ve (d) S<sub>6</sub>

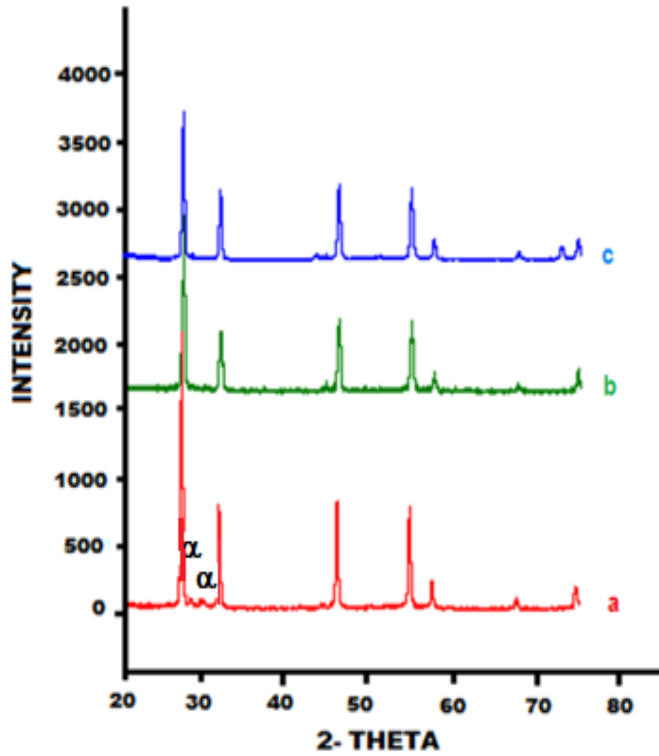


Şekil 5.3. 800 °C’ de 48 saat ısıtıl işleme tabi tutulan örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması (a) S<sub>1</sub>, (b) S<sub>2</sub>, (c) S<sub>3</sub>, (d) S<sub>4</sub>, (e) S<sub>5</sub> ve (f) S<sub>6</sub>

750 ve 800 °C’ de 48 saat ısıl işleme tabi tutularak elde edilmiş olan  $S_6$  ( $x=11, y=1$ ) örneklerin tamamen kararlı olan yüzey merkezli kübik (fcc)  $\delta$ - $Bi_2O_3$  florit yapıya sahip oldukları görülmektedir. Diğer örnekler ise kararlı olmayan monoklinik  $\alpha$ - $Bi_2O_3$  + kübik  $\delta$ - $Bi_2O_3$  karışık fazına sahiptirler. Sonuç olarak,  $Ho_2O_3$  miktarının artmasının malzemenin kararlı bir yapıya sahip olmasında en büyük rolü olduğu söylenebilir.

### 5.1.2 $(Bi_2O_3)_{1-(x+y)}(Ho_2O_3)_x(Tb_4O_7)_y$ üçlü sisteminde elde edilen kararlı fazlara ait veriler

Şekil 5.4’ de, 700, 750 ve 800 °C’ de 48 saat ısıl işleme tabi tutulan  $S_6$  ( $x=11, y=1$ ) örneklerinin oda sıcaklığında elde edilmiş olan XRD desenlerinin birbirleriyle karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 5.4. (a) 700, (b) 750 ve (c) 800 °C’ de 48 saat ısıl işleme tabi tutulan  $S_6$  örneklerinin XRD spektrumlarının karşılaştırılması

Şekil 5.3 ve 5.4’ de görüldüğü gibi, 700, 750 ve 800 °C’ de 48 saat ısıl işleme tabi tutulan  $S_6$  ( $x=11, y=1$ ) örneklerinden 750 ve 800 °C’ de oluşturulan örnekler tamamen kararlı olan yüzey merkezli kübik (fcc)  $\delta$ - $Bi_2O_3$  florit yapıya sahiptirler. Fakat 700 °C’ de oluşturulan örneğin ise  $2\theta=29$  ve  $32^\circ$  lerde ortaya çıkan  $\alpha$ - $Bi_2O_3$  yapısına tekabül eden piklere göre kararlı olmayan monoklinik  $\alpha$ - $Bi_2O_3$ +kübik  $\delta$ - $Bi_2O_3$  karışık fazına

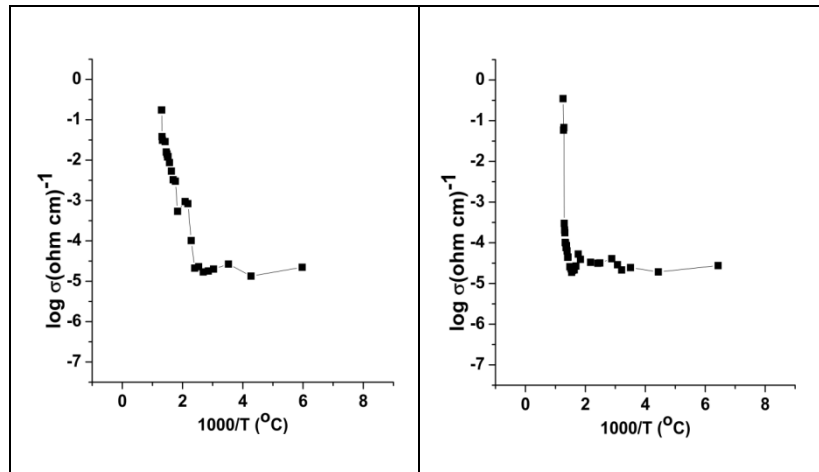
sahip olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, sentezleme sıcaklığının artmasının örneğin kararlı bir yapıya sahip olmasında etkili olduğu söylenebilir.

## 5.2 Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$  üçlü sistemine ait örnekler için DNPM ile alınan ölçüm verileri kullanılarak elde edilen grafikler ayrı ayrı verilip yorumları takip eden kısımlarda verilmiştir.

### 5.2.1 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ üçlü sistemi için alınan elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları

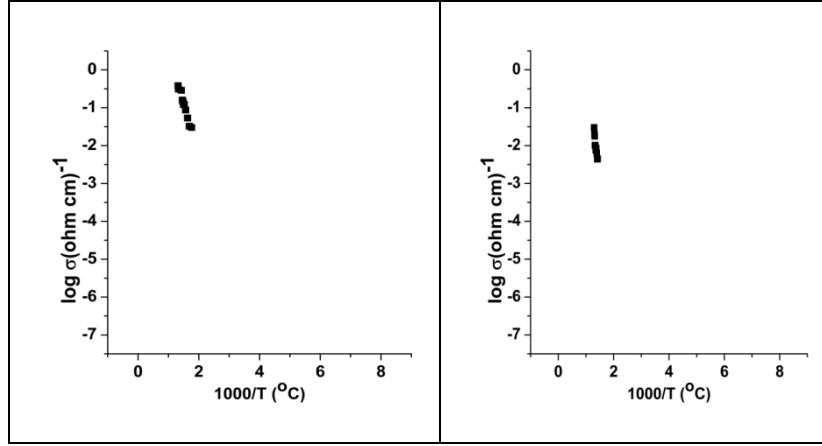
750 ve 800 °C' de 48 saat boyunca sentezlenmiş  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$  üçlü-sistemi için kararlı yüzey merkezli kübik (fcc)  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  florit yapıya sahip olduğu anlaşılan  $S_6$  ( $x=11$ ,  $y=1$ ) örneğinin DNPM ile iletkenlik ölçüm verileri alınmıştır. Bu veriler kullanılarak  $\log \sigma'$  nın  $1000/T'$  ye karşı çizilen grafikleri Şekil 5.5' de görülmektedir.



Şekil 5.5. (a) 750 ve (b) 800 °C' de 48 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen  $S_6$  ( $x=11$ ,  $y=1$ ) örneklerinin iletkenlik grafikleri

Şekil 5.5' de görüldüğü gibi,  $\delta$ -fazına sahip olan bu örneklerin çalışma sıcaklık aralıklarının ve aynı şekilde bu sıcaklıklara tekabül eden iletkenlik katsayılarının birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Örneklerin oda sıcaklığında yalıtkan halde oldukları ve daha yüksek sıcaklıklarda ise örneklerin sıcaklığın artmasıyla iletken hale geçtiği anlaşılmaktadır. Buna göre sıcaklık artışının  $\text{O}^{2-}$  iyonlarının göç hızını artırmasından dolayı toplam elektriksel iletkenliğin arttığı düşünülmektedir.

Bu grafikler kullanılarak, her bir örnek için eğimin sabit olduğu bölgeyi belirten sıcaklık çalışma aralıkları ve bu çalışma aralıklarını gösteren sıcaklıklara tekabül eden iletkenlik katsayıları tespit edilmiştir. Bunun için, her bir örneğe ait grafiğin sabit eğime sahip olan ve belirli sıcaklıklar arasında kalan bölgeleri ihtiva eden  $\log \sigma$ 'nın  $1000/T$ 'ye karşı çizilen grafikleri Şekil 5.6' da görülmektedir.



**Şekil 5.6.** (a) 750 ve (b) 800 °C' de 48 saat ısıl işleme tabi tutularak elde edilen  $S_6$  ( $x=11$ ,  $y=1$ ) örneklerinin yüksek çalışma sıcaklık aralıklarındaki iletkenlik grafikleri

Bu grafiklerin belirlenmiş olan sıcaklık aralıklarında sabit eğimlerinin olmasından dolayı fcc yüzey merkezli kübik  $\delta$ -fazlı olan bu örneklerin bu aralıklarda daha kararlı bir yapıya sahip oldukları düşünülmektedir. Bu sıcaklık aralığından daha düşük sıcaklıkta örnek henüz iletken hale geçmemiş ve bu sıcaklık aralığından daha yüksek sıcaklıkta karışık tipte iletkenliğe geçildiği için bu değerler göz önüne alınmamıştır. Bu iletkenlik grafiklerinde görülen ve elektrolitin çalışma sıcaklığı aralığına tekabül eden sabit eğimli çizgisel bölge için Denklem 3.8' i kullanarak her bir  $(Bi_2O_3)_{0.88}(Ho_2O_3)_{0.11}(Tb_4O_7)_{0.01}$  örneğinin aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve örneklerin hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Çizelge 5.2' de verilmiştir.

**Çizelge 5.2.** 750 ve 800 °C' de 48 saat boyunca sentezlenmiş  $S_6$  ( $x=11$ ,  $y=1$ ) örneklerinin  $T_1$  ve  $T_2$  sıcaklık aralığına ve  $T_{max}$  sıcaklığına tekabül eden iletkenlik ve hesaplanmış aktivasyon enerji değerleri

Sentez sıcaklığı (°C)	$\sigma_1$ ( $\Omega.cm$ ) <sup>-1</sup>	$\sigma_2$ ( $\Omega.cm$ ) <sup>-1</sup>	$\sigma_{max}$ ( $\Omega.cm$ ) <sup>-1</sup>	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)	$T_{max}$ (°C)	$E_a$ (eV)
750	$1.23 \cdot 10^{-2}$	$3.82 \cdot 10^{-2}$	$1.75 \cdot 10^{-1}$	931	1030	763	0.94
800	$4.45 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1.72 \cdot 10^{-1}$	975	1045	797	2.39

Çizelge 5.2' de verilen 750 ve 800 °C' de 48 saat boyunca sentezlenen  $S_6$  (x=11, y=1) örneklerinin iletkenlikleri incelendiğinde, örneklerin ulaştıkları maksimum iletkenliğin  $10^{-1} (\Omega.cm)^{-1}$  civarında olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, örneklerin aktivasyon enerjileri artarken iletkenlik değerleri de düşmektedir ki bu da fiziksel olarak beklenen bir sonuçtur. Örnekler karşılaştırıldığında, en yüksek iletkenlik değeri ve en düşük aktivasyon enerji değeri 750 °C' de 48 saat sentezlenen  $S_6$  (x=11, y=1) örneği için sırasıyla 763 °C' de  $1.75*10^{-1} (\Omega.cm)^{-1}$  ve 931–1030 K sıcaklık aralığında 0.94 eV olarak hesaplanmıştır. Bu örneğin sahip olduğu iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında birbiriyle uyum içinde oldukları görülmektedir.

## BÖLÜM VI

### SONUÇLAR

Bu çalışmada, katı hal reaksiyonu yöntemiyle değişik sıcaklıklarda sentezlenerek üretilen  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$  ( $x=1, 3, 5, 7, 9, 11$  mol%,  $y=11, 9, 7, 5, 3, 1$  mol%) üçlü-sistem örneklerinin XRD ve DNPM ölçümleri yapılmış ve elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir:

- ❖ Elde edilen XRD sonuçlarına göre, 750 °C ve 800 °C’ de 48 saat ısıl işleme tabi tutulan  $S_6$  ( $x=11, y=1$ ) örnekleri baskın bir şekilde homojen  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  kararlı fazına sahiptir. Diğer bütün örnekler kararlı olmayan monoklinik  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ +kübik  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  karışık fazına sahiptirler.
- ❖ XRD sonuçlarına göre, 700 °C’ de 48 saat ısıl işleme tabi tutulan  $S_6$  örneğinde  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazına ait en baskın pikin yanında  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazına ait pikler görülmüştür. Diğer bütün pikler  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazına sahiptir.
- ❖ XRD sonuçları incelendiğinde  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  katkı oranı arttığında kararlı olan yüzey merkezli kübik (fcc)  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  florit yapı oluşmuştur. Bu nedenle,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  miktarının artması kararlı bir yapının oluşmasında büyük rol oynamaktadır.
- ❖  $S_6$  ( $x=11, y=1$ ) örneğine ait olan XRD sonuçlarına göre, sentezleme sıcaklığının artışıyla kararlı olan yüzey merkezli kübik (fcc)  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  florit yapı oluşmaktadır. Dolayısıyla, sentezleme sıcaklığının artması kararlı bir yapının oluşturmasında etkili bir faktördür.
- ❖ İletkenlik ölçüm sonuçlarına göre, kararlı  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazına sahip olan ve 750 ve 800 °C’ de 48 saat ısıl işleme tabi tutulan  $S_6$  ( $x=11, y=1$ ) örnekleri iyi bir oksijen iyonik iletkenlik özelliğine sahiptirler.
- ❖ Sıcaklık ve katkı oranının artmasıyla, örneklerin elektriksel iletkenlikleri de artmaktadır.
- ❖ En iyi elektriksel iletkenlik değeri 750 °C’ de 48 saat sentezlenen  $S_6$  ( $x=11, y=1$ ) örneği için 763 °C maksimum sıcaklıkta  $1.75 \cdot 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  dir.
- ❖ En düşük aktivasyon enerji değeri 750 °C’ de 48 saat sentezlenen  $S_6$  ( $x=11, y=1$ ) örneği için 931–1030 K sıcaklık aralığında 0.94 eV’ tur.
- ❖ Sonuç olarak, geliştirilen örnekler içinde 750 ve 800 °C’ de 48 saat ısıl işleme tabi tutulan  $S_6$  ( $x=11, y=1$ ) örneklerinin istenen en iyi elektrolit özelliklerine sahip oldukları ve elde edilen bu elektrolitlerin dayanıklılık testleri yapıldıktan

sonra olumlu sonuçlar alınır, KOYP' lerde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

Arasteh, S., Maghsoudipour, A., Alizadeh, M. and Nemati, A., “Effect of  $Y_2O_3$  and  $Er_2O_3$  co-dopants on phase stabilization of bismuth oxide”, *Ceramics International* 37(8), 3451-3455, 2011.

Chan, S.H., Chen, X.J. and Khor, K.A., “A simple bilayer electrolyte model for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics* 158, 29-43, 2003.

Chou, T., Liu, L.-D. and Wei, W.-C. J., “Phase stability and electric conductivity of  $Er_2O_3$ - $Nb_2O_5$  co-doped  $Bi_2O_3$  electrolyte”, *Journal of the European Ceramic Society* 31, 3087-3094, 2011.

Durmuş, S., Çorumlu, V., Çifci, T., Ermis, I. and Arı, M., “Electrical, structural and thermal properties of nanoceramic  $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Ho_2O_3)_x(Tm_2O_3)_y$  ternary system”, *Ceramics International* 39, 5241-5246, 2013.

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.

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.

Guo, W. and Liu, J., “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.

Hsieh, C.-Y., Wang, H.-S. and Fung, K.-Z., “Effect of double doping on crystal structure and electrical conductivity of  $CaO$  and  $WO_3$ -doped  $Bi_2O_3$ ”, *Journal of the European Ceramic Society* 31, 3073-3079, 2011.

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.

Jung, S.-H., Washman, E.D. and Jiang, N., “Structural Stability and Conductivity of Cubic  $(\text{WO}_3)_x\text{-(Dy}_2\text{O}_3)_y\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}$ ”, *International Journal of Ionics* Volume 8, Numbers 3-4, 210-214, 2002.

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, 2010.

Kaur, G., Pandey, O.P. and Singh, K., “Chemical compatibility between MgO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass sealant and low, high temperature electrolytes for solid oxide fuel cell applications”, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 17235-17244, 2012.

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

Laurent, K. Wang, G.Y. Tusseau-Nenez, S. and Leprince-Wang, Y., “Structure and conductivity studies of electrodeposited  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ”, *Solid State Ionics* 178, 1735-1739, 2008.

Lin, S.E. and Wei, W.C.J., “Long-term degradation of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems”, *Journal of the European Ceramic Society* 31, 3081-3086, 2011.

Lin, C.-M., Kuo, Y.-L. and Chou, C.-H., “Effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doping on microstructure and electrical properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> solid oxide electrolyte system”, *Ceramics International* 39, 1711-1716, 2013.

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.

Singla, G., Jha, P.K., Gill, J.K. and Singh, K., “Structural, thermal and electrical properties of  $Ti^{4+}$  substituted  $Bi_2O_3$  solid systems”, *Ceramics International* 38, 2065-2070, 2012.

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, 3403-3409, 2012.

Tietz, F., Buchkremer, H.-P. and Stöver, D., “Components manufacturing for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics* 152-153, 373-381, 2002.

Wang, S.-F., Hsu, Y.-F., Tsai, W.-C. and Lu, H.-C., “The phase stability and electrical conductivity of  $Bi_2O_3$  ceramics stabilized by Co-dopants”, *Journal of Power Sources* 218, 106-112, 2012.

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

## **ÖZ GEÇMİŞ**

Betül Akkaya 11.04.1987 tarihinde Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini Ankara'da tamamladı. 2006 yılında girdiği Niğde Üniversitesi Fizik Bölümü'nden Mayıs 2010'da mezun oldu. Aynı yıl Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümün' de yüksek lisans öğrenimine başladı. 2012-2013 Öğretim yılında Erciyes Üniversitesi Pedagojik Formasyon eğitimini aldı ve 2013 yılında Formasyon eğitimini tamamladı.

