

**KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE
KULLANILAN $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ ÜÇLÜ
BİLEŞİĞİNİN SENTEZLENMESİ VE
MİKROYAPILARININ İNCELENMESİ**

BEKİR KAVİCİ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Yrd.Doç.Dr. Serdar YILMAZ**

**MERSİN
ARALIK – 2015**

Bekir KAVİCİ tarafından Yrd.Doç.Dr. Serdar YILMAZ danışmanlığında hazırlanan “Kıatı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ Üçlü Bileşiminin Sentezlenmesi ve Mikroyapılarının İncelenmesi” başlıklı bu çalışma aşıağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Berdan ÖZKURT

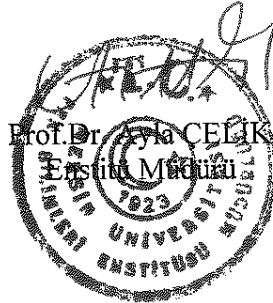
Yrd.Doç.Dr. Serdar YILMAZ

Yrd.Doç.Dr. Handan ÖZLÜ TORUN

İmza

.....
.....
.....

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08.10.2016 tarih ve 2016.1/45 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ ÜÇLÜ BİLEŞİĞİNİN SENTEZLENMESİ VE MİKROYAPILARININ İNCELENMESİ

Bekir KAVİCİ

ÖZ

Bizmut oksit tabanlı katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları 500-800 °C arasındadır. Bu değer, diğer tip katı elektrolitlerin çalışma sıcaklığından daha düşüktür. Ayrıca oksijen iyonik iletkenliği de diğer tip katı elektrolitlerden çok daha yüksektir. Bu çalışmada, katıhal reaksiyonu yöntemi ile farklı stokiometrik oranlarda ve farklı ısıl işlem basamaklarında yeni bir tip katı elektrolit olan $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü bileşiği sentezlendi. X-ışını toz kırınımı yöntemi ile tozların kristal yapı analizi yapıldı. Kristal yapı analizi sonucu yüzey merkezli kübik kristal yapısındaki numuneler preslenerek tablet haline getirildi ve sinterlendi. Sinterlenen numunelerin mikroyapısı taramalı elektron mikroskobu ile incelendi. Son olarak; tabletlerin iletkenlikleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak ölçüldü. İletkenliği en yüksek numune, 800 °C çalışma sıcaklığında; 0.5084 S.cm^{-1} olarak 0.12 mol Yb_2O_3 ve 0.10 mol Dy_2O_3 katkılı Bi_2O_3 numunesinde ölçüldü. Literatürdeki diğer katı oksit elektrolitlerle karşılaştırıldığında, oldukça iyi iletkenlik değerine sahip olduğu tespit edildi. Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılabilen, yüksek oksijen iyonik iletkenliğine sahip yeni tip elektrolit malzemesi geliştirildi.

Anahtar Kelimeler: Bizmut Oksit, Katı Oksit Yakıt Hücresi, Katı Elektrolit

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Serdar YILMAZ, Mersin Üniversitesi, Fizik Ana Bilim Dalı

**SYNTHESIS AND MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF
 $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ TERNARY COMPOUNDS
USED FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS**

Bekir KAVICI

ABSTRACT

Bismuth oxide based Solid Oxide Fuel Cells are operated in the temperature range 500-800 °C. Operating temperature of bismuth oxide based solid electrolytes is lower than the other electrolytes. Also, the oxygen ionic conductivity of bismuth oxide based solid electrolytes is higher than the other types. In this study, the new type electrolyte $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ ternary compound has been synthesized with different stoichiometric ratios by solid state reaction method at different annealing treatment. X-Ray powder diffraction method has been used for crystal structure characterization. After the crystal analysis, the samples in face centered cubic phase has been determined and pressed to pellet form. Porosity of these samples was compared from their surface images taken from scanning electron microscopy. Finally the tablets' conductivities were measured using by electrochemical impedance spectroscopy. The highest conductivity; 0.5084 S.cm^{-1} was measured in the 0.12 mol Yb_2O_3 and 0.10 mol Dy_2O_3 doped Bi_2O_3 sample at 800 °C operating temperature. Compared to other solid oxide electrolyte in the literature it was found to have very good conductivity. Can be used in solid oxide fuel cells, it developed a new type of electrolyte material having a high oxygen ionic conductivity.

Key Words: Bismuth Oxide, Solid Oxide Fuel Cell, Solid Electrolyte

Advisor: Asst.Prof.Dr. Serdar YILMAZ, University of Mersin, Department of Physics

TEŞEKKÜR

Bu tezin yürütülmesinde maddi yönden destekte bulunan, Mersin Üniversitesi'ne (Proje No: BAP-FBE FB (BK) 2014-1 YL) teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, bu tezin deneysel kısımlarının gerçekleştirilmesinde altyapısı kullanılan, Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM) yönetim ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Bana, bu tez çalışmamda, her türlü yardım ve bilgisini esirgemeyen, çalışmalarımın her aşamasında yakın ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, danışman hocam Yrd.Doç.Dr. Serdar YILMAZ'a en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

*“We know very little, and yet it is astonishing
that we know so much, and still more astonishing
that so little knowledge can give us so much power.”*

Bertrand Russell

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. YAKIT HÜCRELERİ.....	2
1.2. YAKIT HÜCRESİNİN GELİŞİMİ VE GÜNÜMÜZ.....	3
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	8
2.1. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ (KOYH)	8
2.1.1. Katı Oksit Elektrolitler	11
2.1.1.1. Bi_2O_3 Tipi Elektrolitler ve Özellikleri.....	13
3. MATERYAL ve YÖNTEM	17
3.1. TOZ KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI	17
3.2. KARARLI FAZLARIN SENTEZLENMESİ	18
3.3. XRD ÖLÇÜMÜ	19
3.4. TOZLARIN TABLET HALİNE GETİRİLMESİ	22
3.5. MİKRO YÜZEY ANALİZİ.....	23
3.6. İLETKENLİK ÖLÇÜMÜ	24
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	26
4.1. KRİSTAL YAPI ANALİZİ	26
4.1.1. Katkıya Bağlı Kristal Yapı Değişimi	31
4.1.2. Sıcaklığa Bağlı Kristal Yapı Değişimi.....	35
4.2. MİKRO YÜZEY ANALİZİ.....	47
4.3. İLETKENLİK KARAKTERİZASYONU	50

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	54
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ.....	60



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Katı oksit yakıt hücresi bileşenlerinin sahip olması gereken özellikleri	11
Çizelge 3.1. Karışımlarda kullanılan maddelerin mol yüzdeleri ve miktarları	17
Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda üretilmiş toz numunelerin kristal yapıları ve yüzey merkezli δ kristal fazına sahip olanların örgü parametresi değerleri	26
Çizelge 4.2. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu üretilen δ kristal fazına sahip $xYb_{10}DSB$ numunelerine ait örgü parametresi, teorik yoğunluk, kristal büyüklüğü ve örgü gerilimi değerleri.....	29
Çizelge 4.3. 800 °C’de 24 saat sinterlenmiş $xYb_{10}DSB$ ($x=8, 10, 12$ ve 14 mol%) numunelerine ait empedans ve iletkenlik değerleri.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Yakıt hücresi ve hücre bileşenleri.....	2
Şekil 2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresinin çalışma prensibi	8
Şekil 2.2. Katot elektrotunda yer alan üçlü faz bağlarında; oksijenin molekülünün, oksijen iyonuna indirgenmesi	9
Şekil 2.3. Anot elektrotunda yer alan üçlü faz bağlarında; hidrojen molekülünün, oksijen iyonu ile birleşerek suya dönüşmesi ve açığa çıkan elektronlar	10
Şekil 2.4. Bazı katı elektrolitlerin, sıcaklığa bağlı iletkenlik (Arrhenius) grafiği.....	12
Şekil 2.5. Bi_2O_3 için faz dönüşüm sıcaklıkları diyagramı.....	14
Şekil 2.6. Florit (CaF_2), kristal örgüsü	15
Şekil 3.1. Agat Havan	18
Şekil 3.2. Alümina kroze (sırsız)	18
Şekil 3.3. Kül fırını	19
Şekil 3.4. Üretilen numunelerin fırınlama öncesi (solda) ve sonrası (sağda) görüntüleri	19
Şekil 3.5. XRD ölçümü için hazırlanmış örnek bir numune	19
Şekil 3.6. Kullanılan XRD cihazının dıştan ve içten görünümü	20
Şekil 3.7. Bilyeli öğütücü (solda) ve manuel pres makinası (sağda)	22
Şekil 3.8. Sinterlenmiş tabletin yüzey ve kesit görüntüleri.....	23
Şekil 3.9. SEM ve kaplama cihazı	23
Şekil 3.10. Potansiyostat/galvanostat cihazı	24
Şekil 3.11. Akım toplayıcı pasta sürülmüş tablet numuneler; sürüldükten hemen sonra (solda) ve kuruma sonrası (sağda)	24
Şekil 4.1. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu üretilen toz numunelerin katkılara bağlı olarak, kristal yapılarında gözlenen faz geçişi	27
Şekil 4.2. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu üretilen δ kristal fazına sahip, sabit $xYb_{10}DSB$ numunelerine ait örgü parametrelerinin, toplam katkı oranına bağlı değişimi	28
Şekil 4.3. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu üretilen δ kristal fazına sahip sabit %10 mol Dy_2O_3 katkılı numunelerin kristal büyüklüğü ve örgü geriliminin toplam katkı oranına bağlı değişimi	30
Şekil 4.4. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu oluşan $xYb_{10}DSB$ ($x=8, 10, 12, 14, 16, 18$ ve 20 mol%) tozlarının XRD desenleri.....	31

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 4.5. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu oluşan $xYb_{10}DSB$ ($x=8, 10, 12, 14, 16, 18$ ve 20 mol%) tozlarının $2\theta: 25^\circ-32^\circ$ arası büyütülmüş XRD desenleri.....	32
Şekil 4.6. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu oluşan $xYb_{15}DSB$ ($x=8, 10, 12, 14, 15$ ve 20 mol%) tozlarının XRD desenleri.....	32
Şekil 4.7. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu oluşan $xYb_{15}DSB$ ($x=8, 10, 12, 14, 15$ ve 20 mol%) tozlarının $2\theta: 25^\circ-32^\circ$ arası büyütülmüş XRD desenleri	33
Şekil 4.8. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu oluşan $xYb_{20}DSB$ ($x=2, 4, 6, 8, 10, 15$ ve 20 mol%) tozlarının XRD desenleri.....	34
Şekil 4.9. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu oluşan $xYb_{20}DSB$ ($x=2, 4, 6, 8, 10, 15$ ve 20 mol%) tozlarının $2\theta: 25^\circ-32^\circ$ arası büyütülmüş XRD desenleri	35
Şekil 4.10. $8Yb_{10}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	37
Şekil 4.11. $10Yb_{10}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	37
Şekil 4.12. $12Yb_{10}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	38
Şekil 4.13. $14Yb_{10}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	38
Şekil 4.14. $15Yb_{10}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	39
Şekil 4.15. $16Yb_{10}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	39
Şekil 4.16. $18Yb_{10}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	40
Şekil 4.17. $20Yb_{10}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	40
Şekil 4.18. $8Yb_{15}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	41
Şekil 4.19. $10Yb_{15}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	41
Şekil 4.20. $12Yb_{15}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	42
Şekil 4.21. $14Yb_{15}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	42
Şekil 4.22. $15Yb_{15}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	43
Şekil 4.23. $20Yb_{15}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	43
Şekil 4.24. $2Yb_{20}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	44
Şekil 4.25. $4Yb_{20}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	44
Şekil 4.26. $6Yb_{20}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	45
Şekil 4.27. $8Yb_{20}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	45
Şekil 4.28. $10Yb_{20}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	46
Şekil 4.29. $15Yb_{20}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	46
Şekil 4.30. $20Yb_{20}DSB$ numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil. 4.31. 8Yb10DSB numunesine ait SEM görüntüsü ve tanecik boyutları.....	48
Şekil. 4.32. 10Yb10DSB numunesine ait SEM görüntüsü ve tanecik boyutları.....	48
Şekil. 4.33. 12Yb10DSB numunesine ait SEM görüntüsü ve tanecik boyutları.....	49
Şekil. 4.34. 14Yb10DSB numunesine ait SEM görüntüsü ve tanecik boyutları.....	49
Şekil 4.35. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterlenmiş $xYb10DSB$ ($x=8, 10, 12$ ve 14 mol%) numunelerine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği.....	51
Şekil 4.36. $xYb10DSB$ ($x=8, 10, 12$ ve 14 mol%) numunelerin 800 °C sıcaklıktaki empedanslarına ait Nyquistic eğrileri.....	52
Şekil 4.37. 12Yb10DSB numunesinin 800 °C sıcaklıktaki empedansına ait Nyquistic eğrisi ve eşdeğer devresi (L; indüktans, Q; kapasitans).....	52

SİMGELER ve KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Bi_2O_3	Bizmut (III) Oksit
Yb_2O_3	İterbiyum (III) Oksit
Dy_2O_3	Disporsiyum (III) Oksit
ZrO_2	Zirkonya (Zirkonyum Oksit)
CeO_2	Seriya (Seryum Oksit)
CaF_2	Kalsiyum Florür
δ	Bi_2O_3 'in Yüzey Merkezli Kübik Kristal Fazı
γ	Bi_2O_3 'in Cisim Merkezli Kübik Kristal Fazı
β	Bi_2O_3 'in Tetragonal Kristal Fazı
α	Bi_2O_3 'in Monoklinik Kristal Fazı
ϵ	Bi_2O_3 'in Ortorombik Kristal Fazı
ω	Bi_2O_3 'in Triklirik Kristal Fazı
σ	İletkenlik
L	İndüktans
Q	Kapasitans
λ	Dalgaboyu
rpm	Dakika Başına Devir Sayısı
MPa	Megapaskal
Hz	Hertz
Å	Angstrom

Kısaltmalar Açıklama

KOYH	Katı Oksit Yakıt Hücresi
XRD	X-Işınları Toz Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi



1.GİRİŞ

Dünyada nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak enerji ihtiyacı hızla artmaktadır. Günümüzde dünyanın enerji ihtiyacını en büyük kısmını fosil yakıtlar oluşturmaktadır. Fosil yakıtların kullanımı sonucu karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitler, metan ve kükürt dioksit gibi gazların doğaya salınımından dolayı küresel ısınma, iklim değişikliği, sera etkisi gibi çevre sorunları ortaya çıkmaktadır. Bunun en önemli etkisi küresel ısınmadır. Küresel ısınma sonucunda meydana gelen doğal afetlerin en büyük sebebi de fosil yakıtlardır. Artan enerji talebinin yanı sıra fosil enerji kaynaklarının rezervleri de hızla azalmaktadır. Bu fosil yakıtların yakın gelecekte tükeneceği gerçeği de varsayıldığından, alternatif enerji arayışları bilim çevrelerinde önem kazanmıştır.

İnsanlık, tarih boyunca sürekli olarak artan enerji ihtiyacını karşılamak için en verimli ve en ekonomik çözüm yollarını ararken, çağın ve geleceğin enerji kaynağının hidrojen kaynaklı yakıtlar olacağına dair inanç, her geçen gün artmaktadır. Araştırmalar, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat daha pahalı olduğunu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir. Hidrojenin depolanarak enerjinin yaygın olarak kullanılabilmesi, örneğin toplu taşıma araçları için yakıt hücresine dayalı otomotiv teknolojilerinin geliştirilmesine bağlıdır.

Araçlarda ve uçaklarda tüketilen enerjinin yaklaşık olarak %97'si halen petrol kökenli kaynaklardan karşılanmaktadır. Çevresel şartlar ve çevrimin durumu gibi parametreler taşıtın yakıt güc yoğunluğunu etkilemektedir. 21. yüzyılda hidrojen enerjili taşıtların ticarileştirilmesindeki yarış, Çin, Almanya, Kanada, Norveç, G. Kore, Japonya ve Amerika Birleşik Devletleri gibi ülkelerin arasında çok güçlü bir rekabet ortamı oluşturmuştur. Otomobil üreticileri, çeşitli araçlar için çekiş gücü sağlayacak hidrojenle çalışan polimer ve katı oksit yakıt hücrelerini geliştirmeye devam etmektedirler

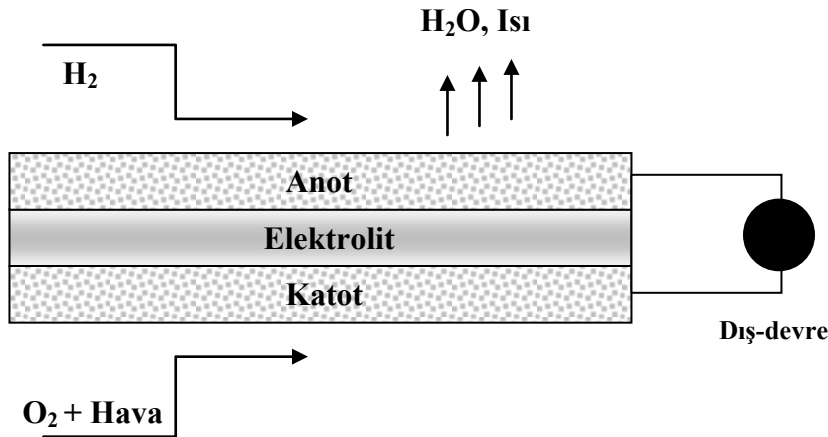
Yakıt hücresi sistemleri, ihtiyaç duyulan enerji göz önünde bulundurularak tasarlanmaktadır. Yakıt hücresindeki mekanik bileşenler, ani ve yavaş enerji üretim

ihtiyacına karşı hızlı cevap verebilen bileşenlerden oluşmalıdır. Bu durum güç yoğunluğunu büyük oranda etkilemektedir. Bu dinamikler konut ve otomotiv uygulamaları için önemlidir.

Yakıt hücresi, çeşitli endüstriyel, taşımacılık sektörlerine ve konut teknolojilerine uygulanmasında büyük bir potansiyele sahiptir. Bu uygulamaların çoğalmasıyla çevreye verilen zararların da önüne geçilecektir. Taşınabilir yakıt hücreleri yüksek enerji üretimlerinden dolayı elektrikli araçlarda veya güç kaynaklarında kullanılabilir. Bu doğa dostu, yüksek verimli enerji kaynağı gelecek vaat etmekle birlikte yüksek maliyetlerinden dolayı yaygın kullanımını sınırlamaktadır. Günümüzde dünya genelinde ulaşım, beyaz eşya, güç kaynağı üreticisi gibi birçok firma bu konuda araştırmaya ve uygulamaya geçmiştir. Yakın gelecekte günlük yaşantımızda bu tip uygulamalarla karşılaşmamız kaçınılmazdır.

1.1. YAKIT HÜCRELERİ

Alışıla gelmiş elektrik üretim sistemleri yakıtın içindeki enerjiyi elektriğe dönüştürmek için ilk olarak yanma reaksiyonunu kullanır. Yanma reaksiyonunun verimli bir şekilde gerçekleşmesi için yakıtın ve oksitleyicinin (oksijen) tam olarak karışması gerekir. Bundan sonra elektrik enerjisi üretilene kadar bir dizi ara işlem gereklidir. Her ara işlem enerji kaybına yol açar dolayısıyla verimi düşürür.



Şekil 1.1. Yakıt hücresi ve hücre bileşenleri.

Yakıt hücrelerinde, herhangi bir yanma reaksiyonu veya mekanik sistem kullanılmayıp doğrudan elektrik enerjisi üretilmektedir. Yakıt hücreleri, elektrokimyasal bir süreçle kimyasal enerjiyi gaz yakıt ve oksitleyici gaz kullanarak anot, katot ve iyonik iletken bir elektrolit malzeme yardımıyla ısı ve elektrik üreten ko-jenerasyon sistemleridir.

Yakıt hücrelerinde, yakıt ile oksitleyici farklı bölmelerde yer alırlar, alışıla gelmiş üretim sistemlerinden farklı olarak karışmazlar. Anot tarafından sağlanan yakıt ve katot tarafından sağlanan oksitleyici ile elektrik üretilir. Bunlar bir elektrolit/elektrot ünitesinde (yakıt hücresi) reaksiyona girerler. Genellikle, reaksiyona girecek olanlar hücreye giriş yaparlarken, reaksiyon ürünleri hücreyi terk eder. Yakıt hücreleri, gerekli yakıt ve oksitleyici akışı sağlandığı sürece uzun süre çalışabilirler.

Yakıt hücreleri uygulamada, çalışma sıcaklığı, elektrolit tipi ve yakıt tipine göre çeşitli isimler alır.

Çalışma sıcaklığına göre yaklaşık sınıflandırma yapılırsa; düşük sıcaklık (25 °C -100 °C) yakıt hücresi (LT-FC), orta sıcaklık (100 °C -500 °C) yakıt hücresi (IT-FC), yüksek sıcaklık (500 °C -1000 °C) yakıt hücresi (HT-FC) ve çok yüksek sıcaklık (1000 °C ve üzeri) yakıt hücresi (VHT-FC) olarak sınıflandırılabilirler. Ancak en yaygın sınıflandırma biçimi, elektrolit tipine göre yapılan sınıflandırmadır.

Yakıt hücreleri, içerisinde bulunan elektrolitin yapısına göre çeşitli isimler alırlar. Bunlar; alkalın yakıt hücresi (AFC), proton değişim zarlı yakıt hücresi (PEMFC), fosforik asit yakıt hücresi (PAFC), erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC), doğrudan metanol kullanan yakıt hücresi (DMFC) ve katı oksit yakıt hücresi (SOFC) dir.

1.2. YAKIT HÜCRELERİNİN GELİŞİMİ VE GÜNÜMÜZ

İlk yakıt hücresi çalışmaları 1838'de Sir William Grove tarafından H_2-O_2 hücresi üzerinde yapılmıştır [1]. Yaptığı çalışmalar sırasında suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark eden Grove, böylece

tesadüfen çok büyük bir buluş gerçekleştirmiştir. İlk “Yakıt Hücresi” terimi ise, 1889’da Charles Langer ve Ludwig Mond kullanmıştır. [1-3]

1893’de Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt hücresi içindeki her elemanın yakıt hücresi çalışmasındaki görevini ve etkisini araştırmıştır [2]. 1896’da William W. Jacques, eriyik elektrolitli yakıt hücrelerinin temelini atmıştır. Kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır. 1937’de Emil Baur, 1900 yılında, ünlü bilim adamı Nerst’in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesinin başarıya ulaşmasını sağlamıştır [3].

Belki de yakıt hücresinin günümüzdeki yere gelmesini sağlayan en önemli çalışma 1959’da Thomas Bacon tarafından alkalın yakıt hücreleri üzerinde yapılan çalışmalar olmuştur [2-3]. İngiliz mühendis, 5 kW’lık durağan bir yakıt hücresi geliştirmeyi başarmıştır. Bu çalışmanın önemini anlayan Pratt&Whitney şirketi bu projeye lisans vererek NASA programlarında kullanılmasını sağlamıştır. 1960’larda Bacon’ın patentleri ABD’nin uzay araştırmaları programında elektrik ve içme suyu sağlamada kullanıldı. Uzay aracının tanklarında hidrojen ve oksijen bol miktarda bulunduğu için yakıt bulma sıkıntısı söz konusu değildi [1-3].

Yakıt hücrelerinin ilk uygulanma alanı, uzay çalışmalarıdır. ABD’de NASA’nın çalışmaları kapsamında Apollo, Gemini, ve Space Shuttle uzay gemilerinde H_2-O_2 yakıt hücreli birbirine bağlı 3 ünite olarak kullanılmıştır [1-3]. Toplamda 93 adet olmak üzere her üniteye 31 adet yakıt hücresi kullanılmıştır. Toplam üretilen güç 1.4 kW ve voltaj 27-31 Volt’tur. Hücrelerinin ağırlığı 111 kg’dır [1-3]. 1995 saatlik uçuş süresince 450 kg su ve 325 kW’lık enerji üretilmiştir. Gemini gemisinde ise, farklı olarak PEM tipi yakıt hücresi kullanılmıştır. Her üniteye 32 adet hücre bulunmakta ve 1 kW güç sağlanmaktadır. Bu üç gemide de 2 ünite ihtiyacı karşılamak için yapılırken, 3. ünite acil ve özel görev için hazırda tutulmuştur.

Bugün uzay mekiği elektriği 12 kW’lık yakıt hücreleri ile üretilmektedir. Amerikan UTC Fuel Cell firması NASA ihtiyacını karşılamaktadır. UTC Power şirketi, hastane, üniversite, büyük işyerleri için sabit yakıt hücresi sistemleri üreten ilk şirket

oldu. Günümüzde de 200 kW lık PureCell 200 sistemi bu şirket tarafından satılmaktadır [4]. UTC Power, NASA'ya uzay araçlarında (Apollo ve uzay mekiği programları) kullanılmak üzere yakıt hücresi sağlayan tek şirket olup otomobil ve otobüslerde kullanılabilen yakıt hücreleri de geliştirmektedir. UTC Power, donma koşullarında dahi çalışabilen proton değişim membranlı ilk otomotiv yakıt hücresinin tanıtımını yapmıştır [4].

Küçük ve büyük ölçekte enerji üretimi için geliştirilen Katı Oksit Yakıt Hücresi ile ilgili BMW hidrojen/benzin yakıtı ile beslenen Katı Oksit Yakıt Hücresi aracı prototip olarak üretmiş olup, Ar-Ge çalışmaları devam etmektedir [5-6]. Siemens Westinghouse tarafından 100 kW kapasiteli bir ünite uzun süredir kullanılmaktadır. Bu sistemlerde ulaşılan verim %46 mertebesinde [7]. Günümüzde yeni tipte yakıt hücreleri üzerinde çalışılmaktadır. Bunlara örnek olarak; Proton iletkenliğine sahip Seramik elektrolitli yakıt hücreleri ve Çinko/Hava karışımının yakıt olarak kullanıldığı yakıt hücreleri sayılabilir. Yakıt hücresi teknolojisinde yakıt hücresinin güç yoğunluğunu, gazlardaki safsızlıklara karşı direncini ve ömrünü uzatmak ve optimize etmek amacıyla elektrot malzemesinin iyileştirilmesi; yığınlar oluşturarak 250 kW'a kadar elektrik üretiminin tek bir modülden sağlanması; katalizör olarak kullanılan değerli metallerin miktarında azaltmalar gerçekleştirilerek gerek veriminde artış gerekse maliyette düşüşün sağlanması; sistemin performansını, sağlamlığını, ömür ve maliyetini arttırıcı tasarımların geliştirilmesi; hidrojen depolama sistemlerinin geliştirilmesi; hidrojen dışında başka yakıtların kullanımına olanak tanıyacak dönüşüm sistemlerinin geliştirilmesi üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

Sessiz çalışan yakıt hücreleri, evlerde veya apartmanlarda ısıtma ve elektrik ihtiyacını sağlamak için kullanılabilir bir alternatiftir. Bu tipte kullanılabilir yakıt hücreleri, propan ve doğal gazdan üretimi sağlayarak elektrik üretmekte ve oluşan ısı geri kazanılarak ısıtma sistemlerinde kullanılmaktadır. 3-5 kW'lık yakıt hücreleri evsel tüketim için uygundur. Amerikan hükümeti hidrojenli yakıt hücresi uygulamaları için konutlarda 1000 \$/kW vergi indirimi uygulamaktadır [7]. Sabit Güç Üretim Sistemi/Yüksek Güç Üretim Sistemi Uygulamaları dünyada şu anda yüzlerce sabit güç

kaynağı olarak kurulmuş yakıt hücresi istasyonu bulunmaktadır. Bu enerji üreteçleri; hastanelerde, otellerde, iş yerlerinde, okullarda, güç istasyonlarında, havaalanlarında gerek elektrik gerek ısıtma sistemlerinde kullanılmaktadır. Bu sistemleri kullanan şirketlerin enerji harcamalarında %20- 40 arasında bir düşüş görülmektedir.

Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi (PEM) santrallerinde verim %55 civarındadır. Üretimde açığa çıkan karbon dioksit ve su buharı ek bir elektrik üretiminde değerlendirilirse, enerji verimi %80'e çıkmaktadır. Yakıt hücreli güç üretim sistemleri az yer kaplamaktadır. Minibüs büyüklüğündeki bir santral ile 20 kW güç üretilebilmektedir [5-7]. Bu santrallerin önemli uygulamalarına örnek olarak Amerikan ONSI firmasının Kaliforniya'daki 2 MW'lık, UTC FuelCell firmasının Alaska'daki 200 kW'lık, Westinghouse-Kanada'nın Hollanda'daki 100 kW'lık sistemleri verilebilir [6,7].

Elektrikli taşıtlar 2000'li yılların yeni-temiz alternatif uygulamaları arasında ön sırada yer almaktadır. Hibrit elektrikli taşıtlar (benzin-yakıt hücresi, motorin-yakıt hücresi taşıtları) şeklinde uygulamadadır. Bu uygulamalar içinde yakıt hücreli elektrikli taşıtlar pek çok avantaj ile öndedir ve geleceğin otomotiv teknolojisi içinde hidrojen kullanan yakıt hücreli elektrikli taşıt uygulaması çok büyük alan kaplayacaktır. Yakıt hücreleri otobüs, kamyon, otomobil ve her türlü taşıt için yakıt görevi yapabilecek özelliklere sahiptir. Yakıt hücreli araçlar, benzin ve motorin ile çalışan araçlara göre daha temiz ve enerji bakımından daha verimli bir uygulamadır.

Günümüzde taşıt emisyonlarının çevre kirliliği üzerindeki etkileri düşünüldüğünde, yakıt hücresi ile çalışan araçlar çevre dostu ve karlı bir seçimdir. Elektrikli araçlar içten yanmalı motorlara göre daha yüksek verimlidir. Kullanılan yakıtın enerji içeriğine bağlı olarak yakıt hücresi ile çalışan araçlarda güç üretimi %40-70 arasındadır. Hareketli parçası olmayan yakıt hücreleri kullanımında taşıtın gürültü kirliliği de görülür düzeyde azalmaktadır. Bir diğer avantaj ise, yakıt olarak hidrojen kullanıldığında araçlarda emisyon olarak sadece su oluşmasıdır.

Araçlarda saf hidrojen gazı kullanılması hedeflenirken, kısa ve orta vadede bu tercih incelenmelidir. Hidrojen gazının depolanması üzerinde çalışmalar son hızıyla

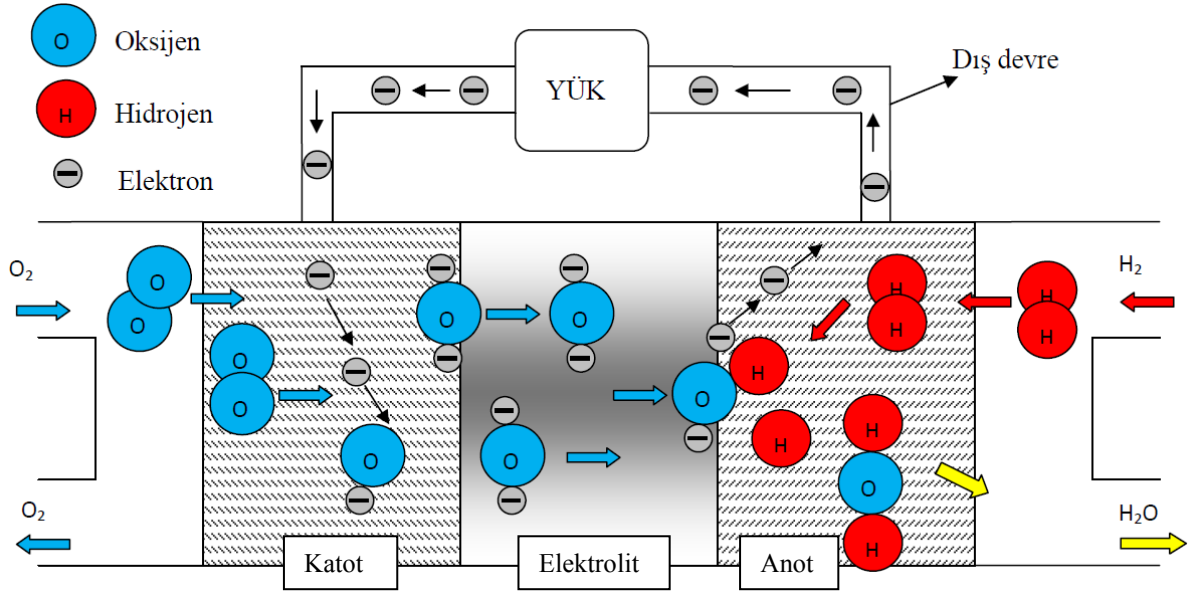
devam etmekte olup, hidrojen depolanması yüksek basınçlı, hafif silindirler, kriyojenik sıvı sistemleri ve katı metal hidrit depolama gerektirmektedir. Basınçlı hidrojen en iyi sistem olmakla birlikte hafif araçlarda gerekli olan hacim ve ağırlık kriterlerini karşılamamaktadır. Günümüzde nanoteknolojiye olan ilginin artışı ile birlikte hidrojen depolamada kullanılması hedeflenen karbon nano-tüpler gelecek için umut vericidir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ (KOYH)

Katı oksit yakıt hücresi, sistemlerinin enerji verimliğinin diğer yakıt hücrelerine göre daha yüksek olması, kullanım süresinin uzun olması, endüstriyel uygulamalarının daha kolay olması, hücrede kullanılan katı elektrolitin mekanik dayanımının ve termal kararlılığının daha yüksek olması gibi birçok üstün yönü vardır. Bu yüzden son yıllarda, KOYH tipi hücrelerin kullanımlarının daha da yaygınlaştığı ve özellikle elektrik enerjisi üretim santrallerinde KOYH kullanımının arttığı bilinmektedir.



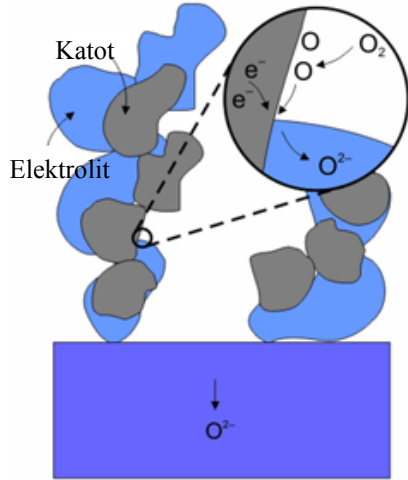
Şekil 2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresinin çalışma prensibi [9].

Katı oksit yakıt hücrelerinde, O^{2-} iyonunun elektriksel iletkenliğine dayalı elektrokimyasal enerjinin üretilmesi söz konusudur. Dolayısıyla, hücre bileşenlerinden birisi olan katı elektrolitin oksijen iyonik elektriksel iletkenlik derecesi, SOFC performansı açısından en etkin faktörlerden birisidir. Oksijen iyonlarının katı elektrolit içerisinde hareketi esnasında elektrolitin iki kutbu (katot ile anot elektrotları arasında) arasında elektriksel potansiyel fark oluşmaktadır. Katot elektrotunda moleküler oksijenin indirgenmesi, anot elektrotunda ise hidrojenin yükseltgenmesi nedeniyle uygun yakıt

(H₂, CH₄, CO₂, CO, doğal gaz, alkol v.s...) kullanılması durumunda elektrokimyasal enerji üretimi sağlanabilmektedir [8].

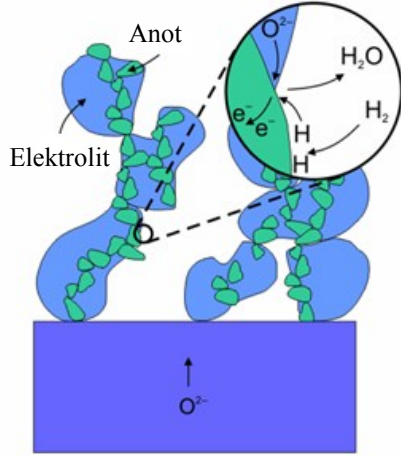
Katı oksit yakıt hücresinin temel olarak, çalışma prensibi Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Burada elektrotlar, gaz geçişini izin verecek biçimde gözenekli yapıya sahip olmalıdır, ayrıca elektronik iletken yapıya sahip olması gerekmektedir. Diğer yandan elektrolit ise, gaz geçişine izin vermeyecek biçimde yoğun bir yapıya sahip olmalıdır.

Katoda gönderilen oksijen, yakıt hücresi içerisinde yer alan üçlü faz bağlarında oksijen iyonuna indirgenerek, elektrolit üzerinden anota ulaşır. Katotta gerçekleşen indirgenme reaksiyonu Kröger-Vink notasyonu ile şu biçimde verilir [10];



Şekil 2.2. Katot elektrotunda yer alan üçlü faz bağlarında; oksijenin molekülünün, oksijen iyonuna indirgenmesi [10].

Anoda gönderilen hidrojen ise elektrolit üzerinden transfer edilen oksijen iyonuyla, üçlü faz bağlarında birleşerek suya dönüşür ve burada elektronlar açığa çıkar. Açığa çıkan elektronlar anot ve katot üzerinden bir dış devreyi tamamlayarak, elektrik enerjisi üretilmiş olur.



Şekil 2.3. Anot elektrotunda yer alan üçlü faz bağlarında; hidrojen molekülünün, oksijen iyonu ile birleşerek suya dönüşmesi ve açığa çıkan elektronlar [10].

Katı oksit yakıt hücresinde meydana gelen net reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Katı oksit yakıt hücresinde üretilen elektriksel akım, tepkimeye giren reaktiflerin elektrot ve elektrolitin birleştiği yüzey alanıyla (reaksiyon alanı) orantılıdır. Yakıt hücresinin aktif yüzey alanı iki katına çıkarıldığında, üretilen akım da yaklaşık olarak iki kat artış gösterebilmektedir. Bu dönüşüm sürecinde sürekli olarak dış devre üzerinden enerji aktarımı gerçekleşmektedir [8].

KOYH'nin performansını birçok parametre etkilemektedir. Bunlardan bazıları düşük sıcaklıkta yüksek iletkenlik özelliği gösterebilen katı elektrolit malzemesinin seçimi, performansı artırıcı yönde etki yapan katot ve anot elektrotların kullanılması, katı elektrolit ve elektrotların tabaka kalınlıkları, hücreler arası iç bağlantılar (akım toplayıcılar ve interkonnektörler), tabaka boyutları, anot ve katot elektrotunun aktif yüzey alanı gibi faktörlerdir. Katı oksit hücresi bileşenlerinin (katot, katı elektrolit, anot) özellikleri üzerinde ise kullanılan malzeme/maddelerin türü, bileşenlerin üretiminde

uygulanan deneysel işlem yöntemleri, tanecik boyutları, ısıl işlem sıcaklıkları, süreleri, katkı maddelerinin cinsi ve miktarları gibi çok sayıda parametre belirleyici olmaktadır [8,11-12].

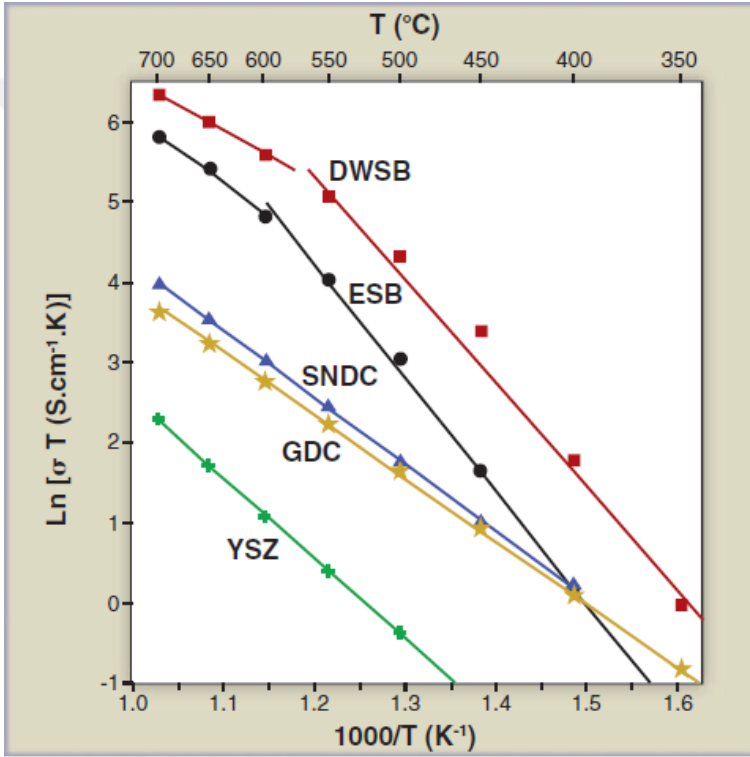
Çizelge 2.1. Katı oksit yakıt hücresi bileşenlerinin sahip olması gereken özellikleri [13]

	Anot	Elektrolit	Katot	Gaz kanalları
Mikro-Yapısal Özellikler	Gözenekli olmalı, çoklu üçlü faz bağları içermeli, sinterleme sırasında kararlı olmalı.	Yoğun olmalı ve oksijen iyonlarının geçişine izin veren boşluklar içermeli.	Gözenekli olmalı, çoklu üçlü faz bağları içermeli, Sinterleme sırasında kararlı olmalı.	Yığınlar arasında ayırıcılığı iyi olmalı, ya gözenekli olmalı ya da gaz kanalları içermeli
Elektriksel Özellikler	Elektronik iletkenlik göstermeli.	Kararlı iyonik iletkenlik göstermeli.	Elektronik iletkenlik göstermeli.	Elektronik iletkenlik göstermeli.
Kimyasal Özellikler	Kullanılacak yakıt içerisinde kararlı olmalı.	Oksitleyici ve indirgeyici gazlara karşı kararlı olmalı.	Hava (oksitleyici) ortamda kararlı olmalı.	Oksitleyici ve indirgeyici gazlara karşı kararlı olmalı.
Termal Genleşme	Öncelikli olarak elektrolit olmak üzere diğer tabakalarla uyumlu olmalı.	Özellikle kullanılacak destek tabakasıyla ve diğer tabakalarla uyumlu olmalı.	Öncelikli olarak elektrolit olmak üzere diğer tabakalarla uyumlu olmalı.	Tüm tabakalarla uyumlu olmalı.
Kimyasal Uygunluk	Elektrolit ve interkonnektör ile reaksiyon vermemeli.	Anot ve katot tabakalarıyla reaksiyona girmemeli.	Elektrolit ve İnterkonnektör ile reaksiyon vermemeli.	Anot ve katot tabakalarıyla reaksiyon girmemeli.

2.1.1. Katı Oksit Elektrolitler

Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit olarak, katı elektrolitler kullanılır. Bu katı elektrolitlerin, oksijen iyonu, iyonik iletkenliğine sahip olması gerekmektedir. İyonik iletkenliğin sağlanması için kristal örgüsünde iyonik boşlukların (vacancy), var

olması gerekmektedir. Oksijen iyonlarının iletimi, sıcaklığın etkisiyle birlikte, örgüde yer alan bu boşluklar sayesinde gerçekleşir. Bu sebeplerden ötürü, katı oksit elektrolitlerin, yoğun miktarda oksijen boşlukları içeren malzemelerden seçilmesi gerekir. Bu şartlardaki en yaygın malzemeler olarak; ZrO_2 , CeO_2 temelli florit kristal yapılı bileşikler, Bi_2O_3 temelli kusurlu-florit kristal yapısına sahip bileşikler, $LaGaO_3$ temelli perovskitler ve $Bi_4V_2O_{11}$, $La_2Mo_2O_9$ temelli yapılar kullanılmaktadır [13-14].



Şekil 2.4. Bazı katı elektrolitlerin, sıcaklığa bağlı iletkenlik (Arrhenius) grafiği [17].

Katı elektrolitler arasında en yaygın kullanılan ve en çok ticarileştiren; %8 mol Yitriya (Yb_2O_3) katkılı ZrO_2 tipi elektrolitlerdir (8YSZ). Bu tip elektrolitlerin en büyük avantajları uzun ömürlü olmalarıdır. Bu karşın düşük iletkenlik, yüksek çalışma sıcaklığı gibi dezavantajları vardır [9]. KOYH'leri için elektrolit malzemelerinin hazırlanması, hali hazırda birçok bakımdan geliştirilmeye ihtiyaç duyulan yakıt hücresi teknolojisine ait en önemli alanlardan birisidir. Elektrolit malzemeleri, iyonik iletkenliği ve dolayısıyla yakıt hücrelerinin toplam verimini belirlediklerinden KOYH'ler için hayati bileşenlerdir. Endüstriyel uygulamalarda düşük işletim sıcaklığında yüksek verime sahip

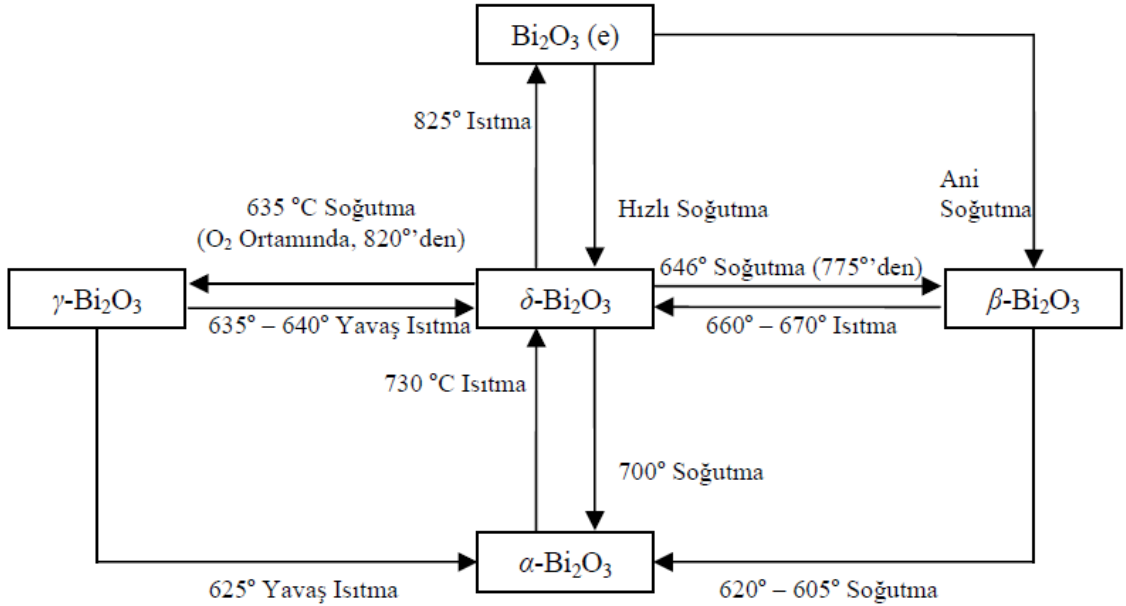
katı oksit yakıt hücresi üretimi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda orta sıcaklık katı oksit yakıt hücreleri geliştirilmeye başlanmıştır. Bu doğrultuda Bi_2O_3 tabanlı elektrolitler uzun süredir, araştırma ve geliştirme aşamasındadır. Yakın zamanlarda da bu tip elektrolitler üzerine daha çok yoğunlaşmış ve başarılı sonuçlar elde edilmeye başlanılmıştır [15-18]. Bu tez çalışmasında da Bi_2O_3 tabanlı elektrolitler üzerine çalışılmıştır ve geliştirilmeye çalışılmıştır.

2.1.1.1. Bi_2O_3 tipi elektrolitler ve özellikleri

Elektrokimyasal hücrelerin verimlerinin geliştirilmesi ve çalışma şartlarının iyileştirilmesi için öncelikli araştırma konusu, iyonik iletken elektrolitlerdir. Bi_2O_3 tabanlı elektrolitler elektrik iletkenlik bakımından oldukça iyi özelliğe sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı endüstride bazı katı oksit elektrolitler ve membranların üretiminde ve elektrokimyasal hücrelerin üretiminde kullanılmaktadırlar. Bizmut oksit (Bi_2O_3) bileşiğinin fazlarının elde edilmesi, karakterizasyonu ve uygulamaları ile ilgili bilimsel araştırmalar uzun süreden beri devam etmektedir. Bilimsel çalışmaların daha düşük sıcaklıklarda, daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliğine ve daha yüksek verime sahip yeni elektrolitlerin üretilmesi, karakterize edilmesi gibi konularda yoğunlaşmış hala günümüzde de güncelliğini koruduğu anlaşılmaktadır [17-24].

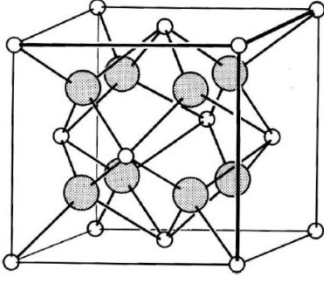
Saf Bi_2O_3 'in altı kristal fazı mevcuttur. Bunlar; monoklinik faz (α - Bi_2O_3), iç merkezli kübik (bcc) faz (γ - Bi_2O_3), yüzey merkezli kübik (ymk-fcc) faz (δ - Bi_2O_3), tetragonal (β - Bi_2O_3) faz, ortorombik faz (ϵ - Bi_2O_3) ve triklinik fazdır (ω - Bi_2O_3). δ -fazı, saf α - Bi_2O_3 'in yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazı olarak bilinmektedir [25]. Erime sıcaklığı 824 °C olan saf α - Bi_2O_3 yaklaşık 729 °C'ye kadar ısıtılacak olursa yüksek sıcaklıkta kararlı olan δ - Bi_2O_3 fazına dönüşür ve bu faz erime noktasına kadar kararlıdır. 729 °C'de meydana gelen δ - Bi_2O_3 fazı oda sıcaklığına soğutulurken 650 °C civarında β -fazına ve yaklaşık 639 °C civarında ise γ - Bi_2O_3 fazına dönüşmektedir. β ve γ fazları daha da düşük sıcaklıklara kadar soğutulacak olursa, yaklaşık 500 °C civarında tekrar α - Bi_2O_3 fazına dönüşmektedirler (Şekil 2.5) [19, 25-29].

Bi_2O_3 bileşiğine ait üç faz olan; β , γ ve δ -fazları yüksek sıcaklıklarda oluşan kararsız kristal fazlarıdır. Bu üç kararsız faz O^{2-} iyonu elektrik iletkenliği gösterir. Bazı oksit bileşiklerin çeşitli reaksiyonlar ile saf Bi_2O_3 içerisine katkılanmasıyla bu fazlar oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilmektedir. Bu nedenle bu fazların oda sıcaklığında katkılama yoluyla kararlı hale getirilmesi durumunda, oda sıcaklığında kullanılabilir bir katı oksijen iyonik iletken elektrolit üretilmiş olur [30-36].



Şekil 2.5. Bi_2O_3 için faz dönüşüm sıcaklıkları diyagramı [19].

Yapılan çalışmalar, $\alpha-Bi_2O_3$ fazı, $\beta-Bi_2O_3$, $\gamma-Bi_2O_3$ fazlarının oksijen iyonik iletkenlik değerinin, $\delta-Bi_2O_3$ yapıdan daha düşük olduğunu göstermektedir [19, 33, 36]. $\delta-Bi_2O_3$ kusurlu florit (CaF_2) tipi kristal örgüsüne ve yüksek oranda oksijen iyon boşlukları sahip olmasından dolayı yüksek oksijen iyonik iletkenlik özellik gösterir. Florit yapı modeli Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Florit yapıda köşelerde ve yüzeylerde toplam 4 adet Ca atomu, dörtgen prizma biçimindeki alt-örgüde ise 8 adet F atomu dizilidir. Kusurlu florit yapıda ise; alt-örgüde 6 adet atom bulunur. Böylelikle kusurlu florit yapıya sahip Bi_2O_3 bileşiğinin birim hücresinde, 4 adet Bi atomu, 6 adet O atomu bulunur. Alt-örgüde 2 adet boşluk yer almaktadır.



Şekil 2.6. Florit (CaF_2), kristal örgüsü [19].

Alt-örgüde yer alan oksijen atomlarının tam olarak tam yerleri bakımından kristal örgü yapısını açıklayan birkaç model bulunmaktadır. Bunlardan önemli bazıları; Sillen, Gattow ve Willis modelleridir [37-38].

Yakıt pillerinde son zamanlarda maliyeti azaltıp verimi arttırmak üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Maliyeti azaltan faktörlerden biride yakıt pillerinin çalışma sıcaklığını düşürmektir. δ - Bi_2O_3 tipi elektrolitler, yakıt pili çalışmalarında oldukça büyük önem arz eder. Düşük sıcaklıkta diğer katı elektrolitlere göre daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik gösterir. Günümüzde kullanılan elektrolitlere nazaran 500-800 °C civarında en yüksek iletkenlik değerine sahiptir. Saf bizmut oksit bileşiği, 725-825 °C arasında kararlıdır oda sıcaklığına soğutulduğunda kararlılığını yitirir. Birçok araştırmacı düşük sıcaklıkta δ - Bi_2O_3 fazını nasıl kararlı hale getirileceği üzerine çalışmalar yapmaktadır [15-24, 40-44]. Saf Bi_2O_3 içerisine çeşitli reaksiyonlarla bazı metal ve toprak alkali metali oksitlerin; ($M=Zr, Y, Mo, Co, W, Sr, Ca, La, Se, V, Eu, Gd, Sm, Sb, Dy, Cr, Al, Ti, Ge, Si, Zn$ ve Pr) Bi_2O_3 içerisine katkılama işlemi ile (dope edilmeleri) oda sıcaklığında kararlı fazlar elde edilmektedir. Katkılamalar yardımıyla yüksek sıcaklıkta kararlı olan δ - Bi_2O_3 fazı ve diğer fazları oda sıcaklığında kararlı hale gelmektedir [33-35].

Oda sıcaklığında kararlı hale getirilen fazlar, kristal yapılarında oksijen iyonu eksikliğinden kaynaklanan kusurlar içermektedir. İletkenlik değeri kristal yapıdaki oksijen iyonu boşluk miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bi_2O_3 fazlarının sentezlenmesinde katkı maddesinin cinsi, katkı oranı, ısıtma süresi, ısıtma sıcaklığı, soğutma hızı (kendi halinde soğuma veya ani soğutma), öğütme süresi ve

sıklığı, tanecik boyutları v.b. parametreler etkili olmaktadır. Bu değişkenler birim hücre sabitleri, sitokiyometrik bileşimi, yüzey özellikleri gibi yapısal özellikleri etkilemektedir. Bu değişkenler birim hücre sabitleri, sitokiyometrik bileşimi, yüzey özellikleri gibi yapısal özellikleri etkilemektedir.

Bu tez kapsamında ise yüksek sıcaklıkta kararlı olan δ - Bi_2O_3 fazı; Yb_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşikleri katkılanarak kararlı hale getirilmeye çalışılmıştır. Çalışmaların detayları ise, tezin ilerleyen bölümlerde ayrıca incelenmiştir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. TOZ KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI

$(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sisteminde oluşabilecek fazları sentezlemek için $0.02 \leq x \leq 0.20$ sitokiyometrik aralığındaki farklı mol oranlarında Yb_2O_3 (%99.9, Alfa Aesar), 0.10, 0.15 ve 0.20 mol Dy_2O_3 (%99.9, Alfa Aesar) bileşikleri Bi_2O_3 (%99.99, Alfa Aesar) bileşiği içerisine katılarak katı çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu katı çözeltiler $xYbyDSB$ olarak adlandırıldı. Burada oluşan bileşiğin kimyasal formülü ise; $Bi_{1-x-y}Yb_xDy_yO_3$ biçiminde oluşmaktadır.

Çizelge 3.1. Karışımlarda kullanılan maddelerin mol yüzdeleri ve miktarları.

Katkı1 Maddesinin "M _a "			Dy_2O_3	372.9982	g/mol
Katkı2 Maddesinin "M _a "			Yb_2O_3	394.0782	g/mol
Temel Maddenin "M _a "			Bi_2O_3	465.9588	g/mol
Toplam Karışım Kütlesi			$xYbyDB$	8	g
Dy_2O_3 (x mol)	Yb_2O_3 (y mol)	Bi_2O_3 (1-x-y mol)	Dy_2O_3 (g)	Yb_2O_3 (g)	Bi_2O_3 (g)
0.10	0.08	0.82	0.6618	0.5593	6.7789
0.10	0.10	0.80	0.6639	0.7014	6.6347
0.10	0.12	0.78	0.6660	0.8444	6.4896
0.10	0.14	0.76	0.6682	0.9883	6.3436
0.10	0.16	0.74	0.6703	1.1331	6.1966
0.10	0.18	0.72	0.6725	1.2789	6.0486
0.10	0.20	0.70	0.6747	1.4256	5.8997
0.15	0.08	0.77	1.0030	0.5652	6.4319
0.15	0.10	0.75	1.0062	0.7087	6.2850
0.15	0.12	0.73	1.0095	0.8532	6.1373
0.15	0.14	0.71	1.0128	0.9987	5.9885
0.15	0.15	0.70	1.0144	1.0718	5.9138
0.15	0.20	0.65	1.0228	1.4407	5.5365
0.20	0.02	0.78	1.3383	0.1414	6.5203
0.20	0.04	0.76	1.3427	0.2837	6.3736
0.20	0.06	0.74	1.3470	0.4269	6.2261
0.20	0.08	0.72	1.3514	0.5711	6.0775
0.20	0.10	0.70	1.3558	0.7162	5.9280
0.20	0.15	0.65	1.3670	1.0832	5.5499
0.20	0.20	0.60	1.3783	1.4562	5.1655

Tartımlar için Precisa marka XB 220A model hassas dijital terazi kullanıldı. Karışımlar, tane küçültmesi ve homojen bir karışım elde etmek amacıyla 10 dk agat havanda öğütüldü. Çalışmada sabit tutulan Dy_2O_3 katkısına karşılık Yb_2O_3 katkısının etkisi incelendi.



Şekil 3.1. Agat Havan.

3.2. KARARLI FAZLARIN SENTEZLENMESİ

Fazların sentezlenmesi için katihal reaksiyonu ile çalışıldı. Bunun için Tegra marka MP 1100 model kül fırını kullanıldı. Reaksiyon sırasında yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve katı çözeltilerle reaksiyon vermeyen sırsız alümina krozeler kullanıldı.



Şekil 3.2. Alümina kroze (sırsız).

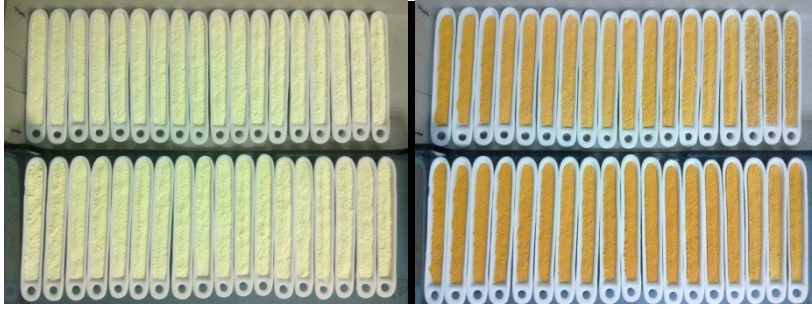
Hazırlanan toz numunelere; alümina krozeler içerisinde, kül fırınında; 700, 750 ve 800 °C sıcaklık değerlerinde, açık hava atmosferinde, 24 saat boyunca ısıtma işlemi uygulandı.

Bir ısıtma işlemi basamağından sonra tüm numuneler öğütüldükten sonra, bir sonraki ısıtma işlemi basamağına geçilerek kademeli ısıtma işlemi uygulanmış oldu. Katı hal tepkimelerinde difüzyon hızı; tepkime ısısı ve taneciklerin temas yüzeyine bağlı olduğu için mümkün olduğu kadar fazla öğütme işlemi yapıldı.



Şekil 3.3. Kül fırını.

Katıl reaksiyonu yöntemi ile üretilen bu numuneler oda sıcaklığına soğutuldu. Daha sonra numuneler agat havanda öğütüldü.



Şekil 3.4. Üretilen numunelerin fırınlama öncesi (solda) ve sonrası (sağda) görüntüleri.

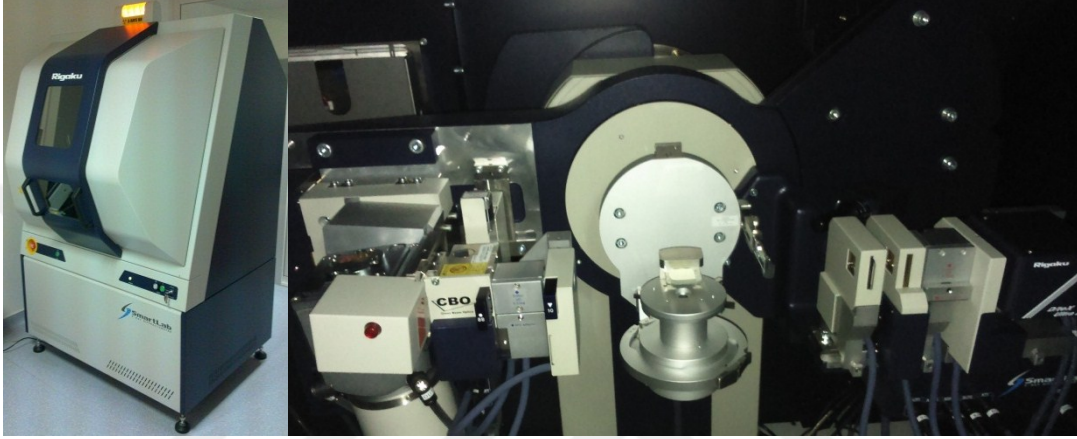
3.3. XRD ÖLÇÜMÜ

Üretilen toz numunelerin kristal yapılarının ve örgü parametrelerinin tespit edilmesi için Rigaku marka, Smartlab model X-ışını kırınım cihazı (XRD) kullanıldı. Tozlar, cam numune tutuculara yüzeyinde pürüz olmayacak bir biçimde yerleştirildi.



Şekil 3.5. XRD ölçümü için hazırlanmış örnek bir numune.

Ölçümlerde 40 kV ve 30 mA' de elde edilen $CuK\alpha$ ışınları kullanıldı. Numuneler 0.02 derece adım aralığında, 21.6746 derece/dk. tarama hızında ve $7^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ açı aralığında tarandı. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Kırınım ışınları 1-boyutlu silikon detektör (The D/teX Ultra 250) ile sayıldı.



Şekil 3.6. Kullanılan XRD cihazının dıştan ve içten görünümü.

Ölçülen XRD desenleri PDXL2 yazılımı kullanılarak DICVOL06 metodu ile indisenerek örgü parametreleri hesaplanmıştır [7]. XRD desenlerinde gözlenen $CuK\beta$ ve $CuK\alpha_2$ pikleri ihmal edildi. İndislemelerde yalnızca $CuK\alpha_1$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) ışınlarından meydana gelen kırınım ışınlarının oluşturmuş olduğu pikler kullanıldı.

Ayrıca Williamson-Hall metodu kullanılarak her bir numune için kristal büyüklüğü ve örgü gerilimi hesaplanarak katkı oranına bağlı olarak değişimleri incelendi.

Williamson-Hall metodu tanecik büyüklüğü ve mikro gerilme etkilerinin pik genişliğine etki eden en büyük iki etken olduğu dikkate alınarak geliştirilmiş bir yöntemdir. Buna göre bu iki etkenin toplamı pik genişlemesi ile ilişkilendirilip yeni bir eşitlik çıkarılır.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \quad (3.1)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4\tan\theta} \quad (3.2)$$

Burada denklem (3.1); Sherrer eşitliği olarak bilinir ve bize kristalite bilgisi verir. Denklem (3.2) ise; Stokes-Wilson eşitliğidir ve örgü gerilimi ile ilgilidir. D; kristalite (kristalin) büyüklüğü ve ε ; örgü gerilimidir. K; sabit (~ 0.9), λ ; $CuK\alpha_1$ ışımalarının dalga-boyudur ($\sim 1.54056 \text{ \AA}$), β_{hkl} ; yansıma düzleminin 2θ değerinin radyan cinsinden değeridir. θ ; yansıma açısının yarı değeridir.

Buna göre, Scherrer eşitliği ve Stokes-Wilson eşitlikleri birleştirilerek yeni bir ifade oluşturulur.

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} + 4\varepsilon\tan\theta \quad (3.3)$$

Denklem (3.3)'ü bir doğru denklemine benzetmemiz gerekmektedir.

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \quad (3.4)$$

$$y = a + bx \quad (3.5)$$

Burada denklem (3.4), Williamson-Hall denklemi olarak bilinir ve denklem (3.5)'deki doğru denklemine benzemektedir. Dolayısı ile doğru denkleminin eğimi bize örgü gerilme etkisini verirken kalan diğer terim kristalite (kristal büyümesi) etkisini verecektir. Yapmamız gereken işlem doğru terimlerin grafiğini çizmektir.

δ fazdaki toz numunelerin teorik yoğunlukları; XRD analizi sonucu elde edilen birim kristal hacmi ve oksit bileşiklerin belirlenen molar oranlarından elde edilen birim kristal ağırlığı kullanılarak hesaplandı. Bunun için;

$$d_{teo.} = \frac{(4n_{Bi}Ma_{Bi}) + (4n_{Dy}Ma_{Dy}) + (4n_{Yb}Ma_{Yb}) + (6Ma_O)}{V_{hüc.} \times (cm^3 10^{-24}/\text{\AA}^3) \times 6.02 \times 10^{23}} \quad (3.6)$$

Denklem (3.6) kullanıldı. Burada d_{teo} ; yüzey merkezli δ kristal fazına sahip olan numuneler için teorik yoğunluk, n_{Bi} ; Bizmut'un molü, Ma_{Bi} ; Bizmut'un molekül ağırlığı, n_{Dy} ; Dispersiyum'un molü, Ma_{Dy} ; Dispersiyum'un molekül ağırlığı, n_{Yb} ; İterbiyum'un molü, Ma_{Yb} ; İterbiyum'un molekül ağırlığı, Ma_O ; Okijen'in molekül ağırlığı, $V_{hüc.}$; XRD ölçümünden elde edilen birim hücrenin hacmidir.

3.4. TOZLARIN TABLET HALİNE GETİRİLMESİ

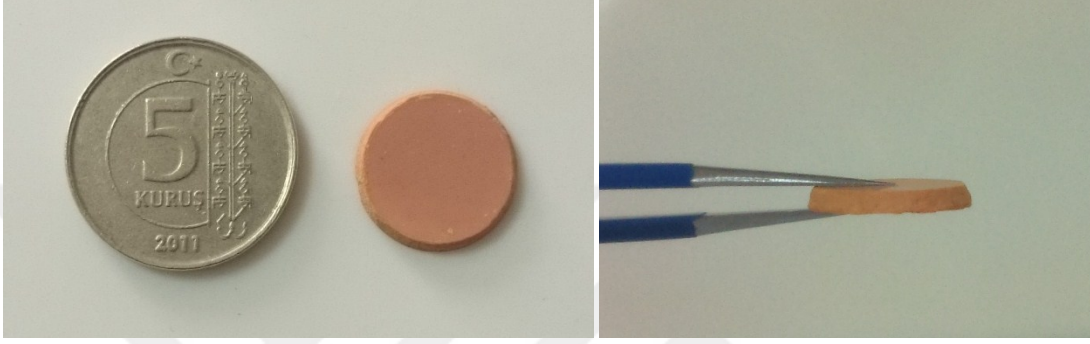
XRD analizi sonucu kristal yapısı δ fazda çıkan toz numuneler bilyeli öğütücüde tane küçültmesi amacıyla öğütüldü. Bunun için Fritsch marka Pulverisette 6 model tek kavanozlu bilyeli öğütücü (planetary mono mill) kullanıldı. Öğütme işleminde 80 ml hacmindeki agat öğütme kavanozu içerisinde 25 adet 10 mm çapında agat bilye kullanıldı. 500 rpm dönme hızında 15 dk boyunca etanol içerisinde öğütme işlemi gerçekleştirildi. Öğütme işlemi sonrası etüv kullanılarak etanol uçurulduktan sonra toz numuneler, kullanıma hazır hale getirildi.



Şekil 3.7. Bilyeli öğütücü (solda) ve manuel pres makinası (sağda).

Bilyeli öğütücüde tane küçültmesi yapılan δ kristal fazına sahip toz numuneler tek eksenli olarak 20 MPa basınç altında preslendi. Presleme işlem için Fusion marka Frequency model manuel pres makinası ve 13 mm iç çapa sahip pres kalıbı kullanıldı. Presleme sonucunda disk şeklinde yaklaşık 12.4 mm çapında ve yaklaşık 1.5 mm kalınlığında sinterlenmeye hazır tabletler elde edildi. Bu tabletlerin sertleşmesi ve grain

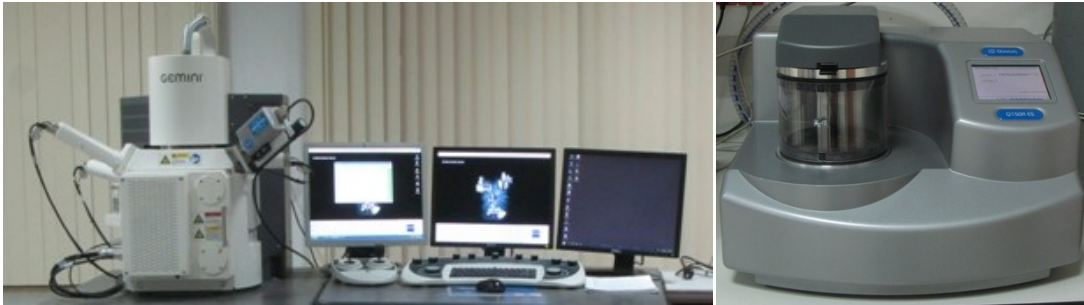
oluşumunun sağlanması için $1.3 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızıyla $800 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 24 saat süreyle alümina tabla üzerinde sinterlendi. Bunun için Tegra marka MP 1100 model kül fırını kullanıldı. Sinterleme işlemi sonucunda, disk şeklinde yaklaşık 12 mm çapında ve yaklaşık 1.5 mm kalınlığında tabletler elde edildi.



Şekil 3.8. Sinterlenmiş tabletin yüzey ve kesit görüntüleri.

3.5. MİKRO YÜZEY ANALİZİ

Tablet haline getirilmiş ve sinterlenmiş numunelerin yüzey görüntüleri ve mikro yapıları ZEISS marka SUPRA 55 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Daha öncesinde numuneler elektronik iletken olmadığı için Quorum marka Q150R ES model yüksek vakum sputter platin kaplama cihazı ile kaplanarak elektronik iletken hale getirildi. SEM görüntüleri numunelerin farklı bölgelerinden ve farklı büyütme değerlerinde alındı.



Şekil 3.9. SEM ve kaplama cihazı.

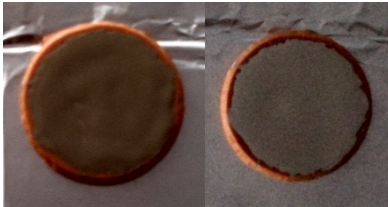
3.6. İLETKENLİK ÖLÇÜMÜ

İletkenlik ölçümü için Elektrokimyasal Empedans Analizi tekniği kullanıldı. Bu teknik iyonik iletkenlik gösteren numunelerin iletkenlik analizi için alternatif akım kullanılan oldukça önemli bir tekniktir. İletkenlik analizi için daha önceden tablet haline getirilmiş ve kristal yapı özelliklerine göre seçilmiş bazı numuneler kullanıldı. Tabletler iki uçlu (prob) ölçüm ile analiz yapıldı. Bunun için Princeton Applied Research marka ve Parstat 2273 model potansiyostat/galvanostat iletkenlik ölçüm sistemi kullanıldı.



Şekil 3.10. Potansiyostat/galvanostat cihazı.

Empedans analizi yapılmadan önce tablet numuneler ölçüm için hazır hale getirildi. Bunun için; ElectroScience firmasının ürettiği ESL marka yüksek iletkenlik gösteren gümüş/platin karışımı akım toplayıcı pasta kullanıldı. Pasta, tablet numunenin yüzeyine fırça yardımıyla yüzeyi tamamen kapatacak biçimde sürüldükten sonra 125 °C sıcaklıkta 30 dk süre boyunca kurutulmaya bırakıldı. Kuruma sonrası tabletin diğer yüzeyi de aynı şekilde boyanıp kurutulduktan sonra hazır hale getirildi.



Şekil 3.11. Akım toplayıcı pasta sürülmüş tablet numuneler; sürdükten hemen sonra (solda) ve kuruma sonrası (sağda).

Numune akım toplayıcı plakalar (interkonnektör) arasına sıkıştırılarak yüksek sıcaklık fırını içerisine yerleştirildi. Akım toplayıcı plakaların iletken kabloları empedans cihazına bağlandı ve ölçüme hazır hale geldi.

Empedans ölçümü için yine Princeton Applied Research firmasının PowerSINE adlı yazılımını kullanarak ölçümler alındı. Ölçüm parametreleri olarak, 3×10^5 Hz başlangıç ve 10^{-1} Hz bitiş frekans değerleri belirlendi. 50 mV potansiyel altında 50 data alacak şekilde ölçüm gerçekleştirildi.

Ölçümler Protherm marka özel tasarım yüksek sıcaklık fırını içerisinde gerçekleştirildi. 400 °C sıcaklık değerine 10 °C/dk hız ile fırın ısıtıldıktan sonra 15 dk fırının iç sıcaklığının kararlı hale gelmesi beklenildi. Daha sonra 400 °C ile 800 °C arası her 50 °C de bir ölçüm alındı. Bundan sonra her 50 °C sıcaklık basamağı için 5 °C/dk ısıtma hızı ve 10 dk kararlılık süresi ile ölçümler tamamlandı.

Elde edilen dataların analizi ve eşdeğer devre analizi için; Princeton Applied Research firmasının ZSimpWin adlı yazılımını kullanıldı. Numunelerin direnç değerleri elde edilen Nyquist diyagramında yer alan yarı-çemberlerden direk olarak okundu ve denklem 3.7 ile iletkenlik değeri hesaplandı.

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{t}{S} \quad (3.7)$$

Burada σ ; iletkenlik, R ; tanecik sınırı (grain boundary) direncinin ve hacimsel (bulk) direncin toplamı, t ; numunenin kalınlığı ve S ; numunenin yüzey alanıdır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. KRİSTAL YAPI ANALİZİ

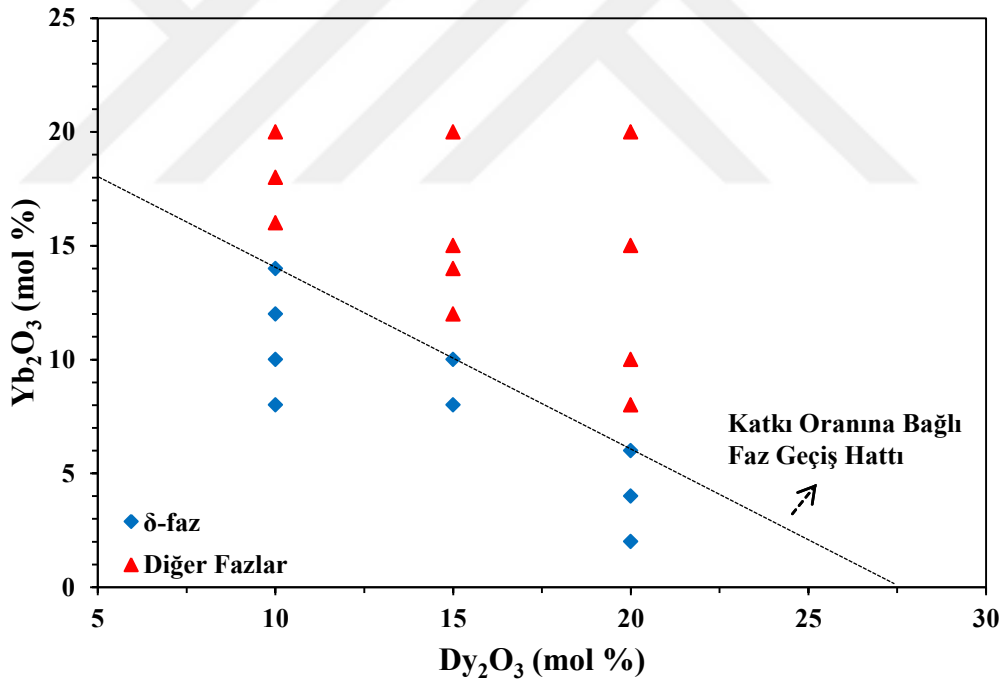
$(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sisteminde oluşabilecek fazların belirlenmesi amacıyla X-ışını toz kırınımı (XRD) ölçümleri yapıldı. Ölçülen XRD desenlerini indislemek için PDXL2 yazılımı kullanılmıştır. Yine PDXL2 programı içerisinde yer alan özellik yardımıyla DICVOL06 metodu ile indislenmiş ve örgü parametreleri hesaplanmıştır [45]. Bu işlemler sonucu; Yb_2O_3 ve Dy_2O_3 katkılanmış kararlı Bi_2O_3 sisteminde gözlenen tekli (homojen) ve çoklu (heterojen) fazlar Çizelge 4.1’de verilmiştir. XRD desenlerinde, $CuK\beta$ ışınımına ait piklerde gözlenmiştir. Fakat indislemelerde yalnızca $CuK\alpha_1$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) ışınlarından meydana gelen kırınım ışınlarının oluşturmuş olduğu pikler kullanıldı.

Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda üretilmiş toz numunelerin kristal yapıları ve yüzey merkezli δ kristal fazına sahip olanların örgü parametresi değerleri.

Numune Adı	Dy_2O_3 (x mol)	Yb_2O_3 (y mol)	Bi_2O_3 (1-x-y mol)	Fazlar ve Örgü Parametreleri (Å)			
				700°C-24s	750°C-24s	800°C-12s	800°C-24s
08Yb10DSB	0.10	0.08	0.82	$\alpha+\delta$	$\delta-5.5146$	$\delta-5.5103$	$\delta-5.5093$
10Yb10DSB	0.10	0.10	0.80	$\alpha+\delta$	$\delta-5.5106$	$\delta-5.5057$	$\delta-5.5021$
12Yb10DSB	0.10	0.12	0.78	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\delta-5.4969$
14Yb10DSB	0.10	0.14	0.76	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\delta-5.4918$
16Yb10DSB	0.10	0.16	0.74	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
18Yb10DSB	0.10	0.18	0.72	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
20Yb10DSB	0.10	0.20	0.70	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
08Yb15DSB	0.15	0.08	0.77	$\alpha+\delta$	$\delta-5.5040$	$\delta-5.5008$	$\delta-5.4980$
10Yb15DSB	0.15	0.10	0.75	$\alpha+\delta$	$\delta-5.5033$	$\delta-5.4981$	$\delta-5.4924$
12Yb15DSB	0.15	0.12	0.73	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
14Yb15DSB	0.15	0.14	0.71	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
15Yb15DSB	0.15	0.15	0.70	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
20Yb15DSB	0.15	0.20	0.65	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
02Yb20DSB	0.20	0.02	0.78	$\alpha+\delta$	$\delta-5.5075$	$\delta-5.5074$	$\delta-5.5075$
04Yb20DSB	0.20	0.04	0.76	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\delta-5.5019$	$\delta-5.5016$
06Yb20DSB	0.20	0.06	0.74	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\delta-5.4968$	$\delta-5.4972$
08Yb20DSB	0.20	0.08	0.72	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
10Yb20DSB	0.20	0.10	0.70	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
15Yb20DSB	0.20	0.15	0.65	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
20Yb20DSB	0.20	0.20	0.60	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$

Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere; $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sisteminde sıcaklığa bağlı olarak düşük toplam katkı oranlarında δ kristal fazı elde edilmiştir. 700 °C sıcaklıkta üretilen numunelerin hiçbirisinde δ faz gözlenmemiştir. Bu sıcaklık değerinde δ ve α kristal fazı ile birlikte heterojen bir faz oluşturmuştur. Sıcaklık arttırıldıkça δ kristal fazların arttığı gözlenmektedir. Aynı zamanda toplam katkı oranı arttıkça tekli homojen fazdan (δ), heterojen çoklu fazlara (δ ve α fazlar) geçişlerin olduğu gözlemlenmiştir.

Bundan sonraki incelemeler için; 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu üretilen toz numunelerin ideal olduğu düşünülmüştür. Kristal yapı analizi ve diğer karakterizasyon işlemleri, bu şartlarda üretilen 15 numune için yapılmıştır.



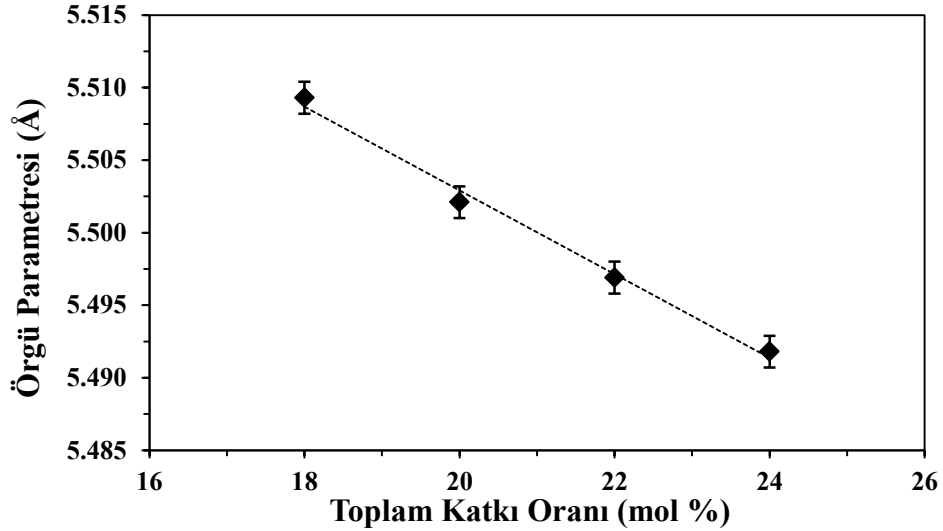
Şekil 4.1. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu üretilen toz numunelerin katkı oranına bağlı olarak, kristal yapılarında gözlenen faz geçişi.

Burada kristal yapı değişimleri Dy_2O_3 katkısı sabit iken Yb_2O_3 katkısının değişimi altında incelenmiştir. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu üretilen toz numuneler %10 mol Dy_2O_3 katkılı numunelerden δ kristal fazına sahip olabilmesi için maksimum Yb_2O_3 katkı oranının %14 olması gerektiği saptanmıştır. Aynı biçimde; %15

mol Dy_2O_3 katkılı numunelerden δ kristal fazına sahip olabilmesi için maksimum Yb_2O_3 katkı oranının %10 olması gerektiği, %20 mol Dy_2O_3 katkılı numunelerden δ kristal fazına sahip olabilmesi için maksimum Yb_2O_3 katkı oranının %6 mol olması gerektiği saptanmıştır. Ayrıca toplam katkı oranının maksimum bir değerinden sonra faz geçişinin gözlemlendiği Şekil 4.1'den görülmektedir.

%10 mol Dy_2O_3 katkılı numunelerde δ kristal fazına sahip maksimum toplam katkı oranı %24 mol, %15 mol Dy_2O_3 katkılı numunelerde δ kristal fazına sahip maksimum toplam katkı oranı %25 mol ve %10 mol Dy_2O_3 katkılı numunelerde δ kristal fazına sahip maksimum toplam katkı oranı %26 mol olduğu gözlemlenmiştir. Dy_2O_3 katkısının oranı artarken, Yb_2O_3 katkısının oranı azaldıkça δ kristal yapı oluşurken bun tam tersinde δ kristal yapı bozularak heterojen kristal fazlarına dönüş gerçekleşmektedir.

Diğer yandan sıcaklık ve katkı miktarının değişimiyle birlikte δ fazındaki %10 mol Dy_2O_3 katkılı numunelerin (8Yb10DSB, 10Yb10DSB, 12Yb10DSB ve 14Yb10DSB) örgü parametrelerinde sabit bir değişim olduğu görülmüştür (Şekil4.2).



Şekil 4.2. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu üretilen δ kristal fazına sahip, sabit $xYb10DSB$ numunelerine ait örgü parametrelerinin, toplam katkı oranına bağlı değişimi.

Şekil 4.2'de sabit %10 mol Dy_2O_3 katkı miktarında; örgü parametrelerinin toplam katkı miktarına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Grafik, % 0.02 sapma değerine

sahip hata çubuklarıyla birlikte çizilmiştir. Katkılanan katkı miktarının atmasıyla birlikte örgü parametresinin azaldığı görülmektedir. Dy_2O_3 katkı miktarı sabitken, Yb_2O_3 katkı miktarı arttıkça yani toplam katkı miktarı arttıkça örgü parametresi sabit bir şekilde azalmaktadır. Bunun temel sebebi Yb^{3+} (0.868Å) ve Dy^{3+} (0.912Å) iyonlarının iyon yarıçaplarının, Bi^{3+} (1.030 Å) iyonunun iyon yarıçapından daha küçük olmasıdır [46]. Katkı arttıkça örgü içerisine yerleşen katkı atomu artmakta, böylelikle örgü içerisine daha küçük iyonik yarıçapa sahip atomlar yerleşmektedir. Bunun sonucunda örgü parametresi azalmaktadır.

Çizelge 4.2. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu üretilen δ kristal fazına sahip $xYb_{10}DSB$ numunelerine ait örgü parametresi, teorik yoğunluk, kristal büyüklüğü ve örgü gerilimi değerleri.

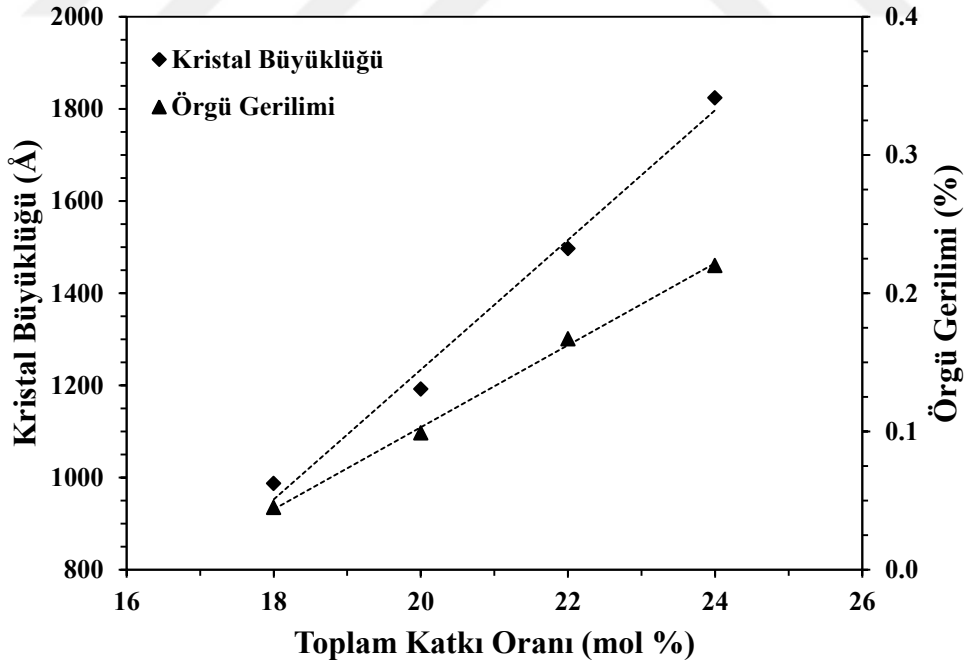
Numuneler	δ -Örgü Parametresi (Å)	Teorik Yoğunluk (g/cm^3)	Kristal Büyüklüğü (Å)	Örgü Gerilimi (%)
8Yb10DSB	5.5093	8.9585	987	0.045
10Yb10DSB	5.5021	8.9650	1192	0.099
12Yb10DSB	5.4969	8.9617	1497	0.167
14Yb10DSB	5.4918	8.9579	1824	0.220

Çizelge 4.2’de 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu üretilen δ kristal fazına sahip %10 mol Dy_2O_3 katkılı numunelerin; örgü parametresi, teorik yoğunluğu, ortalama kristal büyüklüğü ve örgü gerilimi değerleri verilmiştir.

Homojen δ kristal fazındaki %10 mol Dy_2O_3 katkılı numunelerin (8Yb10DSB, 10Yb10DSB, 12Yb10DSB ve 14Yb10DSB) teorik yoğunlukları; XRD analizi sonucu elde edilen birim kristal hacmi ve oksit bileşiklerin belirlenen molar oranlarından elde edilen birim kristal ağırlığı kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). 10Yb10DSB numunesi teorik yoğunluğu en yüksek numune olarak bulunmuştur. Katkı arttıkça örgü parametresi ile birlikte hücre hacmi azalmaktadır. Bunun yanında Dy ve Yb’nin moleküler ağırlığı Bi’un moleküler ağırlığından daha az olduğu (Bi: 208.98 g/mol, Dy: 162.5 g/mol, Yb: 173.04 g/mol) için katkı oranı arttıkça hücre kütle kaybetmektedir. Böylelikle katkı arttıkça hem birim hücre hacmi hem de birim hücre kütlesi

azalmaktadır. Dolayısıyla toplam katkı miktarının değişimiyle birim hücrenin teorik yoğunluğunun değişmesi öngörülür. Bu değişimin miktarı sabit olmadığı için birim hücrenin teorik yoğunluğundaki değişiminde sabit olması beklenemez.

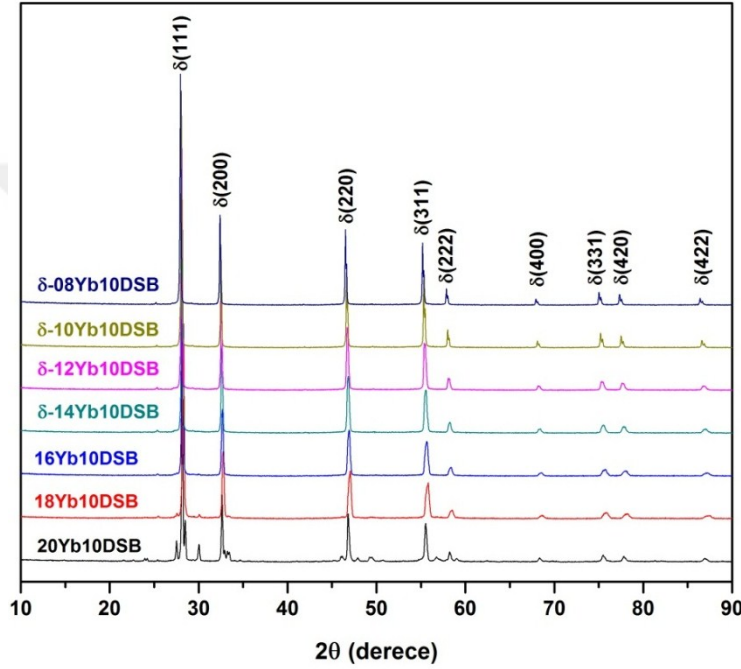
Homojen δ kristal fazındaki %10 mol Dy_2O_3 katkılı numunelerin (8Yb10DSB, 10Yb10DSB, 12Yb10DSB ve 14Yb10DSB) toplam katkı oranına karşı kristal büyüklüğü ve örgü geriliminin değişimi ayrıca Şekil 4.3’de verilmektedir. Sabit %10 mol Dy_2O_3 katkısı altında; kristal büyüklüğünün katkıların birbirine göre oranlarına bağlı olduğu daha açık bir biçimde görülmektedir. Katkı oranı arttıkça kristal büyüklüğü ve örgü gerilimi düzgün bir biçimde artmaktadır. Örgü gerilimi, atomik (oksijen) boşluklarıyla (vacancy) ile ilgili bir durumdur. Toplam katkı arttıkça örgüde kusurlar meydana gelmekte yani atomik (oksijen) boşlukları artmaktadır. Kristalde meydana gelen oksijen boşluklarının artışı, örgü gerilimine neden olmakta ve örgü gerilimi oranı artmaktadır.



Şekil 4.3. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu üretilen δ kristal fazına sahip sabit %10 mol Dy_2O_3 katkılı numunelerin; kristal büyüklüğü ve örgü geriliminin toplam katkı oranına bağlı değişimi.

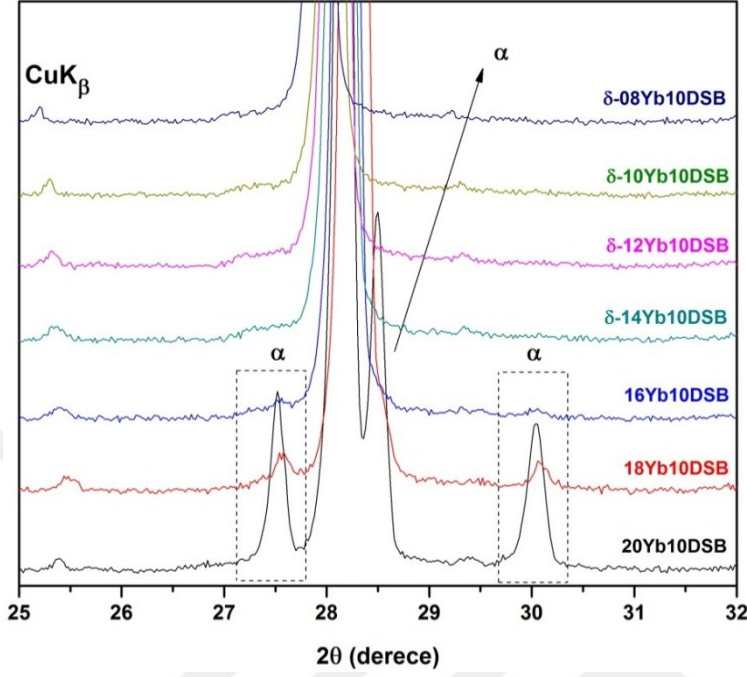
4.1.1. Katkıya Bağlı Kristal Yapı Değişimi

800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu oluşan; Sabit Dy_2O_3 katkısına karşılık, farklı oranlarda Yb_2O_3 katkılı kararlı Bizmut tozlarının XRD desenleri bu bölümde incelenmiştir.

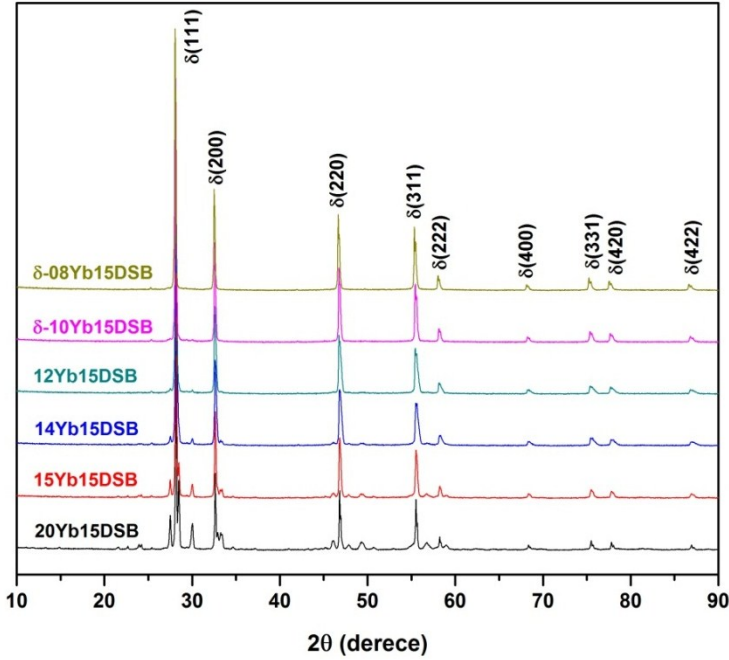


Şekil 4.4. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu oluşan $xYb10DSB$ ($x=8, 10, 12, 14, 16, 18$ ve 20 mol%) tozlarının XRD desenleri.

Şekil 4.4'de 800 °C de 24 saat tavlanmış $xYb10DSB$ numunelerine ait XRD desenleri gösterilmiştir. δ kristal fazına ait XRD piklerinin (hkl) değerleri piklerin üzerinde belirtilmiştir. $xYb10DSB$ ($x=8, 10, 12$ ve 14 mol%) olan numuneler; $8Yb10DSB, 10Yb10DSB, 12Yb10DSB$ ve $14Yb10DSB$ numuneleri homojen δ tekli kristal fazına sahiptir. Ayrıca Şekil 4.5'de bu numunelere ait XRD desenlerinin $2\theta: 25^\circ-32^\circ$ değerlerindeki yakınlaştırılmış bir görüntüsü verilmiştir. Bu şekilde görüleceği üzere, $xYb10DSB$ ($x=16, 18$ ve 20 mol%) olan numunelerde; $16Yb10DSB, 18Yb10DSB$ ve $20Yb10DSB$ δ fazla birlikte α faza ait pikler belirmiştir. Katı arttıkça α faza ait piklerin şiddetinde artma meydana gelmiştir. Bu da α faza sahip kristallerin miktarında artış meydana geldiğini göstermektedir.

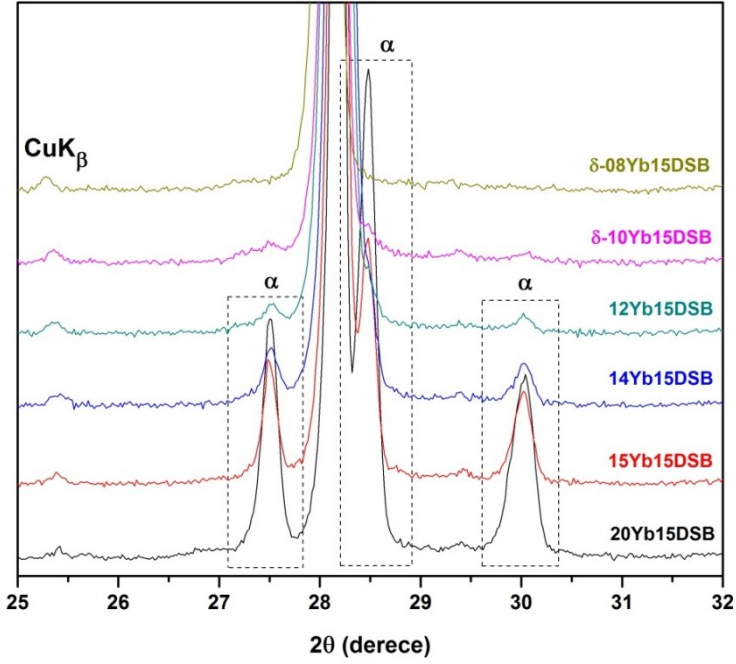


Şekil 4.5. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu oluşan $xYb10DSB$ ($x=8, 10, 12, 14, 16, 18$ ve 20 mol%) tozlarının $2\theta: 25^\circ-32^\circ$ arası büyütülmüş XRD desenleri.

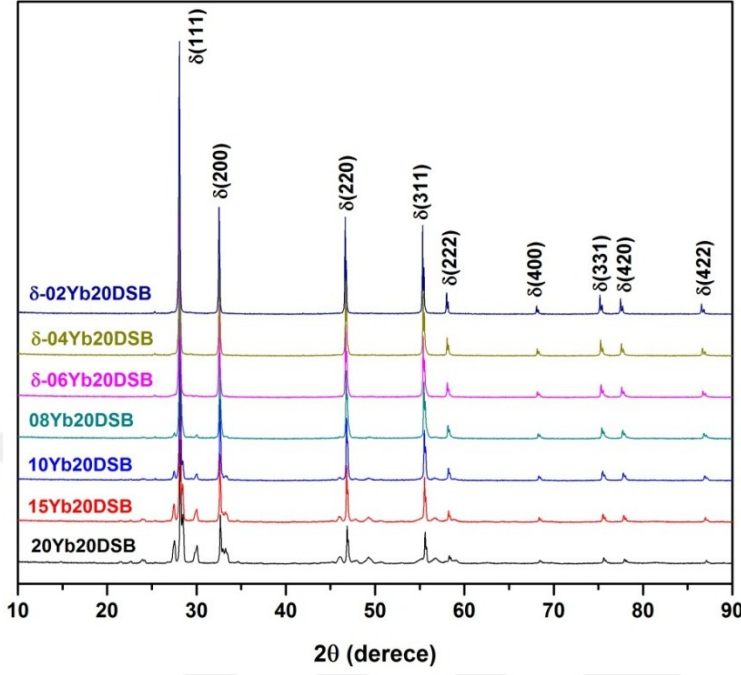


Şekil 4.6. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu oluşan $xYb15DSB$ ($x=8, 10, 12, 14, 15$ ve 20 mol%) tozlarının XRD desenleri.

Şekil 4.5’de 800 °C de 24 saat tavllanmış $xYb15DSB$ ($x=8, 10, 12, 14, 15$ ve 20 mol%) numunelerine ait XRD desenleridir. Burada sadece 8Yb15DSB ve 10Yb15DSB δ tekli homojen kristal fazına sahiptir. Diğer numunelerde ise δ faz ile birlikte α fazı; heterojen bir faz oluşturmuştur. Şekil 4.6; 800 °C de 24 saat tavllanmış $xYb15DSB$ ($x=8, 10, 12, 14, 15$ ve 20 mol%) numunelerin, $2\theta=25^\circ-32^\circ$ değerleri arası yakınlştırılmış bir görüntüsüdür. Burada 12Yb15DSB, 14Yb15DSB, 15Yb15DSB ve 20Yb15DSB numunelerine ait α fazların pikleri gösterilmiştir. Toplam katkı oranı azaldıkça α faza ait pik şiddetleri azalmış ve 10Yb15DSB numunesiyle birlikte δ yapıya geçiş olmuştur.

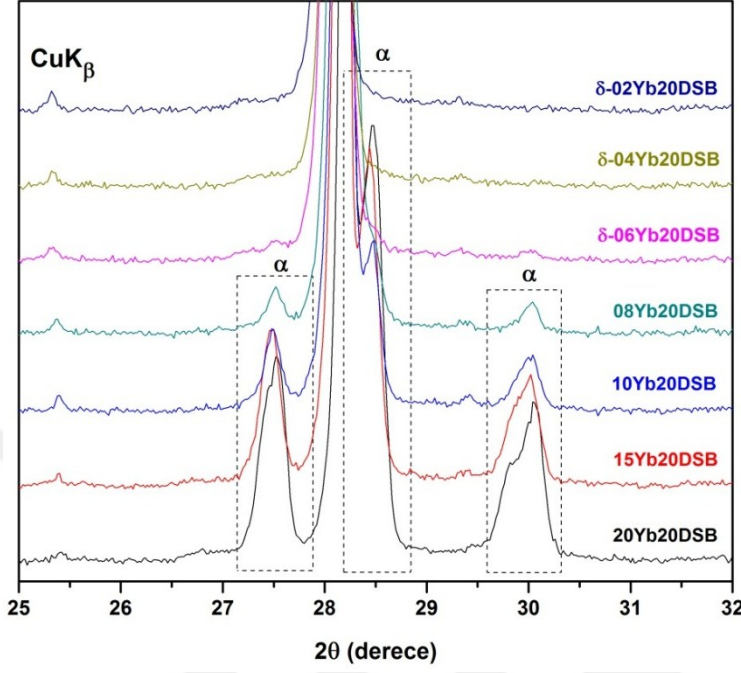


Şekil 4.7. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu oluşan $xYb15DSB$ ($x=8,10,12,14,15$ ve 20 mol%) tozlarının $2\theta: 25^\circ-32^\circ$ arası büyütülmüş XRD desenleri.



Şekil 4.8. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu oluşan $xYb20DSB$ ($x=2, 4, 6, 8, 10, 15$ ve 20 mol%) tozlarının XRD desenleri.

800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu oluşan; $xYb20DSB$ ($x=2, 4, 6, 8, 10, 15$ ve 20 mol%) tozlarının XRD desenleri Şekil 4.8’de gösterilmektedir. $2Yb20DSB$, $4Yb20DSB$ ve $6Yb20DSB$ numunelerinin δ fazındaki XRD desenleri görülmektedir. Heterojen kristal fazındaki diğer $8Yb20DSB$, $10Yb20DSB$, $12Yb20DSB$ ve $14Yb20DSB$ numunelerinin $2\theta=25^\circ-32^\circ$ değerleri arası büyütülmüş XRD desenleri şekil 4.9’da çizdirilmiştir. Burada da yüksek katkı oranlarındaki α kristal fazına sahip pikler katkı oranı düştükçe azalmıştır. $6Yb20DSB$ numunesiyle birlikte α kristal fazı tamamen yok olarak δ homojen kristal fazlı numuneler gözlenmiştir.



Şekil 4.9. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterleme sonucu oluşan $xYb20DSB$ ($x=2, 4, 6, 8, 10, 15$ ve 20 mol%) tozlarının $2\theta: 25^\circ-32^\circ$ arası büyütülmüş XRD desenleri.

Ayrıca yukarıdaki şekillerde de görüldüğü gibi; katkı, belirli kritik değeri geçtikten sonra, δ fazla birlikte α fazlar oluşmuştur. Katkının daha da artırılması durumunda oluşan α fazlara ait piklerin şiddetlerinde artma meydana gelmiştir. Bu da α fazdaki kristal miktarında artma meydana geldiği göstermektedir. Sonuç olarak, δ kristal fazındaki numuneler için Yb_2O_3 katkısının az, Dy_2O_3 katkısının daha çok olması gerektiği tespit edilmiştir.

4.1.2. Sıcaklığa Bağlı Kristal Yapı Değişimi

Bizmut-III-Oksit bileşiğinde, faz geçişleri sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Oda sıcaklığında iken α kristal yapısına sahip olan Bizmut-III-Oksit bileşiği, erime sıcaklığına ($817^\circ C$) yakın sıcaklık değerlerinde yüzey merkezli δ kristal yapısına geçiş yaptığı kaynak araştırmaları bölümünde bahsedilmektedir. Bu yapı kararlı olmayıp oda sıcaklığına tekrar döndüğünde α kristal fazına dönüş olmaktadır. δ kristal fazının, karalı bir halde kalabilmesini sağlamak için içerisine çeşitli metaller ve toprak alkali

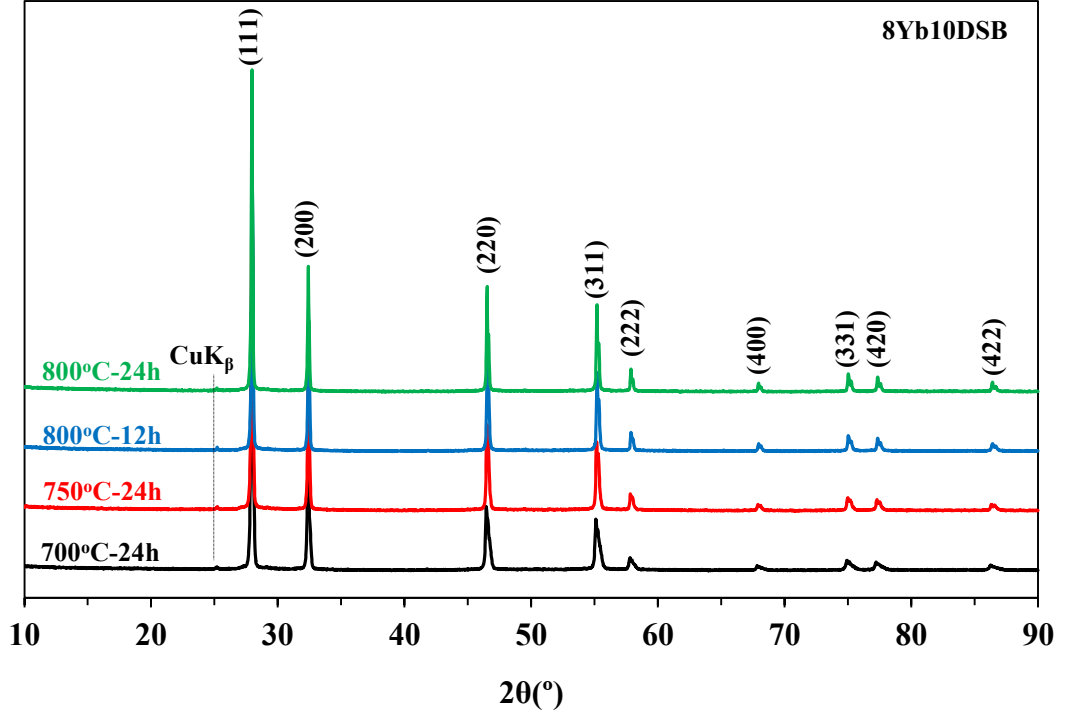
metaller katkılanmaktadır. Katkılar sayesinde Bizmut-III-Oksit bileşiğinin δ kristal fazına dönüşüm sıcaklığı daha yukarı sıcaklık değerlerine çıkmaktadır.

Bu bölümde, üretilen numunelere uygulanan sinterleme sıcaklığının kristal yapı oluşumu üzerindeki etkisi incelenecektir. Üretilen her bir numune için bu etki incelenmiştir.

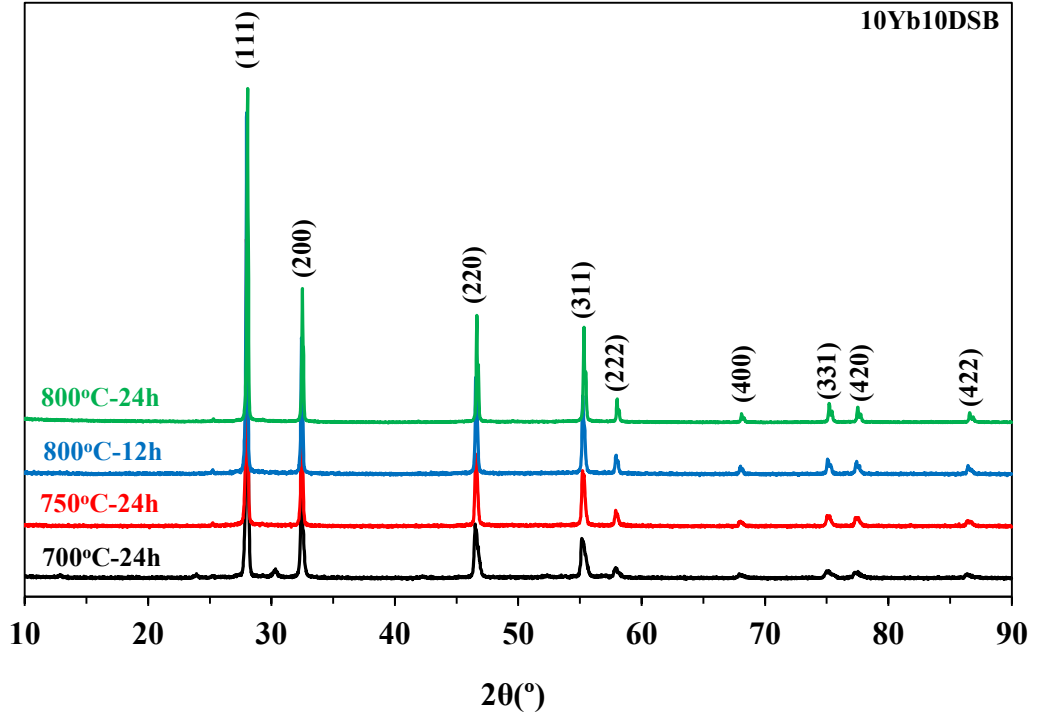
İlk olarak numuneler 700 °C sıcaklıkta üretilmiş ve hiç bir katkılı numune bu sıcaklık değerinde homojen kristal fazına sahip değildir. δ kristal fazıyla birlikte α kristal fazı birlikte gözlenmiştir. Bunun sebebi, δ kristal fazı için yeterli sıcaklık uygulanmamış olmasıdır. Burada diğer bir sebep ise; katkının bu sıcaklık değeri için fazla olabileceğidir.

Numuneler, 700 °C sıcaklık değerinden sonra 750 °C sıcaklıkta tavlama ve düşük Yb_2O_3 katkılı numunelerde homojen δ kristal fazı gözlenmiştir. Buradan şu anlaşılabilir ki düşük katkı miktarlarında δ kristal fazının oluşumu için düşük sıcaklık yeterli olmaktadır. Yüksek miktardaki katkılar için daha yüksek sinterleme sıcaklığı gerekmektedir.

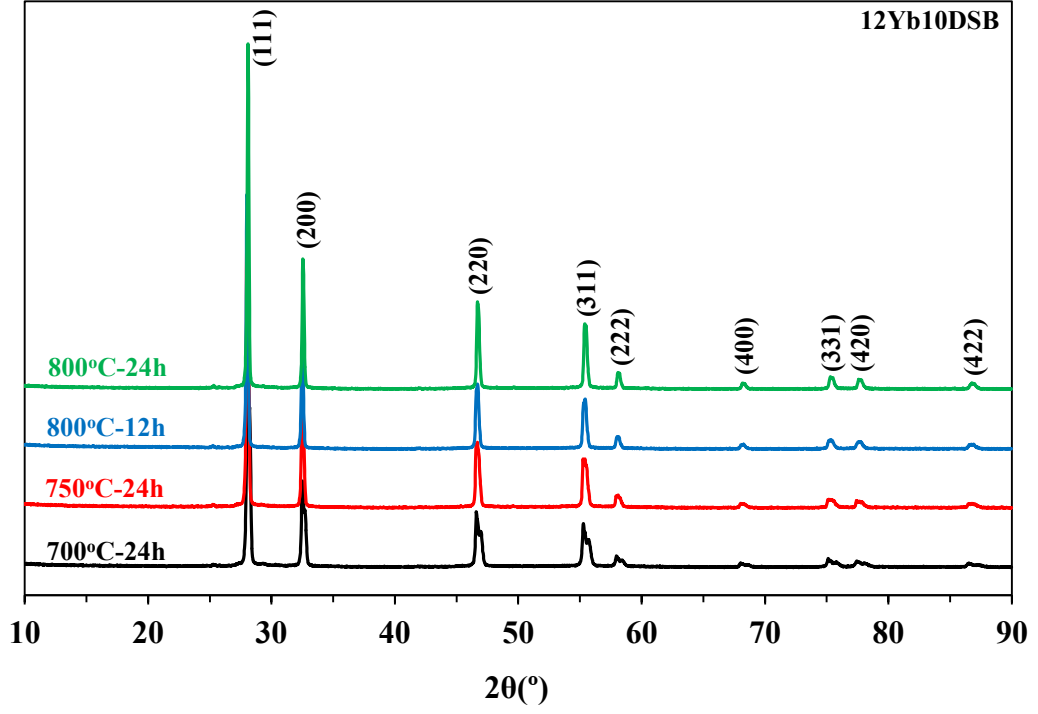
Sinterleme sıcaklığının 800 °C olması durumunda δ kristal fazına sahip numunelerin sayısında artış olmuştur. 750 °C sıcaklık değerinde δ kristal fazına sahip numunelerin kristal fazında bir değişiklik olmayıp sadece örgü parametresi değerlerinde azalma meydana gelmiştir. 800 °C sıcaklıkta 12 saat ve 24 saat sinterleme süreleri, kristal yapının değişmesini etkilememiş fakat örgü parametrelerinin azalmasına sebep olmuştur.



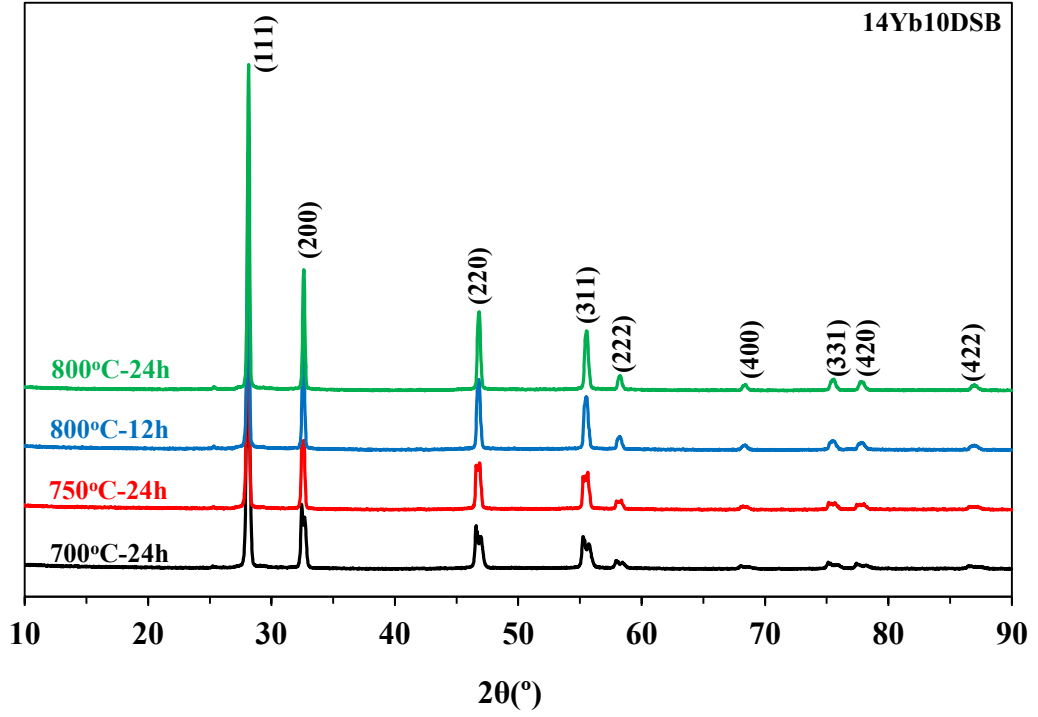
Şekil 4.10. 8Yb10DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



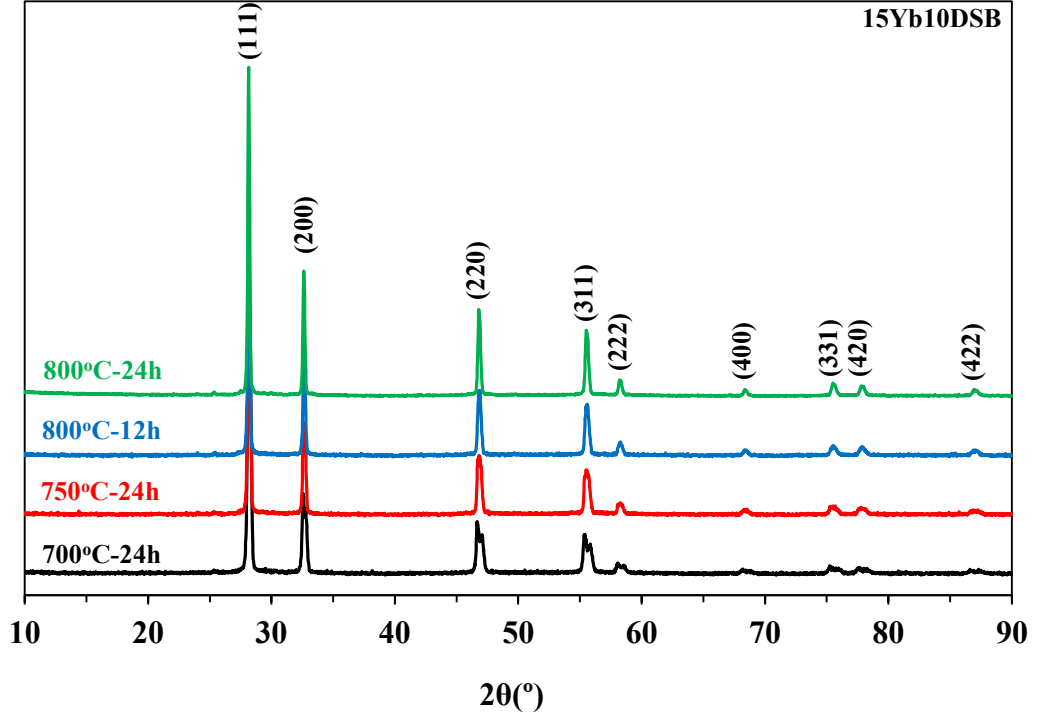
Şekil 4.11. 10Yb10DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



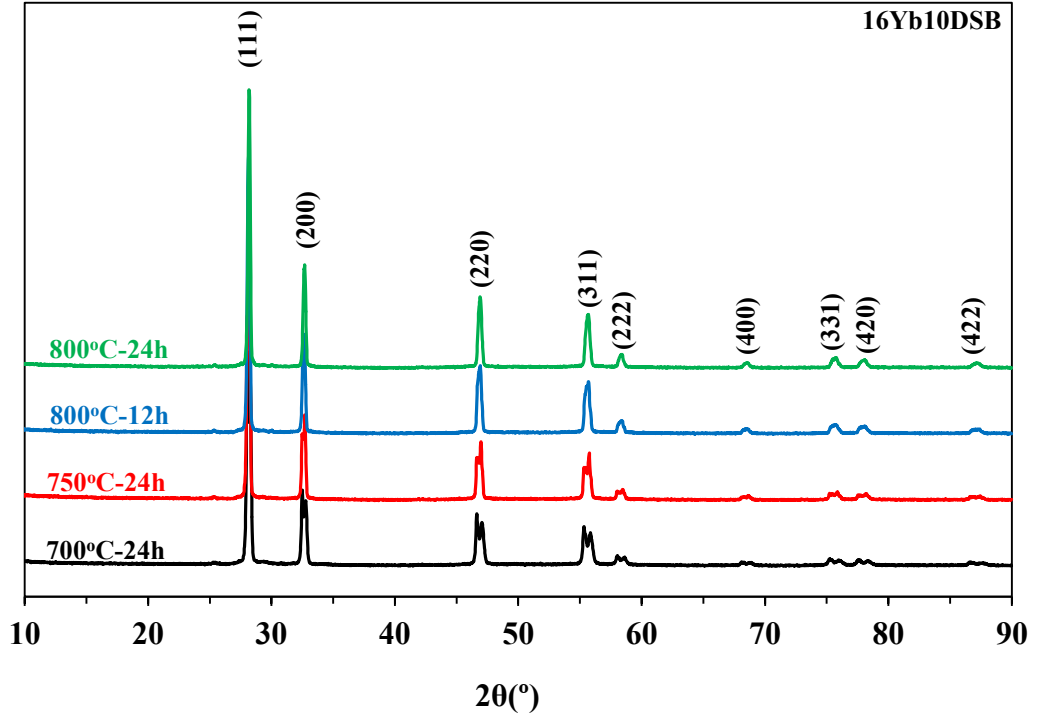
Şekil 4.12 12Yb10DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



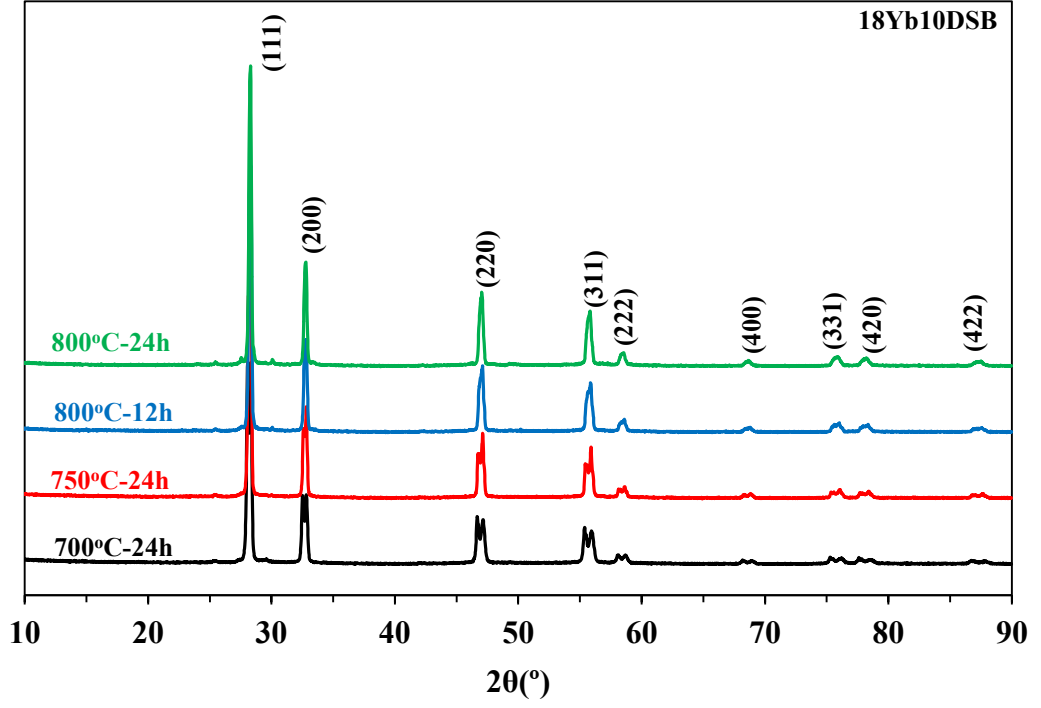
Şekil 4.13. 14Yb10DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



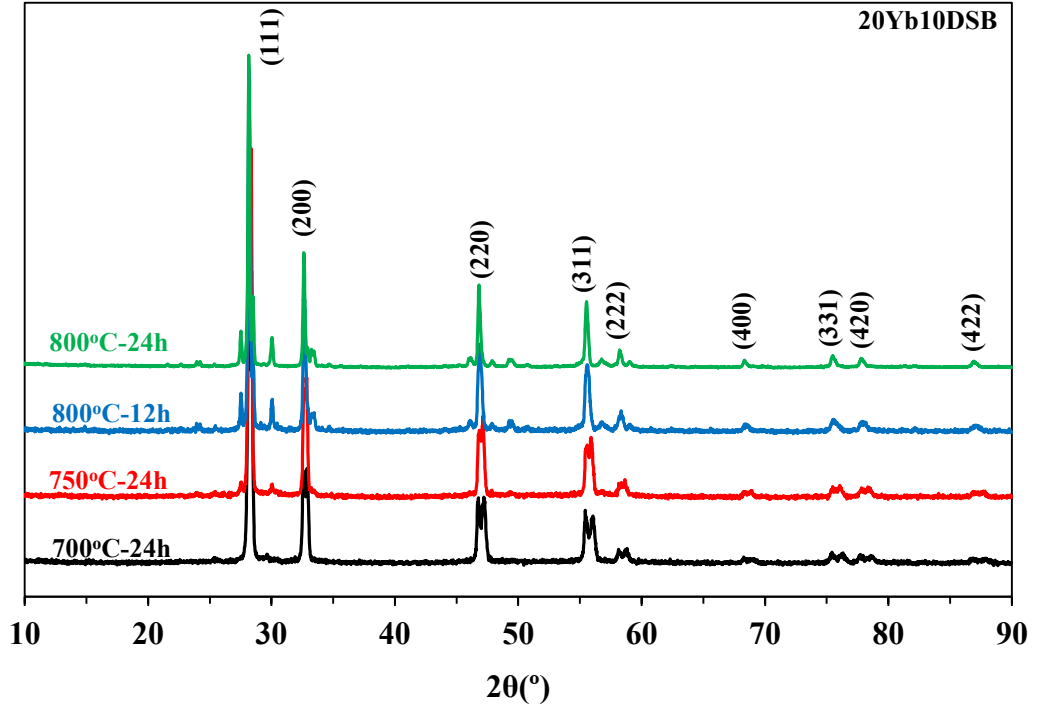
Şekil 4.14. 15Yb10DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



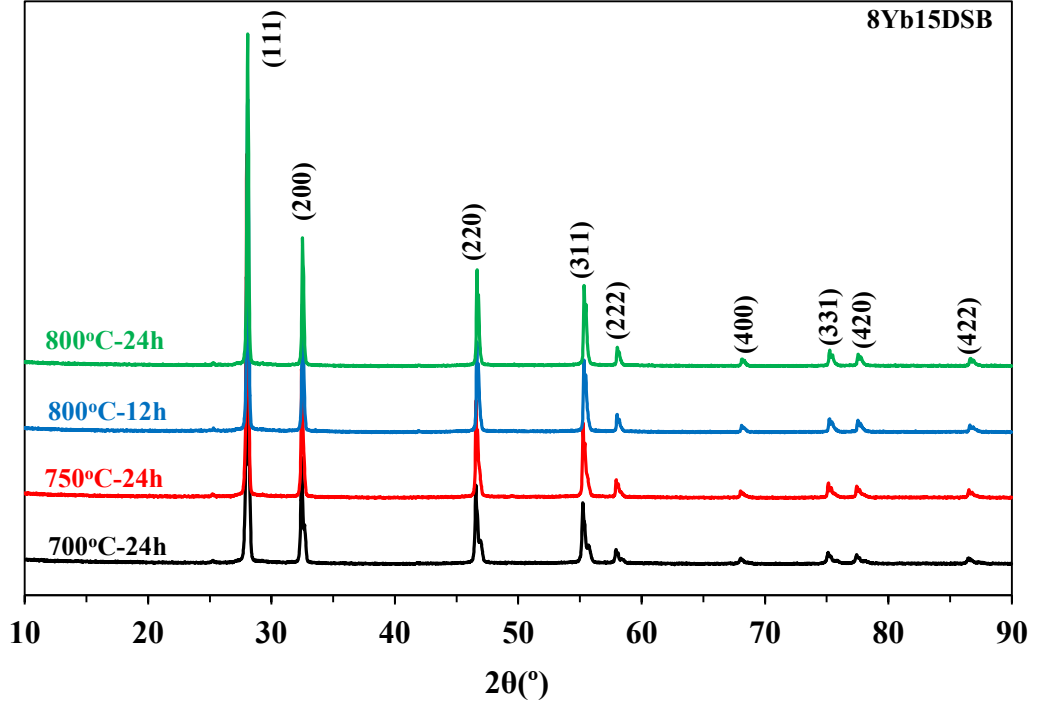
Şekil 4.15. 16Yb10DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



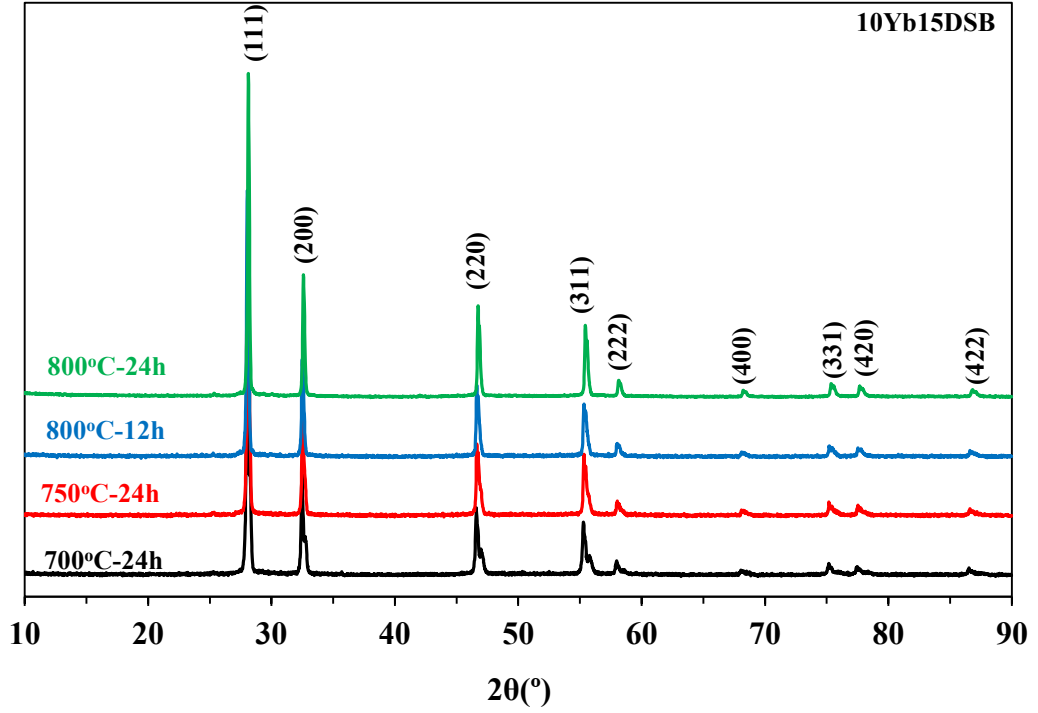
Şekil 4.16. 18Yb10DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



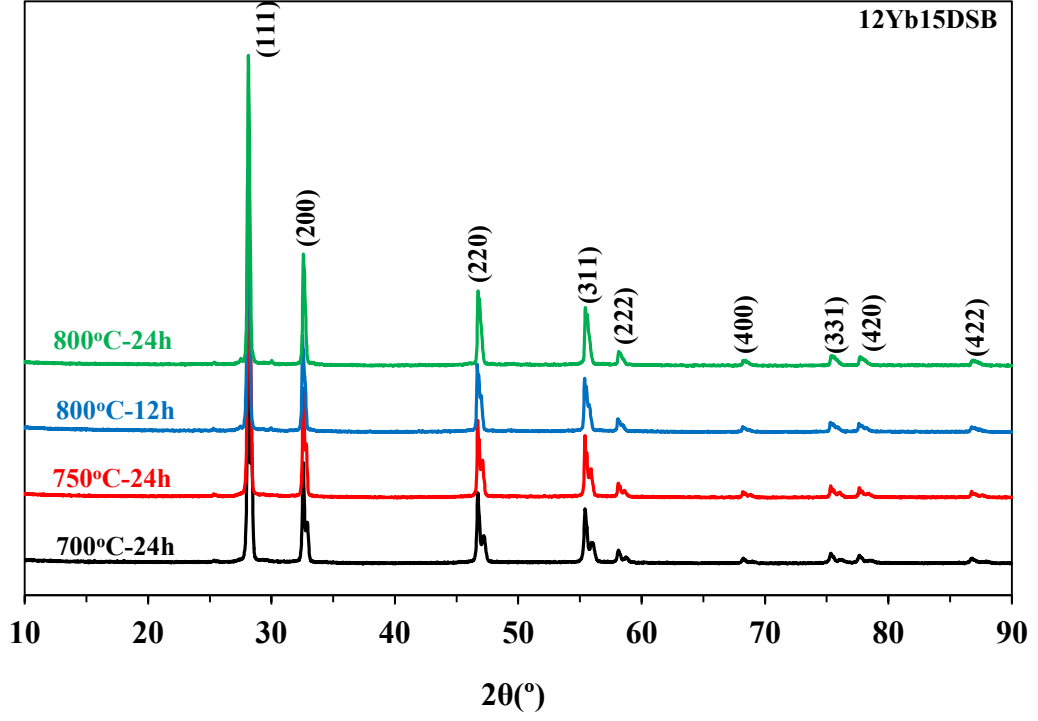
Şekil 4.17. 20Yb10DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



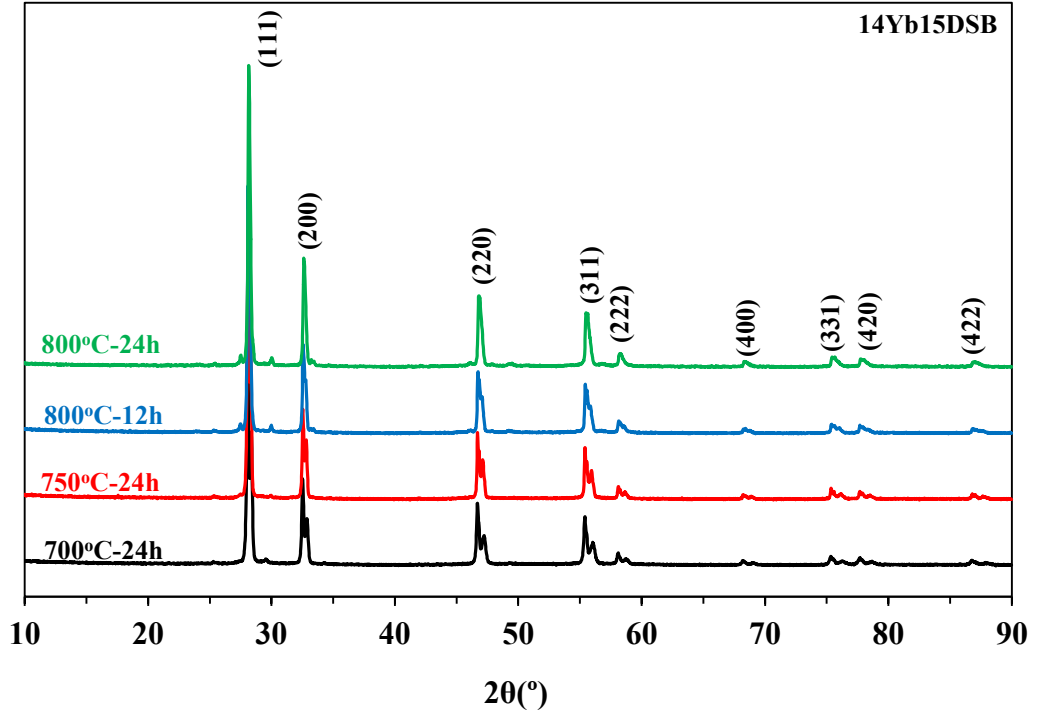
Şekil 4.18. 8Yb15DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



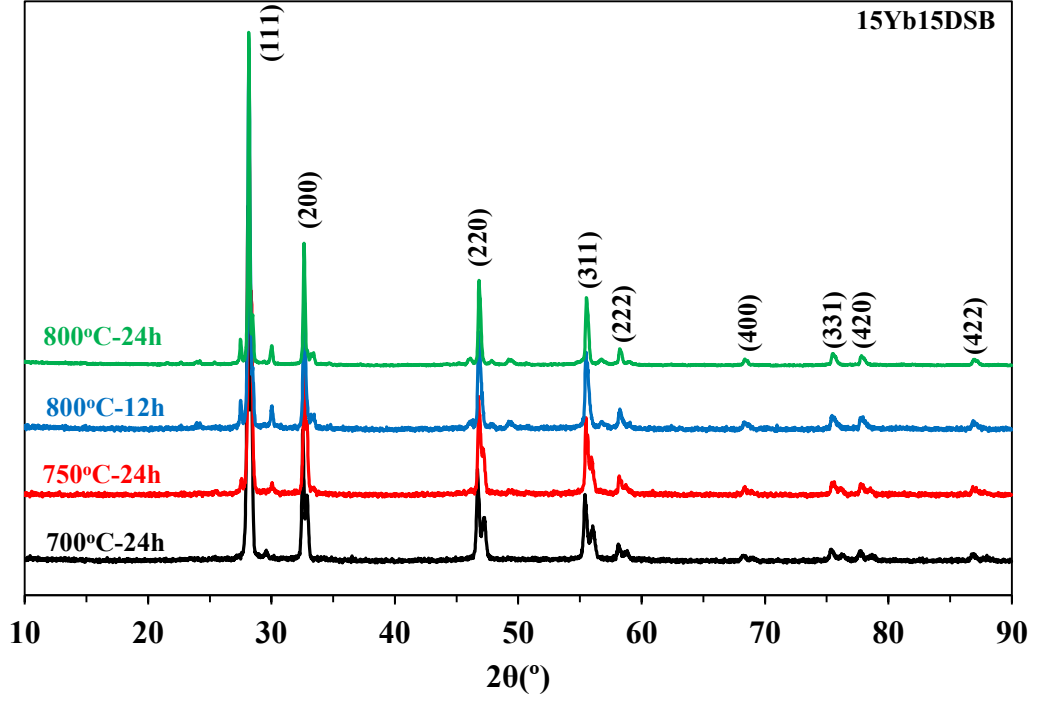
Şekil 4.19. 10Yb15DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



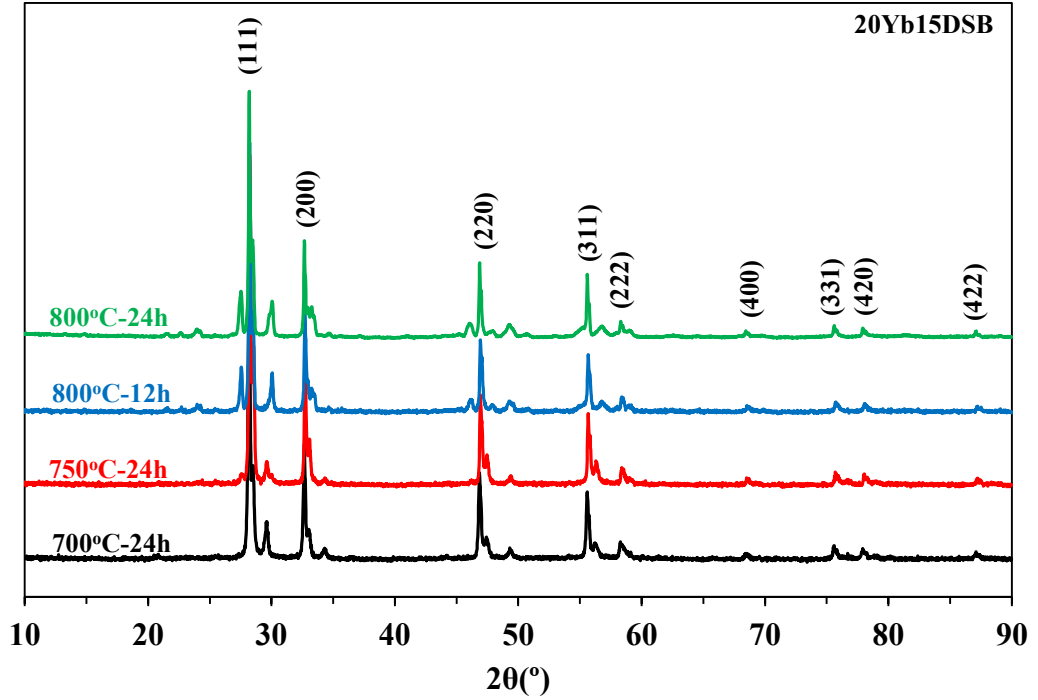
Şekil 4.20. 12Yb15DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



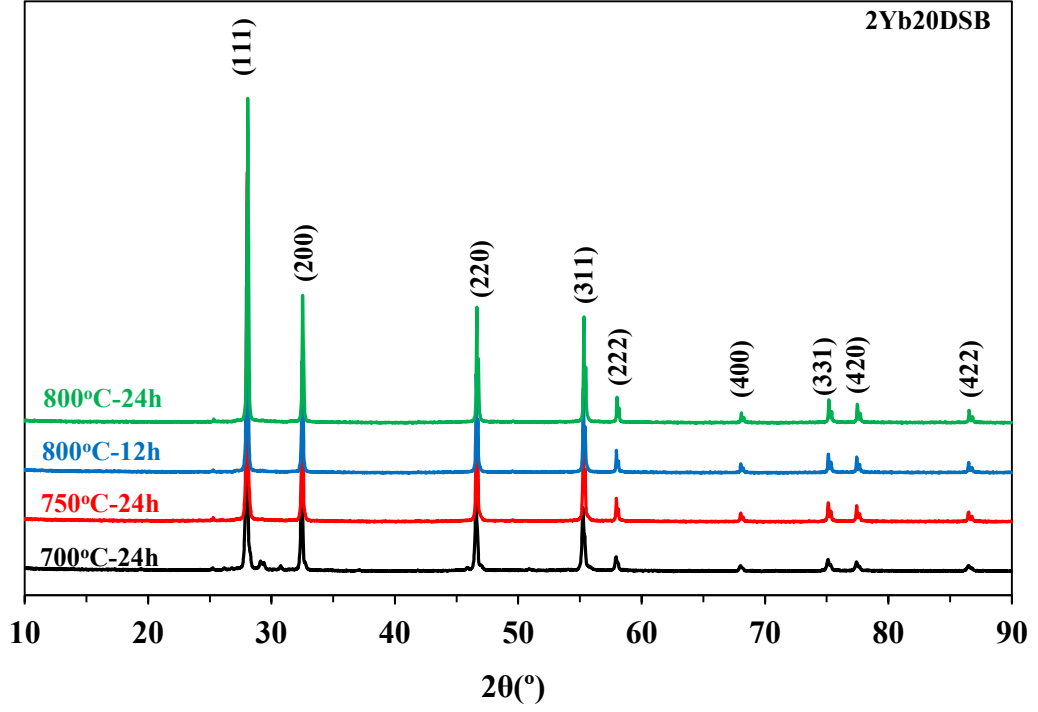
Şekil 4.21. 14Yb15DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



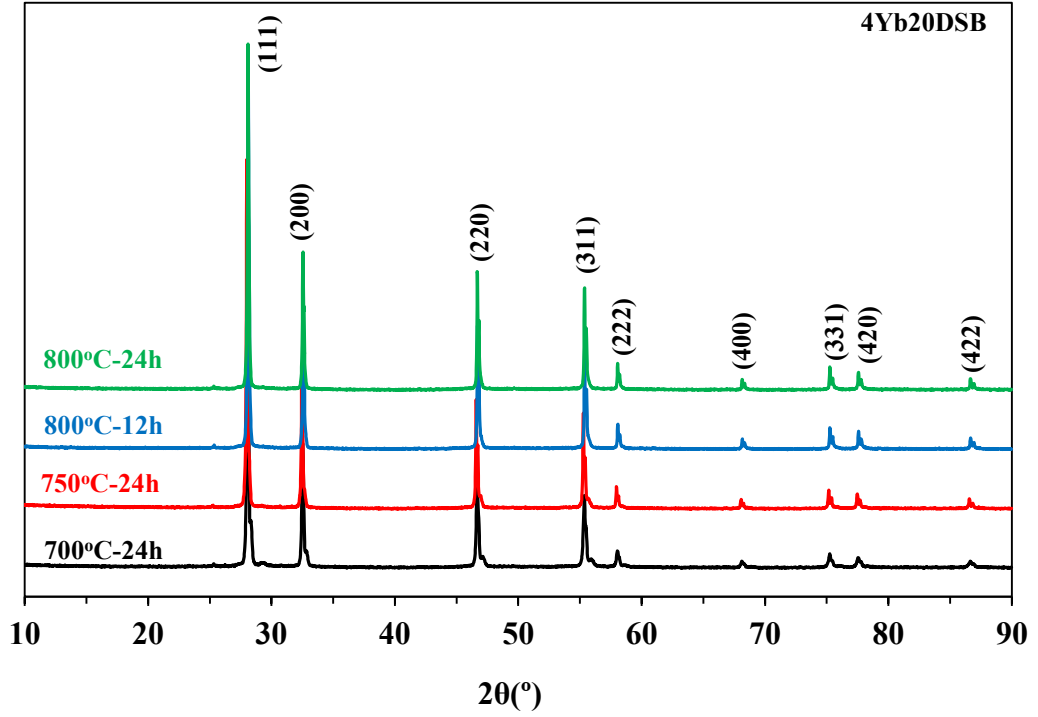
Şekil 4.22. 15Yb15DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



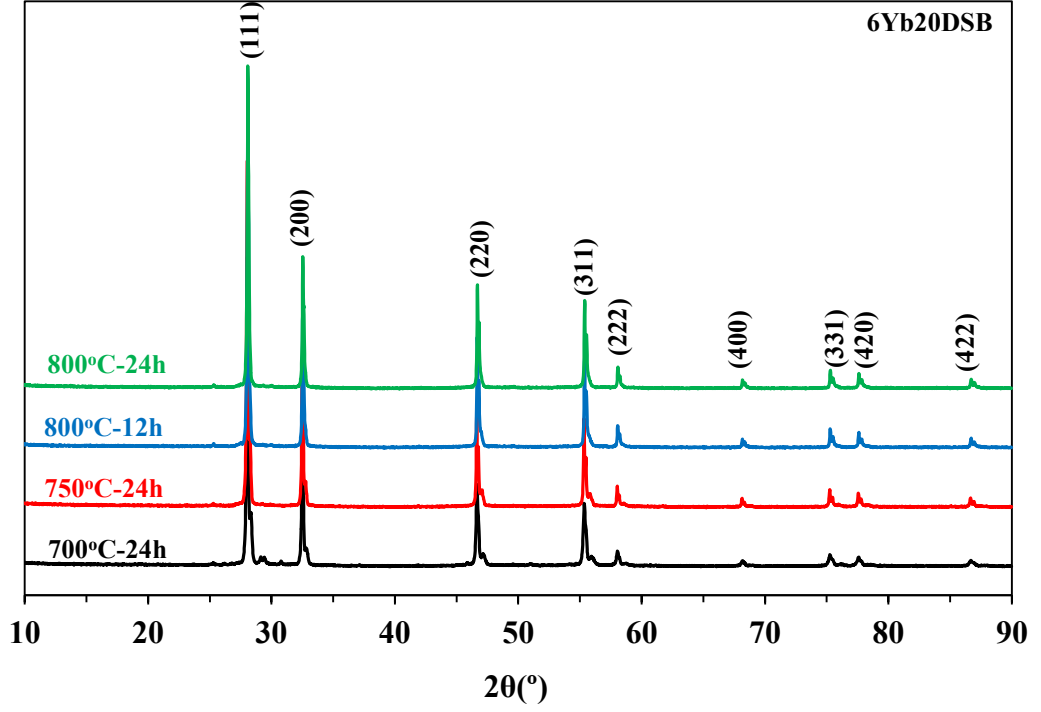
Şekil 4.23. 20Yb15DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



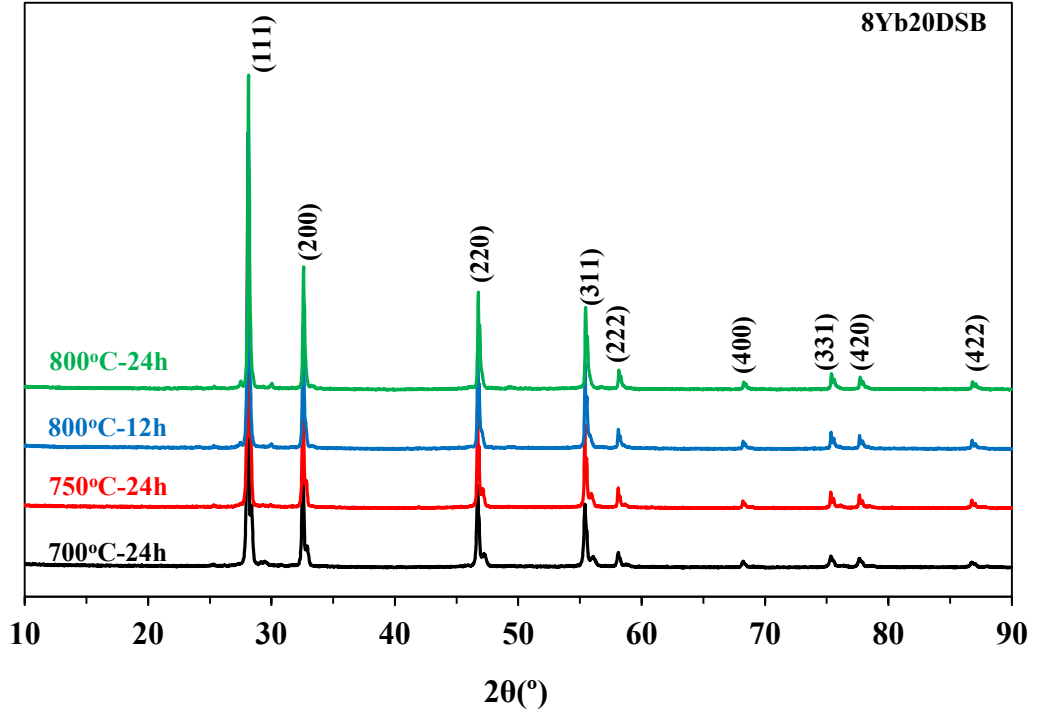
Şekil 4.24. 2Yb20DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



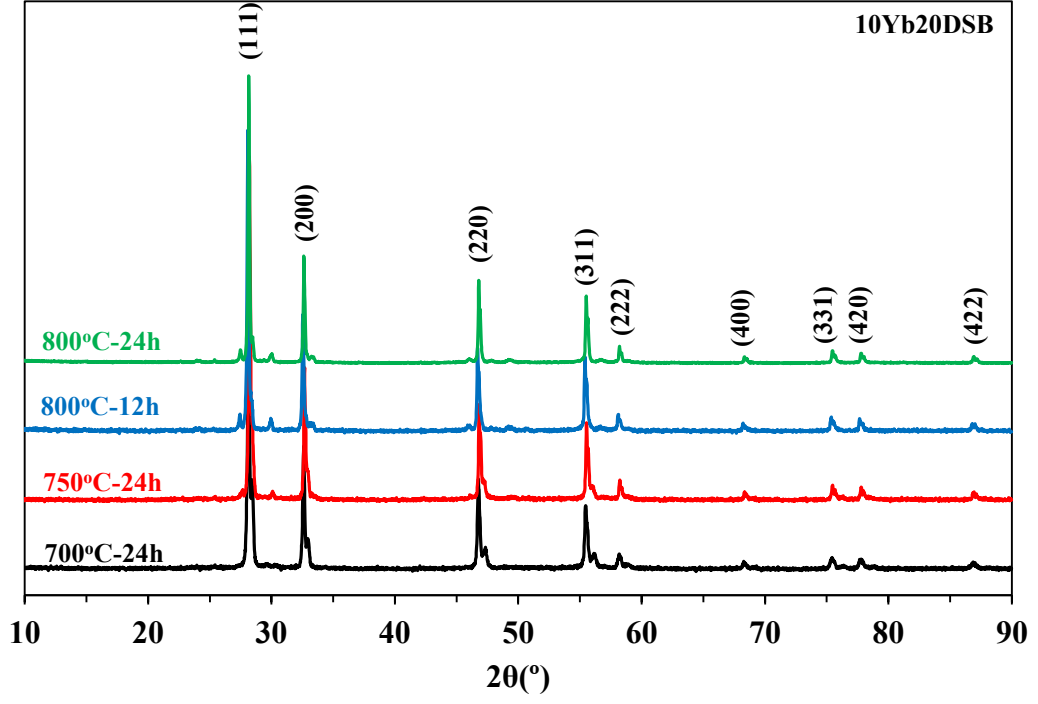
Şekil 4.25. 4Yb20DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



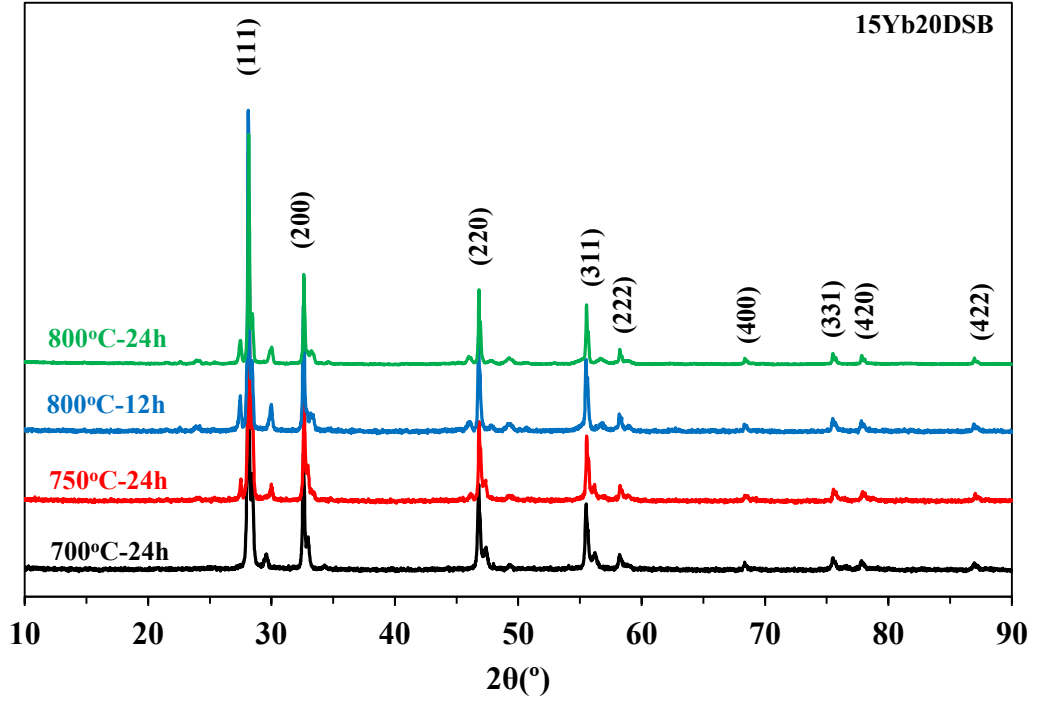
Şekil 4.26. 6Yb20DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



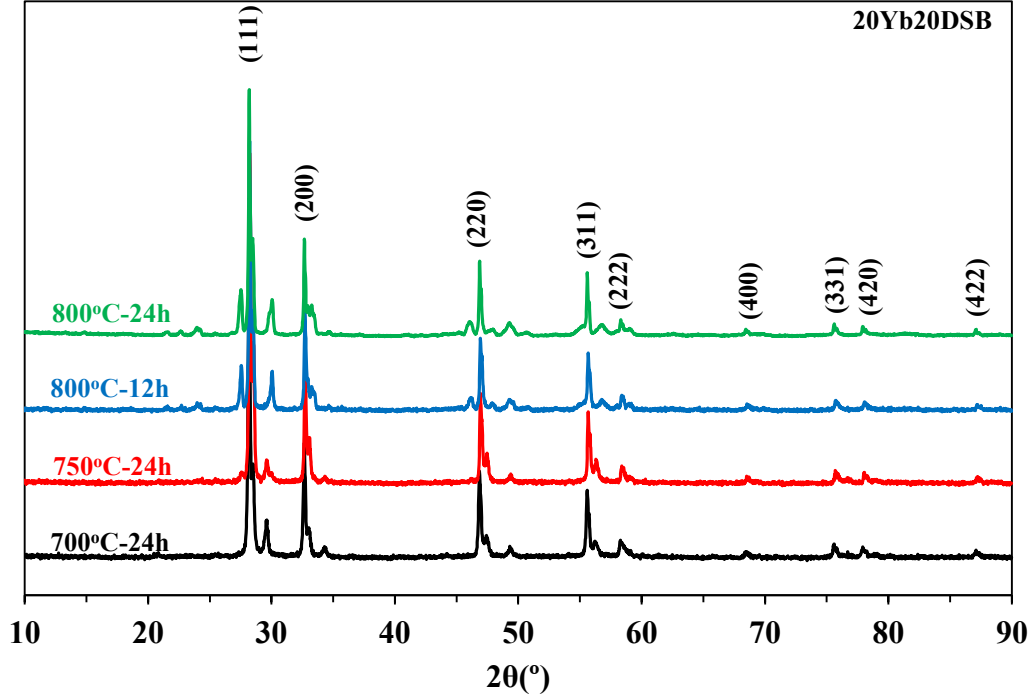
Şekil 4.27. 8Yb20DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



Şekil 4.28. 10Yb20DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.



Şekil 4.29. 15Yb20DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.

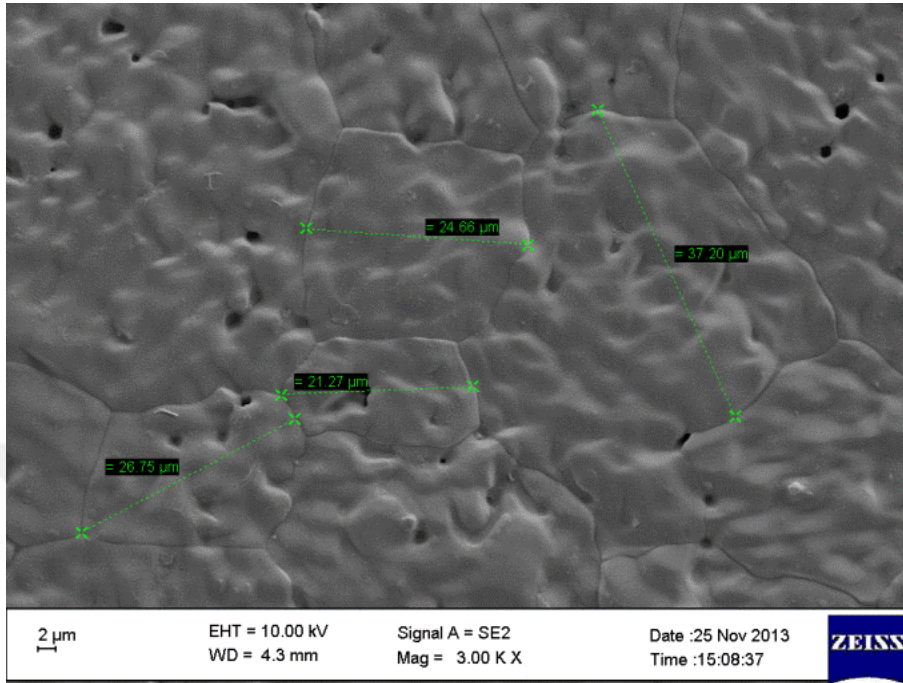


Şekil 4.30. 20Yb20DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı XRD desenleri.

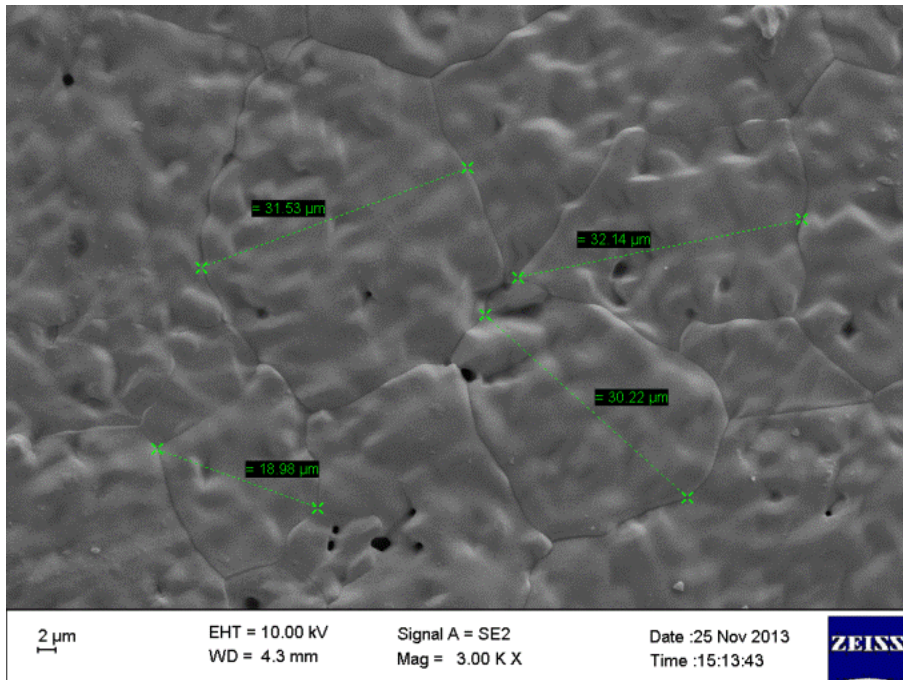
4.2. MİKRO YÜZEY ANALİZİ

Üretilen numunelerin yüzeylerinin analizi için, Taramalı Elektron Mikroskobu kullanıldı. Sadece %10 mol Dy_2O_3 katkılı, $xYb10DSB$ ($x=8, 10, 12$ ve 14 mol%) olan numuneler için yüzey görüntüleri alındı. Görüntüler 3 KX büyütmede alındı (Şekil 3.31, Şekil 3.32, Şekil 3.33 ve Şekil 3.34).

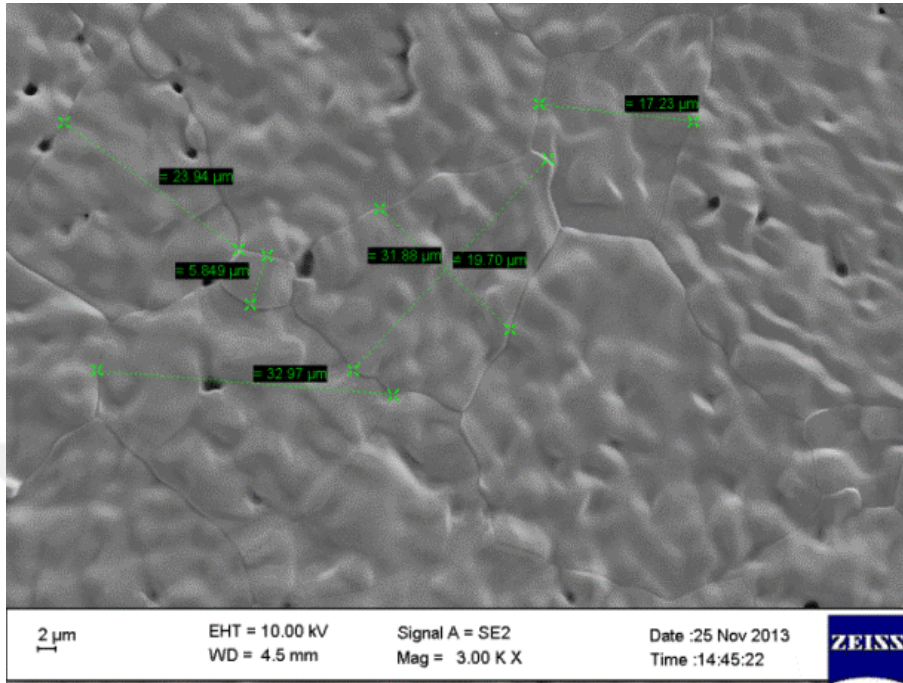
Yüzey görüntüleri alınan numunelerde tanecik (grain) oluşumları gözlemlendi. Oluşan taneciklerin, tanecik boyutlarının $15 \mu m$ ile $35 \mu m$ arasında değişen büyüklüklerde olduğu gözlemlendi. Gözenekliliğin tam olarak giderilemediği fakat oldukça az miktarda gözenek olduğu gözlemlendi. Tüm numuneler için benzer sonuçların olduğu gözlemlendi.



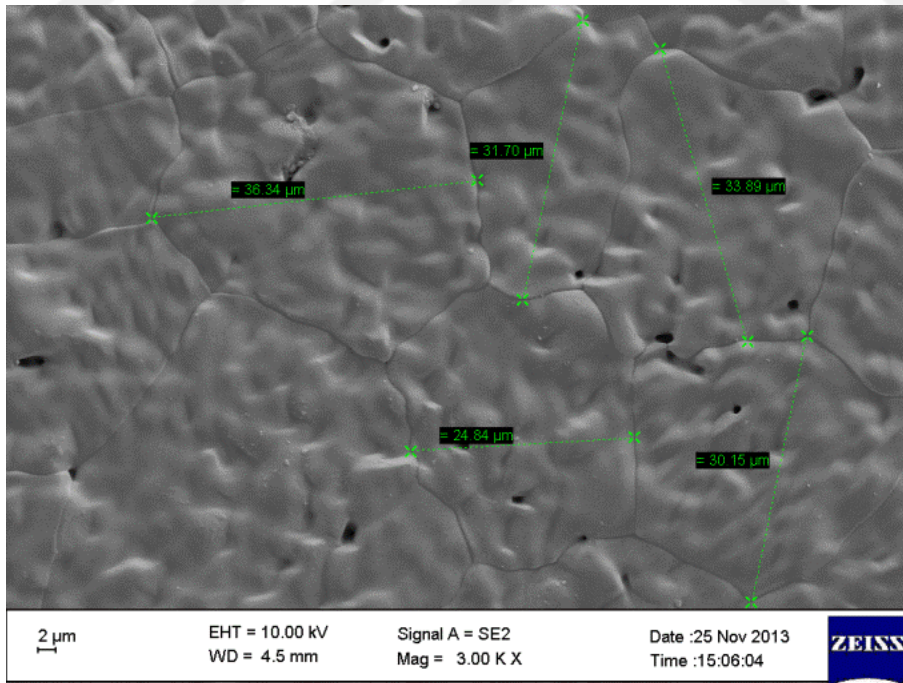
Şekil. 4.31. 8Yb10DSB numunesine ait SEM görüntüsü ve tanecik boyutları.



Şekil. 4.32. 10Yb10DSB numunesine ait SEM görüntüsü ve tanecik boyutları.



Şekil. 4.33. 12Yb10DSB numunesine ait SEM görüntüsü ve tanecik boyutları.



Şekil. 4.34. 14Yb10DSB numunesine ait SEM görüntüsü ve tanecik boyutları.

4.3. İLETKENLİK KARAKTERİZASYONU

İletkenlik ölçümleri 800 °C’de 24 saat sinterlenmiş disk şeklindeki $xYb10DSB$ ($x=8, 10, 12$ ve 14 mol%) numuneleri için yapıldı. Çizelge 4.3’de iletkenlik ve empedans değerleri verilmiştir. Bu değerlere ek olarak, disk şeklindeki her bir numuneye ait kalınlık (t), çap (d) ve yüzey alan (S) bilgileri de Çizelge 4.3’de verilmiştir.

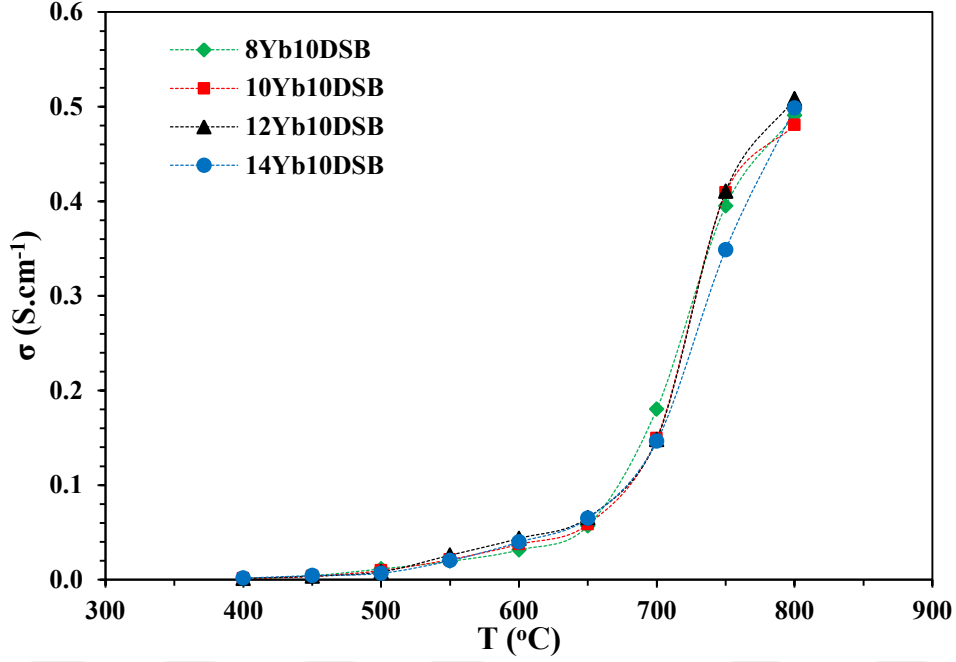
Çizelge 4.3. 800 °C’de 24 saat sinterlenmiş $xYb10DSB$ ($x=8, 10, 12$ ve 14 mol%) numunelerine ait empedans ve iletkenlik değerleri.

T (°C)	8Yb10DSB		10Yb10DSB		12Yb10DSB		14Yb10DSB	
	R (Ohm)	σ (S.cm ⁻¹)	R	σ	R	σ	R	σ
800	0.2923	0.4907	0.3029	0.4804	0.2842	0.5084	0.3203	0.4985
750	0.3478	0.3951	0.3750	0.4091	0.3518	0.4107	0.4578	0.3488
700	0.7621	0.1803	1.0262	0.1495	0.9765	0.1480	1.0919	0.1462
650	2.4139	0.0569	2.6204	0.0585	2.1996	0.0657	2.4574	0.0650
600	4.3661	0.0315	4.1040	0.0374	3.3088	0.0437	4.0180	0.0397
550	7.0519	0.0195	7.1977	0.0213	5.5825	0.0259	7.9149	0.0202
500	12.0212	0.0114	15.8280	0.0097	17.3559	0.0083	23.4358	0.0068
450	32.6297	0.0042	43.4343	0.0035	39.2097	0.0037	36.4213	0.0044
400	152.1809	0.0009	125.6265	0.0012	99.0781	0.0015	96.4431	0.0017
t (cm)	0.158		0.161		0.158		0.159	
d (cm)	1.210		1.156		1.180		1.126	
S (cm ²)	1.150		1.050		1.094		0.996	

Ayrıca bu numunelere ait sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği Şekil 4.35’de verilmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda (400 °C – 550 °C) empedans değeri oldukça yüksek çıkmıştır. 600 °C sıcaklık değerinden sonra 800 °C sıcaklık değerine kadar empedans değeri daha hızlı bir şekilde azalmıştır. Buna karşılık iletkenlik değerleri sıcaklıkla birlikte artmakta olduğu gözlemlenmiştir.

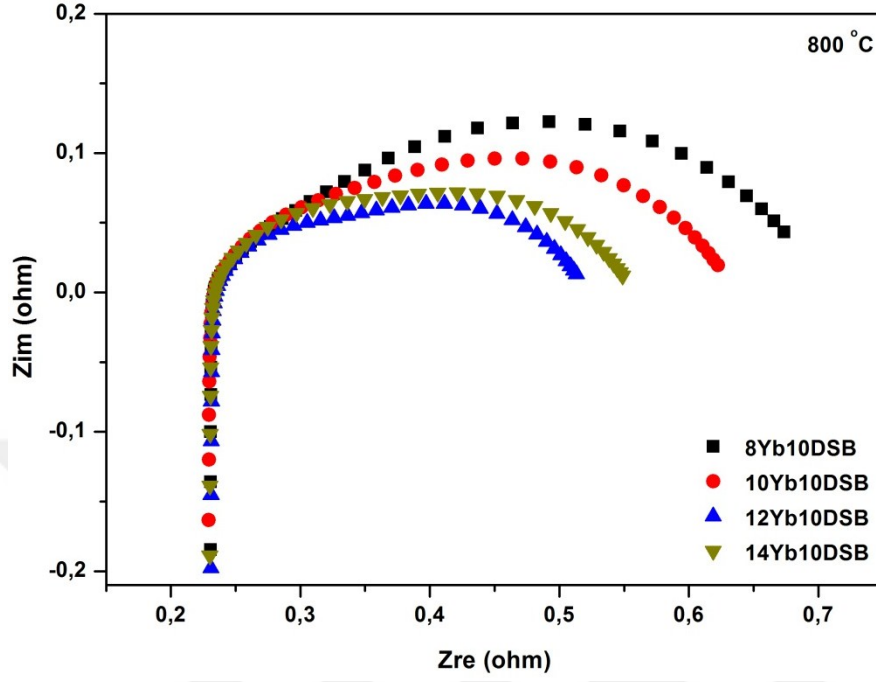
İletkenliğin sıcaklığa bağlı olarak önce yavaş ve daha sonra ise hızlı bir şekilde arttığı, Şekil 4.35’de görülmektedir. 550 °C sıcaklığa kadar iletkenlik daha yavaş artarken, 550 °C sıcaklık değerinden sonra daha hızlı bir şekilde artmıştır. En yüksek iletkenlik değeri 750 °C ve 800 °C sıcaklık değerlerinde 12Yb10DSB numunesinde

gözlemlenmiştir. 12Yb10DSB numunesinin iletkenliği, 750 °C sıcaklıkta 0.4107 S.cm^{-1} iken, 800 °C sıcaklıkta 0.5084 S.cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

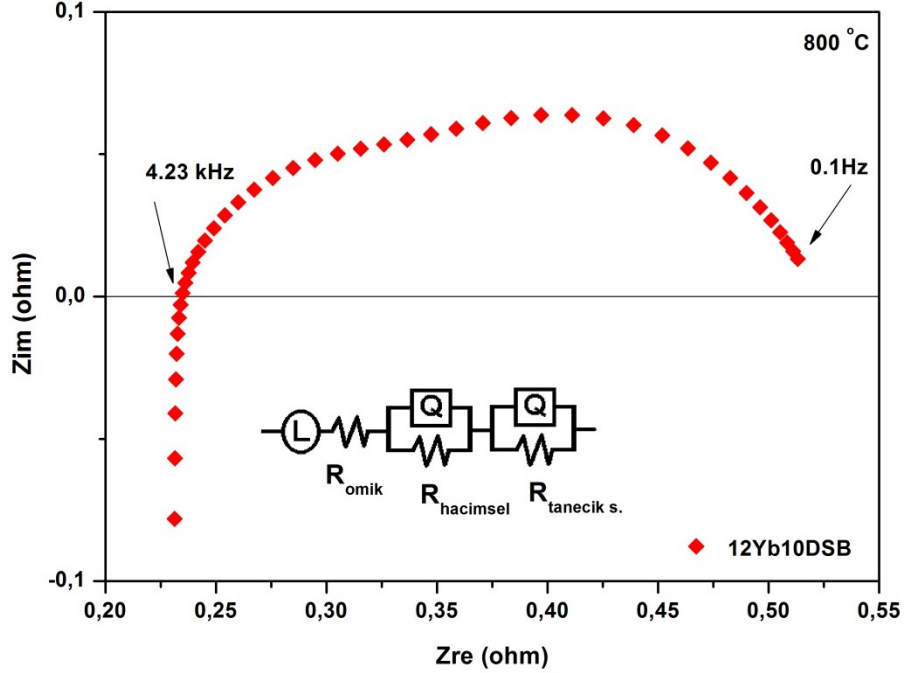


Şekil 4.35. 800 °C sıcaklıkta 24 saat sinterlenmiş $xYb10DSB$ ($x=8, 10, 12$ ve 14 mol%) numunelerine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği.

Şekil 4.36'da $xYb10DSB$ ($x=8, 10, 12$ ve 14 mol%) numunelerin 800 °C sıcaklıktaki empedans değerlerinin Nyquistic eğrileri verilmiştir. Gerçek eksendeki empedans değeri, alternatif akım altındaki direnç değerini bize vermektedir. Burada yarı-dairelerin çapı bize o numuneye ait empedans değerini vermektedir. Yarı-dairelerin çapı azaldıkça, empedans değeri azalmaktadır. 800 °C sıcaklıkta en küçük çaplı yarı-daireye sahip 12Yb10DSB numunesinin empedansı en az çıkmıştır. Dolayısıyla diğer numunelerle yaklaşık olarak aynı geometriye sahip olduğu düşünülürse, 800 °C sıcaklıkta en yüksek iletkenliğe sahip olan numunenin, 12Yb10DSB numunesi olduğu Şekil 4.36'dan görülmüş olur.



Şekil 4.36. $xYb10DSB$ ($x=8, 10, 12$ ve 14 mol%) numunelerin 800 °C sıcaklıktaki empedanslarına ait Nyquistic eğrileri.



Şekil 4.37. $12Yb10DSB$ numunesinin 800 °C sıcaklıktaki empedansına ait Nyquistic eğrisi ve eşdeğer devresi (L; indüktans, Q; kapasitans).

Şekil 4.37’de iletkenliği en yüksek değere sahip 12Yb10DSB numunesinin 800 °C sıcaklıktaki empedansına ait Nyquistic eğrisi detaylı olarak verilmiştir. Ayrıca numuneye ait eşdeğer devre verilmiştir. Burada, Nyquistic eğrisi detaylı incelendiğinde, aslında tek bir yarı-daire yerine, yapışık olarak iki yarı-daire görülmektedir. Bunun sonucu da eşdeğer devrede de görüldüğü gibi; numunenin, iki farklı empedans değerine sahip olmasıdır. İlk yarı-daire; hacimsel (bulk) empedans değerini temsil ederken, ikinci yarı-daire; tanecikler arası (grain boundary) empedans değerini temsil eder. Bu iki empedans değerinin toplam değeri bize numunenin toplam empedans değerini verir.

12Yb10DSB numunesinin eşdeğer devresi indüktans, omik direnç, hacimsel direnç, hacimsel kapasitans, tanecik sınırı direnci ve tanecik sınırı kapasitansı içermektedir. Bu eşdeğer devre modeli, diğer numuneler içinde aynıdır. Şekil 4.37’de verilen Nyquistic eğrisinde, yüksek frekans bölgesinde sıfırın altında kalan bölge indüktif etkiyi temsil etmektedir. Omik direnç değeri ise, numuneye dışarıdan bağlanan elektrotların direncini temsil etmektedir. Omik direnç değeri Nyquistic eğrisinde yüksek frekans bölgesinde, eğrinin sıfırı kestiği noktanın değeridir. Daha öncede bahsedildiği gibi ilk ve ikinci yarı-daireler sırasıyla hacimsel ve tanecik sınırının empedans ve kapasitansını temsil etmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sisteminde δ kristal fazın elde edilme koşulları araştırılmıştır. İletkenlik değeri, katı oksit yakıt hücrelerinde önemli yere sahip yüzey merkezli δ kristal yapılar YbDSB üçlü sisteminde başarıyla elde edilmiştir. Toplam katkı miktarları belirli oranın üzerinde olduğunda δ kristal yapının bozulduğu tespit edilmiştir. Ayrıca δ kristal yapısı, yüksek toplam katkı oranları için, yüksek sinterleme sıcaklıklarında tespit edilmiştir.

Tespit edilen üçlü sistemler içerisinde 8Yb10DSB, 10Yb10DSB, 12Yb10DSB ve 14Yb10DSB toz numuneleri şekillendirilerek mikroyapısı hakkında bilgi sahibi olmak için yüzey görüntüleri alınmıştır. Çok fazla gözenekliliğin olmadığı ve istenilen düzeyde taneciklerin oluştuğu görüldü. Gözenekliliğin tamamen giderilmesi için daha uzun süreler öğütme işlemi, şekillendirilmiş tablete sinterleme öncesi izostatik pres gibi farklı çalışmalar yapılabilir.

Son olarak tablet formundaki 8Yb10DSB, 10Yb10DSB, 12Yb10DSB ve 14Yb10DSB numuneleri için iletkenlik ölçümü yapılmıştır. İletkenlik sonuçlarında ise iletkenliği en yüksek numune, 800 °C çalışma sıcaklığında; 0.5084 S.cm^{-1} olarak 12Yb10DSB numunesinde ölçülmüştür. Literatürdeki diğer katı oksit elektrolitlerle karşılaştırıldığında, oldukça iyi iletkenlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılacak, yüksek oksijen iyonik iletkenliğine sahip yeni tip elektrolit malzemesi geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] <http://www.fuelcelltoday.com/history>

[2] <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/history.php>

[3] <http://www.horizonfuelcell.com>

[4] <http://www.clearcellpower.com>

[5] <http://www.fuelcellenergy.com>

[6] <http://www.doosanfuelcellamerica.com>

[7] <http://fuelcell.com>

[8] Özlü H., “ Yb_2O_3 Katkılanmış δ - Bi_2O_3 Tabanlı Katı Elektrolit Sisteminin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katı Oksit Yakıt Hücresi (Sofc) Uygulaması”, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 196s., (2011).

[9] Timurkutluk B., “Performance analysis of an intermediate temperature solid oxide fuel cell”, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 105 s., (2007).

[10] <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/index.php>

[11] Fergus, J. W., “Electrolytes for solid oxide fuel cells”, Journal of Power Sources, 162: 30–40, (2006).

[12] Steele, B.C.H., “Materials for IT-SOFC stacks”, Solid State Ionics, 134: 3–20, (2000).

[13] Singhal, S., C., Kendall, K., “High Temperatures Solid Oxide Fuel Cell, Fundamentals, Design and Applications” Elsevier, UK, 405 s., (2003).

[14] Jeffrey, W.F., Hui, R., Li, X., Wilykinson, D., Zhang, J., “Solid Oxide Fuel Cells Materials Properties and Performance”, CRC press, London, 295 s., (2009).

[15] Jiang N., Wachsman E. D., Jung S. H., “A Higher Conductivity Bi_2O_3 -based Electrolyte” Solid State Ionics, 150: 347-353, (2002).

[16] Jung D. W., “Conductivity and Stability Of Bismuth Oxide-Based Electrolytes And Their Applications for It-Sofcs”, University of Florida, Doktora Tezi, 188s., (2009).

[17] Wachsman E. D., Lee K. T., “Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells”, Science, 334: 935-939, (2011).

[18] <http://www.redoxpowersystems.com>

[19] Yılmaz S., “ Dy_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 Katkılanmış $\beta-Bi_2O_3$ Tipi Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonları Ve Katı Hal Oksijen İyonik İletkenliklerinin Araştırılması”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 187 s., (2008).

[20] Ersoy E., Cakar S., Yildiz E., Yılmaz S., Turkoglu O., Sarioz O., “Fabrication and Characterization of Dysprosium-doped Bismuth Oxide Films for IT-SOFCs via Slurry Spin Coating Technique”, İnt. J. App. Ceram. Technol., 1-10, (2015).

[21] Jung D. W., Lee K. T., 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(4): 260-264, (2014).

[22] Yılmaz S., Kavici B., Uysal F., “Electrical Conductivity Characterization and Porosity Determination of $(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ Ternary Compounds Used for IT-SOFC”, Usak University Journal of Material Sciences, 2: 142 – 147, (2014).

[23] Yildiz E., Yılmaz S., Turkoglu O., “The Production and Characterization of Ytterbium Stabilized Zirconia Films for SOFC Applications”, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 1–8, (2015).

[24] Zhong G. H., Wang J. L., Zeng Z., “Ionic Transport Properties in Doped δ - Bi_2O_3 ”, Journal of Physics: Conference Series 29: 106–109, (2006).

[25] Harwig, H. A., “On the structure of Bismuthsesquioxide: the α , β , γ and δ -phase”, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 444: 151-166, (1978).

[26] Harwig, H. A., Weenk, J. W., “Phase relations in Bismuthsesquioxide”, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie., 444: 167-177 (1978).

[27] Harwig, H. A., Gerards, A. G., “The polymorphism of Bismuth sesquioxide”, Thermochemica Acta, 28: 121-131 (1979).

[28] Medernach, J. W., Snyder, R. L., “Powder diffraction patterns and structures of the Bismuth Oxides”, Journal of The American Ceramic Society, 61: 494-497 (1978).

[29] Oniyama, E., Wahlbeck, P. G., “Phase equilibria in the Bismuth-Oxygen system”, Journal of Physical Chemistry, 102: 4418-4425, (1998).

[30] Sammes N. M., Tompsett G. A., Nafe H., Aldinger F., “ Bismuth Based Oxide Electrolytes – Structure and Ionic Conductivity”, Journal of the European ceramic Society, 19: 1801-1826, (1999).

[31] Shuk P., Wiemhöfer H. D., Guth U., Göpel W., Greenblatt M., “Oxide Ion Conducting Solid Electrolytes based on Bi_2O_3 ”, Solid State Ionics, 89: 179-196, (1996).

[32] Cahen, H. T., Van Den Belt, T. G. M., De Wit, J. H. W., Broers, G. H. J., “The electrical conductivity of δ - Bi_2O_3 stabilized by isovalent rare-earth oxides R_2O_3 ”, Solid State Ionics, 1: 411-423 (1980).

[33] Yaremchenko, A. A., Kharton, V. V., Naumovich, E. N., Tonoyan, A. A., “Stability of δ - Bi_2O_3 -based solid electrolytes”, Material Research Bulletin, 35: 515-520 (2000).

[34] Fruth, V., Ianculescu, A., Berger, D., Breda, S., Voicu, G., Tenea, E., Popa, M., “Synthesis, structure and properties of doped Bi_2O_3 ”, Journal of European Ceramic Society, 26: 3011-3016 (2006).

[35] Nakayama S., “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).

[36] Yashima, M., Ishimura, D., “Crystal structure and disorder of the fast oxide-ion conductor cubic Bi_2O_3 ”, Chemical Physics Letter, 378: 395-399 (2003).

[37] Boyapati, S., Wachsman, E.D., Chakoumakos, B.C., “Neutron Diffraction Study of Occupancy, Positional Order of Oxygen Ions in Phase Stabilized Cubic Bismuth Oxide”, Solid State Ionics, 138: 293-304, (2001).

[38] Miyayama, M., Yanagida, H., “Oxygen Ion Conduction in γ - Bi_2O_3 Doped with Sb_2O_3 ”, Journal of Materials Science, 21: 1233-1236, (1986).

[39] Gattow, G., Schütze, D., “Über Wismutoxide. VI. überein Wismut (III)-oxid mit höherem sauerstoffgehalt (β -modifikation)”, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 328(1-2): 44-68, (1964).

[40] Azad A. M., Larose S., Akbar S. A., “Review Bismuth Oxide-Based Solid Electrolyte for Fuel Cells”, Journal of Materials Science, 29: 4135-4151, (1994).

[41] Jacobson A. J., “Materials for Solid Oxide Fuel Cells”, Chemistry of Materials, 22: 660-674, (2010).

[42] Kharton V. V., Marques F. M. B., Atkinson A., “Transport Properties of Solid Oxide Electrolyte Ceramics: A Brief Review”, Solid State Ionics, 174: 135-149, (2004).

[43] Minh N. Q., Solid Oxide Fuel Cell Technology – Features and Applications”, Solid State Ionics, 174: 271-277, (2004).

[44] Ralph J. M., Schoeler A. C., Krumpelt M., “Materials for Lower Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, Journal of Materials Science, 36: 1161-1172, (2001).

[45] Boultif A. and Louer D., “Powder Pattern Indexing with the Dichotomy Method”, Journal Applied Crystallography, 37: 724-731, (2004).

[46] Shannon R. D., “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”, Acta Cryst. A, 32:751-767, (1976).

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Bekir KAVİCİ

Doğum Tarihi: 05/12/1988

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen	Konya Ereğli Atatürk Lisesi	2002-2005
Lisans	Fizik	Mersin Üniversitesi	2007-2012
Yüksek Lisans	Fizik	Mersin Üniversitesi	2012-2015

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Yılmaz, S., Kavici, B., Uysal, F., “Electrical Conductivity Characterization and Porosity Determination of $(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ Ternary Compounds Used for IT-SOFC”, Usak University Journal of Material Sciences, 2: 142-147, (2014).
2. Kavici B., Uysal F., Yılmaz S., “Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Er_2O_3 Katkılı $\delta-Bi_2O_3$ Katı Elektrolitlerin İnce Film Olarak Üretilmesi ve Mikro Yapılarının İncelenmesi”, Turkish Physical Society 30rd International Physics Congress, İstanbul, 522, (2013).
3. Uysal F., Kavici B., Yılmaz S., “Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan $(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ Üçlü Bileşiğinin İnce Film Olarak Üretilmesi ve Mikro Yapılarının İncelenmesi”, Turkish Physical Society 30rd International Physics Congress, İstanbul, 452, (2013).
4. Kavici B., Yılmaz S., “Conductivity Characterization and Porosity Determination of $(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ Ternary Compounds Used for IT-SOFC”, 7th International Ege Energy Symposium, Usak, 1443-1448, (2014).
5. Kavici B., Yılmaz S., “Synthesis and Microstructure Analysis of $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ Ternary Compounds for IT-SOFC”, 7th International Ege Energy Symposium, Usak, 1556-1561, (2014).
6. Kavici B., Yılmaz S., “Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ Üçlü Bileşiğinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu”, Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi, İstanbul, 82, (2015).

7. Kavici B., Yılmaz S., “ Gd_2O_3 ve Dy_2O_3 Katkıları Katı Oksit Elektrolitlerin Üretilmesi, Faz Kararlılığının Araştırılması ve İletkenlik Karakterizasyonu”, Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi, İstanbul, 83, (2015).

8. Kavici B., Yılmaz S., “Şerit Döküm Tekniğiyle Bizmut Oksit Tabanlı İnce Tabaka Elektrolitlerin Üretilmesi ve Tekli Katı Oksit Yakıt Hücresi Uygulaması”, Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi, İstanbul, 84, (2015).

