

**KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE  
KULLANILMAK ÜZERE  
(Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(WO<sub>3</sub>)<sub>y</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x-y</sub> ÜÇLÜ BİLEŞİĞİNİN  
ÜRETİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU**

**FATMA UYSAL**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
ARALIK-2014**

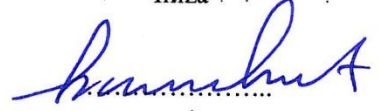
Fatma UYSAL tarafından Yrd. Doç. Dr. Serdar YILMAZ danışmanlığında “Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere  $(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$  Üçlü Bileşiğinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kasım KURT

Yrd. Doç. Dr. Serdar YILMAZ

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ŞEVİK

İmza



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23./01./2015 tarih ve 2015.02./78 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜK ASLAN  
Enstitü Müdürü

## KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE $(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ ÜÇLÜ BİRLEŞİMİNİN ÜRETİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

FATMA UYSAL

### ÖZ

Bu tezde elektrolitler katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere  $Bi_2O_3$ -temelli  $(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$  üçlü birleşiminin üretilmesi ve karakterizasyonu yapıldı. Tungsten (W) erime noktası oldukça yüksek olduğundan ısıya karşı daha dayanıklı bir elementtir. Dispersiyum (Dy) ise Lantanit grubu elementidir ve literatürde malzeme içerisine katkılандığında iletkenliği belirgin ölçüde artırdığı bildirilmiştir. Bu şekilde W ve Dy elementlerinin oksit bileşikleri  $Bi_2O_3$  içerisine katkılандığında hem ısıya karşı daha kararlı hem de iletkenliği yüksek bir bileşik elde edilmesi amaçlandı. Yapılan çalışmada  $(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$  üçlü bileşiminde hem  $Dy_2O_3$  miktarı hem de  $WO_3$  miktarı belirli oranlarda katkılандı.  $WO_3$  ve  $Dy_2O_3$  oranı değıştikçe termal özellikleri, kristal yapıları ve tanecik özelliklerindeki değışimler incelendi. Numuneler katı hal reaksiyon yöntemi ile üretildi ve üretilen bu malzemeler dönerek kaplama (spin coating) yöntemiyle kalın film haline getirilmeye çalışıldı. Daha sonra malzemelerin XRD cihazı ile kristal yapıları incelendi ve tek fazlı olanlar belirlenip SEM ile mikro yapıları incelendi.

**Anahtar Kelimeler:** Katı Oksit Yakıt Hücresi,  $Bi_2O_3$ , Yakıt Hücresi.

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

## **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ TERNARY COMPOUNDS USING FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS**

**FATMA UYSAL**

### **ABSTRACT**

This thesis  $Bi_2O_3$  based electrolytes for use in solid oxide fuel cells  $(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$  producing ternary compound and characterized. Tungsten (W) is more resistant to heat an element is relatively high melting point. Dysprosium ( Dy ) have been reported and the conductivity of the lanthanide group of elements that significantly improve material into doping in the literature. More stable to both achieve high thermal conductivity aimed in this way a compound elements W and Dy doped oxide compounds into  $Bi_2O_3$ . Made in the  $(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$  triple the amount of the compound  $Dy_2O_3$  kept constant, the amount of  $WO_3$  was added in specific proportions.  $WO_3$  rate changes, thermal properties, crystal structures, have investigated the changes in particle properties and conductivity. Samples were produced by solid state reaction method and the material produced by the spin coating method was tried to be formed into a thick film. Then, the crystal structures were analyzed by XRD apparatus of the materials micro structures and examined by SEM determined first single-phase.

**Keywords:** Solid Oxide Fuel Cell,  $Bi_2O_3$ , Fuel Cell

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

## **TEŞEKKÜR**

Bu tezin oluşumunda değerli zamanını ayıran, bilgisi ve tecrübesiyle bana yol gösteren her türlü kolaylığı sağlayan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Serdar YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yüksek lisans yapmama olanak sağlayan ve her zaman yanımda olan aileme, tez yazımında benden yardımını esirgemeyen ve her zaman sabırla yanımda olan değerli arkadaşlarım, Aytek MUHARREMOĞLU, Havva AYDIN, Harika ATEŞ, Saadet ÖZDEMİR ve Sena BERKER'e çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZ</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>4</b>
2.1. YAKIT HÜCRELERİ.....	4
2.2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ (KOYH) .....	11
2.2.1. Katı Elektrolitler.....	16
2.2.1.1. Zirkonya tabanlı elektrolitler ve özellikleri.....	17
2.2.1.2. Bizmut oksit tabanlı elektrolitler ve özellikleri.....	18
2.3. KATOT ELEKTROTU ve ÖZELLİKLERİ.....	22
2.4. ANOT ELEKTROTU ve ÖZELLİKLERİ.....	25
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	<b>27</b>
3.1. KULLANILAN KİMYASALLARIN ÖZELLİKLERİ.....	27
3.1.1. Bizmut Oksit .....	27
3.1.2. Disporsiyum Oksit .....	28
3.1.3. Tungsten Oksit .....	29
3.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN HAZIRLANMASI.....	29
3.3. ÖĞÜTME.....	31
3.4. ISIL İŞLEMLER.....	32
3.5. KRİSTAL YAPI BELİRLEME .....	33
3.6. DÖNEREK KAPLAMA (SPIN COATING) .....	35
3.7. YÜZEY YAPI ANALİZİ (SEM).....	36
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA</b> .....	<b>37</b>

4.1. XRD ÖLÇÜM SONUÇLARI .....	37
4.2. KALIN FİLM FORMUNDA ÜRETİM ve SEM ANALİZLERİ.....	55
4.3. TABLET FORMUNDA ÜRETİM ve SEM ANALİZLERİ .....	58
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>61</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>62</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....</b>	<b>65</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Yakıt hücresi tipleri .....	10
Çizelge 2.2. Yakıt hücrelerinin üretilen güce göre sınıflandırılması ve kullanım alanları .....	11
Çizelge 2.3. Düzlem-tipi ve boru-tipi katı oksit yakıt hücrelerinin avantajları ve dezavantajları .....	15
Çizelge 2.4. Bilinen $Bi_2O_3$ polimorflarının kararlı ve yarı kararlı sıcaklık etki özeti.....	20
Çizelge 2.5. $Bi_2O_3$ 'in çeşitli hücre parametreleri.....	21
Çizelge 3.1. Her bir yüzdelik katı karışım için $Bi_2O_3$ , $Dy_2O_3$ ve $WO_3$ miktarı .....	31
Çizelge 4.1. Ortorombik-Hekzagonal WDSB1'e ait XRD verileri.....	38
Çizelge 4.2. Tetragonal WDSB3'e ait XRD verileri .....	40
Çizelge 4.3. Tetragonal WDSB5'e ait XRD verileri .....	42
Çizelge 4.4. Kübik WDSB6'ya ait XRD verileri.....	43
Çizelge 4.5. Kübik WDSB7'ye ait XRD verileri.....	44
Çizelge 4.6. Kübik WDSB8'e ait XRD verileri.....	45
Çizelge 4.7. Kübik WDSB9'a ait XRD verileri.....	46
Çizelge 4.8. Kübik WDSB10'a ait XRD verileri.....	47
Çizelge 4.9. Tetragonal WDSB11'e ait XRD verileri .....	48
Çizelge 4.10. Tetragonal WDSB12'ye ait XRD verileri .....	49
Çizelge 4.11. Sentezlenen numunelerin katkı oranları (%mol), elde edilen fazlar ve birim hücre sabitleri .....	52
Çizelge 4.12. Sabit $Dy_2O_3$ katkısına karşılık, değişen $WO_3$ katkısının etkisi.....	53
Çizelge 4.13. Sabit $WO_3$ katkısına karşılık, değişen $Dy_2O_3$ katkısının etkisi.....	53



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 1.1. Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi.	2
Şekil 2.1. PEM tipi yakıt hücrelerinin çalışma prensibi .....	4
Şekil 2.2. Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşüm çevrimi .....	7
Şekil 2.3. Yakıt hücresi reaktansları ve ürünleri.....	11
Şekil 2.4. Katı oksit yakıt hücresi çalışma prensibi.....	13
Şekil 2.5. Boru-tipi KOYH yapısı .....	14
Şekil 2.6. Düzlem-tipi SOFC yapısı .....	15
Şekil 2.7. ZrO kristal yapısı (a) ve yitrium ekli ZrO kristal yapısı (b) .....	16
Şekil 2.8. Kararlı zirkonya birim hücresi.....	18
Şekil 2.9. Katı oksit yakıt hücrelerinde elektriksel iletkenlik özellikleri.....	23
Şekil 3.1. Saf $Bi_2O_3$ 'in oda sıcaklığında kristal yapısı .....	27
Şekil 3.2. Saf $Bi_2O_3$ 'in XRD toz deseni .....	28
Şekil 3.3. Hassas terazi, agat havan ve seramik krozelere görünümü .....	30
Şekil 3.4. Isıl işlemde önce krozelere konulan numuneler .....	30
Şekil 3.5. Agat havan.....	32
Şekil 3.6. Kül fırını .....	32
Şekil 3.7. %5 mol $Dy_2O_3$ katkılanmış $Bi_2O_3$ WDSB1'e ait XRD deseni .....	33
Şekil 3.8. %5 mol $Dy_2O_3$ katkılanmış $Bi_2O_3$ WDSB1'e ait indisleme ekranı .....	34
Şekil 3.9. X-Ray difraktometre.....	34
Şekil 3.10. Dönerek kaplama sistemi .....	35
Şekil 3.11. Taramalı elektron mikroskobu .....	36
Şekil 4.1. Ortorombik-Hekzagonal WDSB1'e ait XRD deseni .....	38
Şekil 4.2. WDSB2'ye ait XRD deseni.....	39
Şekil 4.3. Tetragonal WDSB3'e ait XRD deseni .....	40
Şekil 4.4. WDSB4'e ait XRD deseni (Faz Yok) .....	41
Şekil 4.5. Tetragonal WDSB5'e ait XRD deseni .....	42
Şekil 4.6. Kübik WDSB6'ya ait XRD deseni.....	43
Şekil 4.7. Kübik WDSB7'ye ait XRD deseni.....	44
Şekil 4.8. Kübik WDSB8'e ait XRD deseni.....	45
Şekil 4.9. Kübik WDSB9'a ait XRD deseni.....	46
Şekil 4.10. Kübik WDSB10'a ait XRD deseni.....	47
Şekil 4.11. Tetragonal WDSB11'e ait XRD deseni .....	48
Şekil 4.12. Tetragonal WDSB12'ye ait XRD deseni .....	49
Şekil 4.13. WDSB13'e ait XRD deseni (faz yok) .....	50
Şekil 4.14. Kübik WDSB14'e ait XRD deseni.....	51
Şekil 4.15. Sabit tutulan (%5 mol) $WO_3$ katkısına karşılık artan $Dy_2O_3$ miktarına bağlı örgü parametresindeki değişim.....	54
Şekil 4.16. Toplam katkı miktarının örgü parametresindeki değişimine etkisi.....	55
Şekil 4.17. WDSB8 üçlü bileşiğine ait görüntü.....	56
Şekil 4.18. WDSB10 üçlü bileşiğine ait görüntü.....	56
Şekil 4.19. WDSB1 üçlü bileşiğine ait görüntü.....	56
Şekil 4.20. WDSB1'e ait (a) 15 KX büyütme oranında (b) 1 KX büyütme oranında SEM görüntüleri .....	57

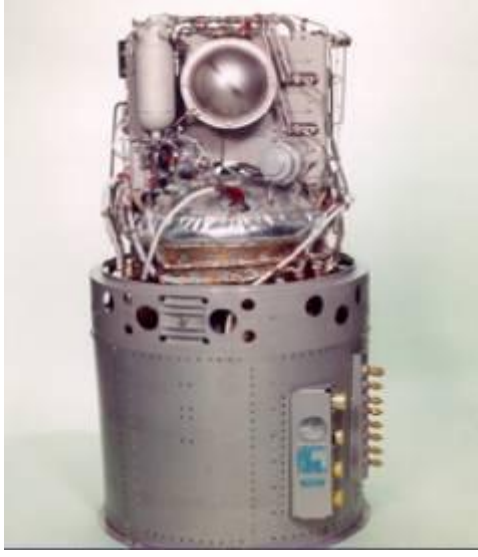
Şekil 4.21. WDSB8'e ait (a) 10 KX büyütme oranında (b) 2.50 KX büyütme oranında SEM görüntüleri .....	57
Şekil 4.22. Tablet formundaki katı elektrolit.....	58
Şekil 4.23. WDSB7'ye ait (a) 25 KX büyütme oranında b) 10 KX büyütme oranında ve (c) 3 KX büyütme oranında SEM görüntüleri .....	59
Şekil 4.24. WDSB8'e ait (a) 25 KX büyütme oranında (b) 10 KX büyütme oranında SEM görüntüleri .....	59
Şekil 4.25. WDSB10'a ait (a) 50 KX büyütme oranında (b) 3 KX büyütme oranında SEM görüntüleri. ....	60

## SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

$Dy_2O_3$	: Dispersiyum Oksit
$WO_3$	: Tungsten Oksit
$Bi_2O_3$	: Bizmut Oksit
H	: Hidrojen
O	: Oksijen
C	: Karbon
$e^-$	: Elektron
NASA	: Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi
PEM	: Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi
AFC	: Alkali Yakıt Hücresi
PAFC	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
MCFC	: Eriyik Karbon Yakıt Hücresi
DMFC	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
W	: Watt
MW	: Mega Watt
kW	: Kilo Watt
SOFC	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
XRD	: X-Işını Difraktometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
PEN	: Pozitif Elektrot- Negatif Elektrot

## 1. GİRİŞ

Dünya enerji tüketimi, nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak hızla artmaktadır. Artan enerji talebinin yanı sıra fosil enerji kaynakların rezervleri de hızla azalmaktadır. Fosil yakıtların yakılması ile meydana gelen karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitler, metan, kükürt dioksit gibi gazların sürekli salgılanmasından dolayı meydana gelen küresel ısınma, iklim değişikliği ve sera etkisi gibi çevre sorunları oluşmaktadır. Günümüzde rezervleri azalan, çevreyi kirleten fosil enerji kaynaklarının yerine doğa ile dost, yenilenebilir kaynakların kullanımı gündeme gelmiştir. Bu yüzden yenilenebilir enerji kaynağı olan yakıt hücrelerine ilgi giderek artmaktadır. Yakıt hücreleri yeni teknoloji ürünü gibi görünmesine rağmen, aslında bilim tarafından 150 seneyi aşkın bir süredir bilinmektedir. 1958 yılında Francis Thomas Bacon (1904-1992) Apollo uzay aracında kullanılmak üzere yakıt hücresi tasarlanmış ve NASA tarafından Apollo, Gemini ve Space Shuttle uzay gemilerinde yakıt olarak kullanılmıştır. Şekil 1.1’de PEM tipi yakıt hücresi gösterilmiştir. NASA, yakıt hücre teknolojisi ile ilgili yüzlerce araştırma desteklenmiştir. Son yüzyılda birçok üretici, yakıt hücresi teknolojisini geliştirmeye yönelik araştırmaları desteklemeye devam etmektedir. Yakıt hücre enerjisi, yakın gelecekte geleneksel güç kaynaklarının, hücre telefonlarında kullanılacak mikro yakıt hücrelerinden, otomobil yarışlarında kullanacak yüksek güçlü yakıt hücrelerine kadar değişen sahalarda, yerini alması beklenmektedir [1-4].



Şekil 1.1. Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi.

Bizmut oksit ( $Bi_2O_3$ ) bileşiminin polimorflarının sentez edilmesi, karakterize edilmesi ve bazı endüstriyel uygulamaları ile ilgili bilimsel araştırmalar uzun süreden beri devam etmektedir. Her geçen gün polimorfların endüstriyel ve bilimsel önemlerinden dolayı araştırmaların yoğunluğu da artmaktadır. Polimorflar elektriksel iletkenlik bakımından oldukça ilginç özelliklere sahip olup, bu özelliklerinden dolayı endüstride bazı katı elektrolitlerin üretiminde temel malzeme olarak kullanılmalarının yanında, katı elektrokimyasal pillerde de kullanılmaktadırlar. Fazların elektriksel iletkenliklerinin ortamın oksijen gazı kısmi basıncına ve sıcaklığına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. İletkenlik mekanizmasının oksijen iyonik iletkenlik tipinde olması ve oksijen iyonlarının ana yük taşıyıcıları olması aynı zamanda oksijen detektörlerinin üretiminde yaygın kullanım alanına sahip olmasını sağlamaktadır. Diğer taraftan Bi-tabanlı süper iletkenlerin sentezlenmesinde ve süper iletken teknolojisinde yalıtım malzemesi olarak kullanılmaları ile ilgili bazı araştırmaların varlığı da bilinmektedir [5,6].

Bu tezde  $Bi_2O_3$ - temelli elektrolitler üretilmeye çalışılmıştır. Numuneler katı hal reaksiyon yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen bu malzemeler dönerek kaplama (spin coating) yöntemiyle kalın film haline getirilmiştir. Bu malzemelerin XRD cihazı ile kristal yapıları incelenmiş ve tek fazlı olanlar belirlenip SEM ile mikro yapıları incelenmiştir. Bu aşamalar takip edilerek  $(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$  üçlü bileşiği üretilmiş ve üretilen malzemelerin karakterizasyonları yapılmıştır.

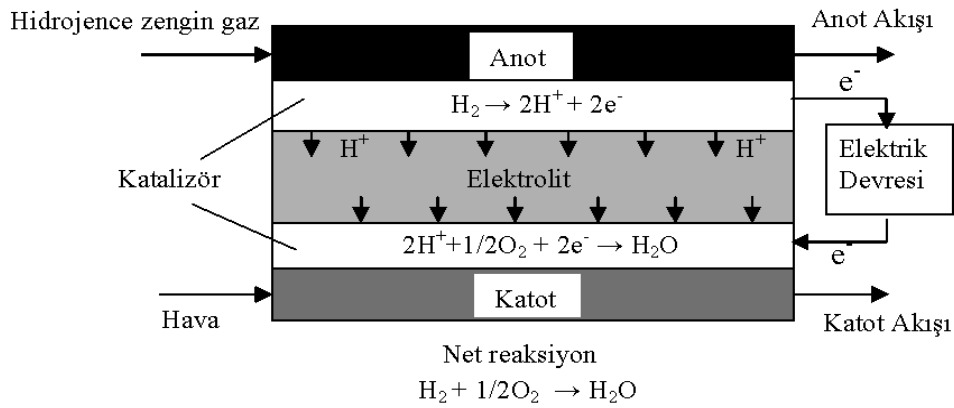
$(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$  üçlü bileşiminde  $Dy_2O_3$  farklı oranlarda karıştırılmış,  $WO_3$  miktarı belirli oranlarda katılanmıştır.  $WO_3$  oranı değişikçe kristal yapıları ve tanecik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. YAKIT HÜCRELERİ

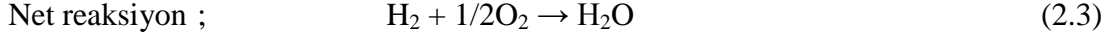
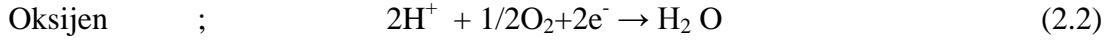
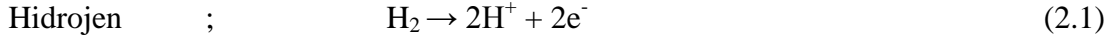
Şimdiye kadar artan enerji gereksinimi, çevrenin korunması için kamu bilincinin artması ve fosil yakıtların artan fiyatları alternatif/yenilenebilir enerji kaynağı için motive edici olmuştur. Rüzgâr türbinleri, fotovoltaikler, mikro-türbinler yakıt hücreleri gibi küçük ölçekli güç üretim sistemleri “yeşil enerji” için önemli rol oynayabilir [7].

Yakıt hücresi, sisteme dışarıdan verilen yakıt ile elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan oksitleyicinin, kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda, kullanılabilir enerjiye çeviren güç üretim elemanıdır. Yakıt (örneğin hidrojen) gazlarındaki kimyasal enerji; düşük enerjili, minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir işlemle elektrik enerjisine dönüştürülür. Yakıt hücresinin temel çalışma prensibi Şekil 2.1’de görüldüğü gibi su-hidroliz reaksiyonun ters çevrilmiş halidir. Elektroliz reaksiyonunda suya doğru akım uygulandığında, oransal hacimlerde oksijen ve hidrojene ayrılmaktadır. Elektrik enerjisi uygulandığında su bileşenlerine ayrıştığına göre, mantıksal olarak işlemin ters yönde düzenlenmesi halinde, yani oksijen ve hidrojenin reaksiyonu sonucunda su ve ısı elde edilirken, elektrik enerjisi alınmaktadır.



Şekil 2.1. PEM tipi yakıt hücrelerinin çalışma prensibi [8]

Hücre içindeki kimyasal reaksiyon şöyledir;



Yakıt hücresi 4 ana bölümden oluşur:

1. Yakıt İşleme Ünitesi
2. Güç Üretim Sistemi
3. Güç Dönüştürücü
4. Kontrol Sistemi Ünitesi

Yakıt işleme ünitesi, yakıtın yakıt hücresine gönderilmesinden öncesinde hazırlandığı bölümdür. Eğer direkt hidrojen kullanılmıyorsa, kullanılan yakıttan hidrojenin ayrıştığı bölümdür.

Güç üretim sistemi, güç üretiminin gerçekleştiği ünitedir. Bir yakıt hücresi, anot, katot ve elektrolit çözeltilisinden oluşur. Hava katot yüzeyi üzerinden geçerken, hidrojen veya hidrojen zengin gaz da anot yüzeyinden geçer. Elektronlar katoda doğru bir dış devre yoluyla taşınırlarken, hidrojen iyonları da elektrolit yoluyla oksijen elektroda göç ederler. Katotta oksijen ve hidrojen iyonları ile elektronların reaksiyona girmesiyle su elde edilir. Elektronların dış devre yoluyla akışı elektrik üretir. Yakıt kullanımındaki yüksek verim nedeniyle, bu elektrokimyasal işlemde çıkan yan ürün sadece su ve ısıdır.

Güç dönüştürücü, dönüştürücü (inverter) yardımı ile doğru akımı alternatif akıma dönüştürmeye yarar.

Kontrol sistemi ünitesinde, sistemin tüm işleyişi denetlenir ve kontrol edilir.

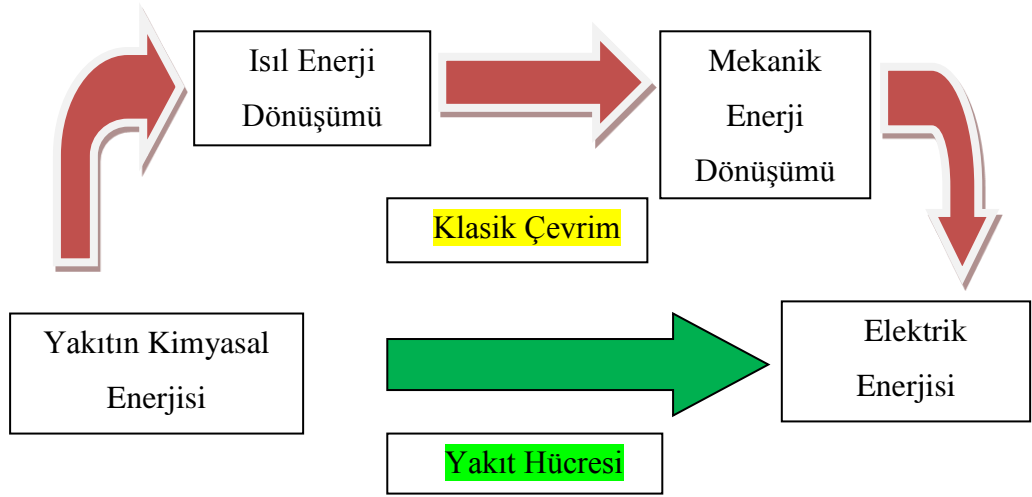
Tüm yakıt hücrelerinde su, hücre çalışma sıcaklığına göre sıvı veya buhar şeklinde ürün olarak açığa çıkar. Oksitleyici olarak oksijen kullanılıyorsa su, hava kullanılıyorsa azot ve su, bileşimde karbon bulunan yakıt kullanılması durumunda ise karbon dioksit oluşur. Su hücreyi terk eder ve böylece hücre kendini soğutmuş olur. Ancak çok yüksek sıcaklıkta çalışan hücrelerde soğutma ekipmanı kullanılması gerekir [1,2]. Yakıt hücresini akümülatör ya da pilden ayıran en önemli fark ise



akümülatörde, kimyasal enerji kullanımından önce depolanmış durumdadır, yakıt hücresinden ise dış kaynaklardan enerji sağlandığı sürece enerji üretebilir.

Yakıt hücreleri uygulamada, çalışma sıcaklığı, elektrolit tipi ve yakıt tipine göre sınıflandırılmaktadır. Yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı 150 °C'den düşükse, "düşük sıcaklık yakıt hücresi", 800-1000 °C arasında ise "yüksek sıcaklık yakıt hücresi" olarak adlandırılmaktadır. Düşük sıcaklık yakıt hücreleri, hidrojen gibi basit bir yakıt ve platin gibi iyi ve pahalı katalist gerektirmelerine karşın, yüksek sıcaklık yakıt hücreleri ise hidrokarbon yakıt ve daha ucuz katalist kullanabilme potansiyeline sahiptir. Kullanılan elektrolit asidik veya sıvı, katı veya sıvı-katı karışımı içerisinde alkalın biçiminde olabilir.

Anottaki hidrojenin katalitik oksidasyonu ve katotdaki oksijenin indirgenmesi, elektrotlar arasında potansiyel farklı yaratır. Eğer elektrotlar arasındayalıtım sağlayan elektrolit, iyonik kütle ve şarj aktarılmasına izin verirse, bu potansiyel farkı dış devrede kullanılabilir. Eğer kullanılırsa, ürün olarak su elde edilir ve bu reaksiyonun kimyasal enerjisi, kutuplaşma ve direnç kaybının dolayısıyla, elektrik ve ısı olarak serbest bırakır. Bu işlem "Carnot" ilkesine ve getirdiği sınırlamalara tabi değildir. Klasik çevrim teknolojisinde, yakıtta kimyasal biçimde depolanan enerji yanma reaksiyonu ile ısıya ve ısı ise Rankin çevrimi ile mekanik enerjiye dönüştürülür. Bu dönüşüm sırasında hem Carnot çevrimi sınırı aşılammakta, hem de mekanik enerji jeneratörle elektriğe dönüştürülürken yeni kayıplar oluşmaktadır. Böylece, verim düşmekte, kalabalık bir makine topluluğu gerekmekte ve çevre kirletilmektedir. Yakıt hücrelerinde ise Şekil 2.2'de görüldüğü gibi kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Sonuç olarak sadece toplam verim değil bunun yanı sıra elektriksel verim de yüksek olabilir.



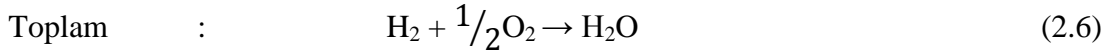
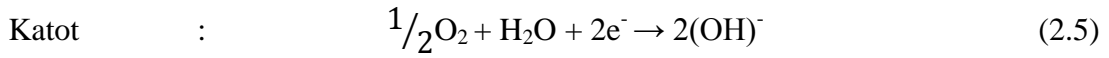
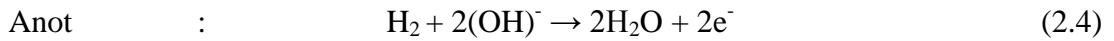
Şekil 2.2. Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşüm çevrimi [2]

Yakıt hücrelerinde yakıt olarak hidrojen gazı, doğal gaz, metanol veya etanol, oksidan olarak da oksijen gazı veya hava kullanılabilir. Eğer hidrojen ve oksijen gazları yakıt-oksidan çifti olarak kullanılırsa, ürün olarak saf su elde edilir. Yakıt hücrelerinde, hidrojen içeren herhangi bir gaz karışımından üretilen yakıt kullanılabilir. Gazın içerisindeki hidrojen miktarı arttıkça verimlilikte artar. Aşağıda yazıldığı gibi 6 tip yakıt hücresi vardır. Çizelge 2.1’de kısaca özellikleri gösterilmiştir.

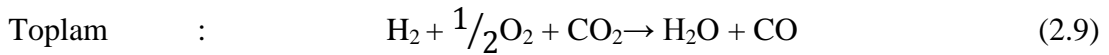
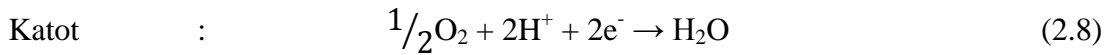
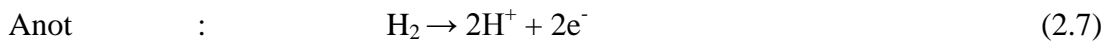
1. Alkali yakıt hücresi (alkaline fuel cell-AFC).
2. Fosforik asit yakıt hücresi (phosphoric acid fuel cell-PAFC).
3. Eriyik karbonat yakıt hücresi (molten carbonate fuel cell-MCFC).
4. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi (Polymer electrolyte membrane fuel cell-PEMFC).
5. Doğrudan metanol yakıt hücresi (direct methanol fuel cell-DMFC)
6. Katı oksit yakıt hücresi (Solid oxide fuel cell-SOFC).

Alkali yakıt hücrelerinde; sulandırılmış sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksit (KOH) elektrolit olarak kullanılmaktadır. Yakıt olarak hidrojen, oksitleyici olarak da oksijen veya hava kullanılmaktadır. Bu tip yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı 50-90 °C ve verimi %50-70 arasındadır [7]. Çalışma basıncı normal atmosfer basıncıdır. Elektrotlar karbon ve nikel gibi metallere yapılmaktadır. Bu

tipte yakıt hücrelerinde hidroksil iyonları  $(OH)^-$  katottan anoda doğru ilerlerler. Anotta hidrojen gazı  $OH^-$  iyonlarıyla reaksiyona girer ve su oluşurken elektronlar da açığa çıkar. Anotta açığa çıkan bu elektronlar harici bir devreye elektrik enerjisi sağladıktan sonra katoda dönerler. Burada elektronlar oksijen ve suyla reaksiyon gösterir ve böylece elektrolit içinde çözünen daha çok hidroksil iyonu üretilir. Bu hidroksil iyonları elektrolit üzerinden difüzyon vasıtasıyla tekrar anoda aktarılır ve reaksiyon devam eder. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;

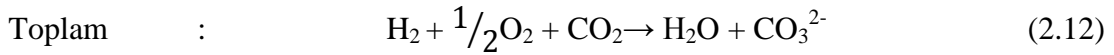
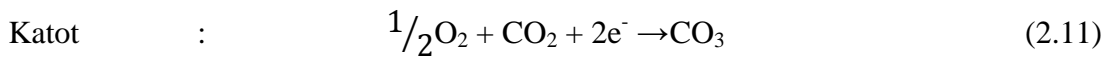
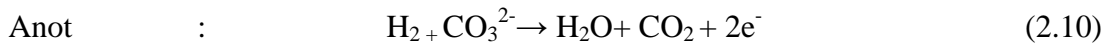


Fosforik asit yakıt hücresi; Fosforik asitin elektrolit olarak kullanıldığı yakıt hücresidir ve  $175-220^\circ C$ 'de çalışmaktadır. Hidrojen iyonları elektrolitten geçerek anottan katoda doğru ilerler. Anotta meydana gelen elektronlar farklı yoldan devreyi tamamlayarak elektrik üretirler ve katoda geri dönerler. Elektronlar hidrojen iyonları ve oksijenden su oluşmasını sağlar. Elektrotlardaki platinyum katalizörü reaksiyonu hızlandırır. Fosforik asit elektroliti suyun kaynama noktasından üzerindeki sıcaklıklarda da çalışabilmektedir. Ayrıca  $200^\circ C$ 'de çalışırken %1,5 oranında CO konsantrasyonuna kadar CO miktarıyla reaksiyon göstermemektedir. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;

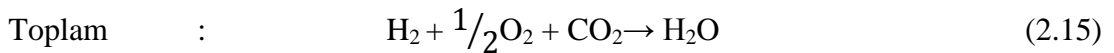
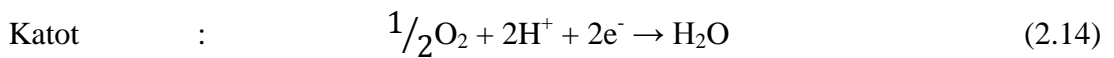
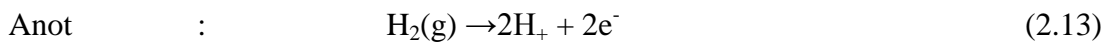


Erimiş karbonat yakıt hücresinde; karbonat tuzları elektrolit olarak kullanılır.  $650^\circ C$ 'ye kadar ısıtılan karbonat tuzları erir. Karbonat iyonları katottan anoda doğru ilerler. Anotta hidrojen karbonat iyonları ile tepkimeye girerek su, karbondioksit ve elektron oluşur. Elektronlar harici bir devreden geçerek elektrik üretirler, katoda geri dönerler. Havadan alınan oksijenle anotta açığa çıkan  $CO_2$

reaksiyona girerek karbonat iyonlarını oluşturur. Böylece elektrolit tekrardan dolmuş olur. Verimleri yaklaşık %50-60 civarındadır. Katalizör olarak pahalı platinyum yerine nikel katalizörü kullanılır. Açığa çıkan ısı ile kojenerasyonla %80 civarında verim alınabilir. Mevcut ünitelerde 2 MW güç üretilmiştir. Erimiş karbonat yakıt hücrelerinde, katı yerine sıvı elektrolitle çalışıldığından zorluklar yaşanabilir. Bunun yanında karbonat iyonlarının anot reaksiyonlarında harcanması nedeniyle sürekli katoda  $CO_2$  beslenmelidir. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;

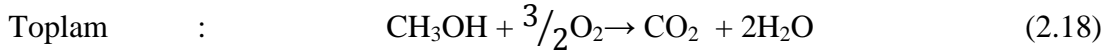
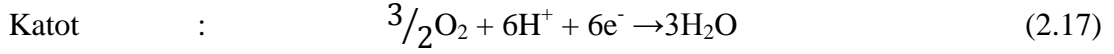
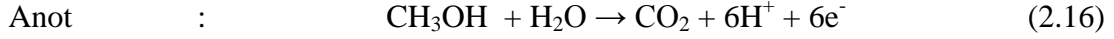


Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi; 60-100 °C arası sıcaklıkta çalışmaktadır. Elektroliti ince, geçirgen bir polimerdir. Hidrojen iyonları anotta iyonize olurlar, hidrojen atomlarına ayrılarak protonlar geçirgen zardan geçerek katoda ilerlerler. Polimer zar (membran), hidrojenin protonlarını geçirirken, elektron ve ağır gazların geçişini engeller. Elektronlar harici bir yoldan ilerleyerek devreyi tamamlayıp elektrik üretirler. Katotta elektronlar, hidrojenin ve havadan alınan oksijenin reaksiyona girip su oluşturmasını sağlarlar. Verimliliği %40-50 civarındadır. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



Doğrudan metanol yakıt hücresi; çalışma prensibi olarak polimer elektrolit yakıt hücresine benzemektedir. Katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan verilen metanol-su karışımı, anot üzerinde elektrokimyasal reaksiyon meydana getirmektedir. Metanolün parçalanması sonucunda oluşan protonlar, polimer elektrolit membrandan geçerek katoda ilerler, katot üzerinde oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlarlar. Meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar

sonucunda dış devrede elektrik üretilir. Çalışma sıcaklığı 50-120 °C arasında, verimliliği %25-40 civarındadır. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;

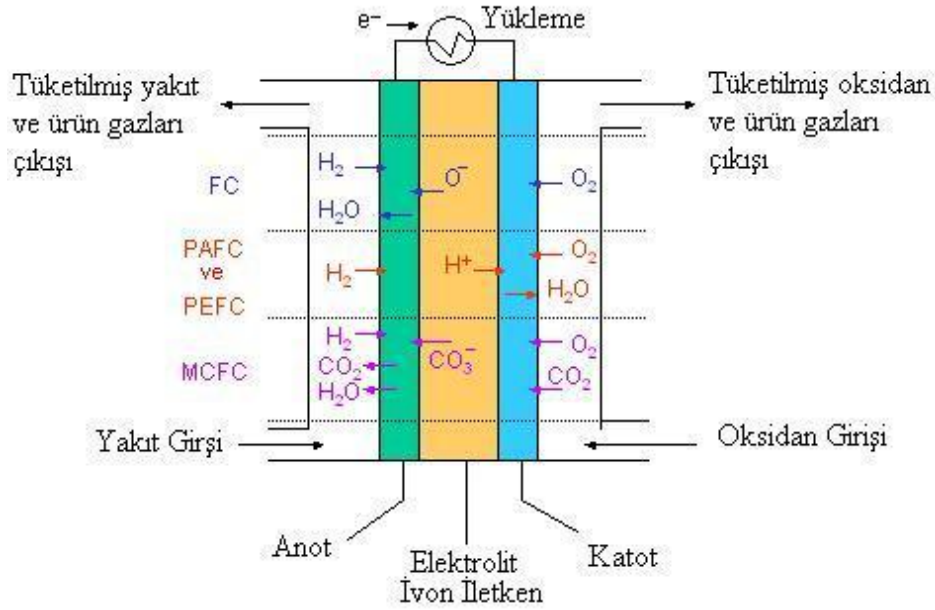


Katı oksit yakıt hücreleri hakkında bilgi bir sonrası alt başlık altında ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

Çizelge 2.1. Yakıt hücresi tipleri [7]

Yakıt hücresi	Sıcaklık (°C)	Verim (%)	Uygulama	Avantaj	Dezavantaj
Alkali yakıt hücresi (AFC)	50-90	50-70	Uzay uygulamaları	Yüksek verim	Saf olmayan H <sub>2</sub> ve havada CO <sub>2</sub> için toleranssız, pahalı
Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC)	175-220	40-45	Tek-kombine çalışabilme Isı-güç	Saf olmayan H <sub>2</sub> toleransı	Düşük güç yoğunluğu, korozyon ve kükürt zehirlenmesi
Eriyik karbonat yakıt hücresi (MCFC)	600-650	50-60	Merkezi, tek-kombine çalışabilme Isı-güç	Yüksek verim	Elektrolit istikrarsızlık
Katı oksit yakıt hücresi (SOFC)	800-1000	50-60	Merkezi, tek-kombine çalışabilme Isı-güç	Yüksek verim-doğrudan fosil yakıt	Yüksek sıcaklık, termal stres yetmezliği, kok ve kükürt zehirlenmesi
Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi	60-100	40-50	Taşıt	Yüksek güç yoğunluğu, düşük sıcaklık	Saf olmayan H <sub>2</sub> 'de CO için toleranssız ve pahalı
Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC)	50-120	25-40		Reformu yok, yüksek güç yoğunluğu ve düşük sıcaklık	Düşük verim, metanol geçiti ve zehirli yan ürün

Çizelge 2.2’de yakıt hücreleri çalışma sıcaklıklarına, üretim gücüne ve kullanım alanlarına göre sınıflandırması ve Şekil 2.3’de yakıt hücrelerinin reaktansları ve ürünleri toplu bir biçimde gösterilmiştir [1,2,7].



Şekil 2.3. Yakıt hücresi reaktansları ve ürünleri [9]

Çizelge 2.2. Yakıt hücrelerinin üretilen güce göre sınıflandırılması ve kullanım alanları [13]

Düşük Güçlü	5kW	Mikro Uygulama veya Konut	PEM, SOFC
	5-10 kW	Konut veya site	
Orta güçlü	10-100 kW	Site	AFC, PEM
	50-300 kW	Ticari	SOFC, PAFC, MCFC
Yüksek Güçlü	250 kW-10 MW	Güç Santralleri	PAFC, MCFC, SOFC

## 2.2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ (KOYH)

Yakıt hücreleri elektrokimyasal süreçler yoluyla elektrik üretir. Katı oksit yakıt hücreleri gaz yakıt ve oksidan kullanarak yüksek sıcaklıkla çalışan seramik

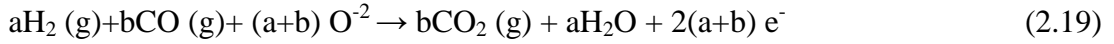
katmanlı sistem olarak tanımlanabilir. Güç dönüştürme cihazlarının geliştirilmesinden sonra, katı oksit yakıt hücresinin yüksek kurulum maliyetini düşürmek adına çok fazla araştırma yapılmaktadır. KOYH, orta-büyük ölçekli uygulamalar için en gelişmiş tasarımlardan biridir [1,2,10].

Westinghouse Electric Corporation Bilim ve Teknoloji Merkezi, (Pittsburgh, ABD) son teknoloji yakıt hücresi teknolojisi ile fabrikasında 100 kilowatt enerji üretmektedir. Bu gelişmiş yakıt hücreleri arasında KOYH, geleneksel jeneratör ve diğer yakıt hücreleri göre avantajları vardır. Bazıları avantajları aşağıda verilmiştir.

- Diğer yakıt hücrelerine kıyasla, KOYH’de daha yüksek elektrik verimliliği sağlanabilir.
- KOYH herhangi bir kaynaktan gelen kömür ve doğal gazın yanı sıra hidrojen gazı gibi birden çok gaz ile çalışabilen esnek yakıt potansiyeline sahiptir [3,4].

Katı oksit yakıt hücrelerinin kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;

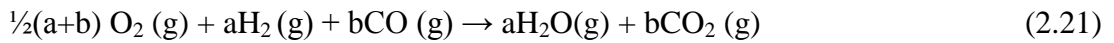
Anot reaksiyonu:



Katot reaksiyonu:

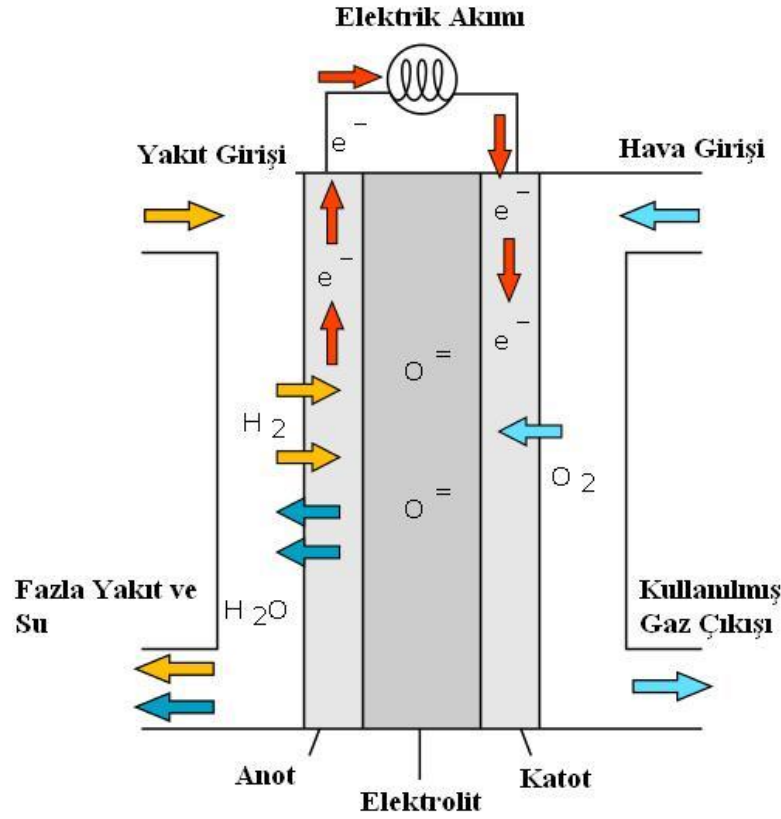


Hücre reaksiyonu:



Katı oksit yakıt hücrelerinin yapımında kullanılan temel bileşenler üçe ayrılır. Bunlar; katı elektrolit, anot ve katot elektrotlarıdır. KOYH’de sıvı elektrolit yerine katı seramik elektrolit kullanır. Katı elektrikler oksijen iyonik özellik göstermelidir. Katot elektrotu ise yakıtın gönderildiği yüzeydir, hem oksijen iyonik hem de elektronik iletkenliğe sahip olmalıdır. Katı oksit yakıt hücreleri, yaklaşık 1000°C’ye varan yüksek sıcaklıklarda çalıştığından dolayı doğal gaz kolaylıkla

hidrojene dönüşür. Yani yakıttan hidrojen elde etmek için dönüştürücüye ihtiyaç olmaz ve bu dönüşüm hücrede gerçekleşir.



Şekil 2.4. Katı oksit yakıt hücresi çalışma prensibi

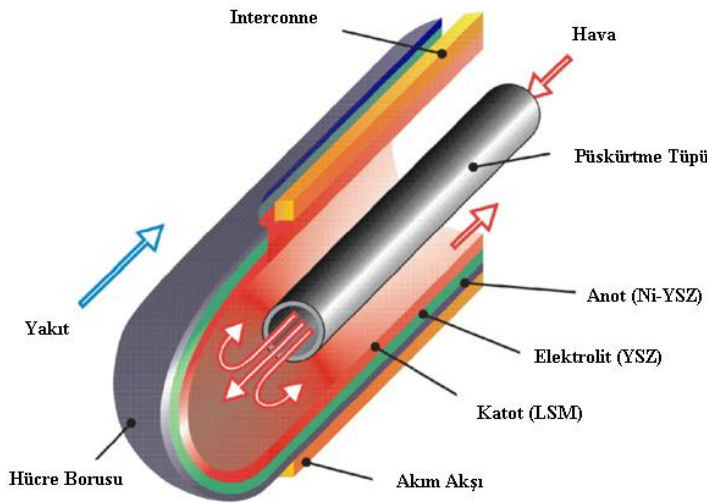
Şekil 2.4'de görüldüğü gibi katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt (hidrojen) anot tarafına verildiğinde katot tarafında bulunan oksijen iyonları elektrolit içinden geçerek anotta hidrojenle reaksiyona girer. Bu reaksiyon sonucunda elektronlar ayrılır ve elektronlar, anot-katot arasına bağlı dış devre iletkeninden geçerek elektrik enerjisini oluşturup katoda geri döner. Reaksiyona giren hidrojen, oksijen ve karbon monoksit, çıkış ürünü olarak su ve karbondioksiti üretir.

Yakıt hücrelerinde yakıt ile oksijen molekülleri arasında doğrudan temas bulunmamaktadır. Elektrotlar, yakıt moleküllerindeki yörüngelerinden yanma ürünlerindeki yörüngelerine ancak dış devreden geçerek ulaşabildiklerinden dış devrede iş yaparak enerjileri azalmış olarak katoda geçmektedirler. Katoda ulaşan elektronlar, elektrolitten geçerek katoda ulaşan iyonlarla birlikte yanma ürünlerini



oluşturmaktadırlar. Buradan da anlaşılacağı gibi, anot ile katot arasındaki potansiyel fark süresince elektrik akımı olacaktır.

Üretim şekillerine göre iki tür katı oksit yakıt hücresi tipi vardır. Bunlar düzlem-tip yakıt hücresi ve boru-tip yakıt hücreleridir. Boru-tip konfigürasyon dış boru ve iç boru olmak üzere iki tüpten oluşur. Dış boru, hücre borusudur ve hücre borusunun dış yüzeyi hücrenin anot tarafında olup, iç yüzeyi katot tarafındadır. Anot ve katot tarafı arasında katot oksit elektrolit vardır. İç boru hava püskürtmesi ve alüminadan yapılmış yönlendirme borusundan oluşur. Isıtılmış hava, hücre borusunun tabanına püskürtülür. Hava, hücre boruları ve püskürtme arasındaki boşluktan hücre tüpünün katot yüzeyine geçer. Hücre borusunun sonu kapalıdır ve yakıt olarak kullanılan gaz, hücre borusu arasındaki boşluğa doğru anot yüzeyi üzerinden akar. Oksijen iyonları, katot ve elektrolite doğru geçerek yakıtla reaksiyona girer ve elektriksel akım oluşturur. Şekil 2.5’de boru-tipi yakıt hücresinin şematik resmi vardır [7].

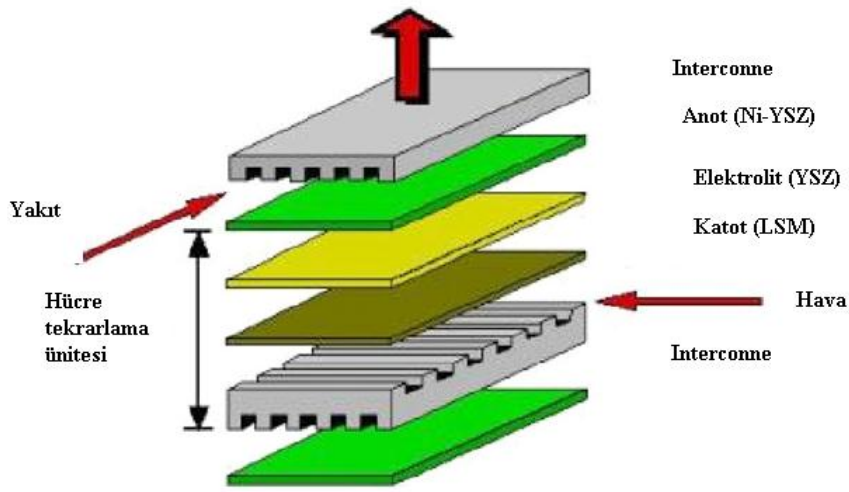


Şekil 2.5. Boru-tipi KOYH yapısı [7]

Boru- tipi katı oksit yakıt hücreleri çeşitli hidro-karbon-tabanlı gazlar ya da bunların türevlerinin örneğin; doğal gaz, biyo-kütle ve kömürün potansiyel yakıt kaynağı olarak kullanılmasından dolayı diğer yakıt hücrelerine göre büyük bir avantajı vardır.

Genel olarak düzlem-tipi konfigürasyon pozitif elektrolit-negatif elektrot (PEN), hücre yığını, hava ve yakıt kanalının alt ve üst ara bağlantısından (interconnect) oluşur. Yakıt kanalı gazı, anot ve ayırma plakası arasında ve diğer taraftan hava kanalı, katot ve ayırma plakası arasında yer alır (Şekil 2.6) [7].

Düşük maliyet avantajlarını tanıma, üretim kolaylığı ve yüksek hacimsel güç yoğunluğu ile yüksek hacimsel üretimden dolayı, çoğu yakıt hücresi üreticileri düzlem-tipi KOYH kavramına yoğunlaşmıştır. Fakat geometriden kaynaklı, mekanik olarak kararlı yapı elde sorunu bulunmaktadır.



Şekil 2.6. Düzlem-tipi SOFC yapısı [7]

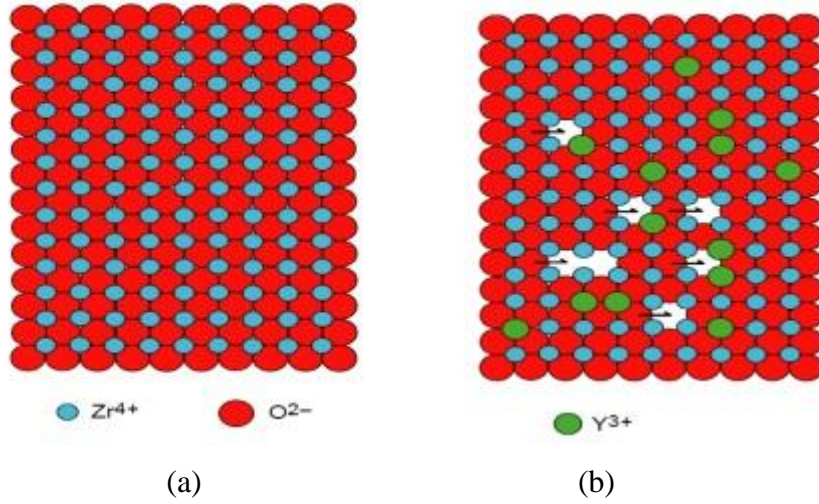
Düzlem-tipi ve boru-tipi katı oksit yakıt hücrelerinin avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Düzlem-tipi ve boru-tipi katı oksit yakıt hücrelerinin avantajları ve dezavantajları [7]

Nitelik	Boru Tipi	Düzlemsel Tip
Enerji Yoğunluğu	Düşük	Yüksek
Hacimsel Enerji Yoğunluğu	Düşük	Yüksek
Yüksek Sıcaklık Yalıtımı	Gerek yok	Gerek var
Başlatma ve kapatma	Hızlı	Yavaş
İnterkonnektör üretimi	Zor	Yüksek ücretli
Üretim ücreti	Yüksek	Düşük

### 2.2.1. Katı Elektrolitler

Katı oksit yakıt hücrelerinde katı elektrolit oksijen iyonik iletken özelliğine sahip olmalıdır. Katı elektrolitlerde oksijen iyonlarının iletimi, kristal birim hücrede sıcaklığın etkisiyle oksijen iyonlarının komşu boş örgülere hareketiyle (hopping mekanizması) sağlanır. Kristal yapıda oksijen boşlukları oluşturmanın en yaygın yolu yapıya düşük değerlikte iyonların katkılanmasıdır. Şekil 2.7’de saf zirkonyum oksit ( $ZrO$ ) ve yitriyum katkılanmış zirkonyum oksit kristal yapıları arasındaki fark verilmiştir.  $ZrO$  yapısına yitriyum eklenmesi ile oksijen boşlukları meydana gelmektedir. Oksijen iyonları bu boşlukları kullanarak iletilmektedir.



Şekil 2.7. ZrO kristal yapısı (a) ve yitriyum ekli ZrO kristal yapısı (b)

Katı elektrolitlerde baskın oksijen kusurları içeren kristal yapıya sahip bileşikler kullanılır. Bu kristal yapılara örnek olarak  $ZrO$ -temelli,  $CeO_2$ -temelli ve  $Bi_2O_3$ -temelli florit yapılar,  $LaGaO_3$ -temelli perovskitler,  $Bi_4V_2O_{11}$  ve  $La_2Mo_2O_9$  türevleri verilebilir. En yaygın kullanılan katı elektrolit madde  $ZrO_2$  olup, yüksek sıcaklıkta ( $\sim 1000$  °C ve üzeri) yüksek oksijen iyonik özelliğe sahiptir. Buna karşın  $Bi_2O_3$  tabanlı katı elektrolitler daha düşük sıcaklıklarda ( $\sim 700$  °C ile  $800$  °C) arasında kullanılır ve bu sıcaklık aralığında daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliği gösterir. Aynı zamanda  $Bi_2O_3$  tabanlı katı elektrolitler diğer elektrolitlere göre %5-15 oranında daha fazla verim özelliğine sahiptirler. Bu özelliklerden dolayı; örneğin,  $ZrO$  tabanlı katı elektrolitten oluşan bir KOYH sisteminde verim oranı maksimum %60 düzeyinde kalırken,  $Bi_2O_3$  tabanlı katı elektrolitten oluşan KOYH sisteminde bu

oran %70'dir. Dezavantaj olarak  $Bi_2O_3$  tabanlı katı elektrolitlerin termal kararlılıkları zayıftır [11].

KOYH üretiminde yaygın olarak kullanıldığı bilinen  $CeO_2$  ve  $ZrO_2$  temelli katı elektrolitlerden zamanla vazgeçilmekte olup, bunun yerine yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı  $Bi_2O_3$  tabanlı katı elektrolitlerin araştırılmasının arttığı göze çarpmaktadır.

#### 2.2.1.1. Zirkonya tabanlı elektrolitler ve özellikleri

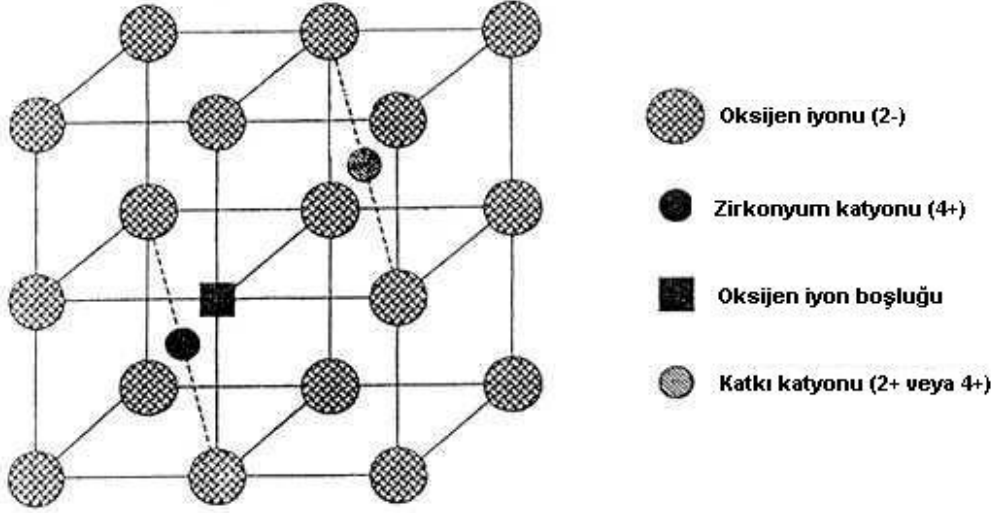
Zirkonya içeren seramiklerin kullanılmasının sebebi aşağıda belirtilen özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bunlar;

1. Erime sıcaklığının yüksek olması,
2. Asidik kimyasal maddelere, curufa ve cam'a karşı direncinin yüksek olması,
3. Korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması,
4. Düşük termal genleşme katsayısına sahip olması (termal şoka dayanıklı olması),
5. Kırılma indisinin yüksek olması,
6. Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır [12].

Zirkonya, üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Bunlar; monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (k) yapıdır. Monoklinik yapıda oda sıcaklığından 1170 °C 'ye kadar kararlı olup bu sıcaklığın üzerinde yapı tetragonal (t) yapıya dönüşür. Tetragonal yapı da 2370 °C'ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklığın üzerinde yapı kübiktir (flüorit yapısı). Monoklinik yapıdan, tetragonal yapıya geçiş %8 mertebesinde hacim genişliği içerdiğinden teknolojide sorun yaratmaktadır. Bu durumu önlemek ve oda sıcaklığında kübik yapıda kararlı kılmak adına zirkonyaya CaO, MgO,  $Y_2O_3$  gibi toprak alkali ve nadir elementlerin oksitleri katılır.

Zirkonyanın yaygın olarak katı elektrolit olarak kullanılmasının sebebi kararlı oksijen iyon iletkenliği olan seramik olmasıdır. Katı elektrolit olarak kullanılabilmesi için  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  gibi daha düşük değerlikli oksitlerle katı eriyik oluşturması gerekmektedir. Bu durumda zirkonya kararlı hale geçer ve bu iyonlar Zr iyonlarından daha küçük yük taşıdıklarından, oksijen iyonu örgüsünde boşluk meydana getirmektedir. Yüksek sıcaklıklarda oksijen iyonları bu boşluklarda hareket etmekte ve bu şekilde yeni boşluklar oluşturmaktadır. Böylece oksijen iyonu ileten

katı bir oksit meydana getirilmiş olur [13,14]. Şekil 2.8’de oksijen iyon boşluğu ve kararlaştırıcı katyonu gösteren kararlı zirkonya birim hücresi görülmektedir.



Şekil 2.8. Kararlı zirkonya birim hücresi [15]

Katı elektrolitler, kübik yapıda olan  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $ThO_2$  ve  $CeO_2$  katı eriyiklerdir. İyi bir oksit elektrolitte aranan özellikler şunlardır;

- Yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır (elektronik iletkenlik ihmal edilecek kadar düşük olmalıdır).
- İyonik iletkenlik, yüksek sıcaklıklarda kararlı olmalıdır.
- Gazlara karşı geçirgenliği çok düşük olmalıdır.

Katı elektrolitler, yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde, yanma kontrolünde ve oksijen sensör olarak tıpta ve metalürji sanayinde kullanılmaktadır.

#### 2.2.1.2. Bizmut oksit tabanlı elektrolitler ve özellikleri

Literatürde şu ana kadar yapılmış olan çalışmalardan edinilen bilgilere göre; bizmut trioksit ( $Bi_2O_3$ ) bileşiğinin 6 ayrı polimorfunun var olduğu belirlenmiştir. Bunlar; monoklinik ( $\alpha$ - $Bi_2O_3$ ) fazı, tetragonal ( $\beta$ - $Bi_2O_3$ ) fazı, yüzey merkezli kübik ( $\delta$ - $Bi_2O_3$ ) (fcc), iç merkezli kübik ( $\gamma$ - $Bi_2O_3$ ) (bcc), triklinik ( $\omega$ - $Bi_2O_3$ ), orthorhombik ( $\epsilon$ - $Bi_2O_3$ ) fazlarıdır [5-6]. Monoklinik formu saf bizmut trioksitin oda sıcaklığında kararlı olan fazı, yüzey merkezli kübik formu yüksek sıcaklıklarda kararlı olan fazı olup, diğer formlar yüksek sıcaklıklarda oluşan oda sıcaklığında kararsız olan

polimorflardır. Eğer erime noktası 824 °C olan saf  $\alpha$ - $Bi_2O_3$  fazı yaklaşık 729 °C'ye kadar ısıtılacak olursa, yüksek sıcaklıkta kararlı olan  $\delta$ -  $Bi_2O_3$  fazına dönüşümü gerçekleşmektedir ve bu faz erime noktasına kadar kararlıdır. 729 °C'de meydana gelen  $\delta$ - $Bi_2O_3$  fazı oda sıcaklığına soğutulurken 650 °C civarında  $\beta$ -fazına ve yaklaşık 639 °C civarında ise  $\gamma$ - $Bi_2O_3$  fazına dönüşmektedir.  $\beta$  ve  $\gamma$  fazları daha da düşük sıcaklıklara kadar soğutulacak olursa, yaklaşık 500 °C civarında tekrar  $\alpha$ - $Bi_2O_3$  fazına dönüşmektedirler. Saf  $Bi_2O_3$  bileşiğine ait hakkında az bilgi bulunan iki faz daha vardır. Bunlar ortorombik faz ( $\varepsilon$ - $Bi_2O_3$ ) ve triklinik fazdır ( $\omega$ - $Bi_2O_3$ ). Ortorombik tek kristal  $\varepsilon$ - fazı 240 °C sıcaklıkta, triklinik  $\omega$ -fazı 800 °C sıcaklıkta özel sentezleme reaksiyonları ve hidrotermal ısı işlemlerle elde edilmiştir. Aşağıda Çizelge 2.4'de,  $Bi_2O_3$  bileşiğine ait faz dönüşümleri ve sıcaklıkları toplu olarak görülmektedir [6,16-18].

Yapılan çalışmalar  $\alpha$ - $Bi_2O_3$  fazı,  $\beta$ - $Bi_2O_3$ ,  $\gamma$ - $Bi_2O_3$  fazlarının oksijen iyonik iletkenlik değerinin düşük olduğu buna karşılık  $\delta$  -kübik yapının yüksek oksijen iyonik iletkenlik değerine sahip olduğunu göstermektedir.  $\delta$  - $Bi_2O_3$  florit tipi kristal örgüye ve yüksek oranda oksijen iyon boşlukları içermesinden dolayı yüksek oksijen iyonik iletkenlik özellik gösterir. Florit yapı, okside elektrolit sınıfının en fazla çalışılan ve bilinen yapısıdır. Florit yapıda tüm örgü noktaları doludur ve kübiktir. Bozulmuş florit yapı ise yapının alt örgüsündeki bazı noktalar boştur ve örgüde iyon eksikliğinden ileri gelen kusur vardır [19-21].

Çizelge 2.4. Bilinen  $Bi_2O_3$  polimorflarının kararlı ve yarı kararlı sıcaklık etki özeti [6,16-18]

T (°C)	Fazlar				
900 -- 825 --	Sıvı	Sıvı	Sıvı	Sıvı	$\delta$ -fazi
	$\delta$ -fazi	$\delta$ -fazi	$\delta$ -fazi	$\delta$ -fazi	
800 --	<i>fcc</i>				$\omega$ -fazi
730 --					<i>triklinik</i>
650 -- 639 --		$\beta$ -fazi	$\gamma$ -fazi		.
		<i>tetragonal</i>	<i>bcc</i>		.
500 --			$\alpha$ -fazi	$\alpha$ -fazi	
400 --			veya muhtemel		
330 --		$\alpha$ -fazi	$\gamma$ -fazi	$\epsilon$ -fazi	
240 --	$\alpha$ -fazi			<i>ortorombik</i>	

$Bi_2O_3$ 'ün oda sıcaklığında kararlı türü  $\alpha$  monoklinik formudur. En son bilinen kristal yapısı  $a=5.8444(2)$  Å,  $b= 8.1574(3)$  Å,  $c= 7.5032(3)$  Å ve  $\beta =112.97(1)^\circ$  olan hücre parametreleri ile gösterilir. Diğer hücre parametreleri Çizelge 2.5'de verilmiştir [18].

Çizelge 2.5.  $Bi_2O_3$ 'in çeşitli hücre parametreleri [18]

<b><math>Bi_2O_3</math> Polimorfu</b>	<b>Kristal Hücre</b>
$\alpha$ – monoklinik	a = 5.844 Å b = 8.157 Å c = 7.503 Å $\beta = 112.97^\circ$ Uzay grubu $P21/c$
$\beta$ – tetragonal	a = 7.741 Å c = 5.634 Å Uzay grubu $P4 21c$
$\gamma$ – kübik ( $bcc$ )	a = 10.2501 Å Uzay grubu $I23$
$\varepsilon$ – ortorombik	a = 4.956 Å b = 5.585 Å c = 12.730 Å Uzay grubu $Pbnb$
$\omega$ – triklinik	a = 7.269 Å b = 8.639 Å c = 11.970 Å $\alpha = 87.713^\circ$ $\beta = 93.227^\circ$ $\gamma = 86.653^\circ$ Olası uzay grubu $P 11$

$Bi_2O_3$ 'e ait oksijenlerin, göstermiş olduğu iyonik iletkenlik üç farklı model ile tasvir edilir. Bunlar Sillen, Gattow ve Willis modelleridir.  $\delta$ -  $Bi_2O_3$  fcc ve  $\beta$ -  $Bi_2O_3$  tetragonal yapı, örgü yapısı bakımından florit ( $CaF_2$ ) yapının bozulmuş biçimi ile aynıdır. Bu iki faz birbirine benzer kristal düzenine sahiptir. Tetragonal  $\beta$ - $Bi_2O_3$  bileşiminin kristalindeki Bi ve O iyonlarının örgüdeki yerleşim düzenleri  $\delta$ - $Bi_2O_3$  kristalindeki düzen ile benzer olduğu bildirilmiştir. Çok az incelenmiş olmasına karşılık tetragonal yapının atomlarının hücre düzeni fcc  $\delta$ - $Bi_2O_3$  benzerliğinden yararlanılarak açıklanır.

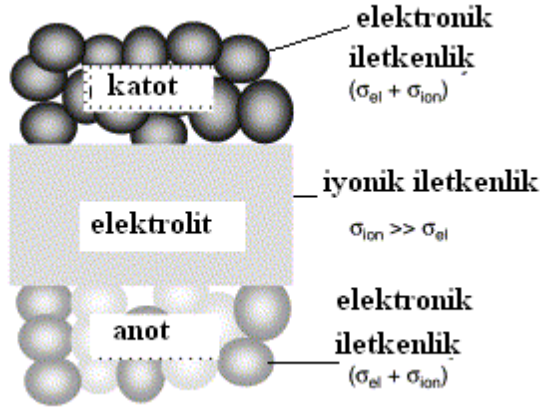


Saf  $Bi_2O_3$  ile yapılan çalışmalarda bileşiğe katkı yapmadan oda sıcaklığında kararlı hale getirilmesi şimdiye kadar mümkün olmamıştır. Bunun yerine  $Bi_2O_3$ 'e  $YO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $CoO$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $SrO$ ,  $CaO$ ,  $ZrO_2$ ,  $WO_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $SeO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  gibi oksitler katı hal reaksiyonu ile katkılanarak, kararsız olan fazlar oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilmektedir. Bu nedenle bu fazların oda sıcaklığında katkılama yoluyla kararlı hale getirilmesi durumunda, oda sıcaklığında kullanılacak bir katı oksijen iyonik iletken elektrot üretilmiş olur. Yapılan çalışmalara göre katkılanan oksit bileşiğin cinsi, katkı oranı, katı hal reaksiyon süresi, uygulanan ısı işlem sıcaklığı, soğutma hızı gibi parametreler sentezlenecek bileşiğin fazı, birim hücre sabitleri, yüzey özellikleri ve stokiometrik özelliklerini değiştirmektedir [5,22-24].

Birçok bilim insanı tarafından, katkı işlemi sonucunda elde edilen fazlardan elektriksel iletkenliği en yüksek olan faz belirlenmeye ve özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır. Çoğunlukla elde edilen fazın kristal yapısı ve kristal yapı ile ilgili değişimler, fazların elektriksel iletkenliğini büyük oranda etkilemektedir. Katkılama esnasında fazın kristal örgüsünde  $O^{2-}$  iyonu boşlukları oluşabilmesi durumunda, sentezi gerçekleştirilecek fazın, oksijen anyonlarının hareketliliğinden dolayı oldukça yüksek oksijen iyonik iletkenliği göstermesi olanaklı olabilecektir. Genel olarak yüksek sıcaklık ve yüksek katkı miktarı elektriksel iletkenliği arttırıcı yönde etki yapmaktadır [25-28].

### 2.3. KATOT ELEKTROTU ve ÖZELİKLERİ

Katod elektrotu katı oksit yakıt hücrelerinde, moleküler oksijenin indirgendiği elektrottur. Hem  $O^{2-}$  iyonik hem de elektronik iletkenliklerden oluşan, karma iletkenlik özelliğine sahiptir. Bu iletkenlik Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Katı oksit yakıt hücrelerinde elektriksel iletkenlik özellikleri [29]

Katot elektrot bulunduran KOYH sistemlerinde katot elektrotunun elektrik iletkenlik derecesi ve özelliği hücrenin güç performansı bakımından önemlidir. Bunun için katot elektrotunun taşıması gereken özellikler vardır. Bu özellikler aşağıda verilmiştir.

- KOYH sistemlerinde kullanılacak yüksek sıcaklıklarda termal kararlılığı yüksek olmalıdır.
- Katı elektrolit ile istenmeyen kimyasal reaksiyonlara girmemelidir.
- KOYH sistemlerinin uzun süreli kullanılmasından dolayı zamanla sistemde performansı düşürücü etki yapmaması gerekir.
- Kimyasal olarak elektrolit ile uyumlu olmalıdır. Ayrıca anot ve katı elektrolit ile yakın bir termal genleşme katsayısına sahip olmalıdır.
- Karma iletkenlik tipine sahip olmalıdır. Yani yüksek elektronik iletkenlik ve iyonik iletkenlik derecesine sahip olmalıdır.
- Kalınlık bakımından ince yapıda olmalı ve gözenekli yapıya sahip olmalıdır.
- Kaplamalar ve ince tabaka çalışmaları sonrasında mekanik sağlamlığı yüksek, homojen ve düzgün tabakalar olarak üretilebilmelidir.
- Üretim maliyeti düşük olmalı ve seri üretimde kullanılması için başlangıç maddeleri pahalı olmamalıdır. Ayrıca seri üretimde hızlı bir şekilde üretmek için üretim aşamaları sayısı az olmalıdır.

- Temas yüzeyi boyunca katı elektrolit ile düzgün, homojen, temas yüzeyi boyunca mikro yapısal kusurlar oluşturmayacak şekilde ve olabildiğince tanecik bağlanmalar oluşturabilmelidir.

Katı oksit yakıt hücrelerinde katot elektrotu olarak peroksit tipi malzemelerin mikro yapısal özellikleri, kararlılıkları, katalitik aktiviteleri ve üretim kolaylıkları nedeniyle kullanımları yaygın olarak görülmektedir. Bu özelliklerinin yanında yüksek  $O^{2-}$  iyonik iletkenlik, yüksek elektronik iletkenlik ile süper iletkenlik, ferro iletkenlik ve manyetizma gibi özelliklere de sahiptir [30,31].

Günümüzde, bilimsel çalışmalar performansı artırmak amacıyla yaklaşık 1000 °C'de çalışan KOYH'lerin 600-800 °C civarı orta sıcaklıklara düşürme doğrultusunda çalışılmaktadır [29]. KOYH işletim sıcaklığının düşük olması;

- KOYH bileşenlerinin uzun süre kararlılığını arttırmakta,
- Polarizasyon kaybını önlemekte,
- Enerji üretim veriminin yüksek olmasını sağlayabilmektedir.

Diğer taraftan, düşük işletim sıcaklıklarında, katı elektrolit ve elektrot bileşenlerinin elektriksel iletkenlikleri düşük olabilmektedir. Bu yüzden, düşük sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik özelliği gösterebilen katı elektrolit/elektrot bileşenlerinin üretilmesi ve KOYH sistemlerinde kullanımları, enerji üretim veriminin yüksek olabilmesi bakımından zorunlu olmuştur. Katot olarak kullanılan malzemelerde polarizasyon kaybı, orta sıcaklık katı oksit yakıt hücrelerindeki toplam kaybın %65'i oranı kadar yüksek olabilmektedir. Bu kayıp yüksek aktivasyon enerjisi ve oksijen indirgenme reaksiyonunun kinetiğinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak yüksek performanslı ve kararlılığı yüksek katot elektrotlarının üretilmesi, orta sıcaklıklarda çalışabilen katı oksit yakıt hücre teknolojisinin geliştirilmesinde önemlidir. Katot olarak kullanılan materyalin performansı ise sıcaklığa, tanecik büyüklüğüne, mikro yapısal özelliklere ve kaplama süreçlerine bağlıdır.

## 2.4. ANOT ELEKTROTU ve ÖZELLİKLERİ

Yakıt hücrelerinde daha önce bahsedildiği gibi kullanılan çok çeşitli yakıtlar vardır. Bu yakıtlardan yüksek saflıktaki hidrojen gazı verimlilik bakımından en sık kullanılan yakıttır [2, 32, 33].

Oksijen veya oksijence zengin hava katot yüzeyine doğru hareket ederken, hidrojen veya hidrojen zengin gaz da anot elektrotun doğru hareket eder. Dış devre üzerinden katot elektrotuna doğru göç edenler elektronlar sayesinde,  $O^2$  molekülleri yine katot elektrotunda  $O^{2-}$  iyonlarına indirgenirler. İndirgenmeyle oluşan oksijen iyonları katot elektrotundan ve katı elektrolitten geçerek, katı elektrolit-anot sınır (temas) yüzeyine doğru göç ederler. Anot elektrotuna doğru beslenen hidrojen gazı ile birleşerek aşağıda verilen anot yarı reaksiyonuna göre su molekülünün oluşumuna neden olurlar. Böylece yükseltgenme esnasında açığa çıkan elektronlar ise dış devre yardımıyla katot elektrotuna doğru transfer edilmiş olmaktadır. Elektronların dış devre yoluyla hareketi aynı zamandan elektrokimyasal enerjinin üretilmesini sağlamış olur. Yakıt kullanımındaki yüksek verim nedeniyle, elektrokimyasal işlemde çıkan yan ürün sadece su ve ısıdır. Yakıt hücresi sistemini, normal bir pilden ayıran en büyük özellik, güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve yakıt sağlandıkça, güç üretiminin devam (sürekli) etmesidir. Anot elektrotuna ulaşan oksijen iyonları, hidrojen gazı ile reaksiyon vererek su ve serbest elektronlar açığa çıkmaktadır [33, 35].



Katı oksit yakıt hücreleri yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 700 °C ve üstü) çalışırlar. KOYH sistemleri yüksek sıcaklıkta çalıştıkları için doğal gazın ve diğer yakıtların hidrojene dönüşümü için; ayrı bir birim ve dışarıdan ısı veya buhar verilmesine gerek yoktur. Yüksek sıcaklıktaki hücre içerisindeki yakıt, hidrojen ve karbon monoksit dönüşerek elektrik enerjisinin üretimi doğrudan sağlamış olmaktadır.

Karbon monoksit (CO) transfer olurken, oluşan su ( $H_2O$ ) ile reaksiyona girerek aşağıdaki denklemde görülen ürünler açığa çıkmaktadır;



Anot malzemeler için gerekli kriterler kısaca aşağıdaki gibidir:

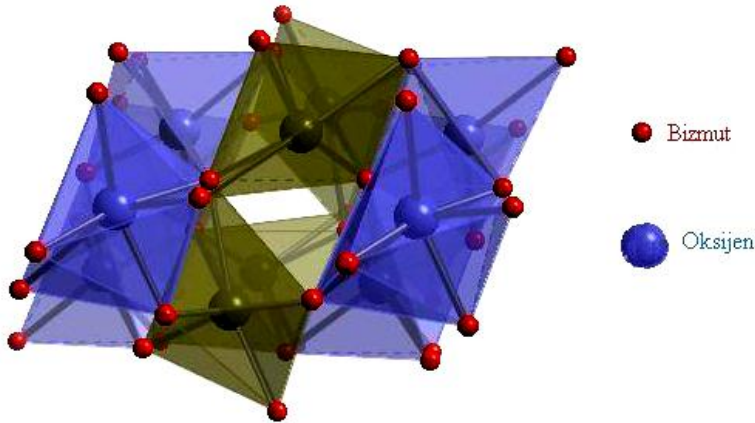
- Etkili yükseltgenme katalizlemesi,
- Yüksek elektronik iletkenlik,
- İndirgeyici anodik ortam ve yüksek sıcakta kararlılık,
- Diğer hücre bileşenleri ile uyumlu termal genişleme,
- Sülfür kirlilikleri ve hidrokarbon yakıtlara tolerans

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. KULLANILAN KİMYASALLARIN ÖZELLİKLERİ

##### 3.1.1. Bizmut Oksit

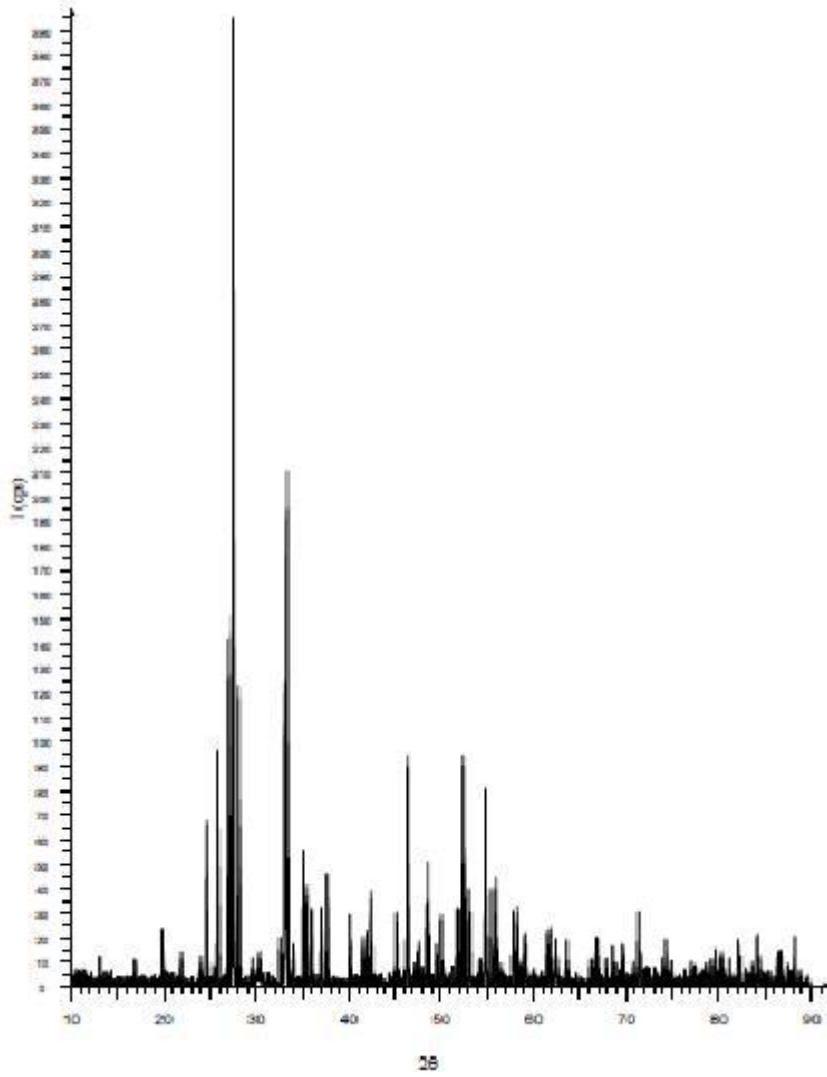
5A grubu olan bizmutun atom numarası 83 ve kütle numarası 208.980 birimdir. Periyodik çizelgede 6. periyotta yer alır ve standart durumu 298 K'de katıdır. Elektron konumu  $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ 'dir. Bizmut atomu bileşiklerinde +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Metalik bizmut, rombohedral kristaller oluşturur. Bu metal açık gri renkli, sert ve kırılmanlı olup, ısıyı çok az iletir. Erime noktası 544.5 °C, kaynama noktası 1560 °C ve 20 °C'deki yoğunluğu 9.80 g/cm<sup>3</sup>'tür. Saf Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün oda sıcaklığındaki kristal yapısı Şekil 3.1'de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.1. Saf Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün oda sıcaklığında kristal yapısı

Bizmut doğada Bizmutinit (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), Bizmit (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve karbonatı olan Bizmutit ((BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) halinde bulunur. Bizmutun hidrojenli bileşiği BiH<sub>3</sub> dür ve Bizmutin adını alır. Bizmutun metalik özelliğinin fazla olması nedeniyle BiH<sub>3</sub> kararsızdır [36].

Çalışmada başlangıç maddesi olarak analitik saflıkta Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%99.9 Alfa Aesar) kullanıldı. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zayıf bazik karakterlidir ve asitlerde iyi çözünür. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğinin rengi sarı olup erime sıcaklığı 817 °C ve yoğunluğu 8.9 g/ml'dir. Saf Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün XRD toz deseni Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Saf  $Bi_2O_3$ 'in XRD toz deseni

### 3.1.2. Dispersiyum Oksit

Sembölü Dy ve atomik numarası 66'dır. Periyodik çizelgede Lantanit grubunda yer alır ve periyodu 6'dır. Standart durumu 298 K'de katıdır. Erime sıcaklığı 1680 K (1407 °C), kaynama noktası 2840 K (2567 °C), katının yoğunluğu  $8551 \text{ kg m}^{-3}$  ve elektron konumu  $[Xe].4f^{10}.6s^2$ 'dir. Lantanit mineraller doğada bulunurlar. En önemlisi ksenotim, monazir ve bastnaesite'dir.

Dispersiyum metalik ve parlak gümüş parlaklığı vardır. Oda sıcaklığındaki havada nispeten kararlı olan mineral asitlerinde hidrojenin evrimi ile kolayca erir. Metal bir bıçakla kesilecek kadar yumuşaktır ve aşırı ısınma önlenir ise kıvılcım

olmadan işlenebilir. Bu tür ksenotim, monazit ve bastnaesite gibi minarelerde bulunan nadir toprak metalidir.

Çalışmada katkı maddesi olarak analitik saflıkta  $Dy_2O_3$  (%99.99, Alfa Aesar) kullanıldı.  $Dy_2O_3$  bileşiğinin rengi beyaz olup erime sıcaklığı 1500-1600°C arası ve yoğunluğu 12.11 g/ml'dir.

### 3.1.3. Tungsten Oksit

Tungsten diğer adıyla Wolfram'ın sembolü W ve atomik numarası 74'dür. Periyodik çizelgede 6d'de yer alır ve standart durumu 298 K'de katıdır. Erime noktası 3695 K (3422 °C), katının yoğunluğu 19250 kg m<sup>-3</sup> ve kaynama noktası 5828 K (5555 °C)'dir. Elektron konumu [Xe].4f<sup>14</sup>.5d<sup>4</sup>.6s<sup>2</sup>'dir. Saf tungsten çelik- gri renge sahiptir. Tungsten en yüksek erime noktası ile tüm metallerin en düşük buhar basıncına sahiptir ve 1650 °C üzeri sıcaklıklara kadar yüksek gerilme mukavemetine sahiptir.

Çalışmada ikinci katkı maddesi olarak analitik saflıkta  $WO_3$  (%99.99, Alfa Aesar) kullanıldı.  $WO_3$  bileşiğinin rengi lacivert olup erime sıcaklığı 2340 °C ve yoğunluğu 7,81 g/ml'dir.

## 3.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN HAZIRLANMASI

$(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$  üçlü bileşiği sisteminde oluşabilecek fazları sentezlemek için farklı oranlarda saf  $Bi_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$  ve  $WO_3$  bileşiklerini içeren on dört adet toz katı karışım hazırlandı. Bu karışım için mol kesri (x,y);  $0.05 \leq x \leq 0.13$  ve  $0.04 \leq y \leq 0.05$  aralığında olacak şekilde başlangıç maddelerinden (%99.99 saflıkta  $Bi_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$  ve  $WO_3$ ) hassas terazide tartıldıktan sonra agat havanda homojenlikleri sağlanıncaya kadar öğütme işlemi yapılarak toz karışımlar hazırlandı. Hassas terazi olarak Precisa marka XB 220A model dijital terazi kullanıldı. %1-20 mol  $Dy_2O_3$ ,  $WO_3$  içeren  $Bi_2O_3$  katı toz karışımları, her numune ayrı olmak üzere seramik krozelere konuldu (Şekil 3.3).

Toz veya diğer maddelerin numune içerisinde girmesini önlemek için seramik krozelere daha önceden nitrik asitle temizlenerek, 100 °C'de üç saat bekletilip kurutuldu. Seramik krozelere konulan katı karışım ısı işlem için 800 °C'de 24 saat



boyunca bekletilerek katı hal reaksiyonu gerçekleştirildi. Bütün numuneler ısıl işlem öncesinde ve sonrasında hassas terazi ile tartılarak kütlelerindeki değişim kontrol edildi. Isıl işlemde sonra numuneler tekrar agat havanda homojen bir karışım oluşuncaya kadar öğütüldükten sonra XRD ve SEM ölçümleri alındı.



Şekil 3.3. Hassas terazi, agat havan ve seramik krozelere görünümü



Şekil 3.4. Isıl işlemde önce krozelere konulan numuneler

Çizelge 3.1. Her bir yüzdelik katı karışım için  $Bi_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$  ve  $WO_3$  miktarı

Katkı1 Maddesinin "Ma"		$Dy_2O_3 M_A = 372.998 \text{ g/mol}$				
Katkı2 Maddesinin "Ma"		$WO_3 M_A = 231.838 \text{ g/mol}$				
Temel Maddenin "Ma"		$Bi_2O_3 M_A = 465.960 \text{ g/mol}$				
Toplam Karışım Kütleli						5 g
$Dy_2O_3$ (x mol)	$WO_3$ (y mol)	$Bi_2O_3$ (1-x-y mol)	$Dy_2O_3$ Miktarı (g)	$WO_3$ Miktarı (g)	$Bi_2O_3$ Miktarı (g)	Toplam Katkı (x+y mol)
0.05	0.04	0.91	0.2063	0.1026	4.6911	0.09
0.05	0.06	0.89	0.2085	0.1555	4.6360	0.11
0.05	0.08	0.87	0.2107	0.2095	4.5798	0.13
0.05	0.05	0.90	0.2074	0.1289	4.6637	0.10
0.07	0.05	0.88	0.2916	0.1294	4.5790	0.12
0.08	0.05	0.87	0.3339	0.1297	4.5364	0.13
0.10	0.05	0.85	0.4191	0.1303	4.4506	0.15
0.15	0.05	0.80	0.6353	0.1316	4.2330	0.20
0.20	0.05	0.75	0.8562	0.1330	4.0108	0.25
0.25	0.05	0.70	1.0817	0.1345	3.7838	0.30
0.05	0.10	0.85	0.2129	0.3647	4.5223	0.15
0.05	0.12	0.83	0.2152	0.3211	4.4637	0.17
0.05	0.15	0.80	0.2188	0.4080	4.3732	0.20
0.13	0.05	0.82	0.5483	0.1311	4.3206	0.18

Yukardaki çizelgede her üçlü bileşiği hazırlamak için kullanılan  $Bi_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$  ve  $WO_3$  miktarları verilmiştir. 1. numune için %5  $Dy_2O_3$  ve %4  $WO_3$  katkılanmış  $Bi_2O_3$  bileşiği kullanılmış ve WDSB1 olarak adlandırılmıştır. Diğer numunelerde çizelgede belirtilen mol kesirlerine göre  $Bi_2O_3$ 'e katkılanarak  $Bi_2O_3$ -tabanlı bileşikler elde edilmiş ve sırası ile WDS1'den WDSB14'e kadar adlandırılmıştır.

### 3.3. ÖĞÜTME

Belirli oranlarda hazırlanan numuneler homojen karışım elde etmek ve katı hal reaksiyonunda önemli olan toz boyutunu küçültmek amacıyla ısıl işlem öncesinde ve sonrasında agat havanda el ile her numune için 10 dakika yapıldı (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Agat havan

Öğütme sonrasında, agat havanın temizliği çok seyreltik  $HNO_3$  çözeltisi, su ve asetonla ile yapıldı. Her bileşiğin öğütülmesinden sonra bu tekrar edilerek öğütmelerden kaynaklı kirlilik önlenmeye çalışılmıştır.

### 3.4. ISIL İŞLEMLER

Katı hal reaksiyonları Protherm marka Plf 160/9 model kül fırınının da yapıldı. Reaksiyon sırasında bileşiklerle reaksiyona girmeyen ve yüksek sıcaklıklara dayanabilen seramik krozelere kullanıldı.

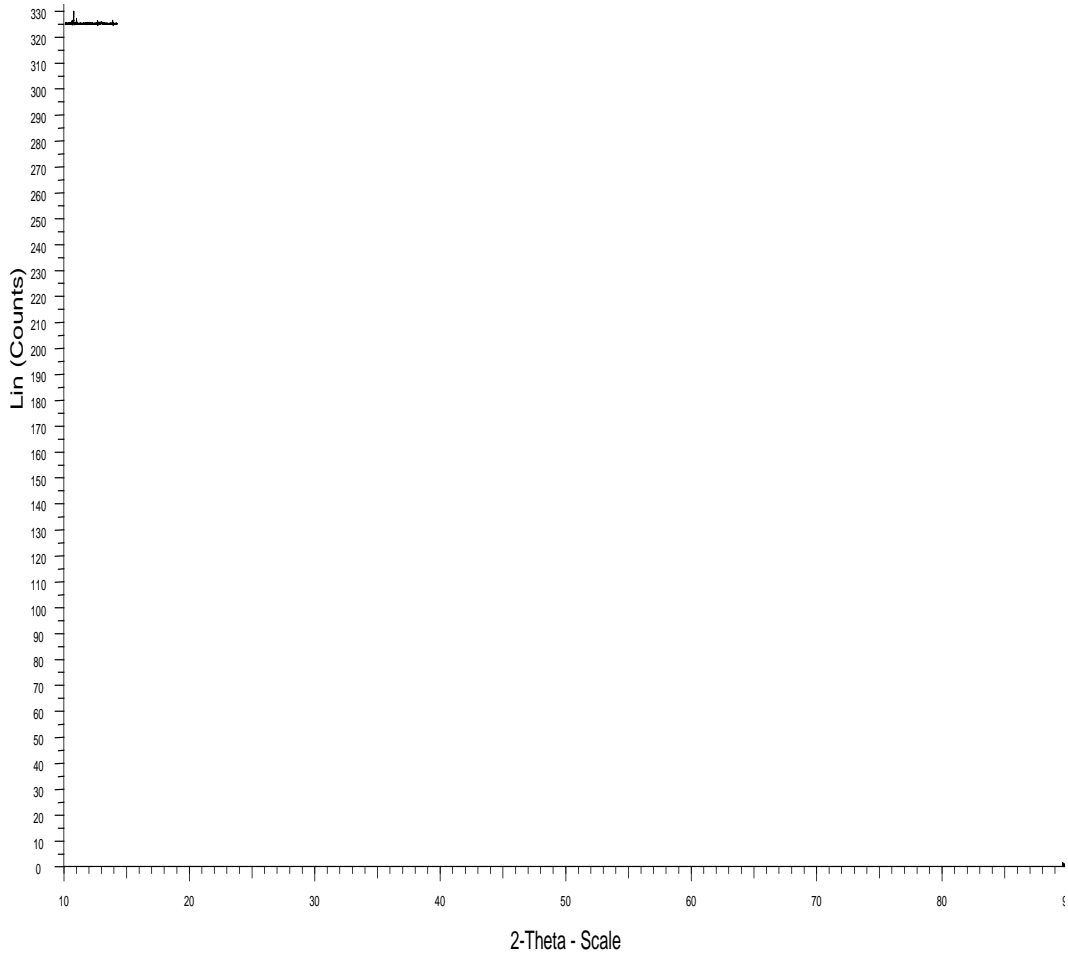
Katı hal tepkimeleri, katı fazlardaki atomik difüzyon hızına bağlı olduğundan reaksiyon hızı, sıcaklık ve fırınlama süresi ile yakından ilgilidir. Bu durumlar göz önüne alınarak her bileşikten toplamda 14 adet hazırlanan numuneler bu seramik krozelere konularak  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat bekletildi. Isıl işlem sonrasında numuneler tekrar agat havanda öğütülerek XRD ve SEM'e gönderilmek üzere cam şişelere konuldu.



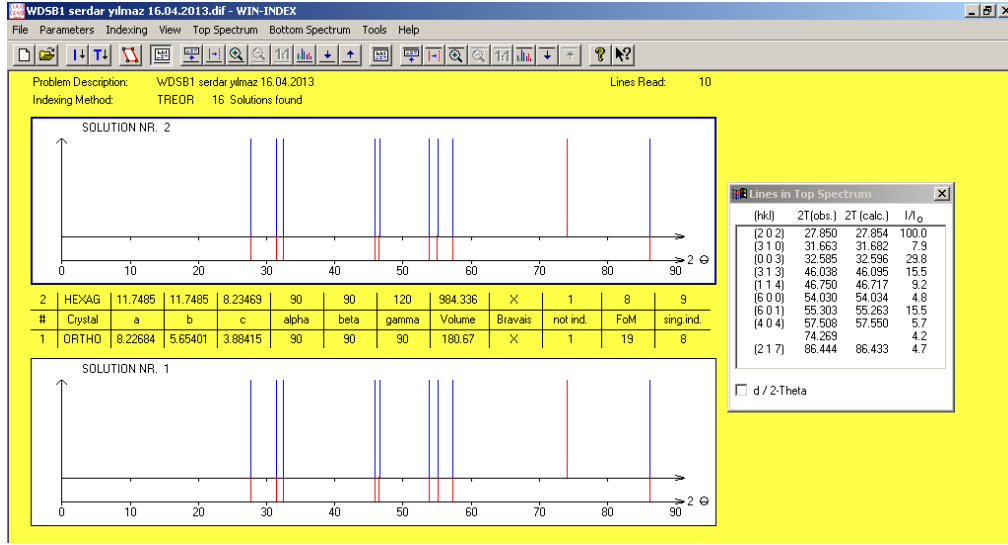
Şekil 3.6. Kül fırını

### 3.5. KRİSTAL YAPI BELİRLEME

Malzemenin kristal yapısı, faz yapısı, örgü parametreleri, safsızlık fazları hakkında x-ışını kırınım desenleri bize bilgi verir.  $\lambda$  dalga boylu ışın ile bir kristalin örgü aralığının incelenmesi yöntemine “kırınım” denir. Bragg kırınım koşulunu sağlayan bir x-ışını demeti, kristal yapısını öğrenmek istediğimiz numune üzerine gönderildiğinde kristal tarafından kırınıma uğrar. Burada Bragg kırınım koşulu  $n\lambda = 2d\sin\theta$  olarak bilinir. Bu şekilde kristalin yapısı hakkında bilgi edinilebilir. Bu amaçla X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri, Erciyes Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezinde bulunan Bruker AXS marka D8 Advance tipi XRD sistemi ile yapıldı. Pik desenlerinin indislemeleri ise Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarında bulunan analiz yazılımı ile tarafımızdan yapıldı. Aşağıda bir numunenin deseni ve indisleme ekranı görülmektedir.



Şekil 3.7. %5 mol  $Dy_2O_3$  katkılanmış  $Bi_2O_3$  WDSB1'e ait XRD deseni



Şekil 3.8. %5 mol  $Dy_2O_3$  katkılanmış  $Bi_2O_3$  WDSB1'e ait indisleme ekranı



Şekil 3.9. X-Ray difraktometre

Değişik oranlarda  $Dy_2O_3$  ve  $WO_3$  katkılanmış  $Bi_2O_3$ 'in kristal yapısında ve kafes parametrelerinde oluşacak değişiklikleri ölçmek için  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  açı aralığında ve 0.002'lık açı taraması XRD ölçümleri yapıldı. Kırınım açıları bulundu ve bulunan kırınım açıları kullanılarak her yapı için kafes parametresi değerleri belirlendi. XRD ölçümlerinden elde edilen toz desen verileri, paket programlar yardımıyla değerlendirildi.

### 3.6. DÖNEREK KAPLAMA (SPIN COATING)

Katı oksit yakıt hücrelerini ince film halinde üretmek amacıyla, Erciyes Üniversitesinde bulunan SCS Cookson marka G3-P8 Spin Coat Multi Dispense model dönerek kaplama sistemi kullanıldı. Kullanılan cihaz Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Dönerek kaplama sistemi

Tez çalışmasında,  $(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$  üçlü bileşik sisteminde üretilen katı elektrolit örneklerin ince tabaka olarak üretilmesi planlandı. Bunun için kaplama çamurunu (karışımını) hazırlamak amacı ile uygun organik bağlayıcı sistemi belirlendi. Kaplama çamurunun hazırlanmasında, organik bağlayıcı, dağıtıcı, plastikleştirici, çözücü, toz örnek (katı elektrolit) malzemelerinin karıştırılma oranları için hacim/kütle taramaları gerçekleştirildi. Hazırlanan kaplama karışımlarının dönerek kaplama sisteminde kaplama işlemleri gerçekleştirildi. Kaplama sonrasında alt-taş yüzeyinden ayrılan tabakaların sinterlenmesi ve organik bağlayıcının uçurulması amacıyla kül fırınında ısıl işlemleri yapıldı.

### 3.7. YÜZEY YAPI ANALİZİ (SEM)

Tane yapısı ve büyümesini belirlemek için mikro yapı incelemeleri yapıldı. Mikro yapı incelemeleri Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji ve Araştırma Merkezinde bulunan Zeiss Supra 55 marka alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı. Elektron mikroskoplarında iletken malzemelerin görüntüsü alınabildiğinden ve malzememiz seramik yani yalıtkan olduğundan yüzeyi platin ile kaplanarak SEM görüntüsü alındı (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Taramalı elektron mikroskobu [ 37]

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. XRD ÖLÇÜM SONUÇLARI

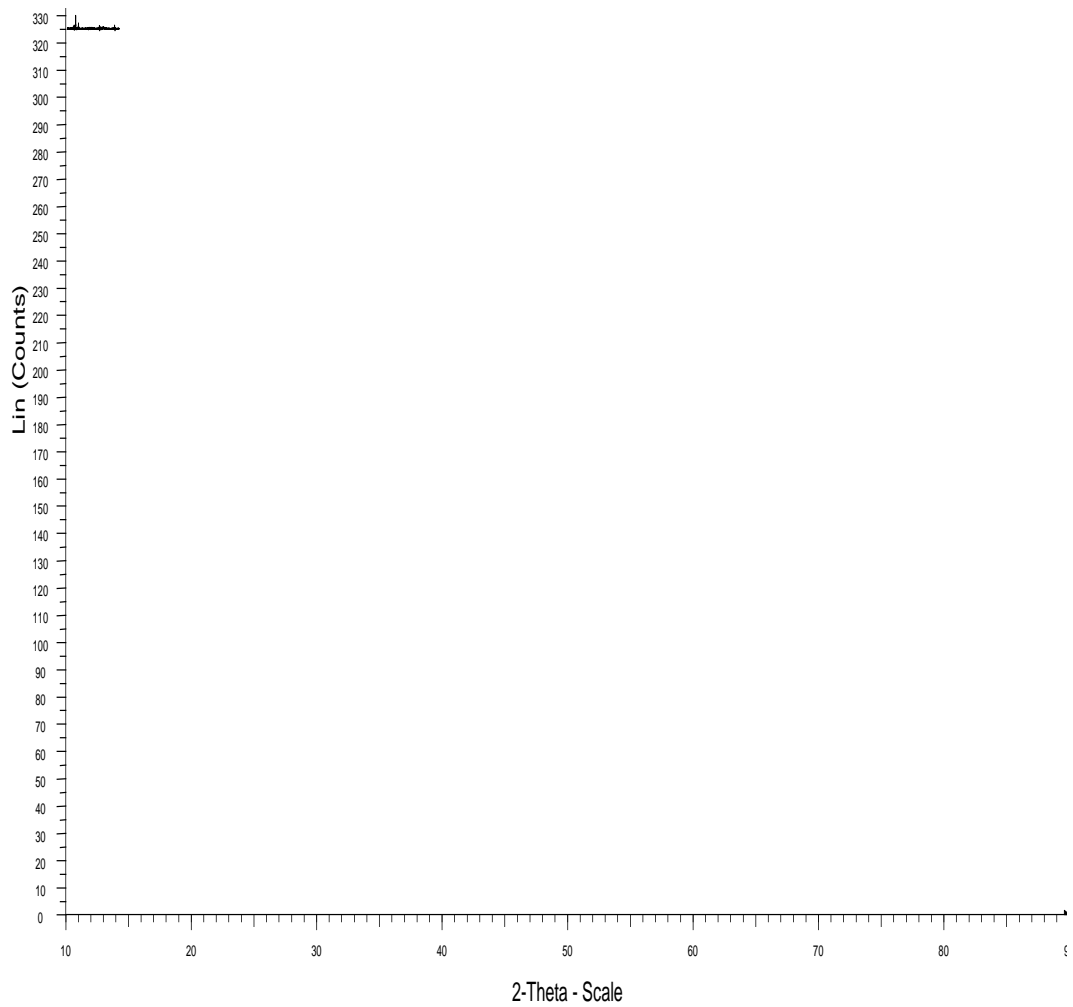
XRD deseninde genelde ilk pikin şiddeti diğerlerine oranla en büyüktür, ancak her zamanda büyük olmayabilir. Yansıma (difraksiyon) piklerinin şiddetleri birbirinden farklıdır. Her bir pik farklı bir düzlem grubuna aittir. Şiddeti en büyük olan piki veren düzlem grubunda, birbirine paralel düzlem sayısı da en fazla demektir. Yani pik şiddetleri ile paralel düzlemlerin sayıları arasında bir ilişki vardır. En az pik sayısı kübik sistemde görülür. Bunun nedeni ise sistem simetrisinin yüksek olmasıdır.

Aşağıda %5 mol  $Dy_2O_3$  ve %4 mol  $WO_3$  katkılanmış  $Bi_2O_3$  bileşiğine (WDSB1 numunesi) ait XRD deseni ve indislemeleri gösterilmiştir. İndislemeler paket program yardımıyla yapılmıştır. Aşağıdaki tabloda  $I/I_0$  oranı (bağıl şiddet;  $I$  mutlak şiddet, count per second, cps) ve  $2\theta$  açıları dedektör tarafından algılanarak tabloya yerleştirilmiştir. Çizelge 4.1'e bakıldığında kübik fazın gözlenmediği anlaşılmaktadır. WDS1 numunesine ait faz Ortorombik-Hekzagonal faz gözlemlenmiştir. Şekil 4.1'e bakıldığında ilk pik (202 piki) olan 27.85 yansıma açısında, yansıma şiddetinin en fazla olduğu gözlenmiştir.

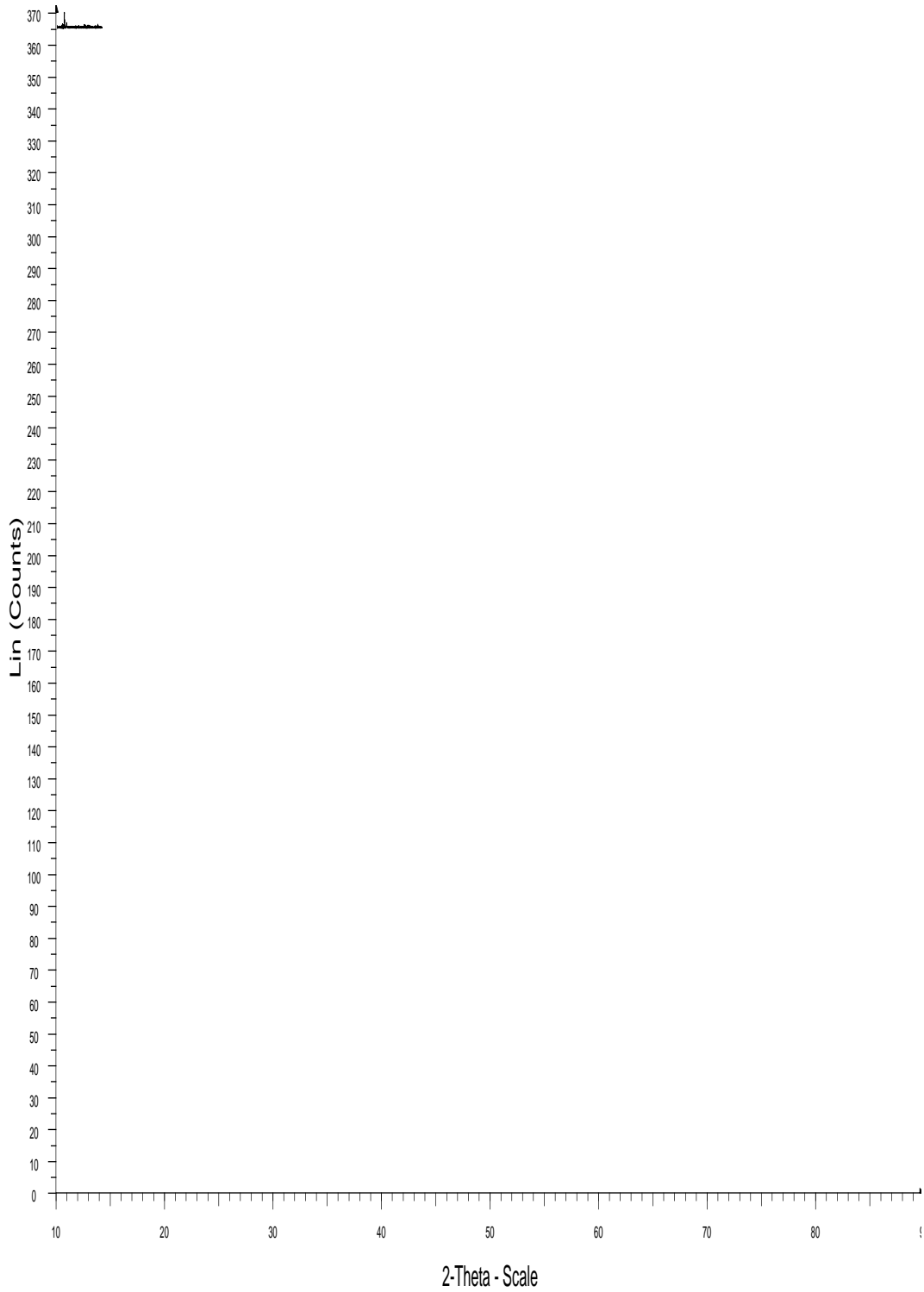


Çizelge 4.1. Ortorombik-Hekzagonal WDSB1'e ait XRD verileri

No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}$	$d_{hes}$	$I/I_0$
1	2	0	2	27.850	27.854	3.199	3.199	100.0
2	3	1	0	31.663	31.682	2.822	2.820	7.9
3	0	0	3	32.585	32.596	2.744	2.743	29.8
4	3	1	3	46.038	46.095	1.969	1.966	15.5
5	1	1	4	46.750	46.717	1.940	1.942	9.2
6	6	0	0	54.030	54.034	1.695	1.695	4.8
7	6	0	1	55.303	55.263	1.659	1.660	15.5
8	4	0	4	57.508	57.550	1.600	1.599	5.7
9	2	1	7	86.444	86.433	1.124	1.124	4.7



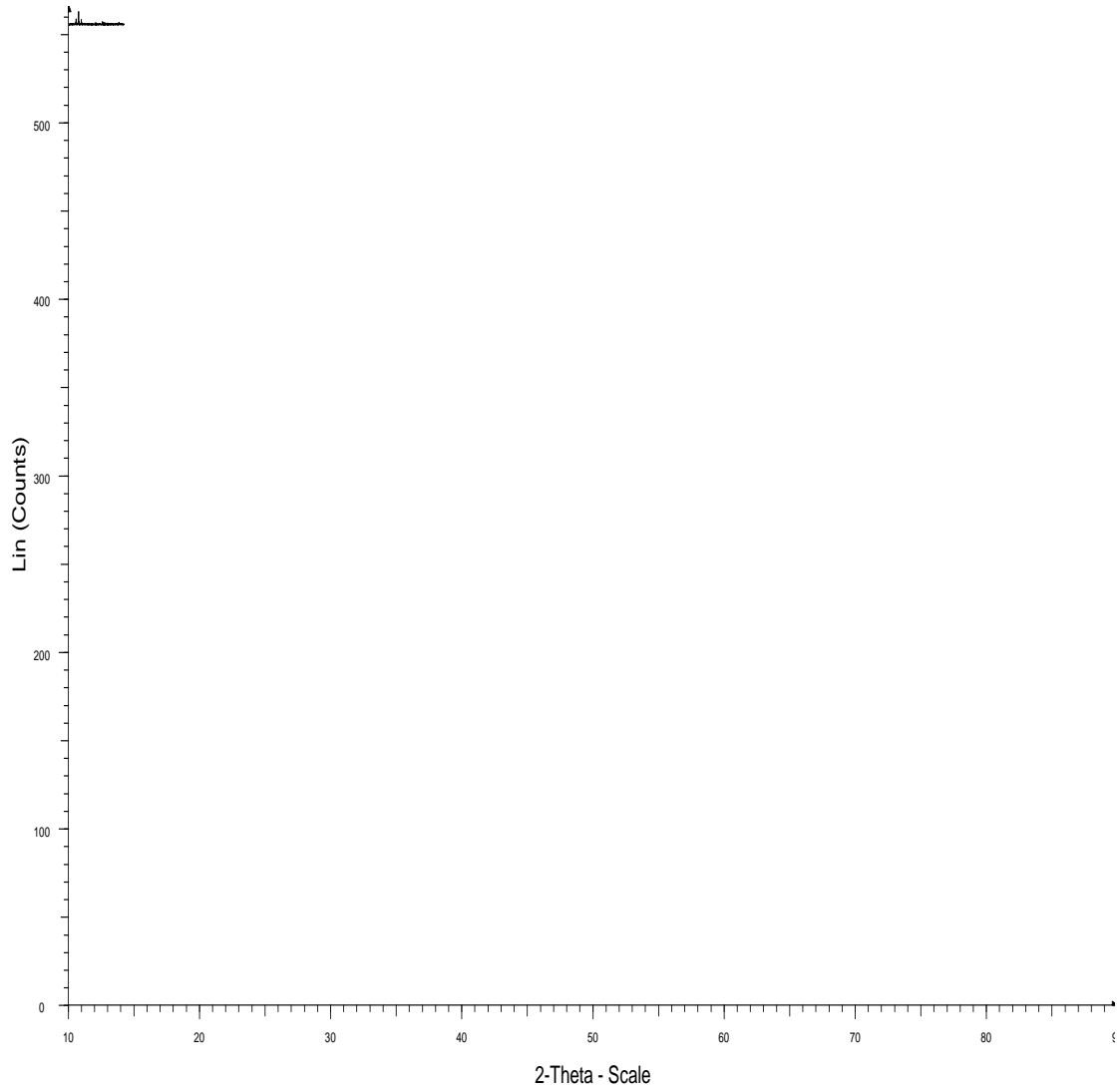
Şekil 4.1. Ortorombik-Hekzagonal WDSB1'e ait XRD deseni



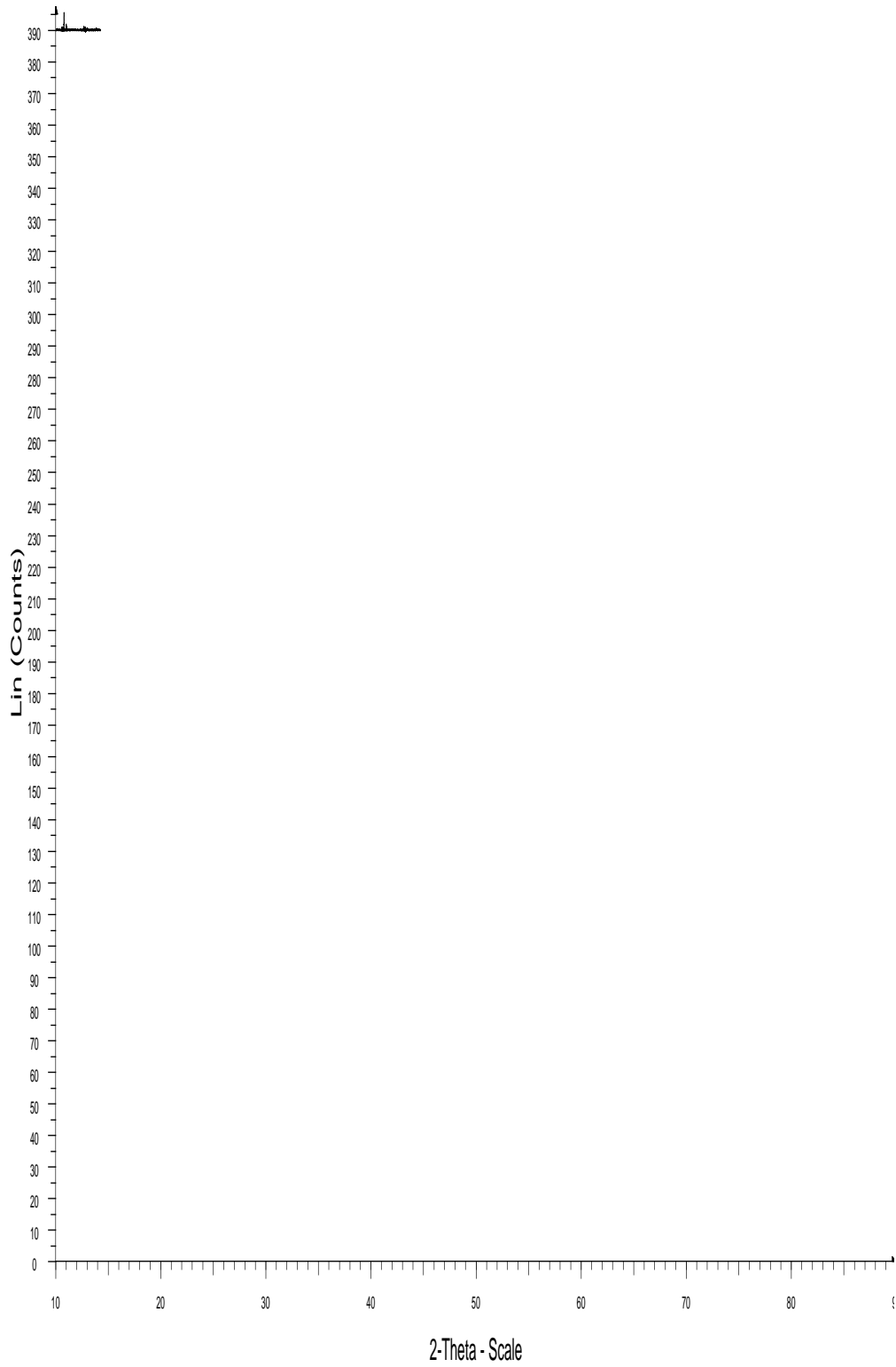
Şekil 4.2. WDSB2'ye ait XRD deseni.

Çizelge 4.2. Tetragonal WDSB3'e ait XRD verileri

No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$I/I_0$
1	1	0	1	27.771	27.714	100.0
2	0	0	2	31.125	31.093	8.5
3	1	1	0	32.650	32.606	23.3
4	1	1	2	45.711	45.675	17.2
5	2	0	0	46.806	46.780	10.2
6	1	0	3	53.294	53.277	7.4
7	2	1	1	55.272	55.244	17.0
8	2	0	2	57.240	57.239	6.4
9	2	2	0	68.317	68.309	2.8
10	2	1	3	73.548	73.576	3.9
11	3	0	1	75.237	75.234	2.7



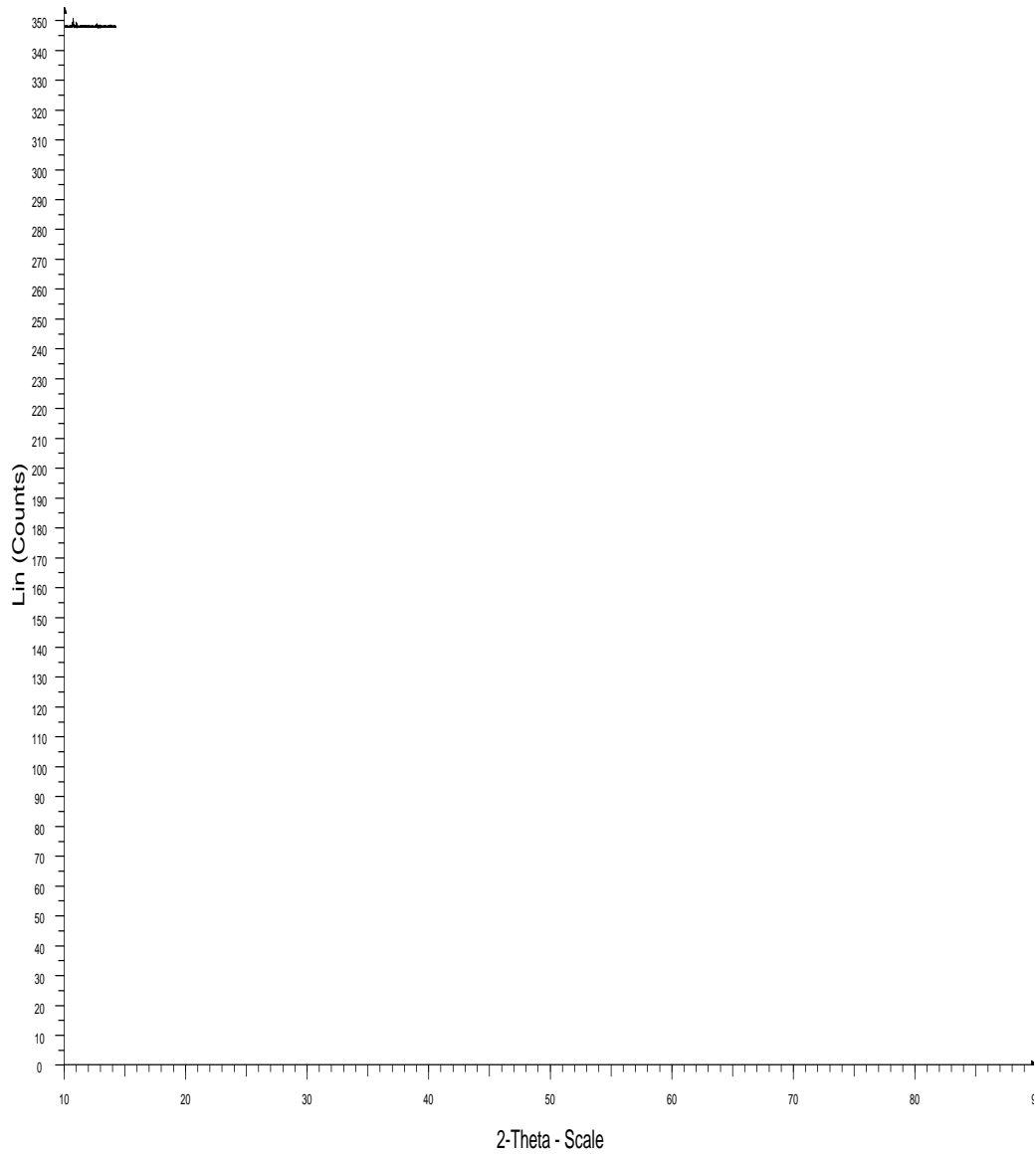
Şekil 4.3. Tetragonal WDSB3'e ait XRD deseni



Şekil 4.4. WDSB4'e ait XRD deseni (Faz Yok)

Çizelge 4.3. Tetragonal WDSB5'e ait XRD verileri

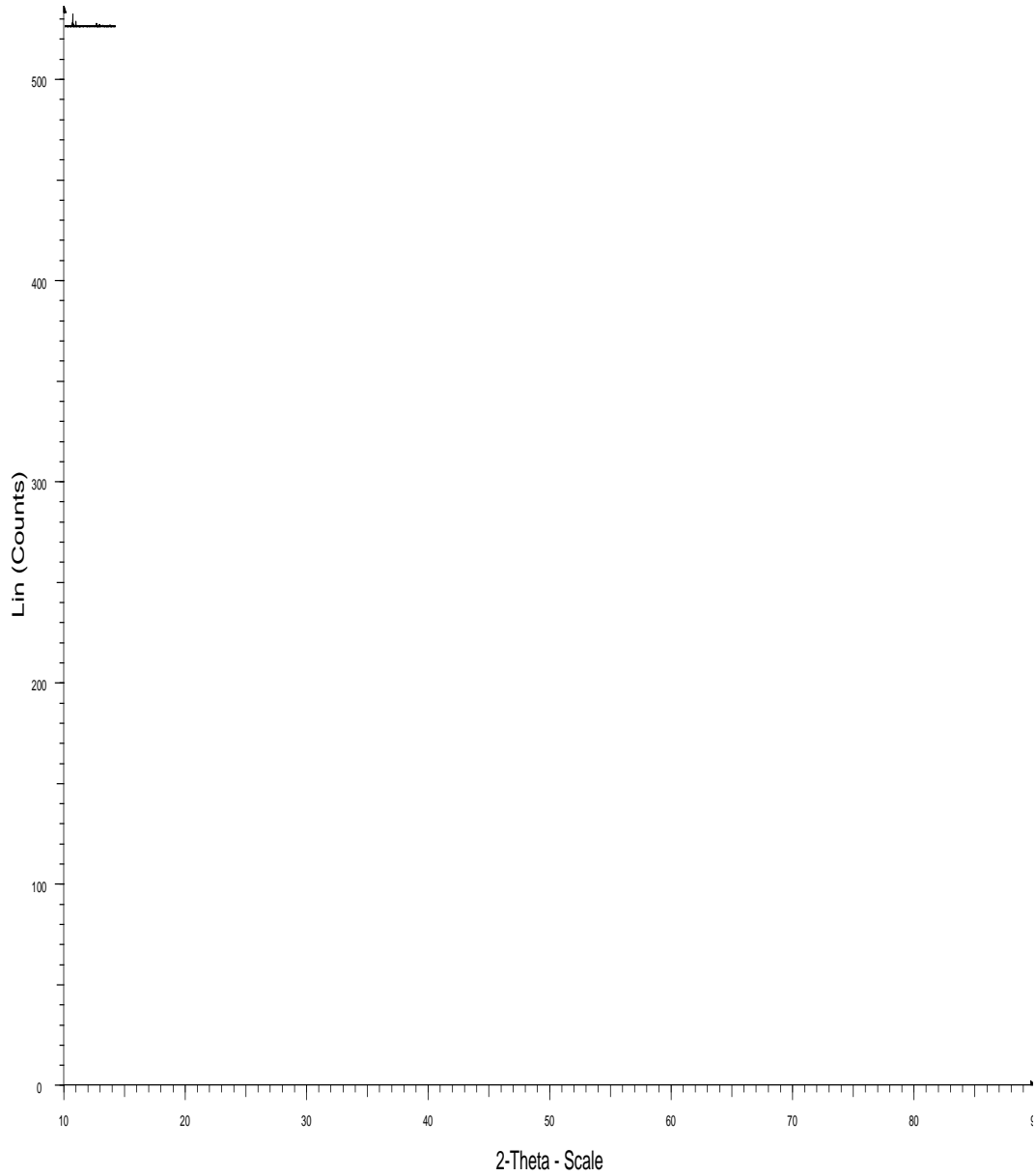
No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}$	$d_{hes}$	$I/I_0$
1	1	1	0	27.804	27.795	3.204	3.205	100.0
2	2	0	0	32.191	32.216	2.777	2.775	16.1
3	0	2	0	46.158	46.176	1.964	1.963	22.4
4	0	0	1	55.000	55.000	1.667	1.667	9.1
5	2	2	0	57.433	57.419	1.602	1.602	6.4



Şekil 4.5. Tetragonal WDSB5'e ait XRD deseni

Çizelge 4.4. Kübik WDSB6'ya ait XRD verileri

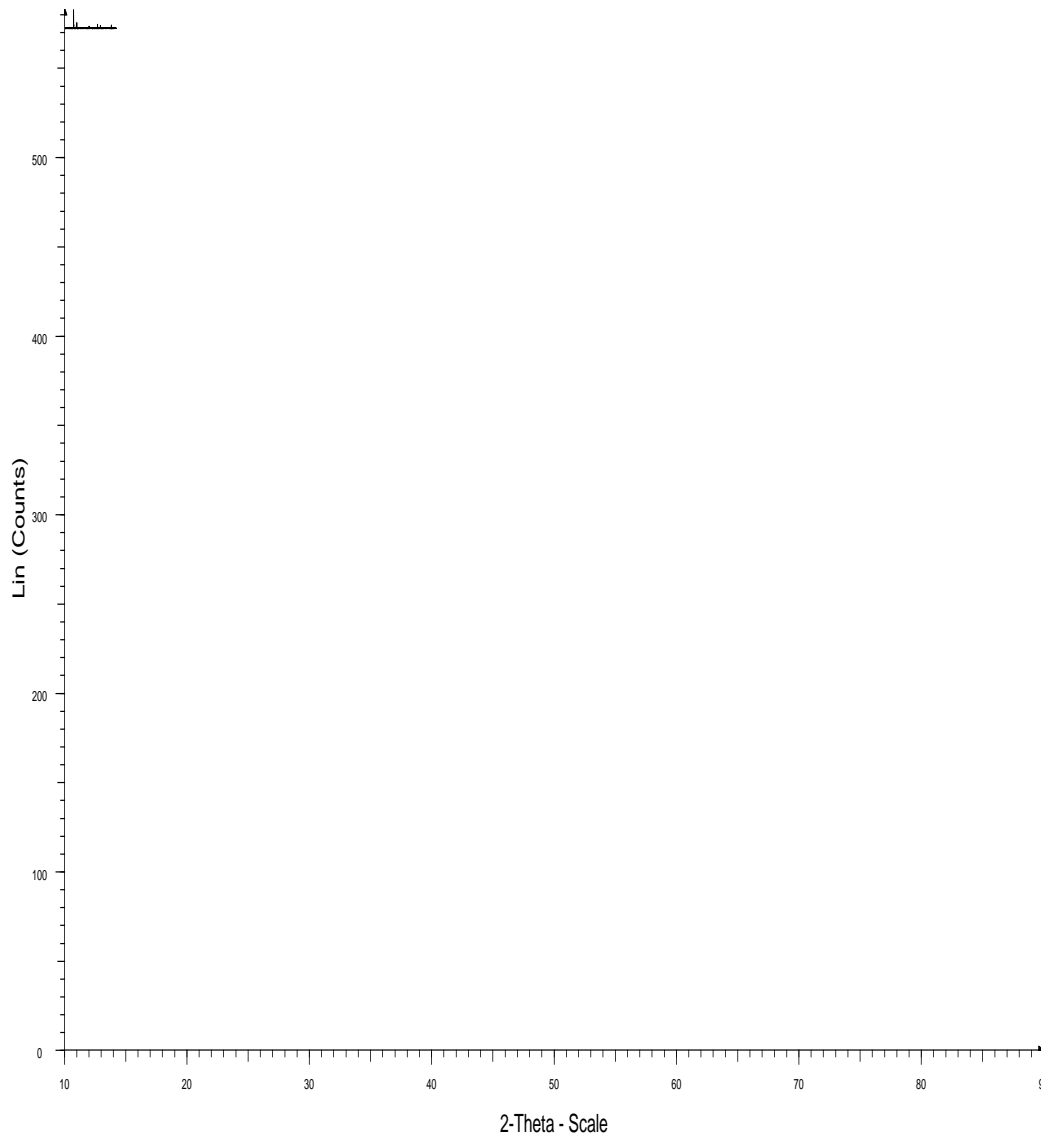
No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}$	$d_{hes}$	$I/I_0$
1	1	1	1	27.838	27.837	3.200	3.201	100.0
2	2	0	0	32.260	32.252	2.771	2.772	25.5
3	2	2	0	46.236	46.257	1.961	1.960	24.2
4	3	1	1	54.851	54.851	1.671	1.671	14.2
5	2	2	2	57.523	57.512	1.600	1.600	6.2



Şekil 4.6. Kübik WDSB6'ya ait XRD deseni

Çizelge 4.5. Kübik WDSB7'ye ait XRD verileri

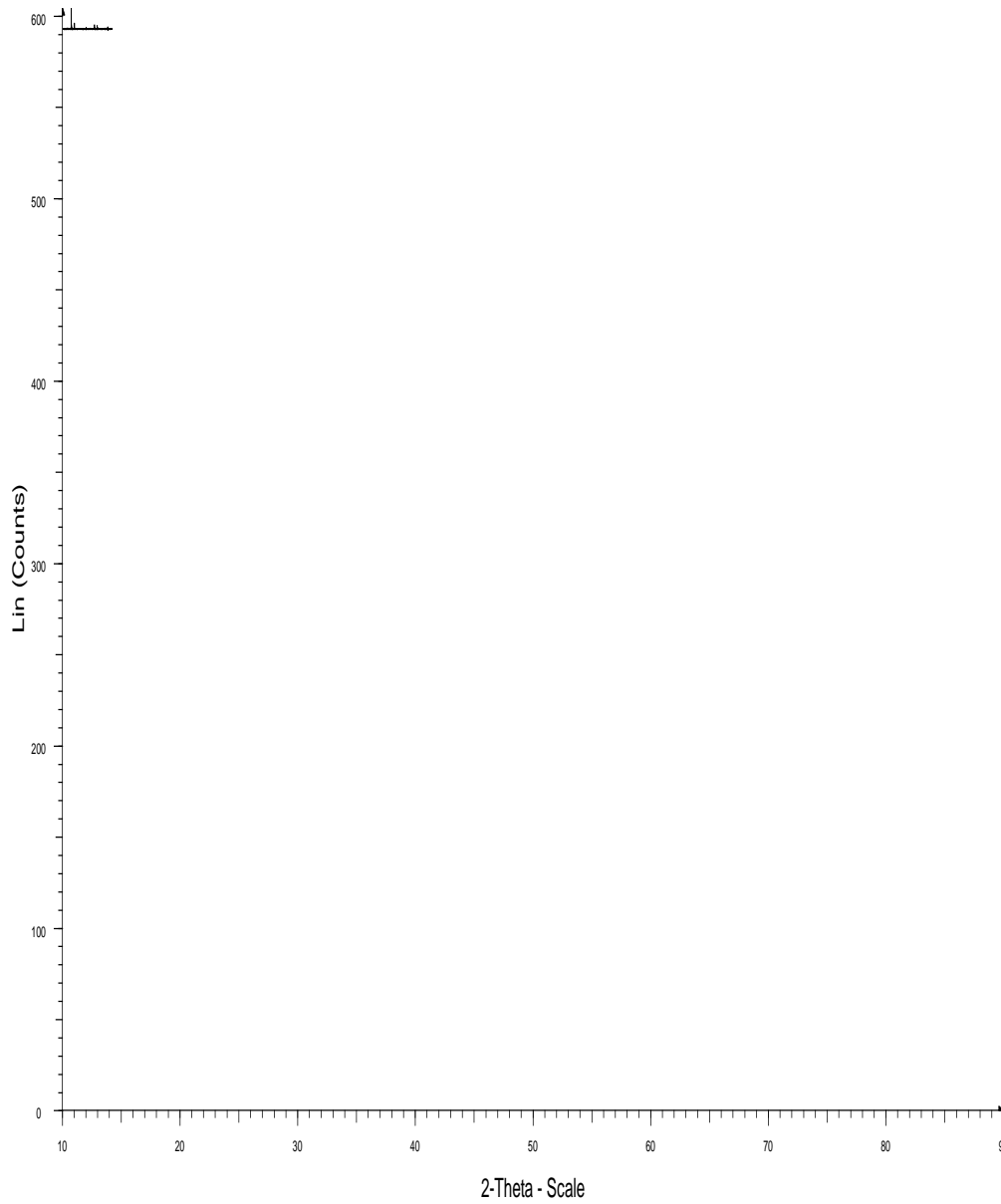
No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}$	$d_{hes}$	$I/I_0$
1	1	1	1	27.833	27.835	3.201	3.201	100.0
2	2	0	0	32.256	32.249	2.771	2.772	39.6
3	2	2	0	46.245	46.254	1.960	1.960	26.1
4	3	1	1	54.850	54.847	1.671	1.671	21.7
5	2	2	2	57.508	57.507	1.600	1.600	6.8
6	4	0	0	67.482	67.485	1.386	1.386	2.5
7	3	3	1	74.488	74.500	1.272	1.272	4.6
8	4	2	0	76.788	76.782	1.239	1.239	3.3
9	4	2	2	85.739	85.733	1.131	1.131	4.0



Şekil 4.7. Kübik WDSB7'ye ait XRD deseni

Çizelge 4.6. Kübik WDSB8'e ait XRD verileri

No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}$	$d_{hes}$	$I/I_0$
1	1	1	1	27.941	27.931	3.189	3.190	100.0
2	2	0	0	32.385	32.362	2.761	2.763	37.5
3	2	2	0	46.427	46.420	1.953	1.953	29.3
4	3	1	1	55.046	55.048	1.666	1.666	24.3
5	2	2	2	57.738	57.720	1.594	1.595	6.7
6	3	3	1	74.788	74.796	1.267	1.267	4.9
7	4	2	0	77.078	77.090	1.235	1.235	3.5
8	4	2	2	86.099	86.094	1.127	1.128	2.6

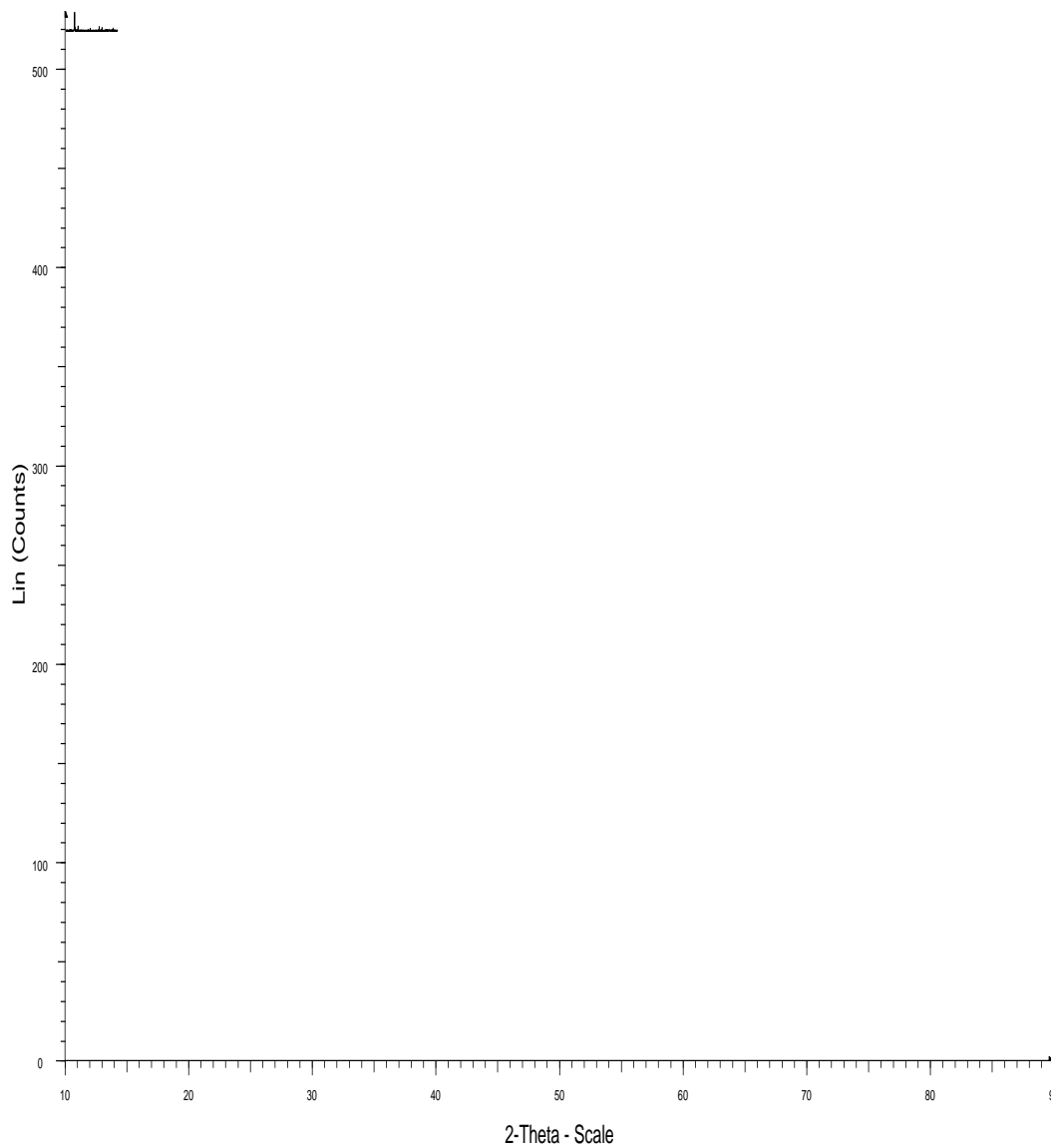


Şekil 4.8. Kübik WDSB8'e ait XRD deseni



Çizelge 4.7. Kübik WDSB9'a ait XRD verileri

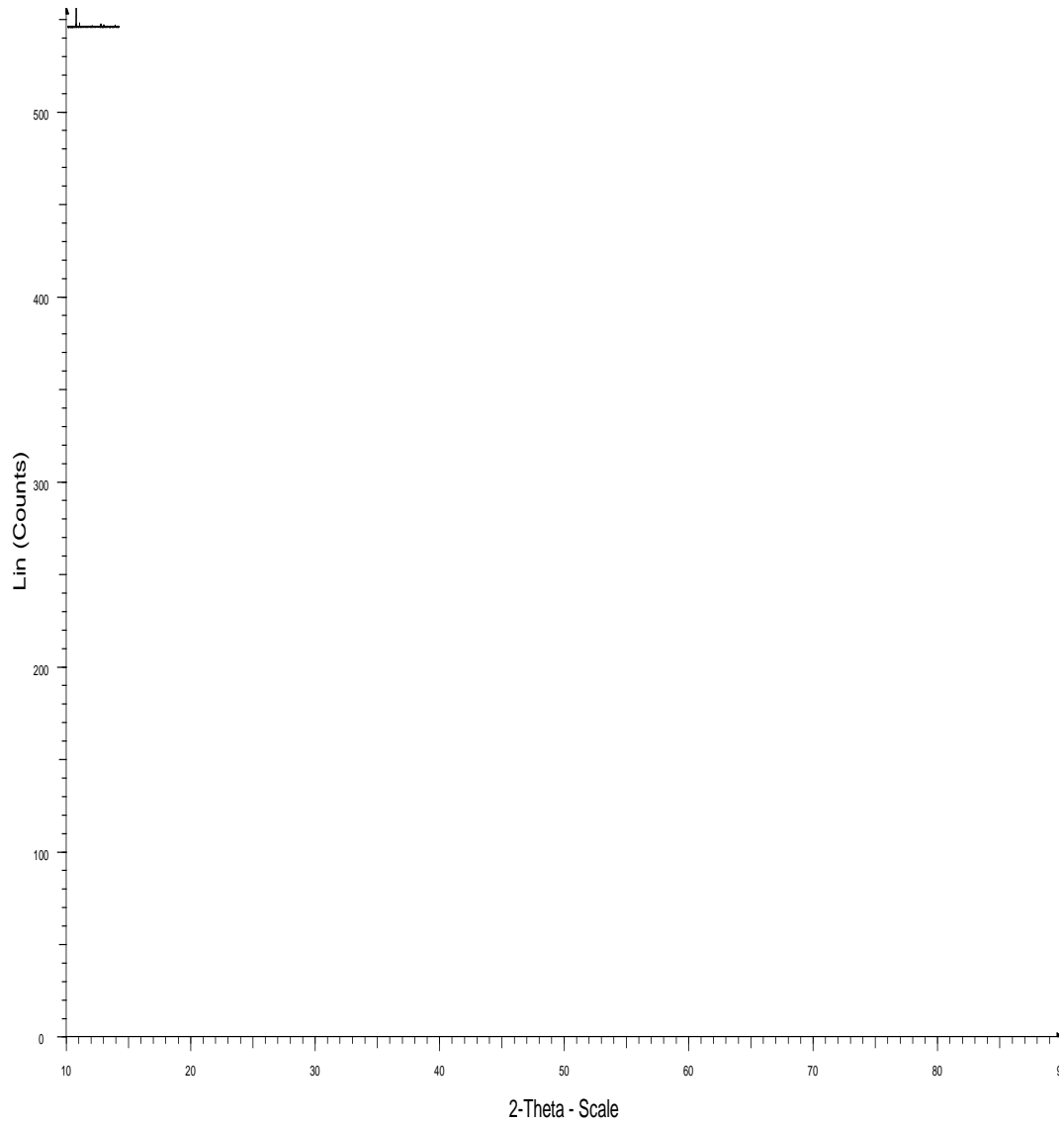
No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}$	$d_{hes}$	$I/I_0$
1	1	1	1	28.015	27.017	3.181	3.296	100.0
2	2	0	0	32.446	32.462	2.756	2.754	41.7
3	2	2	0	46.539	46.568	1.949	1.947	30.8
4	3	1	1	55.216	55.228	1.661	1.661	21.7
5	2	2	2	57.921	57.910	1.590	1.590	5.9
6	4	0	0	68.003	67.976	1.376	1.377	3.1
7	3	3	1	75.039	75.060	1.264	1.264	5.0
8	4	2	0	77.356	77.365	1.232	1.231	4.1
9	4	2	2	86.432	86.417	1.124	1.124	3.3



Şekil 4.9. Kübik WDSB9'a ait XRD deseni

Çizelge 4.8. Kübik WDSB10'a ait XRD verileri

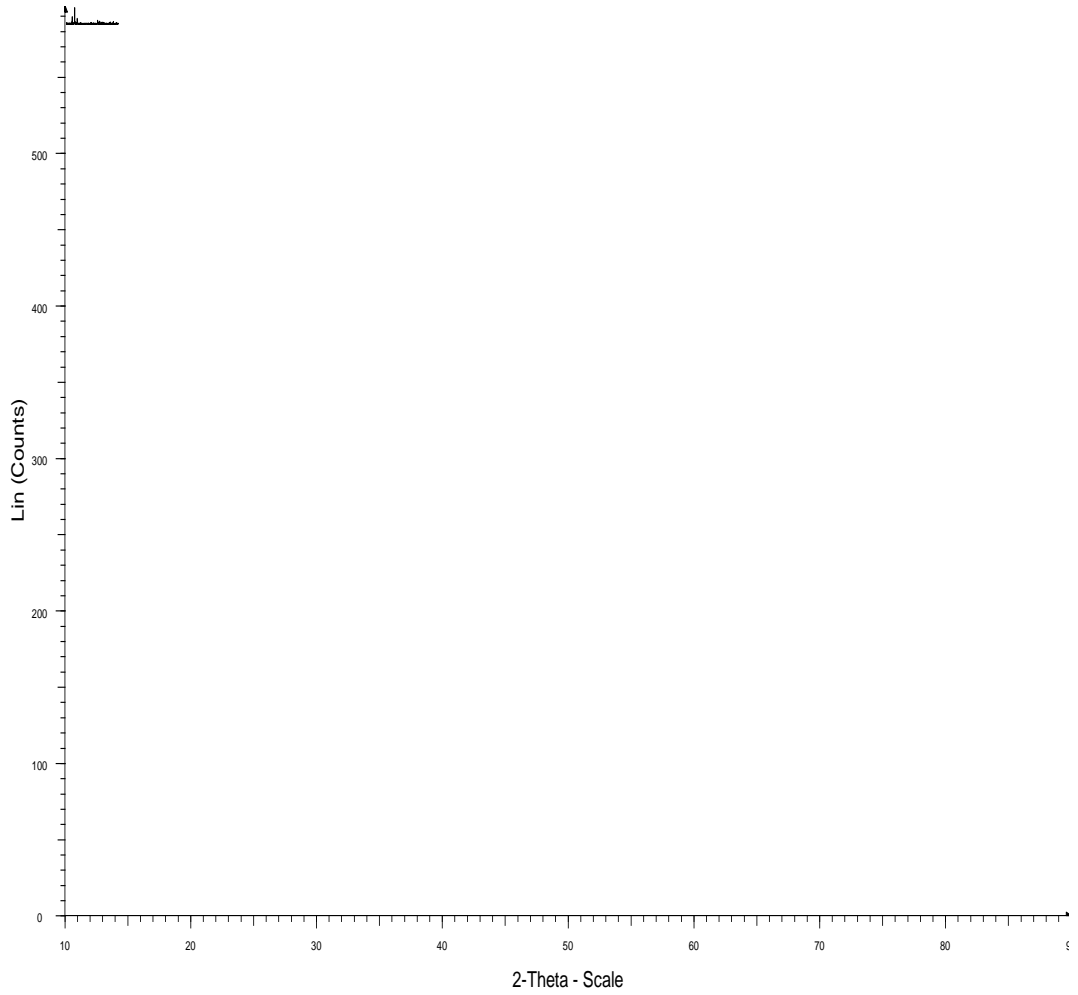
No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}$	$d_{hes}$	$I/I_0$
1	1	1	1	28.100	28.099	3.171	3.171	100.0
2	2	0	0	32.555	32.558	2.747	2.746	36.9
3	2	2	0	46.718	46.710	1.942	1.942	24.3
4	3	1	1	55.388	55.401	1.656	1.656	23.1
5	2	2	2	58.085	58.093	1.586	1.585	4.9
6	3	3	1	75.314	75.314	1.260	1.260	3.7
7	4	2	0	77.629	77.630	1.228	1.228	2.7
8	4	2	2	86.734	86.728	1.121	1.121	2.4



Şekil 4.10. Kübik WDSB10'a ait XRD deseni

Çizelge 4.9. Tetragonal WDSB11'e ait XRD verileri

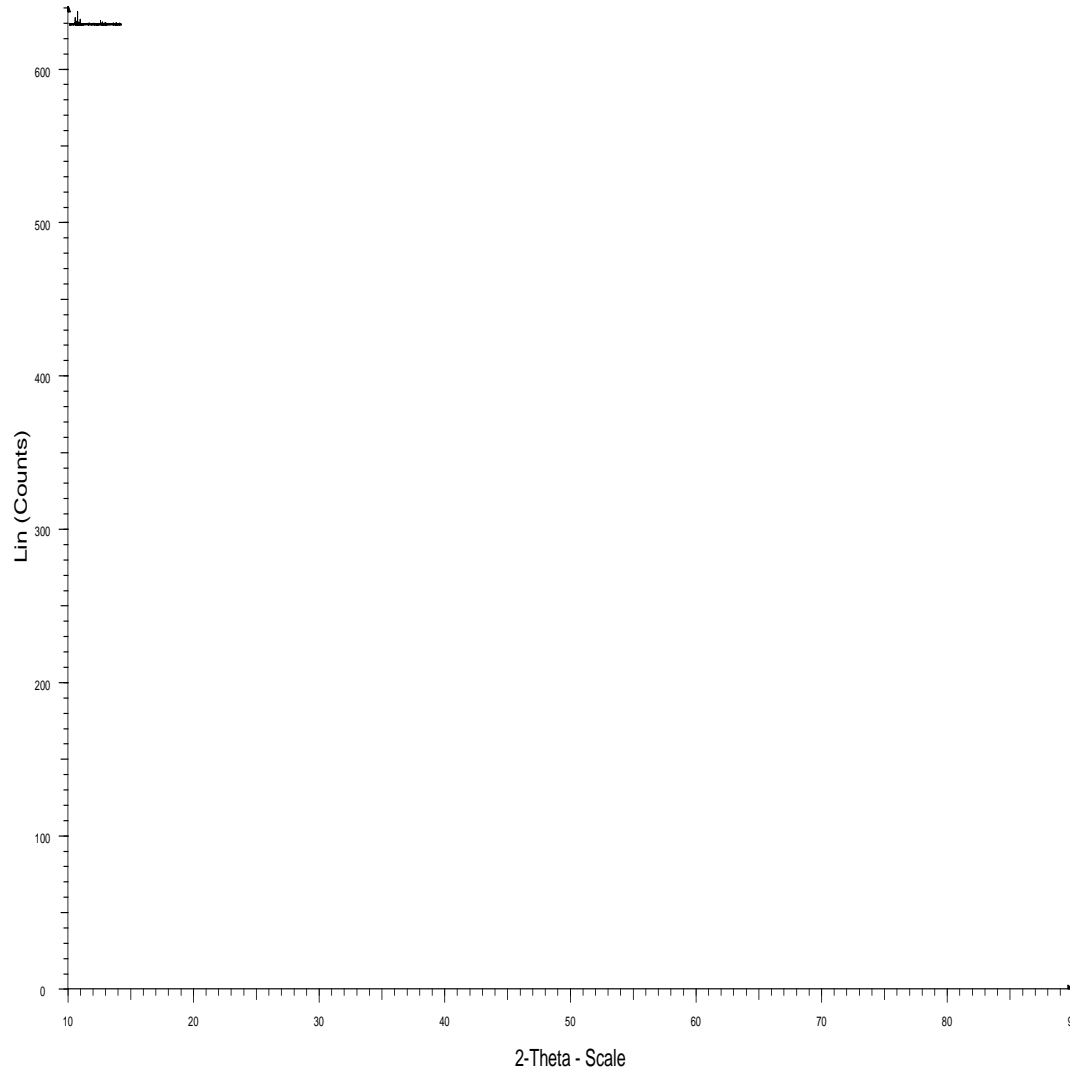
No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}$	$d_{hes}$	$I/I_0$
1	1	1	1	27.680	27.677	3.218	3.219	100.0
2	0	0	2	31.019	31.032	2.879	2.878	10.7
3	2	0	0	32.578	32.571	2.745	2.745	21.2
4	2	0	2	45.598	45.605	1.987	1.986	20.9
5	2	2	0	46.728	46.729	1.941	1.941	9.2
6	1	1	3	53.162	53.177	1.720	1.720	9.1
7	3	1	1	55.183	55.178	1.662	1.662	20.7
8	2	2	3	57.138	57.158	1.610	1.609	7.0
9	3	1	3	73.451	73.454	1.287	1.287	4.6
10	2	0	4	74.336	74.321	1.274	1.274	2.4



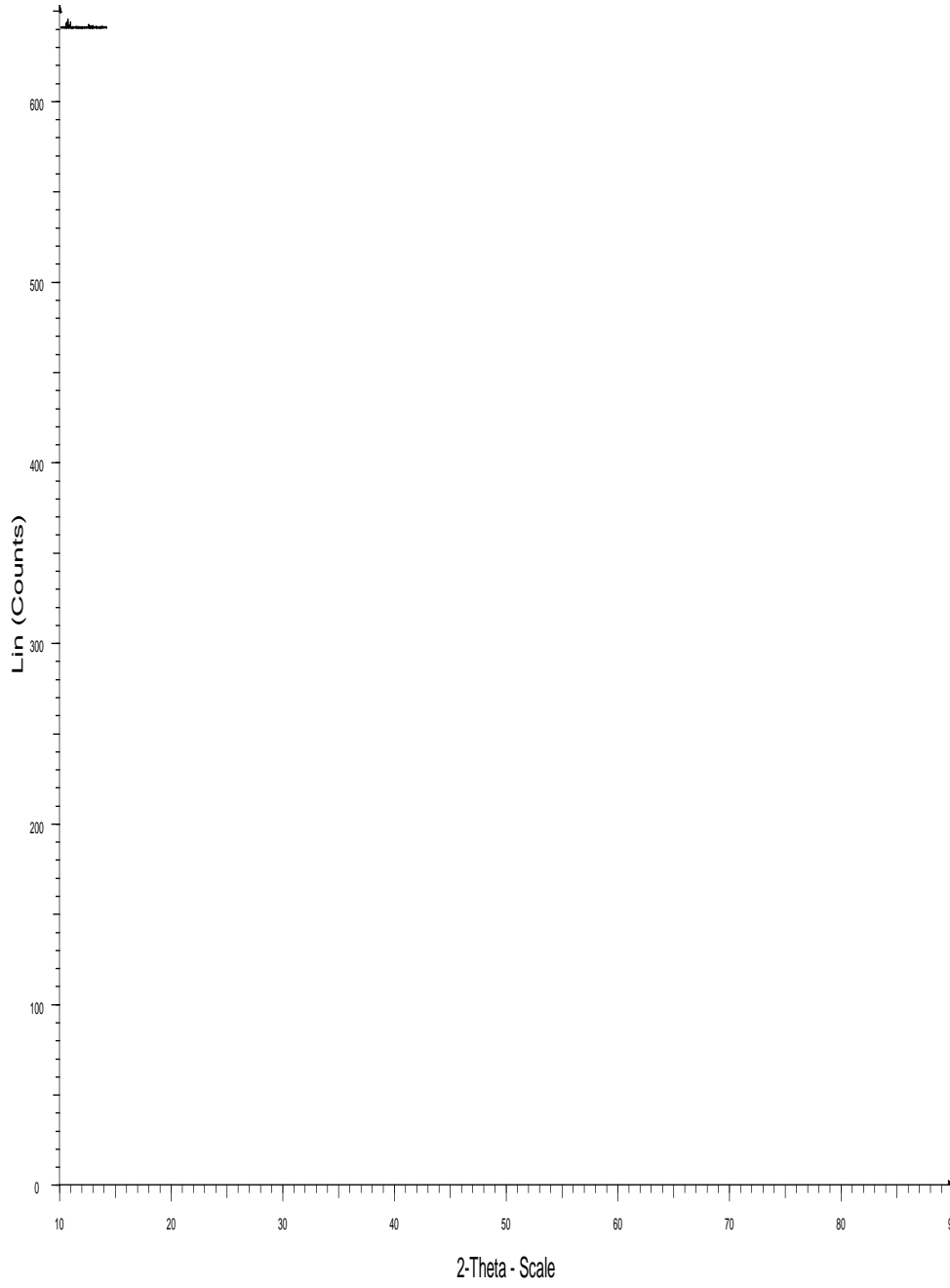
Şekil 4.11. Tetragonal WDSB11'e ait XRD deseni

Çizelge 4.10. Tetragonal WDSB12'ye ait XRD verileri

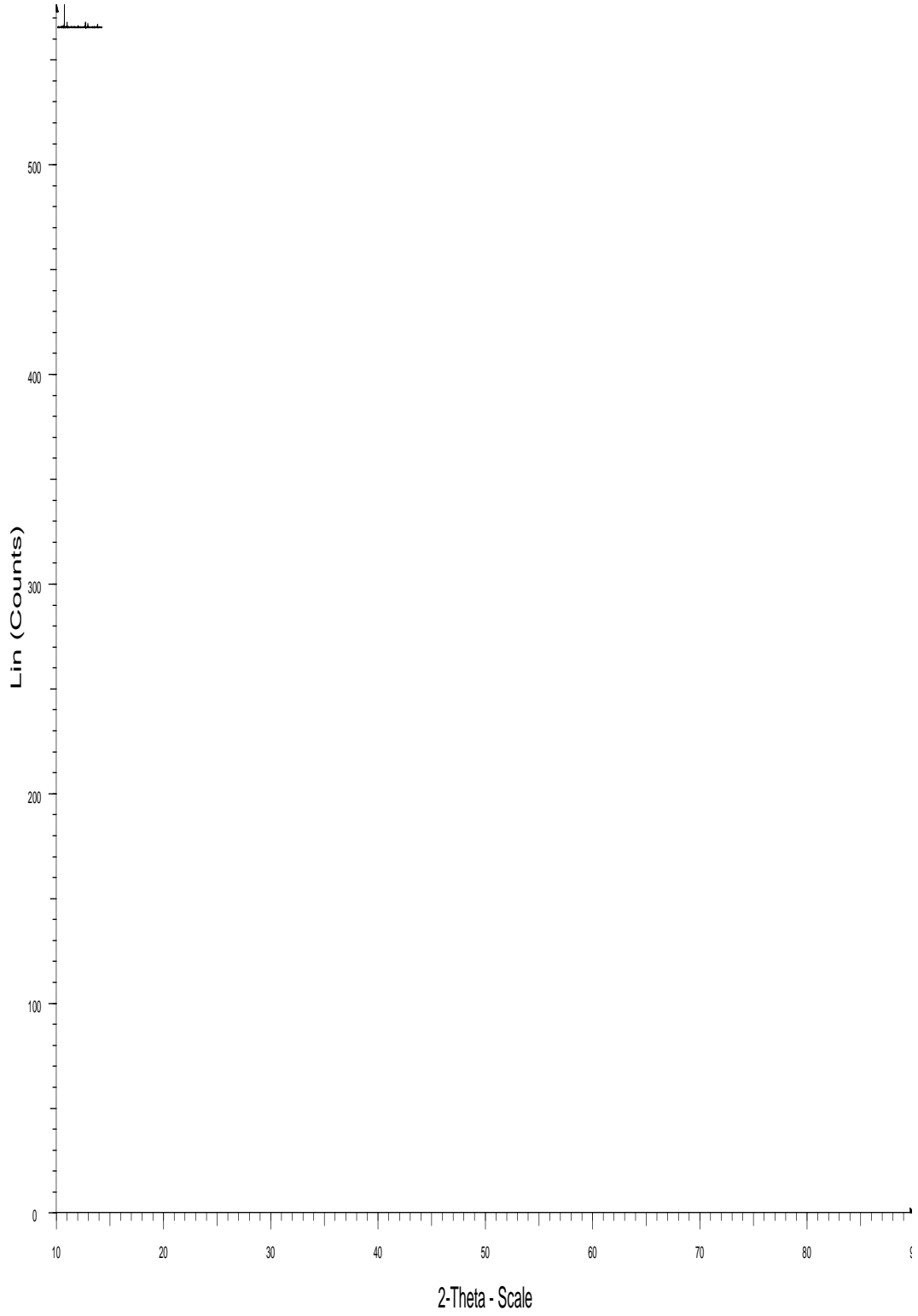
No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}$	$d_{hes}$	$I/I_0$
1	4	0	0	27.672	27.657	Yanlış	1.658	100.0
2	1	0	3	31.042	31.054	1.493	1.492	11.2
3	3	2	2	32.140	32.151	1.447	1.446	4.9
4	4	2	1	32.569	32.643	1.430	1.427	17.5
5	3	3	2	35.839	35.812	1.315	1.315	2.4
6	6	2	1	45.608	45.635	1.077	1.077	19.5
7	5	0	3	46.721	46.741	1.057	1.057	8.4
8	6	1	3	53.164	53.158	0.962	0.962	8.2
9	7	1	2	54.413	54.378	0.946	0.947	3.2



Şekil 4.12. Tetragonal WDSB12'ye ait XRD deseni



Şekil 4.13. WDSB13'e ait XRD deseni (faz yok)



Şekil 4.14. Kübik WDSB14'e ait XRD deseni

Tüm üçlü sistemlere ait numunelerin XRD analizine göre elde edilen fazları Çizelge 4.11 ile verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi  $(Dy_2O_3)_x(WO_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$  üçlü sisteminde, sabit tutulan %5 mol  $WO_3$  katkısına karşılık  $0.08 \leq x \leq 0.25$  stokiyometrik aralığında  $Dy_2O_3$  katkılı numunelerde kübik yapı ( $\delta$ ) başarıyla elde edildi. Buna göre üretilen 14 numunenin 6 tanesinde kübik faz gözlenmiştir. XRD indislemeleri sonucunda hesaplanan birim hücre sabitleri de yine bu çizelgede toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 4.11. Sentezlenen numunelerin katkı oranları (%mol), elde edilen fazlar ve birim hücre sabitleri

Numune Kodu	$Dy_2O_3$ (x mol)	$WO_3$ (y mol)	$Bi_2O_3$ (1-x-y mol)	Kristal Yapı	Birim Hücre Sabiti, a (Å)	Toplam Katkı (x+y mol)
WDSB1	0.05	0.04	0.91	$\alpha+\epsilon$	-	0.09
WDSB2	0.05	0.06	0.89	Faz yok	-	0.11
WDSB3	0.05	0.08	0.87	$\beta$	-	0.13
WDSB4	0.05	<b>0.05</b>	0.90	Faz yok	-	0.10
WDSB5	0.07	<b>0.05</b>	0.88	$\beta$	-	0.12
WDSB6	<b>0.08</b>	<b>0.05</b>	0.87	$\delta$	<b>5.5467</b>	<b>0.13</b>
WDSB7	<b>0.10</b>	<b>0.05</b>	0.85	$\delta$	<b>5.5471</b>	<b>0.15</b>
WDSB8	<b>0.15</b>	<b>0.05</b>	0.80	$\delta$	<b>5.5284</b>	<b>0.20</b>
WDSB9	<b>0.20</b>	<b>0.05</b>	0.75	$\delta$	<b>5.5118</b>	<b>0.25</b>
WDSB10	<b>0.25</b>	<b>0.05</b>	0.70	$\delta$	<b>5.4959</b>	<b>0.30</b>
WDSB11	0.05	0.10	0.85	$\beta$	-	0.15
WDSB12	0.05	0.12	0.83	$\beta$	-	0.17
WDSB13	0.05	0.15	0.80	Faz yok	-	0.20
WDSB14	0.13	0.05	0.82	$\delta$	<b>5.5396</b>	<b>0.18</b>

Çizelge 4.11'e göre kübik faz sadece  $WO_3$  katkı oranı %5 iken ve  $Dy_2O_3$  katkı oranı %8 ve daha yukarı iken gözlenebilmiştir. Buna göre metalik oksit bileşik olan  $WO_3$  bileşiğinin katkı oranının yüksek olması kübik fazın oluşumunu engellemektedir.

Çizelge 4.12. Sabit  $Dy_2O_3$  katkısına karşılık, değişen  $WO_3$  katkısının etkisi

Numune Kodu	$Dy_2O_3$ (x mol)	$WO_3$ (y mol)	$Bi_2O_3$ (1-x-y mol)	Kristal Yapı
WDSB1	0.05	0.04	0.91	$\alpha+\epsilon$
WDSB2		0.06	0.89	Faz yok
WDSB3		0.08	0.87	$\beta$
WDSB4		0.05	0.90	Faz yok
WDSB11		0.10	0.85	$\beta$
WDSB12		0.12	0.83	$\beta$
WDSB13		0.15	0.80	Faz yok

Çizelge 4.12’de görüldüğü gibi  $WO_3$  katkısındaki değişim kübik fazın oluşumunu sağlayamamıştır. Buna  $Dy_2O_3$  katkısının azlığının sebep olduğu düşünülmüştür.

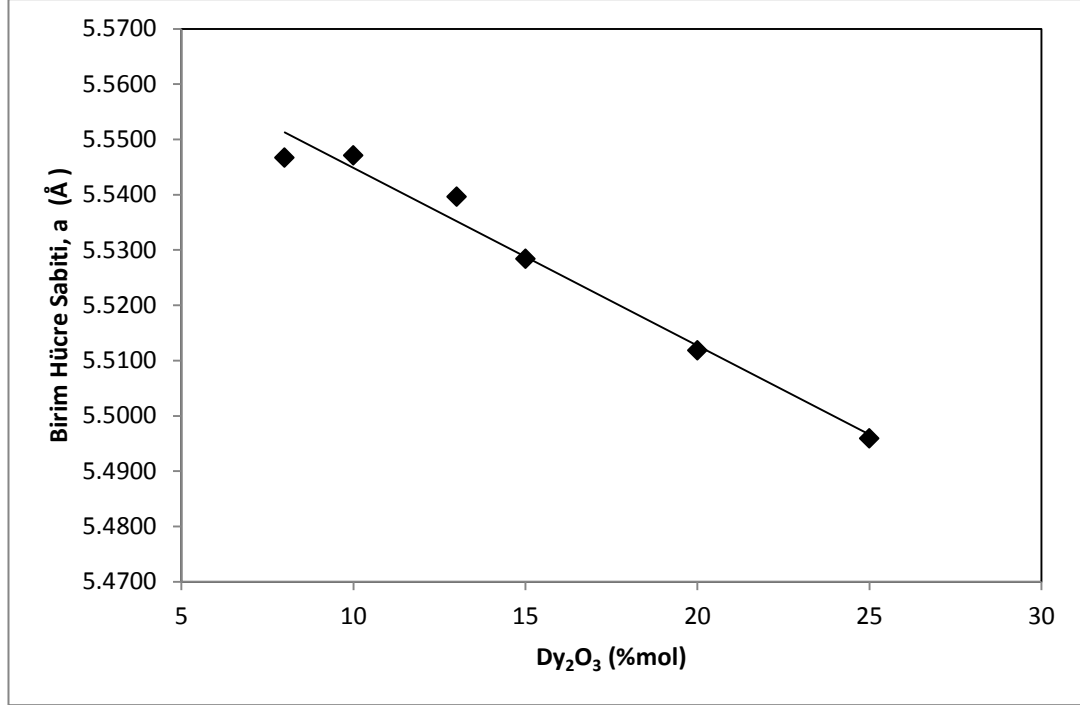
Çizelge 4.13. Sabit  $WO_3$  katkısına karşılık, değişen  $Dy_2O_3$  katkısının etkisi

Numune Kodu	$Dy_2O_3$ (x mol)	$WO_3$ (ymol)	$Bi_2O_3$ (1-x-y mol)	Kristal Yapı	Birim Hücre Sabiti (Å)
WDSB4	0.05	0.05	0.90	Faz yok	-
WDSB5	0.07		0.88	$\beta$	-
WDSB6	0.08		0.87	$\delta$	5.5467
WDSB7	0.10		0.85	$\delta$	5.5471
WDSB8	0.15		0.80	$\delta$	5.5284
WDSB9	0.20		0.75	$\delta$	5.5118
WDSB10	0.25		0.70	$\delta$	5.4959
WDSB14	0.13		0.82	$\delta$	5.5396

Çizelge 4.13 incelendiğinde  $Dy_2O_3$  katkısı %8 mol ve daha üzerine çıktığında ancak kübik faz gözlemlenmiştir. Bu değer altında ise  $WO_3$  oranı ne olursa olsun elde edilememiştir. Buradan  $Dy_2O_3$  katkısının en düşük değerinin %8 olması gerektiği sonucu çıkarılabilir.  $WO_3$  katkısının miktarının ise kübik faz oluşumuna herhangi bir etkisi yoktur. Zaten metal-oksit olan  $WO_3$  sisteme sadece mekanik kararlılık sağlaması için katkılanmış, iyonik iletkenlik ve kararlı faz

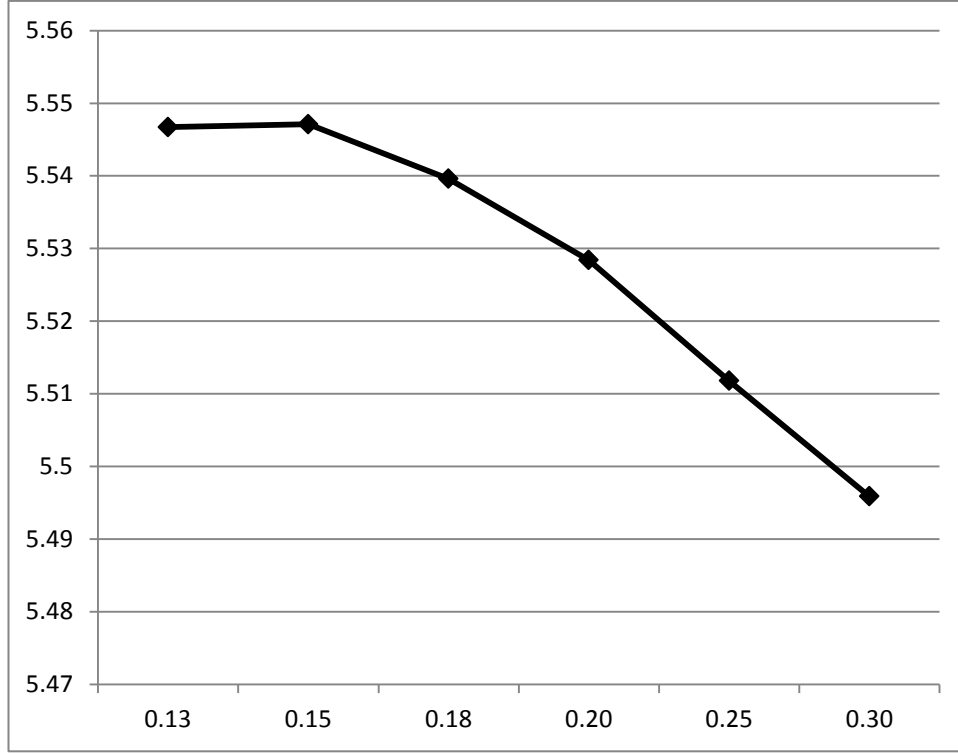


oluşumuna katkısı beklenmemiştir. Aksine kübik fazın oluşumunda hassas bir oran tutturulmuştur.



Şekil 4.15. Sabit tutulan (%5 mol)  $WO_3$  katkısına karşılık artan  $Dy_2O_3$  miktarına bağlı örgü parametresindeki değişim

Şekil 4.15’de kübik fazların gözlemlendiği %5  $WO_3$  katkılı ikili bileşiklerin birim hücre parametrelerinin,  $Dy_2O_3$  katkı oranına bağlı değişimleri görülmektedir. Buna göre  $Dy_2O_3$  katkısı arttıkça örgü parametresinde düzenli bir azalma vardır. Bu azalmanın sebebi, örgüde  $Bi^{+3}$  kationlarının ayrılıp yerine Dy ve W anyonlarının yerleşmesidir. Dy ve W’nin kationik yarıçapları Bi’den küçük olduğu için örgü parametreleri de azalmaktadır.



Şekil 4.16. Toplam katkı miktarının örgü parametresindeki değişimine etkisi

#### 4.2. KALIN FİLM FORMUNDA ÜRETİM ve SEM ANALİZLERİ

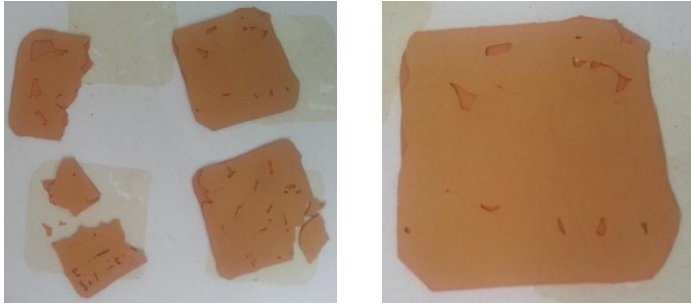
Hazırlanan tozlar çamur haline getirilerek dönerek kaplama yöntemiyle kalın filmler elde edilmeye çalışıldı. Başlangıçta filmlerde büyük gözenekler ve kırılmalar gözlenmiştir. Birçok denememizde de filmler eğrilmiştir. Ancak katkı malzemelerinin oranları sürekli değiştirilerek çok sayıda denemeler yapılmıştır. Sonuçta elde edilebilecek en iyi forma ulaşılmıştır. Bu filmlerin ısıtılardan sonraki görüntüleri Şekil 4.17’de görülmektedir. Alt taşa yapışma, çıkarılırken kırılma ve gözenekli yapı iyileştirilmiş fakat tamamen yok edilememiştir. Diğer taraftan elde edilen forma sahip filmler oldukça sert ve düzlem yapıdadır. Hangi tür olursa olsun bir seramik malzemenin bu kadar ince iken bu kadar düz olması çok zor bir üretim süreci gerektirir ki biz bunu kısmen başarmış bulunmaktayız. Ancak diğer taraftan yüzeydeki gözenekler seramiklerin iletkenliklerini etkileyen ana unsurlardan en başta gelenidir ve tüm çabalarımıza rağmen bu gözeneklerde azalma olmamıştır.



Şekil 4.17. WDSB8 üçlü bileşiğine ait görüntü



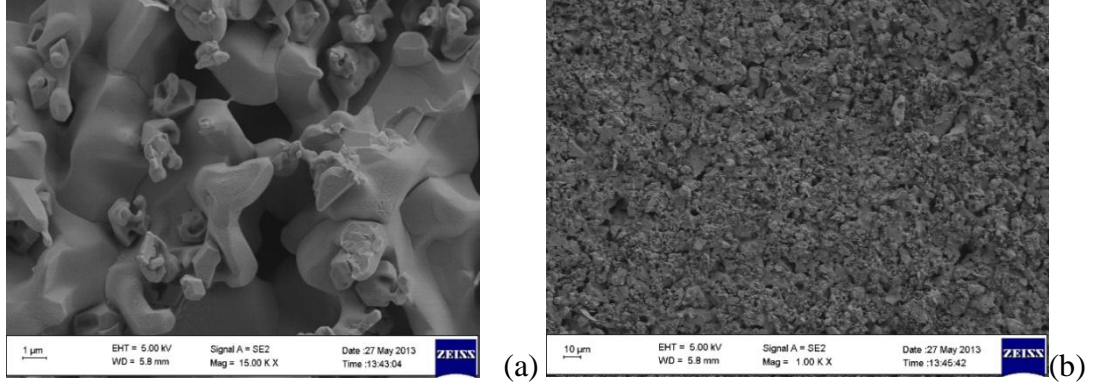
Şekil 4.18. WDSB10 üçlü bileşiğine ait görüntü



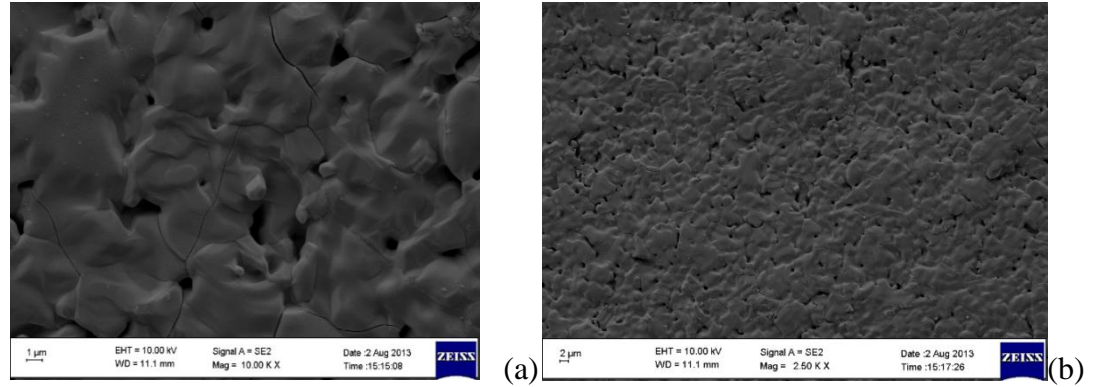
Şekil 4.19. WDSB1 üçlü bileşiğine ait görüntü

Aşağıdaki şekillerde ise ince üretilen film numunelerine ait seçilmiş bazı SEM görüntüleri görülmektedir. Makro yüzey görüntülerinde görülen engebeli düzlem görüntüsünün benzeri mikro yapı görüntülerinde de görülmektedir. Aslında gözeneksiz olan yapılar pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Katı elektrolitlerde önemli olan gözenek olmamasıdır. Çünkü içerisinde yakıt veya oksitleyici gaz geçmemeli sadece iyon atomları geçebilmelidir. Bu açıdan düşünüldüğünde gözeneksiz olması oldukça başarılı bir üretilmiştir. Ancak tüm tek fazlı maddelerde olduğu gibi tanecik

oluşumu iletkenliğin yüksekliğinde oldukça önemli bir etkidir. Ürettiğimiz numunelerin tek fazlı olması ancak taneciklere sahip olmaması onların iletkenliğini son derece olumsuz etkileyecek faktörlerdir. Bu nedenle gözeneksiz yapıyı başarıyla üretmiş olmamıza karşın taneciklerin elde edilememiş olması olumsuz bir durumdur.



Şekil 4.20. WDSB1'e ait (a) 15 KX büyütme oranında (b) 1 KX büyütme oranında SEM görüntüleri



Şekil 4.21. WDSB8'e ait (a) 10 KX büyütme oranında (b) 2.50 KX büyütme oranında SEM görüntüleri

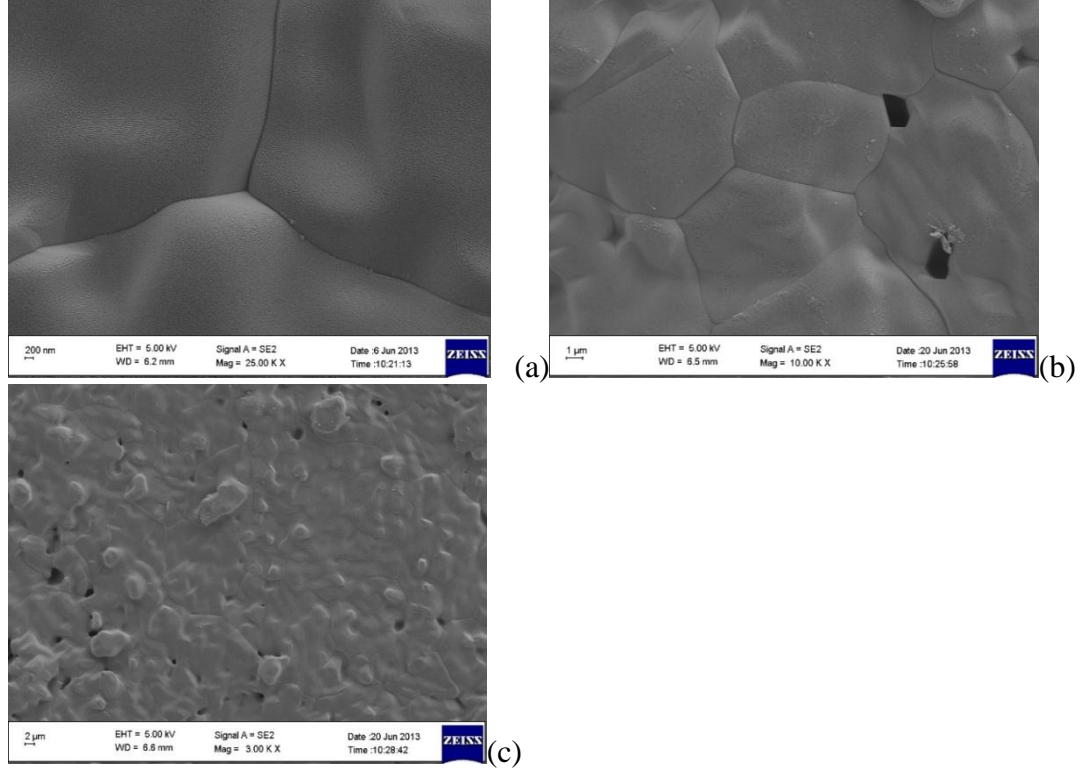
### 4.3. TABLET FORMUNDA ÜRETİM ve SEM ANALİZLERİ

Film formundaki sorunların giderildiği bir yapı elde edebilmek ve araştırmaya devam edebilmek için, hazırlanan kübik fazlı toz malzemelere tablet formu verildi. Sinterleme sonrası tabletlerde sertleşme ve renk koyulaşması gözlemlendi. Ardından tabletlere SEM analizi yapıldı.

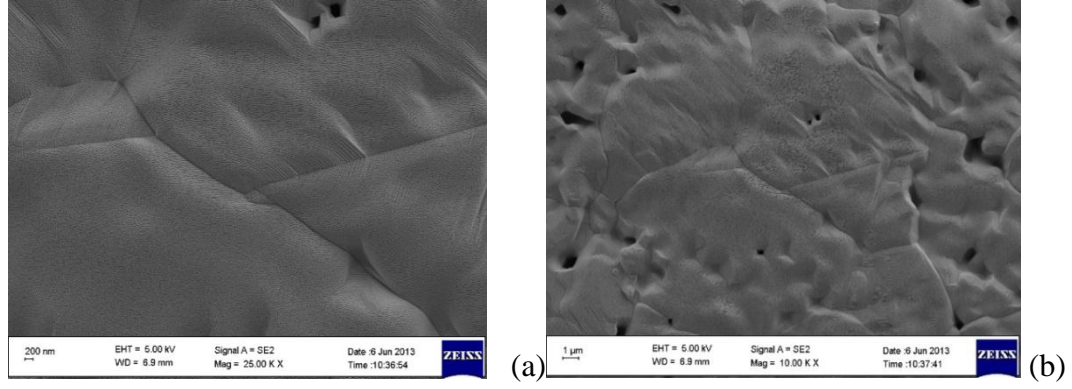


Şekil 3.22. Tablet formundaki katı elektrolit

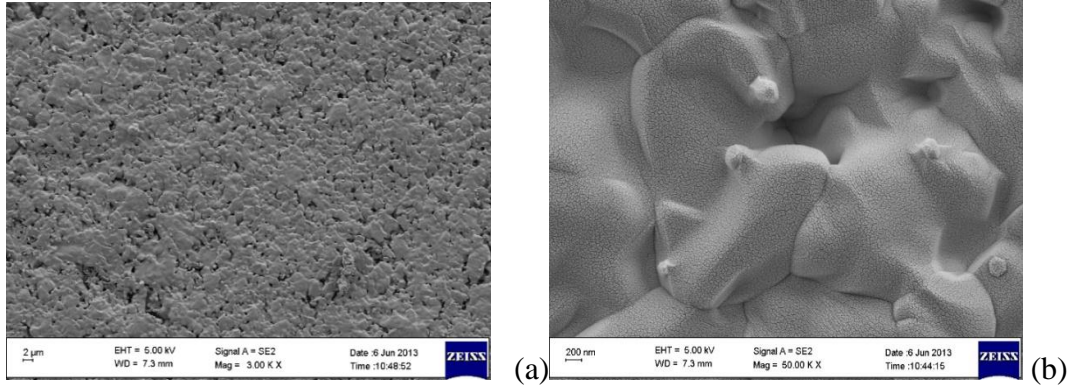
Şekil 4.22’de görülen tabletin kenarlarındaki kırılmalar, pres ile tablet oluşturmada karşılaşılan olağan bir durumdur. Bunun sebebi pres makinesinin sıkıştırma kuvvetinin yüzeye eşit dağılmıyor olmasıdır. Bu ancak izostatik pres ile giderilebilecek bir sorundur. Tabletlerin kalın filmlere oranla çok daha az pürüzlere sahip olduğu görülmüştür. Aşağıdaki SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi tanecik oluşumları bu sefer gözlemlendi. Bütün bu iyileşmelerin sebebinin pres makinesi ile yapılan sıkıştırma ve bunun sonucunda gözeneklerin birbirine yaklaşması olarak düşünüldü.



Şekil 4.23. WDSB7'ye ait (a) 25 KX büyütme oranında (b) 10 KX büyütme oranında ve (c) 3 KX büyütme oranında SEM görüntüleri



Şekil 4.24. WDSB8'e ait (a) 25 KX büyütme oranında (b) 10 KX büyütme oranında SEM görüntüleri



Şekil 4.25. WDSB10'a ait (a) 50 KX büyütme oranında (b) 3 KX büyütme oranında SEM görüntüleri.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Üretilen malzemelerin kübik fazda olmaları için gerekli şartlar belirlenmiştir. Buna göre kübik fazın oluşumunda ana etken  $Dy_2O_3$  miktarıdır. %8 mol katkı oranının altında kübik faz elde edilememiştir. Sentezleme için gerekli sıcaklık için ise 800 °C ve süre için ise 24 saat olması yeterli olmuştur. Literatürde yer alan kademeli ısıl işlem (arka arkaya 600-650-700-750-800 °C gibi) ve uzun sürelerle (48 saat gibi) kıyaslandığında oldukça kısa süredir. Yani tozlar literatüre kıyasla daha kolay sentezlenmiştir.

Film denemelerinde ise düzlem yapıyı yüzey ve sertlik sağlanmıştır. Bu yapı dönerek kaplama yöntemi gibi ucuz ve uygulaması kolay bir yöntemle elde edilmiştir. Buna göre yine literatürle kıyasladığımızda oldukça ucuz maliyetli ve kolay bir üretim yöntemi gerçekleştirilmiştir. Fakat pürüzlü yüzey ve gözeneklilik giderilememiştir. Buna karşılık tablet formunda üretim daha büyük tanecikli ve az gözenekli yapının oluşmasını sağlamıştır. Fakat tablet formunda üretim, her ne kadar kolay ve düşük maliyetli görünse de kalın ve küçük yüzeyli olması işlemin dezavantajlarıdır.

Üretim şartlarına bakıldığında ise zirkonya temelli katı elektrolitlere kıyasla çok daha düşük sıcaklıkta sentezlenmiştir. Ayrıca ısıl işlem süreleri bakımında da daha kısadır. Yani ürettiğimiz numuneler literatüre kıyasla aynı kalitede yapı elde etmek için, daha hızlı ve kolay üretilmişlerdir. Diğer taraftan tabletlerin mikro yapıları daha iyi gözlenmiştir. Eğer ilerideki çalışmalarda kalın film denemeleri başarı ile sonuçlanamazsa tablet form üzerine çalışmalara devam etmek gayet uygun bir yöntem olacaktır.

Sonuç olarak üretilen bu tozlardan kübik form rahatlıkla elde edilebilmekte fakat gözeneklilik problemlerinin çözümüne ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun için farklı katkı malzemeleri ve/veya oranları denenmeli, en uygun katkılama şartları belirlenmelidir. Bu süreç ısıl işlemlerle birlikte düşünüldüğünde oldukça uzun sürecek bir aşama olduğundan ancak yeni bir tez konusu olabilecek niteliktedir. Dönerek kaplama yöntemi oldukça zor hedefi tutturana bir yöntem olduğu için bant döküm (tape casting) gibi başka bir film üretme tekniği de düşünülebilir. Ayrıca sertlik ölçümlerinin yapılar literatür ile kıyaslanması faydalı olacaktır.



## KAYNAKLAR

- [1] Karasmanoğlu F., Çetinkaya M., Yakıt Hücreleri, Tesisat mühendisliği, 75, 18-30, (2003).
- [2] Bıyıkoglu A., Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu, G.Ü Fen Bilimleri Dergisi, 16(3): 523-542, (2003).
- [3] Arico A.S., Antonucci P.L., Antonucci V., LoFaro M., Fuel flexibility: A key challenge for SOFC technology, 554-559, (2012).
- [4] Dingkun P., Guangyao M., Wanyu L., New Solid Fuel Cells- Green Power Source for 21st Century, 451-462, (1998).
- [5] Takashi T., Esaka T. And Iwahara H., Oxide Ion Conduction in the Sintered Oxides of  $MoO_3$ -Doped  $Bi_2O_3$ , Journal of Applied Electro chemistry, 7, 31-35, (1977).
- [6] Jiang N., Wachsman E.D. and Jung S.H., A higher Conductivity  $Bi_2O_3$ -Based Electrolyte, Solid State Ionics, 150, 347-353, 2002.
- [7] Hajimolana S.A., Hussain M.A., Ashri Wan Daud W.M., Soroush M., Shamiri A., Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 1893–1917, (2010).
- [8] Jeffrey, W.F., Hui, R., Li, X., Wilykinson, D., Zhang, J., Solid Oxide Fuel Cells Materials Properties and Performance, CRC press, Taylor-Francis Group, London, 295 s, (2009).
- [9] <http://www.nfcrc.uci.edu>
- [10] Milewski J., Miller A., Salaninski J., Off-design analysis of SOFC hybrid system, 687-698, (2006).
- [11] Bozoklu, M., Turkoglu, O., Yilmaz, S., Arı, M., Belenli, I., Oxide ionic conductivity and crystallographic properties of tetragonal type  $Bi_2O_3$ -based solid electrolyte doped with  $Ho_2O_3$ , Materials Science and Technology, 26,(10), 1239-1247, (2010).
- [12] Geçkinli A.E., İleri Teknoloji Malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 1992, 105-109.
- [13] Buchanan, R. J., "Ceramic Materials for Electronics", Marcel Dekker Inc., New York, 455-456 (1990).
- [14] Moulson, A. J., Herbert, J. M., "Influence of  $CeO_2$  Content on The Electrical Properties of  $Y_2O_3$ - TZP", Electroceramics Materials, Properties, Applications, Chapmanand Hall, London, 154-155 (1990).

- [15] Doughty, G. R, Hind, D., "The Applications of Ion Conducting Trans Tech Publications", Key Engineering Materials, Switzerland, 122-124: 145-162 (1996).
- [16] Chiodelli G., Magistris A, Spinolo G., Tomasi C., Antonucci V. And Giordano N., Electrical Properties in the Bi-rich part of the Bi, Mo/O system, Solid State Ionics, 74, 37-45, (1994).
- [17] Turkoglu O., Soylak M. and Belenli I., Synthesis and characterization of  $\beta$  Type Solid Solution in the Binary System of  $Bi_2O_3$ - $Eu_2O_3$ , Bulletin Material Science, 25,583-588, (2002).
- [18] Drache, M., ark. Structures , oxide mobility in Bi-Ln-O materials: Heritage of  $Bi_2O_3$ , Chem. Rev., 107, 80-96, (2007).
- [19] Laurent, K., Wang, G.Y., Tusseau-Nenez, S., Leprince-Wang, Y. Structure and conductivity studies of electro deposited  $\delta$ - $Bi_2O_3$ , Solid State Ionics, 178,1735–1739, (2008).
- [20] Aidhy D., S., Sinnott, S., B., Wachsman, E., D., Phillpot, S., R., Nino, J., C. Structure of  $\delta$ - $Bi_2O_3$  from density functional theory: A systematic crystallographic analysis, Journal of Solid State Chemistry, 182, 1222–1228, (2009).
- [21] Li, J., Wang, S., Wang, Z., Liu, R., Wen, T., Wen, Z.,  $(La_{0.74}Bi_{0.10}Sr_{0.16})MnO_{3-\delta}-(Bi_2O_3)_{0.7}(Er_2O_3)_{0.3}$  composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 179, 474–480, (2008).
- [22] Miyayama M., Katsuta S., Suenaga Y. And Yanagida H., Electrical Conduction in  $\beta$ - $Bi_2O_3$  Doped with  $Sb_2O_3$ , Journal of the American Society, 66, 585, (1982).
- [23] Harwig H. A. and Gerards A.G., Electrical Properties of the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$  Phases of Bismuth Sesqui oxide, Journal of Solid State Chemistry, 26, 265-274, (1978).
- [24] Oniyama E. And Wahlbeck P.G., Phase Equilibria in the Bismuth-Oxygen System, Journal of Physical Chemistry, 102, 4418-4425, (1998).
- [25] Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H. , Aldinger, F., Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure , Ionic Conductivity. J. Eur. Ceram. Soc., 19, 1801-1826, (1999).
- [26] Harwig, H.A., On the Structure of Bismuth sesqui oxide: the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ,  $\delta$  - Phase. Z. Anorg. Allg. Chem., 444, 151-166, (1978).
- [27] Takahashi, T., Esaka, T. , Iwahara, H., Oxide ion conduction in the sintered oxides of  $MoO_3$ - doped  $Bi_2O_3$ . J. Appl. Electrochem., 7, 31-35, (1977).
- [28] Drache, M., Obbade, S., Wignacourt, J.P., Conflant, P., Structural, Conductivity Properties of  $Bi_{0.775}Ln_{0.225}O_{1.5}$  Oxide Conductors (Ln =

- La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) with Rhombohedral Bi-Sr-O Type. J. Solid. State. Chem.,142, 349-359, (1999).
- [29] Chiba, R., Yoshimura, F., Sakurai, Y., 2002. Properties of  $La_{1-y}Sr_yNi_{1-x}Fe_xO_3$  as a cathode material for a low-temperature operating SOFC, Solid State Ionics, 152, 575-582.
- [30] Kharton V. V., Figueiredo F. M., Kovalevsky A. V., Viskup A. P., Naumovich E. N., Yaremchenko A. A., Bashmakov I. A., Marques F. M. B. Processing, micro structure and properties of  $LaCoO_3-\delta$  ceramics, Journal of the European Ceramic Society, 21, 2301-2309, (2001).
- [31] Kharton V. V., Shaulo A. L., Viskup A. Avdeev P., M., Yaremchenko A. A., Patrakeev M. V., Kurbakov A. I., Naumovich E. N., Marques F. M. B. (2002).
- [32] Suzuki, T., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y., Awano, M., Development of cube-type SOFC stacks using anode-supported tubular cells, Journal of Power Sources, 175, 68–74, (2008).
- [33] Ding, D., Li L., Feng, K., Liu, Z., Xia, C., 2009. High performance Ni– $Sm_2O_3$  cermet anodes for in termediate-temperature solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 187, 400–402.
- [34] Bnjh Weber, A., Ivers-Tiffée, E., Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationryand mobile applications, Journal of Power Sources, 127, 273–283, (2004).
- [35] Han, M.F., Yin, H.Y., Miao, W.T., Zhou, S., Fabrication and properties of anode-supported solid oxide fuel cell, Solid State Ionics, 179, 1545–1548, (2008).
- [36] <http://www.webelements.com>
- [37] <http://www.mersin.edu.tr/meitamx/meitam/cihazlar-ve-ozellikleri/alan-emisyonlu-taramali-elektron-mikroskobu-fe-sem->

## ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

**Adı Soyadı:** FatmaUYSAL

**Doğum Tarihi:** 21/10/1986

**Öğrenim Durumu:** Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen Sınıfı	H. Okan Merzeci Anadolu Lisesi	2000- 2004
Lisans	Fizik Bölümü	Mersin Üniversitesi	2005- 2010
Yüksek Lisans	Fizik Bölümü	Mersin Üniversitesi	2010-
Lisans	İnşaat Mühendisliği	Beykent Üniversitesi	2014-