

Nano ve Mikro Yapıdaki $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{Ho}_2\text{O}_3)_y$ Elektrolit Sistemlerinin Katı Oksit Yakıt Pili için Sentezlenmesi ve Faz Kararlılığı, Elektriksel ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi ve Karşılaştırılması

Yasin POLAT*¹

¹Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 38039, Kayseri

(Alınış / Received: 27.02.2017, Kabul / Accepted: 26.04.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 10.05.2017)

Anahtar Kelimeler

Katı hal reaksiyon metodu,
Katı oksit yakıt pili (KOYP),
Katı seramik elektrolit,
Elektriksel iletkenlik,
Aktivasyon enerjisi

Özet: Bu çalışmada Bi_2O_3 tabanlı üçlü sistem örnek materyalleri katı hal reaksiyonu metodu ile her biri ısı işleme tabi tutularak nano ve mikro yapıda sentezlenmiştir. Katı oksit yakıt pili (KOYP) için üretilen bu katı seramik elektrolitlerin yapısal özellikleri X-Işınları Difraktometresi (XRD), Diferansiyel Termal Analiz - Termo ağırlık ölçer (DTA -TG) ile karakterize edilmiştir. Üretilen katı seramik elektrolitlerin yüzey özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Elektriksel özellikleri ise dört nokta elektriksel iletkenlik yöntemi yoluyla karakterize edilmiştir. XRD ölçümleri sonuçları, nano ve mikro $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{Ho}_2\text{O}_3)_y$ ($x=10, 15, y=5, 20$) örneklerinin δ -fazlı yüzey merkezli kübik kristaloğrafik yapıda olduğunu göstermiştir. Faz kararlılığı DTA ölçümleri ile yine kontrol ve karşılaştırılması yapılarak çoğu örneğin Bi_2O_3 un kararlı δ -fazına sahip olduğu gösterilmiştir. Sıcaklığa bağlı elektriksel iyonik iletkenlik ölçümleri sonucunda en yüksek elektriksel iletkenlik nano- $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.15}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.20}$ sistemi için 700°C 'de $5.78 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 'dir ve mikro- $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.20}$ sistemi için 700°C 'de $7.40 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 'dir. Aktivasyon enerjileri ise elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarından elde edilerek nano boyutlu örnekler için 1,21 eV'tan 0,49 eV'a ve mikro boyutlu örnekler için 1,51 eV'tan 0,90 eV'a kadar değişmektedir. Çalışmada sentezi gerçekleştirilen katı elektrolit sistemlerinin KOYP'lerinin üretimi gibi birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılabilme potansiyeli vardır.

Characterization and Comparison of Phase Stability, Electrical and Thermal Properties of Nano and Micro Structured $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{Ho}_2\text{O}_3)_y$ Electrolyte Systems Synthesized for Solid Oxide Fuel Cells

Keywords

Solid state reaction method,
Solid oxide fuel cell (SOFC),
Solid ceramic electrolyte,
Electrical conductivity,
Activation energy

Abstract: In this study, Bi_2O_3 ternary system nano and micro structured samples were synthesized exploiting solid-state reaction sintering each of them. Structural properties of these electrolyte samples for solid oxide fuel cells (SOFCs) have been evaluated by means of X-Ray Diffraction (XRD), Differential Thermal Analysis-Thermo Gravimetry (DTA - TG). Surface properties of the synthesized samples evaluated by Scanning Electron Microscope (SEM). Electrical properties have been evaluated by four-probe method. The result of XRD measurements were indicated that the nano and micro $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{Ho}_2\text{O}_3)_y$ ($x=10, 15, y=5, 20$) samples crystallographic structures have face centered cubic δ -phase. The stability of phase was also checked and compared with the DTA measurements results which showed lots of samples have stable δ -phase of Bi_2O_3 . The temperature dependent electrical ionic conductivity measurements indicated that the highest electrical ionic conductivity has been observed for nano- $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.15}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.20}$ system is $5.78 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ at 700°C and micro- $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.20}$ system is $7.40 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ at 700°C . The activation energy was also computed from electrical conductivity results that the values for nano sized samples vary from 1.21 eV to 0.49 eV and micro sized samples vary from 1.51 eV to 0.90 eV. The solid electrolyte systems we have synthesized in this study have potential for use in diverse industrial applications such as SOFCs.

1. Giriş

Elektrik üretim sistemleri, yakıtın toplam enerjisinden elektrik enerjisi elde etmek için yanma reaksiyonunu kullanır. Oksijenin tam olarak yakıtla karışması faydalı ve verimli bir şekilde yanma reaksiyonu için gereklidir. Elektrik enerjisi üretimi için belirli aşamalardan geçilmesi gerekir. İlk olarak yakıtın oksijenle yanması ile ısı enerjisi elde edilir. Sonraki adımda üretilmiş olan ve yanma sonucu ortaya çıkan ısı enerjisi mekanik enerjiye dönüştürülür. Daha sonra bu mekanik enerji farklı yöntemlerle elektrik enerjisine dönüştürülür fakat bu enerji dönüşümleri sırasında bir miktar enerji kaybolmaktadır. Özellikle ısıdan mekanik enerji elde edilmesi sırasında çok fazla enerji kaybı yaşanmaktadır. Yakıt pilleri ise yakıtın enerjisini doğrudan doğruya elektrokimyasal reaksiyon yolu ile elektrik enerjisine dönüştürür. Dışarıdan beslenen hidrojen, doğal gaz, metan gazı yakıtlı (anot tarafı) ve oksitleyici olan (katot tarafı) ile elektrolit/elektrot ünitesinde reaksiyona girerek, elektrik üretilir. Yakıt hücreleri, oksitleyici akışı ve gerekli yakıt sağlandığı zaman devamlı olarak elektrik üretebilirler [1-3].

Yakıt pilleri klasik sistemlerin aksine yukarıda özetlenen enerji dönüşüm aşamalarına ihtiyaç duymadan yakıttaki kimyasal enerjiyi elektrokimyasal reaksiyon yolu ile % 70'ler gibi çok yüksek verimle doğrudan doğruya elektrik enerjisine dönüştürebilirler [4]. Bu dönüşüm sırasında hiçbir çevre kirliliğine neden olmadan yakıt olarak hidrojen kullanıldığında atık olarak yalnızca su ortaya çıkararak çevreye duyarlı bir şekilde elektrik enerjisi üretilir. Fosil yakıt kullanılan yakıt pili çeşitlerinde bile ortaya çıkan zehirli gazlar klasik sistemlerin aksine çok daha azdır. Yakıt pillerinin diğer sistemlere göre bir başka önemli özelliği de mekanik çalışan bir parçası bulunmaması nedeniyle neredeyse hiç gürültü kirliliğine sebep olmadan gürültüsüz çalışmalarıdır. Mekanik olarak çalışan bir aksam olmayışının bir diğer avantajı ise yıpranma ve aşınım gibi devamlı tekrarlayabilecek sorunların önüne geçmiş olmaktadır. Yakıt pilleri genel olarak anot, katot ve elektrolit tabakalardan meydana gelen çok basit bir yapıya sahip dayanıklı ve pek çok alanda kullanışlı bir sistemdir. Kullandığı yakıtın cinsine göre anot tarafından yakıt ile beslendiği, katot tarafından oksitleyici akış hava ile teması ile devam ettiği sürece bakıma gereksinim duymadan sürekli olarak kullanılabilir elektrik enerjisi üretebilen kapasitesine sahiptirler.

Yakıt pilleri türlerinden özellikle, katı oksit yakıt pilleri çok daha yüksek elektriksel verimlilik, yakıt esnekliği/çeşitliliği, elektrolit tabakası katı olması ile sızdırma gibi problemleri olmayışı ve minimum çevresel etkilerinden dolayı alternatif elektrik güç oluşum sistemleridir [5, 6]. Bir elektrokimyasal hücrenin en önemli bileşenlerinden biri, iki elektrotu (anot ve katot) ayıran iyon iletken zarı elektrolittir. Katı oksit elektrolitler; kısmi oksijen basıncı, geniş

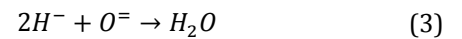
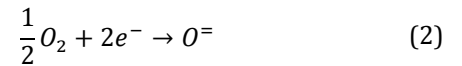
sıcaklık aralığında mekaniksel ve termodinamik kararlılık, az derecede elektronik iletkenlik ve hızlı iyon transferi içeren pek çok gereksinimlere cevap vermelidir [7].

Kullanılan elektrolitin farklılığına göre beş farklı yakıt pili vardır:

1. Fosforik asit yakıt pili (FAYP)
2. Alkali yakıt pili (AYP)
3. Eriyik karbonat yakıt pili (EKYP)
4. Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP)
5. Katı oksit yakıt pili (KOYP, SOFC)

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP), genellikle büyük güç üretim sistemlerinde, kojenerasyon, ticari ve sanayi uygulamalarda kullanılan yakıt pili türüdür. Katı oksit yakıt pillerinde enerji oluşumu katı elektrokimyasal piller vasıtasıyla gerçekleşir. Sistem, oksijen iyonlarının katı elektrolit içerisinde hareketli (mobil) olmasına ve hareketi esnasında da elektriksel yükün taşınmasına dayalı bir sistem olup, bu hareket sayesinde de elektrotun bir kutbu ile diğer kutbu (katot ile anot elektrotlar arasında) arasında elektriksel potansiyel fark oluşabilmektedir. Kısaca, oksijen iyonu elektriksel iletkenliğinden dolayı bir elektrokimyasal enerji üretimi gerçekleştirilmektedir.

Katı oksit yakıt pilleri çalışma mekanizması şu şekildedir; anot elektrotuna gönderilen H_2 katı elektrolitin yapısında bulunan O^{2-} iyonları ile reaksiyona girerek su buharı ve elektron açığa çıkmaktadır. Elektronlar dış devreyi dolaşarak katot elektrotuna ulaşır. Elektronları dış devredeki hareketleri ile enerji üretimi sağlanmaktadır. Bu elektronlar katot elektrotuna gönderilen O_2 gazı ile reaksiyona girerek O^{2-} iyonlarına dönüşürler. Oluşan bu iyonlar katı elektrolitten geçer ve anoda ulaşırlar. Katı elektrolitten oksit iyonlarının hareketleri şöyle gerçekleşir; katı oksit yakıt pillerinde kullanılan katı elektrolitin yapısında oksijen boşlukları bulunur. Oksit iyonları bu boşluklardan sıcaklığın etkisi ile hareket ederler ve anot elektrolitine ulaşırlar. Yakıt olarak hidrojenin ve oksitleyici gazların (hava) ile sürekli gönderilmesi ile elektrik enerjisi üretimi sağlanmış olur. Kısaca aşağıdaki reaksiyonlar (1) ve (3) anot'ta, (2) katot'ta gerçekleşmiş olur.



Yakıt pillerinin en önemli bileşeni elektrolit tabakasıdır. Bu yüzden çalışmalarda katı oksit elektrolitler üzerine yoğunlaşmıştır. Araştırmacılar verimi, iletkenliği ve kararlılığı daha yüksek katı seramik elektrolitlerin üretimine yönelmiştir. Bi_2O_3 iyonik yarıçapı daha düşük oksitli elementlerle yaptığı bileşiklerle kararlılık, elektriksel iletkenlik ve geçirgenlik bakımından ilgi çekici özelliklere sahiptir.

Bu ilginç özellikleri sebebi ile sanayide katı seramik elektrolitlerin sentezlenmesinde temel madde olarak, katı oksit yakıt pillerde kullanılmaktadırlar [8-11].

Bi_2O_3 tabanlı ve katkılı katı seramik elektrolitlerin en dikkat çekici özelliği çok yüksek iyonik iletkenlik göstermeleridir. Bu yüzden Bi_2O_3 tabanlı katı seramik elektrolitler oldukça geniş teknolojik, bilimsel ve endüstriyel uygulama alanlarına sahiptirler. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda yakıt pillerinin düşük sıcaklıklarda yüksek verimle çalışması ve daha yüksek iyonik iletkenlik özellikte olan katı seramik elektrolitlerin farklı metodlarla sentezlenmesi ve karakterize edilmesi üzerine yoğunlaşmıştır [8-13]. Bi_2O_3 bileşiğinin altı tane fazı vardır; yüzey merkezli kübik faz (fcc) (δ - Bi_2O_3), monoklinik faz (α - Bi_2O_3), tetragonal faz (β - Bi_2O_3), iç merkezli kübik faz (bcc) (γ - Bi_2O_3), triklinik fazdır (ω - Bi_2O_3) ve ortorombik faz (ϵ - Bi_2O_3) [8-10,14]. Saf Bi_2O_3 düşük sıcaklıklarda kararlı olan α - Bi_2O_3 fazıdır. δ -fazı ise çok yüksek sıcaklıklarda görülen kararlı fazdır. β ve γ fazları ise yarı kararlı fazlardır. Saf Bi_2O_3 içerisine iyonik yarıçapı Bi_2O_3 'den küçük bazı oksit bileşiklerin farklı metodlarla ile katılanmasıyla yarı kararlı fazlar ve özellikle çok yüksek iyonik iletkenlik veren yüksek sıcaklık kararlı fazı (δ -fazı) oda sıcaklığında bile kararlı hale getirilebilmektedir [14-15]. En iyi bilgimiz dâhilinde, şu ana kadar nano ve mikro boyutlu malzemeler kullanılarak Bi_2O_3 tabanlı, Sm_2O_3 ve Ho_2O_3 katkılı örneklerin incelenmesi yapılmamıştır. Bu çalışmanın amacı nano ve mikro boyutlu $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{Ho}_2\text{O}_3)_y$ sistemlerinin sentezlenmesi ve kristal yapısını, termal, iletkenlik, yüzey özelliklerini incelemek ve karşılaştırmaktır.

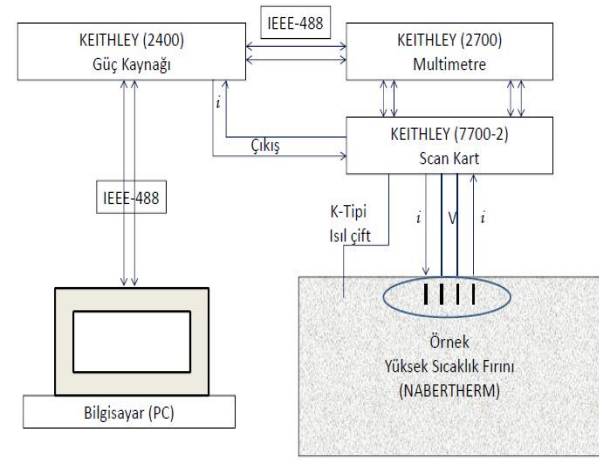
2. Materyal ve Metot

Farklı sitokiyometrik aralıkta mikro ve nano boyutlu toz numuneler Bi_2O_3 (99.99% saflıkta, Sigma Aldrich), Sm_2O_3 (99.99% saflıkta, Sigma Aldrich) ve Ho_2O_3 (99.99% saflıkta, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{Ho}_2\text{O}_3)_y$ sistemleri ($x=10, 15$ mol %, $y=5, 20$ mol %) sitokiyometrik aralıkta nano ve mikro boyutlu tozlar katı-hal reaksiyonu kullanılarak sentezlenmiştir. Farklı sitokiyometrik aralıkta sentezlenen toz karışım haldeki numuneler iletkenlik ölçümleri için preslenerek palet halinde katı elektrolit oluşturuldu. Soğuk pres işlemi Specac marka soğuk pres ile 1,3 cm çaplı palet numuneler ve 7-8 ton basınç ile 20 dakika preslenerek üretildi. Paletler hazırlandıktan sonra 750 °C'de ısıl işlem ile 24 saat kalsine edilerek içerisindeki safsızlıklardan arındırıldı daha sonra 700 °C sıcaklıkta 100 saat kalsine edildi. Kalsinasyon işlemi sonunda örnekler seramik yapıda olduğu gözlemlendi.

Üretilen numunelerin faz yapısı Bruker AXS D8 Advance model XRD cihazı ile Cu-K α kaynağı kullanılarak incelenmiştir. Faz dönüşüm sıcaklığını tespit edebilmek için Diferansiyel Termal Analiz ölçümü (DTA) termal kararlılığı ve termal özellikleri

araştırmak için Perkin Elmer- Diamond analiz cihazı ile ısınma ve soğuma olarak her 10 °C/dakika 'da bir ölçüldü. XRD sonuçları ile DTA sonuçları mikro ve nano yapılar için ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır.

Sıcaklığa bağlı elektriksel ölçümleri 4 nokta metodu ile Şekil 1.'de tasarlanan model ile ölçüldü. Elektriksel iletkenlik her 15 °C'de bir oda sıcaklığından 1100 °C'ye kadar ölçülerek yapıldı. Elektriksel iletkenlik ölçümleri ile elektriksel iletkenliğin türü ve elektriksel iletkenliğin mekanizması araştırıldı. Elektriksel iletkenlik sonuçları XRD desenleri ve DTA eğrileri ile ve ayrıca nano ve mikro yapıdaki örneklerin sonuçları ile ayrı ayrı hesaplanarak karşılaştırılmıştır.



Şekil 1. Elektriksel iletkenlik için tasarladığımız 4 nokta metodu cihazı bileşenleri

3. Bulgular ve Tartışma

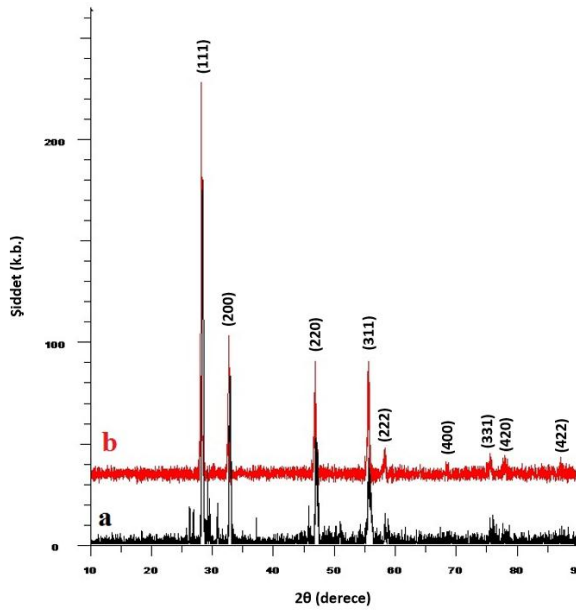
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{Ho}_2\text{O}_3)_y$ ($x = \% 15$ mol ve $y = \% 20$ mol) örneği için elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra (ısınma ve soğuma uygulandıktan sonra) alınan XRD desenleri Şekil 2.'de görülmektedir. XRD desenlerinden $x = \% 10, 15$ mol Sm_2O_3 ve $y = \% 5, 20$ mol Ho_2O_3 katkılı örnekler δ - Bi_2O_3 fazına sahip olduğu görülmüştür. Fakat bu numunelerden $x = \% 15$ mol Sm_2O_3 ve $y = \% 5$ mol Ho_2O_3 katkılı örnek δ - Bi_2O_3 yanında α - Bi_2O_3 fazının piklerini de içerdiği görülmektedir. Nano boyutlu oksitli katkılı örneklerin hepsi δ - Bi_2O_3 (en yüksek elektriksel iletkenlik veren) fazlı yüzey merkezli kübik kristaloğrafik yapıda olduğunu görüldü. Şekil 2.(a)'da görüldüğü gibi $x = \% 15$ mol Sm_2O_3 ve $y = \% 5$ mol Ho_2O_3 katkılı numune katı hal reaksiyonu sonunda δ - Bi_2O_3 yanında α - Bi_2O_3 fazının piklerini de içerdiği görülmektedir. Fakat Şekil 2.(b)'de görüldüğü gibi ısınma ve soğuma uygulanan numunelerin katkısız δ - Bi_2O_3 fazına dönüştüğü görülmektedir. Katkısız kararlı δ - Bi_2O_3 örneğin faz yansıma pikleri $2\theta=27,718^\circ$ (111), $32,103^\circ$ (200), $46,180^\circ$ (220), $54,900^\circ$ (311), $57,491^\circ$ (222), $67,654^\circ$ (400), $74,550^\circ$ (331), $77,140^\circ$ (420) ve $85,997^\circ$ (422)'dir. JCPDS kart numarası 040-0320'dir.

Tablo 1. Mikro boyutlu başlangıç numuneleri kullanıldığı durum için katkı oranları, faz türü, elektriksel iletkenlik, aktivasyon enerjisi.

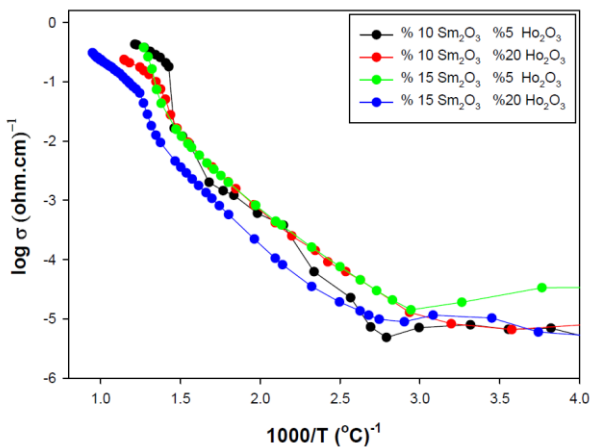
Örnek	Mikro-Sm ₂ O ₃ (x=% mol)	Mikro- Ho ₂ O ₃ (y=% mol)	Mikro-Bi ₂ O ₃ (1-x-y=% mol)	Faz Türü	Elektriksel İletkenlik 700°C(Ω.cm) ⁻¹	Aktivasyon Enerjisi (eV)	
						DS	YS
C1	10	5	85	α+δ	6,38x10 ⁻³	1,50	1,18
C2	10	20	70	δ	7,40x10 ⁻³	1,00	0,93
C3	15	5	80	δ	6,55x10 ⁻³	1,04	0,89
C4	15	20	65	δ	4,40x10 ⁻³	1,05	0,91

Tablo 2. Nano boyutlu başlangıç numuneleri kullanıldığı durum için katkı oranları, faz türü, elektriksel iletkenlik, aktivasyon enerjisi.

Örnek	Mikro-Sm ₂ O ₃ (x=% mol)	Mikro- Ho ₂ O ₃ (y=% mol)	Mikro-Bi ₂ O ₃ (1-x-y=% mol)	Faz Türü	Elektriksel İletkenlik 700°C(Ω.cm) ⁻¹	Aktivasyon Enerjisi (eV)	
						DS	YS
N1	10	5	85	δ	1,59x10 ⁻²	1,00	0,49
N2	10	20	70	δ	2,93x10 ⁻²	1,18	0,66
N3	15	5	80	δ	2,87x10 ⁻²	1,24	1,09
N4	15	20	65	δ	5,78x10 ⁻²	1,15	0,58



Şekil 2. Bi₂O₃ içerisine x=% 15 mol Sm₂O₃ y=% 20 mol Ho₂O₃ katkılı örnek (C4) için XRD desenleri a) Elektriksel iletkenlik ölçümünden önce b) Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra.



Şekil 3. Mikro yapıdaki x=% 10 mol Sm₂O₃ y=% 5 mol Ho₂O₃ (C1), x=% 10 mol Sm₂O₃ y=% 20 mol Ho₂O₃ (C2), x=% 15 mol Sm₂O₃ y=% 5 mol Ho₂O₃ (C3), x=% 15 mol Sm₂O₃ y=% 20 mol Ho₂O₃ (C4) örnekleri için sıcaklığa bağlı toplam elektriksel iletkenlik (σ_T).

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{Ho}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemi için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri 4 nokta metodu ölçüm sistemi ile yapılarak Şekil.3'de gösterilmiştir. Şekil 3.'de logaritmik iletkenliğin $1000/T$ (°C)'ye karşı grafiği literatüre uygun olarak verilmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçümü daire şeklindeki palet örnekler ölçüm boyunca oda sıcaklığından erime noktasının tam altındaki sıcaklığa kadar her 15 °C'de bir uygulanarak tamamlanmıştır. Şekil.3'de mikro yapı $x=10, 15$ mol Sm₂O₃; $y=5, 20$ mol Ho₂O₃ katkılı 750 °C'de normal ortamda 100 saat kalsine edilen örnekler görülmektedir. En yüksek iletkenlik değeri $x=10$ mol Sm₂O₃ ve $y=5$ mol Ho₂O₃ örneği için 950 °C'de 3.02×10^{-1} (Ω cm)⁻¹'dir. Ayrıca elektriksel iletkenlik sonuçları daha kolay karşılaştırılabilmesi için 700 °C 'de Tablo 1.'de gösterilmiştir.

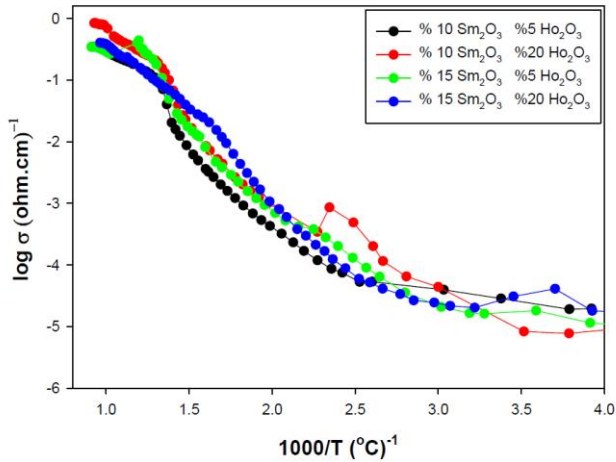
Şekil 4.'de nano yapıdaki $x=10, 15$ mol Sm₂O₃; $y=5, 20$ mol Ho₂O₃ katkılı 750 °C'de normal ortamda 100 saat kalsine edilen örnekler görülmektedir. En yüksek iletkenlik değeri $x=10$ mol Sm₂O₃ ve $y=20$ mol Ho₂O₃ örneği için 1000 °C 'de 8.13×10^{-1} (Ω cm)⁻¹'dir. Ayrıca nano yapıdaki örneklerin sonuçları elektriksel iletkenlik sonuçlarının daha kolay karşılaştırılabilmesi için 700 °C 'de Tablo 2.'de gösterilmiştir. Elektriksel iletkenlik karşılaştırma sonuçlarından görüldüğü üzere mikro yapıdaki numuneler nano yapıdaki numunelere göre daha düşük elektriksel iletkenlik değeri verdiği görülmektedir.

Üçlü örneklerin aktivasyon enerjisi Arrhenius formülü ile hesaplanmaktadır. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri seramik malzemelerin elektriksel iletkenliğinin Arrhenius formülü ile yönetileceğini göstermiştir. Arrhenius formülü;

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (4)$$

burada E_a aktivasyon enerjisini, σ_0 ön-üssel faktör, T Kelvin cinsinden sıcaklık ve k_B Boltzmann sabitidir. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{Ho}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemi $x=10$ mol

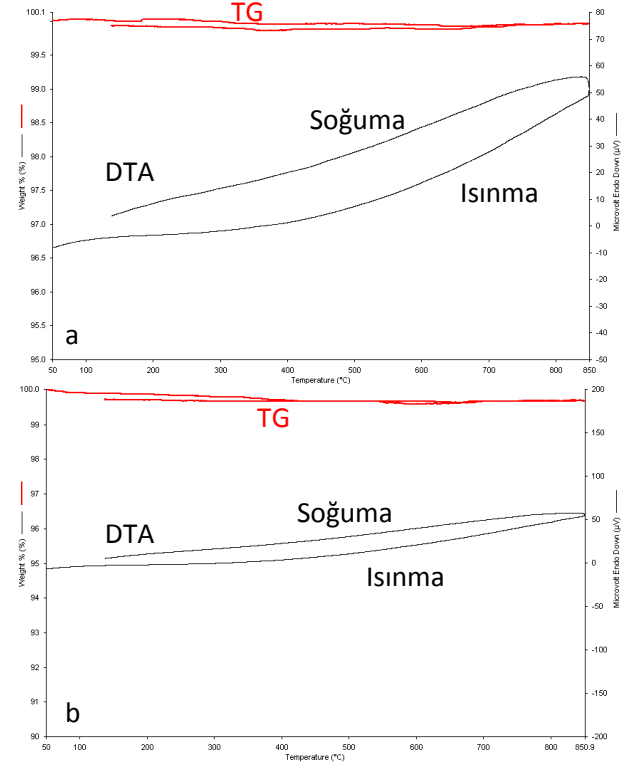
Sm_2O_3 ve $y=5$, 20 mol Ho_2O_3 için ve $x=15$ mol Sm_2O_3 ve $y=5$, 20 mol Ho_2O_3 için nano ve mikro boyutlu sistemler için hesaplanan aktivasyon enerjisi sonuçları karşılaştırmak için Tablo 1'de ve Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 1'de hesaplanan aktivasyon enerji sonuçlarından $x=10$ mol Sm_2O_3 ve $y=5$, 20 mol Ho_2O_3 katkılı örnekler için yüksek sıcaklık-YS (650 °C'den yüksek) aktivasyon enerjisi mol oranı arttıkça azalmaktadır. Fakat $x=15$ mol Sm_2O_3 ve $y=5$, 20 mol Ho_2O_3 katkılı örnekler için yüksek sıcaklık aktivasyon enerjisi mol oranı arttıkça artmaktadır. Tablo 1'deki bir diğer sonuç ise, düşük sıcaklık-DS (350 °C - 650 °C) aktivasyon enerjisi için, yüksek sıcaklıkta gözlenen azalma ve artma aynen gözlenmektedir. Tablo 2'den Nano boyutlu $x=10$ mol Sm_2O_3 ve $y=5$, 20 mol Ho_2O_3 düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık aktivasyon enerjileri sabit $x=10$ mol Sm_2O_3 örneği için artmaktadır. Fakat sabit $x=15$ mol Sm_2O_3 örneği için azalmaktadır. Nano yapı örneklerde genellikle yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasından dolayı daha düşük aktivasyon enerjisi gözlenmiştir.



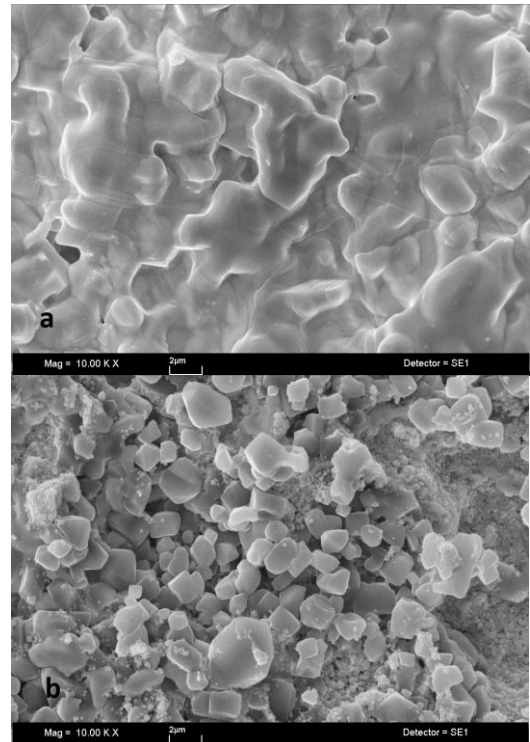
Şekil 4. Nano yapıdaki $x=10$ mol Sm_2O_3 $y=5$ mol Ho_2O_3 (N1), $x=10$ mol Sm_2O_3 $y=20$ mol Ho_2O_3 (N2), $x=15$ mol Sm_2O_3 $y=5$ mol Ho_2O_3 (N3), $x=15$ mol Sm_2O_3 $y=20$ mol Ho_2O_3 (N4) örnekleri için sıcaklığa bağlı toplam elektriksel iletkenlik (σ_T).

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.15}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.20}$ (C4) numunesi için Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termo ağırlık ölçer (TG) eğrileri siyah ve kırmızı renkli eğrilerle sırasıyla Şekil 5.'de gösterilmiştir. Diğer numunelerin DTA/TG eğrileri benzer davranış gösterdiğinden Şekil 5.'de sadece C4 numunesinin eğrileri gösterilmiştir. TG eğrisi (kırmızı eğri) ölçüm boyunca sistemde meydana gelen kütle kaybını göstermektedir. TG eğrileri yüzde 0,1 gibi önemsiz bir kütle kaybını işaret ettiği için sistem ölçüm işlemi sonunda kendi kararlı yapısını koruduğu açıkça görülmektedir. Şekil 5.(a)'da DTA (siyah eğri)'den 50 °C'den Bi_2O_3 'ün erime sıcaklığına kadar olan sıcaklık aralığında sistemde ne bir ekzotermik ne de bir endotermik reaksiyon görüldüğü için sistem kararlı yapısını bozmadığı açıkça anlaşılmaktadır. Bu kararlı halin fiziksel anlamı ise ikili katkıyla $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazı oda

sıcaklığında bile kararlı halini korumuştur. Şekil 5.(b) ise aynı sistemde elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki DTA/TG eğrileri gösterilmiştir. Şekil 5.(b)'de ise yine sistemde ne endotermik ne de ekzotermik herhangi bir pik gözlenmemiştir. Böylece sistem kararlı halini düşük ve yüksek sıcaklıklarda göstermiştir.



Şekil 5. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.15}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.20}$ (C4) örneği için DTA/TG eğrileri a) Elektriksel iletkenlik ölçümünden önce b) Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra



Şekil 6. SEM görüntüleri a) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.20}$ (C2) örneği için b) Nano- $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.20}$ (N2) örneği için.

Üretilen katı seramik elektrolitlerin yüzey özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Mikro yapıda - (C2) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.20}$ numunesi Şekil 6.(a)'da, Nano yapıda - (N2) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.20}$ numunesi Şekil 6.(a)'da gösterilmiştir. SEM görüntüleri üçlü sistemin yüzey özelliklerini, yüzey pürüzlülüğünü ve yapısı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Şekil 6.'da tanecik boyutları ve tanecik sınırları açıkça görülebilmektedir. Şekil 6.b'de daha küçük boyutlu tanecikler görülmektedir. Bu sonuçlar XRD sonuçları ile uyum içindedir.

4. Sonuç

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{Ho}_2\text{O}_3)_y$ ($x=10, 15$ % mol, $y=5, 20$ % mol) üçlü system materyalleri nano ve mikro yapıda katı hal reaksiyonu metodu ile ısıl işleme (750 °C'de 100 saat) sentezlendi. KOYP'nin en önemli bileşeni olan elektrolit tabakası için üretilen bu katı ve geçirgen yapıdaki seramik elektrolitlerin yapısal özellikleri X-Işınları Difraktometresi (XRD), Diferansiyel Termal Analiz - Termo ağırlık ölçer (DTA -TG) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edilerek önemli bulgular elde edilmiştir. Nano boyutlu başlangıç numuneleri kullanıldığı durum için daha kararlı yapı ve yüksek elektriksel iletkenlik göstermiştir. Elektriksel özellikleri ise çalışmada şema halinde verilen dört nokta elektriksel iletkenlik cihazı ile ölçüldü. Nano ve mikro yapıdaki katı seramik elektrolitlerin özellikleri karşılaştırıldı. XRD ölçümleri sonuçları, nano ve mikro $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{Ho}_2\text{O}_3)_y$ ($x=10, 15, y=5, 20$) örneklerinin δ -fazlı yüzey merkezli kübik kristaloğrafik yapıda olduğunu göstermiştir. Fakat mikro- $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.05}$ yapısındaki örnekte δ -fazına ek olarak α -fazi da içerdiği görülmüştür. Faz kararlılığının tayini DTA ölçümleri ile yine kontrol ve karşılaştırılması yapılarak çoğu örneğin Bi_2O_3 'in kararlı δ -fazına sahip olduğu gösterilmiştir. Sıcaklığa bağlı elektriksel iyonik iletkenlik ölçümleri sonucunda en yüksek elektriksel iletkenlik nano- $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.15}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.20}$ sistemi için 700 °C'de 5.78×10^{-2} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹dir ve mikro- $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_{0.20}$ sistemi için 700 °C'de 7.40×10^{-3} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹dir. Aktivasyon enerjileri ise elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarından elde edilerek nano boyutlu örnekler için $0,49$ eV'tan $1,21$ eV'a ve mikro boyutlu örnekler için $0,90$ eV'tan $1,50$ eV'a kadar değişmektedir.

Çalışmada sentezi gerçekleştirilen katı elektrolit sistemlerinin KOYP'lerinin elektrolit tabakasında ve birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılabilecekleri öngörülmektedir.

Kaynakça

[1] Meibuhr, S.G. 1966. Review of United States fuel-cell patents issued from 1860 to 1947. *Electrochimica Acta*, 11(9), 1301-1308.

- [2] Fuel-cells. <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/index.php> (Erişim Tarihi: 21.01.2007).
- [3] Eser, D. 2007. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri İçin Katot Üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 54s, İstanbul.
- [4] Çetinkaya, M., Karaosmanoglu, F. 2003. Yakıt Pilleri. Makine Mühendisleri Odası Bülteni, 11920, 18-30.
- [5] Yamamoto, O. 2000. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochimica Acta*, 45, 2423-2435.
- [6] Steele, B.C.H. 2001. Materials for fuel-cell technologies. *Journal of Materials Science*, 36, 1053-1068.
- [7] Ma, Y., Wang, X., Raza, R., Muhammed, M., Zhu, B. 2010. Thermal stability study of SDC/ Na_2CO_3 nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7), 2580-2585.
- [8] Polat, Y., Dağdemir, Y., Arı, M. 2016. Structural, thermal, electrical and morphological characterization of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$ nanostructures prepared by solid state synthesis. *Current Applied Physics* 16, 1588-1596.
- [9] Polat, Y., Akalan, H., Arı, M. 2017. Thermo-Electrical and Structural Properties of Gd_2O_3 and Lu_2O_3 Double-Doped Bi_2O_3 . *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 614-622.
- [10] Polat, Y., Arı, M., Dağdemir, Y. 2017. Phase stability, thermal, electrical and structural properties of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$ electrolytes for solid oxide fuel cells. *Phase Transitions*, 90(4), 387-398.
- [11] Polat, Y. Nano- Bi_2O_3 'e Sm_2O_3 , CeO_2 ve Yb_2O_3 Katkılanarak Elektrolit Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 151s, Kayseri.
- [12] Beg, S., Al-Areqi, N.A.S., Ghaleb, Kh.A.S., Al-Alas, A., Hafeez, S., 2014. Effect of Ni(II) substitution on phase stabilization electrical properties of BiCo(III)VOX.20 oxide-ion conductor. *Philosophical Magazine* 94, 1661-1673.
- [13] Arabacı, A., Serin, Ö., Sarıboğa, V., Öksüzömer, M.F., 2016. Characterization of Sm and Nd Co-Doped Ceria-Based Electrolyte Materials. *Acta Physica Polonica A* 129, 524-527.
- [14] Watanabe, A., Sekita, M., 2005. Stabilized δ - Bi_2O_3 phase in the system Bi_2O_3 - Er_2O_3 - WO_3 and its oxide-ion conduction. *Solid State Ionics* 176, 2429-2436.
- [15] Dapčević, A., Poleti, D., Rogan, J., Radojković A., Radović, M., Branković, G., 2015. A new electrolyte based on Tm^{3+} -doped δ - Bi_2O_3 -type phase with enhanced conductivity. *Solid State Ionics* 280, 18-23.