

## Eş Zamanlı Yb ve Dy Katkılanmış CeO<sub>2</sub> Elektrolitinin Hidrotermal Yöntem ile Sentezi ve Kristal Yapı Analizi

Handan ÖZLÜ TORUN<sup>1\*</sup> 

<sup>1</sup> Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Elbistan Mühendislik Fakültesi, Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi, Kahramanmaraş, TÜRKİYE

Geliş / Received: 05/12/2018, Kabul / Accepted: 11/07/2019

### Öz

Bu çalışmada, farklı katkı türlerinin, farklı oranlarda seryum oksit içerisine katkılanması ile kristal yapı değişiklikleri incelenmiştir. Katkı türleri olarak lantan grubu elementi olan Yb ve Dy kullanılmıştır. Öncelikli olarak katkı miktarı %20 olacak şekilde katkılar yapılmış, katkı miktarı ve katkı türüne ait yarıçap değerlerinin kristal yapı üzerinde etkisi değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, toplam katkı oranı %10 düşürülmüştür. Sentez işlemlerinde hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Sinterleme işlemleri, 300, 600 ve 900 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilerek kristal yapı aydınlatmasında ise XRD kullanılmıştır. Tanecik boyutu ve element analizi SEM-EDS ile yapılmıştır. Yapılan analiz çalışmaları neticesinde, hidrotermal yöntem ile toplam katkı oranının %10 olan Ce<sub>0,9</sub>Yb<sub>0,05</sub>Dy<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> bileşiğinin kübik kristal örgüye sahip olduğu bulunmuştur. Seramik elektrolit yapımında Ce<sub>0,9</sub>Yb<sub>0,05</sub>Dy<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> bileşiğinin kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Seramik elektrolit, hidrotermal, ikili katkılama

### Synthesis of Dy and Yb Co-Doped CeO<sub>2</sub> by Hydrothermal Method and Crystal Structure Analysis

#### Abstract

In this study, crystal structure changes were investigated by dope types into cerium oxide in different ratios. The lanthanum group elements, Yb and Dy, were used as dope types. The contribution amount was 20%, and the effect of the additive and dope type on the crystal structure was evaluated. According to the findings, the total contribution rate was reduced by 10%. The hydrothermal method was used in the synthesis process. Sintering processes were carried out at 300, 600, and 900 °C temperatures and XRD were used in crystal structure determination. The particle size and element analysis were performed with SEM-EDS. As a result of the analysis studies, it was found that the total contribution rate of Ce<sub>0,9</sub>Yb<sub>0,05</sub>Dy<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> with the hydrothermal method has a cubic crystal lattice. It was concluded that Ce<sub>0,9</sub>Yb<sub>0,05</sub>Dy<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> compound could be used in the construction of ceramic electrolyte.

**Keywords:** Ceramic electrolyte, hydrothermal, co-doping

### 1. Giriş

Fosil enerji kaynaklarının tükeniyor olması ve sera gazı etkisinden dolayı son zamanlarda alternatif enerji arayışları dikkat çekmektedir. Yakıt hücreleri hidrojen enerjisini kullanan ve son zamanlarda sıkça karşımıza çıkan alternatif enerji kaynaklarından bir tanesidir. Tablo 1

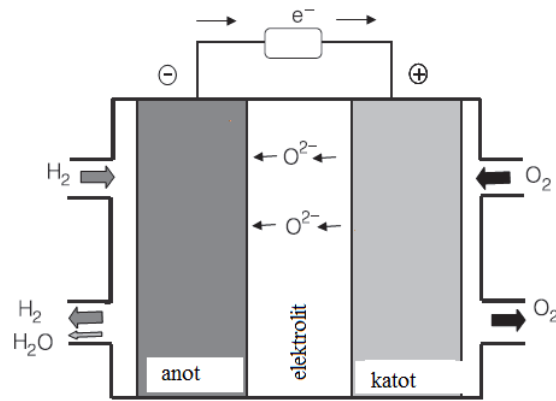
'de görüleceği üzere yakıt hücresi içerisinde kullanan elektrolit çeşidi bakımından beş türe ayrılmaktadır. Katı oksit yakıt hücreleri ise düşük sera gazı salınımı ve yüksek verimi gibi özelliklerinden dolayı geliştirilmesi gereken bir yakıt hücresi türüdür (Gómez ve Hotza, 2016; Khandkar vd., 2000; Bompard vd., 2008).

**Tablo 1.** Yakıt hücresi tipleri ve kullanım alanları (Andersson, 2009)

	<b>Alkali Yakıt hücresi (AFC)</b>	<b>Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)</b>	<b>Polimer Elektrolit Yakıt Hücresi (PEMFC)</b>	<b>Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)</b>	<b>Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)</b>
<b>Elektrolit</b>	Alkali-Potasyum Hidroksit	Fosforik Asit	Polimer	Seramik	Erimiş Karbonat
<b>Elektrolitteki Taşıyıcı</b>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>
<b>Yakıt Türü</b>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar, Fosil yakıtlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar
<b>Çalışma Sıcaklığı</b>	50-200 <sup>0</sup> C	~220 <sup>0</sup> C	70-100 <sup>0</sup> C	500-1000 <sup>0</sup> C	~650 <sup>0</sup> C
<b>Güç Üretim Verimi (%)</b>	45-60	45-65	40-70	45-75	50-65
<b>Uygulama Alanları</b>	Uzay, sabit güç	Kojenerasyon, sabit güç, taşıma	Uzay, taşıma	Kojenerasyon, sabit güç, ticari ve sanayi uygulamaları	Kojenerasyon, sabit güç

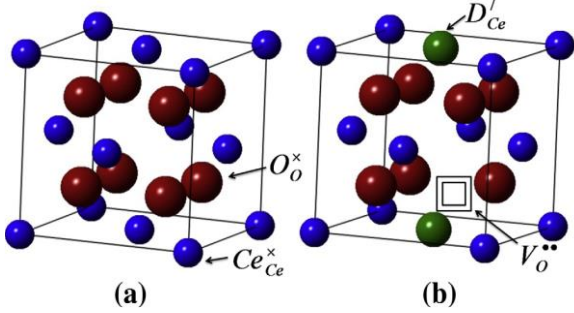
Şekil 1’de görüleceği üzere katı oksit yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Basit olarak yapılarında anot, katot elektrotu ve elektrolitten oluşur. Bir katı oksit yakıt hücresinin önemli bileşeni yoğun seramik elektrolittir. Elektrolit olarak kullanılacak bileşik, oksijen iyonik iletkenliği göstermeli, kararlı olmalı ve diğer bileşenler ile kimyasal reaksiyona girmemelidir. Günümüzde 8YSZ elektroliti, en çok bilinen ve çalışılan seramik elektrolittir. Ancak, 8YSZ 1000 °C üzerinde yüksek oksijen iyonik iletimi göstermektedir. Bu sıcaklık ise hücre maliyetini yükseltmekte ve yakıt hücresinin diğer bileşenlerinin bozulmasına sebep olmaktadır. ZrO<sub>2</sub> tabanlı elektrolitlere alternatif olarak CeO<sub>2</sub> elektrolitleri sahip oldukları florit yapıları ile oksijen iyonik iletkenliği göstermektedir. Ve çalışma sıcaklığını 550-800 °C aralığına indirebilmektedir (Mahato vd.,2015; Badwal

ve Foger, 1996; Goodenough, 2003; Shuk vd., 1996).

**Şekil 1.** Katı oksit yakıt hücresi bileşenleri

CeO<sub>2</sub>'in seramik elektrolit olarak kullanılabilmesi için kristal yapısının florit yapıda olması gerekmektedir. Şekil 2’de saf CeO<sub>2</sub> ve katkılanmış CeO<sub>2</sub> kristal yapıları görülmektedir. Florit yapı elde edilmesinde ve iletkenliğini iyileştirmede katkı maddesi türü, miktarı, yarıçapı, sentez şartları etkilidir.

Şimdiye kadar CeO<sub>2</sub> içerisine farklı bileşikler değişik oranlarda katkılanarak çalışılmıştır (Chou vd., 2013; Mendiuk vd., 2016; Cesario vd., 2016; Anjeneya vd., 2013; Steele, 2000; Stambouli ve Traversa, 2002).



**Şekil 2.** (a) Ce ait kristal yapı (b) Katkılanmış Ce içerisinde oksijen iyonu boşluğu (Stambouli ve Traversa, 2002)

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda Gd ve Sm katkılı kübik kristal örgülü CeO<sub>2</sub> bileşiğinin iletkenliğinin yüksek olduğu bulunmuştur. Ancak, son zamanlarda ikili katkılamalar kullanılarak iletkenliğin tek tür katkılamalara göre iletkenlik derecesinin %10-15 arasında iyileştirildiği görülmüştür. CeO<sub>2</sub> seramik elektroliti üretilirken katkı aralığının %1-20 aralığında olması gerektiği, yüksek oranlarda katkılama yapmanın hücre içerisinde gerginliği artırdığı, iletkenlik değerini düşürdüğü bulgulanmıştır. Yarı çapı Ce kationundan yüksek olan iyonlar kristal örgüde oksijen iyonlarının hareket edebileceği boşluk oranını artıracığından iletkenliği artırmaktadır (Moure vd., 2012; Wang vd., 2016; Kahlaoui vd., 2013; Ramesh ve Raju, 2012; Madhusudan vd., 2018).

Kübik yapıli seramik elektrolit elde edilmesinde farklı sentez yöntemleri kullanılmaktadır. En çok kullanılan sentez yöntemleri, klasik katı hal, glisin nitrat, sol-gel, hidrotermal, birlikte çöktürme, ultrasonik, mikrodalga ile çözme teknikleridir (Madhusudan vd., 2018; Arabacı ve Öksüzömer, 2012; Ozlu vd., 2014). Seçilen yönteme göre başlangıç bileşikleri değişmektedir. Örneğin klasik katı hal yönteminde kationların oksitli bileşikleri

kullanılırken, sol-jel yönteminde nitrat/hidrat içeren bileşikleri kullanılır. Ayrıca, kullanılan sentez yöntemine göre de düşük tanecik boyutlu üretim yapabilen yöntem yüzey alanını artıracığından iletkenlik üzerine olumlu etkisi olmaktadır. Seçilen yöntemin maliyet, zaman ve verim, açısından en uygun olanı tercih edilmelidir. Klasik katı hal sentezinde kristal boyut 90 angström iken hidrotermal yöntemde aynı bileşik için 54 angströmdür (Kim vd., 2013). Hidrotermal yöntem ile kısa sürede nano boyutlu tanecikler edilebilmektedir. Hidrotermal yöntemle yapılan sentez işlemleri genel olarak şu şekilde tanımlanabilir; 100 °C üzerinde ve 1 atm basınçtan daha yüksek basınçta sulu ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlardır. Reaksiyon sonucu elde edilen bileşiklerin tanecik boyutu nano düzeye kadar inebilmektedir (Kerli vd., 2013; Panahi-Kalamuei vd., 2015).

Bu çalışmada, yukarıda verilen bilgiler ışığında iki farklı lantan grubu element eş zamanlı olarak kısa süreli hidrotermal yöntem kullanılarak CeO<sub>2</sub> içerisine katkılanmıştır. Katkı türleri ile ilgili oranlar ve deney şartları literatürden farklılık göstermektedir. Katkılamada farklı mol oranları ve sentez ısıl işlem adımları ile kübik kristal örgüye sahip toz CeO<sub>2</sub> bileşiği elde edilmeye çalışılarak bu faktörlerin etkisi incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Seramik elektrolit; Ce<sub>1-2x</sub>Dy<sub>x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez işlemleri için başlangıç malzemeleri olarak (Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O) (Alfa Aesar, %99.9), (Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O) (Aldrich, %99.9), (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) (Alfa Aesar %99.9) kullanılmıştır. İstenen yüzdelerde tartımlar gerçekleştirildikten sonra beherde içerisinde 75 ml saf suda çözme işlemi yapılmıştır. Manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırma işlemine devam edilen berrak çözelti içerisine önceden hazırlanan 6M NaOH, yaklaşık 30

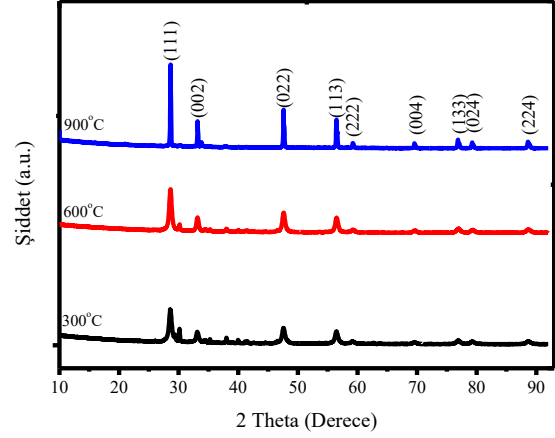
dakika boyunca çökmeler tamamlanincaya kadar damla damla eklenmiştir. Çökeltme işlemi tamamlanınca teflon kap içerisine alınan krem renkli heterojen çözelti, hidrotermal işlem için çelik hazne içerisine yerleştirilerek kapak sıkıca kapatılmıştır. Hidrotermal işlem sıcaklık 180 °C, süre ise 12 saat olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem sonrasında teflon kap içerisinden alınan örnek süzgeç kâğıdında süzme işlemi sonrasında saf su ile 3 kez yıkanarak bir gece oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutma sonrası süzgeç kağıdından alınan toz örnekler agat havanda yaklaşık olarak 10 dakika el ile öğütülmüştür. Toz örnekler alümina kroze içerisine alınarak sırayla 300 °C, 600 °C ve 900 °C 18 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Her bir ısıl işlem sonrasında ara öğütmeler yapılarak ve XRD analizi için toz örnekler alınmıştır.

Karakterizasyon çalışmalarında; Toz elektrolitin kristal yapıları Panalitık Emphyrean X-ray difraktometre üzerinde araştırıldı. Kristal büyüklüğü Scherrer denklemi kullanılarak hesaplandı. X'Pert High Score Plus yazılımı kullanıldı. Örneklerin yüzey morfolojisi araştırmalarında Zeiss EVO 10LS marka taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Element analizlerinde ise EDS kullanıldı.

### 2.1. Kristal Yapı Aydınlatması

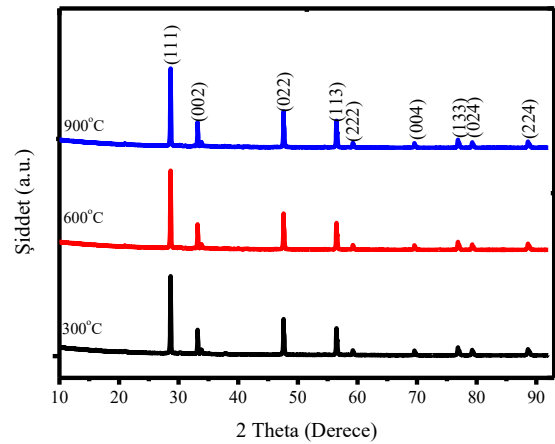
X-ışınımı kırınım yöntemi, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimine bağlı olarak x-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz için parmak izi niteliğindedir. XRD ölçümleri sonrasında ICSD kütüphaneden yararlanarak, sentezlenen tozların kristal örgüsü tespit edilebilmektedir. Şekil 3'de toplam katkı türü miktarı %20 olarak yapılan hidrotermal sentez işlemi sonrasında toz örnekler için XRD deseni görülmektedir. Ce<sub>0.8</sub>Yb<sub>0.1</sub>Dy<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> toz örneğin 300 °C 18 saat ısıl işlem sonrasında seramik elektrolit için beklenen kübik yapının oluşmadığı

gözlemlendi. 600 °C ve 900 °C 18 saat yapılan ısıl işlem ve ara öğütmeler sonrasında %20 katkı oranı ile saf kübik kristal yapı elde edilememiştir.



Şekil 3. Farklı sıcaklıklarda Ce<sub>0.8</sub>Yb<sub>0.1</sub>Dy<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> ait XRD toz deseni

CeO<sub>2</sub> kübik kristal örgüye sahip seramik formunu elde edebilmek için katkı türlerinin % mol oranı düşürülerek ısıl işlem ve öğütme basamakları tekrarlanmıştır. Toplam katkı oranı %10 olan Ce<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Dy<sub>0.05</sub> toz örneğin, Şekil 4'de görüldüğü gibi 300 °C 18 saat ısıl işlemten itibaren kübik kristal örgülü toz seramik elektrolit elde edilmiştir. (ICSD No:98-015-7419).



Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda Ce<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Dy<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> ait XRD toz deseni

Tablo 1' de ise 300 °C, 18 saat ısıtılma işlemi sonrası yapılan XRD analizi değerlendirme sonuçlarına göre kübik kristal örgüye sahip CeO<sub>2</sub>'in piklerinin şiddeti, bağıl şiddeti, d ve  $\theta$  değerleri ayrıntıları görülebilmektedir. %20 mol oranında kristal yapı elde edilemediğinden bu bileşiğe ait sonuçlara yer verilmemiştir.

**Tablo 1.** Ce<sub>0.8</sub>Yb<sub>0.1</sub>Dy<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 300 °C 18 saat sonrası XRD verileri

Açı [°2 $\theta$ ]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2 $\theta$ ]	d- [Å]	Bağıl Şiddet [%]	Pik Genişliği	ICSD
28.5258	9583.32	0.3838	3.12658	100.00	0.4605	98-015-7419
33.0324	2766.50	0.2303	2.70959	28.87	0.2763	98-015-7419
47.4933	4800.14	0.3582	1.91287	50.09	0.4298	98-015-7419
56.2437	3182.88	0.3582	1.63425	33.21	0.4298	98-015-7419
59.0901	593.15	0.4093	1.56213	6.19	0.4912	98-015-7419
69.4075	534.66	0.6652	1.35298	5.58	0.7982	98-015-7419
76.6657	1037.46	0.2558	1.24196	10.83	0.3070	98-015-7419
79.0827	680.76	0.3326	1.20995	7.10	0.3991	98-015-7419
88.3594	837.41	0.3582	1.10530	8.74	0.4298	98-015-7419

Elde edilen toz seramik elektrolitlerin sıcaklığa bağlı olarak kristal yapı değişiklikleri analiz edilmiştir. Kristal büyüklüğü ve kristal gerilmeleri hesaplamalarında Debye-Scherrer eşitliğinden kullanılmıştır. Debye-Scherrer hesaplamalarında en yüksek şiddete sahip üç pik (111), (022) ve (133) kullanılmıştır. Kristal büyüklüğü ve kristal değerleri aritmetik ortalamalar alınmıştır.

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \beta = \beta_{obs} - \beta_{std} \quad (1.1)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan\theta} \quad \beta = \sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{std}^2} \quad (1.2)$$

Bu denklemlerde D kristal büyüklüğünü,  $\lambda$  kullanılan x-ışınının dalga boyunu (Cu K $\alpha$  1.5418),  $\beta$  pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM),  $\theta$  Bragg açısını ve  $\varepsilon$  kristal gerilmesini ifade etmektedir. Cihazdan

kaynaklanan hataların minimize edilmesi için silikon standart kullanılarak FWHM değerleri belirlenecek ve yukarıdaki denklemde yerine konuldu. Elde edilen sonuçlar Tablo 2'de görülmektedir.

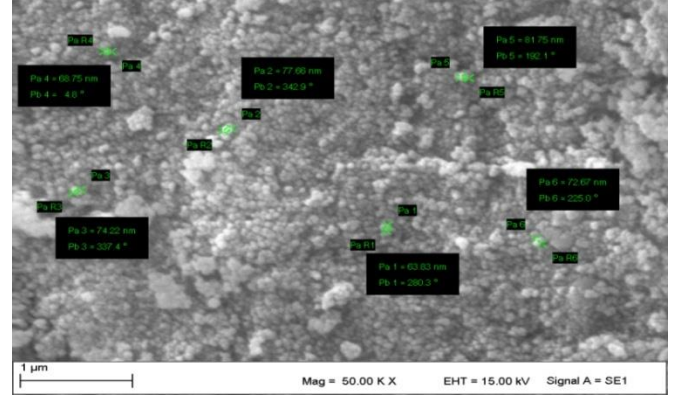
**Tablo 2.** Ce<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Dy<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> toz örneğinin kristal yapı değerleri

Örnek	Birim Hücre Parametresi	Uzay Grubu	Hacim	Kristal Boyutu (nm)			
				Ana değer	(111)	(022)	(113)
Ce <sub>0.9</sub> Yb <sub>0.05</sub> Dy <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> (300 °C)	5.4164	Fm-3m	158.84	22.54	21.26	24.42	25.42
Ce <sub>0.9</sub> Yb <sub>0.05</sub> Dy <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> (600 °C)	5.4142	Fm-3m	158.71	25.10	26.42	25.07	22.38
Ce <sub>0.9</sub> Yb <sub>0.05</sub> Dy <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> (900 °C)	5.4072	Fm-3m	158.09	57.62	67.6	49.78	38.57

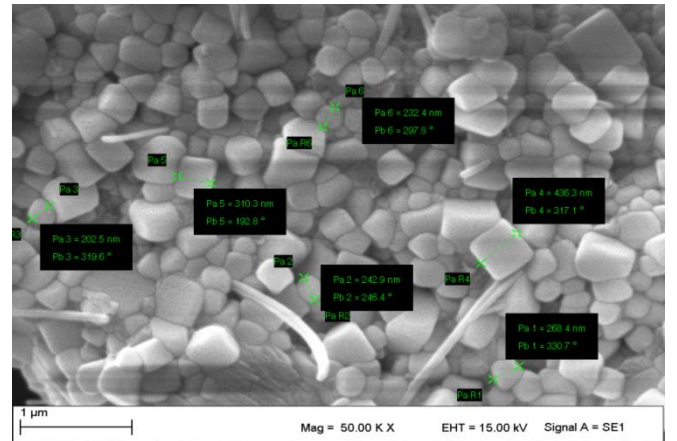
Kübik kristal örgüye sahip CeO<sub>2</sub> örgü parametresi  $a = 0.541$  nm'dir [Omar vd., 2009]. 300 °C 18 saat ısıl işlem sonrası oluşan toz seramik elektrolit kristal örgü parametresinde artış gözlemlendi. Bu artışın temel nedeni katkı türlerinin iyonik yarıçaplarının Ce<sup>4+</sup> 'den büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Ce<sup>4+</sup> iyonik yarıçapı 0.967 Å, Dy<sup>3+</sup> iyonik yarıçapı 1.053 Å ve Yb<sup>3+</sup> için iyonik yarıçap değeri 0.985 Å'dur [Database of ionic radii, 2018]. Kristal örgüde Ce<sup>4+</sup> yerine Dy<sup>3+</sup> ve Yb<sup>3+</sup> yerleşir. Kristal boyutlar 22-57 nm aralığında değişmektedir. Seramik elektrolitler için kristal boyut önemlidir. Kristal boyutunun düşük olmasının iletkenlik üzerine olumlu yönde etkisi bulunmaktadır.

## 2.2. Yüzey Analiz

Toz formunda 300 ve 900 °C Ce<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Dy<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> örneklerinin yüzey analiz görüntüleri ve EDS sonuçları Şekil 5, 6 ve 7' de verilmiştir. Şekil 5'te 300°C de ısıl işlem görmüş örneğin tane boyutları 60-100 nm arasında değiştiği görülmüştür. Öğütme sonrasında 900 °C ısıl işleme tabi tutulan örneğin Şekil 6' da görülebileceği üzere ise tane boyutlarının 200-450 nm arasında değiştiği bulgulanmıştır.

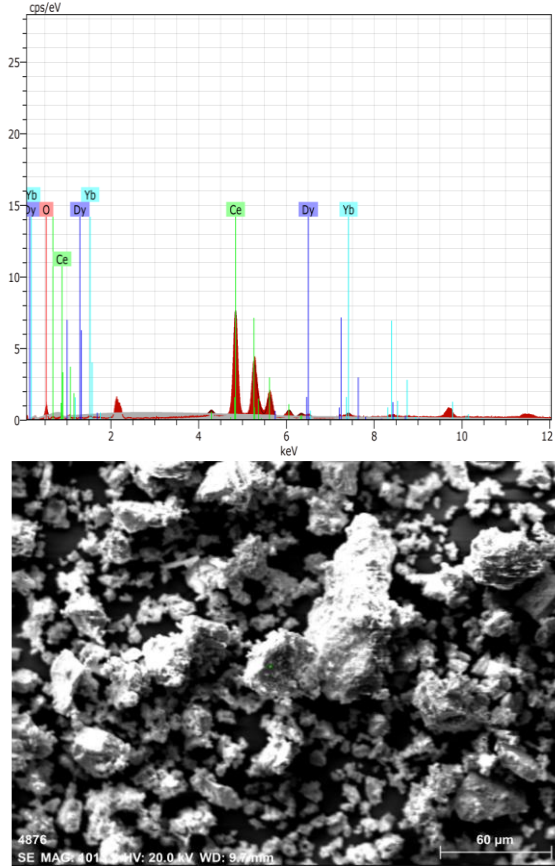


**Şekil 5.** 300 °C ısıl işlem görmüş Ce<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Dy<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> örneğinin yüzey analiz görüntüsü.



**Şekil 6.** 900 °C ısıl işlem görmüş Ce<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Dy<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> örneğinin yüzey analiz görüntüsü

Isıl İşlem tane boyutunu büyüttüğü görülmüştür. Sıcaklık faktörü ile difüzyon hızı artmaktadır. Küçük boyutlu tanecikler bir araya gelerek daha büyük tane boyutlu yapılar oluşmaktadır.



**Şekil 7.** Ce<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Dy<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> örneğinin EDS analizi

EDS sonuçlarına göre kristal yapıda Ce, Dy, O ve Yb atomları görülmüştür. Kaplamadan kaynaklı Au pikleri de mevcuttur. Ağırlıkça oran olarak başlangıç stokiyometrisine yakın oranlar görülmüştür.

### 3. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada, seryum kristal yapısı üzerine sıcaklık, katkı türü ve miktarının etkisi incelenmiştir. Yapılan hidrotermal sentez işlemleri sonucunda katkı türü olarak seçilen Yb ve Dy atomlarının toplam katkı miktarının %20 olması kübik yapının oluşmasını

engellemiştir. Sıcaklık basamaklarının kademeli olarak artırılması, kristal yapıda iyileşmeye sebep olsa da yeterli gelmemiştir. Kübik yapının oluşabilmesi için Yb ve Dy toplam katkı aralığı %10 düşürülmüş ve böylece istenilen kristal yapının düşük sıcaklıklardan itibaren elde edildiği bulgulanmıştır. SEM-EDS sonuçlarına göre ısıl işlemin tane boyutlarını artırdığı gözlenmiştir. Kristal yapının Ce, Dy, Yb ve O atomlarından oluştuğu tespit edilmiştir. Hidrotermal yöntem ile kübik kristal örgüye sahip seramik toz elektrolitler başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve 300 °C den itibaren nano boyutlu kristal örgüye sahip malzemeler elde edilmiştir. Mevcut sonuçlar ile Ce<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Dy<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> seramik elektrolit olarak kullanılabilir özelliktedir.

### 4. Teşekkür

Bu çalışmada destek veren KSÜ Elbistan Teknoloji Fakültesine teşekkür ederim.

### 5. Kaynaklar

- Andersson, M. (2009). "SOFC modeling considering mass and heat transfer, fluid flow with internal reforming reactions". Lund University.
- Anjaneya, K. C., Nayaka, G. P., Manjanna, J., Govindaraj, G., Ganesha, K. N. (2013). "Preparation and characterization of Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (x=0.1–0.3) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC", *Journal of Alloys and Compounds*, 578, 53-59.
- Arabacı, A., Öksüzömer, M. F. (2012). "Preparation and characterization of 10 mol% Gd doped CeO<sub>2</sub> (GDC) electrolyte for SOFC applications", *Ceramics International*, 38(8), 6509-6515.
- Badwal, S. P. S., Foger, K. (1996). "Solid oxide electrolyte fuel cell

- review”, *Ceramics International*, 22(3), 257-265.
- Bompart, E., Napoli, R., Wan, B., Orsello, G. (2008). “Economics evaluation of a 5 kW SOFC power system for residential use”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(12), 3243-3247.
- Cesário, M. R., Savary, E., Marinel, S., Raveau, B., Caignaert, V. (2016). “Synthesis and electrochemical performance of Ce<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> solid electrolytes: The potential of microwave sintering”, *Solid State Ionics*, 294, 67-72.
- Chou, C. C., Huang, C. F., Yeh, T. H. (2013). “Investigation of ionic conductivities of CeO<sub>2</sub>-based electrolytes with controlled oxygen vacancies”, *Ceramics International*, 39, S627-S631.
- Database of ionic radii, (2018), <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>
- Gómez, S. Y., Hotza, D. (2016). “Current developments in reversible solid oxide fuel cells”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 61, 155-174.
- Goodenough J. B. (2003). “Oxide-ion electrolytes. Annual review of materials research”, 33(1), 91-128.
- Kahlaoui, M., Chéfi, S., Inoubli, A., Madani, A., Chéfi, C. (2013) “Synthesis and electrical properties of co-doping with La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, and Eu<sup>3+</sup> citric acid-nitrate prepared samarium-doped ceria ceramics”, *Ceramics International*, 39(4), 3873-3879.
- Khandkar, A., Hartvigsen, J., Elangovan, S. (2000). “A techno-economic model for SOFC power systems”, *Solid State Ionics*, 135(1-4), 325-330.
- Kerli, S., Alver, U., Yaykasli, H., Avar, B., Tanriverdi, A., Kursun, C. (2013). “Synthesis of Fluorine Doped Zinc Oxide Particles by Hydrothermal Method”, *Asian Journal of Chemistry*, 25(13), 7539.
- Kim, G., Lee, N., Kim, K. B., Kim, B. K., Chang, H., Song, S. J., Park, J. Y. (2013). “Various synthesis methods of aliovalent-doped ceria and the ionic properties for intermediate temperature solid oxide electrolytes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(3), 1571-1587.
- Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., Balani, K. (2015). “Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review.” *Progress in Materials Science*, 72, 141-337.
- Madhusudan, C., Kasarapu, V., Chittimadula, M., Reddy, Y. S., Reddy, C. V. (2018) “Synthesis and characterization of Y and Dy co-doped ceria solid electrolytes for IT-SOFCs: a microwave sintering” *Rare Metals*, 1-8.
- Mendiuk, O., Nawrocki, M., Kepinski, L. (2016). “The synthesis of Ce<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> (Ln= Pr, Sm, Gd, Tb) nanocubes by hydrothermal methods”, *Ceramics International*, 42(1), 1998-2012.
- Moure, A., Castro, A., Martinez, I., Moure, C., Tartaj, J. (2012). “Synthesis, sintering and ionic conductivity of scandia-doped ceria ceramic materials obtained by different procedures”, *Ceramics International*, 38(7), 5907-5914.
- Omar, S., Wachsman, E. D., Jones, J. L., Nino, J. C. (2009). “Crystal structure–



- ionic conductivity relationships in doped ceria systems”, *Journal of the American Ceramic Society*, 92(11), 2674-2681.
- Ozlu, H., Cakar, S., Bilir, C., Ersoy, E., Turkoglu, O. (2014). “Synthesis and characterization of  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based solid electrolyte doped with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>”, *Bulletin of Materials Science*, 37(4), 843-848.
- Panahi-Kalamuei, M., Alizadeh, S., Mousavi-Kamazani, M., Salavati-Niasari, M. (2015). “Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanoparticles via hydrothermal route”, *Journal of Industria and Engineering Chemistry*, 21, 1301-1305.
- Ramesh, S., Raju, K. J. (2012). “Preparation and characterization of Ce<sub>1-x</sub>(Gd<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>)<sub>x</sub>O<sub>2</sub> electrolyte for IT-SOFCs”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(13), 10311-10317.
- Shuk, P., Wiemhöfer, H. D., Guth, U., Göpel, W., Greenblatt, M. (1996). “Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Solid State Ionics*, 89(3-4), 179-196.
- Steele, B. C. (2000). “Appraisal of Ce<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>2-y/2</sub> electrolytes for IT-SOFC operation at 500° C”, *Solid state ionics*, 129(1-4), 95-110.
- Stambouli, A. B., & Traversa, E. (2002). “Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy”. *Renewable and sustainable energy reviews*, 6(5), 433-455.
- Wang, X. W., Chen, J. G., Tian, Y. W., Wang, X. E., Zhang, B. H., Chang, X. H. (2016). “Lattice strain dependent on ionic conductivity of Ce<sub>0.8+x</sub>Y<sub>0.2-2x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>1.9</sub> (x= 0–0.08) electrolyte”, *Solid State Ionics*, 296, 85-89.