

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**Gd₂O₃, Tb₄O₇, VE Ho₂O₃ ÜÇLÜ KATKILI Bi₂O₃'İN
SENTEZLENMESİ, YAPISAL VE ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Hazırlayan
Atakan ÇENGEL**

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet ARI**

Yüksek Lisans Tezi

**Mayıs 2019
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**Gd₂O₃, Tb₄O₇ VE Ho₂O₃ ÜÇLÜ KATKILI Bi₂O₃'İN
SENTEZLENMESİ, YAPISAL VE ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Atakan ÇENGEL**

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet ARI**

**Mayıs 2019
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.



Atakan ÇENGEL

“Gd₂O₃, Tb₄O₇ VE H₂O₃ ÜÇLÜ KATKILI Bi₂O₃’İN SENTEZLENMESİ, YAPISAL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Hazırlayan
Atakan ÇENGEL



Danışman
Prof. Dr. Mehmet ARI



Fizik ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Prof. Dr. Mehmet ARI danışmanlığında Atakan ÇENGEL tarafından hazırlanan “Gd₂O₃, Tb₄O₇ ve Ho₂O₃ Üçlü Katkılı Bi₂O₃'in Sentezlenmesi, Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin Araştırılması” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **yüksek lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

24 / 05 / 2019

JÜRİ:

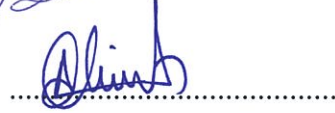
Danışman : Prof. Dr. Mehmet ARI



Üye : Prof. Dr. Buket SAATÇI



Üye : Prof. Dr. Ali YİĞİT



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 11/06/2019 tarih ve 2019/17-13 sayılı kararı ile onaylanmıştır.




Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca, değerli bilgi, tecrübe ve yardımlarını benden esirgemeyen, her zaman destekleyen değerli danışman hocam Sn. Prof. Dr. Mehmet ARI' ya çok teşekkür ederim.

Özellikle deneysel çalışmalarım sırasında her konuda yardımcı olan Sn. Öğr. Gör. Dr. Yasin POLAT' a teşekkür ederim.

Çalışmalarında değerli bilgi, tecrübe ve yardımını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Buket SAATÇI 'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımını benden esirgemeyen değerli arkadaşım Ömer GÖK 'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında, XRD ölçümü ve DTA/TG/DTG analizi için tüm imkanlarını kullanma fırsatı veren, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman bana inanan ve destek veren annem Sevgi ÇENGEL ve kardeşim Cemile ÇENGEL' e, bıraktığı manevi miras nedeniyle yoluma ışık tutan babam Aydemir ÇENGEL' e sonsuz teşekkür ederim.

Atakan ÇENGEL

MAYIS 2019, KAYSERİ

Gd₂O₃, Tb₄O₇ VE Ho₂O₃ ÜÇLÜ KATKILI Bi₂O₃'İN SENTEZLENMESİ, YAPISAL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Atakan ÇENGEL

Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Mayıs 2019
Danışman: Prof. Dr. Mehmet ARI

ÖZET

Bu tez çalışmasında (Bi₂O₃)_{1-x-y-z}, (Gd₂O₃)_x, (Tb₄O₇)_y ve (Ho₂O₃)_z bileşikleri farklı oranlarda karıştırılarak katı hal reaksiyonu ile sentezlendi. Mol katkı oranları yüzde olarak; x=y=z=5, x=z=5 iken y=10-15-20, y=z=5 iken x=10-15-20 ve x=y=5 iken z=10-15-20 olarak belirlendi ve B serisi (B1-B10) olarak etiketlendi. Sentezlenen numunelerin elektriksel iletkenlik ölçümü dört nokta yöntemi ile, yapısal özellikleri ise XRD ve DTA/TG ölçümleri ile belirlendi.

Termal Gravimetri analizlerine göre B2 ve B5 numaralı numunelerde kütle kaybı meydana geldiği görülürken, diğer numunelerin kütlelerinde önemli bir değişiklik olmadığı görüldü. Diferansiyel Termal Analizlere göre B1 haricindeki toz numunelerde, yaklaşık 650°C sıcaklıktan sonra endotermik ve ekzotermik reaksiyonların oluştuğu görüldü. X-ışını difraktometresiyle yapılan ölçümlere göre toz numunelerin karışık fazda olduğu, palet numunelerin ise δ fazına geçiş yaptığı görüldü. Elektriksel iletkenlik ölçümlerine göre iletkenliği en yüksek numunenin B5, iletkenliği en düşük numunenin ise B4 olduğu, katkı oranının iletkenlikle ters orantılı olduğu görüldü. Elektriksel iletkenlik ölçümü sonuçlarından aktivasyon enerjileri hesaplandı. Düşük sıcaklık bölgesinde en yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan numunenin B2, en düşük ise B4 olduğu, yüksek sıcaklık bölgesinde en yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan numunenin B4, en düşük ise B1 olduğu görüldü.

Sentezlenen numunelerin katı elektrolit olarak birçok alanda kullanılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yakıt pili, Katı oksit yakıt pili, Katı elektrolit, Bizmut oksit

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SYNTHESIS OF Gd_2O_3 , Tb_4O_7 AND Ho_2O_3 THREE ADDITIVE Bi_2O_3

Atakan ÇENGEL

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, May 2019

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ARI

ABSTRACT

In this thesis $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z}$, $(Gd_2O_3)_x$, $(Tb_4O_7)_y$ and $(Ho_2O_3)_z$ compounds were synthesized by solid-state reaction with mixing in different ratios. Mol addition rates in percent; $x=y=z=5$, $x=z=5$ when $y=10-15-20$, $y=z=5$ when $x=10-15-20$ and $x=y=5$ when $z=10-15-20$ determined and labeled as B series (B1-B10). Electrical conductivity of synthesized samples was measured by four-point method, the structural properties were determined by XRD and DTA/TG measurements.

According to TG analysis, loss of mass was observed in the samples B2 and B5, while there was no significant change in the mass of the other samples. According to DTA analysis, endothermic and exothermic reactions were observed in the powder samples other than B1 after approximately 650°C. According to XRD measurements, powder samples were in mixed phase and the crystal phase of other samples were changed to δ -phase. The sample with the highest electrical conductivity was B2, while the lowest electrical conductivity was B4. Contribution ratio was inversely proportional to conductivity. Activation energies were calculated from the electrical conductivity measurement results. The sample with the highest activation energy in the low temperature region was B2, the lowest was B4. The highest activation energy in the high temperature region was B4 and the lowest was B1.

It's thought that the synthesized samples can be used in many areas as solid electrolyte.

Keywords: Fuel cell, Solid oxide fuel cell, solid electrolyte, Bismuth oxide

İÇİNDEKİLER

Gd₂O₃, Tb₄O₇ VE H₂O₃ ÜÇLÜ KATKILI Bi₂O₃'İN SENTEZLENMESİ, YAPISAL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	iv
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	v
KABUL ONAY	vi
ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
İÇİNDEKİLER	x
KISALTMALAR	xii
TABLolar LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv
GİRİŞ	1

BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Yakıt Pili	4
1.2. Yakıt Pili Çeşitleri	5
1.3. Katı Oksit Yakıt Pili	6
1.4. Araştırmanın Amacı	7

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Yöntem	9
2.1.1 Numune Hazırlama	9

2.2. Materyal.....	12
2.2.1. Elektrolitte Kullanılan Elementler	12
2.2.2. Yüksek Sıcaklık Kül Fırını	15
2.2.3. Pres Makinesi.....	15
2.2.4. Hassas Terazı	16
2.2.5. Agat Havan	16
2.2.6. Alümina Kruze	17
2.2.7. Dört Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçümü.....	17
2.2.8. Aktivasyon Enerjisi	19
2.2.9. X-Işını Toz Difraktometresi	20
2.2.10. Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Termal Gravimetri (TG) ve Diferansiyel Termal Gravimetri (DTG) Ölçümü	21

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1 Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Sonuçları	23
3.2 Aktivasyon Enerjisi Hesabı	32
3.3. XRD Ölçümlerinin Sonuçları.....	38
3.4. Termal Analiz Sonuçları	53

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1.Tartışma	65
4.2.Sonuç ve Öneriler.....	66
KAYNAKÇA	67
ÖZGEÇMİŞ.....	69

KISALTMALAR

AC	: Alternatif akım
AFC	: Alkalin yakıt pili
C	: Santigrat
DC	: Doğru akım
DMFC	: Doğrudan metanol yakıt pili
DTA	: Diferansiyel termal analiz
E_a	: Aktivasyon enerjisi
eV	: Elektron volt
I	: Akım
K	: Kelvin
KW	: Kilowatt
MCFC	: Erimiş karbonat yakıt pili
PAFC	: Fosforik asit yakıt pili
PEMFC	: Proton değişim zarlı yakıt pili
R	: İdeal gaz sahibi
SOFV, KOYP	: Katı oksit yakıt pili
TG	: Termal gravimetri
V	: Gerilim
vb	: Ve benzeri
XRD	: X-Işını difraktometresi
Yy	: Yüzyıl
σ	: İletkenlik
σ_0	: Mutlak sıcaklıktaki iletkenlik

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2. 1. Mol katkı oranları.....	9
Tablo 2.2. Bi ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Tb ₄ O ₇ ve Ho ₂ O ₃ maddelerinin numune içindeki kütleleri.....	10
Tablo 2.3. Alümina kruze ağırlıkları	11
Tablo 3.1. Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları.....	31
Tablo 3.2. Numunelerin düşük ve yüksek sıcaklık bölgesindeki aktivasyon enerji değerleri.....	37

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. William Robert GROVE tarafından geliştirilen ilk yakıt pili.....	2
Şekil 1.2. Apollo yakıt pili	3
Şekil 1.3. Katı Oksit Yakıt Pilinin Şematik Gösterimi	6
Şekil 2.1. Numunelerin kül fırınına dizilmesi.....	11
Şekil 2.2. Bi ₂ O ₃ bileşiği	12
Şekil 2.3. Bi ₂ O ₃ fazları.....	13
Şekil 2.4. Gd ₂ O ₃ bileşiği	13
Şekil 2.5. Tb ₄ O ₇ Bileşiği.....	14
Şekil 2. 6. Ho ₂ O ₃ Bileşiği.....	14
Şekil 2. 7. Nabertherm marka yüksek sıcaklık kül fırını.....	15
Şekil 2.8. a) Pres makinesi, b) Palet numuneler.....	15
Şekil 2.9. Hassas Terazi	16
Şekil 2.10. Agat havan	16
Şekil 2.11. Alümina kruze.....	17
Şekil 2.12. Dört nokta iletkenlik ölçüm sistemi.....	17
Şekil 2.13. Dört nokta elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi çalışma şeması	18
Şekil 2.14. Alümina ölçüm kiti şeması	18
Şekil 2. 15. Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa göre değişimini gösteren grafik.....	20
Şekil 2. 16. Panalytical Empyrean marka difraktometre.....	20
Şekil 2.17. Perkin Elmer DTA/TG/DTG ölçüm sistemi	21
Şekil 2.18. DTA grafiğinin analizi.....	21
Şekil 3. 1. B1 palet numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü.....	23
Şekil 3.2. B2 palet numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü.....	24
Şekil 3.3. B3 palet numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü.....	24
Şekil 3.4. B4 palet numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü.....	25
Şekil 3.5. B5 palet numunesinin 1. elektriksel iletkenlik ölçümü.....	25
Şekil 3.6. B5 palet numunesinin 2. elektriksel iletkenlik ölçümü.....	26
Şekil 3.7. B6 palet numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü.....	26
Şekil 3.8. B7 palet numunesinin 1. elektriksel iletkenlik ölçümü.....	27
Şekil 3.9. B7 palet numunesinin 2. elektriksel iletkenlik ölçümü.....	27

Şekil 3.10. B8 palet numunesinin 1. elektriksel iletkenlik ölçümü.....	28
Şekil 3.11. B8 palet numunesinin 2. elektriksel iletkenlik ölçümü.....	28
Şekil 3.12. B9 palet numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü.....	29
Şekil 3. 13. B10 palet numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü.....	29
Şekil 3. 14. B1, B2, B3 ve B4 palet numunelerin elektriksel iletkenlik ölçümlerinin bir arada gösterimi	30
Şekil 3.15. B1, B5, B6 ve B7 palet numunelerin elektriksel ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi	30
Şekil 3. 16. B1, B8, B9 ve B10 palet numunelerin elektriksel ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi.....	31
Şekil 3.17. B1 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi	32
Şekil 3. 18. B2 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi	33
Şekil 3.19. B3 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi	33
Şekil 3.20. B4 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi	34
Şekil 3.21. B5 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi	34
Şekil 3.22. B6 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi	35
Şekil 3.23. B7 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi	35
Şekil 3.24. B8 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi	36
Şekil 3.25. B9 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi	36
Şekil 3.26. B10 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi	37
Şekil 3.27. B1 toz numunesinin XRD ölçümü.....	39
Şekil 3.28. B2 toz numunesinin XRD ölçümü.....	39
Şekil 3.29. B3 toz numunesinin XRD ölçümü.....	40

Şekil 3.30. B4 toz numunesinin XRD ölçümü.....	40
Şekil 3.31. B5 toz numunesinin XRD ölçümü.....	41
Şekil 3.32. B6 toz numunesinin XRD ölçümü.....	41
Şekil 3.33. B7 toz numunesinin XRD ölçümü.....	42
Şekil 3.34. B8 toz numunesinin XRD ölçümü.....	42
Şekil 3.35. B9 toz numunesinin XRD ölçümü.....	43
Şekil 3.36. B10 toz numunesinin XRD ölçümü.....	43
Şekil 3.37. B1 palet numunesinin XRD ölçümü.....	44
Şekil 3.38. B2 palet numunesinin XRD ölçümü.....	44
Şekil 3.39. B3 palet numunesinin XRD ölçümü.....	45
Şekil 3.40. B4 palet numunesinin XRD ölçümü.....	45
Şekil 3. 41. B5 palet numunesinin XRD ölçümü.....	46
Şekil 3. 42. B6 palet numunesinin XRD ölçümü.....	46
Şekil 3. 43. B7 palet numunesinin XRD ölçümü.....	47
Şekil 3.44. B8 palet numunesinin XRD ölçümü.....	47
Şekil 3. 45. B9 palet numunesinin XRD ölçümü.....	48
Şekil 3.46. B10 palet numunesinin XRD ölçümü.....	48
Şekil 3.47. B1, B2, B3 ve B4 palet numunelerin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi.....	49
Şekil 3.48. B1, B2, B3 ve B4 toz numunelerin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi.....	49
Şekil 3.49. B1, B5, B6 ve B7 palet numunelerin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi.....	50
Şekil 3.50. B1, B5, B6 ve B7 toz numunelerinin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi.....	50
Şekil 3.51. B1, B8, B9 ve B10 palet numunelerin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi.....	51
Şekil 3.52. B1, B8, B9 ve B10 toz numunelerin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi.....	51
Şekil 3. 53. B1-B10 toz numunelerin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi.....	52
Şekil 3.54. B1-B10 palet numunelerin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi.....	52
Şekil 3. 55. B1 toz numunesinin termal analiz sonuçları.....	54

Şekil 3. 56. B1 palet numunesinin termal analiz sonuçları	54
Şekil 3. 57. B2 toz numunesinin termal analiz sonuçları	55
Şekil 3. 58. B2 palet numunesinin termal analiz sonuçları	55
Şekil 3. 59. B3 toz numunesinin termal analiz sonuçları	56
Şekil 3. 60. B3 palet numunesinin termal analiz sonuçları	56
Şekil 3. 61. B4 toz numunesinin termal analiz sonuçları	57
Şekil 3. 62. B4 palet numunesinin termal analiz sonuçları	57
Şekil 3. 63. B5 toz numunesinin termal analiz sonuçları	58
Şekil 3. 64. B5 palet numunesinin termal analiz sonuçları	58
Şekil 3. 65. B6 toz numunesinin termal analiz sonuçları	59
Şekil 3. 66. B6 palet numunesinin termal analiz sonuçları	59
Şekil 3. 67. B7 toz numunesinin termal analiz sonuçları	60
Şekil 3. 68. B7 palet numunesinin termal analiz sonuçları	60
Şekil 3. 69. B8 toz numunesinin termal analiz sonuçları	61
Şekil 3. 70. B8 palet numunesinin termal analiz sonuçları	61
Şekil 3. 71. B9 toz numunesinin termal analiz sonuçları	62
Şekil 3. 72. B9 palet numunesinin termal analiz sonuçları	62
Şekil 3. 73. B10 toz numunesinin termal analiz sonuçları	63
Şekil 3. 74. B10 palet numunesinin termal analiz sonuçları	63

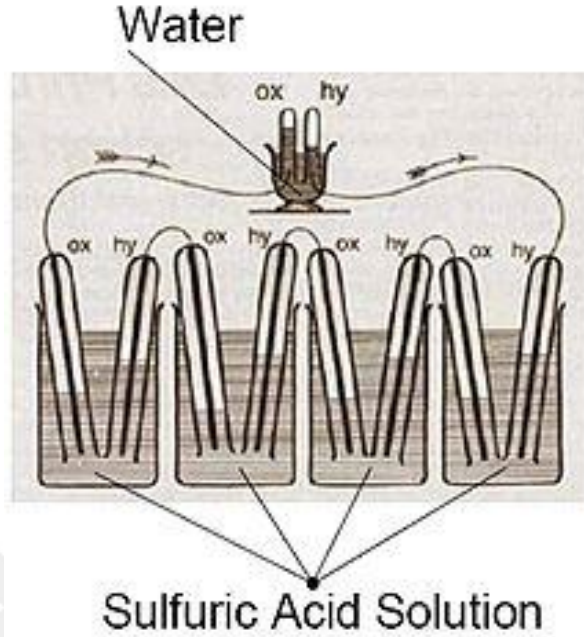
GİRİŞ

Elektrik enerjisi insan yaşamının vazgeçilmez unsurlarından birisidir. Dünya nüfusunun artmasıyla birlikte, enerji ihtiyacı da artmıştır. Talep edilen enerjiyi karşılamak için birçok farklı enerji üretim sistemi bulunmaktadır. Ancak bu sistemler tükenme tehlikesi ve çoğunlukla çevre tahribatına ve kirliliğine sebep olmaktadır. Bu tehlikelerin küresel ölçekte ciddi boyutlarda problemler oluşturması, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini göstermiş ve bu alanda ki araştırmaları arttırmıştır. Enerji ihtiyacının karşılanması yanında tabiatı korumak, gelecek nesillere temiz yaşam alanları bırakmakta en asli görevlerimizdendir. Bilim dünyası bu göreve istinaden temiz enerji kaynakları üzerinde ciddi şekilde çalışmaktadır. Bu çalışmalar yeni enerji üretim sistemlerinin keşfedilmesi sağlamıştır. Keşfedilen enerji üretim sistemlerinden bir tanesi de yakıt pilleridir. Yakıt pillerinin en önemli unsuru elektrolittir. Bu tez çalışmasından temiz enerji kaynakları arasında gösterilen yakıt pillerinin bir çeşidi olan, katı oksit yakıt pili için elektrolit numuneleri sentezlenmiş, sentezlenen elektrolitlerin elektriksel ve yapısal özellikleri incelenerek katı oksit yakıt pillerinde kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır.

Yakıt pili kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir sistemdir. Bu dönüşüm esnasında hidrojen ve oksijen gazları birleştirilir.

Yakıt pillerinin en basit şekliyle elektrolizin tersi olduğunu; yani hidrojen ve havadaki oksijeni birleştirerek elektrik enerjisi elde eden araçlardır. Elektroliz ilkesi ortaya konulduktan sonra bunun tersiyle elektrik akımının elde edileceğinin farkına varılması için fazla beklemeye gerek kalmaz. 1839 yılında, İsviçreli kimyacı Christian Friedrich Schoen- Bein, hidrojen ve oksijen gazlarının birleşmesiyle su ve elektrik akımı elde edildiğini keşfeder. 6 yıl sonra 1845'te ise İngiliz bilim insanı Sir William Grove, Schoenbein'in keşfini basit bir sistemde uygulamaya geçirerek bir tür gaz pili geliştirir [1].

Grove 'in geliştirdiği yakıt pili Şekil 'de gösterilmiştir.



Şekil 1. William Robert GROVE tarafından geliştirilen ilk yakıt pili [2]

Yakıt pili (fuel cell) teriminin isim babaları ise 1889 yılında endüstriyel kömür gazı ve havayı kullanan ilk pratik yakıt pilini gerçeğeştiren kimyacılar Ludwig Mond ve Charles Langer olur [1].

Yakıt pillerinin bundan sonraki gelişiminde ise Cambridge Üniversitesi'nden Dr. Francis Thomas Bacon 1932 yılında 'Bacon Cell' adını verdiği ilk alkalın yakıt pilini üretir. 1959 yılında ise hava ile çalışan ilk yakıt pilini geliştirir. 5 kW 'lık bu sistem bir kaynak makinesini çalıştırmaya yetecek güçtedir [1].

Bu gelişmelerin yaşanmasının ardından yakıt pilleri çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Ticari kullanımın ilki NASA tarafından yönetilen Apollo projesinde olmuştur. Apollo yakıt pili Şekil 2.'de gösterilmiştir. Apollo gibi bir projede kullanılan yakıt piline olan ilgi diğer sektörleri de etkilemiştir. Günümüzde ise özellikle otomotiv sektöründe yakıt pillerine olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Devletlerin uyguladığı enerji tasarrufu ile ilgili politikalarda bu ilgiyi arttıran en önemli faktörlerdendir. Öyle ki bazı devletler önümüzdeki 15-20 yıllık süreçte fosil yakıt kullanan araçların satışına son vermeyi planlamakta, bazı otomotiv üreticileri ise önümüzdeki yıllarda tamamen yakıt pili ile çalışan, sıfır emisyonlu araç üretimine geçmeyi hedeflemektedirler.



Şekil 2. Apollo yakıt pili [3]

Bu tez çalışmasında temiz enerji kaynaklarından katı oksit yakıt pili için 10 adet toz ve 10 adet palet olmak üzere toplam 20 adet elektrolit numune sentezlenmiş, elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın amacı sentezlenen numunelerin katı oksit yakıt pillerinde kullanılıp kullanılmayacağını belirlemektir.

Numuneler 4 bileşiğin farklı oranlarda karıştırılmasıyla oluşturuldu. Bu bileşikler (Bi_2O_3) , $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$, $(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ ve $(\text{Ho}_2\text{O}_3)_z$ olup $x=y=z=5\%$, $x=z=5\%$ iken $y=10-15-20\%$, $y=z=5\%$ iken $x=10-15-20\%$ ve $x=y=5\%$ iken $z=10-15-20\%$ oranlarında karıştırılarak sentezlendi. Mol katkı oranları Tablo 2. 1'de gösterilmiştir.

Sentezlenen numunelerin yaklaşık 1,15 gramı pres makinesinde sıkıştırılarak palet haline getirildi. Katıhal reaksiyonunun gerçekleşmesi için yüksek sıcaklık kül fırınında, 100 saat boyunca 800°C sıcaklıkta bekletildikten sonra elektriksel ve yapısal özellikleri incelendi.

BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Yakıt Pili

Temelde anot, katot ve elektrolitten oluşan, hidrojen ve oksijenin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan elektrokimyasal enerjiyi, doğrudan elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Yakıt pilinin şematik gösterimi

Şekil 1.1'te gösterilmiştir. Yakıt olarak bol miktarda hidrojen içeren gazlar veya sıvılar (doğalgaz, alkol vb.) kullanılabilirken, oksijen kaynağı olarak doğrudan hava kullanılabilir. Yakıt pillerinin en önemli özelliklerden birisi de enerji sürekliliğidir. Yakıtın sürekli olarak sisteme verilmesi durumunda enerji kesilmeyecek, ek olarak şarj işlemine gereksinim duyulmayacaktır.

Hidrojen birincil enerji kaynaklarından üretilen bir yakıt olup temiz bir enerji kaynağı olarak kullanılabilir önemli bir elementtir. Fakat dünyada tek başına bulunmadığından önce üretilmesi gerekir. Hali hazırda çok pahalı olan bu üretim, su ve doğalgaz gibi elementlerdeki hidrojenin ayrıştırılmasıyla yapılır. Bu şekilde elde edilen hidrojen pillerine yakıt hücresi adı verilmektedir. [4]

Yakıt pilin çalışması için anot kısmına hidrojen zengin bir yakıt verilir. Katot kısmına ise Oksijen gazı verilir. Yakıt ve oksijen genellikle anot ve katot üzerinde bulunan kanalların arasından geçirilir. Yakıt anot kısmında yükseltgenirken, oksijen ise katot kısmında indirgenir. Bu sayede anot ve katot arasında bulunan elektrolit üzerinde bir gerilim farkı oluşur. Oluşan gerilim farkından doğru akım elde edilir. Ayrıca sistemden elektrik akımının haricinde ısı ve su çıkışı olur.

1.2. Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pillerinin sınıflandırılması farklı etkenlere göre yapılmaktadır. En önemli etkenlerden birisi kullanılan elektrolite göre sınıflandırmadır. Kullanılan elektrolit haricinde, çalışma sıcaklığı ve enerji verimliliği de yakıt pillerinin sınıflandırılmasında kullanılan etkenlerdendir. Başlıca yakıt pili çeşitleri şunlardır:

1. Katı oksit yakıt pilleri (SOFC, KOYP)
2. Alkalin yakıt pilleri (AFC)
3. Fosforik asit yakıt pili (PAFC)
4. Erimiş karbonat yakıt pili (MCFC)
5. Doğrudan metanol yakıt pili (DMFC)
6. Proton değişim zarlı yakıt pili (PEMFC)

Yakıt pillerinin sınıflarına göre özellikleri Tablo 1.1’de belirtilmiştir. Bu çalışmada yaklaşık olarak %60-75 arasında enerji verimliliklerine sahip katı oksit yakıt pili incelenmiştir.

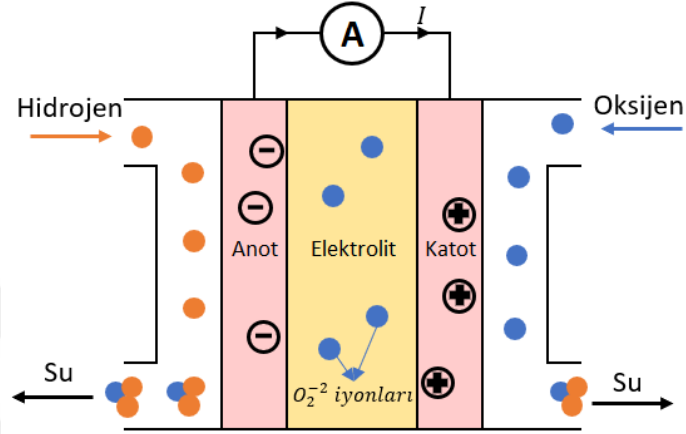
Tablo 1.1.Yakıt pillerinin sınıflandırılması

YAKIT PİLLERİ	ELEKTROLİT	YÜK TAŞIYICISI	ÇALIŞMA SICAKLIĞI	VERİM	UYGULAMA ALANLARI
SOFC	Bizmut Oksit, Zirkonyum Oksit, Seryum Oksit	O_2^-	500 – 1000 °C	%60-75	Sanayi ve Ticari Uygulamalar, Elektrik Santralleri
AFC	Potasyum Hidroksit	OH^-	50 – 200 °C	%45-70	Uzay Araçları
PAFC	Fosforik Asit	H^+	200 °C	%35-50	Ticari Amaçlı Uygulamalar
MCFC	Karbonat	CO_3^{2-}	600 – 700 °C	%45-60	Elektrik Santralleri
DMFC	Sülfürik Asit	H^+	20 – 120 °C	%25	Elektronik Sistemler
PEMFC	Polimer	H^+	30 – 100 °C	%50-60	Savunma ve Ulaşım Sanayi

1.3. Katı Oksit Yakıt Pili

Temel yapısı anot, katot ve elektrolitten oluşan, elektriksel verimliliği yaklaşık %60-75 olan yakıt pili türüdür. Katı oksit yakıt pili

Şekil 1.1'te gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Katı Oksit Yakıt Pili'nin Şematik Gösterimi

Katı oksit yakıt pillerinin elektrolitlerinde Bizmut Oksit, Zirkonyum Oksit, Seryum Oksit gibi seramik malzemeler kullanılmaktadır. Katı oksit yakıt pilleri 500-1000 °C sıcaklık aralığında çalışır. Anot kısmına hidrojen zengin yakıt, katot kısmına ise oksijen beslenir. Hidrojen ve oksijen molekülleri anot ve katot kısmında redoks tepkimelerine uğrarlar.

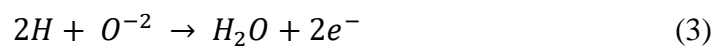
Hidrojen molekülleri anot kısmında yükseltgenir ve 2 elektron verir.



Oksijen molekülleri ise katot kısmında indirgenerek iki elektron alır.



Katot kısmında indirgenerek oluşan oksit iyonları elektrolit içinden geçerek anot kısmına ulaşır ve hidrojen iyonları ile birleşerek yük taşıyıcı elektron ve su açığa çıkar.



Anotta indirgenerek oluşan elektronlar serbest kalır. Serbest elektronlar elektrolit üzerinden katot kısmına burada bulunan oksit iyonları sebebiyle gidemez. Potansiyel gerilim farkından dolayı KOYP dışındaki bir devreden katot kısmına doğru hareket ederler. Elektronların hareketiyle devre üzerinde doğru akım (DC) oluşur. Anot ve katot kısmına gerekli beslemenin yapılması durumunda bu işlem tekrar edilir ve bir süreklilik sağlanmış olur. Elde edilen elektrik enerjisinin artırılabilmesi için, bu şekilde çalışan pil hücrelerinin üst üste getirilmesiyle stack denilen sistem oluşturulur. Daha sonra oluşan DC, dönüştürücülerle (converter) alternatif akıma (AC) dönüştürülerek günlük hayatta daha sık kullanım olanağı sağlanır.

KOYP 'lerde tercih edilen elektrolit malzemelerin yüksek oksijen iyon iletkenliği ve düşük elektronik iletkenliğe sahip olması beklenir. İyonik iletkenlik, elektriksel döngünün sağlanması ve yüksek pil verimliliği açısından önemli görülmektedir. Elektronik iletkenlikte ise yük taşıyıcı olarak elektron veya holler olduğu için yakıt pillerinin elektrolit bileşenlerinde istenmeyen iletkenlik türüdür. Aksi halde üçlü faz sınırından elektrolit malzeme içerisine elektron sızıntısına zemin hazırlayan akım yolları oluşabilmektedir. Bu sızıntı akımları hem açık devre voltajının düşmesine hem de anot bölgesine taşınan elektronların sayısında azalmaya sebep olmaktadır. Ayrıca katı oksit yakıt pillerinin çalışma sıcaklığına bağlı olarak katı elektrolitin termal olarak kararlı ve sürdürülebilir faz yapısında olması uzun ömürlü pil sistemi için hayati önem taşımaktadır [5, 6].

KOYP 'de üretilen elektriksel akım tepkimeye giren reaktiflerin elektrot ve elektrolitin birleştiği yüzey alanıyla (reaksiyon alanı) orantılıdır. Yakıt pilinin aktif yüzey alanı iki katına çıkarıldığında, üretilen akımda yaklaşık olarak iki kat artış gösterebilmektedir. Bu dönüşüm sürecinde sürekli olarak dış devre üzerinden enerji aktarımı gerçekleşmektedir. Bu transfer ise pilde kullanılan yakıtın O^{2-} iyonları ile elektrokimyasal tepkimesi sonucu oluşan elektronların anot ve katot elektrotları arasındaki akışıyla sağlanmaktadır [7, 8, 9].

1.4. Araştırmanın Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, katı oksit yakıt pilleri için Gd_2O_3 , Tb_4O_7 ve Ho_2O_3 katkılı, Bi_2O_3 tabanlı elektrolit malzeme sentezlemek ve sentezlenen numunelerin yapısal ve

elektriksel özelliklerini incelemek, katı oksit yakıt pillerinde kullanılabilip kullanılamayacağını tayin etmektir.

Bu tez çalışmasının amacı katı oksit yakıt pilleri için elektrolit malzeme numunesi sentezlemektir. Numuneler (Bi_2O_3) , $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$, $(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ ve $(\text{Ho}_2\text{O}_3)_z$ bileşiklerinin $x=y=z=5\%$, $x=z=5\%$ iken $y=10-15-20\%$, $y=z=5\%$ iken $x=10-15-20\%$ ve $x=y=5\%$ iken $z=10-15-20\%$ oranlarında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Mol katkı oranları Tablo 2. 1. 'de belirtilmiştir. Sentezlenen numunelerin içindeki bileşiklerin katkı oranlarının, elektriksel iletkenliği ve kristal yapıyı nasıl etkilediği incelenecek ve numunelerin katı oksit yakıt pillerinde elektrolit olarak kullanılıp kullanılamayacağı araştırılacaktır.

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

Bu çalışmada Bi_2O_3 'e farklı oranlarda Gd_2O_3 , Tb_4O_7 ve Ho_2O_3 katkılanarak 10 adet toz ve 10 adet palet şeklinde olmak üzere toplam 20 numune hazırlanmıştır.

2.1. Yöntem

2.1.1 Numune Hazırlama

İlk olarak numunelerin hazırlanması için gerekli çalışmalar yapıldı. Hazırlanacak malzemelerin saklanması için yeterli sayıda, temiz ve nemi alınmış şişeler hazırlandı. Numuneye katılacak malzeme miktarı belirlendi. Numunelerin mol katkı oranları Tablo 2. 1'de belirtilmiştir. Mol oranlarına göre belirlenen kütleleri ise Tablo 2.2 'de belirtilmiştir.

Tablo 2. 1. Mol katkı oranları

NUMUNE ADI	Bi_2O_3 (% mol)	Gd_2O_3 (% mol)	Tb_4O_7 (% mol)	Ho_2O_3 (% mol)
B1	85	5	5	5
B2	80	5	10	5
B3	75	5	15	5
B4	70	5	20	5
B5	80	10	5	5
B6	75	15	5	5
B7	70	20	5	5
B8	80	5	5	10
B9	75	5	5	15
B10	70	5	5	20

Tablo 2.2. Bi₂O₃, Gd₂O₃, Tb₄O₇ ve Ho₂O₃ maddelerinin numune içindeki kütleleri

NUMUNE ADI	Bi ₂ O ₃ (g)	Gd ₂ O ₃ (g)	Tb ₄ O ₇ (g)	Ho ₂ O ₃ (g)	TOPLAM KÜTLE (g)
B1	3,9606413	0,1812485	0,3738472	0,18892883	4,70466583
B2	3,7276624	0,1812485	0,7476944	0,18892883	4,84553413
B3	3,4946835	0,1812485	1,1215416	0,18892883	4,98640243
B4	3,2617046	0,1812485	1,4953888	0,18892883	5,12727073
B5	3,7276624	0,362497	0,3738472	0,18892883	4,65293543
B6	3,4946835	0,5437455	0,3738472	0,18892883	4,60120503
B7	3,2617046	0,724994	0,3738472	0,18892883	4,54947463
B8	3,7276624	0,1812485	0,3738472	0,37785766	4,66061576
B9	3,4946835	0,1812485	0,3738472	0,56678649	4,61656569
B10	3,2617046	0,1812485	0,3738472	0,75571532	4,57251562

Katkılanacak malzemenin ağırlığı hassas terazide (yaklaşık 1/1000 hassasiyet sağlanmaya çalışıldı) ölçüldü. Tartım sırasında her malzeme için ayrı ve temiz alüminyum folyo kullanıldı. Tartılan malzemeler agat havan içerisinde alındı. Her karışım en az 20 dakika boyunca agat havanda ezilerek karıştırıldı. Numunelerin yaklaşık 1,15 gramı palet haline getirilmek için ayrılırken diğer kısmı toz halinde şişelere dolduruldu ve etiketlendi. Palet numune manuel hidrolik pres makinesinde yaklaşık 5 tonluk baskıyla oluşturuldu. Palet numuneler ayrı ayrı karton kutulara konularak etiketlendi.

Oluşturulan numuneler ısı işleminden geçirilmeden önce temiz alümina kruzeler temin edildi. Yaklaşık %33 saflıkta Nitrik Asit çözeltisiyle temizlendi. Temizlenen alümina kruzeler tamamen kurduktan sonra tek tek numaralandırılıp hassas terazi ile tartıldı. İçinde nem kalmaması için 700°C sıcaklıkta 48 saat boyunca kül fırında ısı işleme tabi tutuldu. Fırından çıkarılan alümina kruzeler tekrar tartıldı. Alümina kruzelerin ısı işleminden önceki ve sonraki ağırlıkları Tablo 2. 3 'te gösterilmiştir.

Tablo 2. 3. Alümina kruze ağırlıkları

ALÜMİNA KRUZE NO	ISIL İŞLEM DEN ÖNCEKİ	ISIL İŞLEM DEN SONRAKİ	FARK (Gram)
1	6,84828	6,84822	0,00006
2	8,23909	8,23905	0,00004
3	6,40264	6,40244	0,00020
4	7,5723	7,57212	0,00018
5	7,16422	7,16401	0,00021
6	7,31458	7,3145	0,00008
7	7,3922	7,39227	-0,00007
8	7,50055	7,50023	0,00032
9	7,25484	7,25468	0,00016
10	9,1601	9,16015	-0,00005

Alümina kruzeler kullanılabilir duruma geldikten sonra içerisine toz numuneler konuldu. Palet numuneler ise seramik bir parça üzerine dizildi. Dizme işlemi kodlandı ve numunelerin karıştırılması önleildi. Numunelerin kül fırında ki hali Şekil 2.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Numunelerin kül fırınına dizilmesi

Toz ve palet haldeki numunelere kül fırında, 800°C sıcaklıkta 100 saat boyunca ısıl işlem uygulandı. Daha sonra 4 nokta yöntemiyle iletkenlikleri ölçüldü. Kristal yapıları X-ışını difraktometre (XRD) ölçümü, Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Termal Gravimetri (TG) ve Diferansiyel Termal Gravimetri (DTG) analizleri ile incelendi.

2.2. Materyal

Bu çalışmada numunelerin sentezlenmesi için Bi_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 ve Ho_2O_3 bileşikleri kullanıldı. Tartım işlemlerinde hassas terazi, karıştırılması için spatül kaşık ve agat havan, presleme işlemi için hidrolik pres makinesi, saklanması için cam şişe ve karton kutu, katıhal reaksiyonu için yüksek sıcaklık kül fırını, fırın içinde kullanılmak üzere alümina kruzeler kullanıldı. Kullanılan ekipmanların temizliği için aseton, saf su ve yaklaşık %33 saflıkta nitrik asit kullanıldı. Numunelerin incelenmesi içinse dört nokta elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı, x-ışını difraktometresi ve DTA/TG/DTG ölçüm sistemi kullanıldı.

2.2.1. Elektrolitte Kullanılan Elementler

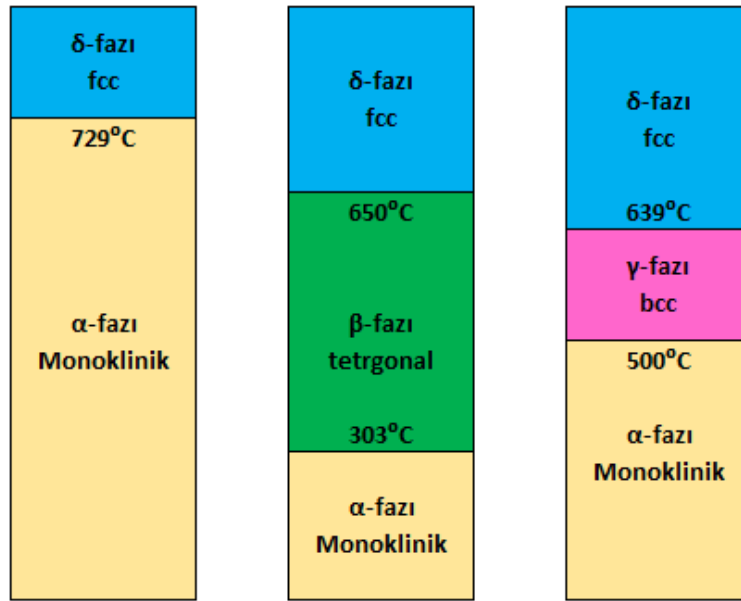
2.2.1.a. Bizmut (III) Oksit (Bi_2O_3)

Bizmut, periyodik tabloda atom numarası 83 olan, 6A grubunda bulunan bir elementtir. Bi_2O_3 ise endüstriyel anlamda en çok kullanılan bizmut bileşiğidir. Doğada rengi açık sarıdır. %99,99 saflıkta olan Bi_2O_3 Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Bi_2O_3 bileşiği

Bi₂O₃ bileşiğinin katı haldeki fazları



Şekil 2.3. Bi₂O₃ fazları

Bi₂O₃'ün sıcaklığa göre faz değişimi Şekil 2.3 'te belirtilmiştir. Bi₂O₃ oda sıcaklığında monoklinik kristal yapısında α fazında bulunur. Sıcaklığın artırılmasıyla δ fazına geçer.

2.2.1.b. Gadolinyum (III) Oksit (Gd₂O₃)

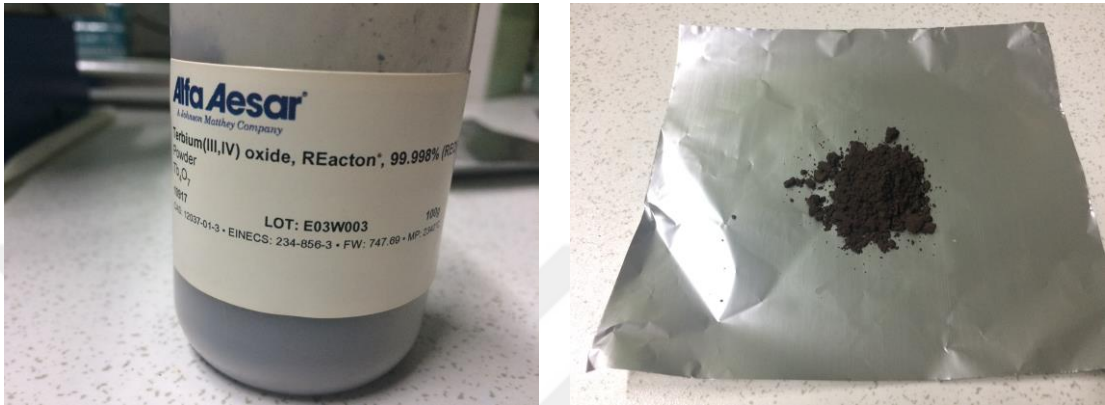
Gadolinyum, periyodik tabloda atom numarası 64 olan, lantanit grubunda yer alan bir elementtir. Gd₂O₃, gadolinyumun en yaygın kullanılan formlarından biridir [10]. %99,99 saflıkta olan Gd₂O₃ görünüş itibariyle beyaz renkli olup Şekil 2.4 'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Gd₂O₃ bileşiği

2.2.1.c. Terbiyum (III,IV) Oksit Tb₄O₇

Terbiyum, periyodik tabloda atom numarası 65 olan, lantanit grubunda yer alan bir elementtir. %99,99 saflıkta olan Tb₄O₇ görünüş itibariyle koyu kahverenginde olup Şekil 2.5 'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Tb₄O₇ Bileşiği

2.2.1.d. Holmiyum Oksit

Holmiyum, periyodik tabloda atom numarası 67 olan, lantanit grubunda yer alan bir elementtir. %99,99 saflıkta olan Ho₂O₃'ün görünümünü Şekil 2. 6 'da gösterilmiştir.



Şekil 2. 6. Ho₂O₃ Bileşiği

2.2.2. Yüksek Sıcaklık Kül Fırını

Numunelerin katıhal reaksiyonları Nabertherm marka kül fırını içinde gerçekleştirildi. Kül fırınının görsel hali Şekil 2. 7 'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 7. Nabertherm marka yüksek sıcaklık kül fırını

2.2.3. Pres Makinesi

Palet numuneler çapı 13 mm ve kalınlığı yaklaşık 1-2 mm olacak şekilde Specac marka manuel hidrolik pres makinesinde, yaklaşık 5 ton uygulanan baskıyla oluşturuldu. Specac marka hidrolik pres makinesi Şekil 2.8 'de gösterilmiştir.



a.



b.

Şekil 2.8. a) Pres makinesi, b) Palet numuneler

2.2.4. Hassas Terazi

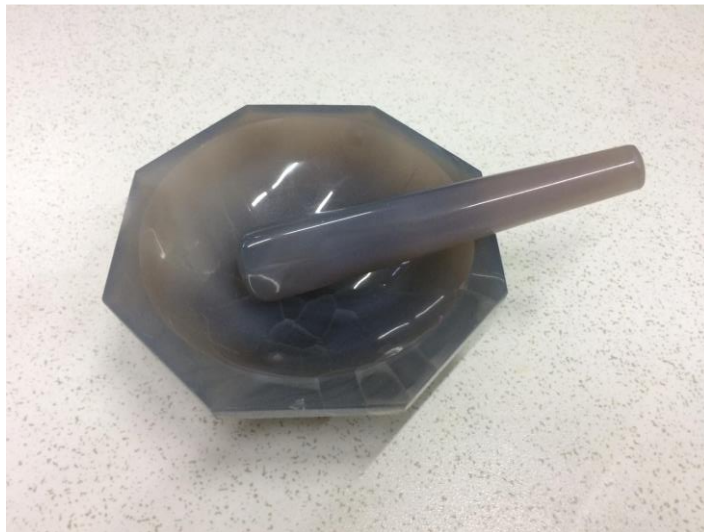
Numunelerin hazırlanması esnasında yapılan tüm tartımlar And HR-202 marka terazi ile yaklaşık olarak 0,00001g hassasiyetinde yapılmıştır. Hassas terazinin görsel hali Şekil 2.9 'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Hassas Terazi

2.2.5. Agat Havan

Numunelerin karıştırma işlemleri agat havan içinde yapılmıştır. Agat havanın görsel hali Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Agat havan

2.2.6. Alümina Kruze

Toz numunelerin katıhal reaksiyonu için içerisinde konulduğu yüksek sıcaklıklara dayanıklı seramik malzemelerdir. Kullanılan alümina kruzelerin kül fırını içindeki görsel hali Şekil 2.11'dedir.



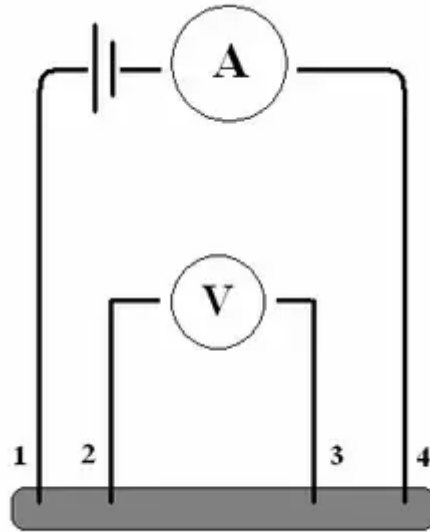
Şekil 2.11. Alümina kruze

2.2.7. Dört Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçümü

Palet halindeki numunelerin elektriksel iletkenlikleri dört nokta yöntemiyle ölçülmüştür. Dört nokta iletkenlik ölçüm yöntemi numunenin öz direncini hesaplayabilen hassas özelliktedir. Palet numunelerin elektriksel iletkenlik ölçümünün yapıldığı sistem Şekil 2.12 'de gösterilmiştir. Dört nokta elektriksel iletkenlik ölçüm sisteminin çalışma şeması Şekil 2.13'te belirtilmiştir.

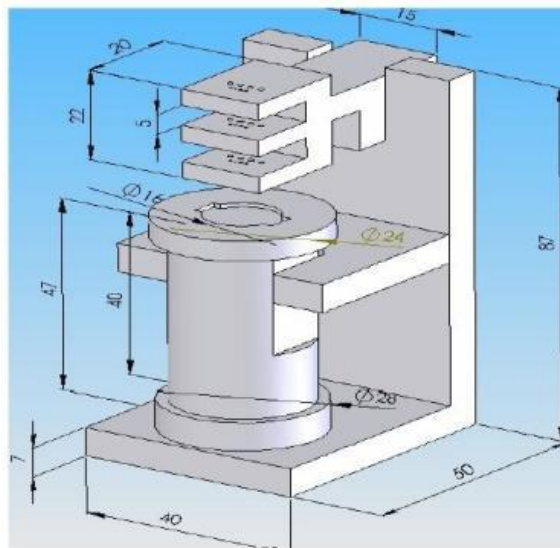


Şekil 2.12. Dört nokta iletkenlik ölçüm sistemi



Şekil 2.13. Dört nokta elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi çalışma şeması

Dört nokta elektriksel iletkenlik ölçüm sisteminde PC, IEEE-488.2 Bus, interface kart, scanner kartlı multimetre, programlanabilir güç kaynağı ve veri hesaplama programı yer almaktadır. DAQ Kontrol sistemi aracılığıyla ölçüm verileri kaydedilmiştir [11]. Kül fırını içinde alümina ölçüm kiti kullanılmıştır. Kullanılan kit Şekil 2.14 'te gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Alümina ölçüm kiti şeması

Dört nokta yöntemiyle elektriksel iletkenlik ölçümü yapılırken, numune üzerine 4 adet platin tel direkt temas ettirilip sabitlendi. Numune üzerine kristal yapının bozulmaması için herhangi bir pasta uygulanmadı. Şekil 2.13'te görüldüğü gibi 1 ve 4 numaralı uçlardan akım uygulandı. Numune üzerinde oluşan potansiyel gerilim farkının ölçümü 2 ve 3 numaralı uçlara bağlı olan multimetre ile ölçüldü. Ölçüm her 15°C sıcaklıkta bir yapıldı. Fırın içindeki sıcaklık değeri numuneye yaklaşık 1 cm uzaklıkta tutulan bir tel ile ölçüldü. Sistem her bir ölçüm değeri için peş peşe 10 ölçüm yapmış ve bu 10 sonucun ortalamasını almıştır. Multimetre cihazının iç direnci, numunenin iç direncinden çok yüksek olduğu için 2 ve 3 numaralı tellerden akım geçemez. Akım sadece 1 ve 4 numaralı tel üzerinden geçer. Bu sayede sadece numunenin öz direnci ve iletkenliği hesaplanır.

2.2.8. Aktivasyon Enerjisi

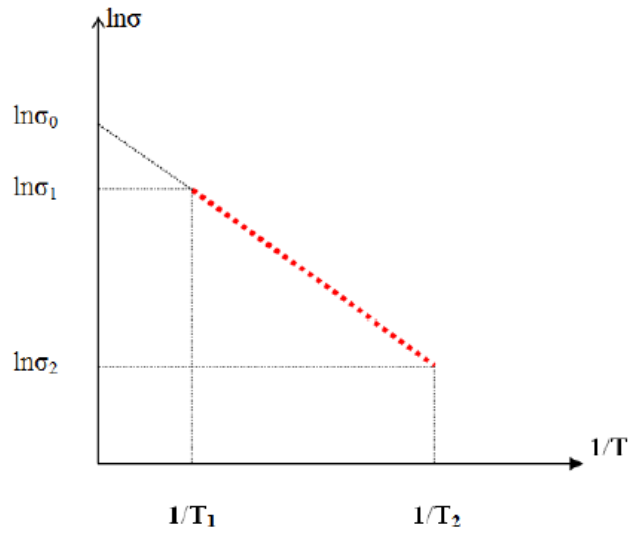
Aktivasyon enerjisi kristal örgüdeki bir iyonun yerinin değiştirilmesi için gerekli minimum enerji olarak tanımlanır ve Arrhenius denkleminde hesaplanabilir [12].

$$\ln \sigma = -\left(\frac{E_a}{R}\right)\frac{1}{T} + \ln \sigma_0 \quad (4)$$

Bu denklemde E_a aktivasyon enerjisini, R ideal gaz sabitini, σ iletkenliği, σ_0 mutlak sıcaklıktaki iletkenliği ve T sıcaklığı tanımlar. 4 numaralı denklemde gerekli işlemler yapılırsa;

$$E_a = (-R) \frac{\ln\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (5)$$

bulunur. Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa göre değişimini gösteren grafiğin eğiminden (Şekil 2. 15) aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Aktivasyon enerjisinin birimi (eV) elektron voltur.



Şekil 2. 15. Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa göre değişimini gösteren grafik

2.2.9. X-Işını Toz Difraktometresi

Sentezlenen toz numunelerin kristal yapılarının incelenmesi için XRD ölçümü yapıldı. Ölçümler Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (TAUM) bulunan Panalytical Empyrean X-ışını difraktometresiyle yapıldı. X-ışını difraktometresi Şekil 2. 16'da gösterilmiştir.



Şekil 2. 16. Panalytical Empyrean marka difraktometre

XRD cihazlarından elde edilen sonuçlar High Score Plus paket programı kullanılarak değerlendirilmiştir.

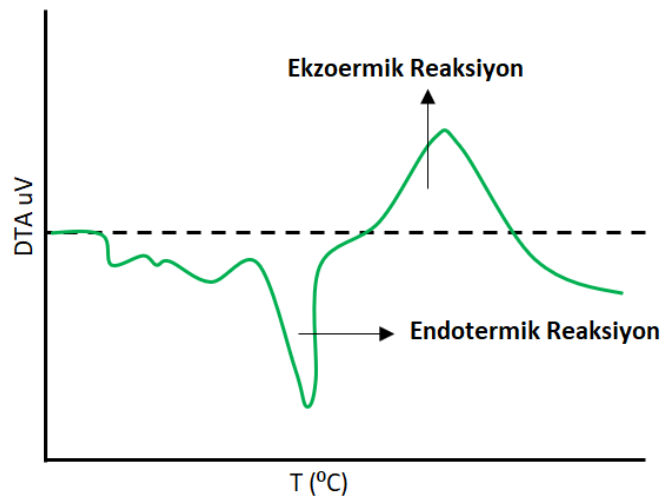
2.2.10. Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Termal Gravimetri (TG) ve Diferansiyel Termal Gravimetri (DTG) Ölçümü

Toz ve palet haldeki numunelerin termal özellikleri Perkin Elmer DTA/TG/DTG sistemi kullanılarak analiz edilmiştir. Analizde kullanılan Perkin Elmer DTA/TG/DTG ölçüm sistemi Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunmakta olup Şekil 2.17 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Perkin Elmer DTA/TG/DTG ölçüm sistemi

DTA analizi ile numunenin kristal yapısının sıcaklıkla nasıl değiştiği incelenebilir. DTA analizinde grafik referans noktasının altında pik yapıyorsa endotermik reaksiyon anlamına gelir. Bu numuneden sıvı çıkışı (buharlaşma) veya kristal yapının bozulması anlamına gelir. Grafik referans noktasının üzerinde pik yapıyorsa ekzotermik reaksiyon anlamına gelir. Bu kristal yapıda faz geçişi meydana geldiğini gösterir. DTA analizi ile ilgili örnek grafik Şekil 2.18 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. DTA grafiğinin analizi

TG analizi, belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılan numunenin, sıcaklığa bağı ktle değişim grafiğini elde ederek numunenin kalitatif ve kantitatif özelliklerini ortaya çıkarmak için yaygın kullanılan bir yöntemdir [13].

DTG analizi TG analizinin anlık değişimini gösterir. TG analizinde basamak şeklinde inen grafik DTG analizinde pik şeklinde belirtilir.



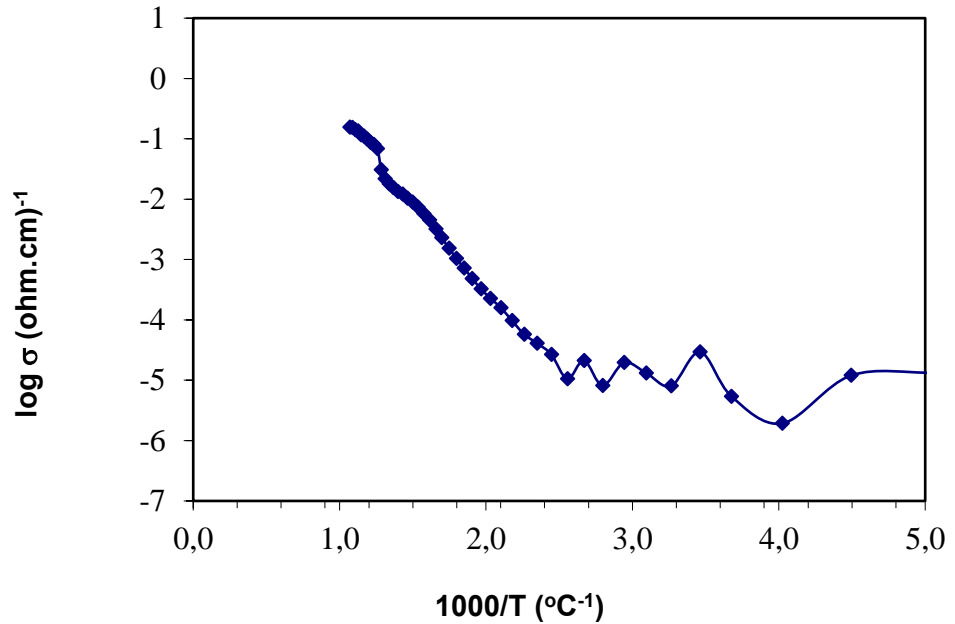
3. BÖLÜM

BULGULAR

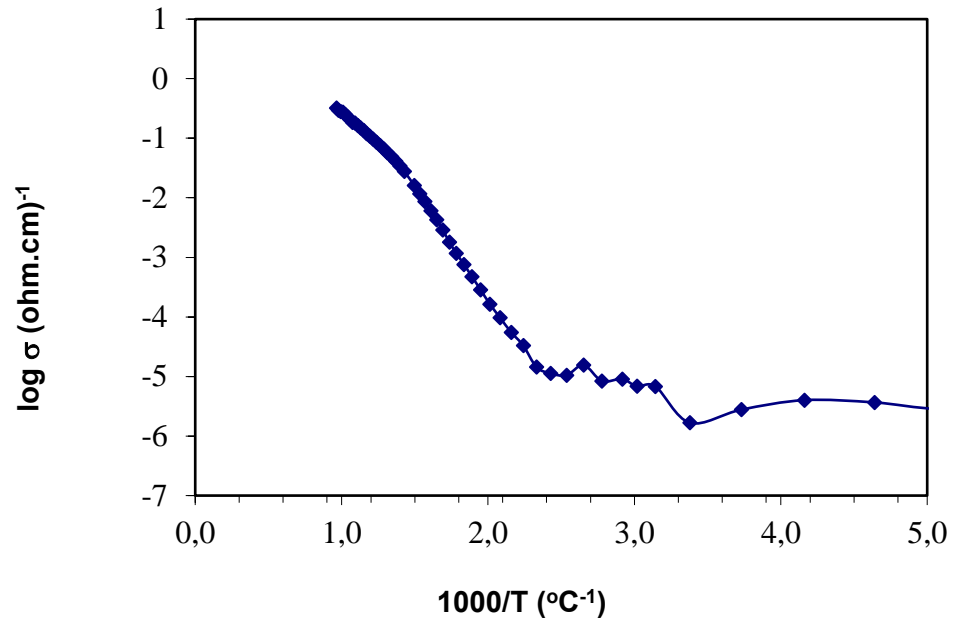
3.1 Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Sonuçları

Sentezlenen ve daha sonra palet haline getirilen numuneler 100 saat süreyle 800°C’de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra 4 nokta yöntemiyle elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. İletkenlik ölçümlerinin sonuçları Tablo 3.1 ’te gösterilmiştir.

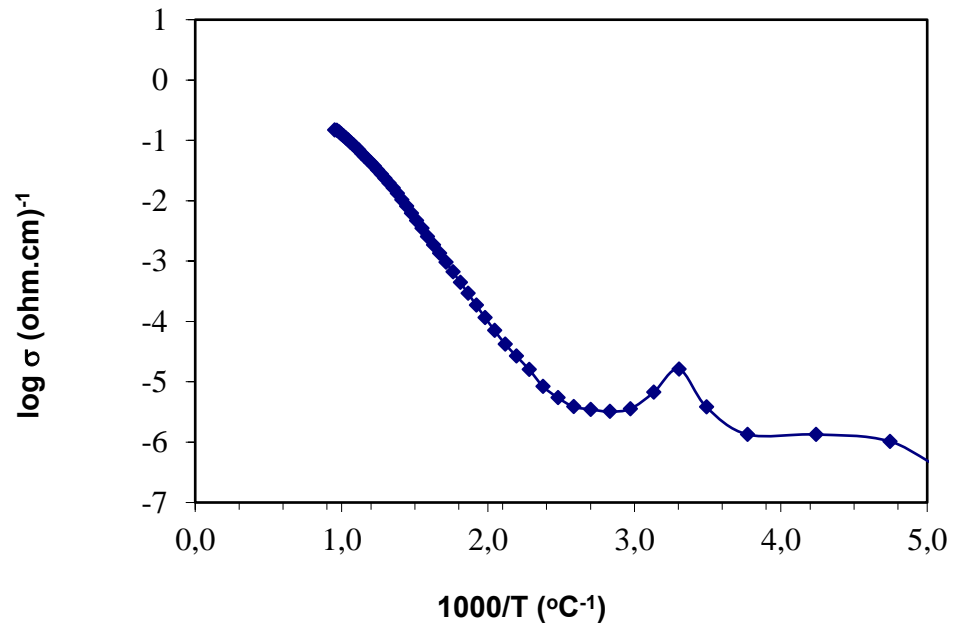
Numunelerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa göre nasıl değiştiğini gösteren grafikler Şekil 3. 1 - Şekil 3. 13’te gösterilmiştir.



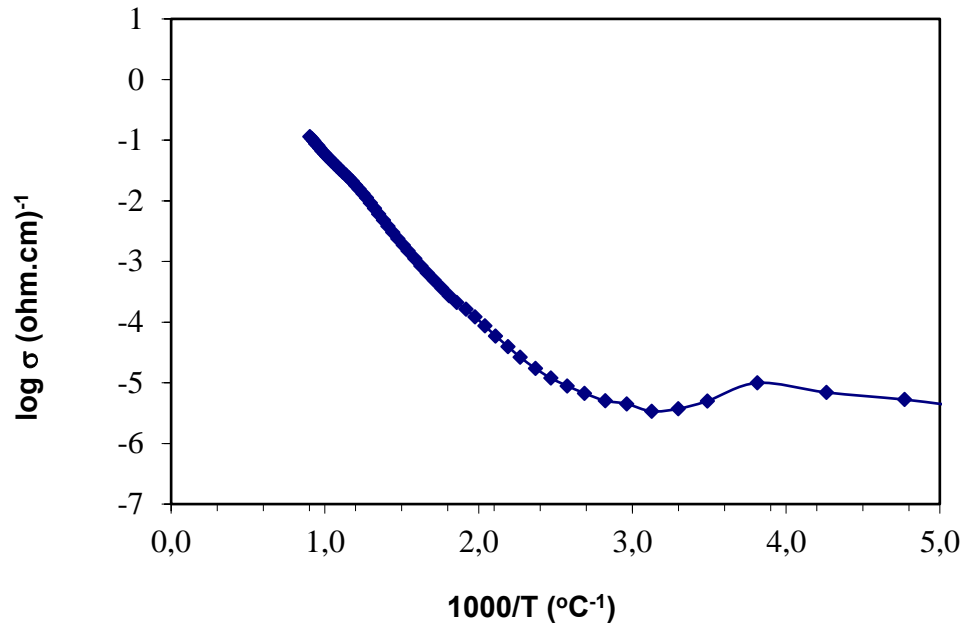
Şekil 3. 1. B1 palet numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü



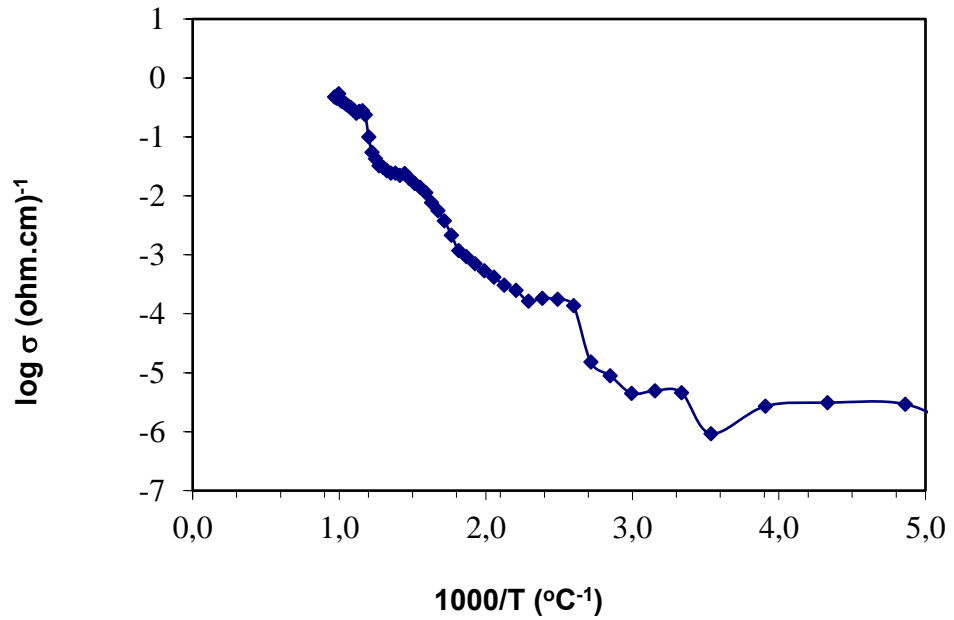
Şekil 3.2. B2 palet numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü



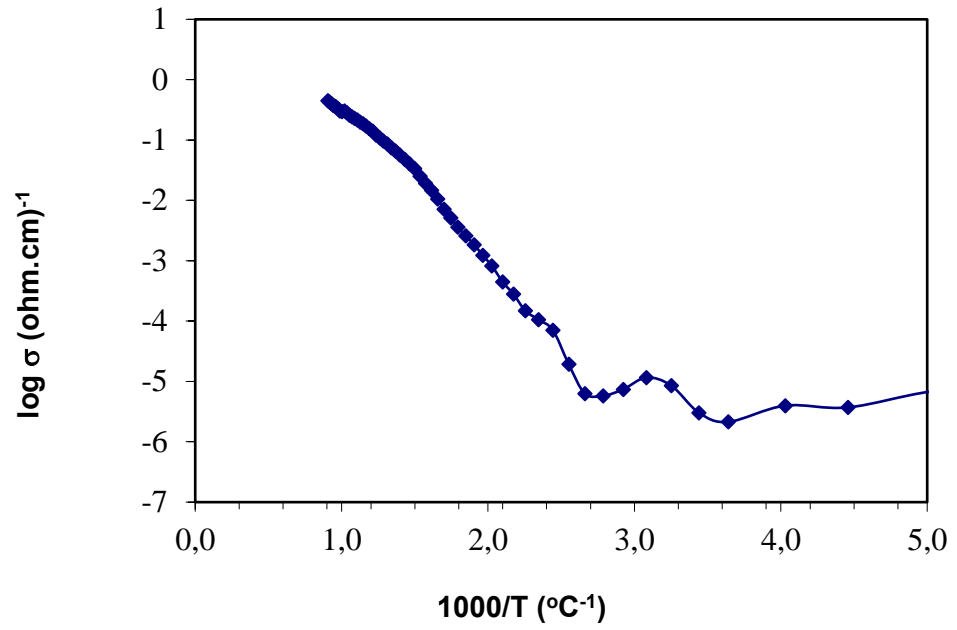
Şekil 3.3. B3 palet numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü



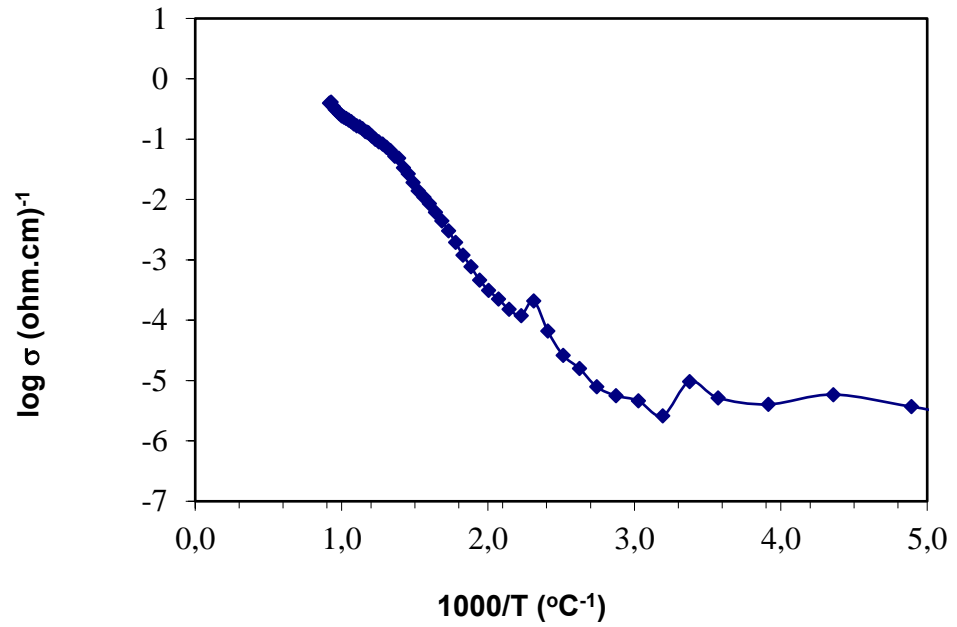
Şekil 3.4. B4 palet numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü



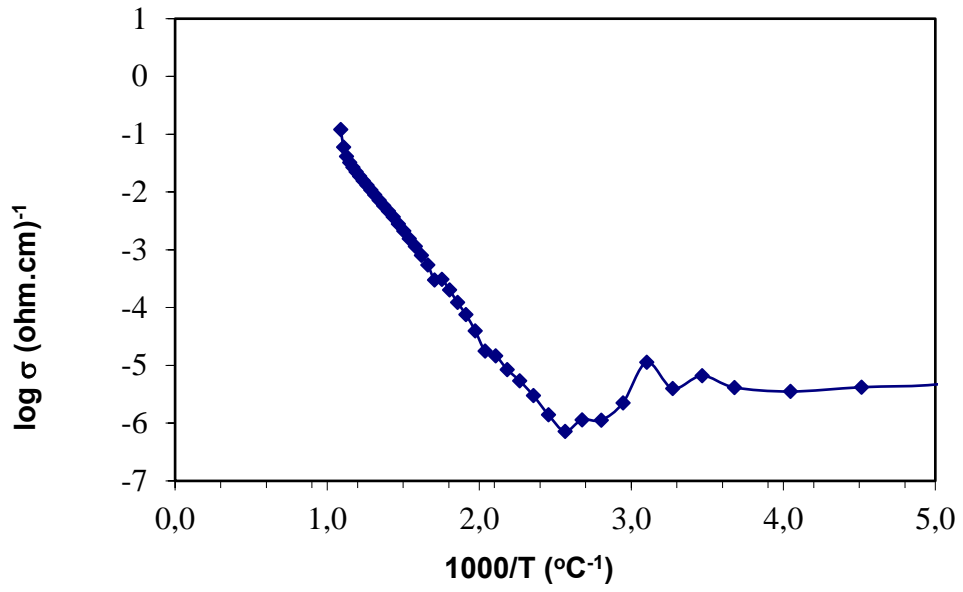
Şekil 3.5. B5 palet numunesinin 1. elektriksel iletkenlik ölçümü



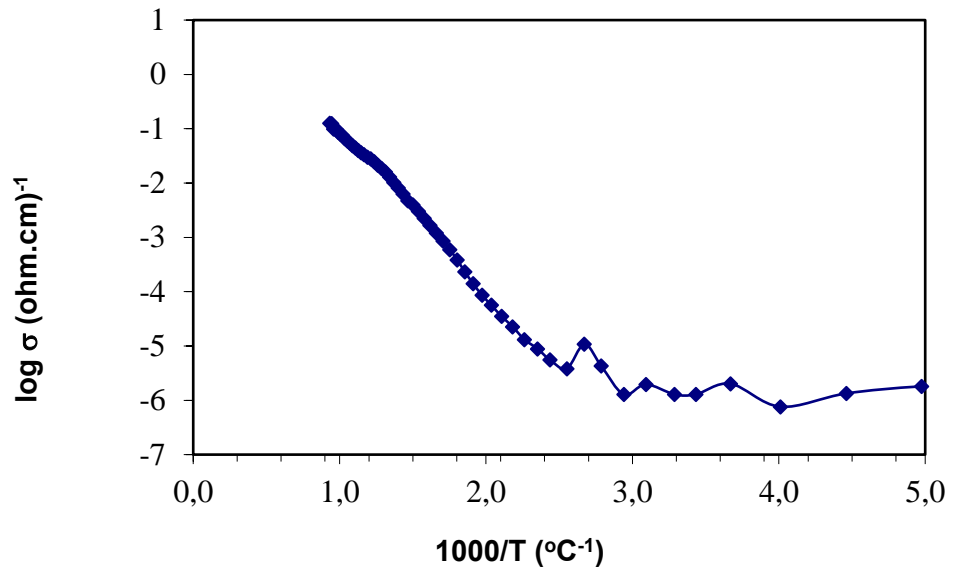
Şekil 3.6. B5 palet numunesinin 2. elektriksel iletkenlik ölçümü



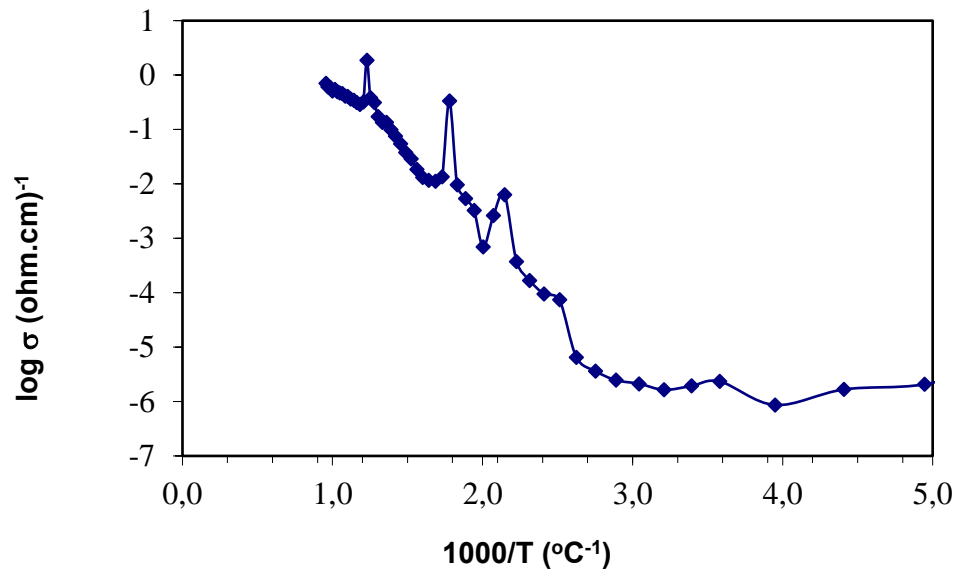
Şekil 3.7. B6 palet numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü



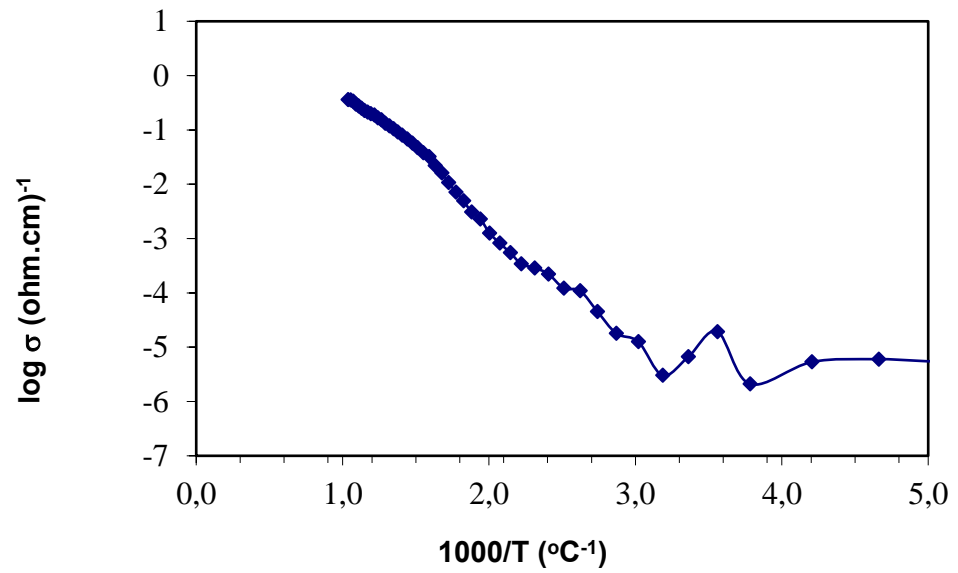
Şekil 3.8. B7 palet numunesinin 1. elektriksel iletkenlik ölçümü



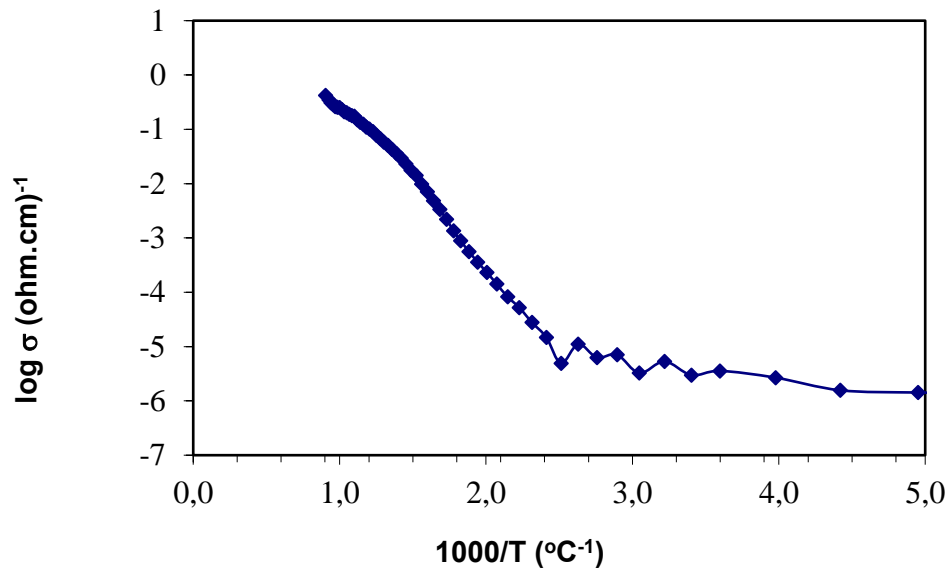
Şekil 3.9. B7 palet numunesinin 2. elektriksel iletkenlik ölçümü



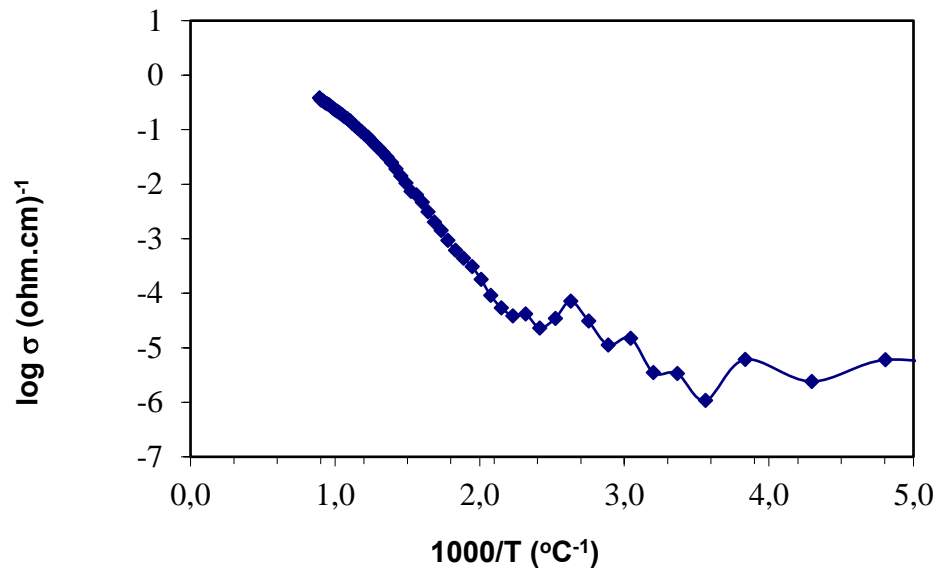
Şekil 3.10. B8 palet numunesinin 1. elektriksel iletkenlik ölçümü



Şekil 3.11. B8 palet numunesinin 2. elektriksel iletkenlik ölçümü

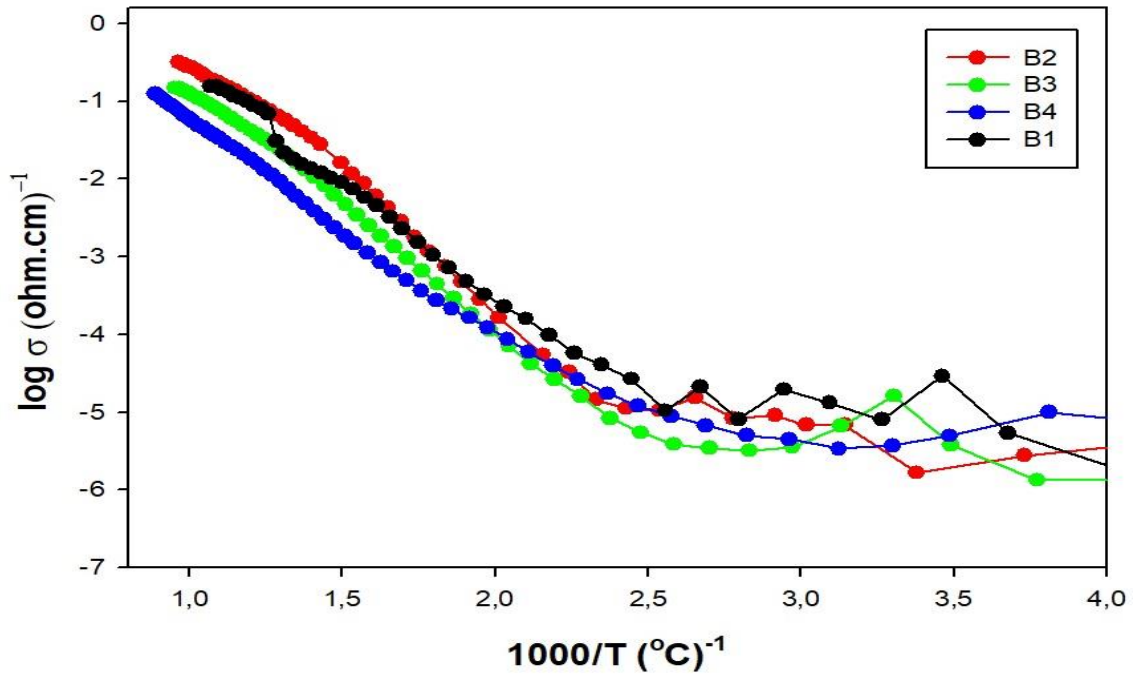


Şekil 3.12. B9 palet numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü

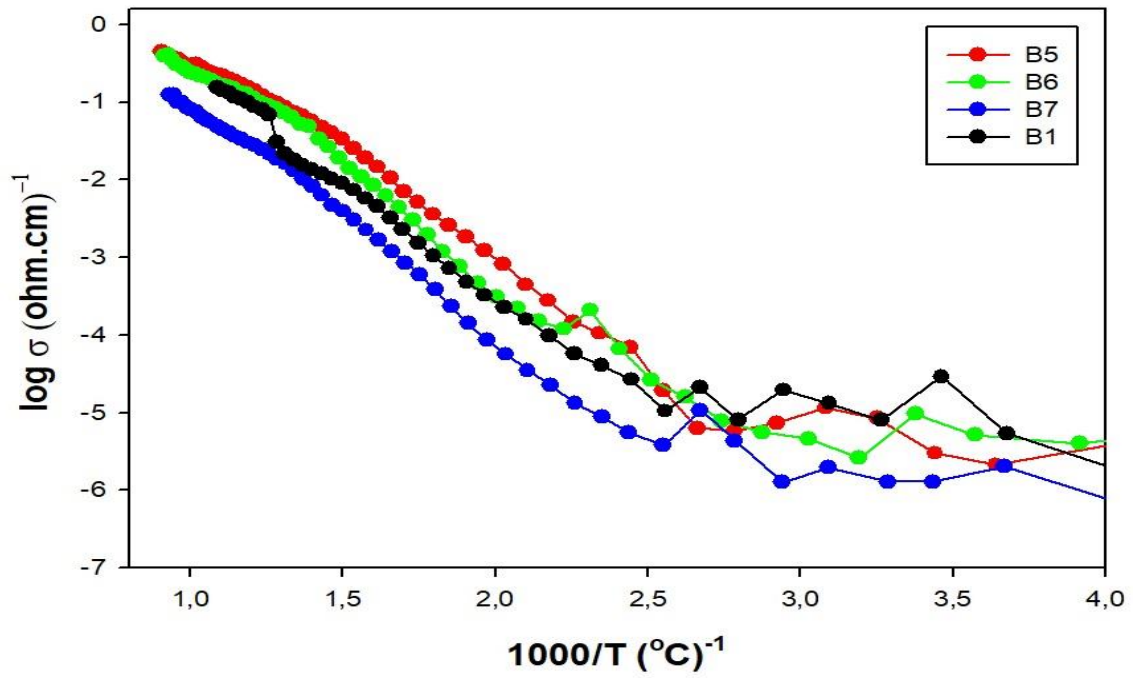


Şekil 3. 13. B10 palet numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü

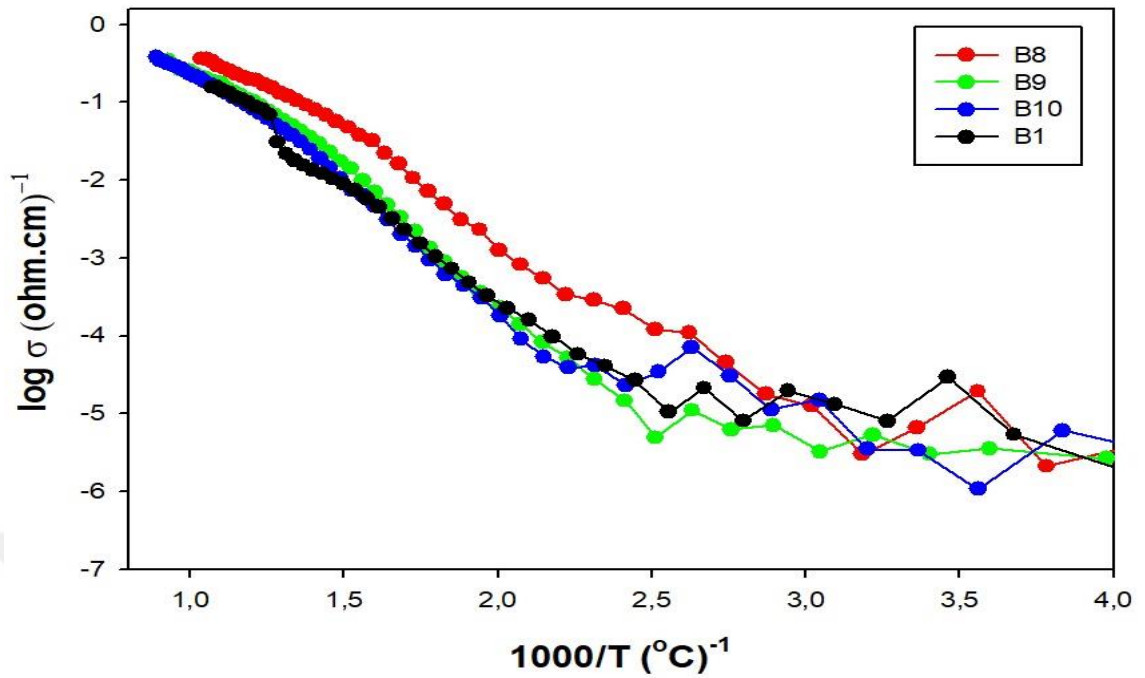
Numunelerin elektriksel iletkenliklerinin, bileşik katkı oranlarına göre nasıl değiştiğini daha net görebilmek için elektriksel iletkenlik ölçüm grafikleri üst üste çizilmiştir. B1 numunesinin referansına göre yapılan gruplandırma Şekil 3. 14 - Şekil 3. 16 'da gösterilmiştir.



Şekil 3.14. B1, B2, B3 ve B4 palet numunelerin elektriksel iletkenlik ölçümlerinin bir arada gösterimi



Şekil 3.15. B1, B5, B6 ve B7 palet numunelerin elektriksel ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi



Şekil 3. 16. B1, B8, B9 ve B10 palet numunelerin elektriksel ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi

Numunelerin ölçülen en yüksek elektriksel iletkenlik değeri Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları

Numune	Mol Katkı Oranları (Gd ₂ O ₃) _x , (Tb ₄ O ₇) _y , (Ho ₂ O ₃) _z	Sıcaklık Değeri (°C)	İletkenlik Değeri (Ω.cm) ⁻¹
B1	x=y=z=%5	935	1,56 x 10 ⁻¹
B2	x=z= %5, y=%10	1037	3,21 x 10 ⁻¹
B3	x=z= %5, y=%15	1050	1,48 x 10 ⁻¹
B4	x=z= %5, y=%20	1124	1,25 x 10 ⁻¹
B5	y=z= %5, x=%10	1105	4,45 x 10 ⁻¹
B6	y=z= %5, x=%15	1092	3,98 x 10 ⁻¹
B7	y=z= %5, x=%20	1074	1,26 x 10 ⁻¹
B8	x=y= %5, z=%10	964	3,63 x 10 ⁻¹
B9	x=y= %5, z=%15	1077	3,48 x 10 ⁻¹
B10	x=y= %5, z=%20	1122	3,81 x 10 ⁻¹

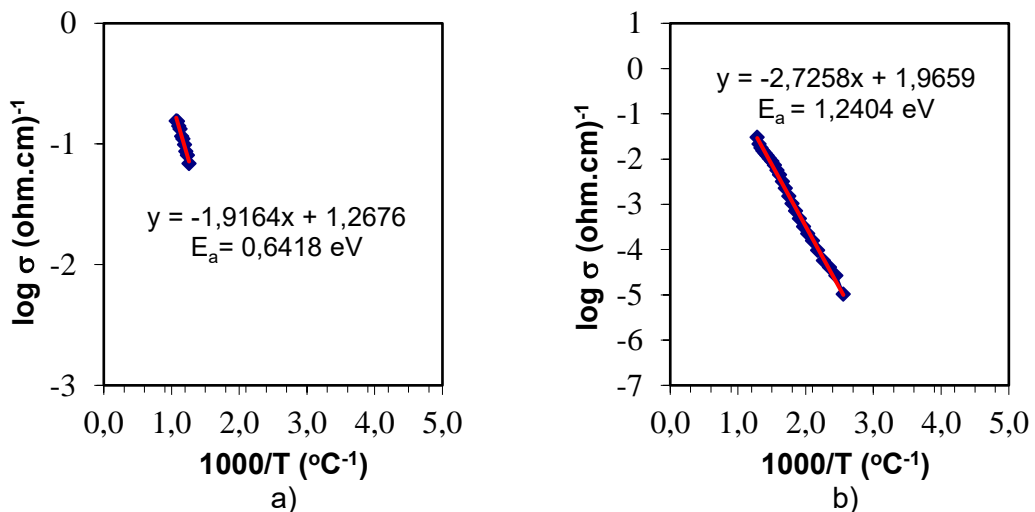
Tablo 3.1’de görüldüğü üzere elektriksel iletkenliği en yüksek olan numune B5’tir. B5 numaralı numune %80 Bi₂O₃, %10 Gd₂O₃, %5’er Tb₄O₇ ve Ho₂O₃ ten oluşmaktadır. Elektriksel iletkenliği en düşük olan numune ise B4’tür. B4 numaralı numune %70

Bi_2O_3 , %20 Tb_4O_7 %5 'er Gd_2O_3 ve Ho_2O_3 ten oluşmaktadır. Gd_2O_3 bileşiğinin elektriksel iletkenliği en çok arttıran malzeme olduğu gözlemlendi. Fakat Tb_4O_7 bileşiğinin katkı oranı arttıkça, numunelerin elektriksel iletkenliğinin azaldığı görüldü. Gd_2O_3 ve Ho_2O_3 bileşiklerinin katkılanmasının, B1 referans numunesine göre elektriksel iletkenlik değerlerini arttırdığı gözlemlendi.

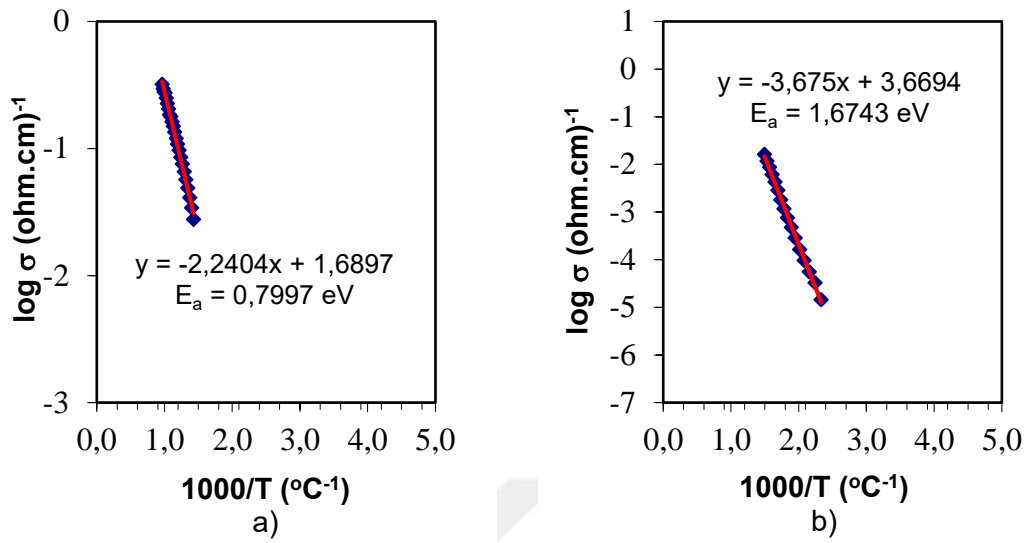
3.2 Aktivasyon Enerjisi Hesabı

Aktivasyon enerjileri Bölüm 2.2.8 'de belirtildiği üzere Arrhenius eşitliği ve dört nokta iletkenlik ölçüm grafikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Dört nokta yöntemiyle elde edilen ve iletkenliğin sıcaklığa göre değişimini gösteren grafiğin eğimi, 5 numaralı denklemde yerine yazılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Grafiklerin eğimleri belli bir sıcaklık değerinden sonra değişmektedir. Eğimdeki bu farklılık nedeniyle aktivasyon enerjileri de değişecektir. Bu nedenle sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafikleri, eğimlerin değiştiği noktadan ikiye ayrıldı ve her numune için iki adet aktivasyon enerjisi hesaplandı. Eğimin değiştiği sıcaklık değerinin altında kalan bölge düşük sıcaklık bölgesi, üstünde kalan bölge ise yüksek sıcaklık bölgesi olarak isimlendirildi. Bu sayede düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerindeki aktivasyon enerjileri daha hassas ve doğru ölçüldü. Aktivasyon enerjileri Tablo 3.2'da belirtilmiştir.

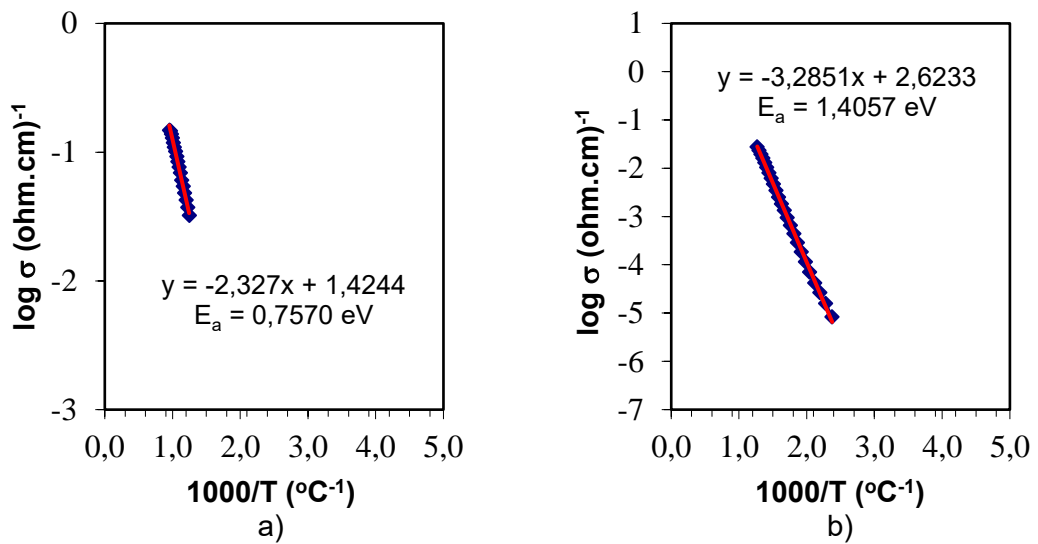
Aktivasyon enerjisi hesaplanırken kullanılan grafikler Şekil 3.17 - Şekil 3.26 'da gösterilmiştir.



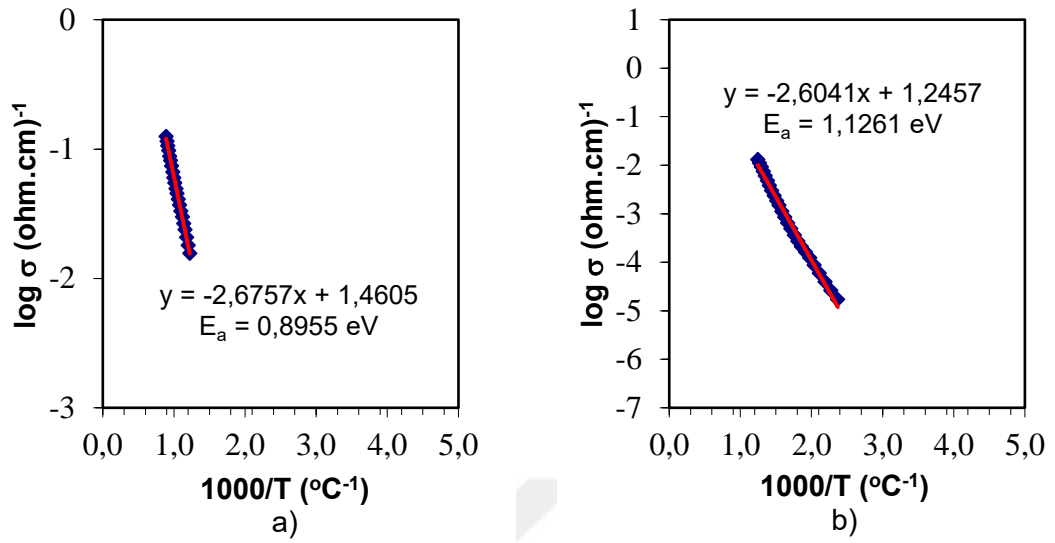
Şekil 3.17. B1 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi



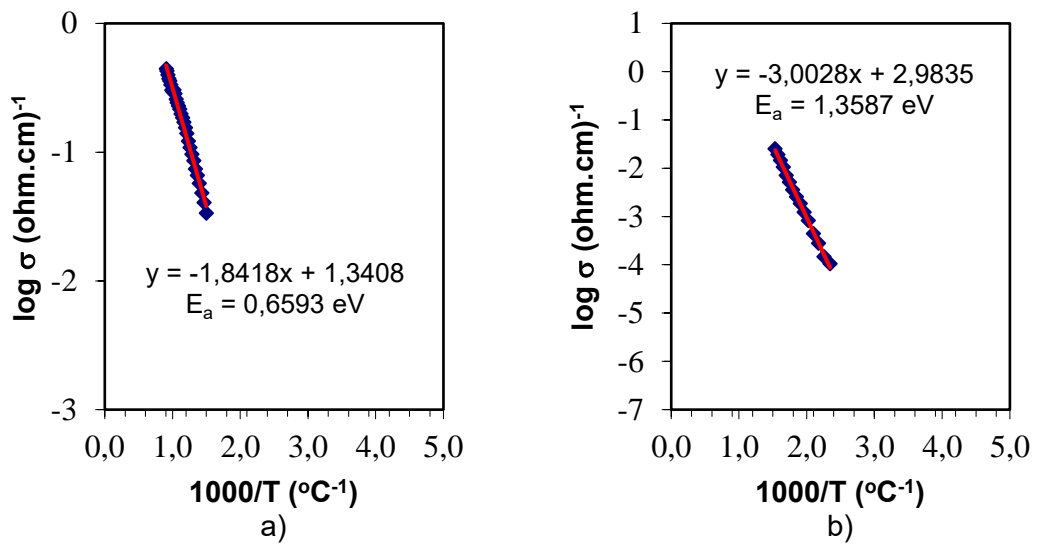
Şekil 3. 18. B2 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi



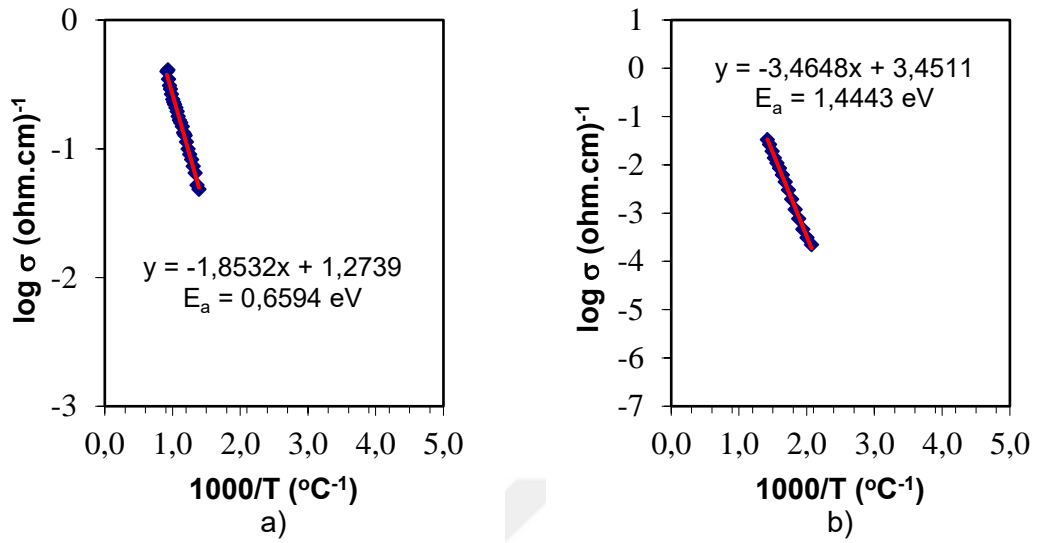
Şekil 3.19. B3 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi



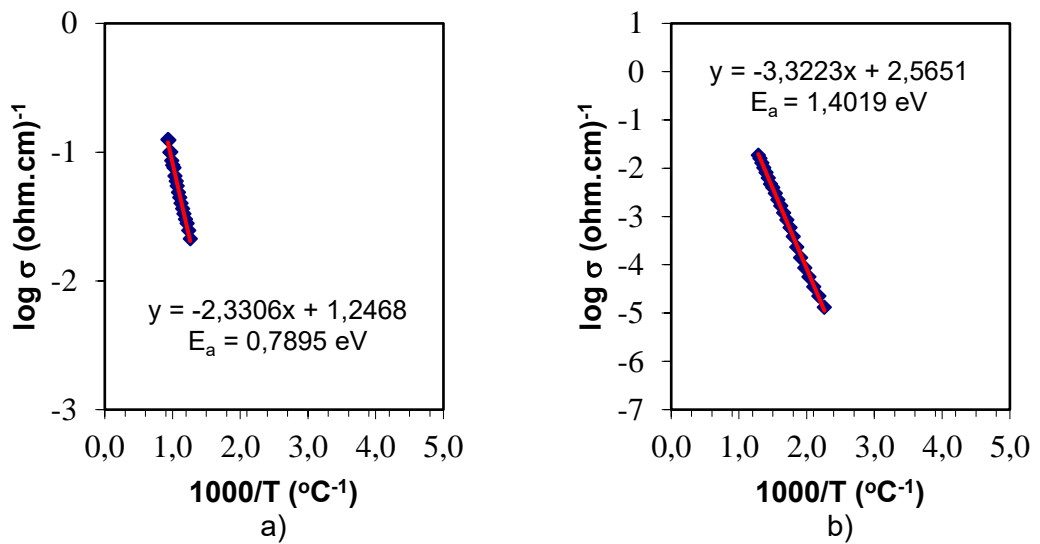
Şekil 3.20. B4 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi



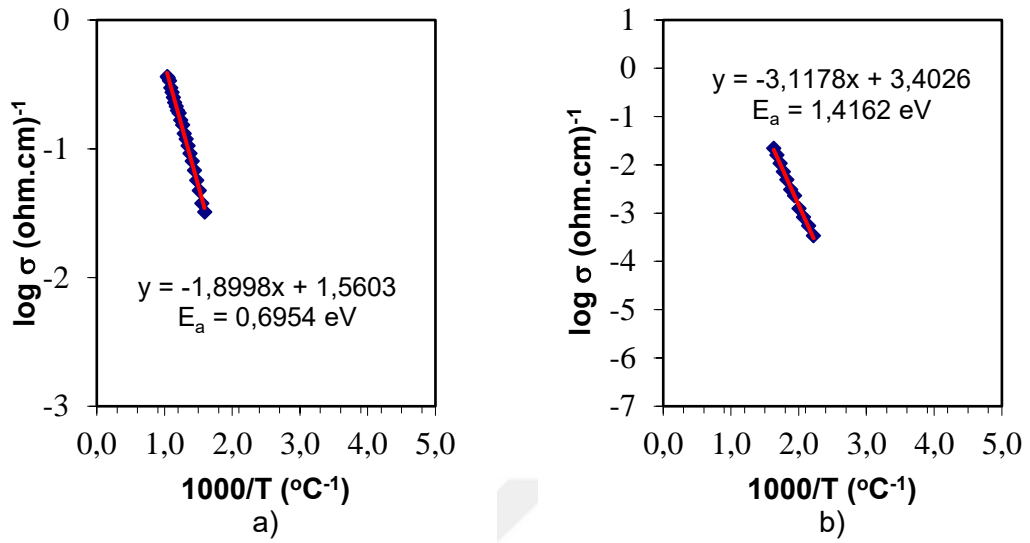
Şekil 3.21. B5 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi



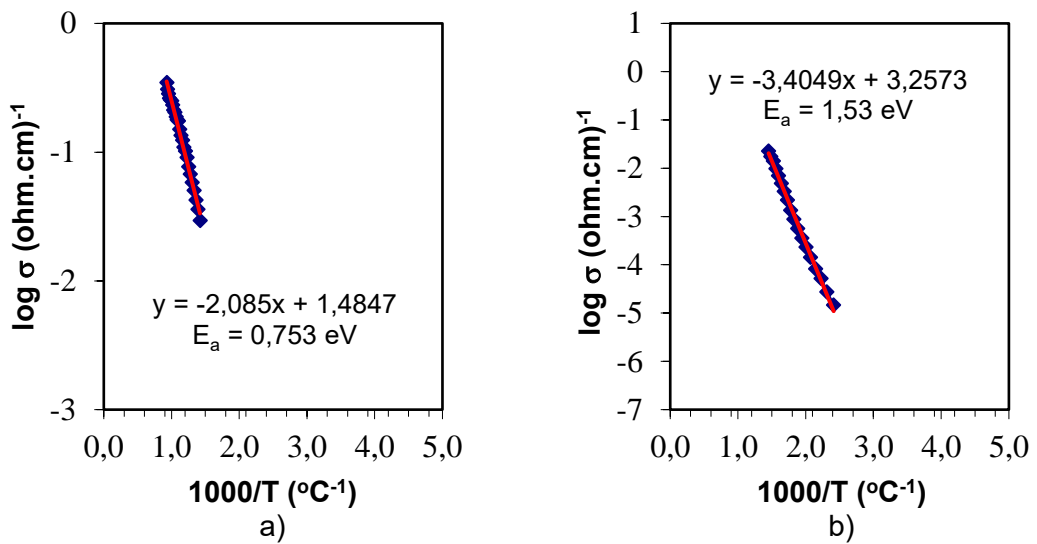
Şekil 3.22. B6 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi



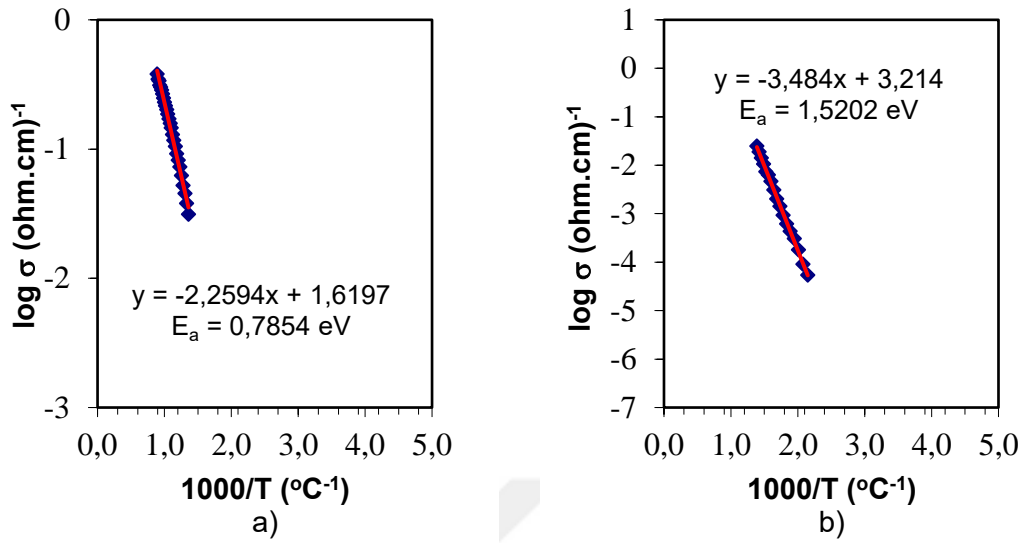
Şekil 3.23. B7 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi



Şekil 3.24. B8 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi



Şekil 3.25. B9 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi



Şekil 3.26.B10 palet numunesinin a) Yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi, b) Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi

Numunelerin elektriksel iletkenlik grafiklerine göre hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo 3.2.'de belirtilmiştir.

Tablo 3.2. Numunelerin düşük ve yüksek sıcaklık bölgesindeki aktivasyon enerji değerleri

Numune	Mol Katkı Oranları (Gd_2O_3) _x , (Tb_4O_7) _y , (Ho_2O_3) _z	Düşük sıcaklık E_a (eV)	Yüksek sıcaklık E_a (eV)
B1	$x=y=z=\%5$	1,24044	0,64183
B2	$x=z=\%5, y=\%10$	1,67431	0,79971
B3	$x=z=\%5, y=\%15$	1,40579	0,75708
B4	$x=z=\%5, y=\%20$	1,12618	0,89552
B5	$y=z=\%5, x=\%10$	1,35877	0,65937
B6	$y=z=\%5, x=\%15$	1,44433	0,65944
B7	$y=z=\%5, x=\%20$	1,40196	0,78951
B8	$x=y=\%5, z=\%10$	1,41628	0,69540
B9	$x=y=\%5, z=\%15$	1,530003	0,75308
B10	$x=y=\%5, z=\%20$	1,52023	0,78547

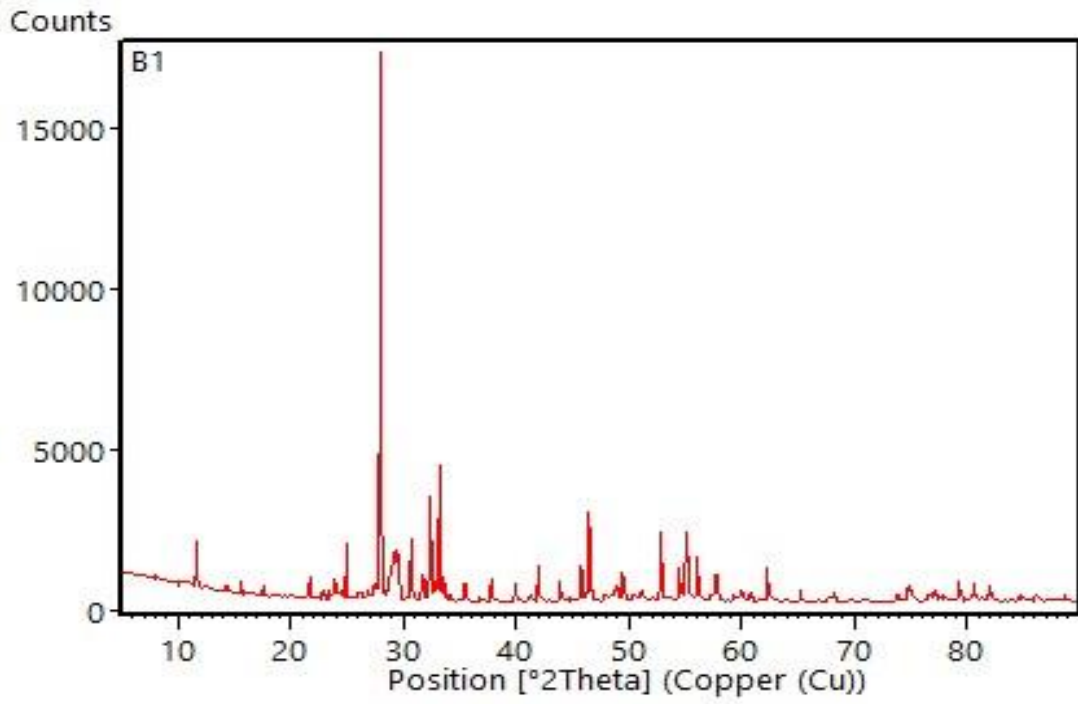
Tablo 3.2’de görüldüğü üzere düşük sıcaklık bölgesinde en düşük aktivasyon enerjisine sahip numune B4, en yüksek aktivasyon enerjisine sahip numune ise B2’dir. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise en düşük aktivasyon enerjisine sahip numune B1 iken en yüksek aktivasyon enerjisine sahip numune B4’dür. Düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerindeki aktivasyon enerji değerleri arasındaki farkın en düşük olduğu numune 0,23066 eV ile B4 numunesidir. Düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerindeki aktivasyon enerji değerleri arasındaki farkın en yüksek olduğu numune ise 0,8746 eV ile B2 numunesidir. Yüksek sıcaklık bölgesinde Gd_2O_3 bileşiğinin katkı oranı arttıkça numunenin aktivasyon enerjisi artmıştır. Düşük sıcaklık bölgesinde ise en düşük aktivasyon enerjisi %10 katkı oranında iken en yüksek aktivasyon enerjisi %15 katkı oranındadır. Düşük sıcaklık bölgesinde Tb_4O_7 bileşiğinin katkı oranı arttıkça aktivasyon enerjisi azalmıştır. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise en düşük aktivasyon enerjisi %15, en yüksek aktivasyon enerjisi %20 katkı oranında hesaplanmıştır. Ho_2O_3 bileşiğinin katkı oranının artması aktivasyon enerjisini arttırmıştır.

3.3. XRD Ölçümlerinin Sonuçları

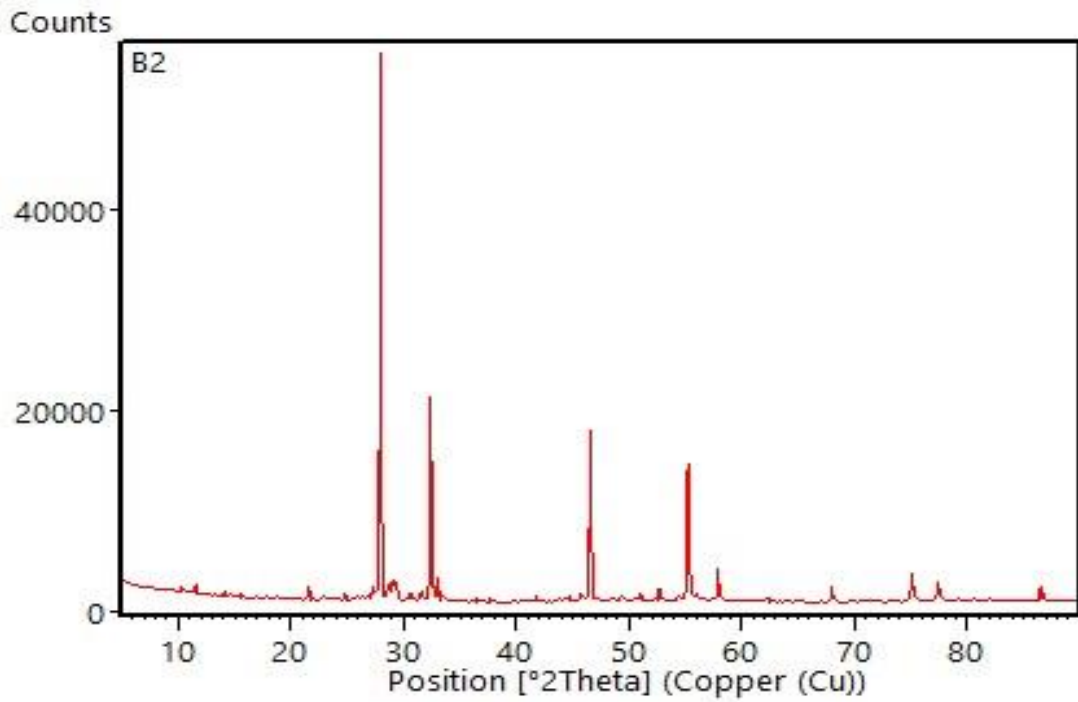
Malzemenin kristal yapısının tek fazlı mı yoksa karışık fazlı mı olduğunu belirlemek için XRD ölçümü yapılmıştır. Bölüm 2.2.9 ‘da belirtildiği gibi 20 numunenin XRD ölçümü, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi’nde (TAUM) bulunan Panalytical Empyrean markalı X-ışını difraktometresiyle yapılmıştır. Sonuçlar HighScore Plus paket programıyla değerlendirilmiştir.

HighScore Plus programından elde edilen XRD sonuçları Şekil 3.27 - Şekil 3.46 ‘da gösterilmiştir.

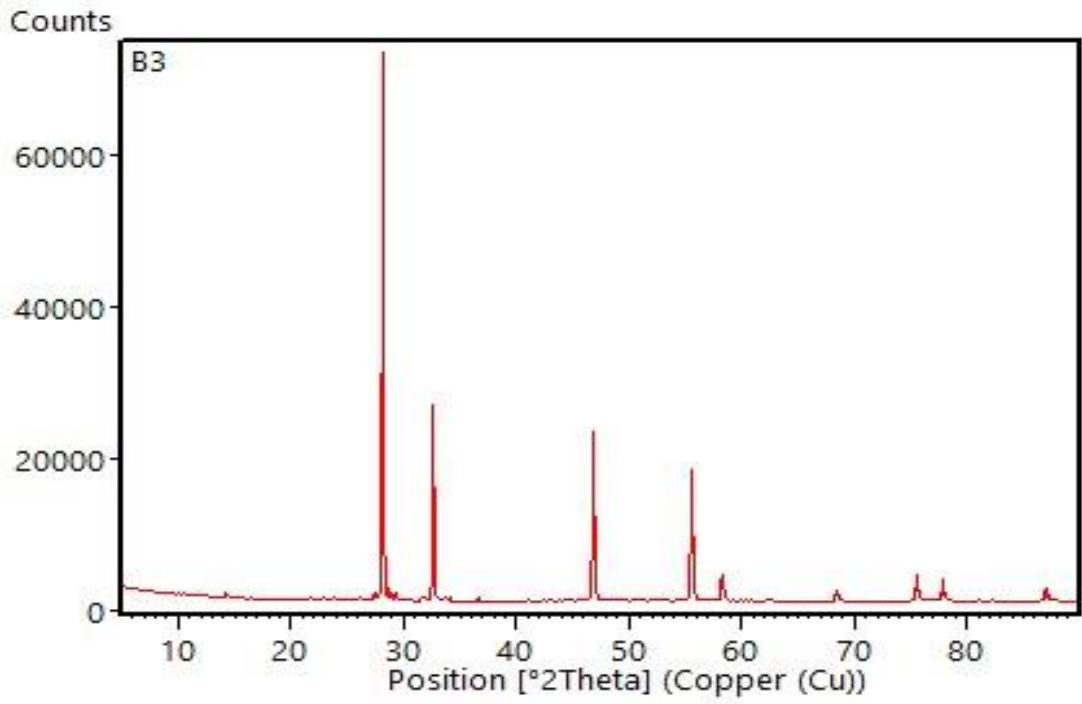
3.3.a. Toz Numunelerin XRD Ölçüm Sonuçları



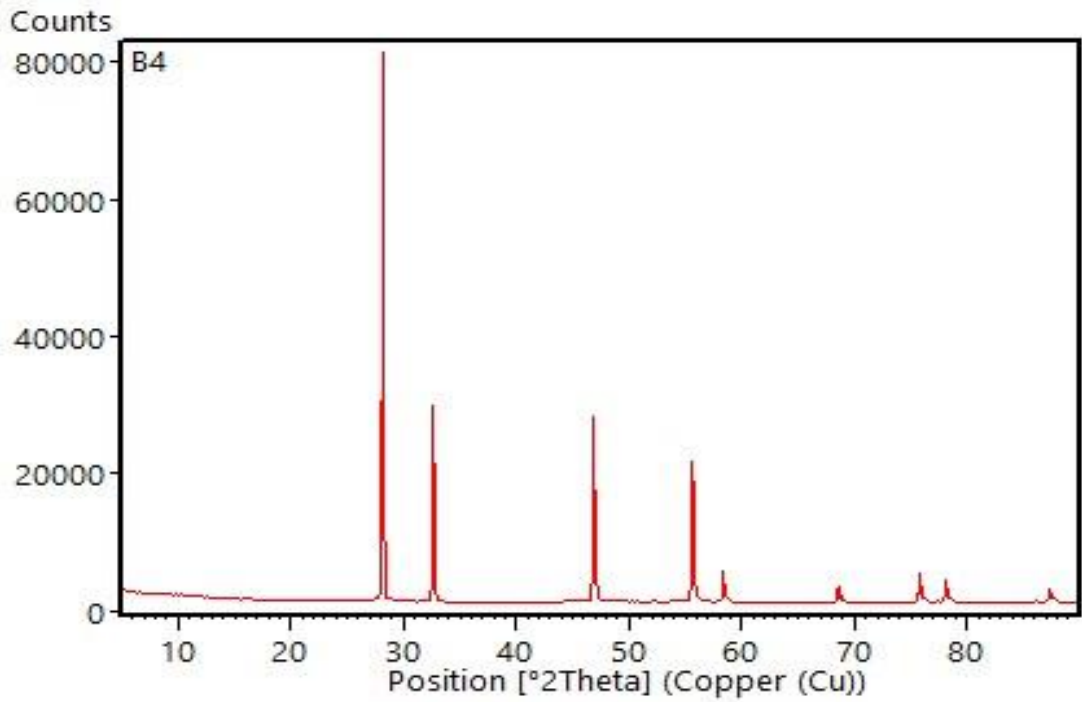
Şekil 3.27. B1 toz numunesinin XRD ölçümü



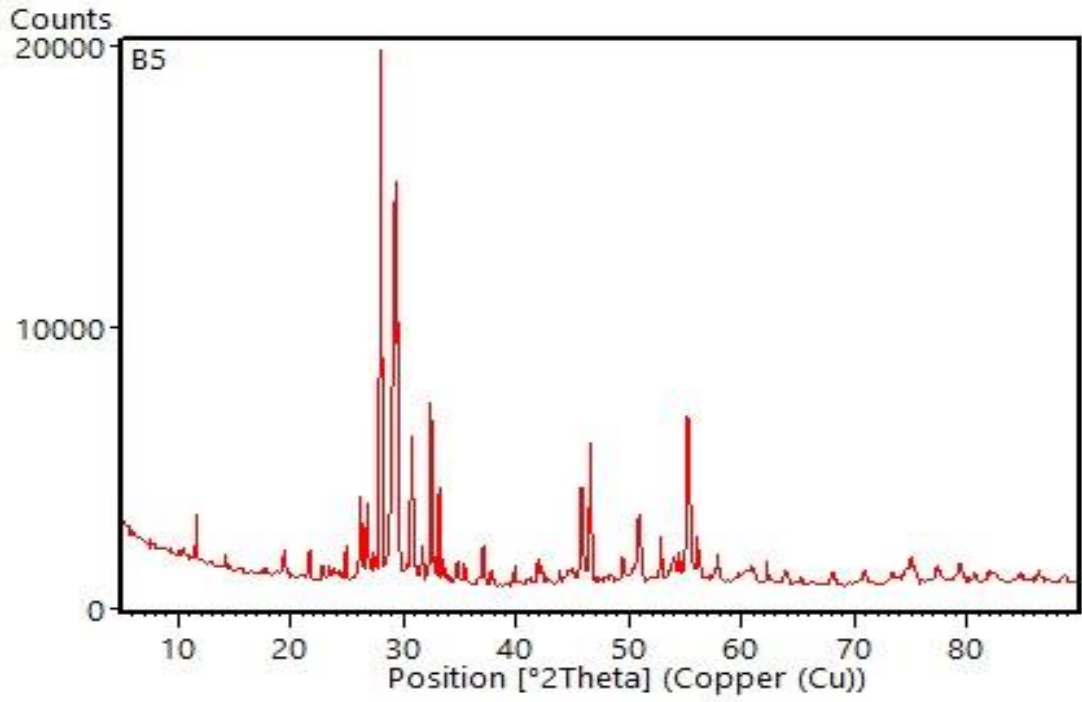
Şekil 3.28. B2 toz numunesinin XRD ölçümü



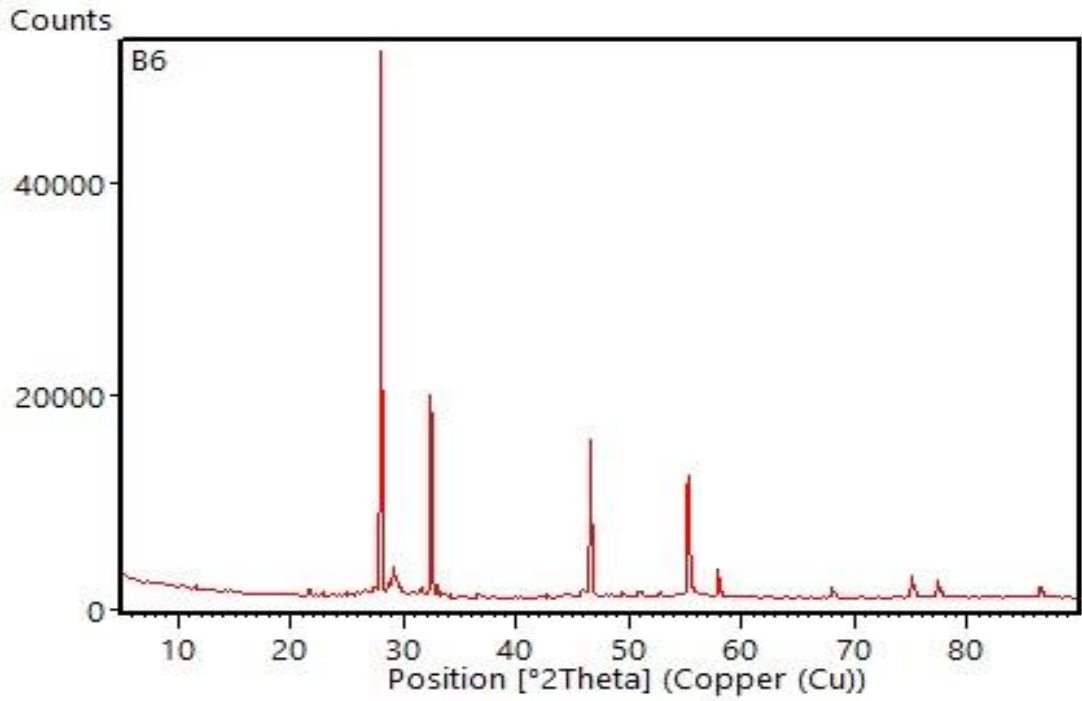
Şekil 3.29. B3 toz numunesinin XRD ölçümü



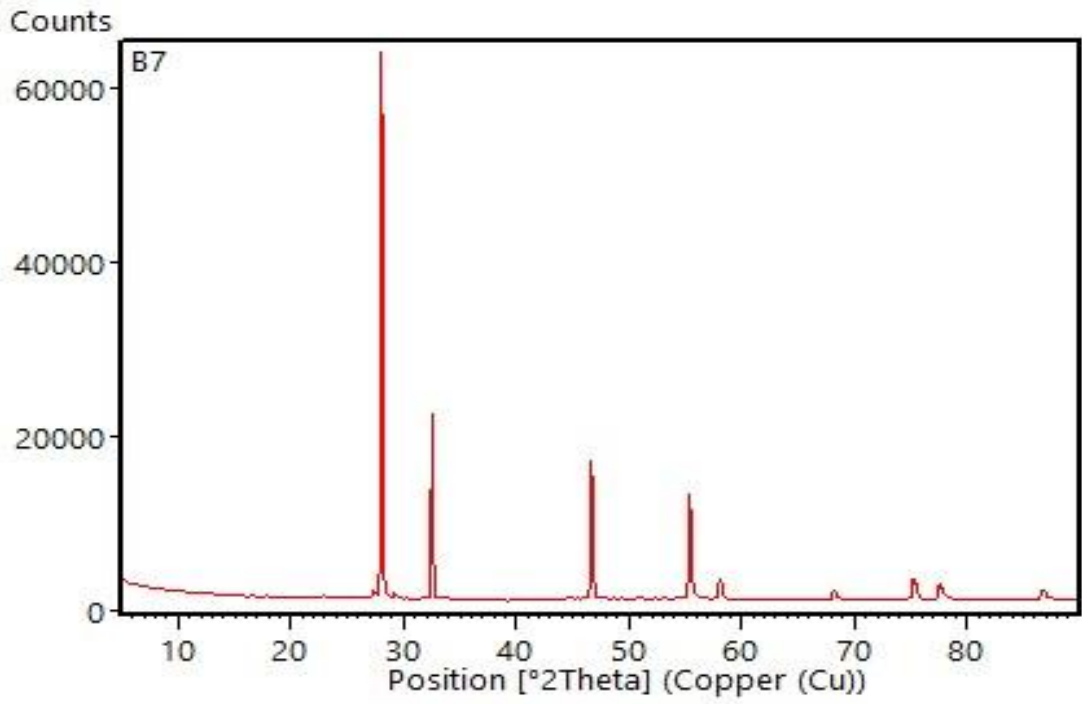
Şekil 3.30. B4 toz numunesinin XRD ölçümü



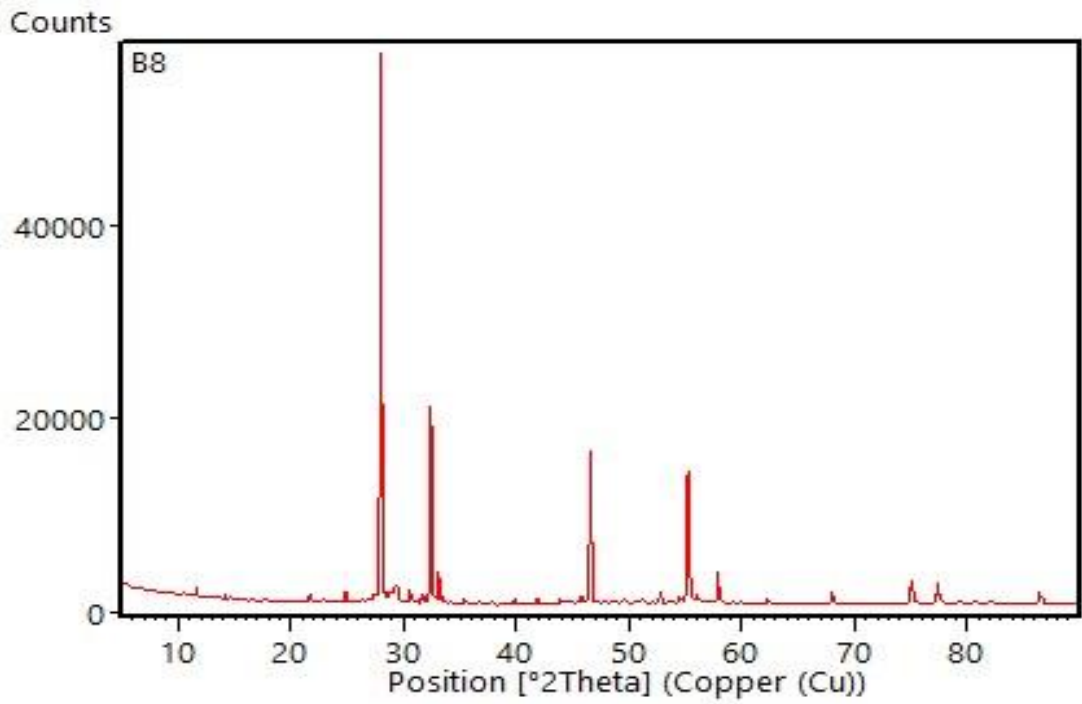
Şekil 3.31. B5 toz numunesinin XRD ölçümü



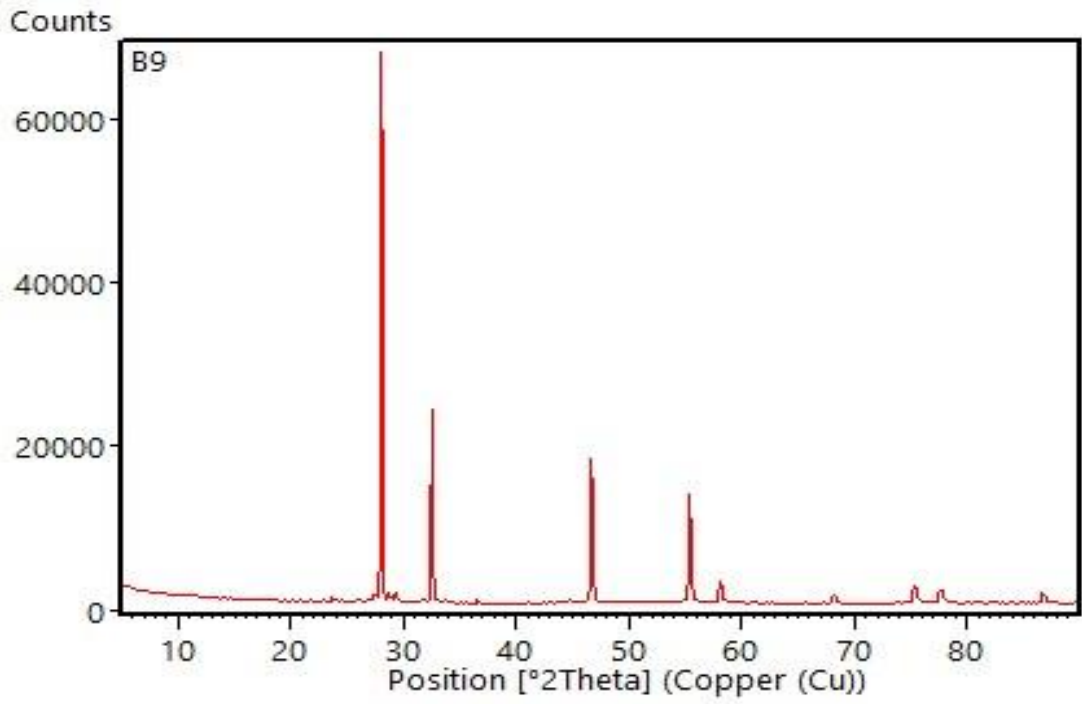
Şekil 3.32. B6 toz numunesinin XRD ölçümü



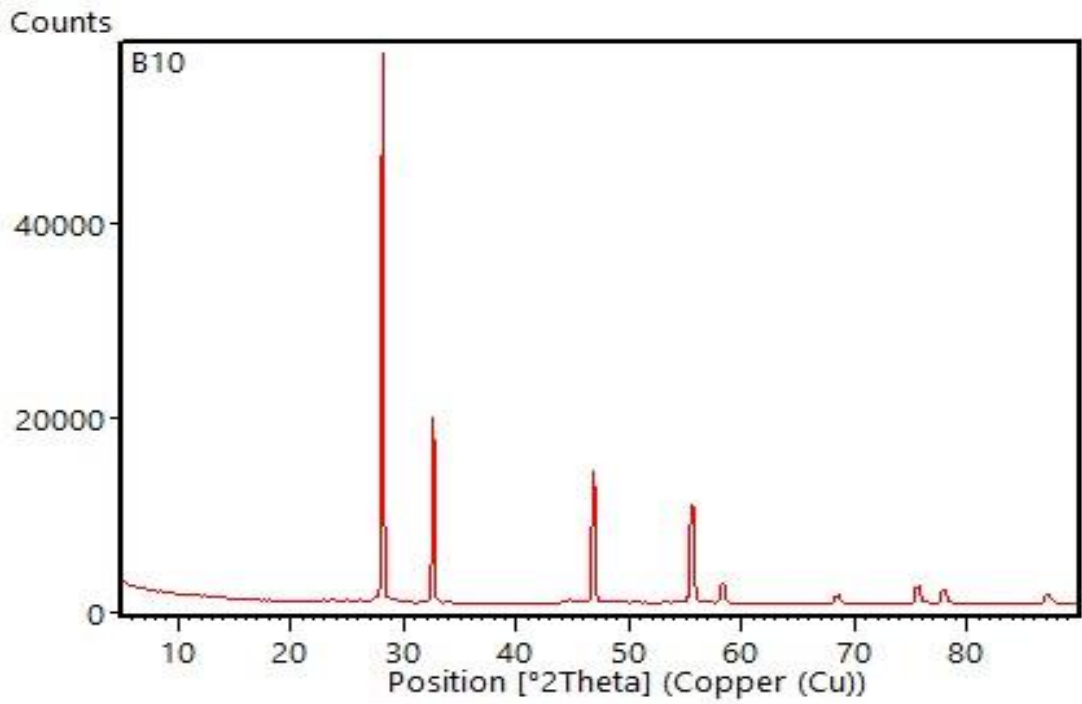
Şekil 3.33. B7 toz numunesinin XRD ölçümü



Şekil 3.34. B8 toz numunesinin XRD ölçümü

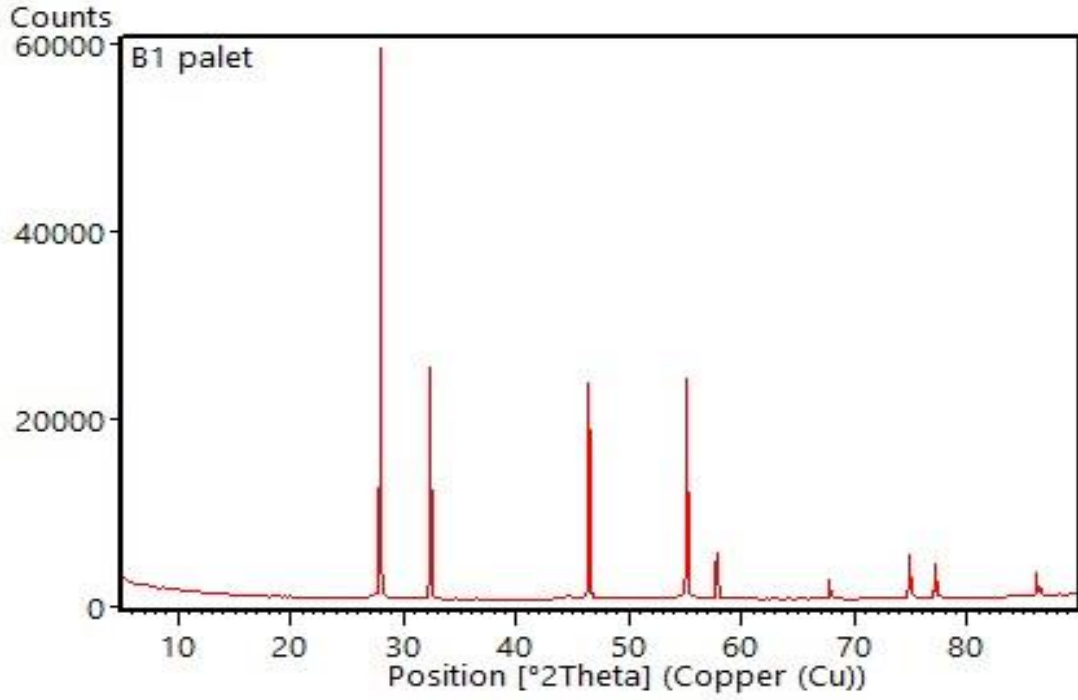


Şekil 3.35. B9 toz numunesinin XRD ölçümü

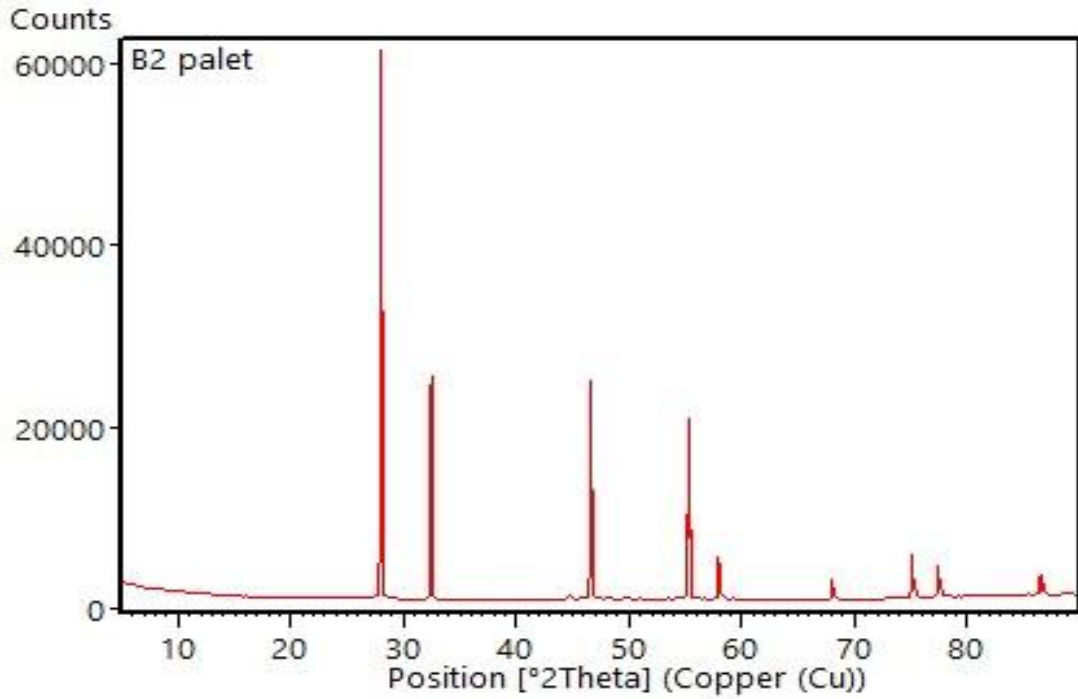


Şekil 3.36. B10 toz numunesinin XRD ölçümü

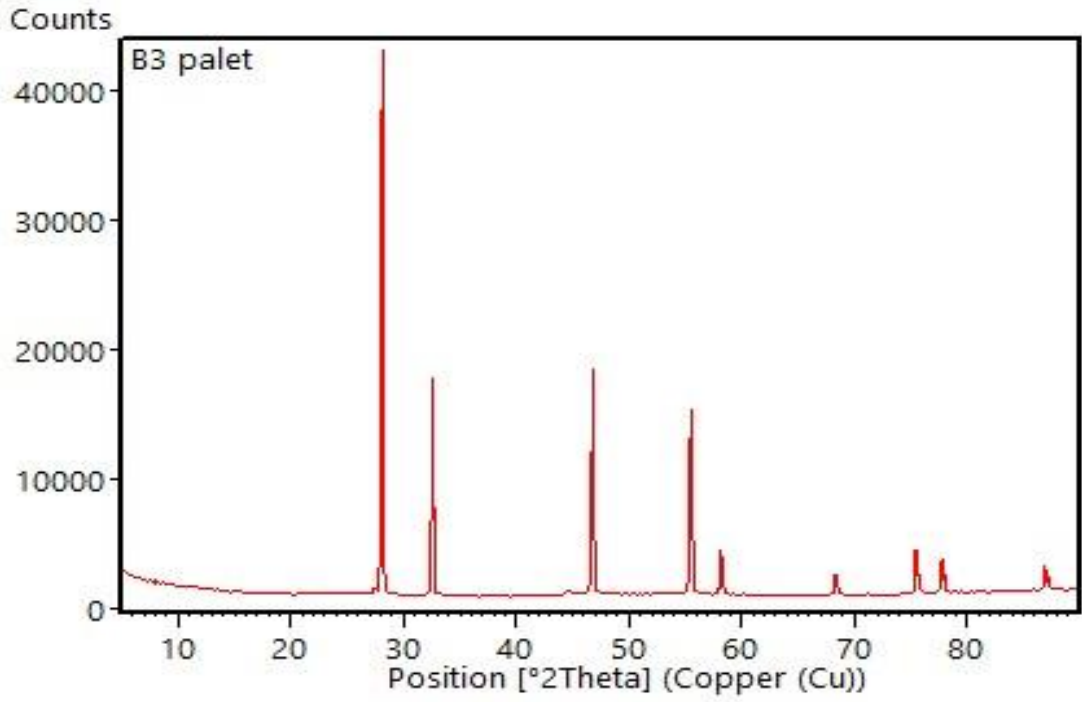
3.3.b. Palet Numunelerin XRD Ölçümü



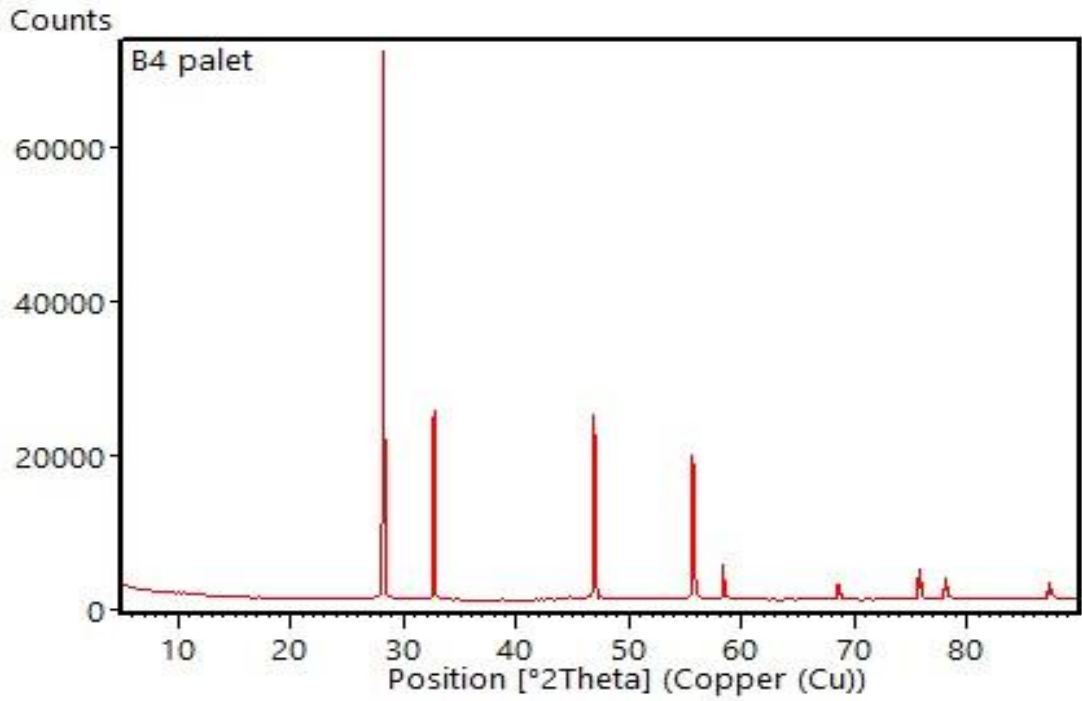
Şekil 3.37. B1 palet numunesinin XRD ölçümü



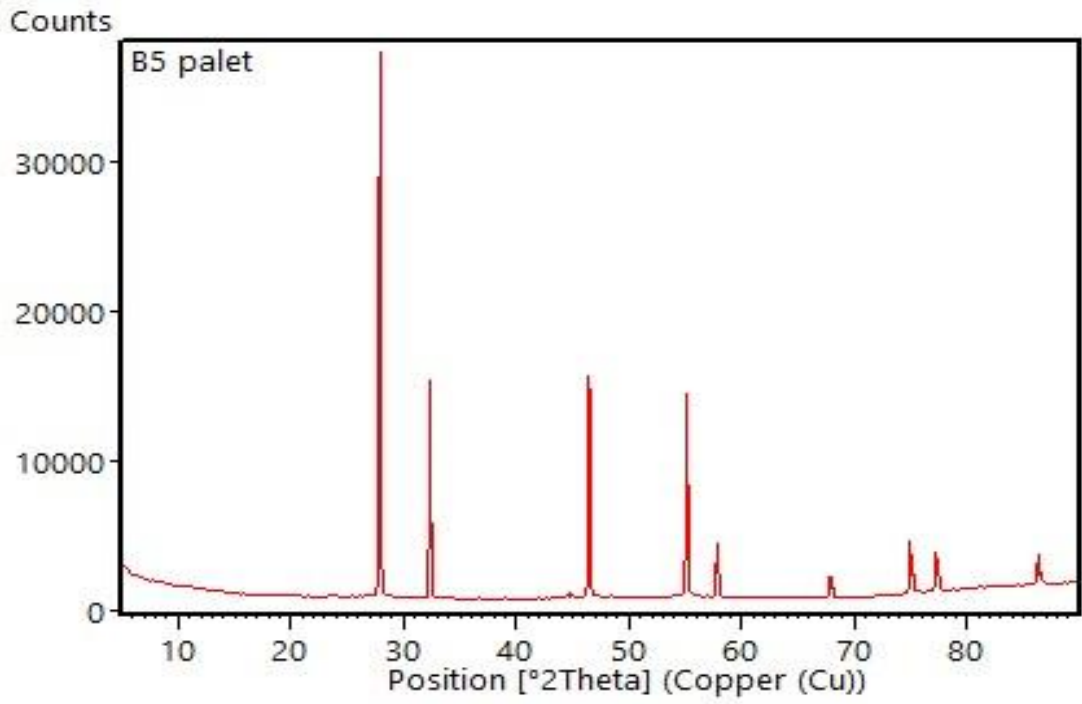
Şekil 3.38. B2 palet numunesinin XRD ölçümü



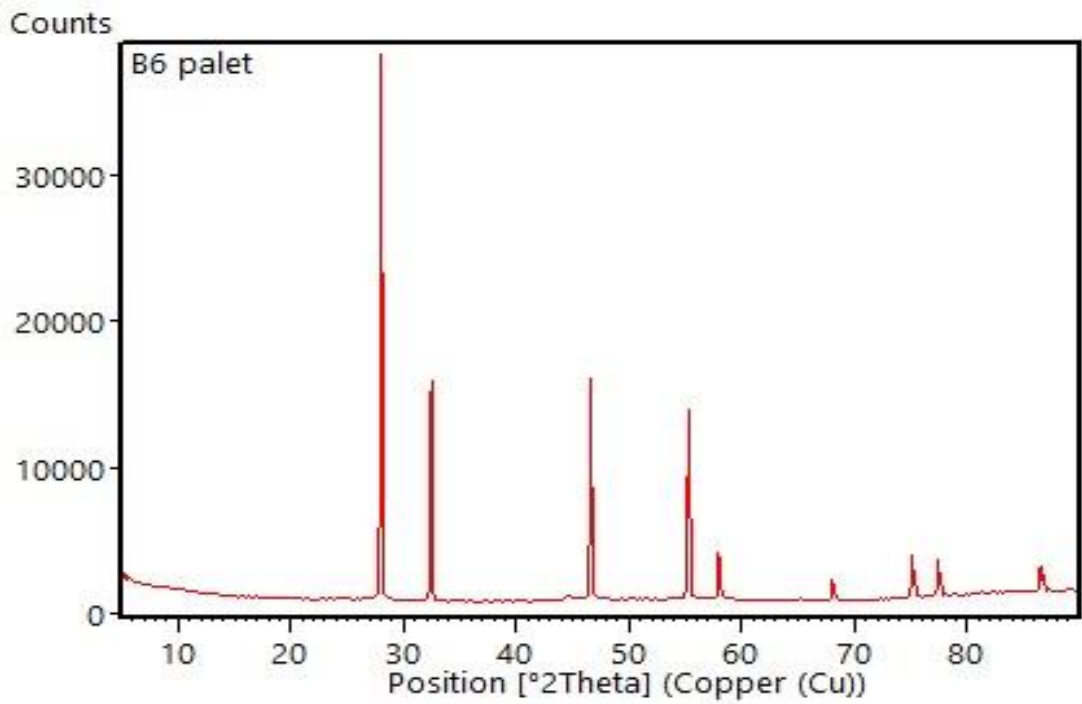
Şekil 3.39. B3 palet numunesinin XRD ölçümü



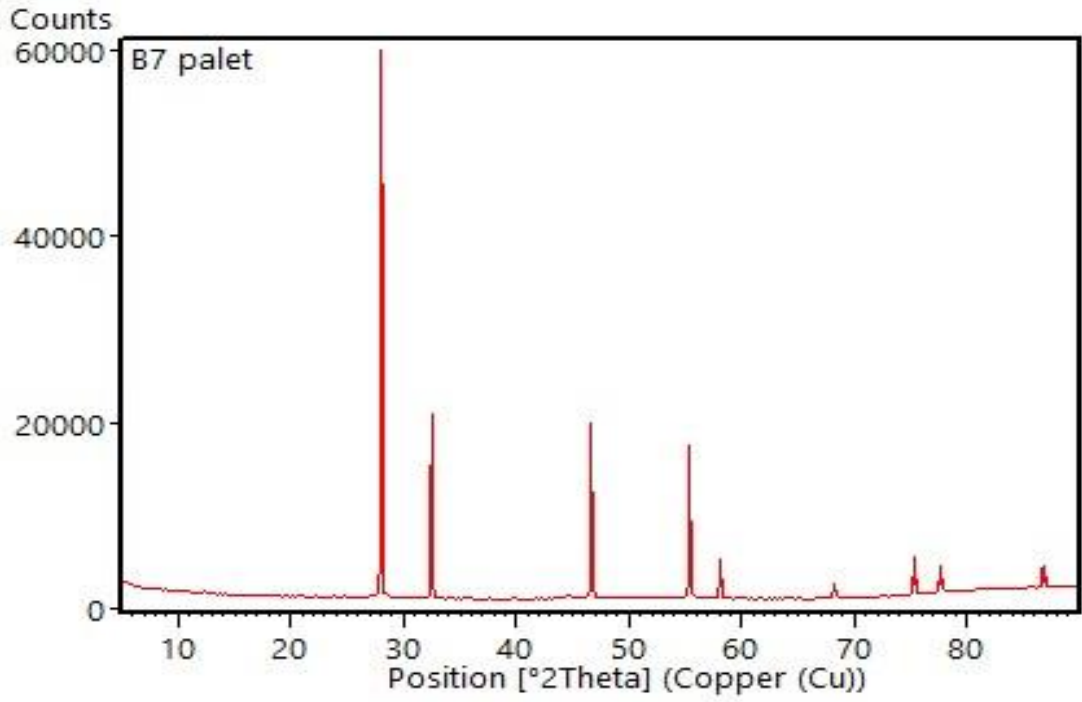
Şekil 3.40. B4 palet numunesinin XRD ölçümü



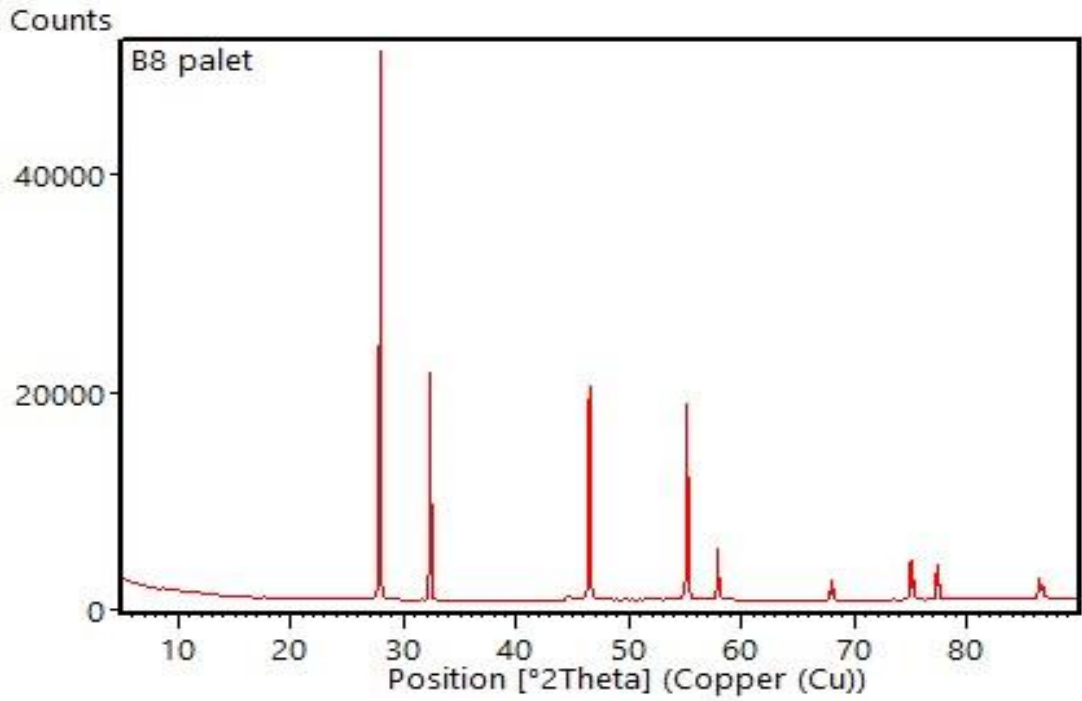
Şekil 3. 41. B5 palet numunesinin XRD ölçümü



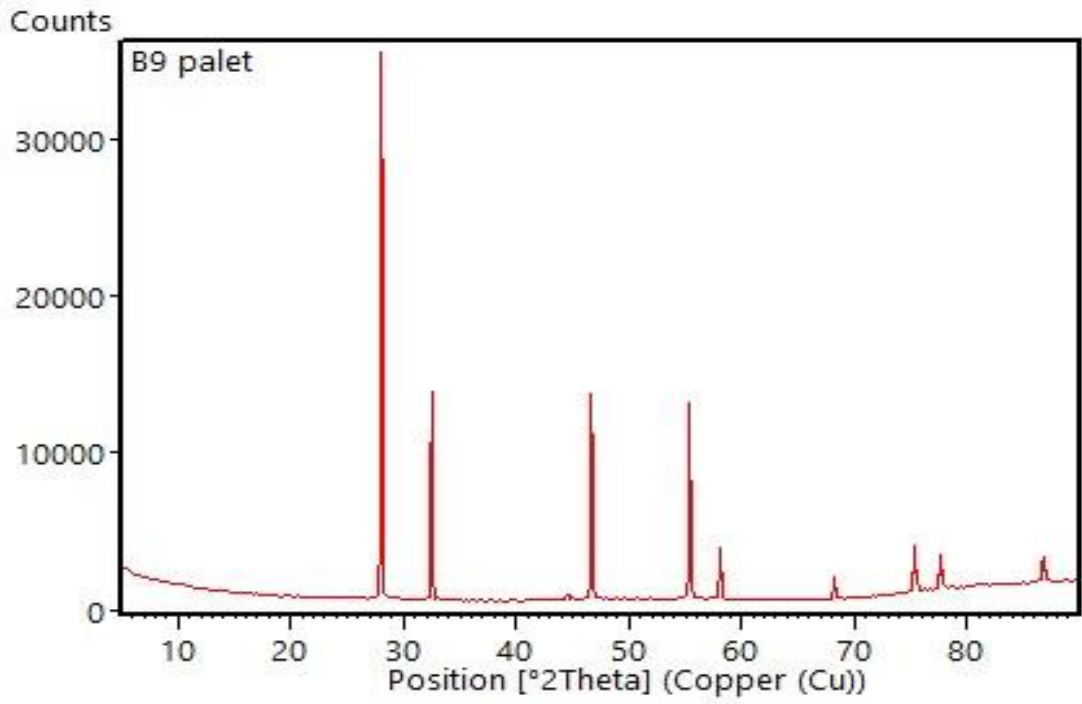
Şekil 3. 42. B6 palet numunesinin XRD ölçümü



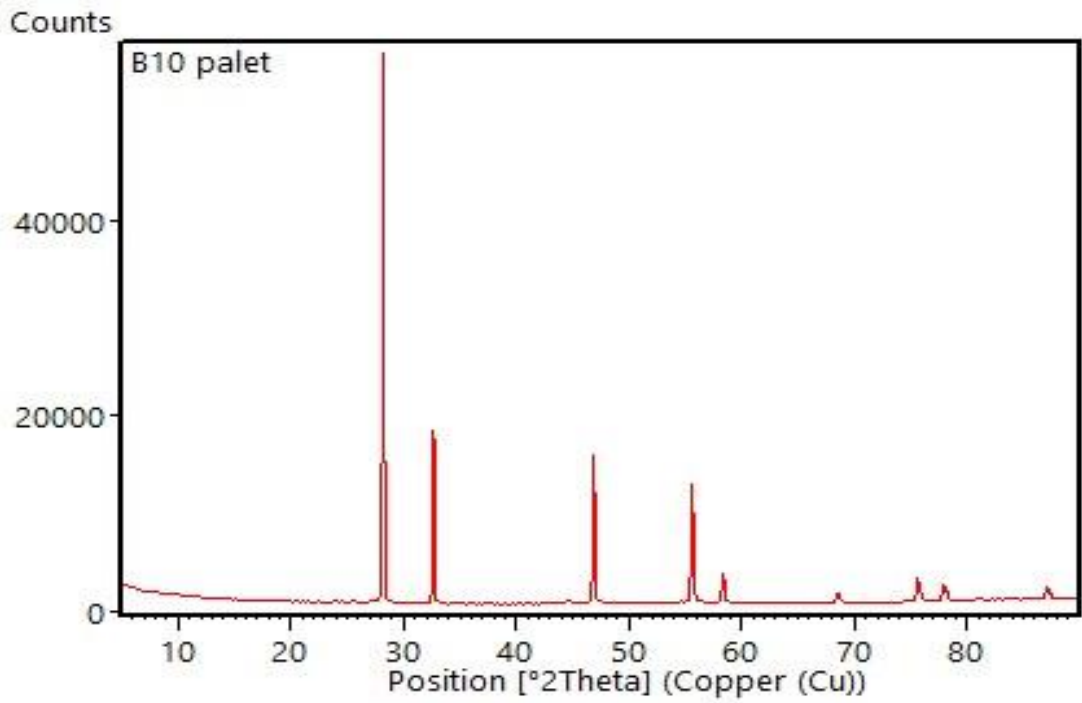
Şekil 3. 43. B7 palet numunesinin XRD ölçümü



Şekil 3.44. B8 palet numunesinin XRD ölçümü

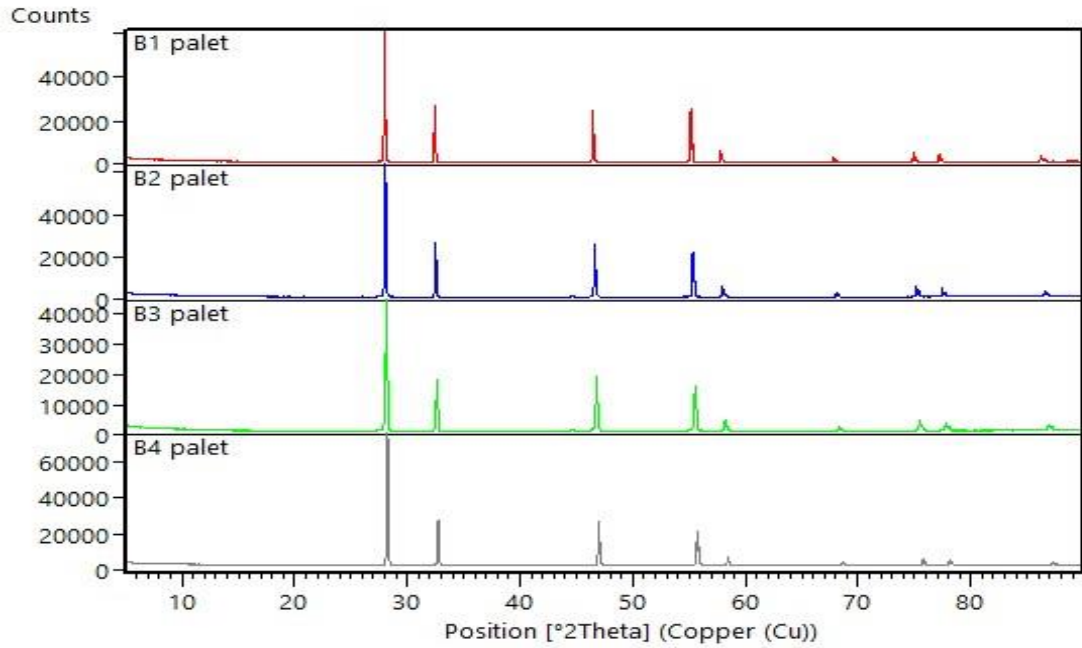


Şekil 3. 45. B9 palet numunesinin XRD ölçümü

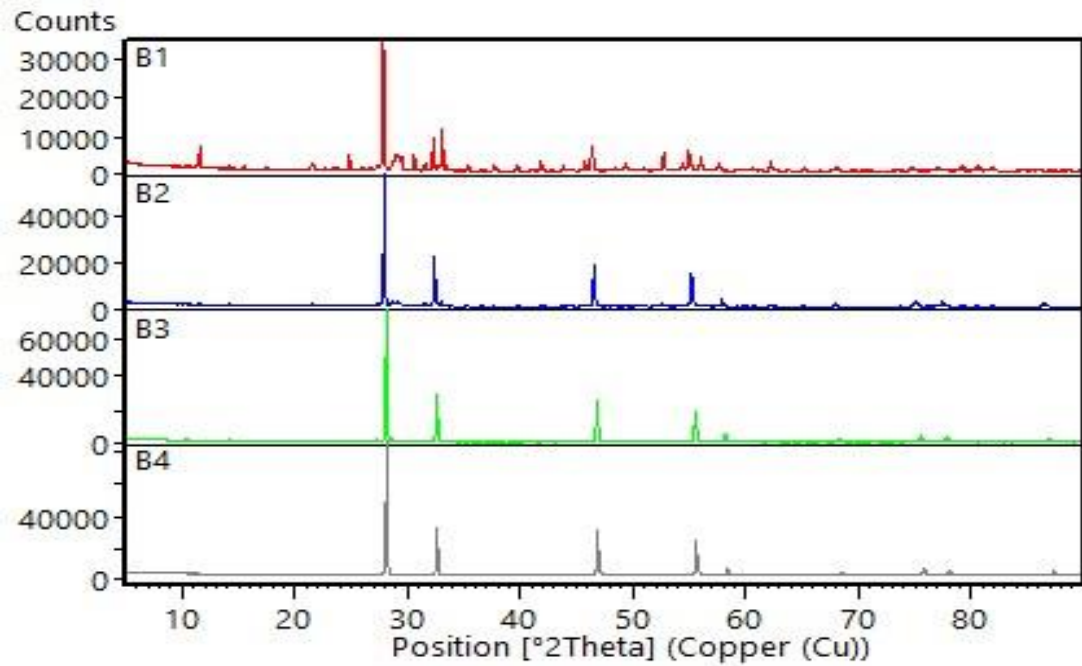


Şekil 3.46. B10 palet numunesinin XRD ölçümü

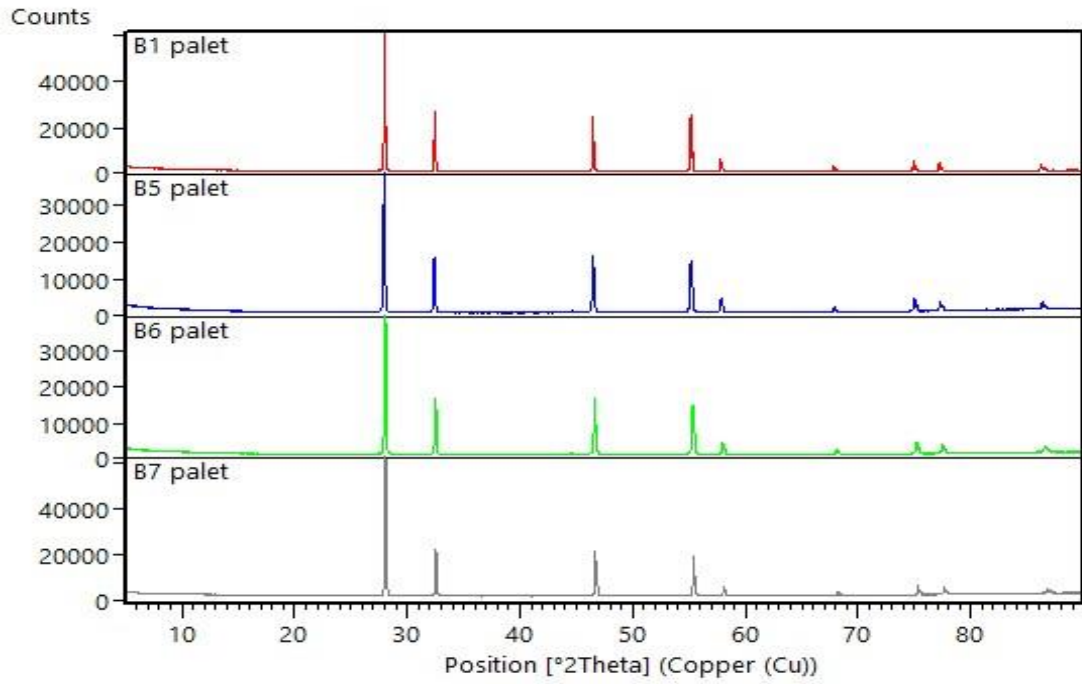
Bileşik katkı oranlarının, numunelerin faz yapısını nasıl etkilediğini daha net görebilmek için, XRD ölçüm sonuçları Şekil 3.47 - Şekil 3.54 'te bir arada gösterilmiştir.



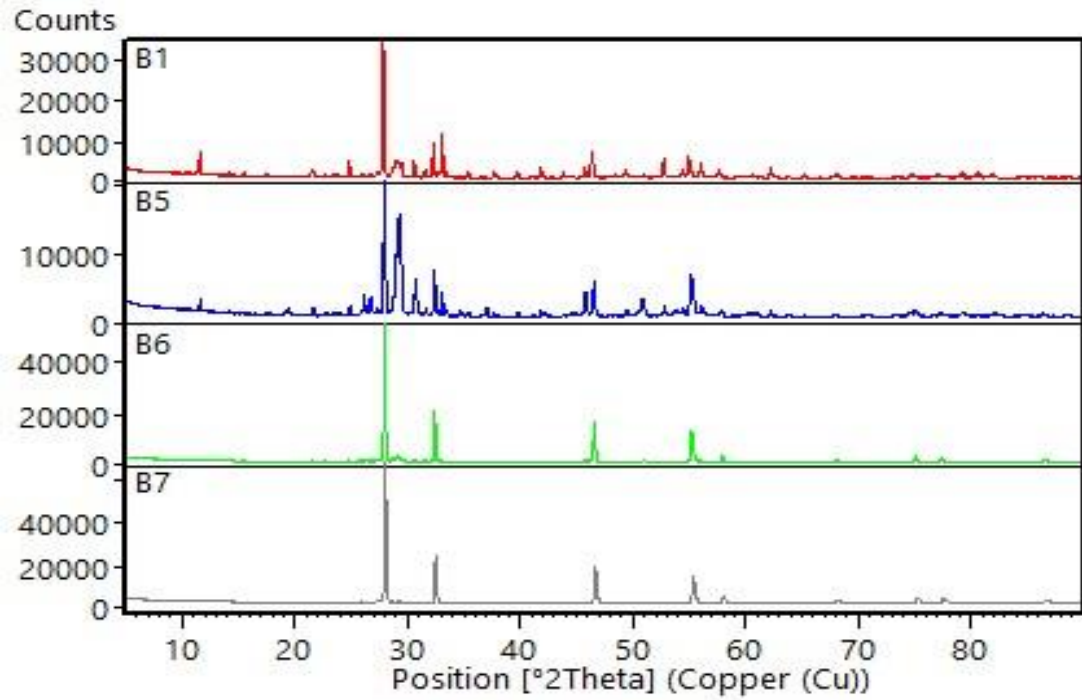
Şekil 3.47. B1, B2, B3 ve B4 palet numunelerin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi



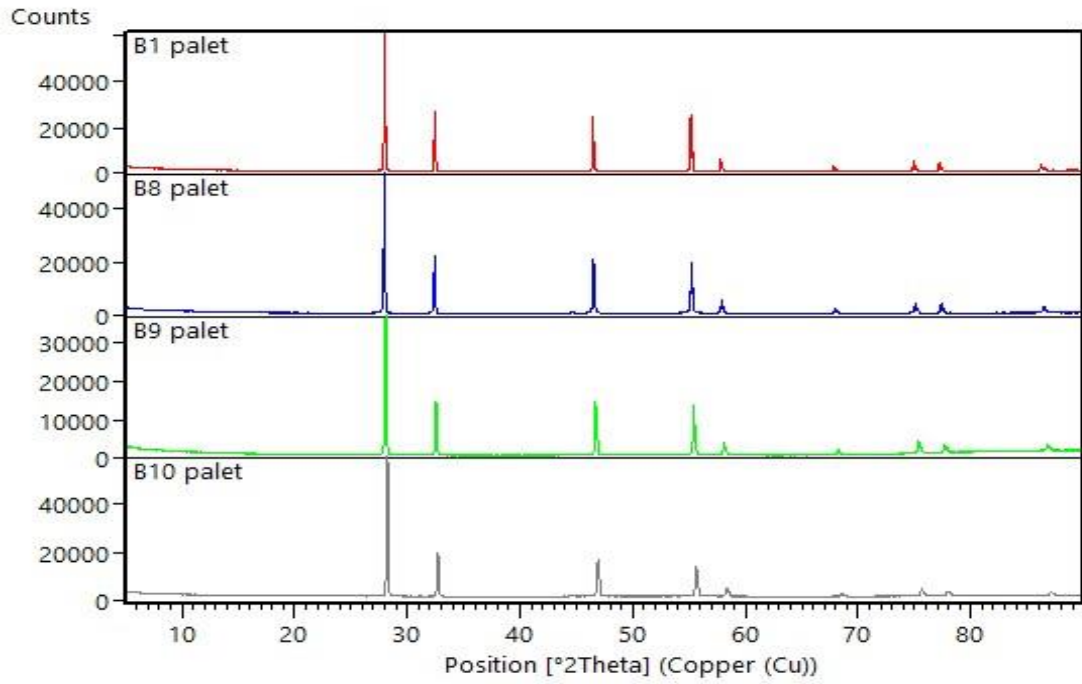
Şekil 3.48. B1, B2, B3 ve B4 toz numunelerin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi



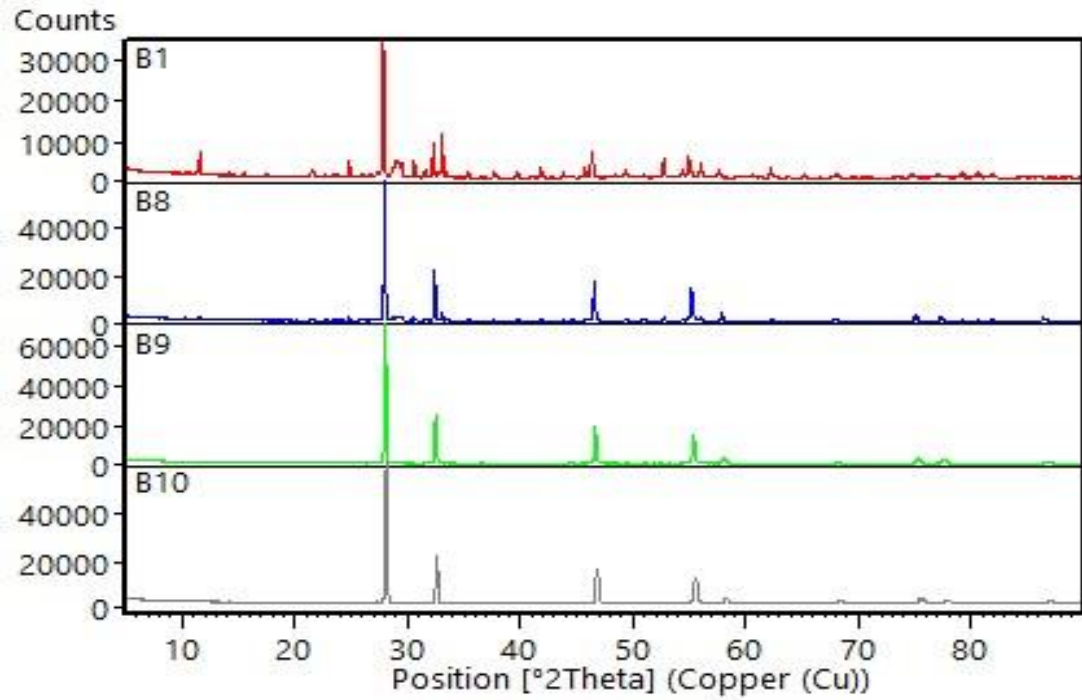
Şekil 3.49. B1, B5, B6 ve B7 palet numunelerin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi



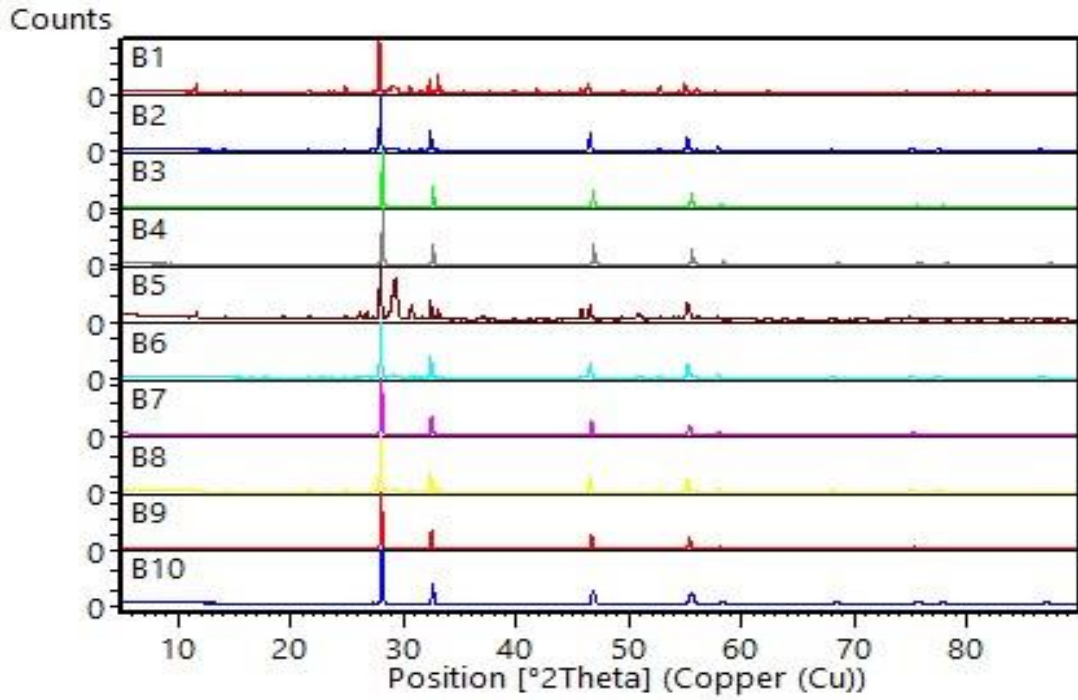
Şekil 3.50. B1, B5, B6 ve B7 toz numunelerinin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi



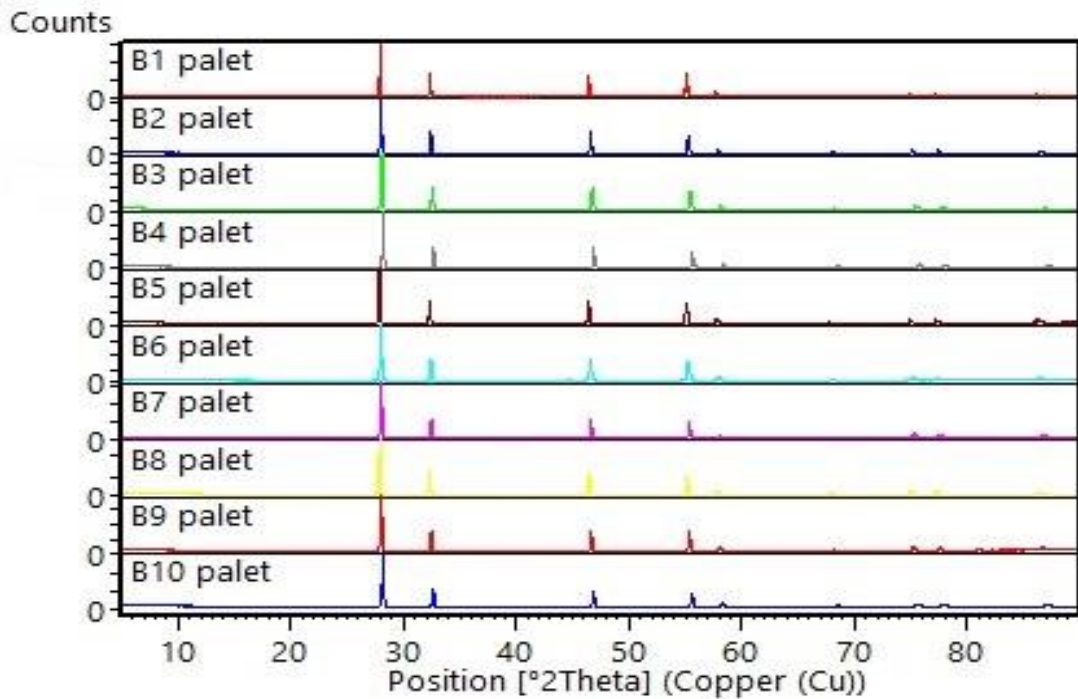
Şekil 3.51. B1, B8, B9 ve B10 palet numunelerin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi



Şekil 3.52. B1, B8, B9 ve B10 toz numunelerin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi



Şekil 3. 53. B1-B10 toz numunelerin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi



Şekil 3.54. B1-B10 palet numunelerin XRD ölçüm sonuçlarının bir arada gösterimi

XRD ölçüm sonuçlarına göre palet numuneler tek δ -fazındadır. Toz numunelerde ise B4, B7 ve B10 numaralı numuneler tek δ -fazındadır. B1, B2, B3, B5, B6, B8 ve B9 numaralı toz numuneler ise karışık fazdadır. Palet numuneler peş peşe iki defa ısıt

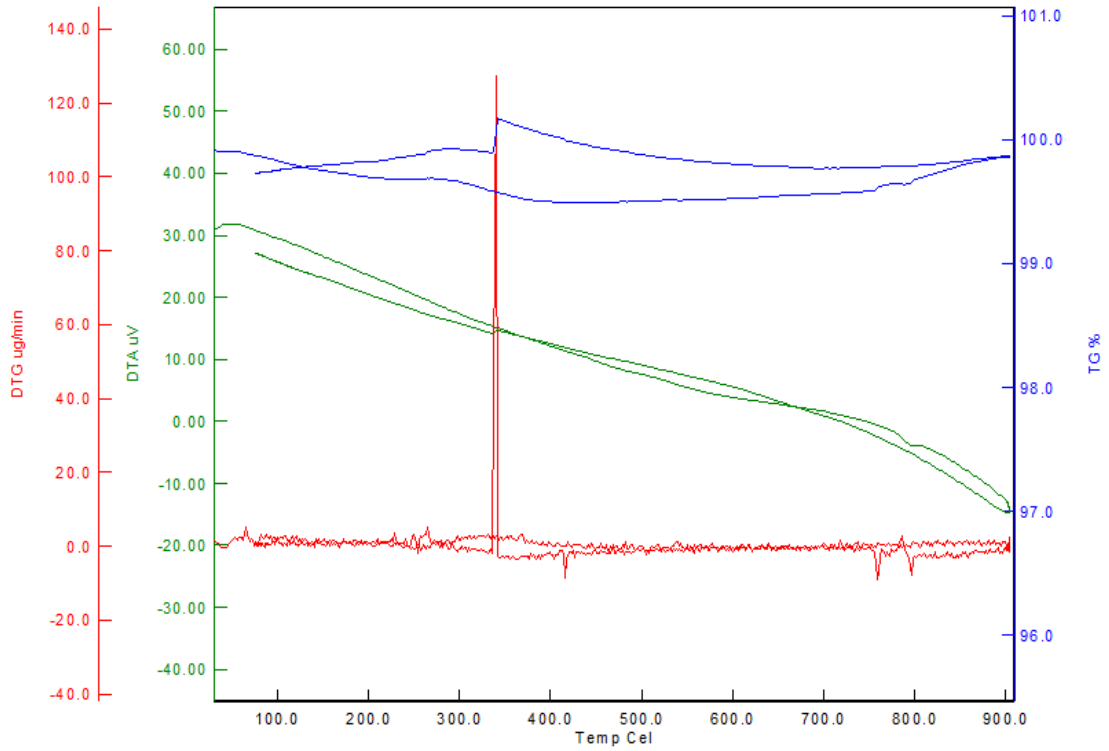
işlemden geçirilmiştir. Bunlardan bir tanesi numunelerin katıhal reaksiyonları sırasında, diğeri ise dört nokta elektriksel iletkenlik ölçümü sırasındadır. Isıl işlemin arttırılmasının, numunelerin faz yapısını değiştiren bir etken olduğu görülmüştür. B4, B7 ve B10 numaralı toz numunelerin δ -fazına sahip olmasında, numunelerde bulunan bileşiklerin mol katkı oranlarının artmasının etkili olduğu görülmüştür. Zira B4, B7 ve B10 numaralı numuneler, sırasıyla Tb_4O_7 , Gd_2O_3 ve Ho_2O_3 bileşiklerinin %20 oranında katkılanmasıyla sentezlenmişti. Aynı şekilde B1 ve B5 numaralı toz numunelerin kristal yapıları en karışık faza sahip numunelerdir ki bu numunelerde katkı oranı bakımından düşük yüzdeye sahiptirler. Ayrıca Tb_4O_7 bileşiğinin katkılanmasının, diğeri bileşiklere göre malzemenin tek fazda olmasında daha etkili olduğu görülmüştür.

3.4. Termal Analiz Sonuçları

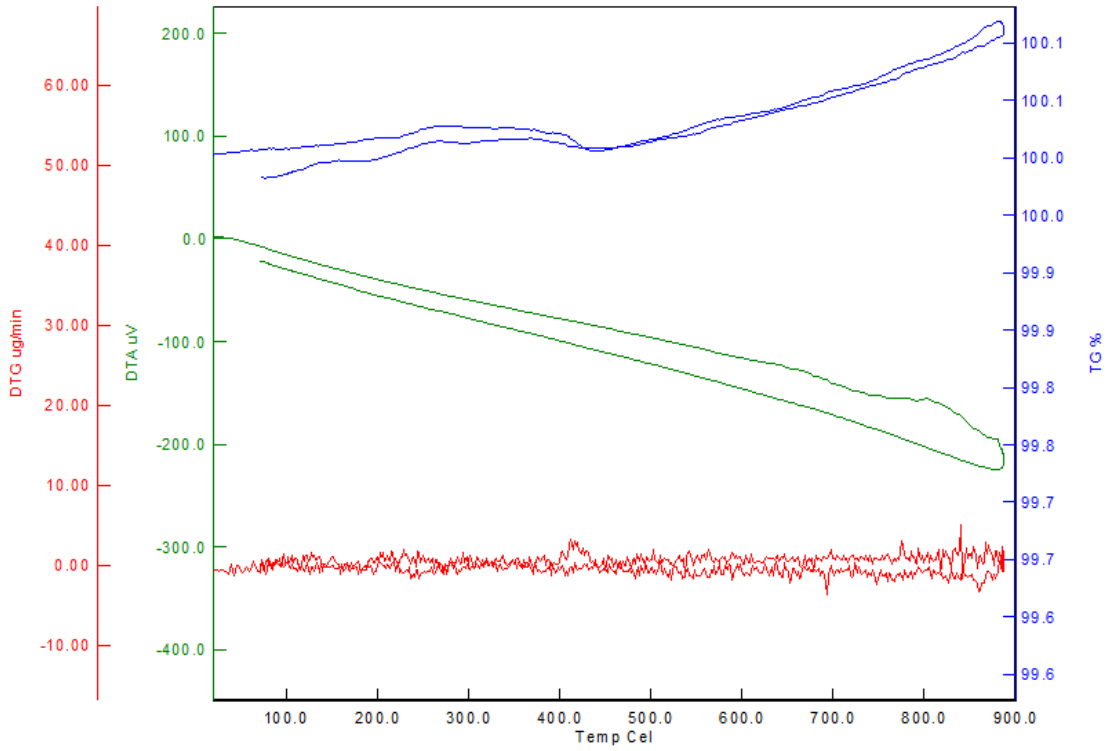
Toz ve palet numunelerin kütesinin ve kristal yapısının sıcaklığa bağlı olarak değişip değişmediğini analiz etmek için DTA, TG ve DTG analizleri yapılmıştır. Analizler Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Perkin Elmer ölçüm sistemi ile yapılmıştır.

DTA ölçümlerinde malzemenin sıcaklığının arttırılması ve daha sonra tekrar soğutulmasıyla kristal yapısındaki değişimler tespit edilmeye çalışılmıştır.

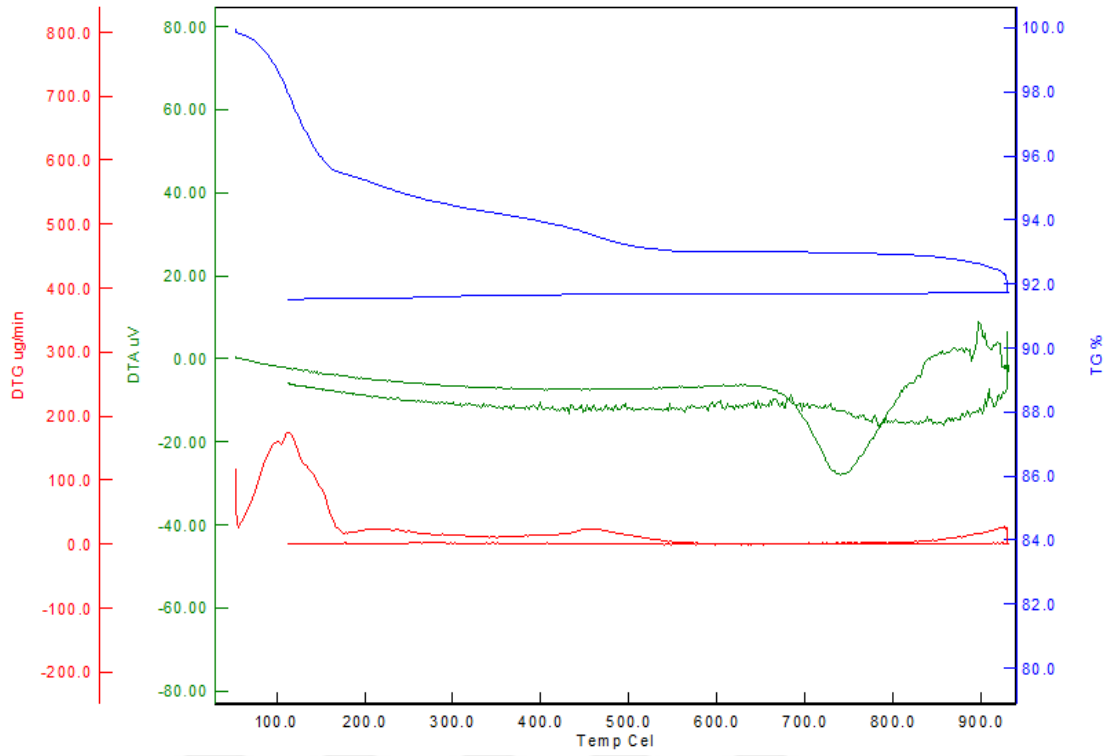
Yapılan DTA/TG/DTG analizlerinin sonuçları Şekil 3. 55 - Şekil 3. 74 'te gösterilmiştir.



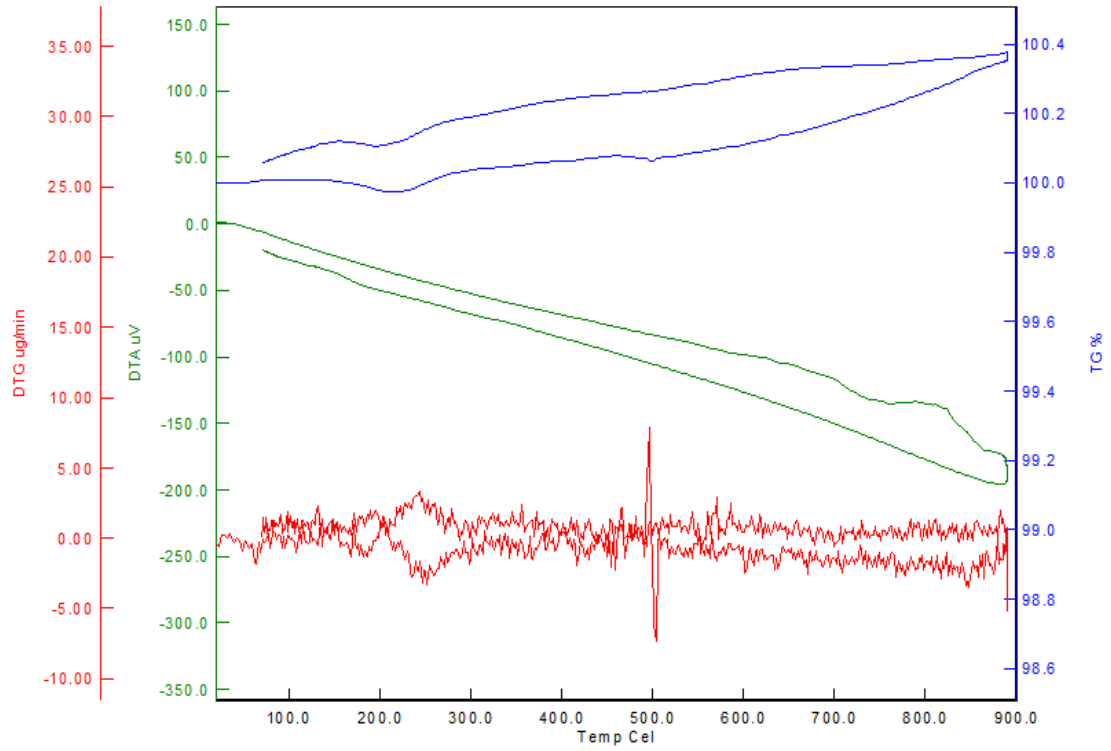
Şekil 3. 55. B1 toz numunesinin termal analiz sonuçları



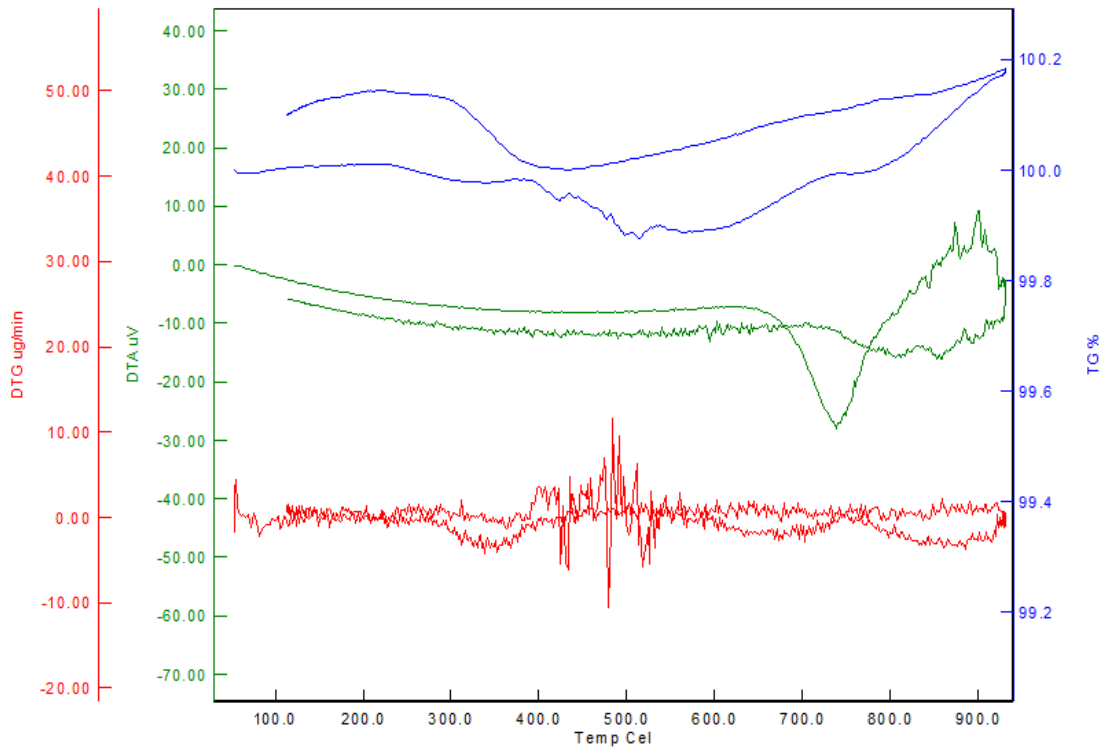
Şekil 3. 56. B1 palet numunesinin termal analiz sonuçları



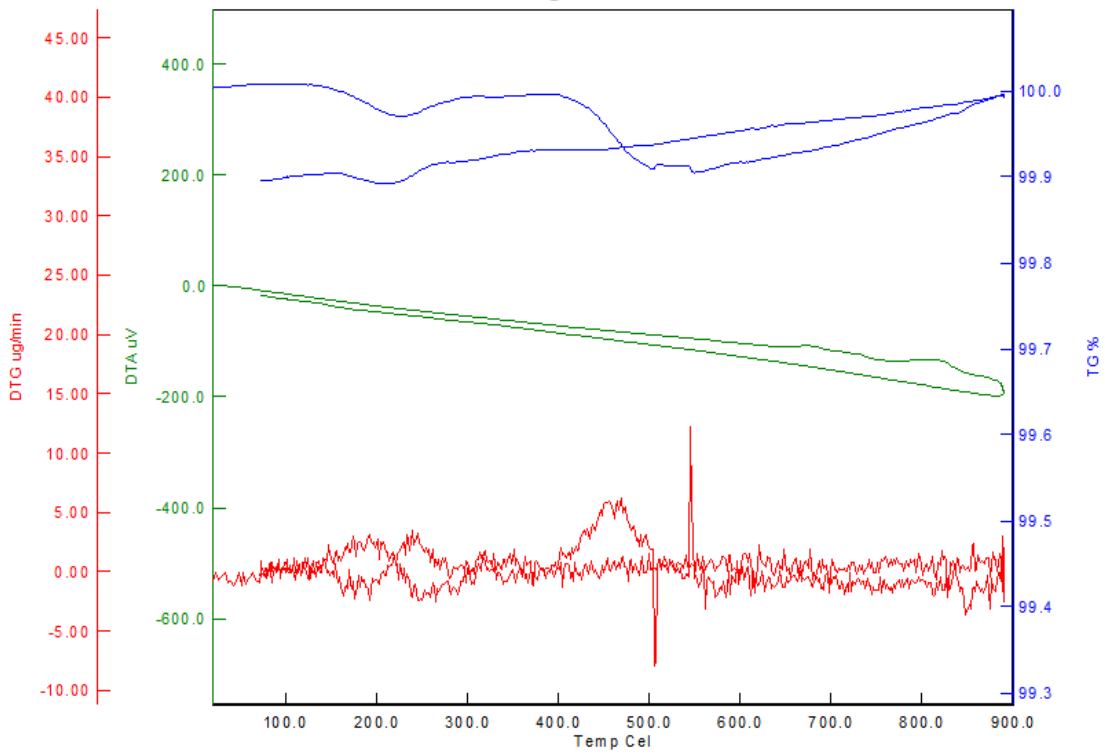
Şekil 3. 57. B2 toz numunesinin termal analiz sonuçları



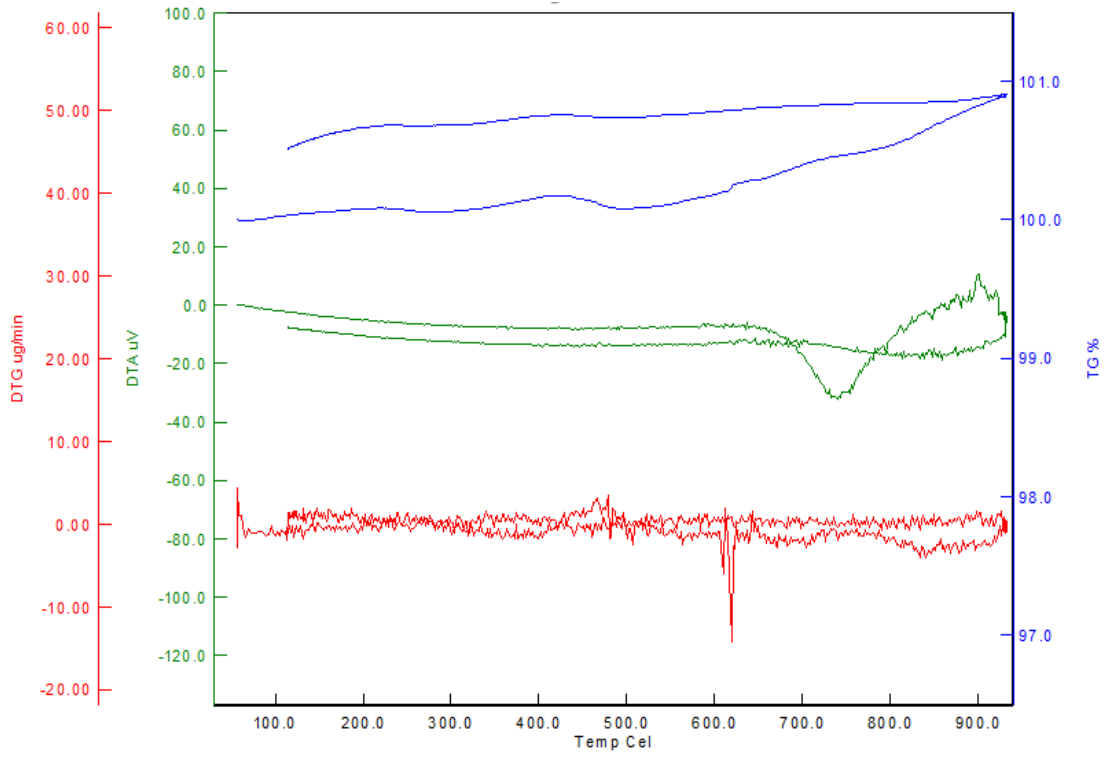
Şekil 3. 58. B2 palet numunesinin termal analiz sonuçları



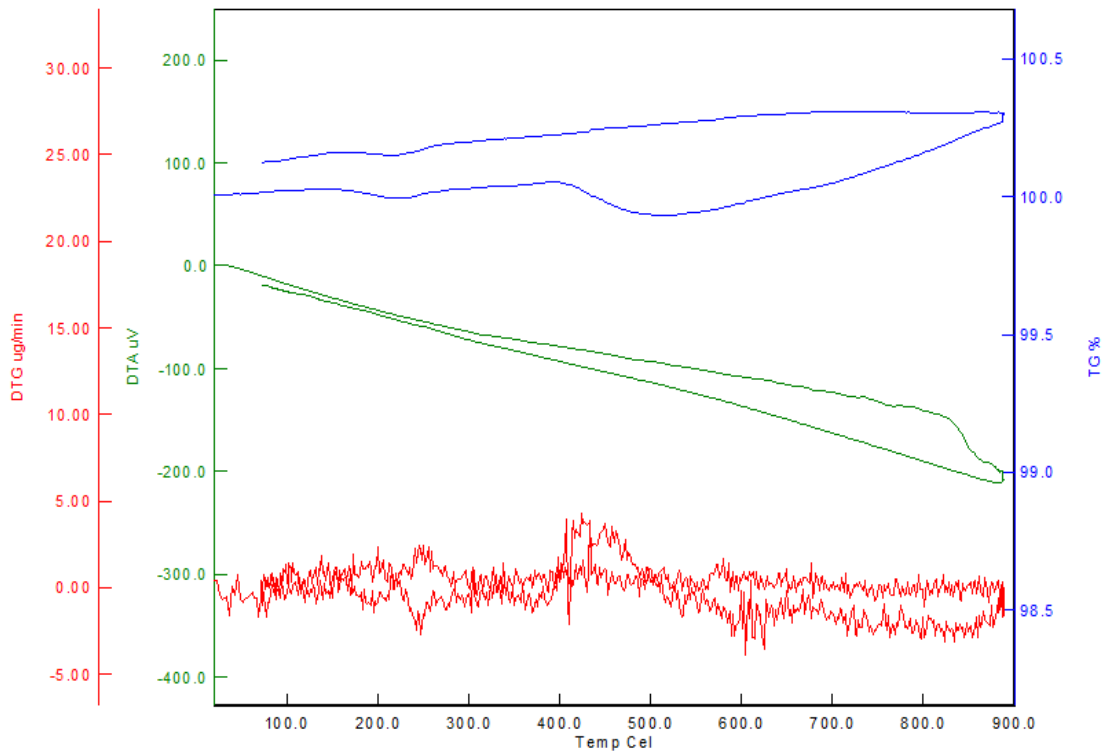
Şekil 3. 59. B3 toz numunesinin termal analiz sonuçları



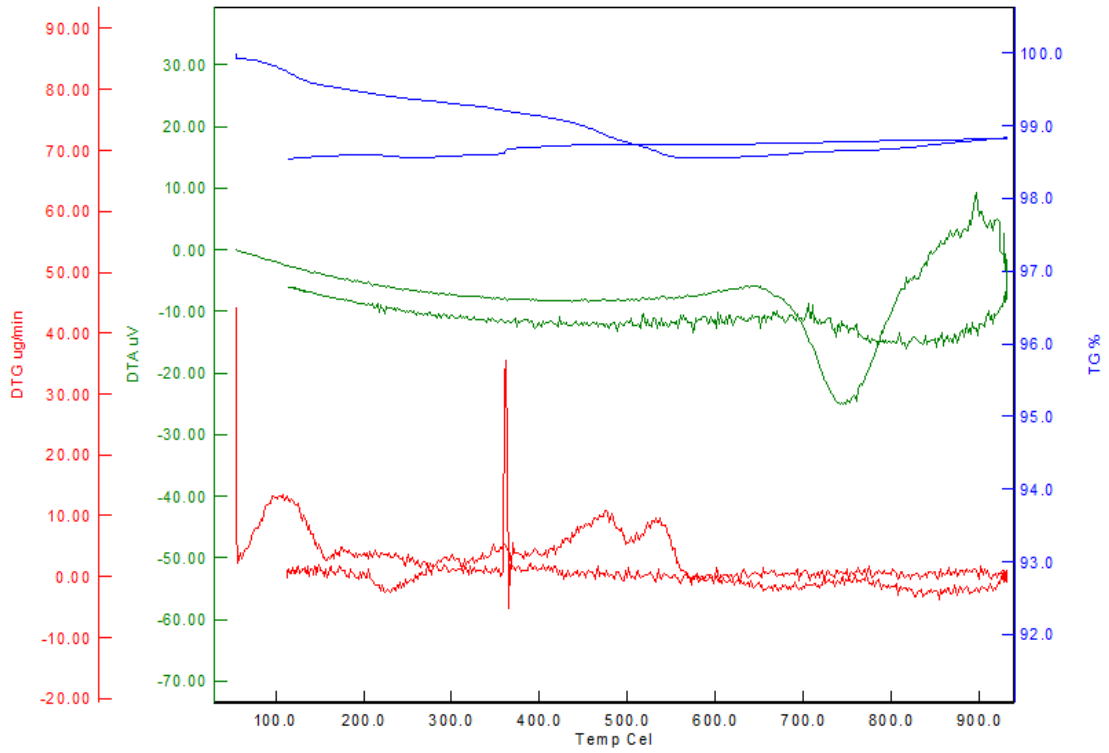
Şekil 3. 60. B3 palet numunesinin termal analiz sonuçları



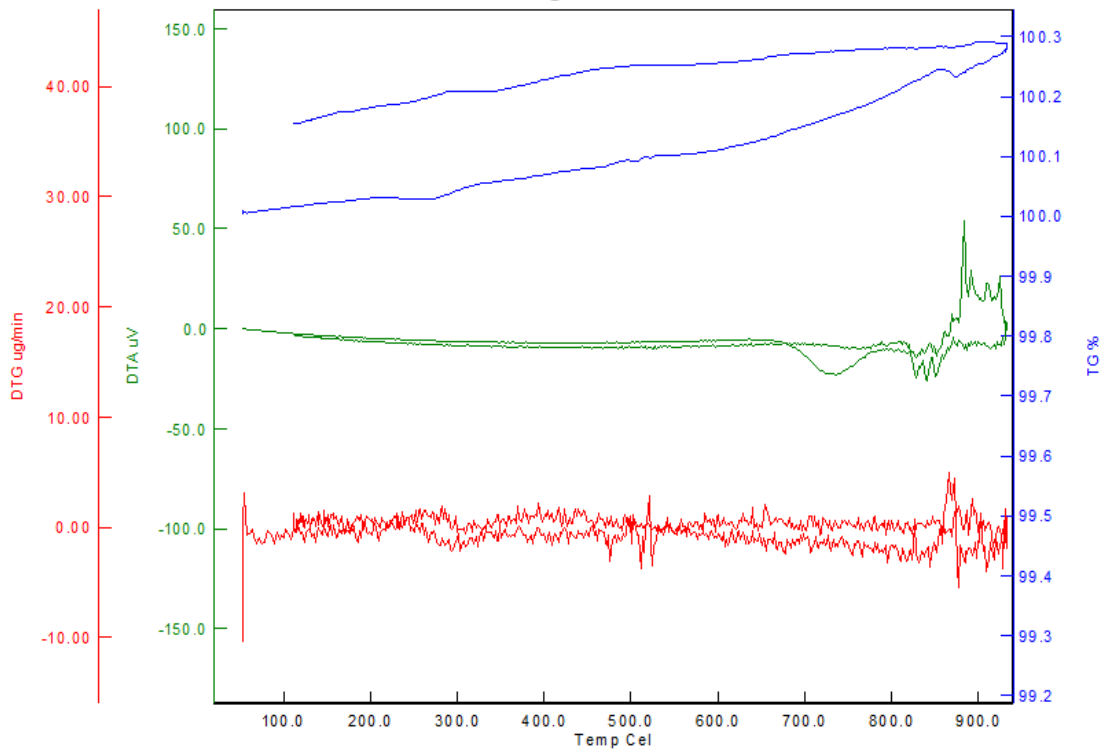
Şekil 3. 61. B4 toz numunesinin termal analiz sonuçları



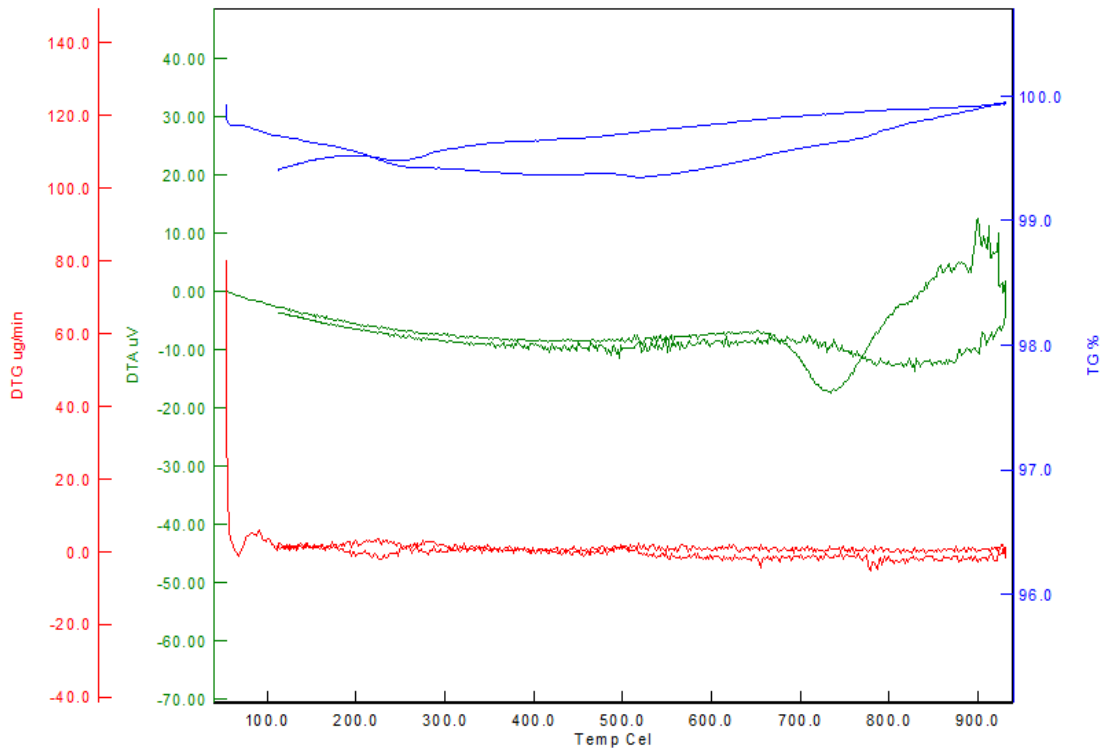
Şekil 3. 62. B4 palet numunesinin termal analiz sonuçları



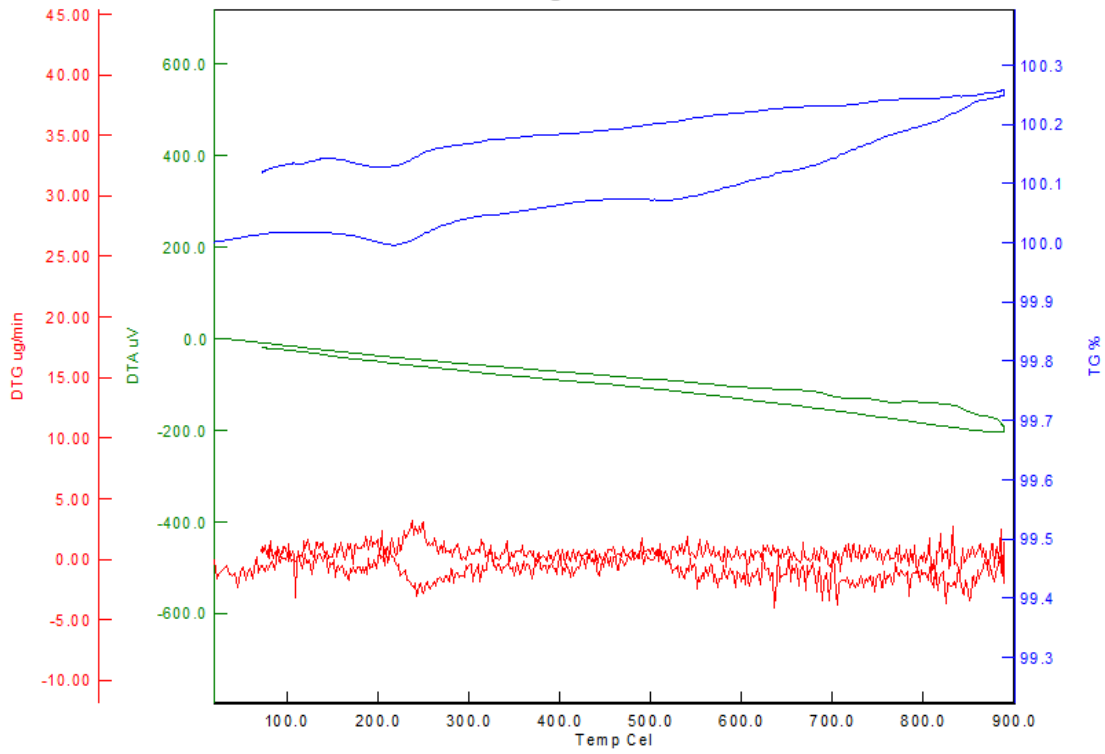
Şekil 3. 63. B5 toz numunesinin termal analiz sonuçları



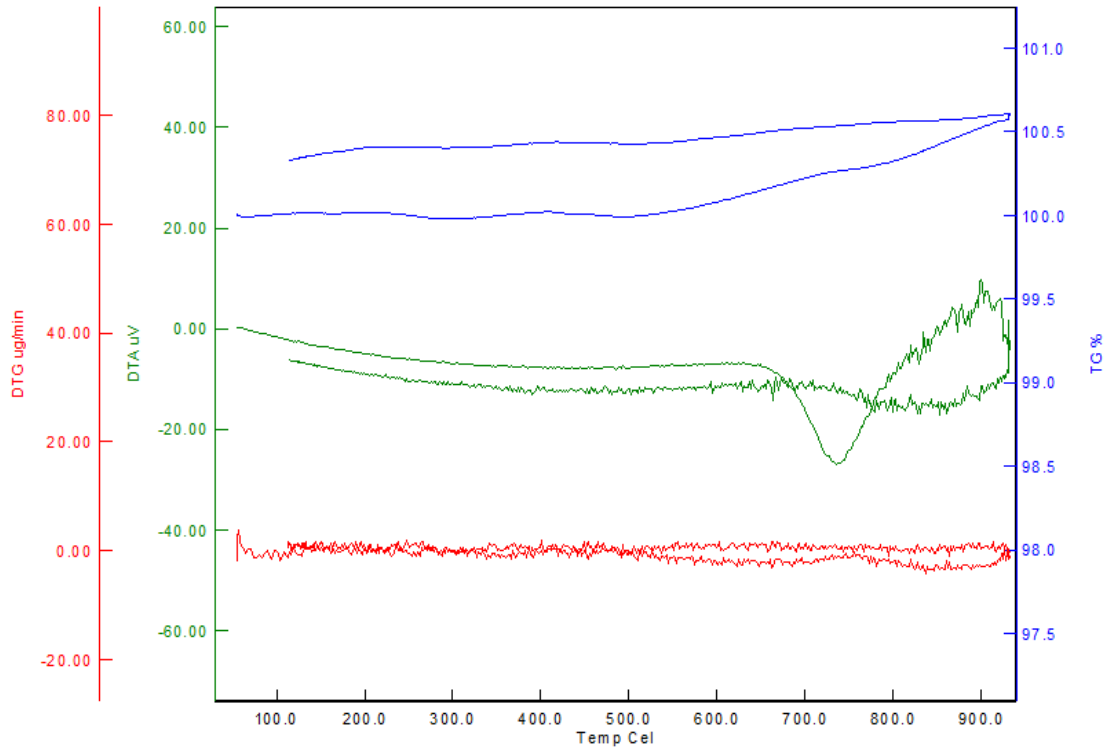
Şekil 3. 64. B5 palet numunesinin termal analiz sonuçları



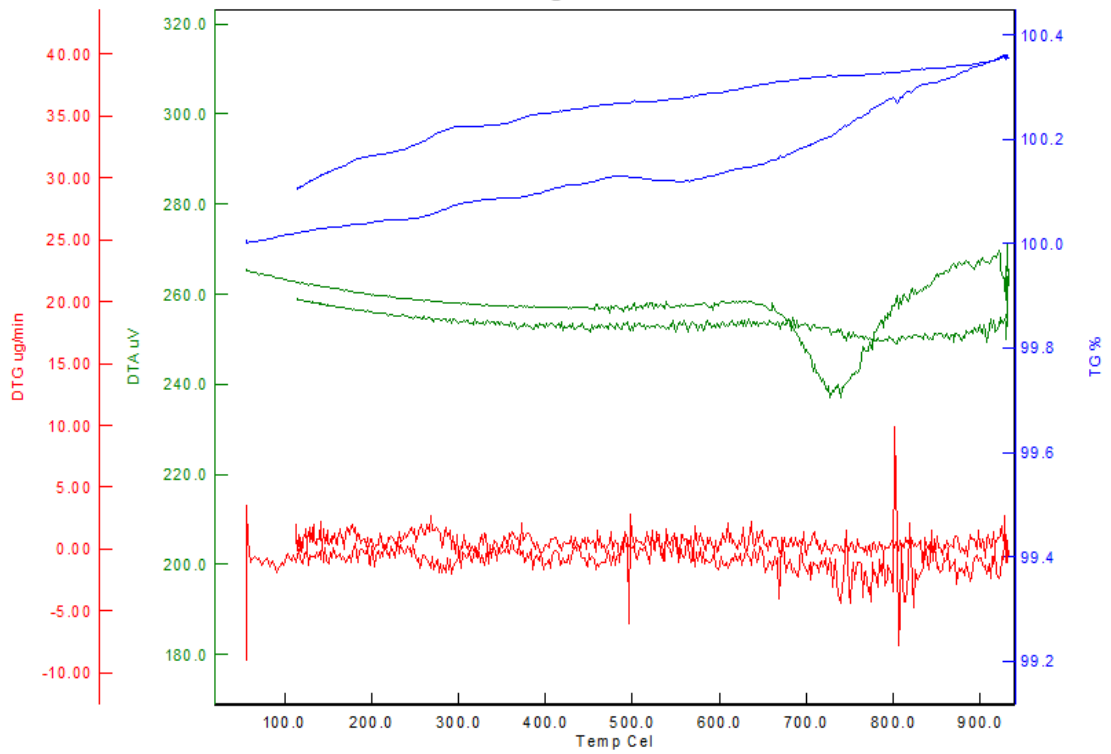
Şekil 3. 65. B6 toz numunesinin termal analiz sonuçları



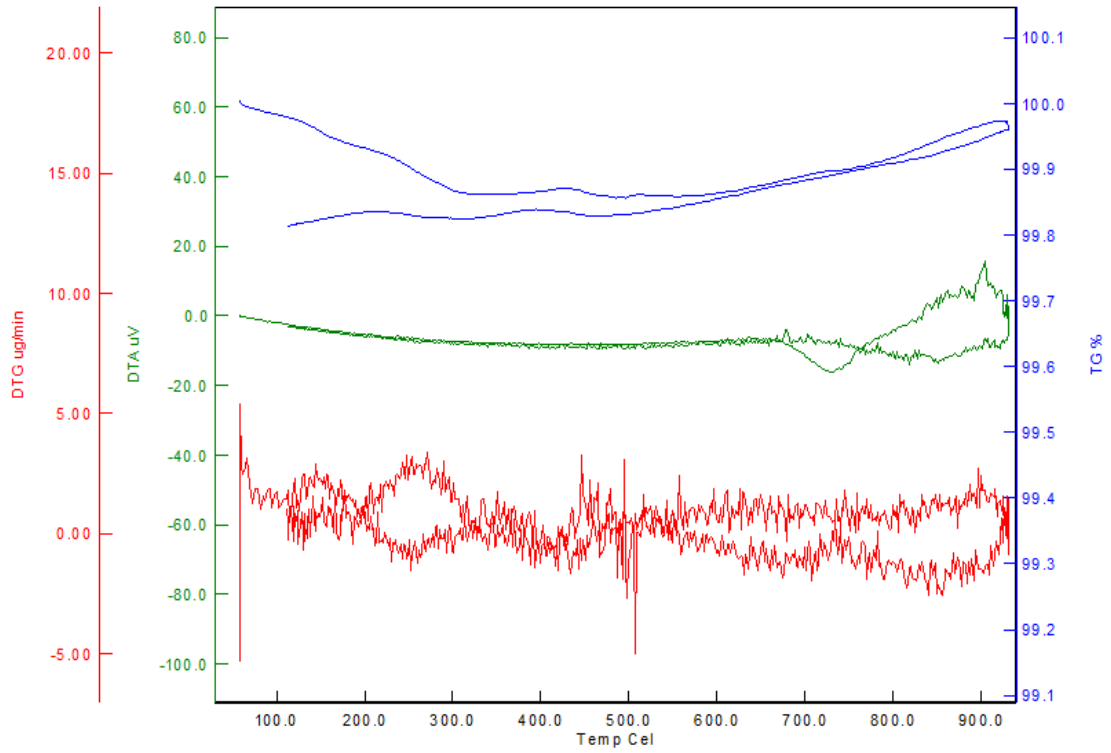
Şekil 3. 66. B6 palet numunesinin termal analiz sonuçları



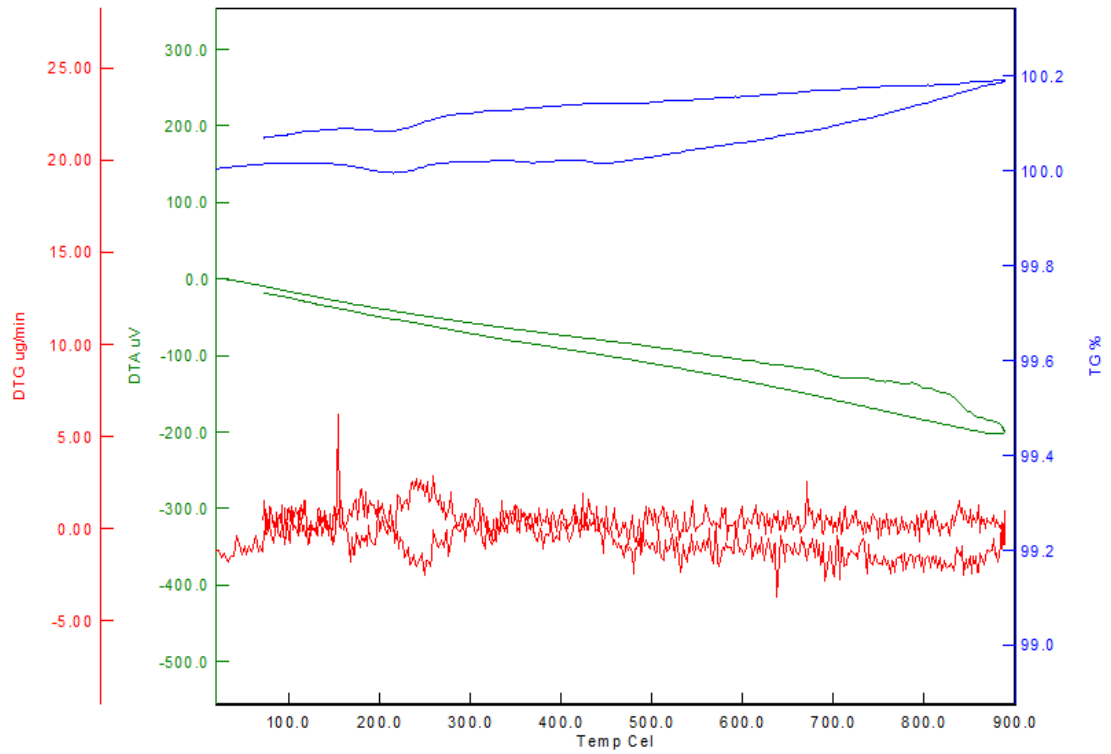
Şekil 3. 67. B7 toz numunesinin termal analiz sonuçları



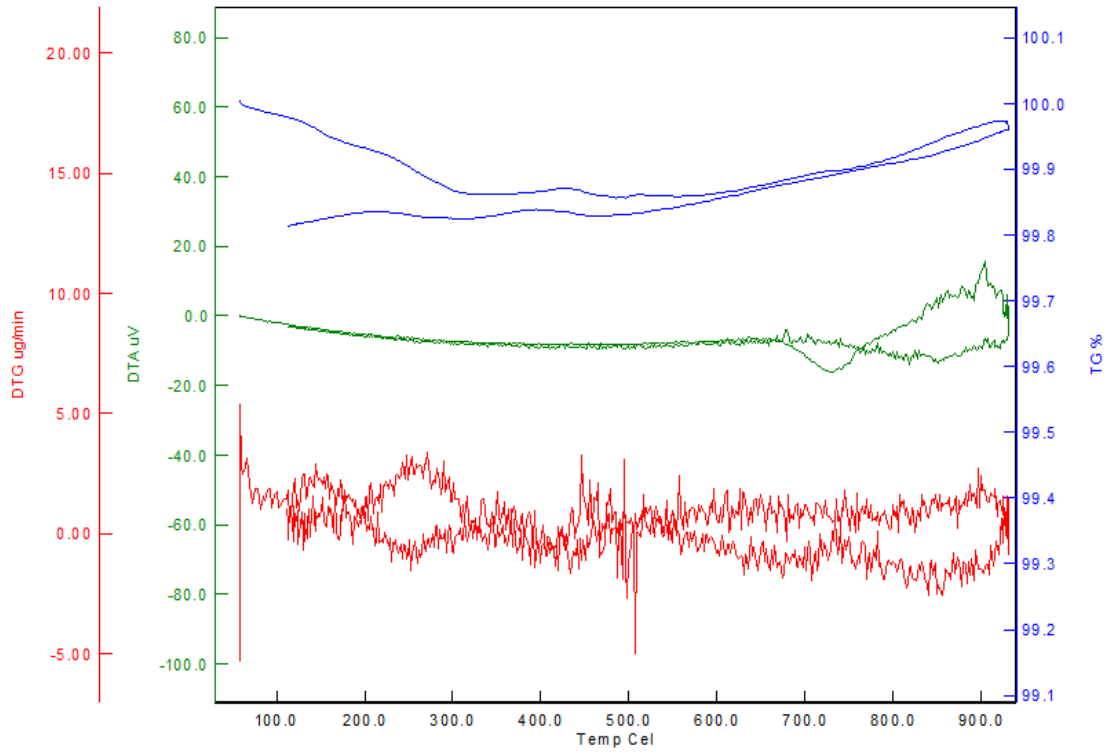
Şekil 3. 68. B7 palet numunesinin termal analiz sonuçları



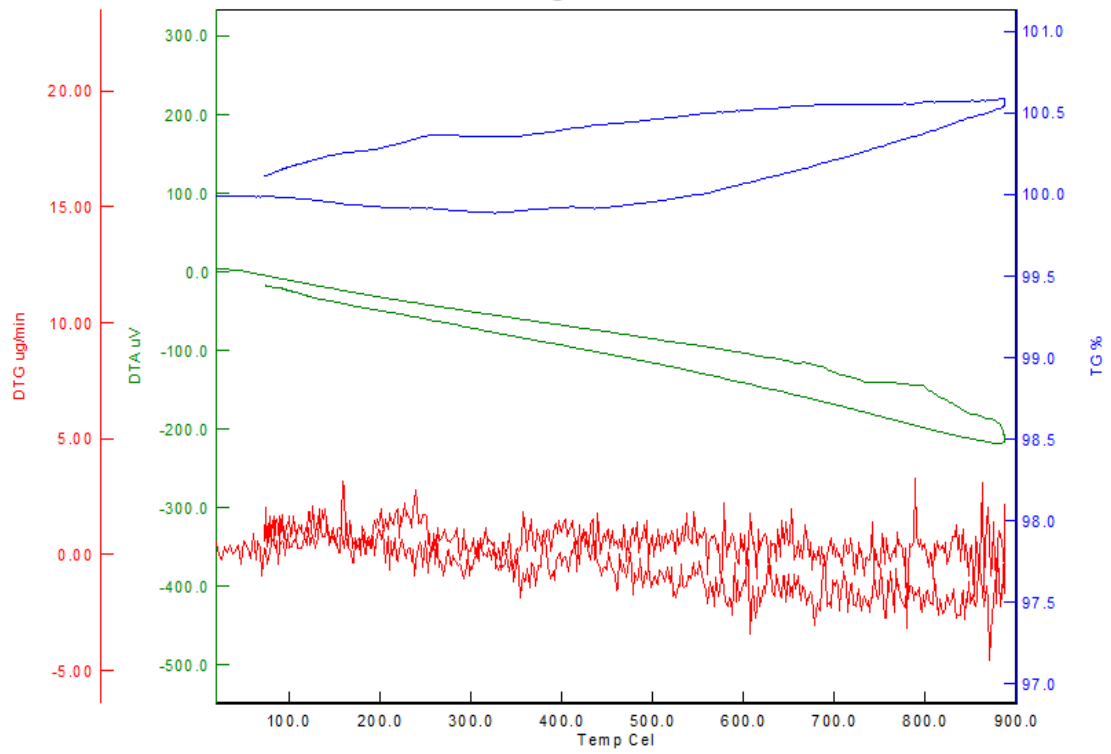
Şekil 3. 69. B8 toz numunesinin termal analiz sonuçları



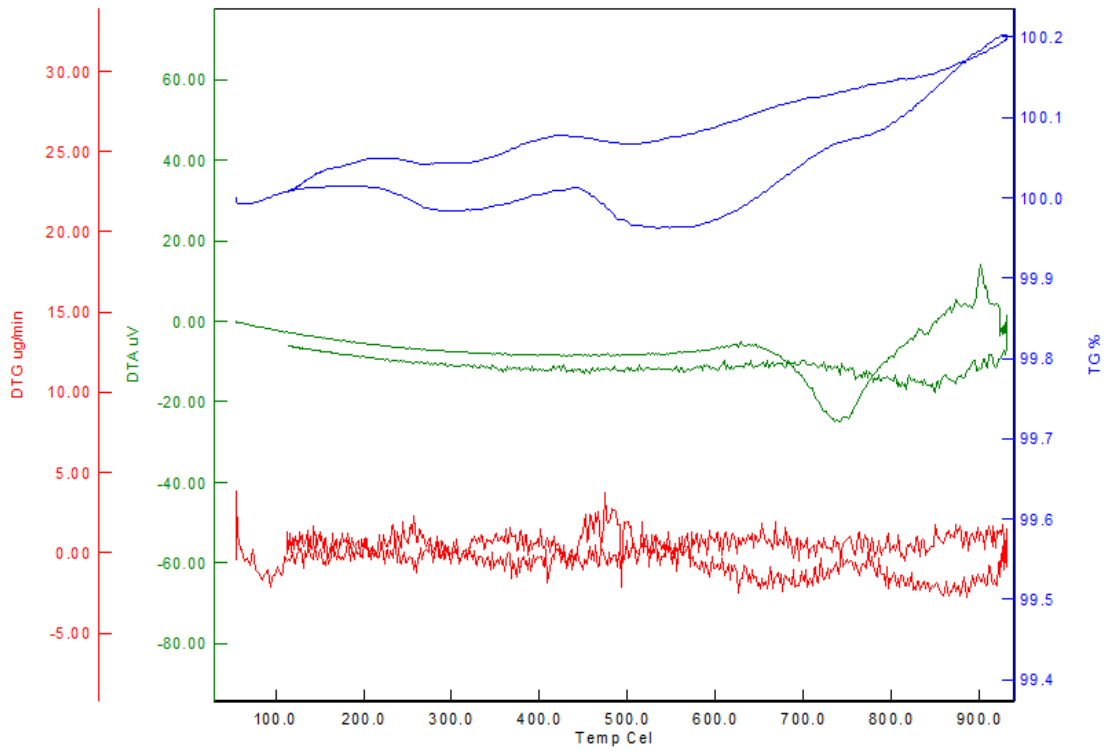
Şekil 3. 70. B8 palet numunesinin termal analiz sonuçları



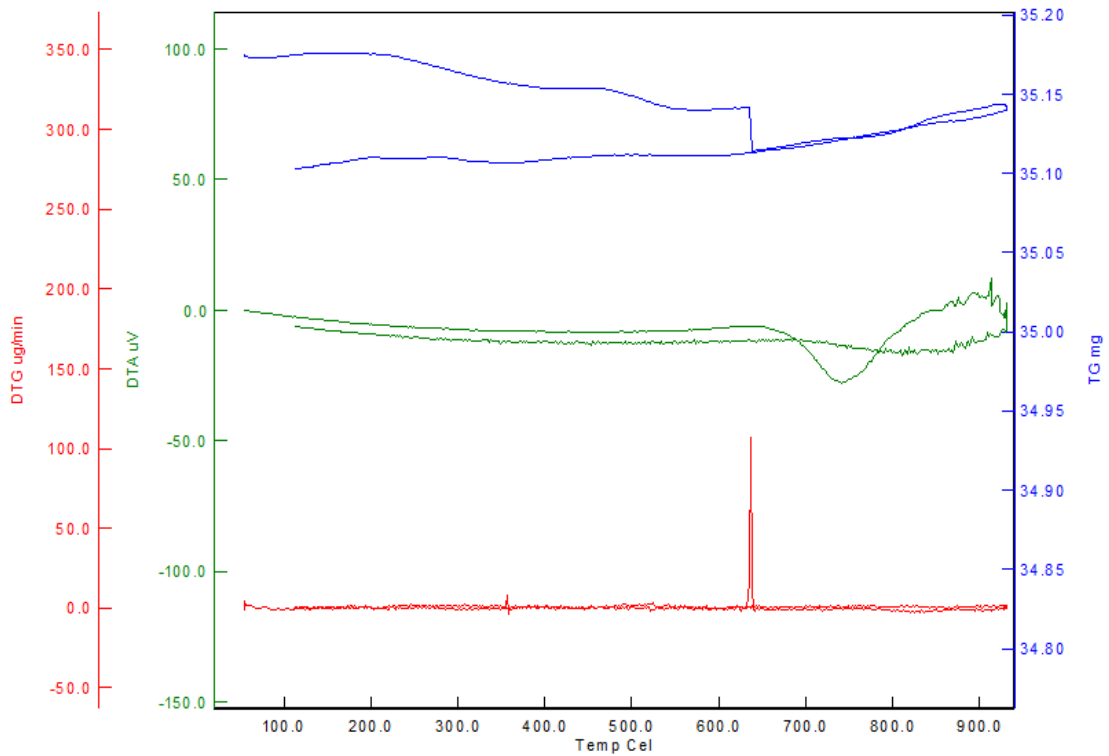
Şekil 3. 71. B9 toz numunesinin termal analiz sonuçları



Şekil 3. 72. B9 palet numunesinin termal analiz sonuçları



Şekil 3. 73. B10 toz numunesinin termal analiz sonuçları



Şekil 3. 74. B10 palet numunesinin termal analiz sonuçları

Yukarıdaki termal analiz sonuçları incelendiğinde, B1 haricinde kalan toz numunelerin hepsinde 650°C ve üstü sıcaklıklarda önce endotermik reaksiyon gerçekleştiği görülmüştür. Daha yüksek sıcaklıklarda ise ekzotermik reaksiyon gerçekleşmiş olup kristal yapının faz değiştirdiği gözlenmiştir. B5, B7 ve B10 numaralı palet numunelerde de aynı sonuca ulaşılmıştır. Tb_4O_7 bileşiğinin katkılanması, diğer bileşiklere göre numunenin daha kararlı yapıda olmasını sağlamıştır.

TG analizine göre B2 toz numunesinde yaklaşık %8'lik, B5 toz numunesinde ise yaklaşık %1,2'lik kütle kaybı meydana geldiği gözlenmiştir. Bu durum malzeme içinde nem kalabileceği şeklinde yorumlanıp normal karşılanmıştır. Diğer numunelerde meydana gelen kütle kayıplarının önemsenmeyecek derecede az olduğu tespit edilmiştir.

DTG ölçümlerinde ise kütle kayıpları anlık olarak izlenmiş olup TG grafiğinde atlama şeklinde olan geçişler DTG grafiğinde pik şeklinde gösterilmiştir.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1.Tartışma

Bu tez çalışmasında $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y-z}$, $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$, $(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ ve $(\text{Ho}_2\text{O}_3)_z$ bileşikleri farklı oranlarda ($x=y=z=5$, $x=z=5$ iken $y=10-15-20$, $y=z=5$ iken $x=10-15-20$ ve $x=y=5$ iken $z=10-15-20$) karıştırılarak katı oksit yakıt pilleri için elektrolit numunesi sentezlenmiştir. Karışımların bir kısmı preslenerek palet haline getirilmiş ve 10 adet toz, 10 adet palet olmak üzere toplam 20 numune hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin katihal reaksiyonlarının gerçekleşmesi için yüksek sıcaklık kül fırınında katihal reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Numunelerin elektriksel iletkenlikleri dört nokta yöntemiyle, yapısal özellikleri ise DTA/TG/DTG analizi ve XRD ölçümü ile incelenmiştir.

Dört nokta elektriksel iletkenlik ölçüm yöntemiyle elde edilen sonuçlara göre, elektriksel iletkenliği en yüksek olan numunenin $4,45 \times 10^{-1} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ ile B5 palet numunesi ($x=10$, $y=z=5$) olduğu gözlenmiştir. Elektriksel iletkenliği en düşük olan numune ise $1,25 \times 10^{-1} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ ile B4 numaralı numune ($x=z=5$, $y=20$) olmuştur.

Aktivasyon enerjisi hesaplamalarına göre, düşük sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjisi en düşük olan numune $1,12618 \text{ eV}$ ile B4 numaralı ($x=z=5$, $y=20$) numunedir. Düşük sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjisi en yüksek olan numune ise $1,67431 \text{ eV}$ ile B2 numaralı ($x=z=5$, $y=10$) numunedir. Yüksek sıcaklık bölgesinde en düşük aktivasyon enerjisine sahip numune $0,64183 \text{ eV}$ ile B1 numaralı ($x=y=z=5$) numunedir. Yüksek sıcaklık bölgesinde en yüksek aktivasyon enerjisine sahip numune ise $0,89552 \text{ eV}$ ile B4 numaralı ($x=z=5$, $y=20$) numunedir. Aynı numunelerin düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerindeki aktivasyon enerjileri arasındaki farkın en yüksek

olduğu numunenin 0,8746 eV ile B2 numaralı numune olduğu, en düşük olanınsa 0,23066 eV ile B4 numaralı numune olduğu gözlenmiştir.

XRD ölçümlerine göre palet haldeki tüm numuneler ve toz halindeki B4, B7 ve B10 numaralı numuneler δ -fazına sahiptir. B1, B2, B3, B5, B6, B8 ve B9 numaralı numuneler ise karışık faza sahiptir.

DTA analizlerine göre 650°C 'den sonra B1 haricindeki toz numuneler ve B5, B7 ve B10 numaralı palet numunelerde kristal yapının bozulmasının ardından faz geçişi meydana geldiği gözlenmiştir. Diğer numunelerde böyle bir durum gözlenmemiştir.

TG analizlerine göre B2 numaralı numunede yaklaşık %8 ve B5 numaralı numunede yaklaşık %1,2 kütle kaybı meydana geldiği gözlenmiştir. Diğer numunelerde önemli derecede kütle kaybı yaşanmamıştır.

4.2.Sonuç ve Öneriler

Sentezlenen numunelerin elektriksel özellikleri incelendiğinde, Tb_4O_7 bileşiğinin katkı oranının artması elektriksel iletkenliği azaltmıştır. Bu bileşiğin katkı oranının, elektriksel iletkenlikle ters orantılı olduğu sonucuna varılmıştır. Ho_2O_3 bileşiğinin katkı oranının artması ise elektriksel iletkenliği küçük bir miktar attırmıştır. Katkı oranlarına göre elektriksel iletkenliği en iyi yükselten bileşiğin Gd_2O_3 bileşiği olduğu sonucuna varılmıştır. Sentezlenen numunelerin yapısal özellikleri incelendiğinde ise B4 numaralı numunenin, XRD ölçümüne göre δ -fazında olması, DTA analizine göre kristal yapısında bozulma veya faz geçişi olmaması sebebiyle en kararlı yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Kristal yapının daha kararlı hale gelmesinde en etkili bileşiğin Tb_4O_7 olduğu sonucuna varılmıştır. Kristal yapının daha kararlı olması, katı oksit yakıt pillerinde kullanılacak elektrolit numunesinin daha uzun ömürlü olmasını sağlayacaktır. Gd_2O_3 ve Ho_2O_3 bileşiklerinin az katkılanması numunelerin daha kararlı bir yapıda olmasını sağlamıştır.

Bu tez çalışmasının sonuçlarına göre elektriksel iletkenliğin artırılması için Gd_2O_3 bileşiğinin kullanılması, numunenin daha kararlı bir kristal yapıda olmasını sağlamak içinse Tb_4O_7 bileşiğinin kullanılması önerilir.

KAYNAKÇA

1. Toptan, F., 2013 Yakıt pilleri nasıl geliştirildi. **Moment Expo**, **57**: 70-72
2. <http://www.wikizero.biz/index.php?q=aHR0cHM6Ly9jb21tb25zLndpa2ltZWpYS5vcmcvd2lraS9GaWxlOjE4MzlfV2lsbGlhbV9Hcm92ZV9GdWVsX0NlbGwuanBn> (Erişim Tarihi: Nisan 2019)
3. <https://airandspace.si.edu/exhibitions/apollo-to-the-moon/online/apollo-11/about-the-spacecraft.cfm> (Erişim Tarihi: Nisan 2019)
4. 8 Ekim 2017. Enerji kaynakları http://tr.wikipedia.org/w/index.php?title=Enerji_kaynaklar%C4%B1&oldid=19181786
5. Tsai T., ve Barnett, 1997. effect of LSM-YSZ cathode on thin-electrolyte solid oxide fuel cell performance, **Solid State Ionics**, **93**: 207-217.
6. Souza S.D., Visco S.J. ve Jonghe L.C.D., 1997. Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature, **Solid State Ionics**, **98**: 57-61, 1997.
7. Joo, J. ve Man Choi G., 2008. Thick-film electrolyte (thickness <20_μm)-, **Journal of Power Sources**, **180**: 195-198.
8. Fergus J., 2006. Electrolytes for solid oxide fuel cells., **Journal of Power**, **162**: 30-40.
9. Zhe, Y., Tok, A., Jiang, S. ve Boey, F., 2008. Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate-temperature solid oxide full cells., **Journal of Power Sources**, **178**: 69-74.
10. <http://www.wikizero.biz/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvR2Fkb2xpbml1bShJSUkpX294aWRl>. (Erişim Tarihi: Nisan 2019)
11. Balcı, M., 2019. Samaryum Trioksit, Gadolinyum Trioksit Ve Evropiyum Trioksit Katkılı Bizmut Trioksit Tabanlı Elektrolit Malzemelerin Karakterizasyonu, Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
12. Kobayashi, K. ve Tsunoda, T., 2004. Oxygen Permeation and Electrical Transport Properties of 60 vol. % Bi_{1.6}Y_{0.4}O₃ and 40 vol. % Ag Composite Prepared by The Sol-gel Method, **Solid State Ionics**, **175**:405-408.

13. Coats A. ve Redfern, J., 1963. Thermogravimetric analysis, **Analyst**, **88**:906-924.
14. [https://en.wikipedia.org/wiki/Bismuth\(III\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Bismuth(III)_oxide)
15. [https://en.wikipedia.org/wiki/Terbium\(III,IV\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Terbium(III,IV)_oxide)
16. [https://en.wikipedia.org/wiki/Holmium\(III\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Holmium(III)_oxide)
17. Beiter, P., Haas, K., ve Buchanan, S., 2014. U.S. Department of Energy's National Renewable Energy Laboratory (NREL), 121 s.
18. Kurzweil, P., 2009. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Reference Module in Chemistry., **Molecular Sciences and Chemical Engineering**, **132**:579-595.
19. Yamamoto. O., 2000. Solid Ozide Fuell Cells: Fundamental Aspects and Prospects., **Electrochemical Acta** **45**:2423-2435.
20. Polat, Y., 2015. Nano - Bi_2O_3 'e Sm_2O_3 , CeO_2 ve Yb_2O_3 Katkılanarak Elektrolit Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Erciyes Üniversitesi, Doktora Tezi, Kayseri.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Atakan ÇENGEL
Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti (T.C.)
Doğum Tarihi ve Yeri: 30.08.1990 - Kayseri
Medeni Durum: Bekar
E-mail: atakancengel@gmail.com
Yazışma Adresi: Demokrasi Mahallesi Sinan küme evler 5. Bölge C-10
No:17/13 Melikgazi / Kayseri

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Fizik	2019
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Fizik	2014
Lise	Kayseri Lisesi, Kayseri	2007

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2014 - Halen	Çona Koza İş Dünyası, Kayseri	İş Güvenliği Uzmanı
2007 - 2008	Ceha Büro Mobilyaları, Kayseri	Montaj İşçisi

YABANCI DİL

İngilizce, Başlangıç