

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

V_2O_5 ve MnO_2
KATKILANMIŞ Bi_2O_3 POLİMORFLARININ
SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU
VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tezi Hazırlayan
Handan ÖZLÜ

Tez Yöneticisi
Doç. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Ağustos 2007
KAYSERİ

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

V_2O_5 ve MnO_2
KATKILANMIŞ Bi_2O_3 POLİMORFLARININ
SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU
VE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Tezi Hazırlayan
Handan ÖZLÜ

Tez Yöneticisi
Doç. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBY – 07 – 174 kodu ile desteklenmiştir

Ağustos 2007
KAYSERİ

Doç. Dr. Orhan TÜRKOĞLU danışmanlığında **Handan ÖZLÜ** tarafından hazırlanan "**V₂O₅ ve MnO₂ Katkılanmış Bi₂O₃ Polimorflarının Sentezlenmesi, Karakterizasyonları ve Elektriksel İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi**" adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

03 / 08 / 2007

JÜRİ:

Başkan :Prof.Dr. Nevzat KÜLCÜ

Üye :Prof.Dr. Mustafa SOYLAK

Üye :Doç.Dr.Orhan TÜRKOĞLU

ONAY :

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 07/08/2007 tarih ve 2007/24-09 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamda tez danışmanlığımı üstlenen, bu çalışmalar esnasında ilgi ve yardımını esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Orhan TÜRKOĞLU' na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarında ilgi, destek ve manevi yardımlarını esirgemeyen sayın tez arkadaşlarım Semra DURMUŞ' a ve Mehmet BOZOKLU' a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi destekleri ile yanımda olan arkadaşlarım Meryem AKINCI, Yasemin ÖZDEMİR ve İbrahim E.KIBRIZ' a teşekkür ederim.

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezi Müdürlüğü çalışanlarından Sayın Fatma KILIÇ' a XRD ve TG-DTA ölçümlerinde gösterdiği kolaylıktan dolayı teşekkür ederim.

Bütün eğitim ve öğretim hayatım boyunca her zaman maddi ve manevi yönden desteğim olan, beni yetiştiren canım aileme teşekkür ederim.

**V₂O₅ ve MnO₂ KATKILANMIŞ Bi₂O₃ POLİMORFLARININ
SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTRİKSEL
İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Handan ÖZLÜ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2007

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

ÖZET

Bu çalışmada Bi₂O₃ içerisine V₂O₅ ve MnO₂ katkılanması sonucu kristal yapıyı etkileyen sonuçlar araştırıldı. Katı hal reaksiyonlarıyla karalı yapıya sahip *bcc* tipi Bi₂O₃ elde edildi. Çalışmamız sonucu kararlı fazların doping miktarına bağlı birim hücre parametreleri, çözünbilme limitleri, sıcaklık artışının etkileri, katkılanan maddenin tipi ve oksijen nanstokiyometrisi belirlendi. γ -fazına sahip örneklerin elektriksel iletkenlik, faz geçişleri ve bazı kristalografik özellikleri araştırıldı. XRD ve DTA/TG sonuçlarına dayanılarak *bcc* tipindeki katı çözeltilerin $\sim 720^\circ\text{C}$ 'de karalı hale geçtiği ve γ -Bi₂O₃ fazı için çözünbilme limitinin $\sim 7\%$ mol V₂O₅ (750°C) ve $\sim 10\%$ mol MnO₂ (800°C) olduğu sonucuna varıldı. Dört nokta d.c. iletkenlik sonuçları her iki sisteminde oksijen iyon iletkenliği özelliğine sahip olduğunu gösterdi. Bi₂O₃-V₂O₅ ikili sisteminin Bi₂O₃-MnO₂ ikili sistemine nazaran daha yüksek oksijen iyonik iletkenliği gösterdiği sonucuna varıldı. V₂O₅ miktarındaki artışla iletkenlik değeri artmakta ve 7% mol V₂O₅ oranında maksimum $10^{-2} (\text{ohm.cm})^{-1} (\sim 700^\circ\text{C})$ değerini aldığı gözlemlendi. Yüksek V₂O₅ katkı oranı yapıdaki kusur miktarını ve düzensizliği arttırdı. Böylece oksijen iyonu boşlukları oluşarak iletkenlik değeri de arttı. γ -tipi, Bi₂O₃-V₂O₅ katı elektrolitinin yüksek oksijen iyonik iletkenliğinden dolayı birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler; Bi₂O₃, MnO₂, V₂O₅, Bizmut trioksit polimorfları, Oksijen iyonik iletkenliği, Katı elektrolitler, Katı yakıt hücreleri (SOFC)

**THE INVESTIGATION OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY
PROPERTIES AND CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERISATIONS OF
Bi₂O₃ POLYMORPHS DOPED WITH V₂O₅ AND MnO₂**

Handan ÖZLÜ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, July 2007

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

ABSTRACT

We have carried out this work in order to investigate the effects of V₂O₅ and MnO₂ doping in Bi₂O₃ (BiO). After accomplishing the stability of body center cubic (*bcc*) type BO solid solutions by the solid state reactions (SSR), we have determined unit cell parameters for each doping ratio, the solubility limits, effect of the heat treatment temperatures, dopant type, and oxygen ion nonstoichiometry. Moreover, the electrical conduction, phase transitions and some crystallographic properties of the formed γ -phase samples were investigated. According to the XRD and DTA/TG results, this *bcc* type solid solutions were stable up to about 720 °C and the solubility limits were found at ~7 % mole V₂O₅ (at 750 °C) and ~10 % mole MnO₂ (at 800 °C) in γ -BiO phase. Four probe d.c. electrical conduction measurements showed that both two systems had predominantly oxide ionic conduction. On the other hand, BiO-V₂O₅ system has the better electrical conduction and higher oxide ionic conductivity properties than (BiO)_{1-x}(MnO₂)_x binary system. As the V₂O₅ addition increased, the ionic conduction increased up to 7 mol % V₂O₅ at which the highest conductivity was found to be around 10⁻² (ohm.cm)⁻¹ at ~700 °C. We determined that the produced V₂O₅ addition *bcc* solid electrolyte system had non-stoichiometric character for oxygen ion content. Higher doping rates of V₂O₅ introduce more defects into the structure and degree of disorder is increased. We presume that higher oxygen ionic conductivity of this γ -type BiO-V₂O₅ solid electrolyte, can lead to interesting material for some industrial applications.

Keywords: Bi₂O₃, V₂O₅, MnO₂, Bismuth Trioxide Polymorphs, Oxygen Ionic Electrical Conduction, Solid Electrolyte, Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi

1. BÖLÜM

GİRİŞ

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. X-Işınları Difraksiyon Spektroskopisi (XRDS).....	7
2.1.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD).....	8
2.1.2. XRD Ölçümü.....	9
2.1.3. Kırınım Desenlerinin Yorumu.....	9
2.2. X-Işınları Toz Difraksiyon Çalışmalarında (XRD) Kullanılan Aletler	11
2.2.1. X-ışınları Toz Difraktometresi.....	11
2.2.2. Sistemdeki Fazların Analizi.....	13
2.3. Elektriksel İletkenlik	15
2.3.1. Elektriksel İletkenliğin Açıklaması	15
2.3.2. Özdirencin Ölçülmesi.....	19
2.3.3. Bi ₂ O ₃ ve Polimorflarında İyonik İletkenlik.....	22
2.3.4. 4-Nokta D.C. İletkenlik Ölçüm Metodunda Kullanılan Cihazlar ve Uygulanışı..	26
2.3.5. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması.....	29
2.4. Termal Analiz.....	31
2.4.1. Termal Analiz Yöntemleri.....	31
2.4.2. Termogravimetri (TG)	31
2.4.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	34

3. BÖLÜM

DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1. Başlangıç Maddeleri.....	36
3.1.1. Bizmut Trioksit.....	36
3.1.2. Vanadyum Pentaoksit.....	42
3.1.3. Mangan Dioksit.....	45
3.2. Karışımların Hazırlanması.....	47
3.3. Fazların Sentezlenmesi... ..	49
3.4. Kullanılan Cihazlar.....	50

4. BÖLÜM

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. V_2O_5 - Bi_2O_3 İkili Sisteminin XRD, İletkenlik Ve Termal Sonuçları.....	52
4.1.1. V_2O_5 - Bi_2O_3 İkili Sistemi İçin XRD Sonuçları.....	52
4.1.2. V_2O_5 - Bi_2O_3 İkili Sistemi İçin İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	73
4.1.3. V_2O_5 - Bi_2O_3 İkili Sistemleri İçin TG-DTA Ölçüm Sonuçları.....	80
4.2. MnO_2 - Bi_2O_3 İkili Sisteminin XRD, İletkenlik Sonuçları.....	82
4.2.1. MnO_2 - Bi_2O_3 İkili Sistemi İçin XRD Sonuçları.....	82
4.2.2. MnO_2 - Bi_2O_3 İkili Sistemi İçin İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	101
KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ.....	112

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 1.1 Değişik Sıcaklıklarda Bi_2O_3 Bileşiğine Ait Fazlar.....	4
Tablo 1.2. Bi_2O_3 Bileşiğine Ait Fazların Birim Hücre Parametreleri.....	5
Tablo 2.1 Elektriksel İletkenliğin Sınıflandırılması.....	15
Tablo 2.2. Malzeme – İletkenlik Tablosu.....	16
Tablo 2.3 Yakıt Pilleri.....	19
Tablo 2.4 Termal Analiz Yöntemleri.....	31
Tablo 3.1 Saf $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in XRD Toz Deseni Verileri.....	40
Tablo 3.2 Saf V_2O_5 in XRD Toz Deseni Verileri.....	44
Tablo 3.3 Saf MnO_2 in XRD Verileri.....	47
Tablo 3.4 $\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{V}_2\text{O}_5)_x$ ve $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MnO}_2)_x$ İkili Sisteminlerinde Hazırlanan Stok Karışımlar ve Bileşenleri	47
Tablo 3.5 Her Bir Yüzdelik Katı Karışım İçin Bi_2O_3 Ve V_2O_5 Miktarı.....	48
Tablo 3.6 Her Bir Yüzdelik Katı Karışım İçin Bi_2O_3 Ve MnO_2 Miktarı.....	48
Tablo 4.1 % 1-10 Mol V_2O_5 - Bi_2O_3 İkili Sisteminde Gözlenen Fazlar.....	53
Tablo 4.2 %1 Mol MnO_2 Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Heterojen Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni (750 °C, 48 Saat Isıl İşlem Sonrası).....	55
Tablo 4.3 %1 Mol MnO_2 Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Heterojen Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni (790 °C, 24 Saat Isıl İşlem Sonrası).....	56
Tablo 4.4 %2 Mol MnO_2 Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Heterojen Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni (750 °C, 48 Saat Isıl İşlem Sonrası).....	57
Tablo 4.5 %2 Mol MnO_2 Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Heterojen Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni (790 °C, 24 Saat Isıl İşlem Sonrası).....	58
Tablo 4.6 %3 Mol V_2O_5 Katkılanmış $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (750 °C, 48 Saat).....	60
Tablo 4.7 %4 Mol V_2O_5 Katkılanmış $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (750 °C, 48 Saat).....	62
Tablo 4.8 %5 Mol V_2O_5 Katkılanmış $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (790°C, 24 Saat).....	64
Tablo 4.9 %5 Mol V_2O_5 Katkılanmış $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (750 °C, 48 Saat).....	65

Tablo 4.10 %6 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (790 °C, 24 Saat).....	67
Tablo 4.11 %6 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (750 °C, 48 Saat).....	68
Tablo 4.12 %6 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (790 °C, 24 Saat).....	70
Tablo 4.13 %7 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (750 °C, 48 Saat).....	71
Tablo 4.14 Aktivasyon Enerjileri	77
Tablo 4.15 MnO_2 - Bi_2O_3 İkili Sisteminde Gözlenen Fazlar.....	82
Tablo 4.16 %1 Mol MnO_2 Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Heterojen Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni (700 °C 48 Saat Isıl İşlem Sonrası).....	84
Tablo 4.17 %1 Mol MnO_2 Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Heterojen Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni (750 °C 48 Saat Isıl İşlem Sonrası).....	85
Tablo 4.18 800 °C`de %2 Mol MnO_2 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Sistemin XRD Toz Deseni Verileri.....	87
Tablo 4.19 %4 Mol MnO_2 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Sistemin XRD Toz Deseni (810 °C`de Ani Soğutma Sonrası).....	89
Tablo 4.20 %4 Mol MnO_2 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Sistemin XRD Toz Deseni (800 °C`de Isıl İşlem Sonrası).....	90
Tablo 4.21 %5 Mol MnO_2 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Sistemin XRD Toz Deseni (810 °C`de Ani Soğutma Sonrası).....	92
Tablo 4.22 %5 Mol MnO_2 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (800 °C`de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası).....	93
Tablo 4.23 %6 Mol MnO_2 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Sistemin XRD Toz Deseni (810 °C`de Ani Soğutma Sonrası).....	95
Tablo 4.24 %6 Mol MnO_2 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (800 °C`de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası).....	96
Tablo 4.25 800 °C`de %8 Mol MnO_2 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri.....	98

Tablo 4.26 800 °C`de %10 Mol MnO ₂ Katkılanmış γ –Bi ₂ O ₃ Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri.....	100
--	-----

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1	SOFC Çalışma Sistemi.....	1
Şekil 1.2	SOFC Ünitesi.....	2
Şekil 1.3	Katı Elektrolit Şekilleri.....	2
Şekil 2.1	X-ışınları Toz Difraktometresinin Bileşenleri.....	8
Şekil 2.2	X-Işını Difraksiyonu.....	10
Şekil 2.3	X-ışınları Toz Difraksiyon Ölçümleri (XRD) İçin Kullanılan Bruker AXS D8 Advance Tipi Difraktometre.....	11
Şekil 2.4	X-Işınları Toz Difraksiyon Sistemi.....	12
Şekil 2.5	Goniometre Ünitesi.....	13
Şekil 2.6	Katı Yakıt Hücresi.....	18
Şekil 2.7	2 Nokta d.c. İletkenlik Ölçümü.....	20
Şekil 2.8	4 Nokta d.c. İletkenlik Ölçümü.....	21
Şekil 2.9	Florit (CaF ₂) Yapı Modeli.....	24
Şekil 2.10	Gattow Modeli 'ne Göre Bi ₂ O ₃ ' in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.....	25
Şekil 2.11	Sillen Modeli 'ne Göre Bi ₂ O ₃ ' in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.....	25
Şekil 2.12	Willis Modeli 'ne Göre Bi ₂ O ₃ ' in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.....	26
Şekil 2.13	Hidrolik Pres Makinesi.....	27
Şekil 2.14	İletkenlik Ölçüm Kiti.....	27
Şekil 2.15	4 Nokta DC İletkenlik Ölçüm Tekniği Çalışma Prensibi.....	28
Şekil 2.16	$\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T} \right)$ Grafiği.....	29
Şekil 2.17	Termik Terazı Diyagramı.....	32
Şekil 2.18	DTA Eğrisi.....	35
Şekil 2.19	Termal Ölçümlerinde Kullanılan TG-DTA Ünitesi.....	36
Şekil 3.1	Bi ₂ O ₃ 'in Kristal Yapısı.....	37
Şekil 3.2	Saf Bi ₂ O ₃ 'in Ölçülen XRD Toz Deseni.....	39
Şekil 3.3	Saf V ₂ O ₅ 'in Ölçülen XRD Toz Deseni.....	43
Şekil 3.4	V ₂ O ₅ 'in Kristal Yapısı.....	44
Şekil 3.5	Saf MnO ₂ 'in Ölçülen XRD Toz Deseni.....	46
Şekil 3.6	Katı Hal Reaksiyonları İçin Kullanılan Kül Fırınları.....	50
Şekil 3.7	Ani Soğutmalar İçin Kullanılan Dikey Tüp Fırını.....	51

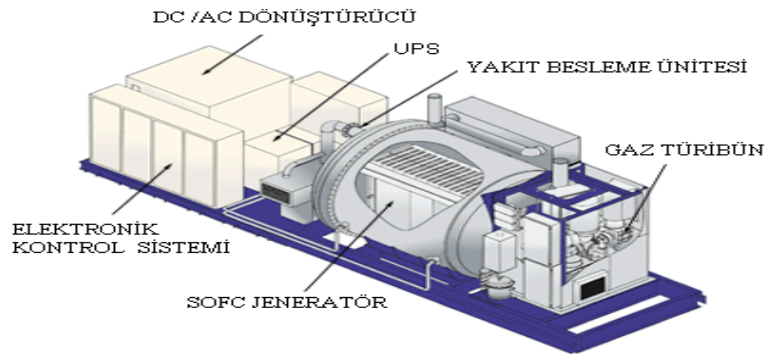
Şekil 4.1	%1 Mol ve %2 Mol V_2O_5 Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni.....	54
Şekil 4.2	%3 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni (750 °C, 48 Saat).....	59
Şekil 4.3	%4 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni (750 °C, 48 Saat).....	61
Şekil 4.4	%5 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni.....	63
Şekil 4.5	%6 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni.....	66
Şekil 4.6	%7 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni.....	69
Şekil 4.7	Kübik (<i>bcc</i>) Tipi Katı Çözeltinin Birim Hücre Parametrelerinin V_2O_5 Katkı Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....	72
Şekil 4.8	a.%3 Mol V_2O_5 Katkılanmış ve b. %4 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi (750 °C Isıl İşlem Sonrası).....	73
Şekil 4.9	a.%5 Mol V_2O_5 Katkılanmış ve b.%6 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi (750 °C Isıl İşlem Sonrası).....	74
Şekil 4.10	%7 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi (750 °C Isıl İşlem Sonrası).....	74
Şekil 4.11	a.%5 Mol V_2O_5 Katkılanmış ve b.%6 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi (790 °C Isıl İşlem Sonrası).....	75
Şekil 4.12	%7 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi (790 °C Isıl İşlem Sonrası).....	75
Şekil 4.13	600 °C de γ - Bi_2O_3 Tipi Katı Çözeltinin Elektriksel İletkenliğinin V_2O_5 Katkı Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....	77
Şekil 4.14	O^{2-} İyonu İletkenlik Mekanizması Modeli.....	79
Şekil 4.15	%3 V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazına Ait Ölçülen DTA/TG Grafiği (750 °C'de Isıl İşlem Sonrası).....	81
Şekil 4.16	%7 V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazına Ait Ölçülen DTA/TG Grafiği	

(750 °C’de Isıl İşlem Sonrası).....	81
Şekil 4.17 %1 Mol MnO ₂ Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni.....	83
Şekil 4.18 %2 Mol MnO ₂ Katkılanmış γ –Bi ₂ O ₃ Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni (800 °C’de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası).....	86
Şekil 4.19 %4 Mol MnO ₂ Katkılanmış γ –Bi ₂ O ₃ Sistemin XRD Toz Deseni.....	88
Şekil 4.20 %5 Mol MnO ₂ Katkılanmış γ –Bi ₂ O ₃ Sistemin XRD Toz Deseni.....	91
Şekil 4.21 %6 Mol MnO ₂ Katkılanmış γ –Bi ₂ O ₃ Sistemin XRD Toz Deseni.....	94
Şekil 4.22 %8 Mol MnO ₂ Katkılanmış γ –Bi ₂ O ₃ Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni (800 °C’de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası).....	97
Şekil 4.23 %10 Mol MnO ₂ Katkılanmış γ –Bi ₂ O ₃ Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni (800 °C’de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası).....	99
Şekil 4.24 γ -Bi ₂ O ₃ Fazına Ait Ölçülen Birim Hücre Parametrelerinin % Mol MnO ₂ Karşı Çizilen Grafiği.....	101
Şekil 4.25 %3 Mol MnO ₂ Katkılanmış γ -Bi ₂ O ₃ Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi.....	101
Şekil 4.26 a.%4 Mol MnO ₂ ve b. %5 Mol MnO ₂ Katkılanmış γ -Bi ₂ O ₃ Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi.....	102
Şekil 4.27 a.%6 Mol MnO ₂ ve b. %7 Mol MnO ₂ Katkılanmış γ -Bi ₂ O ₃ Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi.....	102
Şekil 4.28 %8 Mol MnO ₂ Katkılanmış γ -Bi ₂ O ₃ Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi.....	103
Şekil 4.29 600°C’de % Mol MnO ₂ karşın İletkenlik Değeri.....	103

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Bizmut trioksit (Bi_2O_3 , BiO) tabanlı katı elektrolit sistemleri uzunca bir süreden beri bilim insanları tarafından; sentezleri, kristallografik ve elektriksel iletkenlikleri v.s. araştırılmakta ve tartışılmaktadır. Bi_2O_3 tipi katı elektrolitlerin en çarpıcı özelliği oldukça iyi bir O^{2-} iyonu elektriksel iletkenlik özelliği gösterebilmesidir. Bu özelliğinden dolayı BiO katı elektrolitleri geniş bilimsel, endüstriyel ve teknolojik alanı/alanlarına sahiptir. Örneğin, seramik elektrotlar ve membranların yapımında, bazı heterojen reaksiyonların katalizlenmesinde, hidrokarbonların kısmi oksidasyonunda, egzoz gazlarının zararlı etkilerinin giderilmesinde, katalitik dönüştürücü olarak kullanılması gibi uygulamalarının olduğu bilinmektedir. En önemli diğer uygulama alanı ise elektrokimyasal enerji üretiminde, katı oksit yakıt hücresi (SOFC) yapımında kullanılmasıdır [1-5]. Örnek bir SOFC Ünitesi Şekil 1.1’de görülmektedir. Öte yandan yüksek oksijen iyonik elektriksel özelliğine sahip olan BO tipi elektrolitler foto iletkenlik, foto lüminesans, düşük band gap enerjisi, dielektrik permittive, magneto optik, piezo elektrik, negatif sıcaklık katsayısı (NTC), yüksek sıcaklıkta termal stabilite gibi özelliklerinden dolayı da modern katı hal teknolojisinde, elektronik ve seramik endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadırlar [2,3,6-9].

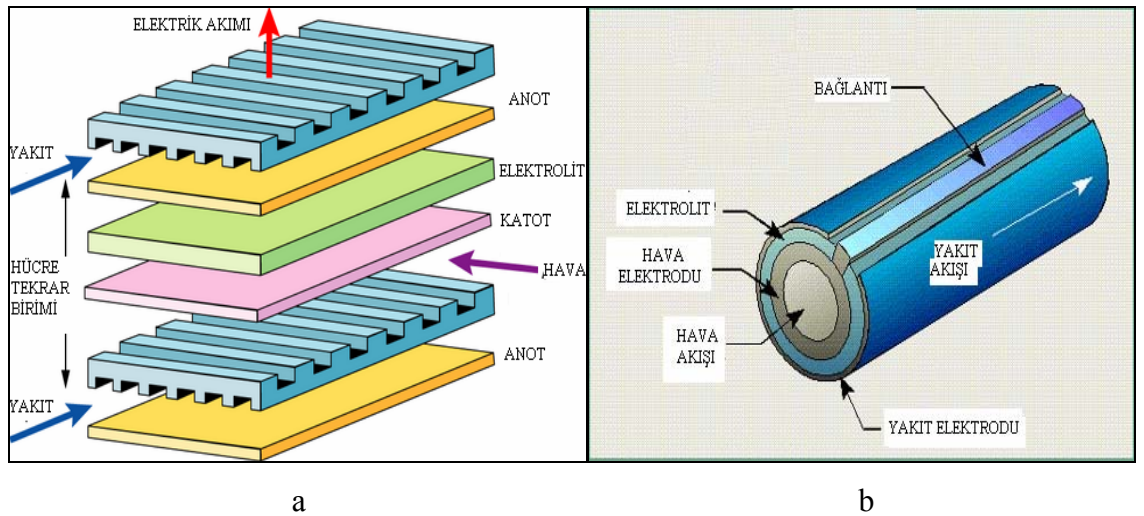


Şekil 1.1 SOFC Çalışma Sistemi.



Şekil 1.2 SOFC Ünitesi.

Söz konusu katı elektrolitler aynı zamanda optik kaplamalarda, fiber amplifier ve fotovoltatik hücre yapımında, yalıtkan-yarı iletken (MIS) kapasitörlerin ve seramik refraktörlerinin üretiminde, boya pigmentlerinin yapımında, ortamın oksijen gaz basıncına bağlı olarak iletkenliklerinin değişmesi nedeniyle oksijen detektörü yapımında, bizmut tabanlı süper iletkenlerin (BSCCO) sentezlerinde kullanım alanlarına sahiptirler [6-10]. Endüstriyel uygulamalarda Şekil 1.2’de görüldüğü gibi BO tipi elektrolitler çoğunlukla tabaka veya çubuk şekline getirilerek kullanılmaktadır.



Şekil 1.3 a. Tabaka Şekilli Katı Elektrolit, b. Çubuk Şekilli Katı Elektrolit.

Son zamanlarda yapılan Bi_2O_3 tipi elektrolitlerle ilgili yapılan bilimsel araştırma çalışmalarının, daha çok katı elektrolitlerin iletkenlik özelliklerini iyileştirmeye yöneldiği bilinmektedir. Çalışmaların daha çok düşük sıcaklıklarda, daha yüksek oksijen iyonik özelliğine ve daha yüksek verime sahip yeni elektrolitlerin sentezlenmesi, karakterize edilmesi gibi konularda yoğunlaştığı ve hala günümüzde de güncelliğini koruduğu anlaşılmaktadır [12,13,14].

Literatürde şu ana kadar yapılmış olan çalışmalardan edinilen bilgilere göre; bizmut trioksit (Bi_2O_3) bileşiğinin altı ayrı polimorfik yapısının var olduğu belirlenmiştir. Tablo 1.1’de Bi_2O_3 bileşiğine ait fazlar ve bu fazların dönüşüm sıcaklıkları birlikte görülmektedir. Bunlar; monoklinik (α - Bi_2O_3) fazı, tetragonal (β - Bi_2O_3) fazı, yüzey merkezli kübik (δ - Bi_2O_3) (fcc), iç merkezli kübik (γ - Bi_2O_3) (bcc), triklinik (ω - Bi_2O_3), orthorhombik(ϵ - Bi_2O_3) fazlarıdır [1,7,14-18]. Bu fazlardan α - fazı oda sıcaklığında kararlı iken, δ - fazı yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazıdır. Diğer üç form β , γ ve δ -fazları yüksek sıcaklıklarda oluşan kararsız kristal modifikasyonlardır. δ -fazı, saf α - Bi_2O_3 ’in yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazı olarak bilinmektedir. Erime sıcaklığı 824°C olan saf α - Bi_2O_3 yaklaşık 729°C ’ye kadar ısıtılacak olursa yüksek sıcaklıkta kararlı olan δ - Bi_2O_3 fazına dönüşür ve bu faz erime noktasına kadar kararlıdır. 729°C ’de meydana gelen δ - Bi_2O_3 fazı oda sıcaklığına soğutulurken 650°C civarında β -fazına ve yaklaşık 639°C civarında ise γ - Bi_2O_3 fazına dönüşmektedir. β ve γ fazları daha da düşük sıcaklıklara kadar soğutulacak olursa, yaklaşık 500°C civarında tekrar α - Bi_2O_3 fazına dönüşmektedirler. Saf Bi_2O_3 bileşiğine ait hakkında az bilgi bulunan iki faz daha vardır. Bunlar ortorombik faz (ϵ - Bi_2O_3) ve triklinik fazdır (ω - Bi_2O_3). Ortorombik tek kristal ϵ -fazı 240°C sıcaklıkta, triklinik ω -fazı 800°C sıcaklıkta özel sentezleme reaksiyonları ve hidrotermal ısıt işlemlerle elde edilmiştir [11,14].

(β - Bi_2O_3) fazı safsızlık katkılanmış Bi_2O_3 ’ ün ani soğutulması sonucunda veya diğer ısıt işlemler sonucunda oda sıcaklığında kararlı hale gelmektedir. β - fazının birim hücre parametreleri $a = 7.74 \text{ \AA}$ ve $c = 5.63 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Bi_2O_3 bileşiğine ait fazların birim hücre parametreleri Tablo 1.2’de gösterilmiştir.

Tablo 1.1 Değişik Sıcaklıklarda Bi₂O₃ Bileşiğine Ait Fazlar

T (°C)	Fazlar				
900 -- 825 --	Sıvı	Sıvı	Sıvı	Sıvı	δ-fazı
800 -- 730 --	δ-fazı <i>fcc</i>	δ-fazı	δ-fazı	δ-fazı	ω-fazı <i>triklinik</i>
650 -- 639 --		β-fazı <i>tetragonal</i>	γ-fazı <i>bcc</i>		.
500 --			α-fazı veya muhtemel	α-fazı	.
400 -- 330 -- 240 --	α-fazı	α-fazı	γ-fazı	ε-fazı <i>ortorombik</i>	

Tablo 1.2 Bi₂O₃ Bileşimine Ait Fazların Birim Hücre Parametreleri

Bi ₂ O ₃ Fazı	Kristal Hücre
α – monoklinik	$a = 5.844 \text{ \AA}$ $b = 8.157 \text{ \AA}$ $c = 7.503 \text{ \AA}$ $\beta = 112.97^\circ$ uzay grubu $P2_1/c$
β – tetragonal	$a = 7.741 \text{ \AA}$ $c = 5.634 \text{ \AA}$ uzay grubu $P\bar{4}2_1c$
δ - kübik (<i>fcc</i>)	$a = 5,66 \text{ \AA}$ uzay grubu $Fm\bar{3}m$
γ – kübik (<i>bcc</i>)	$a = 10.2501 \text{ \AA}$ uzay grubu $I23$
ε – ortorombik	$a = 4.956 \text{ \AA}$ $b = 5.585 \text{ \AA}$ $c = 12.730 \text{ \AA}$ uzay grubu $Pbnb$
ω – triklinik	$a = 7.269 \text{ \AA}$ $b = 8.639 \text{ \AA}$ $c = 11.970 \text{ \AA}$ $\alpha = 87.713^\circ$ $\beta = 93.227^\circ$ $\gamma = 86.653^\circ$ olası uzay grubu $P\bar{1}1$

Saf Bi_2O_3 ' in oda sıcaklığında kararsız olan fazları γ -, β -, ω - ve ε - fazlarını kararlı hale getirebilmek için katı hal reaksiyonları ile bazı $M_2\text{O}_x$ tipi oksitlerin; ($M=\text{Zr, Y, Mo, Co, W, Sr, Ca, La, Se, V, Eu, Gd, Sm, Sb, Dy, Cr, Al, Ti, Ge, Si, Zn}$ ve Pr) Bi_2O_3 içerisine katkılama işlemi (dope edilmeleri) yapılır [1,2,6,14-19]. Birçok bilim insanı tarafından, doping işlemi sonucunda elde edilen fazlardan elektriksel iletkenliği en yüksek olan faz belirlenmeye ve özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır. Çoğunlukla elde edilen fazın kristal yapısı ve kristal yapı ile ilgili değişimler, fazların elektriksel iletkenliğini büyük oranda etkilemektedir. Katkılama esnasında fazın kristal örgüsünde O^{2-} iyonu boşluk / boşlukları oluşabilmesi durumunda, sentezi gerçekleştirilecek fazın, oksijen anyonlarının hareketliliğinden dolayı oldukça yüksek oksijen iyonik iletkenliği göstermesi olanaklı olabilecektir. Genel olarak yüksek sıcaklık ve yüksek doping miktarı elektriksel iletkenliği artırıcı yönde etki yapmaktadır [1,14,16,20-22].

Yapılan bu tez çalışmasında; Bi_2O_3 - V_2O_5 ve Bi_2O_3 - MnO_2 ikili sistemleri çalışıldı. İkili sistemlerde katı hal reaksiyonları hem stokiometrik katkı oranı hem de ısı işlem sıcaklığı ve reaksiyon süresi taramalarına bağlı olarak gerçekleştirildi. Katı hal reaksiyonları sonucunda gözlenen tek fazlı ve çok fazlı bölgeler belirlendi. Tek faz olarak sentezi gerçekleştirilen katı çözeltilerin XRD sistemi yardımıyla kristalografik özellikleri, DTA/TG sistemi kullanılarak termal özellikleri, dört nokta d.c. metodu ile de elektriksel iletkenlik özellikleri ve mekanizması belirlenmeye çalışıldı. İkili sistemlerde gözlenen çoklu fazlara (heterojen sistemler) ait incelemeler çalışma kapsamı dışında tutulmuştur.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

Katı hal reaksiyonları sonucunda elde edilen sistemlerin kristal yapı analizleri için X-Işınları Difraktometresi (XRD) kullanıldı. XRD analizlerinin değerlendirilmesi sonucunda gözlenen homojen fazların elektriksel özelliklerinin belirlenmesi için 4-nokta d.c. iletkenlik ölçüm tekniği kullanıldı. Isıl işlem sonucunda gözlenen homojen fazların faz dönüşüm sıcaklıkları ve kütle değişimlerinin analizi için termal analiz yöntemlerinden TG-DTA kullanıldı. Bu ölçüm teknikleri ile ilgili bilgiler kısaca aşağıda özetlenmiştir.

2.1. X-Işınları Difraksiyon Yöntemi (XRDS)

1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, x-ışınları difraksiyonu bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; katı ve kristalin malzemelerin, atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan Difraksiyon çalışmalarıyla tayin edilmiştir. XRD sistemi çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı anorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun bir aletsel yöntemdir. XRD ölçümleri için kullanılan cihazlar basit olarak Şekil 2.1'deki blok diyagramına sahiptir. Yöntem, süper iletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozif maddeler, çelik kaplama malzemeleri, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, safsızlık katkılanmış yarı iletkenlerde, böbrek ve mesane taşlarında, bazı adli konularda, bazı boyar maddelerde, pigmentlerde, çimentolarda, doğal veya yapay minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayininde, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması bazı kristalin veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik

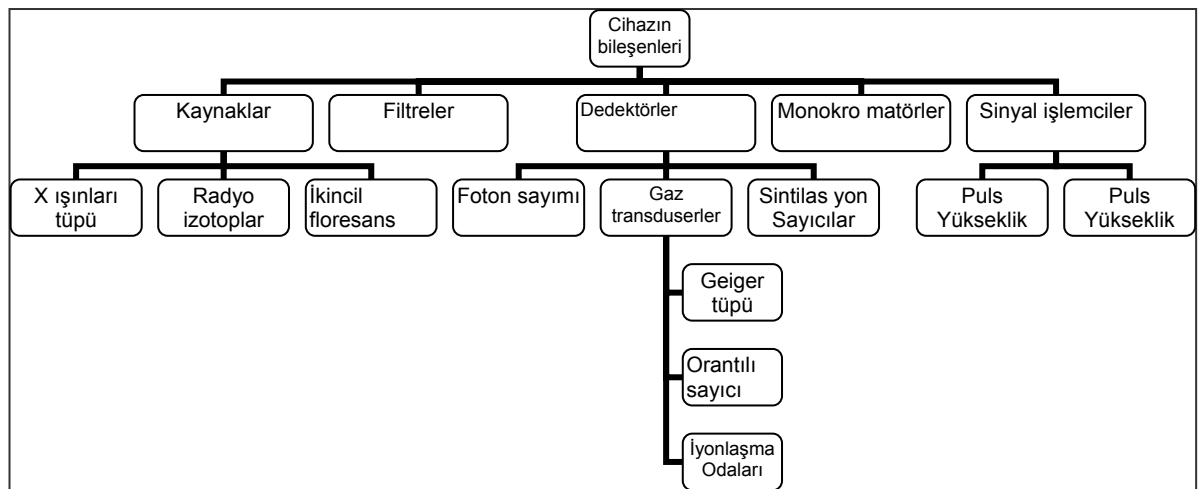
polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin v.s. analizlerinde de kullanılmaktadır [23,24].

Ayrıca XRD çalışmaları metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuşlardır. X-ışınları difraksiyonu son zamanlarda stereoidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık doğal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında çok önemli rol oynamaktadır [23,24].

X-ışınları difraksiyon yöntemi katı ve kristalin (toz) bileşikler hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayabilen yöntemlerin başında gelir. X-ışınları difraksiyonu kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. Örneğin, toz yöntem ile bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilirken diğer analitik yöntemlerle sadece numunedeki K^+ , Na^+ , Br^- ve Cl^- iyon yüzdeleri tayin edilebilmektedir [23].

X-ışınları toz yöntemleri her bir kristalin madde için x-ışını difraksiyon deseninin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Numunenin toz deseni literatür ile karşılaştırılan maddenin parmak izi toz deseni ile tam çakışıyorsa (difraksiyon açıları aynı oluyorsa) örneğin ne tür kimyasal bileşik/bileşikler olduğu belirlenebilir [23,24].

2.1.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD)



Şekil 2.1 X-Işınları Toz Difraktometresinin Bileşenleri

2.1.2. XRD Ölçümü

Difraksiyon çalışmaları için kristal numune homojen, ince bir toz elde edilene kadar öğütülür. Bu durumda çok sayıda küçük kristal tanecikleri bütün mümkün yönlerde yönlenirler; böylece bir x-ışını demetinin malzeme içinden geçerken çok sayıda taneciğin bütün mümkün düzlemler arası boşluklarda difraksiyonu için Bragg şartını yerine getirecek şekilde yönlenmiş olması beklenir [24].

Numunelerin ölçüme hazırlanmaları, ince duvarlı cam veya selofan kapiler tüpler içine yerleştirilebilecekleri gibi, diğer bir seçenekde bir miktar numunenin kristalin özelliği bulunmayan bir bağlayıcı ile karıştırılması ve eritilerek uygun bir şekil verilmesidir. İki ya da daha fazla örneğin bir mika plaka üzerine yayılması şeklinde de olabilir [23,24].

Difraksiyon desenleri, genellikle otomatik cihazlarla elde edilir. Burada kaynak, uygun filtreleri bulunan bir x-ışını tüpüdür. Toz halindeki örnek numune kabına yerleştirilir. Kristallerin yönlenmesindeki gelişmişliği artırmak için numune kabı döndürülür. Emisyon veya absorpsiyon spektrumunun elde edilmesinin benzeri bir şekilde otomatik olarak taranmak suretiyle difraksiyon desenleri elde edilir. Bu tür cihazların avantajı şiddet ölçümleri için yüksek kesinlik, otomatik veri ayıklama ve veri raporu sunmasıdır [24].

2.1.3. Difraksiyon Desenlerinin Yorumu

Bilinmeyen bir malzemenin toz difraksiyon desen/desenlerinden yararlanarak tanımlanması, sinyallerin θ veya 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerinin elde edilmesi temeline dayanır. Difraksiyon açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir. Aşağıda verilen Bragg eşitliği yardımıyla bu düzlemler arası uzaklık (d) mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır (Şekil 2.2). Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır [23].

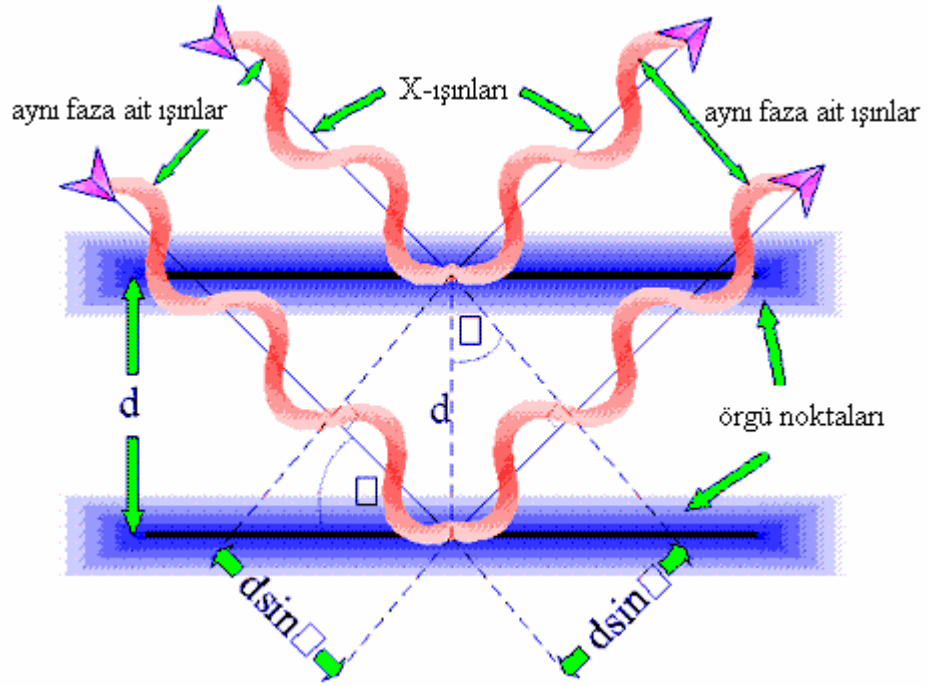
$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

λ : Işığın dalga boyu (Å)

d : düzlemler arası mesafe (Å)

θ : difraksiyon açısı

n : difraksiyon mertebesi (1,2,...)



Şekil 2.2 X-Işını Difraksiyonu.

Uluslararası Difraksiyon Verileri Merkezi (XRD DATA/JCP2.cat)(International Centre For Differaction Data, Swarthmore, PA) tarafından toz difraksiyon verileri dosyası sağlanabilir. Bu dosyadaki verileri tarayarak bilinmeyen belirlemek zor ve zaman alıcı olduğundan, toz veriler dosyası inorganikler, organikler, mineraller, metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin listesini içeren alt dosyalara ayrılmıştır. Bu dosyalardaki veriler düzlemler arası uzaklık mesafelerini ve bağlı çizgi şiddetlerini göstermektedir. Veriler şiddetleri yüksek olan d , θ veya 2θ değerlerine göre sıralanmıştır. Bu dosyadan analizi yapılan maddenin; en şiddetli d mesafelerine bir pikometrenin yüzde bir ikisi kadar yaklaşan değerleri alınır. Muhtemel bileşikler ayrıldıktan sonra aralarında tekrar bir eleme için ikinci daha sonra üçüncü vb. en şiddetli çizgilerin d değerlerine göre elemeler yapılarak bilinmeyene yaklaşılr. Çoğunlukla üç veya dört d değeri bileşiğin kuşku götürmez bir şekilde teşhis edilmesi için yeterlidir. Günümüzde artık bilgisayar tarama programlarıyla bu zor işlem kolaylaştırılmıştır [24].

Eğer numune iki veya daha fazla kristalin bileşik içeriyorsa, bunların tanımlanması daha karmaşık olmaktadır. Bu durumda denemeler sonucu bir uygunluk sağlanana kadar daha

şiddetli çizgilerin çeşitli kombinasyonları kullanılır. Difraksiyon çizgilerinin şiddetleri ölçülerek ve standartlarla karşılaştırılarak kristal karışımlarının kantitatif analizini yapmak mümkündür [24].

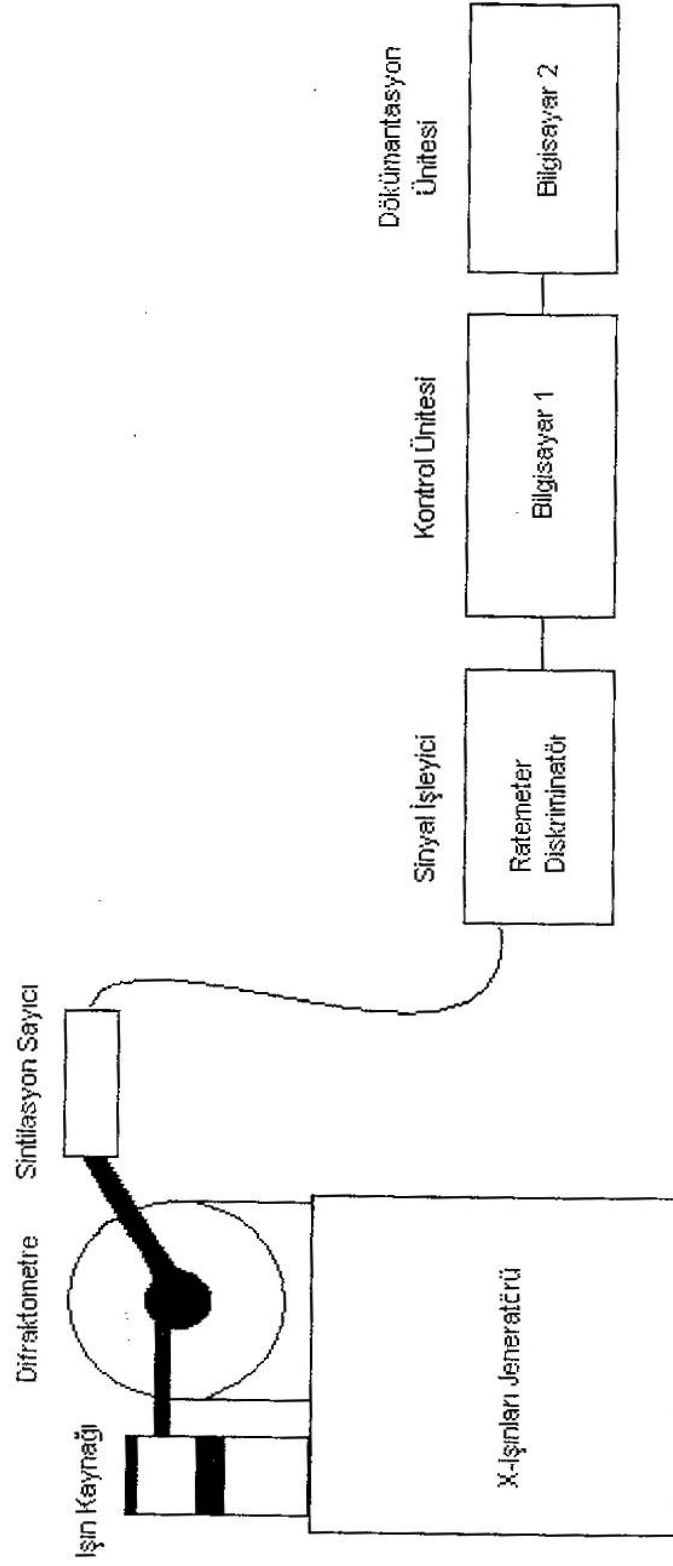
2.2. X-Işınları Toz Difraksiyon Çalışmalarında Kullanılan Aletler

2.2.1. X-ışınları Toz Difraktometresi



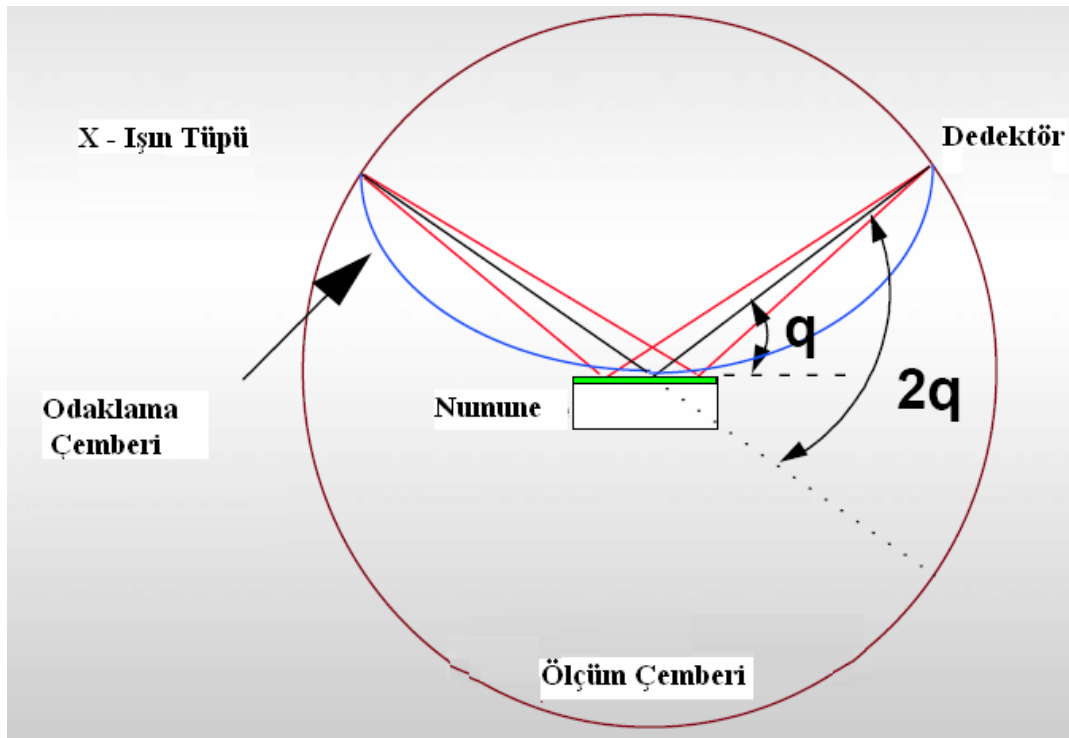
Şekil 2.3 X-ışınları Toz Difraksiyon Ölçümleri (XRD) İçin Kullanılan Bruker AXS D8 Advanced Tipi Difraktometre.

Çalışılan örneklerin x-ışınları toz difraksiyon desenleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Bruker AXS D8 Advandec tipi difraktometre ile yapıldı.



Şekil 2.4 X-ışınları Toz Difraksiyon Sistemi.

Şekil 2.4’de blok şeması verilen sistem Bragg Brentano geometrisine göre çalışan bir sistem olup, ölçümlerde 40 kV ve 40 mA’de elde edilen $\text{CuK}\alpha$ ışınları kullanıldı. Sistemde monokromatize x-ışını elde etmek için grafit monokromatör kullanıldı. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında 0.002° (2θ)’lık açı tarama miktarı ile yapıldı. X-ışını demetinin kalınlığını uygun hale getirmek için difraktometre girişine 1 mm’lik ve çıkışına da 0.1 mm’lik slitler yerleştirildi (Şekil 2.5). Numuneden difrakte olan x-ışınları NaI (Tl) tipi sintilasyon dedektörü ile sayılmakta ve sisteme bağlı bulunan bilgisayar ünitesi yardımıyla değerlendirilmektedir. Şekil 2.4’de görülen sinyal işleyici ünitesi, sayıcıdan gelen elektronik pulslardan istenmeyen pulsları ayırmak, difraksiyon piklerinin genliğini arttırmak, pulsların şiddetlerini sayısal değerlere çevirmek ve bunları bilgisayara göndermek için kullanılmıştır.



Şekil 2.5 Goniometre Ünitesi.

2.2.2. Sistemdeki Fazların Analizi

Değişik mol oranlarındaki katı karışımların belirli sıcaklıklarda fırınlanmalarından sonra faz/fazların oluşup oluşmadığı x-ışınları toz difraksiyon yöntemiyle yapılan ölçümler sonucunda belirlendi. Ölçülen XRD toz desenlerinin değerlendirilmesi ve yorumlanmasında, genel hatlarıyla aşağıda sıralanan basamaklar izlenmiştir.

1. Başlangıç maddelerinden elde edilen toz desenlerinin karışımı halinde ise yeni bir ürünün oluşmadığı reaksiyon süresinin veya reaksiyon sıcaklığının yeterli oranda olmadığı,
2. Başlangıç maddelerinin XRD toz desenlerinden farklı veya benzer XRD toz deseni elde etmeyi ve toz desenindeki difraksiyon piklerinin tek bir birim hücre tipinde indislenmesi durumunda, sistemin tek fazlı bir sistem olduğuna karar verildi.
3. Tek faz oluşumuna karşılık gelen XRD toz desenlerinin, belli bir stokiometrik katkı aralığında tekrar etmesi, benzerlik göstermesi ve hesaplanan birim hücre sabitlerinin azalma veya artma göstermesi durumunda sistemin bir katı çözelti sistemi (homojen katı karışım) olduğu sonucuna varıldı.
4. Ölçülen toz deseninde, birden fazla birim hücre ait difraksiyon piklerinin gözlenmesi, difraksiyon pik şiddetlerinin belli bir stokiometrik katkı aralığında, artma veya azalma göstermesi halinde sistemin heterojen katı karışım (karışık kristal sistemi, çoklu faz sistemi) olduğu sonucuna varıldı.

Ölçülen x-ışınları toz desenlerindeki zemin ışınlarını elimine etmek ve ön değerlendirme işlemleri yapmak için Diffrac Plus Eva paket programı kullanıldı [65]. Toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin indekslenmesi için Diffrac Plus Win-Index Professional Powder Indexing hazır paket programı kullanıldı [65]. Tek bir kristal sistemine sahip olan örneklerin birim hücre sabitlerinin %mol V_2O_5 ve %mol MnO_2 bağlı değişimleri grafiğe aktarılarak, değişimin niteliği incelendi. XRD toz desenlerinin hangi birim hücre tipine karşılık geldiği, XRD verilerinin literatür verileri ile karşılaştırılması yapılarak bulundu [25].

Standart ölçüm modunda ölçüm süresi 60 dakikadır. Sistem yüksek sıcaklık toz difraksiyon ölçümleri için de donanımlı olup XRD ölçümleri oda sıcaklığı ile 1600 °C sıcaklık aralığında yapılabilir. Bu ölçümler sonunda kristallografik faz dönüşümleri, faz geçiş sıcaklıkları, termal genleşme gibi özellikler incelenebilmektedir. Sistem sıcaklığa bağlı olarak oluşan zemin düzeltmesini otomatik olarak yapmaktadır.

2.3. Elektriksel İletkenlik

2.3.1. Elektriksel İletkenlik Çeşitleri

Elektriksel iletkenlik yüklü taneciklerin herhangi bir etki ile (genelde potansiyel etki) madde içerisinde bir yönden bir yöne doğru hareketidir. Elektriksel iletkenlik hareketli taneciklere göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmada hareketli tanecikler elektronlar ise elektronik iletkenlik, iyonlar ise iyonik iletkenlik, hem elektronlar hem de iyonlar hareketli ise bu iletkenlik türü karma iletkenlik olarak tanımlanır. Bu durumda iletkenlik Tablo 2.1'deki gibi gruplandırılabilir.

Tablo 2.1 Elektriksel İletkenliğin Sınıflandırılması

<u>ELEKTRİKSEL İLETKENLİK</u>		
<u>Elektronik İletkenlik</u> (Yük taşıyıcılar elektronlar)	<u>İyonik İletkenlik</u> (Yük taşıyıcılar iyonlar O^{2-} , Li^{+})	<u>Karma İletkenlik</u> (Yük taşıyıcılar iyonlar+elektronlar)
1. Metalik İletkenlik (Au, Cu)	1. Katı Elektrolitler (Zirkonyum tabanlı katı elektrolit)	δ - Bi_2O_3 Fazı
2. Yarıiletkenlik (Si, Ge, polimer)	2. Süper İyonik İletkenlik (SrF_2)	
3. Süper İletkenlik (Hg, Al, MgB_2)	3. Hızlı İyon İletkenliği ($Tl_3Cu_2Cl_5$)	

Bir malzemenin elektrik iletimi iyonik ya da elektronik mekanizmalardan biri ile olur [11]. Yarı iletkenlik, süper iletkenlik ve metalik iletkenliği içine alan elektronik iletkenliğin dışında diğer iletkenlik türü iyonların hareketine bağlı olan iyonik iletkenliktir. İyonik iletkenlik özellikle O^{2-} , N^{3-} , Cl^{-} , B^{2-} gibi anyonlar veya H^{+} , Na^{+} , Li^{+} gibi katyonların hareketleri ile gerçekleşir [26]. Bir örgüdeki atomlar örgü noktalarında sabit kalma eğilimindedirler ve sadece kristal kusurları boyunca hareket ederler. İyonların (katyon veya anyon) kristal örgüde hareket etmeleri (göç etmeleri) ile

gerçekleşen iletkenliğe iyonik iletkenlik, bu tür iletkenliğe sahip olan katılara da özel olarak katı elektrolitler denir.

Yalnızca yüksek sıcaklıkta atomların termal enerjilerinin yüksek olduğu ve örgü kusuru konsantrasyonunun çok yüksek sayılara ulaştığı yerlerde iletkenlik gözlenebilir. NaCl, MgO gibi çoğu kristal malzemeler düşük iyonik iletkenliğe sahiptir. Çünkü atomlar termal titreşimlerine rağmen örgü noktalarından ayrılamazlar. Bunun tersi olarak, çoğu katı elektrolit malzemeler yüksek iyonik iletkenliğinden dolayı hızlı iyonik elektroliti veya süper iyonik elektroliti olarak sınıflandırılırlar ve yüksek iyonik iletkenlik gösterirler.

Tablo 2.2 Malzeme – İletkenlik Tablosu

Malzeme		İletkenlik ($\Omega.cm$) ⁻¹
İyonik İletkenler	İyonik Kristaller	$<10^{-16}-10^{-2}$
	Katı Elektrolitler	$10^{-1}-10^3$
	Sıvı Elektrolitler	$10^{-1}-10^3$
Elektronik İletkenler	Metaller	10^3-10^7
	Yarıiletkenler	$10^{-3}-10^4$
	Yalıtkanlar	$<10^{-10}$

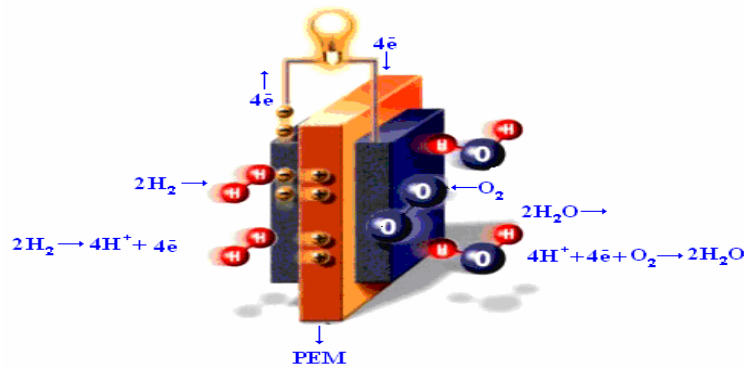
Genel olarak kristal içinde iyonik iletkenliğin ortaya çıkması için şu şartlar gereklidir; tek tip iyonların çoğu hareketli olabilmeli, hareketli iyonların göç edebilmesi için çok sayıda boş örgü noktaları olmalı ve iki komşu örgü noktası arasında geçişin olabilmesi için ise düşük bir aktivasyon enerjisinin yeterli olması koşulları sağlanmalıdır [27,28,29].

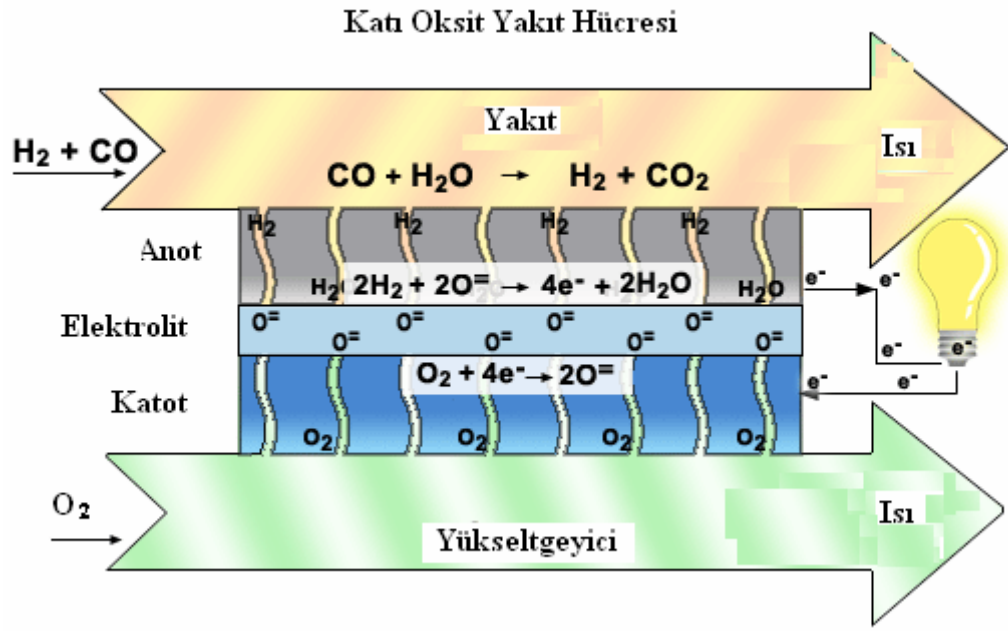
Bazı iyonik katılar yapılarında, bir elektrik alan içinde iyonların göç etmesine izin veren noktasal örgü kusurları içerirler. Bu yapı taşı eksikliğinden oluşan örgü noktaları, hareketli (mobil) taneciklerin doldurmak üzere hareket ettikleri merkezlerdir. Yapı taşlarının bu örgü noktalarına hareket etmeleri ile iyonik iletkenlik sağlanmış olur [30].

Ancak bir iyonun bir kristal örgü içinde hareket edebileceği serbest yollar kısıtlıdır ve rast gele değildir. Sıfırdan farklı bir sıcaklıkta örgüde kusur meydana getirilirse iyonlar

hareket edebileceklerdir. Sıfır sıcaklıkta sistemin serbest enerjisi potansiyel enerji tarafından baskılanır. Sıcaklık artırıldıkça sistemin düzensizliğinin derecesi olan entropinin artmasından dolayı sistemin serbest enerji dağılımı oldukça belirginleşir. Sistemin bu serbest enerjisi (ΔG veya ΔG^0) en aza indirmek, buna karşın kararlılığın en fazla olması için mobil taneciklerin sürekli örgü boşluklarına hareket etmesi gerekir. Taneciklerin bu hareketi potansiyel (voltaj) etkisiyle sağlanabileceği gibi termal etkisiyle de sağlanabilir [27]. Bu hareket bir elektriksel alan ile yönlendirilerek iletkenlik meydana getirilir. Katı haldeki malzemenin iletkenliği, yük taşıyıcıları konsantrasyonu, kristalin sıcaklığı, iyonun örgü içinde hareket edebilirliği, kristal içindeki kusurun miktarı gibi özelliklerden etkilenir. Örgüde boşluk kusurları normalde iki metotla meydana getirilir. Bir yolu safsızlık katkılama diğer bir yolu da sıcaklığı artırmaktır. Sıcaklık ve safsızlık iyonik iletkenliği büyük oranda etkiler. Safsızlık katkılanmış bileşiklerde yüksek sıcaklıkta bu iki etki aynı anda iletkenlikte rol oynar. Düşük sıcaklıklarda, sıcaklığın iletkenlik üzerindeki etkisi oldukça azdır. Bu durumda safsızlık etkisi kusuru daha dominant etki gösterir. Buna karşın yüksek sıcaklıklarda, sıcaklık etkisi hem kristal örgüsündeki kusur konsantrasyonu (genellikle yapı taşı eksikliği) ve hem de hareketli taneciklerin mobiliteleri artacağından iletkenliğin derecesi de artmış olacaktır. Bu etkiler sayesinde elektriksel iletkenliğin artmasının ana nedeni kristal örgüde oluşan örgü kusurlarıdır. İyonik iletkenlik “Katyon İyonik İletkenliği” ve “Anyon İyonik İletkenliği” olarak iki guruba ayrılabilir.

Katyon İyonik İletkenliği; Ag^+ , Na^+ , Li^+ , H^+ gibi pozitif yüklü iyonların hareketi ile iletkenliğin sağlandığı türdür. En yaygın olarak H^+ iyonlarının hareketi ile gözlenen iyonik iletkenlik çalışılmaktadır ve bu tür iyonik iletken malzemeler çağımızın yakıt hücresi olan PEM (Proton Exchange Membrane) yakıt hücrelerinde kullanılır.





(b)

Şekil 2.6 a. PEM Yakıt Hücresi, b. Bizmut Trioksit Tabanlı Katı Oksit Yakıt Hücresi.

Anyon İyonik İletkenliği; O^{2-} , F^- gibi negatif yüklü iyonların hareketi ile iletkenliğin sağlandığı türdür. Bu iletkenlik türüne en iyi örnek O^{2-} iyonlarının gösterdiği elektriksel iletkenliktir. O^{2-} anyonlarının hareketi ile iletkenlik gösteren malzemeler çağımızın yakıt hücresi; elektrik santrali olarak üretilen ve yaşamda otomobil motorlarında yer alan SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) yakıt hücrelerinde kullanılır.

SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) birçok bakımdan PEM (Proton Exchange Membrane) yakıt hücresine göre üstün yanları vardır. Bunlardan bazıları şunlardır;

- SOFC tipi enerji kaynaklarının verimi PEM enerji kaynağına göre daha fazladır (Tablo 2.3).
- PEM yakıt hücrelerinde sadece H_2 kullanılabilirken, SOFC de H_2 yanında doğal gaz, metan, etil alkol ve diğer çoğu organik bileşikler yakıt olarak kullanılabilir. SOFC de H_2 yanında doğal gaz, metan, etil alkol ve diğer çoğu organik bileşikler yakıt olarak kullanılabilir.
- SOFC'lerin endüstriyel uygulaması daha kolaydır. Aynı zamanda mekanik ve termal stabilizasyonu PEM lere göre daha fazladır.
- SOFC'lerin endüstriyel uygulama alanları daha fazladır [30-33].

Tablo 2.3 Yakıt Pilleri

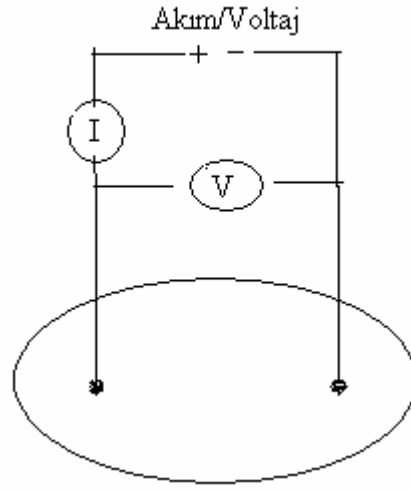
Yakıt pili	Elektrolit	T _{işletim} (°C)	Verim%
Alkali Yakıt Pili	KOH	50-90	50-60
PEM	Polimer	50-125	50-60
Fosforik Asit Yakıt Pili	H ₃ PO ₄	180-210	55
Erimiş Karbonat Yakıt Pili	Lityum -Potasyum Karbonat	630-650	55-60
SOFC	ZrO ₂	900-1000	55-65
	Bi ₂ O ₃	500-700	60-70
Doğrudan Metanol Yakıt Pili	Polimer	50-120	30-40

2.3.2. Öz direncin Ölçülmesi

Özdirenç bir malzemenin karakteristik özelliğidir. Bir numunenin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesi için ölçülen voltaj ve akım şiddeti ile hesaplanan özdirenç değeri ile numunenin geometrik yapısı arasında fonksiyonel bir ilişki vardır. Bu nedenle özdirencin hesaplanmasında kullanılan $R = \frac{V}{I}$ eşitliğine geometrik yapıya bağlı olan bir düzeltme faktörü (Resistivity Correction Factor) değeri ilave edilerek özdirenç hesaplanır. Bu düzeltme katsayısı numunenin kalınlığına ve geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, kontakların numune üzerinde bulunduğu konuma ve kontakların düzenine bağlı olarak değişir [37].

Malzemelerin özdirençlerinin belirlenebilmesi için tipik olarak numune içinde bir elektrik alan yaratacak olan bir güç kaynağına, bu elektrik alan nedeniyle numune içinde meydana gelen I elektrik akımının şiddeti ve keyfi seçilen herhangi iki nokta arasında meydana gelen V potansiyel düşmesinin belirlenmesine ihtiyaç vardır. Bir maddenin elektriksel direnci, maddenin üzerinden geçen I akımı ve bunun meydana getirdiği V geriliminin oranı ile bulunur.

$$\frac{V}{I} = R$$



Şekil 2.7 İki Nokta d.c. İletkenlik Ölçümü.

İki metal iletken kontak tel ile yapılan bu ölçüm yöntemi 2-nokta iletkenlik ölçümü olarak adlandırılır (Şekil 2.7). Burada direncin belirlenebilmesi için V ve I değerinin doğrudan belirlenmesi yeterlidir. Bu yöntemle yapılan direnç belirleme ölçümünde elde edilen R değeri ileride de belirteceğimiz şartlara bağlı olarak en azından kontakların direncini de içerir. Bu durumda elde edeceğimiz R direnci ve buna bağlı elde edilen ρ öz direnç değeri sadece numuneye ait olmayacaktır. Direncin elde edilmesi numunenin öz direncini belirlenmesini sağlar. Homojen bir numunenin öz direnci belirlenmek istendiğinde malzemenin geometrik özellikleri bilinmelidir. Öz direnç aşağıdaki şekilde verilir [38].

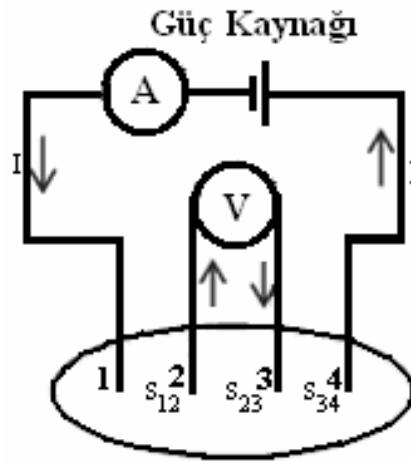
$$\rho = \frac{V}{I} \cdot G$$

Burada G gösterimi numunenin boyutlarını yani yüzey geometrik sınırları ve kalınlığını, elektriksel kontakların numune üzerindeki konumunu ve diziliş düzenini içeren bir fonksiyonudur ve “*Geometrik Düzeltme Katsayısı/Faktörü*” (Resistivity Correction Factor, RCF) olarak tanımlanır. 2-nokta ölçümü ile elde edilen R_{toplam} direnç değeri numunenin direncinin dışında başka ek dirençleri de içerir. Bu ek dirençler iletken telin (R_{tel}), numuneye akımı aktaran iğne uçların (prob, pin) (R_{prob}), gerekirse proble numuneye tutturulan iletken lehimin (R_{pasta}), kontak ucu ve numune temas ara yüzeyinin dirençlerinin (R_{kontak}) toplamıdır. Bu nedenle numunenin hesaplanan ρ öz direnci olması gerekenden daha yüksektir. Numuneye kontak olarak kullanılan iletken teller genel

olarak iki parçalıdır ve bu da iki farklı dirençli kontak kullanmak demektir. Bu kontaktların bir kısmı ölçüm cihazlarına bağlı olan iletken tel kablolar ve diğer kısmı da bu kabloların numuneye temas eden uç kısımları olan problardır. Problar genelde ihtiyaca uygun farklı metalden yapıdırılar. Bunun nedeni numunenin cinsine göre numuneye sert ve sağlam temasın sağlanması ya da yüksek sıcaklığa dayanıklı olan metal başlar kullanmaktır. Bu gibi durumlardan dolayı sadece numunenin direncini belirleyen bir direnç ölçme tekniği daha uygun olacaktır. Bu durum özellikle kontak direnci numune direncine oranla yüksek olan iyi iletkenlerin ve yarıiletkenlerin öz direncinin belirlenmesinde ortaya çıkar. 4-nokta öz direnç ölçme tekniğinde kullanılan kontaktların dirençleri ölçümde hesaba girmez ve hesaplanan değer sadece numunenin öz direncidir. Bu amaçla kurulan düzenekte kontaktlardan ikisi numune üzerinden akan akımı ölçmek için, ikisi ise herhangi iki nokta arasındaki potansiyel farkı ölçmek için kullanılır. Bu ölçüm tekniğinde öz direnç denklemi yukarıda verilenden farklı olmamakla beraber aşağıdaki şekildedir.

$$\rho = \frac{V_{23}}{I_{14}} \cdot G$$

Kontaktların aynı doğrultuda dizilmeleri en avantajlı ölçüm şekli olacaktır. Bu durumda G faktörünün belirlenmesi ve hesabı daha sadedir.



Şekil 2.8 Dört Nokta d.c. İletkenlik Ölçümü.

Burada yine 1 ve 4 noktaları I ölçülen kontak noktaları, 2 ve 3 noktaları ise V ölçülen kontak noktalarıdır. s ise kontaktlar arası mesafedir (Şekil 2.8). Böyle bir ölçüm düzenğinde yukarıda yer alan ρ öz direnç denklemiindeki G fonksiyonu numune

geometrisi, kontakların numune üzerindeki konumu ve kontaklar arası s mesafesine bağlıdır. Uygulamada genel olarak yapılan kontak dizilişi $s_{12} = s_{23} = s_{34} = s$ olan eşit aralıklı diziliştir.

2.3.3. Bi₂O₃ ve Polimorflarında İyonik İletkenlik

α -Bi₂O₃ oda sıcaklığında p-tip iletkenlik gösterir ve elektronik iletkenidir. Faz dönüşümü ile birlikte, yaklaşık olarak 550 °C sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı 1.3×10^{-5} atm altında ya da 650 °C üzerinde n-tip iletkenliğe geçer. α -faz baskın olarak 400-729 °C arasında elektronik iletkenlik gösterir. 650-729 °C arasında O²⁻ iyonları boşluğu hızla artmaya başlar. 730 °C civarında kübik faza geçince yalnızca iyonik iletkenlik gösterir. β , γ , δ fazlardaki iletkenlik baskın olarak iyoniktir ve oksijen iyonları mobil yük taşıyıcılarıdır. Oksijen örgü kusuru içeren δ - fazdaki iyonik iletkenlik diğer üç fazdan daha yüksektir. α -faz baskın olarak 400-729 °C arasında elektronik iletkenlik gösterir ve yüklü boşluklar (holler) ana yük taşıyıcılarıdır. Saf β -Bi₂O₃ yüksek sıcaklıkta hızlı iyonik iletkenlik gösterdiği daha önce Harwig ve Gerards (1979) tarafından bildirilmiştir. δ -Bi₂O₃ ortalama bir basınç altında elektron yoğunluğu, deşik yoğunluğundan daha küçüktür ve ayrıca bu fazda p-tipi iletkenlik n-tipi iletkenliğin üzerindedir. δ -Bi₂O₃ karışık iletkenlik gösterir ancak yüksek sıcaklıkta oksijen iyonları baskın yük taşıyıcılarıdır. δ - Bi₂O₃ genel formülü Bi³⁺O_{1,5}□_{0,5} (□; oksijen anyon boşluğu) şeklindedir ve yapısında %25 oranında boş oksijen iyon boşlukları içerir. Bi₂O₃ içerisine yapılan katkıdan dolayı kristal yapıda meydana gelen oksijen kusurları; her üç faz da oksijen anyon iyonik elektriksel iletkenliğine yol açar. Bi₂O₃ polimorfları olan β - Bi₂O₃ (tetragonal), γ - Bi₂O₃ (*bcc*) ve δ - Bi₂O₃ (*fcc*) fazları O²⁻ iyonik elektriksel iletkenlik özelliğine sahiptirler. Polimorflarında gözlenen bu özellikler iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilir. Elektriksel iletkenlik kristal yapıdaki O²⁻ anyonu boşluk konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. O²⁻ boşluk konsantrasyonunu ise katkı maddesinin cinsi ve sitokiyometrik katkı miktarı etkilemektedir. Katkı maddesinin miktarı arttıkça kristaldeki örgü kusuru ve boşluk konsantrasyonu artacağından iletkenliğin de artması beklenir. Aynı zamanda tanecik boyutları ve ortamın O₂ kısmi basıncı da elektriksel iletkenlik üzerinde etkili olmaktadır [1,11,16,18,20,21,26,27,28,34-50].

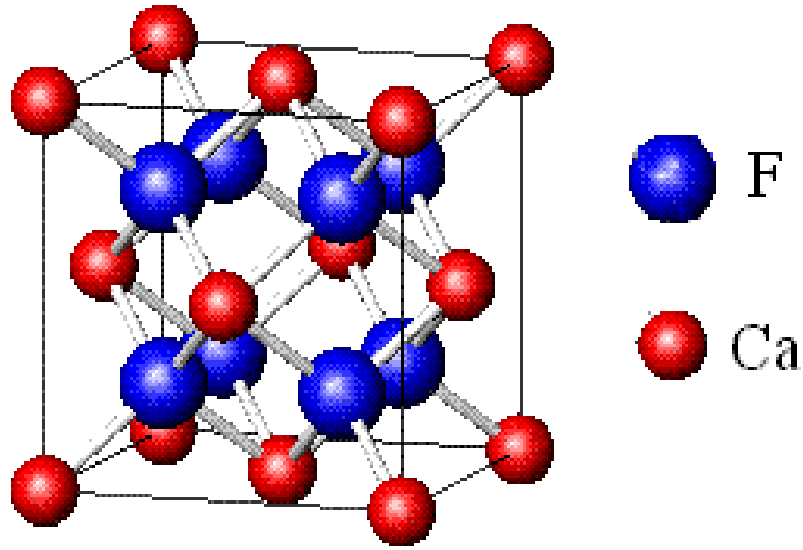
Sıcaklık artışı ile birlikte, Bi₂O₃ örgüsündeki oksijen anyon boşlukları, örgüde var olan O²⁻ iyonlarının boşluklara doğru göç etmesi (difüze olması) ile doldurulmaya çalışılır.

O^{2-} iyonlarının örgü boşluklarına doğru göç etmeleri esnasında yeni O^{2-} boşlukları oluşur. Sıcaklık artışı kristal örgü boşluğunun konsantrasyonunu arttırıcı yönde etkilemez. Bununla birlikte sıcaklık artışı O^{2-} iyonu mobilitesini arttırıcı yönde etki yaptığından, gözlenen elektriksel iletkenliğin derecesi de artmaktadır. Sıcaklık artışı ile sisteme verilen termal enerji; O^{2-} iyonlarının harekete geçmeleri (termal titreşim yapmaları) ve aynı zamanda yanındaki bir örgü boşluğuna göç etmeleri için harcanmaktadır [48].

Bi_2O_3 katı elektrolitine benzer şekilde diğer elektrolitler ile bilimsel araştırma çalışmaları uzunca bir süreden beri devam etmektedir. Bu katı elektrolitlere örnek olarak ZrO_2 veya CeO_2 katı elektrolitler verilebilir. Ancak elektriksel iletkenlik derecesi bakımından, Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler benzer diğer katı elektrolitlere göre üstün özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu yüzden Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler üzerindeki çalışmalar yoğunca devam etmektedir. Araştırmaların daha çok Bi_2O_3 ' in elektriksel iletkenliğini iyileştirmeye (düşük sıcaklıkta yüksek iyonik iletkenlik) doğrultusunda olduğu göze çarpmaktadır. Bunun temel nedeni ise yüksek verimli enerji üretilen SOFC sistemlerinin üretilmesi içindir [51-56].

Bi_2O_3 ta ait oksijenlerin göstermiş olduğu iyonik iletkenlikte üç farklı model kabul görmektedir. Bunlar Sillen, Gattow ve Willis modelleridir. δ - Bi_2O_3 fcc örgü yapısı bakımından Florit (CaF_2) yapının bozulmuş biçimi ile aynıdır. Tetragonal β - Bi_2O_3 kristal örgüsü bakımından, δ - Bi_2O_3 örgüsüne çok yakın benzerlik gösterir. İki örgü arasındaki tek fark tetragonal yapıda $\langle 111 \rangle$ F doğrultularındaki atomik pozisyonlarda $s=0,002$ birimlik bir sapmanın var oluşudur. Çok az incelenmiş olmasına karşılık tetragonal yapının atomlarının hücre düzeni fcc δ - Bi_2O_3 benzerliğinden yararlanılarak açıklanır. Florit yapı okside elektrolit sınıfının en fazla çalışılan ve bilinen yapısıdır [11,14,21,29,45,57]. Florit yapıda tüm örgü noktaları doludur ve kübiktir. Bozulmuş Florit yapının alt örgüsünde ise (düzlemler arası boşluklar, örgü noktaları) bazı noktalar boştur ve örgüde iyon eksikliğinden ileri gelen kusur vardır.

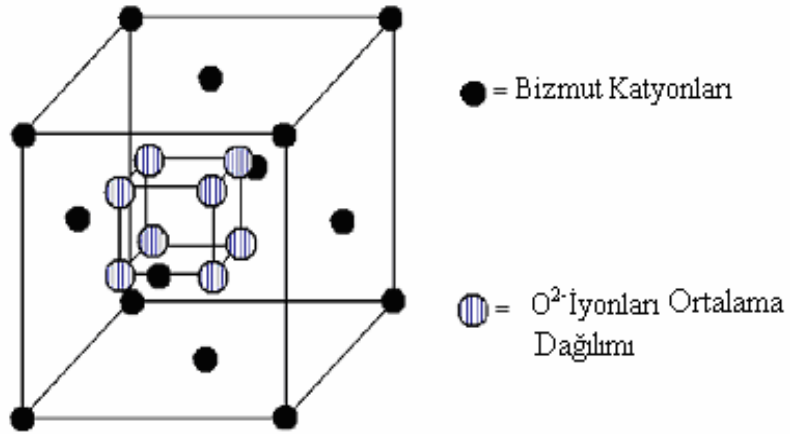
Aşağıda görülen Florit yapıda köşelerde ve yüzeylerde toplam 4 adet Ca^{2+} iyonu, tetragonal boşlukta ise 8 adet F^- iyonu yer alır.



Şekil 2.9 Florit (CaF_2) Yapı Modeli.

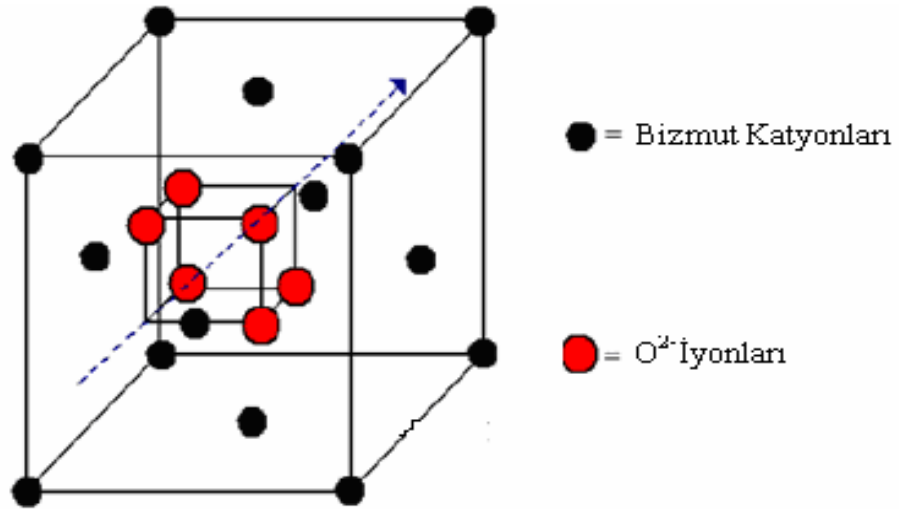
Florit (CaF_2) yapı modeli Bi_2O_3 için düşünüldüğünde ise bu yapının yine köşelerinde toplam 8 adet Bi^{3+} iyonuna karşılık altı tane tetrahedral boşluğa 6 adet O^{2-} iyonu yerleşmiştir. 2 adet örgü noktası (tetrahedral boşluk) ise boştur. Bu yapı bozuk Florit yapı olarak adlandırılır. Alt-örgüdeki bu oksijen iyonlarının yerleşimleri bakımından kristal örgü yapısını açıklayan birkaç model günümüzde hala tartışılmaktadır. Bunlardan önemli bazıları; Sillen, Gattow ve Willis modelleridir. Bu modellerden hangisinin en geçerli olduğu ile ilgili kesin bir kanıt yoktur. Modellerde Bi^{3+} katyonlarının kristal örgüye yerleşimleri bakımından bir fark yoktur. Buna karşın O^{2-} anyonlarının yerleşimleri bakımından görüş ayrılıkları vardır. Bu modellerden Gattow modelinin fcc (δ) ve tetragonal (β) Bi_2O_3 için çok daha uygun bir model olduğu bilinmektedir [1,5,14,22,29,58].

Şekil 2.10'de görülen Gattow modelinde O^{2-} iyonlarının yer aldığı her bir anyon altörgü noktaları 8c olarak adlandırılan tetrahedral örgü noktalarıdır. Bu tetrahedral noktaların %75'i eşdeğer olasılıkla ve rast gele olarak O^{2-} iyonları tarafından doldurulmuş, %25'i ise boş O^{2-} iyonu noktalarıdır. Bunu sonucunda yapının 8c örgü noktalarında örgü kusuru bulunur. Gattow modeli oksijen alt örgüsünün düzensiz olduğunu belirtir ve yüksek iyonik iletkenliğin nedenin de açıklanmasını sağlar [50,58].



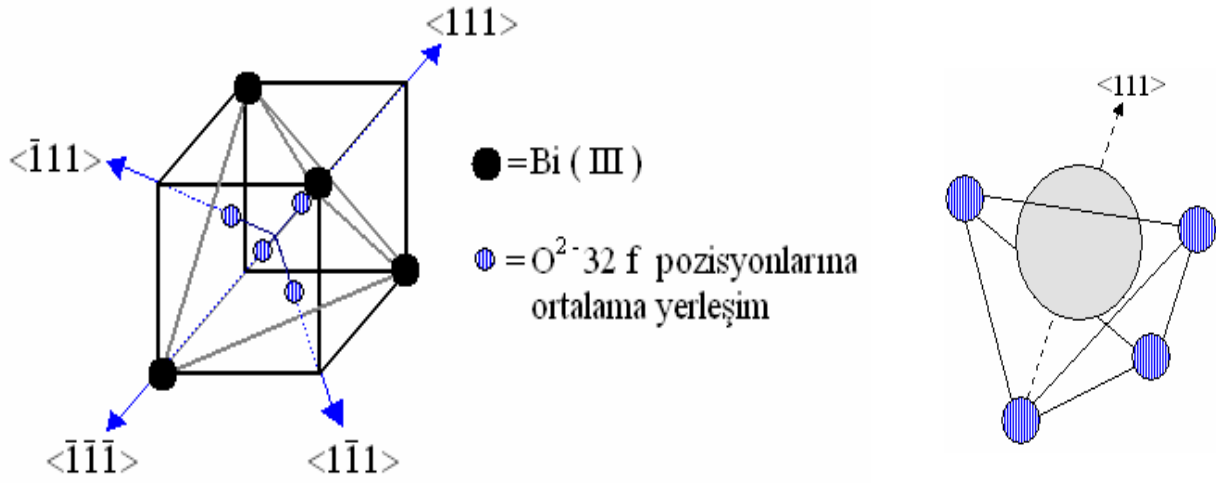
Şekil 2.10 Gattow Modeli 'ne Göre Bi_2O_3 ' in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.

Şekil 2.11'de Görülen Sillen modelinde ise aynı atom düzeni geçerlidir. Ancak O^{2-} iyonlarının rast gele değil de sabit belirli noktalarda bulunduğu, oksijen alt örgüsünün $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda ve düzenli olduğunu belirtir. Bu durum yüksek sıcaklıkta düzensiz örgü haline hale geçişini ve iyonik iletkenliğin artışıını açıklamada yetersiz kalır [58].



Şekil 2.11 Sillen Modeli 'ne Göre Bi_2O_3 ' in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.

Şekil.2.12'deki Willis Modelinde ise oksijen iyonları kristal yapı içerisinde 32f olarak tarif edilen boşluklardan hareket ederek yapı içerisinde iletir. Kısaca tüm bu modellerde oksijen boşluklarının yeri ve iletkenliğin yönü farklı bir şekilde modellenmiştir.



Şekil 2.12 Willis Modeli 'ne Göre Bi₂O₃ ' in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapısı.

2.3.4. Dört Nokta d.c. İletkenlik Ölçüm Metodunda Kullanılan Cihazlar ve Uygulanışı

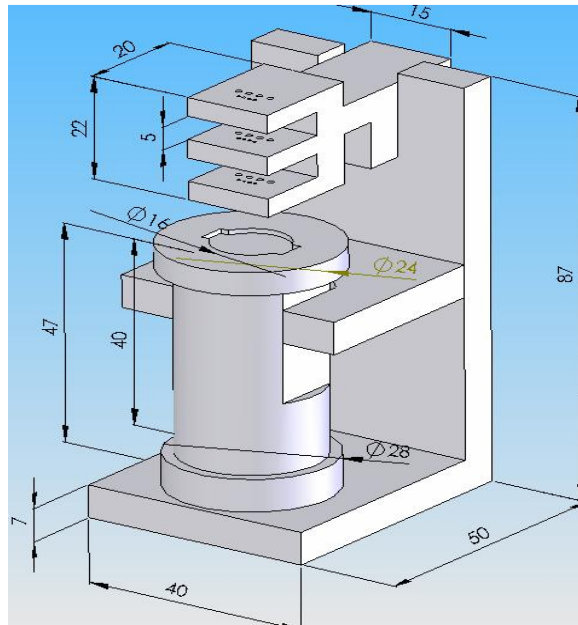
V₂O₅ ve MnO₂ bileşikleri katkılanarak elde edilmiş γ -Bi₂O₃ tipi toz örneklerin elektriksel iletkenlikleri dört nokta d.c. iletkenlik ölçüm metodu ile ölçüldü. Bu yöntem temas noktasındaki direnci olabilecek en aza indirmeyi sağlayan ve literatürde bilinen en iyi yöntemdir. Bütün ölçümler DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Bu sistem PC, IEEE-488.2 Bus, Interface kart, scanner kartlı multimetre, programabilir güç kaynağı(sourcemetre) ve bu amaç için yazılmış programlardan oluşmaktadır.

Toz örnekler 5 ton basınç altında pres makinesi ile preslenerek, 13 mm çapında ve yaklaşık 1 mm kalınlığında palet örnekler haline getirildi. Paletler 48 s ve 550 °C sıcaklıkta kül fırında sinterlendi. Sinterleme işlemi tabletleri sertleştirmek ve grain oluşumunu sağlamak için yapıldı. İletkenlik ölçümleri sırasında paletler üzerine yaklaşık 0,6 mm çaplı platin teller numunenin dört ayrı noktasına temas ettirilerek direkt kontak yapmaları sağlandı.

Bu tabletler daha sonra iletkenlik ölçümü için özel olarak tasarladığımız Şekil 2.14'de gösterilen yüksek ısıya dayanıklı (1500°C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirdi.



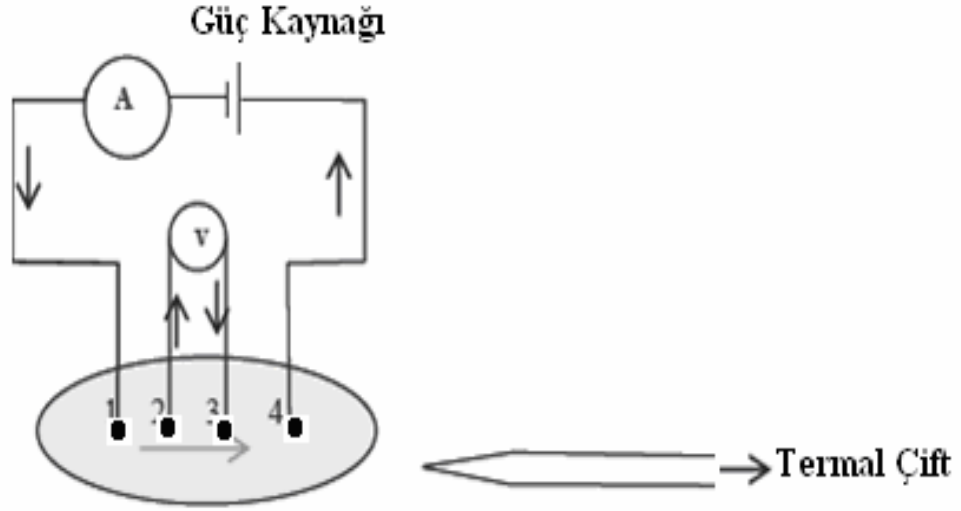
Şekil 2.13 Hidrolik Pres Makinesi.



Şekil 2.14 İletkenlik Ölçüm Kiti

Güç kaynağı olarak Keithley 2400, data eldesi için de Keithley 7700 Scanner kart içeren Keithley 2700 multimetre, dataların bilgisayara aktarılması ve cihazların kontrolü için ise Keithley 488.2 Interface kart kullanıldı [59].

4 nokta d.c. iletkenlik ölçüm tekniği çalışma prensibi Şekil 2.15’te gösterilmektedir,



Şekil 2.15 Dört Nokta D.C. İletkenlik Ölçüm Tekniği Çalışma Prensibi.

Burada I akımı, elektrometreden ve V voltajı multimetreden okunmakta ve termal çift ile (thermocouple) ise o anki numunenin sıcaklığı ölçülmektedir. I akımı her durumda palet üzerinde 1. kontakta 4. kantağa doğrudur. Akım geçişi esnasındaki numune üzerine düşen gerilim 2. ve 3. kontaklardan okunmaktadır. Burada elektriksel iletkenlik aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$\sigma_T = \frac{1}{G} \cdot \frac{I}{V}$$

Burada;

σ_T : Gözlenen toplam elektriksel iletkenlik,

I : Numuneden geçen akım (A),

V : Numune üzerinde gözlenen potansiyel fark (V),

G : Geometrik düzeltme faktörü (cm)

Bi_2O_3 temelli bileşiklerin oda sıcaklığındaki direnci ,gigaohm mertebesinde gözlenmiştir. Nanoamper mertebesinde de gerçekleşen bu akım değerleri ise ancak çok hassas dijital multimetre ve elektrometre ile ölçülebilir özelliktedir. Kullanılan elektrometrenin iç direncinin sonsuza yakın olması yani numune direncinden büyük olmasını gerektirmektedir. Bu özellik sayesinde akım, multimetre devredeyken numunenin üzerinden geçmek durumunda kalacaktır.

2.3.5. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

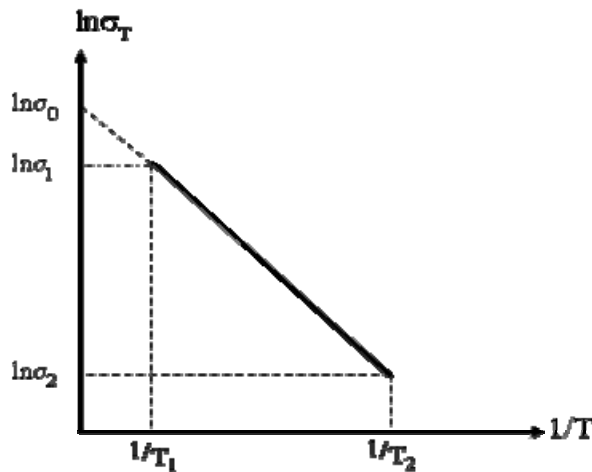
Elektronlar ve anyonlar negatif yük, elektron boşlukları ve katyonlar ise pozitif yük taşıyıcılarıdır. Bu yük taşıyıcılar için Arrhenius eşitliği;

$$\sigma_T = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$$

denklemleri ile verilir. Burada σ_T her hangi bir T sıcaklığında gözlenen toplam elektriksel iletkenlik, σ_0 0 Kelvin'deki iletkenlik değeridir [27,51,60,61]. İletkenlik denklemindeki R ideal gaz sabiti olup değeri $8,63 \times 10^{-5}$ eV. K⁻¹ .atom⁻¹ dir. Yine iletkenlik denklemindeki, E_a gösterimi aktivasyon enerjisi olarak tanımlanır. Bu iletkenlik mekanizmasında örgüdeki iyonlar bulundukları örgü noktalarından boş olan başka konumlara göç etmesiyle (atlama, hopping, jumping) elektriksel yük taşınmış olur. Bu durumda burada tanımlanan aktivasyon enerjisi, iyonların hareketi ile meydana gelen iyonik iletkenlik mekanizmasında iyonların, örgüde bulundukları konumdan ayrılıp boş olan başka bir konuma geçmeleri için ihtiyaç duydukları en düşük enerjisidir. Yukarıda verilen iletkenlik denkleminde aktivasyon enerjisi belirlenebilmektedir [51,60,61].

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

Denklemdaki iletkenlik değişimi deneysel metotlarla elde edilir ve elde edilecek verilerle ile çizilen $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ grafiği yaklaşık Şekil 2.16' daki gibidir.

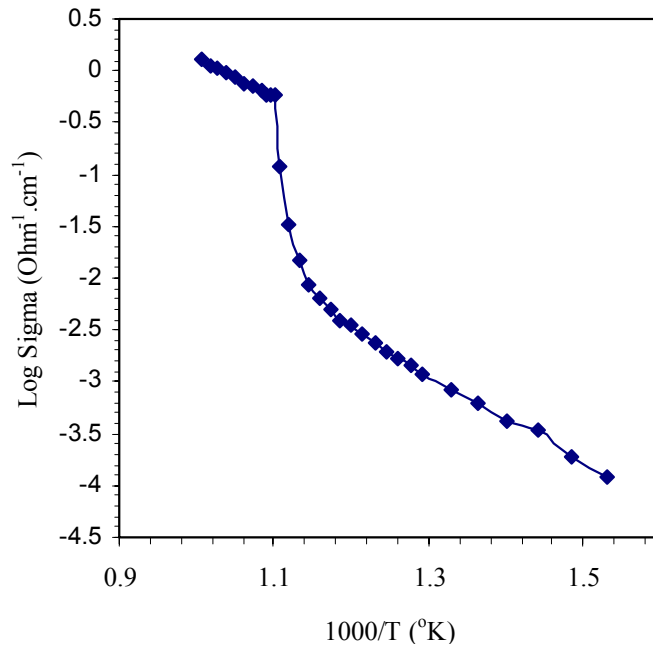


Şekil 2.16 $\ln(\sigma_T) - (1/T)$ Değişimi Grafiği.

Hesaplamalar da T_1 ve T_2 sıcaklıkları mutlak Kelvin sıcaklık cinsinden olup numunenin iletkenlik değerinin ölçüldüğü sıcaklık aralığıdır. Ve σ_1 , σ_2 ise bu sıcaklık değerlerine ait iletkenlik değerleridir. İletkenlik ise genellikle $(\Omega.cm)^{-1}$ birimi ile verilir. Elde edilen aktivasyon enerjisi değeri eV cinsinden veya başka bir birim cinsinden hesaplanır.

Aktivasyon enerjisinin sabit olması, sabit olduğu sıcaklık aralığında iletkenlik mekanizmasının değişmediğini gösterir. İletkenlik mekanizması değişince enerji değeri de değişiklik göstereceğinden iletkenlik mekanizmasındaki bu değişim kristal yapı, taşıyıcı yüklerin cinsinin değişmesi gibi etkilere işaret eder.

Oksijen iyonik iletkenliğine sahip malzemelerin iletkenlik ölçüm grafiklerine ait yapılan çalışmalarda, bu malzemelerin Arrhenius eğrilerinin iki bölgesi olması yaygın olarak bilinen ve gözlenen davranışlarıdır [1,11,16,41]. İletkenlik eğrisi belirli bir sıcaklık bölgesi aralığında düzenli bir artış seyri göstermekteyken kritik bir sıcaklıkta ani bir değişim yaparak yüksek bir iletkenlik görülmektedir. Bu ani değişim noktasından itibaren ise sabit bir eğim gösterir. İletkenlik eğrisinde ani değişim olduğu sıcaklık civarında faz dönüşümünün gerçekleştiği bilinmektedir. Buna örnek olması bakımından Şekil 2.17 deki grafik verilmiştir [62].



Şekil 2.17 %7 Mol Dy_2O_3 Dope Edilmiş β - Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliği (800 °C'de 48 Saat Isıl İşlem)

2.4. Termal Analiz

2.4.1. Termal Analiz Yöntemleri

Termal Analiz Yöntemi, kontrollü bir sıcaklık değişimine tabi tutulan maddede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin ölçülmesidir. Bilinen termal analiz yöntemleri Tablo 2.4’de bir arada görülmektedir.

Tablo 2.4 Termal Analiz Yöntemleri

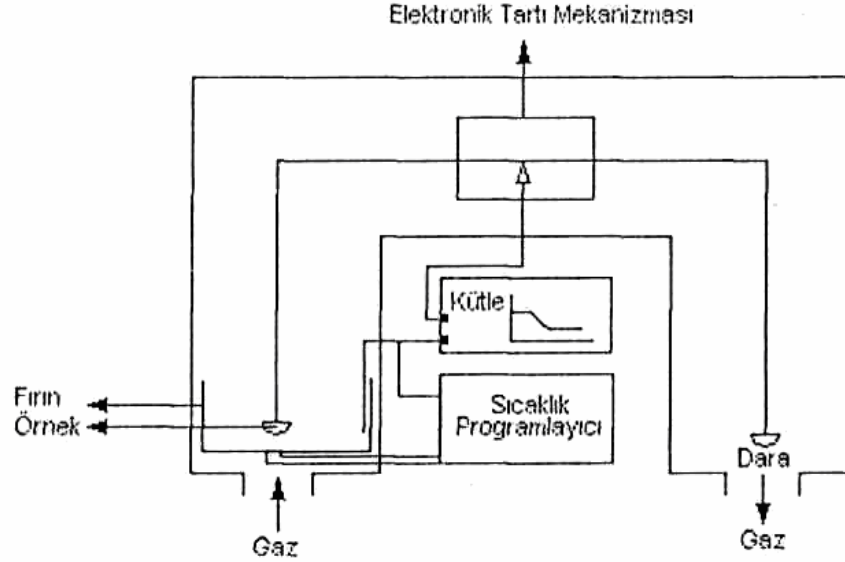
Özellik	Yöntem	Kısa Gösterim
Kütle	Termogravimetri	TG
	Derivatif Termogravimetri	DTG
Sıcaklık	Diferansiyel Termal Analiz	DTA
Entalpi	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	DSC
Boyut	Termodilatometri	
Mekanik Özellikler	Termomekanometri	TMA
	Dinamik Mekanik Analiz	DMA
Optik Özellikler	Termooptometri veya Termomikroskopi	
Magnetik Özellikler	Termomagnetometri	TM
Elektriksel Özellikler	Termoelektrometri	
Akustik Özellikler	Termosonimetri ve Termoakustometri	TS
Radyoaktif Gaz Yayılımı	Çıkan Gaz Termal Analizi	ETA
Tanecik Yayılımı	Termopartikül Analiz	TPA

Bahsedilen bu yöntemlerle ilgili araçlar “Yayılan Gaz Analiz Aletine (Evolved Gas Analyser. EGA) bağlanarak aynı anda örnek maddenin birkaç özelliği de aynı anda incelenebilmektedir [63].

2.4.2. Termogravimetri (TG)

Termogravimetri Yöntemi, örnek maddenin kütesinin sıcaklıkla değişiminin, termik terazi kullanılarak ölçülmesi tekniğine dayanır. Alet, sıcaklık kontrol ünitesi, fırın, ve

uygun bir elektronik mikro terazinin bileşiminden oluşur. Terazî kısmı, istenilen gaz atmosferinde çalışılacak şekilde düzenlenebilir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18 Termik Terazî Diyagramı.

Birkaç tip terazî mekanizması vardır. Bunlar ışıklı, yaylı, dirsekli, destekli ve bükülmeli terazîlerdir. Sıfır-nokta (Null-point) tartım mekanizması, TG sisteminde tercih edilen bir yöntemdir. Bu alette değişik sensörler kullanılır. Bu yöntemde, terazinin ışığının yolunu açıp kapayan bir mekanizma vardır. Kesici bir plaka, lamba ile fotocell arasındaki ışık yolunu kısmen kapatır. Fotocell üzerindeki ışık şiddetinin değeri değiştirilerek terazinin sıfır-nokta (Null-point) ayarlaması yapılır. Işık şiddetinin değişiminden de, kütledeki değişim ölçülmüş olur. Bu düzenleme elektromagnetiktir. Terazinin hassasiyeti 1,00-1000 mg aralığındadır. Çıkan sinyallerin türevi alınarak derivatif termogravimetrik (DTG) eğrileri elde edilir. Terazî kısmı, düşük basınçtan ($<10^{-4}$ Pa), yüksek basınçtan (>3000 kPa), yükseltgen ve indirgen gazlardan etkilenmemesi için, cam veya metalden yapılmıştır. İzotermal koşullarda, TG çalışmalarından katıların bozunum kinetikleri de bulunabilir. Bozunma çalışmalarında bazı özel problemlerle de karşılaşılabilir. Çünkü birçok bozunma tepkimesi tersinirdir. Bu nedenle çalışmalarda dikkatli bir çevre kontrolü gerekir. Bu da sıcaklık kontrolünü ve ölçümünü güçleştirir. Bu problemin üstesinden gelmek için kuartz kristal terazî kullanımı tercih edilir.

Termogravimetri’de en yaygın kullanılan üç ana ısıtma pozisyonu vardır. Bunlar; yatay düzenleme, dikey düzenleme ve asılı düzenlemedir. TG’deki ısıtma sistemi normal elektrikli rezistans ısıtıcıdan oluşur. Eğer analiz yapılacak örneğin iletkenliği düşük ise ısıtmalar yüksek sıcaklıktaki fırınlarda yapılabilir. Ayrıca alternatif olarak IR ve mikro dalga yayıcıları kullanılabilir. IR ile ısıtmada birkaç tane halojen lambadan yayılan ışık eliptik ya da parabolik yansıtıcılarla örnek üzerine odaklanır ve bu şekilde 1400 °C/dak üzerinde sıcaklık elde edilebilir. Isıtma hızı 1000 °C/dak’dır ve sıcaklık $\pm 0,5$ °C hassasiyetle kontrol edilebilir [64,65].

Ölçüm esnasında örnekler küçük kaplara koyularak açılması önlenmiş bir sistemde ısıtılabilir. O zaman örnek maddenin bozunmasından açığa çıkan, gazlarla özel bir atmosfer oluşur ve bu gazlar, duruma göre tepkimeyi yavaşlatır ya da hızlandırır. Ayrıca, örnek maddeler, normal atmosfer basıncında, ya durgun atmosferde ya da bir kompresörle hava üfleterek elde edilen dinamik bir atmosferde ısıtılabilir. Bu gaz akışının bazı avantajları vardır:

- 1) Tartım mekanizması üzerindeki tepkime ürünlerinin yapışıp kalması önlenmiş olur.
- 2) Aşındırıcı, paslandırıcı ürünler hızla dışarı atılmış olur.
- 3) İkincil reaksiyonlar azaltılmış olur.
- 4) Terazinin diğer kısımlarının soğutulması sağlanmış olur.

Fakat yine de terazi mekanizması bu gaz akışından etkilenmemelidir. Ayrıca, bu sistemde inert gaz kullanılırsa terazi mekanizması korunmuş olur. Yaklaşık 20 kPa basıncın üzerinde, TG’de ki gürültü düzeyi, sıcaklığın artması ile artar [66]. Kullanılan taşıyıcı gazın yoğun olması halinde, yüksek sıcaklıkta, yüksek basınç, sıcak bölge üzerinde gürültü oluşturunca etki yapar. Gazın akış hızının değiştirilmesi gürültü düzeyini çok fazla değiştirmez; fakat ağırlığın sıfırlanmasını değiştirebilir. Gürültü düzeyi, yoğunluğu daha az gazlar, örneğin helyum kullanılarak da azaltılabilir.

Örnek kabı küçük ve inert materyalden yapılmalıdır. Buna rağmen, Platin kaplar bazı tepkimelerde katalizör görevi yapabilir. Örnekler, örnek kaplarına homojen olarak koyulmalıdır. Aksi halde örnek, sıcaklığa bağlı olarak farklı davranışlar gösterebilir. Yüzeyin pürüzlü oluşu çok farklı sonuçlar elde edilmesine neden olabilir. Örneğin, bir

katının tek kristali ile aynı katının toz halinin sıcaklığa karşı davranışları çok farklıdır. Bu fiziki farklılık, maddenin kimyasal etkinliğini de değiştirebilir.

Kullanılan örnek miktarı artırılırsa bazı problemler ortaya çıkabilir. Örneğin, maddenin kendini soğutması veya ısıtması şeklinde tepkimeler olabilir. Ayrıca, açığa çıkacak gazın ortamdaki ayrılması ya da bir başka gazın örneğe girmesi zorlaşır. Örnek madde homojen değilse veya büyük parçalar halinde ise (kömür, mineral gibi) madde miktarı mümkün olduğu kadar az olmalıdır. Örnek miktarının az olması patlama gibi olayların da meydana gelmesini önlemiş olur. Örnek mümkünse toz haline getirilmiş ve kabın içine düzgün bir şekilde yayılmış olmalıdır.

Örnek sıcaklığı (T_s), genellikle fırın sıcaklığından (T_f) daha düşüktür. Isı transferindeki gecikme ($T_f - T_s$), operasyon koşullarına bağlı olarak 30 °C kadar olabilir. Operasyonun, vakumda, hızlı gaz akışında veya yüksek ısıtma hızında yapılması halinde gecikme gözlenir. Sıcaklık ölçümü genellikle termal çiftle yapılır; örnek ve fırın sıcaklıklarının iki ayrı termal çiftle kontrol edilmesi önerilir. Dikkatli ölçümlerde bile T_s sıcaklığı doğru olarak saptanmayabilir. Yavaş ısı transferi, kendi kendine ısınma (self-heating) ya da kendi kendine soğumaya (self-cooling) sebep olabilir. Bu durum örnek miktarı fazla olduğunda gözlenir.

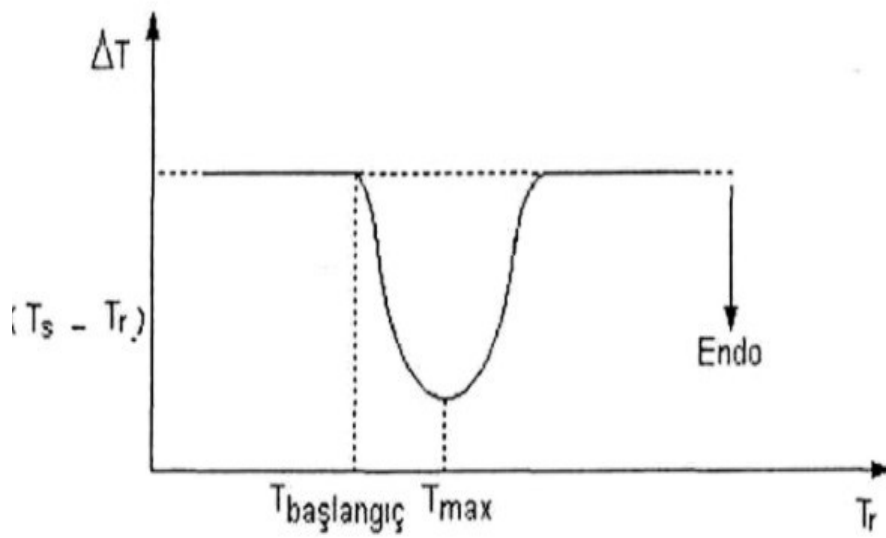
Sıcaklığın kontrolünde yaygın olarak tam-otomatik sıcaklık kontrol edicileri kullanılır. Sıcaklık sensörleri ya Platin rezistanslı termometre ya da termal çiftlerdir. Isıtma hızı dakikada derece olarak verilir (10 °C/dak gibi).

2.4.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA en basit ve en yaygın kullanılan termal analiz yöntemidir. Referans ve örnek maddeler arasındaki sıcaklık farkı (ΔT), belirtilen maddelerin aynı sıcaklıkta ısıtılması sırasında kaydedilir.

Termal olaylar boyunca sıcaklık sinyalleri farkından emin olabilmek için düşük iletkenliğe sahip kaplar seçilir. Erime gibi ΔH 'ın pozitif olduğu endotermik termal olaylarda, örneğin T_s sıcaklığı, referansın T_r sıcaklığından geri kalır. Termal çiftlerden alınan çıktılar ΔT ($T_s - T_r$) olarak grafiğe geçirilir ($T_r \cong T_f$) (Şekil 2.19). Eğer ΔH

negatif ise, oksidasyon olaylarında olduğu gibi, reaksiyon ekzotermiktir. ΔT değeri, $T_s - T_r$ veya $T_r - T_s$ olarak seçilebilir. ΔT değerinin $T_s - T_r$ olarak seçilmesi halinde, endotermik pikler aşağıya yönelir ve bu pikler “Endoterm” olarak adlandırılır. Ekzotermik piklerin yönelimi ise yukarı doğrudur. Pik genliğinin maksimum noktasının sıcaklığına T_{max} denir. T_{max} , çoğu zaman, ısıtma hızı ϕ 'ye, termal çiftlerin pozisyonuna ve örnek miktarına bağlıdır. Endo ya da ekzotermik pik altındaki alan, entalpi değişiminin değeri ile ilgilidir [67].



Şekil 2.19 DTA Eğrisi.

DTA ölçümlerinde örnek ve referans maddeler silindirik platin, teflon veya silika kaplara koyulur. Mikrodalga için absorpsiyon katsayısı, örnek türü ve de sıcaklıkla değişir. Bu nedenle uygun referans maddesini bulmak zordur. Klasik DTA çalışmalarında Al_2O_3 veya TiO_2 gibi saf, yüksek absorpsiyon katsayısına sahip maddeler kullanılır, referans maddesi örnek içerisine karıştırılarak da analiz yapılabilmektedir.

Referans maddeleri aşağıdaki özellikleri taşımalıdır:

- 1) Çalışılan sıcaklık aralığında termal olaylara maruz kalmamalıdır.
- 2) Örnek kabı veya termal çiftle tepkimeye girmemelidir.
- 3) Termal iletkenliği ve ısı kapasitesi örneğe benzer olmalıdır.



Şekil 2.20 Termal Ölçümlerinde Kullanılan TG-DTA Ünitesi.

Faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan DIAMOND TG/DTA--PERKIN ALMER. Marka TG-DTA faydalanıldı.

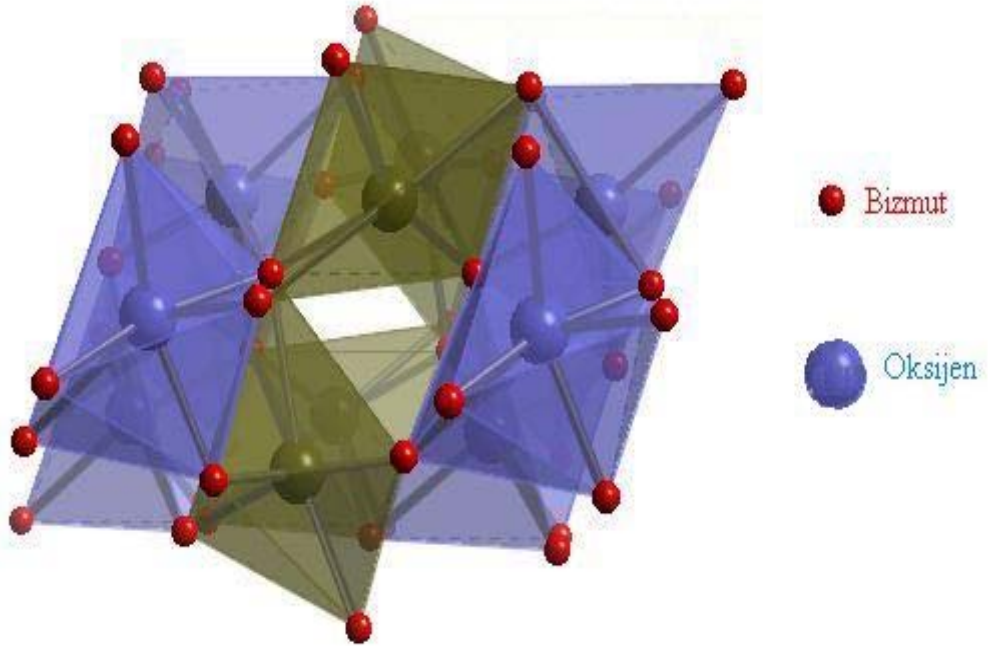
BÖLÜM 3

DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Başlangıç Maddeleri

3.1.1. Bizmut Trioksit (Bi_2O_3)

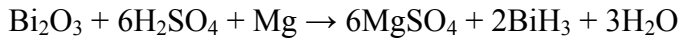
5A grubu olan bizmutun atom numarası 83 ve kütle numarası 208.980 birimdir. 6. periyotta bulunur. Elektronik konfigürasyonu $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ 'dir. Bizmut bileşiklerinde +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Metalik bizmut rombohedral kristaller oluşturur. Bu metal açık gri renkli, sert ve kırılgan olup, ısıyı çok az iletir. Erime noktası 544.5°C , kaynama noktası 1560°C ve 20°C 'deki yoğunluğu 9.80 g/cm^3 'tür. Saf Bi_2O_3 'in oda sıcaklığındaki kristal yapısı Şekil 3.1'de görüldüğü gibidir [67].



Şekil 3.1 Bi_2O_3 'in Kristal Yapısı.

Bizmut doğada Bizmutinit (Bi_2S_3), Bizmit (Bi_2O_3) ve birde karbonatı olan Bizmutit[(BiO) $_2\text{CO}_3$] halinde bulunur.

Bizmutun hidrojenli bileşiği BiH_3 dür ve Bizmutin adını alır. Bizmutun metalik özelliğinin fazla olması nedeniyle BiH_3 kararsızdır. Aşağıdaki reaksiyonla elde edilir [67];



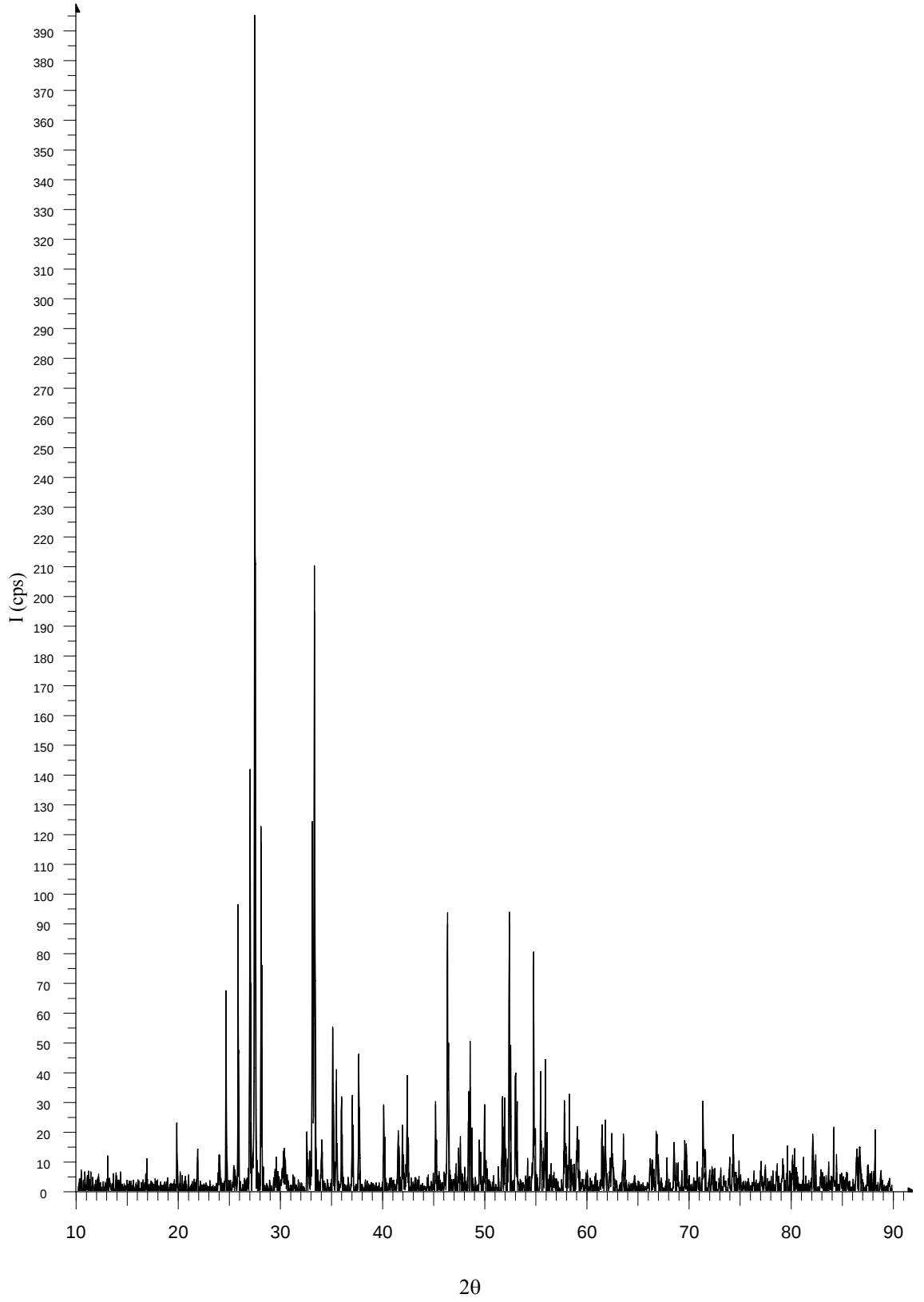
Bizmutun MX_3 genel formülünde trihalojenürleri olup, penta halojenür olarak ise BiF_5 bulunur. BiF_5 renksiz iğne şeklinde kristalleşir, 550°C 'de süblimleşir. Bizmut(5) florür kuvvetli bir florlama aracıdır. Bizmut(5) oksit Bi_2O_5 kırmızı-kahverengi bir tozudur. Bu oksit zayıf alkali asit çözeltisinde süspansiyon halinde bulunan bizmut trioksite hipoklorit (OCl^-) gibi çok kuvvetli oksitleyicilerin etkisi ile elde olunur [67].

Çalışmada başlangıç maddesi olarak %99,9 saflıkta monoklinik bizmut trioksite kullanıldı. Bizmut trioksite kristalin yapıda ve sarımsı bir tozudur. Zayıf bazik karakterli ve asitlerde iyi çözünür [67].

Bileşiğin erime noktası 825°C ve yoğunluğu $8,9 \text{ g/ml}$ 'dir. Saf bizmut trioksitein ölçülen XRD toz deseni Şekil 3.2'de görülmektedir.

Bu toz deseninde elde edilen bilgilerle piklerin tamamı monoklinik kristal sisteminde indekslenmiştir. Monoklinik birim hücre tipine sahip bizmut trioksite, bileşiğin oda sıcaklığında kararlı olan fazı olup, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ şeklinde gösterilmektedir. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ modifikasyonları yüksek sıcaklıklarda oluşan oda sıcaklığında kararlı yapıya sahip olmayan yapılardır. Bu yapılar ancak $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ içine yabancı oksitlerin özel şartlar altında katı hal reaksiyonlarıyla katılanmasıyla kararlı hale getirilebilmektedir.

Toz deseninin değerlendirilmesiyle elde edilen verilerin literatürden alınan verilerle uyum içinde olduğu görülmüştür. Toz deseninden elde edilen ve literatürden alınan veriler Tablo 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.2 Saf Bi_2O_3 'in (Monoklinik) XRD Ölçülen Toz Deseni.

Tablo 3.1 Saf α -Bi₂O₃ 'in XRD Toz Deseni Verileri

Nr	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz}	d _{hes}	I/ I ₀
1	-1	1	1	19.64	19.72	4.5160	4.4980	2
2	0	2	0	21.68	21.76	4.0960	4.0840	4
3	-1	0	2	24.48	24.56	3.6340	3.6220	3
4	0	0	2	25.68	25.76	3.4670	3.4560	4
5	1	1	1	26.84	26.94	3.3170	3.3060	9
6	-1	2	0	27.34	27.38	3.2630	3.2530	100
7	0	1	2	27.92	28.00	3.1920	3.1820	6
8	-2	1	1	32.42	32.50	2.7590	2.7520	5
9	1	2	1	32.88	33.06	2.7130	2.7070	16
10	2	0	0	33.18	33.26	2.6980	2.6910	8
11	0	2	2	33.86	33.96	2.6450	2.6380	3
12	-2	1	2	34.96	35.04	2.5650	2.5590	8
13	0	3	1	35.34	35.42	2.5380	2.5320	3
14	1	0	2	35.84	35.92	2.5030	2.4980	2
15	1	3	0	36.94	36.98	2.4340	2.4290	7
16	1	1	2	37.54	37.64	2.1394	2.3830	5
17	-2	2	0	40.02	40.10	2.2510	2.2470	3
18	-1	3	0	41.38	41.46	2.1790	2.1760	3
19	1	2	2	42.32	42.40	2.1340	2.1310	3
20	0	2	3	45.08	45.16	2.0100	2.0070	3
21	0	4	1	46.26	46.34	1.9610	1.9580	27
22	0	4	1	47.52	47.64	1.9120	1.9090	4
23	-1	0	4	48.52	48.63	1.8750	1.8720	5
24	1	1	3	49.92	49.98	1.8250	1.8230	1
25	2	1	2	51.68	51.74	1.7670	1.7650	3
26	3	2	-2	52.32	52.38	1.7480	1.7450	8
27	2	3	1	52.96	53.04	1.7270	1.7250	6
28	2	4	-1	54.74	54.81	1.6760	1.6740	18
29	2	2	2	55.46	55.54	1.6550	1.6530	3
30	3	2	0	55.86	55.94	1.6440	1.6420	4

Tablo 3.1.'in Devamı

31	0	2	4	57.84	57.18	1.5930	1.5910	4
32	3	1	1	59.02	59.08	1.5640	1.5620	3
33	3	4	-3	61.42	61.48	1.5090	1.5070	3
34	3	3	-3	61.76	61.84	1.5010	1.4990	3
35	1	5	1	62.24	62.34	1.4900	1.4880	3
36	2	1	3	63.51	63.58	1.4640	1.4620	3
37	4	1	-1	66.24	66.32	1.4100	1.4080	3
38	2	2	3	66.86	66.94	1.3980	1.3970	4
39	1	5	-3	68.48	68.58	1.3690	1.3670	5
40	0	6	0	68.86	68.94	1.3620	1.3610	5
41	3	4	0	69.64	69.72	1.3490	1.3480	4
42	1	6	-1	71.36	71.44	1.3210	1.3200	7
43	1	6	-2	74.34	74.44	1.2750	1.2740	3
44	1	1	5	78.64	78.72	1.2160	1.2150	4
45	3	5	-3	79.12	79.22	1.2100	1.2090	1
46	1	6	-3	80.16	80.24	1.1960	1.1950	2
47	4	4	-3	82.14	82.22	1.1730	1.1720	5
48	4	4	-4	86.42	86.50	1.1250	1.1240	2

Birim Hücre Parametreleri:Gözlenen değerler :

$$a=5.847 \pm 3.5 \times 10^{-3} [\text{\AA}]$$

$$b=8.166 \pm 4.1 \times 10^{-3} [\text{\AA}]$$

$$c=7.510 \pm 4.8 \times 10^{-3} [\text{\AA}]$$

$$\beta=113.014 \pm 5.4 \times 10^{-3} [\text{\AA}]$$

$$V=330.010 [\text{\AA}]$$

$$\Delta\Theta=0.039 \pm [\text{\AA}]$$

Literatür değerleri :[25]

$$a=5.850 [\text{\AA}]$$

$$b=8.166 [\text{\AA}]$$

$$c=7.150 [\text{\AA}]$$

$$\beta=112.940 [\text{\AA}]$$

$$V=330.39 [\text{\AA}]$$

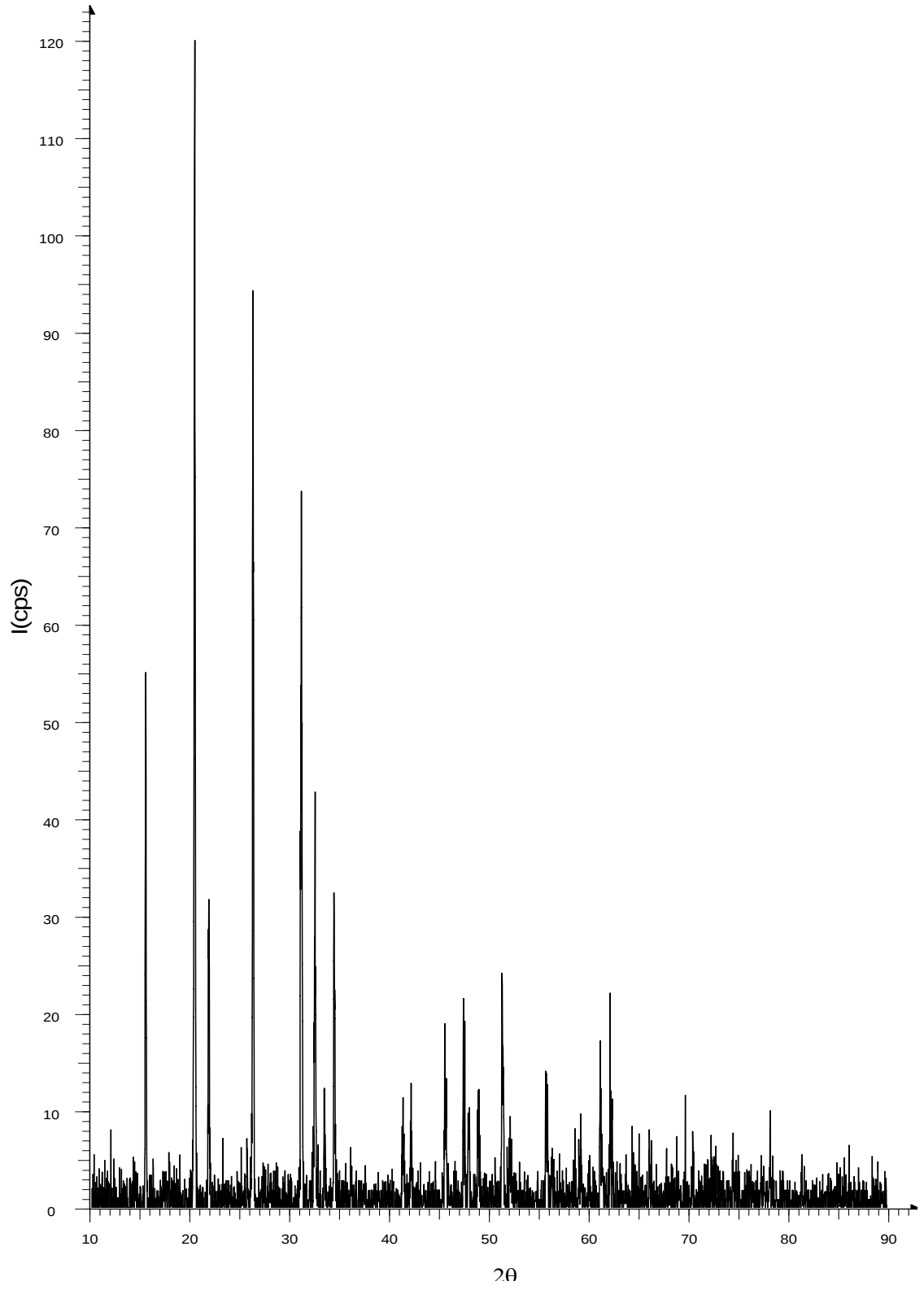
3.1.2. Vanadyum Pentaoksit (V_2O_5)

Vanadyum; atom numarası 23 ve atom ağırlığı 50.9415 g/mol olan oda koşullarında (25 °C ,298 K) gümüşümsü gri renkte bir metaldir. Vanadyum metalinin yoğunluğu 6.110 g/mL, erime noktası: 1910 °C (2183K), kaynama noktası: 3407°C (3680K) ve ısı iletkenliği(300K): 0.307 W cm⁻¹ K⁻¹ ‘dir. d-bloğu elementlerinden olan vanadyum metali ilk olarak 1801 yılında Andres Manuel del Rio tarafından keşfedilmiştir. Bilinen minerali vanadinit (3Pb₃(VO₄)₂.PbCl₂), potasyum uranil vanadat 2K(UO₂)VO₄.3H₂O ve vanadyum sülfürdür. Nibyum ve tantal minerallerinde de çok miktarda bulunur. Vanadyum mineralinin NaCl veya Na₂CO₃ ile 800 °C de reaksiyonu sonucu elde edilen NaVO₃ bileşiği su içerisinde çözülür. Çözelti kırmızı çökelek verene kadar asitlendirilir ve V₂O₅ bileşiği elde edilir [68].

V₂O₅; vanadyumun en önemli bileşiğidir. Yüksek sıcaklığa doğru çıkıldıkça havaya oksijen verebilir. Bu özelliğe bağlı olarak V₂O₅ sırayla sülfirik asit, maleik anhidrit ve ftalik anhidritin endüstriyel üretimi için temel oluşturan sülfirdioksit, benzen ve naftalinin aerobik oksidasyonunu katalizler. V₂O₅ yüksek oksitleyici özelliğinden dolayı hem bir amfoterik oksit hem bir oksitleyici olan zehirli turuncu renğinde katı bir maddedir. Pek çok metal oksidin aksine suda nadiren çözünür. Sülfirik asit üretiminde katalizör olarak kullanılır. Katalizör olarak 400 °C ve 620 °C arasında aktiftir.

Vanadyumun %50 oranında demir ile oluşturduğu ferro vanadyum alaşımı özel çeliklerin yapımında, V₂O₅ bileşiği sülfirik asit üretiminde ve birçok üretimde katalizör olarak, V₂O₅ bileşiği seramik yapımında, boya üretiminde kullanılmaktadır [70]. Ferrovanadyum üretiminde V₂O₅; demir ve alüminyum kırıntılarıyla ısıtılarak demir-vanadyum alaşımı ve alümina oluşur. V₂O₅ ısıya karşı yüksek dayanıklılığından dolayı balometrelerin ve mikrobalometrelerin termal göstergelerinde kullanılır. Ayrıca son zamanlarda katı yakıt hücrelerinde de kullanımları artmaya başlamıştır [70].

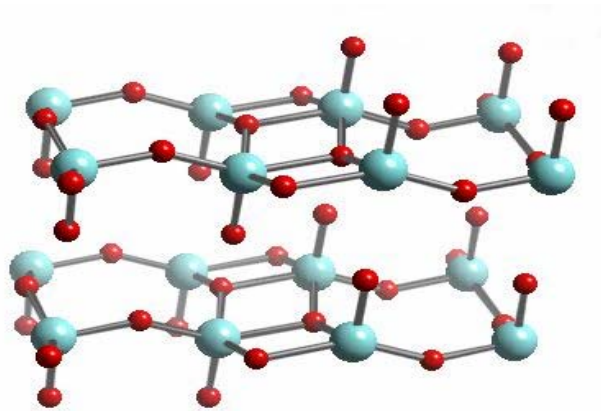
Bu tez çalışmasında %99,99 saflıkta V₂O₅ ile çalışmıştır. Saf vanadyum pentaoksite ait ölçülen XRD toz deseni ve toz deseni verileri Şekil 3.3’de ve Tablo 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.3 Saf V_2O_5 'in Ölçülen XRD Toz Deseni.

Tablo 3.2 Saf V_2O_5 in XRD Toz Deseni Verileri

Nr	h k l	$2\Theta_{göz}$	$2\Theta_{hes}$	$d_{göz}[Å]$	$d_{hes}[Å]$	I/I _o
1	2 0 0	15.382	15.383	5.7558	5.7556	33.8
2	0 1 0	2.306	20.299	4.3699	4.3714	100.0
3	1 1 0	21.738	21.730	4.0851	4.0866	28.5
4	1 0 1	26.173	26.162	3.4020	3.4035	89.6
5	3 1 0	30.990	30.986	2.8833	2.8837	56.5
6	0 1 1	32.402	32.392	2.7609	2.7617	27.9
7	1 1 1	33.359	33.337	2.6838	2.6855	13.8
8	3 0 1	34.342	34.319	2.6092	2.6109	34.5
9	0 2 0	41.267	41.272	2.1859	2.1857	11.4
10	4 1 1	45.478	45.484	1.9928	1.9926	19.3
11	6 0 0	47.347	47.345	1.9184	1.9185	23.1
12	0 2 1	48.818	48.845	1.8640	1.8630	11.2
13	0 0 2	51.258	51.241	1.7809	1.7814	26.6
14	0 1 2	55.650	55.671	1.6503	1.6497	14.1
15	4 2 1	59.043	59.016	1.5633	1.5639	5.4
16	3 1 2	61.110	61.097	1.5152	1.5155	18.8
17	7 0 1	62.107	62.117	1.4933	1.4931	23.5
18	2 3 0	66.089	66.093	1.4126	1.4126	3.9
19	6 0 2	72.322	72.324	1.3055	1.3054	5.6

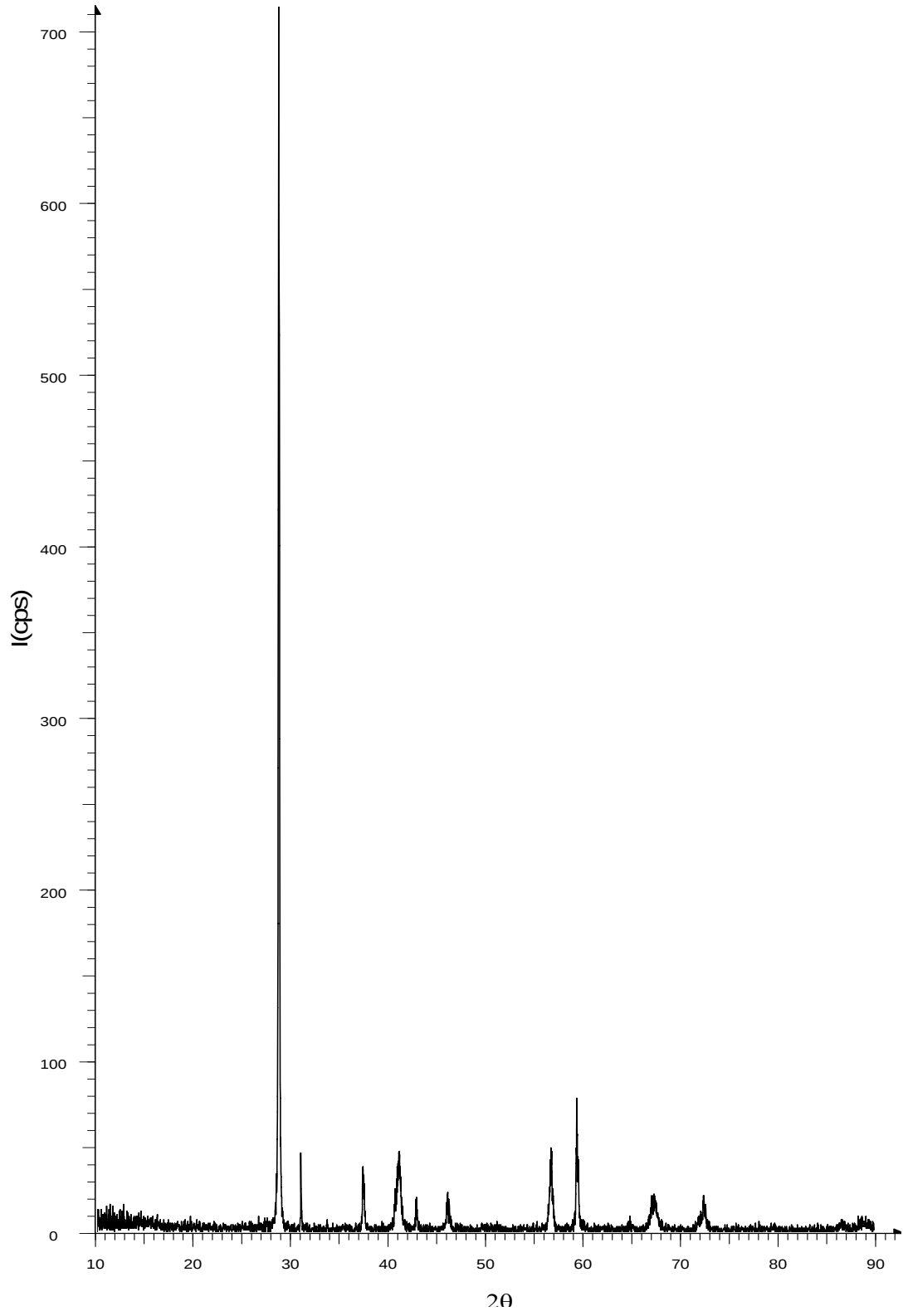
Şekil 3.4 V_2O_5 'in Kristal Yapısı.

3.1.3. Mangan Dioksit (MnO_2)

Doğal olarak oksit, karbonat ve silikat hâlinde dağılmış olarak bulunan, metalik bir element. En önemli bileşiği MnO_2 , 1774'e kadar bir demir bileşiği olarak biliniyordu. Ancak bu tarihte K.W.Scheele tarafından yeni bir element ihtiva ettiği keşfedildi. 1856 yılına kadar mangan ticari bir önemi haiz değilken yokken, Sir Henry Bessemer tarafından çeliğe bir katkı maddesi olarak katılarak önem kazandı. Özellikleri: Mangan, gümüş parlaklığında, sert ve kırılğan bir metaldir. Toz hâline getirilebilir. Erime noktası 1245 °C, kaynama noktası 2150 °C'dir. Özgül ağırlığı 7,43 g/cm³tür. Mn sembolüyle gösterilip, atom numarası 25, atom tartısı 54,938'dir. Elektron düzeni (Ar) 3d⁵4s²dir. Bileşiklerinde 1+, 2+, 3+, 4+, 5+, 6+ ve 7+ değerliklerini alabilir. 2+ değerlikli oksidi oldukça bazik olup, zayıf asitlerde, mangan tuzlarını verecek şekilde çözünür. MnO , daha yüksek oksidasyon sayısındaki oksitlerin, indirgen atmosferde, ısı ile kısmen indirgenmesiyle veya metalin oksitlenmesiyle elde edilir. Manganın, 2+ ve 6+ değerlikli tuzları, çözeltiler içinde, diğer tuzlarından daha kararlıdır [69]. Bulunuşu: Mangan doğada proluzit (MnO_2), manganit ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$), hausmannit (Mn_3O_4) gibi oksit mineralleri şeklinde ve mangan silikat ($MnSiO_3$), mangat spat ($MnCO_3$), mangan sülfür(MnS) şeklinde bulunur. Bazı kullanım alanları;

- Kuru pillerde,
- Oksitleri, cam yüzeylerde demir nedeni ile oluşan yeşil rengin giderilmesinde, Tuzlu manganez yükseltgeyici özelliğinden dolayı kararmış camları beyazlatmakta kullanılır
- $KMnO_4$ bileşiği bakteri öldürmek için
- Çelik üretiminde kullanılmaktadır [71].

Bu tez çalışmasında; katı hal reaksiyonları için %99,99 saflıkta MnO_2 kullanıldı. Kullanılan MnO_2 'e ait XRD toz deseni ve toz deseni verileri Şekil 3.4'de ve Tablo 3.3'de verildi.



Şekil 3.5 Saf MnO_2 'in Ölçülen XRD Toz Deseni.

Tablo 3.3 Saf MnO₂ in XRD verileri

Nr	h k l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	1 1 0	28.712	28.702	3.1067	3.1078	100.0
2	1 0 1	37.394	37.396	2.403	2.4029	5.4
3	2 0 0	41.097	41.040	2.1946	2.1975	5.6
4	1 1 1	42.866	42.859	2.1080	2.1083	2.6
5	2 1 0	46.120	46.146	1.9666	1.9655	3.2
6	2 1 1	56.743	56.721	1.6210	1.6216	6.4
7	2 2 0	59.412	59.412	1.5544	1.5539	11.5
8	1 1 2	72.493	72.493	1.3028	1.3027	3.0

3.2. Karışımların Hazırlanması

%1–10 mol oranlarında V₂O₅ ve MnO₂ içeren Bi₂O₃ katı karışımları uygun stokiyometrik miktarlarda tartılarak agat havan içinde homojen bir karışım elde edilecek şekilde öğütülerek hazırlandı. Katı hal reaksiyonları 600 °C – 800 °C sıcaklık aralığında ve reaksiyon süresi her ısıl işlem sıcaklığında en az 24 saat olacak şekilde yapıldı. Bu karışımların fırınlamadan önce ve sonra tartımları yapılarak kütlelerindeki değişimler gözlemlendi.

Katı hal tepkimelerinde difüzyon hızı tepkime ısısı ve taneciklerin temas yüzeyine bağlı olduğu için mümkün olduğu kadar fazla öğütme işlemi yapıldı. Öğütme sırasında katı karışımlara safsızlık karışmasını önlemek için agat havan kullanıldı.

Tablo 3.4 (Bi₂O₃)_{1-x}(V₂O₅)_x ve (Bi₂O₃)_{1-x}(MnO₂)_x İkili Sisteminlerinde Hazırlanan Stok Karışımlar ve Bileşenleri

Stok No	x	Stok No	x
1	0.01	6	0.06
2	0.02	7	0.07
3	0.03	8	0.08
4	0.04	9	0.09
5	0.05	10	0.1

Tablo 3.5 Her Bir Yüzdelik Katı Karışım İçin Bi_2O_3 Ve V_2O_5 Miktarı

Dope Maddesinin "MA"		V_2O_5	181.879 g/mol
Temel Maddenin "MA"		Bi_2O_3	465.960 g/mol
Toplam Karışım Kütlesi			5 g
Dope Mol Yüzdesi	Dope Miktarı (g)	Temel Madde Miktarı (g)	Temel Mad. Mol Yüzdesi
1	0.01964	4.98036	99
2	0.03951	4.96049	98
3	0.05964	4.94036	97
4	0.08002	4.91998	96
5	0.10065	4.89935	95
6	0.12155	4.87845	94
7	0.14271	4.85729	93
8	0.16414	4.83586	92
9	0.18585	4.81415	91
10	0.20784	4.79216	90

Tablo 3.6 Her Bir Yüzdelik Katı Karışım İçin Bi_2O_3 Ve MnO_2 Miktarı

Dope Maddesinin "MA"		MnO_2	86.937 g/mol
Temel Maddenin "MA"		Bi_2O_3	465.960 g/mol
Toplam Karışım Kütlesi			5 g
Dope Mol Yüzdesi	Dope Miktarı (g)	Temel Madde Miktarı (g)	Temel Mad. Mol Yüzdesi
1	0.00941	4.99059	99
2	0.01897	4.98103	98
3	0.02869	4.97131	97
4	0.03857	4.96143	96
5	0.04862	4.95138	95
6	0.05884	4.94116	94
7	0.06924	4.93076	93
8	0.07982	4.92018	92
9	0.09059	4.90941	91
10	0.10155	4.89845	90

3.3. Fazların Sentezlenmesi

Katı hal reaksiyonları Nabertherm Marka P 320 model kül fırında gerçekleştirildi. Reaksiyon sırasında sıcaklığa dayanıklı ve bileşiklerle reaksiyon vermeyen alümina krozeler kullanıldı.

Katı hal tepkimeleri, katı fazlardaki atomik difüzyon hızına bağlı olduğundan reaksiyon hızı, sıcaklık ve fırınlama süresi ile yakından ilgilidir. Bunlar göz önüne alınarak; çeşitli reaksiyon süreleri 24, 48 ve 96 saat olmak üzere denenerek ayrıca reaksiyon sıcaklığı için 600 °C ile 830 °C arasında tarama yapılarak reaksiyonlar için uygun zaman (saat), sıcaklık (derece santigrat) ve bileşim (mol yüzdesi) parametreleri belirlenmeye çalışıldı. Bileşim oranı için %1–10 mol arasında vanadyum pentaoksit ve mangan dioksidin bizmut trioksit içerisine katkılanmasıyla 20 adet stok karışım hazırlandı. Bu çalışmada hazırlanan karışımlar ve bunların bileşimleri Tablo 3.5 ve 3.6 'da verilmiştir.

Tablo 3.4' de verilen stok karışımlardan uygun miktarlarda (5 g) tartılarak alınan örnekler, 650 °C'de 48 saat süre ile bir ön ısıl işleme tabii tutulup, sonra kütle kontrolü yapılarak kütle kaybı olup olmadığı tespit edildi. Tekrar öğütülen karışımlar sırası ile 700 °C, 750 °C, 800 °C 'deki sıcaklıklarda 48'er saat süreyle reaksiyona tabii tutuldular. Her ısıl işlem öncesinde ve sonrasında tartım yapılarak kütle değişimler kontrol edildi. V₂O₅ katkılanmış Bi₂O₃ sistemine 755 °C ve 805 °C'de 10 dakika ısıl işlem, MnO₂ katkılanmış Bi₂O₃ sistemine 810 °C' de 10 dakika ısıl işlem uygulandıktan sonra buz-saf su karışımına atılarak ani soğutma işlemi uygulandı. Isıl işlemlerin hepsi kül fırında ve açık hava atmosferinde yapıldı. Ani soğutma işlemleri için ise dikey tüp fırını ve gümüş krozeler kullanıldı.

Her ısıl işlem sonrasında karışımlar agat havanda öğütüldükten sonra $2\theta=10^\circ-90^\circ$ tarama açısıyla 0,002 adım aralığında XRD toz desenleri alındı. ' XRD Evaluation ' paket programıyla karışımlara ait her toz deseni incelenip, kristal sistemi, birim hücre parametreleri (a, b, c , α , β , γ), Miller indisleri (h, k, l) ve düzlemler arası uzaklık (d) değerleri belirlenmeye çalışıldı.

3.4. Kullanılan Cihazlar

Porselen krezelerin sabit tartıma getirilmesinde Elektromag marka kül fırını kullanıldı. Katı hal reaksiyonları porselen krezeler içinde Naberthem Marka P 320 model kül fırınında gerçekleştirildi (Şekil 3.5). Çalışmada kullanılan Naberthem Marka P 320 model fırının sıcaklığının ± 10 °C'lik sapmayla doğru olduğu belirlendi.

Ani soğutma ısı işlemleri Thermolyne marka 2110 model dikey tüp fırını kullanılarak, su-buz karışımı içerisinde ve gümüş krezelerde yapıldı (Şekil 3.6). Tüp fırının kalibrasyonu sonucunda fırın set sıcaklıklarının ± 1 °C'lik hata oranıyla doğru olduğu bulundu.

Bütün karışımların her fırınlamadan önce ve sonra tartımları yapılarak kütlelerinde meydana gelen değişimler kontrol edildi. Tartımlar için AND marka HR-200 model dijital terazi kullanıldı.



Şekil 3.6 Katı Hal Reaksiyonları İçin Kullanılan Kül Fırınları.



Şekil 3.7 Ani Soğutmalar İçin Kullanılan Dikey Tüp Fırını.

4.BÖLÜM

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1.V₂O₅-Bi₂O₃ İkili Sisteminin XRD, İletkenlik ve Termal Sonuçları

Yapılan çalışmada elde edilen fırınlama ürünlerinin x-ışınları toz difraktometresiyle ölçümleri yapılarak elde edilen veriler değerlendirildi. Gözlenen γ -Bi₂O₃ fazları gümüş krezeler içerisinde, dikey tüp fırında 755 °C ve 805 °C sıcaklıklarda 10 dakika bekletildikten sonra ani soğutma işlemi yapıldı. Ve ani soğutma sonucu elde edilen ürünlerinin x-ışınları toz difraktometresiyle ölçümleri yapılarak elde edilen veriler değerlendirildi. Oluşan homojen fazların (tek fazlı sistemlerin) elektriksel iletkenlikleri ölçüldü ve termal kararlılıkları belirlendi.

4.1.1. XRD Sonuçları

Normal ısıt işlemlerde 700 °C ve 750 °C'de 48 saat fırınlamadan sonra elde edilen katı numunelerin x-ışınları toz difraktometresi ile ölçümleri yapıldı. Toz difraksiyonu sonucu elde edilen toz desenleri incelendi. İnceleme sonucunda 750 °C'de elde edilen numunelerin fırınlama süresinin yeterli olmadığı kanısına varılarak yeniden öğütüldü ve bir kez daha 750 °C sıcaklıkta 48 saat ısıt işleme tabi tutuldu. İkinci kez elde edilen katı numunelerin XRD ile ölçümleri yeniden yapıldı. V₂O₅-Bi₂O₃ katı karışımları daha sonra 790 °C sıcaklıkta 24 saat fırılandıktan sonra tekrar XRD ölçümleri alındı.

XRD ölçüm verilerine göre Tablo 4.1'de (Bi₃O₂)_{1-x}(V₂O₅)_x ikili sisteminde katı hal reaksiyonları ile elde edilen tek fazlı (homojen sistem) ve çoklu fazlı (heterojen sistem) ürünler topluca görülmektedir. 750 °C 'deki 48 saat ısıt işlem sonrasında x 'in $0,03 \leq x \leq 0,07$ stokiyometrik katkı aralığında γ -Bi₃O₂ tipinde kristallenen katı çözelti aralığının, $x=0,01$ ve $0,02$ oranları için γ ve α fazının aynı anda içeren çok fazlı (heterojen katı karışım sistemi, karışık kristaller sistemi) var olduğu; $x > 0,07$ olması

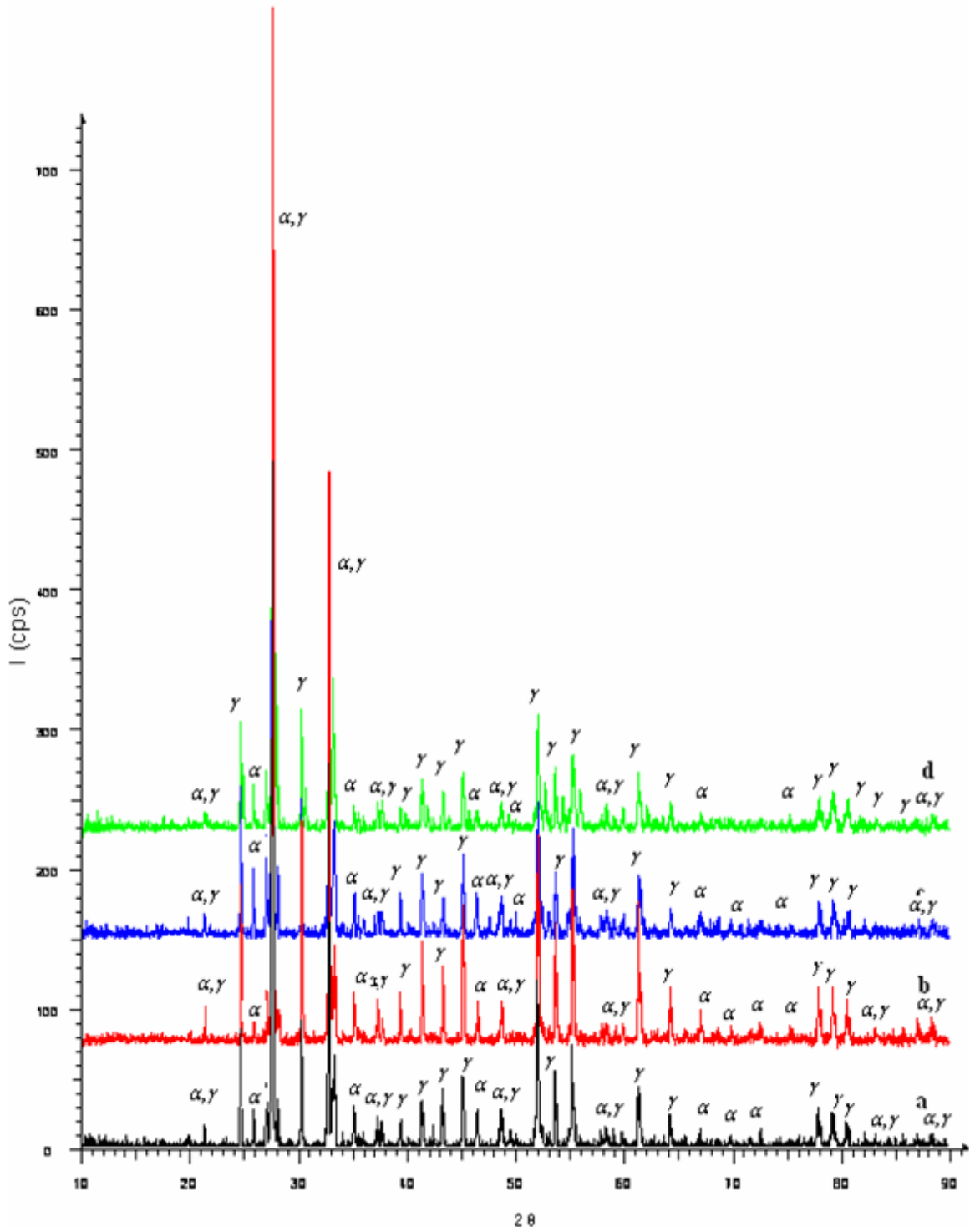
durumunda ise $\gamma + \beta$ fazlarından oluşan heterojen katı karışımın oluştuğu gözlenmiştir. Diğer taraftan, 790 °C 'de 24 saat ısıtma işlemi sonrasında oluşan ürünlerde kristalografik bakımdan dikkate değer bir değişiklik olmadığı; tek fazlı bölgenin stokiometrik olarak daha daraldığı $0,05 \leq x \leq 0,07$ ve buna karşılık heterojen sistemlerin daha da arttığı bulgulanmıştır. İkili sistemde seçilen bazı örneklerin 755 °C ve 805 °C' de yapılan ani soğutma sonrasında ise dikkate değer bir faz/fazlar dönüşümünün gerçekleşmediği, sistemde baskın olarak heterojen sistemin var olduğu belirlenmiştir. Tablo 4.1'de verilen bazı örneklerle ait ölçülen XRD toz desenleri ve verileri sayfa 54'ten itibaren görülmektedir.

Tablo 4.1 % 1-10 Mol V_2O_5 - Bi_2O_3 İkili Sisteminde Gözlenen Fazlar

	% Mol V_2O_5									
Sıcaklık(°C)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
750	$\gamma+\alpha$	$\gamma+\alpha$	γ	γ	γ	γ	γ	$\gamma+\delta$	$\gamma+\delta$	$\gamma+\delta$
790	$\gamma+\alpha$	$\gamma+\alpha$	$\gamma+\alpha$	$\gamma+\alpha$	γ	γ	γ	$\gamma+\delta$	$\gamma+\delta$	$\gamma+\delta$
755 (a.s.)*	—	—	—	$\gamma+\alpha$	$\gamma+\alpha$	$\gamma+\delta$	$\gamma+\delta$	—	—	—
805(a.s.)*	—	—	—	—	$\gamma+\alpha$	$\gamma+\alpha$	$\gamma+\alpha$	—	—	—

*a.s: Ani Soğutma (quench)

- : Ani soğutma işlemi yapılmamıştır



Şekil 1.1 V_2O_5 Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni:

- %1 Mol V_2O_5 Katkılanmış 750 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası,
- %1 Mol V_2O_5 Katkılanmış 790 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası,
- %2 Mol V_2O_5 Katkılanmış 750 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası,
- %2 Mol V_2O_5 Katkılanmış 790 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası,

Tablo 4.2 %1 Mol MnO₂ Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Heterojen Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni (750 °C ,48 Saat Isıl İşlem Sonrası)

<u>2θ</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>	<u>2θ</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>
53,860	1,70081	2,1	88,374	1,10516	2,0
53,607	1,70823	15,9	87,069	1,11834	2,3
53,081	1,72392	2,7	85,796	1,13164	2,6
52,381	1,74531	4,0	85,088	1,13923	2,4
51,975	1,75797	28,0	83,181	1,16043	2,3
49,973	1,82359	2,4	82,227	1,17146	2,9
49,500	1,83992	3,2	80,555	1,19151	4,3
48,633	1,87066	7,6	79,960	1,19887	1,4
46,349	1,95740	6,1	79,223	1,20816	5,7
45,059	2,01038	16,2	77,909	1,22522	7,1
43,204	2,09231	10,4	76,576	1,24319	2,2
42,414	2,12943	3,5	76,128	1,24939	1,9
41,677	2,16535	2,0	74,427	1,27367	1,6
41,258	2,18639	8,0	72,594	1,30124	3,9
39,282	2,29168	3,8	69,783	1,34663	1,6
37,577	2,39168	5,0	67,972	1,37803	1,2
35,436	2,53114	2,4	67,038	1,39493	3,1
35,012	2,56078	6,1	65,589	1,42219	1,4
34,004	2,63438	2,5	64,210	1,44938	5,8
33,228	2,69410	14,1	61,786	1,50027	2,1
32,664	2,73928	64,9	61,276	1,51153	11,3
30,176	2,95925	20,9	59,820	1,54481	2,6
28,002	3,18384	7,4	59,018	1,56387	3,3
27,476	3,24358	100,0	58,274	1,58206	3,4
26,933	3,30775	7,8	55,892	1,64368	2,8
25,771	3,45424	6,1	55,539	1,65331	4,0
24,552	3,62291	17,7	55,197	1,66272	18,0
21,200	4,18743	2,1	54,869	1,67191	3,2

Tablo 4.3 %1 Mol MnO₂ Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Heterojen Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni (790 °C ,24 Saat Isıl İşlem Sonrası)

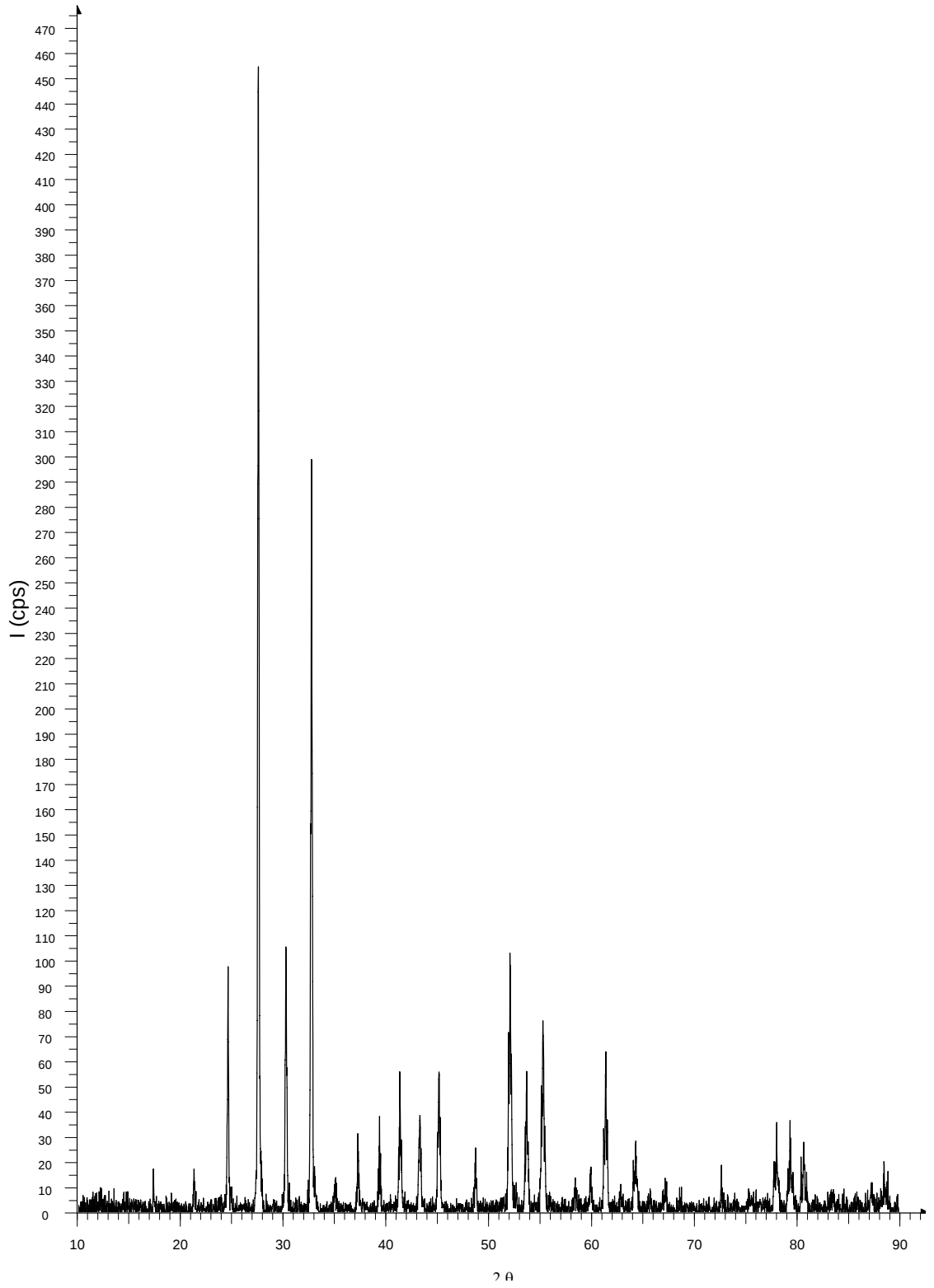
2θ	d (Å)	I/I₀	2θ	d (Å)	I/I₀
28,002	3,18390	1,5	39,323	2,28940	5,4
85,823	1,13135	1,5	79,286	1,20737	5,8
75,300	1,26106	1,7	77,956	1,22460	5,8
69,915	1,34440	1,7	64,250	1,44857	6,3
88,413	1,10477	1,8	43,261	2,08967	9,2
37,669	2,38606	2,1	33,276	2,69032	9,7
52,446	1,74327	2,3	41,342	2,18214	10,6
61,595	1,50447	2,4	53,668	1,70645	12,9
58,355	1,58004	2,5	45,129	2,00743	14,6
33,040	2,70899	2,6	61,327	1,51040	15,3
25,823	3,44740	2,5	24,603	3,61551	15,3
46,460	1,95299	2,7	55,255	1,66112	16,4
87,113	1,11789	2,7	52,041	1,75590	22,1
67,093	1,39392	3,4	80,590	1,19108	4,9
21,276	4,17271	3,7	35,053	2,55788	5,1
37,257	2,41150	4,4	26,976	3,30261	5,3
48,682	1,86890	4,4			

Tablo 4.4 %2 Mol MnO₂ Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Heterojen Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni (750 °C, 48 Saat Isıl İşlem Sonrası)

<u>2θ</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>	<u>2θ</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>
49,959	1,82409	4,6	88,535	1,10357	3,3
49,570	1,83747	1,9	87,193	1,11707	2,7
48,671	1,86931	9,0	83,228	1,15990	3,2
47,055	1,92965	2,2	82,180	1,17201	2,8
46,344	1,95759	8,0	80,672	1,19008	3,6
45,124	2,00764	17,7	79,345	1,20662	7,4
43,281	2,08877	9,9	78,028	1,22365	7,8
42,360	2,13203	4,0	75,409	1,25951	2,9
41,900	2,15435	3,8	72,679	1,29993	3,7
41,352	2,18164	10,9	71,501	1,31842	2,3
40,080	2,24790	4,6	69,743	1,34729	1,9
39,332	2,28890	8,1	68,566	1,36752	2,6
37,596	2,39053	7,5	63,521	1,46342	2,1
37,240	2,41255	7,8	62,443	1,48606	3,6
35,896	2,49975	4,5	61,359	1,50971	13,5
35,462	2,52933	5,5	59,877	1,54347	2,7
35,044	2,55854	12,0	59,035	1,56346	2,9
33,936	2,63945	4,4	58,796	1,56925	2,7
33,139	2,70114	10,7	58,396	1,57903	6,9
32,700	2,73638	67,0	57,884	1,59178	5,3
30,232	2,95389	27,3	55,902	1,64342	3,4
28,022	3,18167	12,6	55,267	1,66078	20,6
27,510	3,23973	100,0	54,829	1,67302	7,3
26,933	3,30777	19,3	53,676	1,70620	10,0
25,763	3,45531	16,1	53,012	1,72601	4,6
24,571	3,62013	22,2	52,372	1,74557	9,7
21,238	4,18009	3,8	52,051	1,75557	25,3

Tablo 4.5 %2 Mol MnO₂ Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Heterojen Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni (790 °C, 24 Saat Isıl İşlem Sonrası)

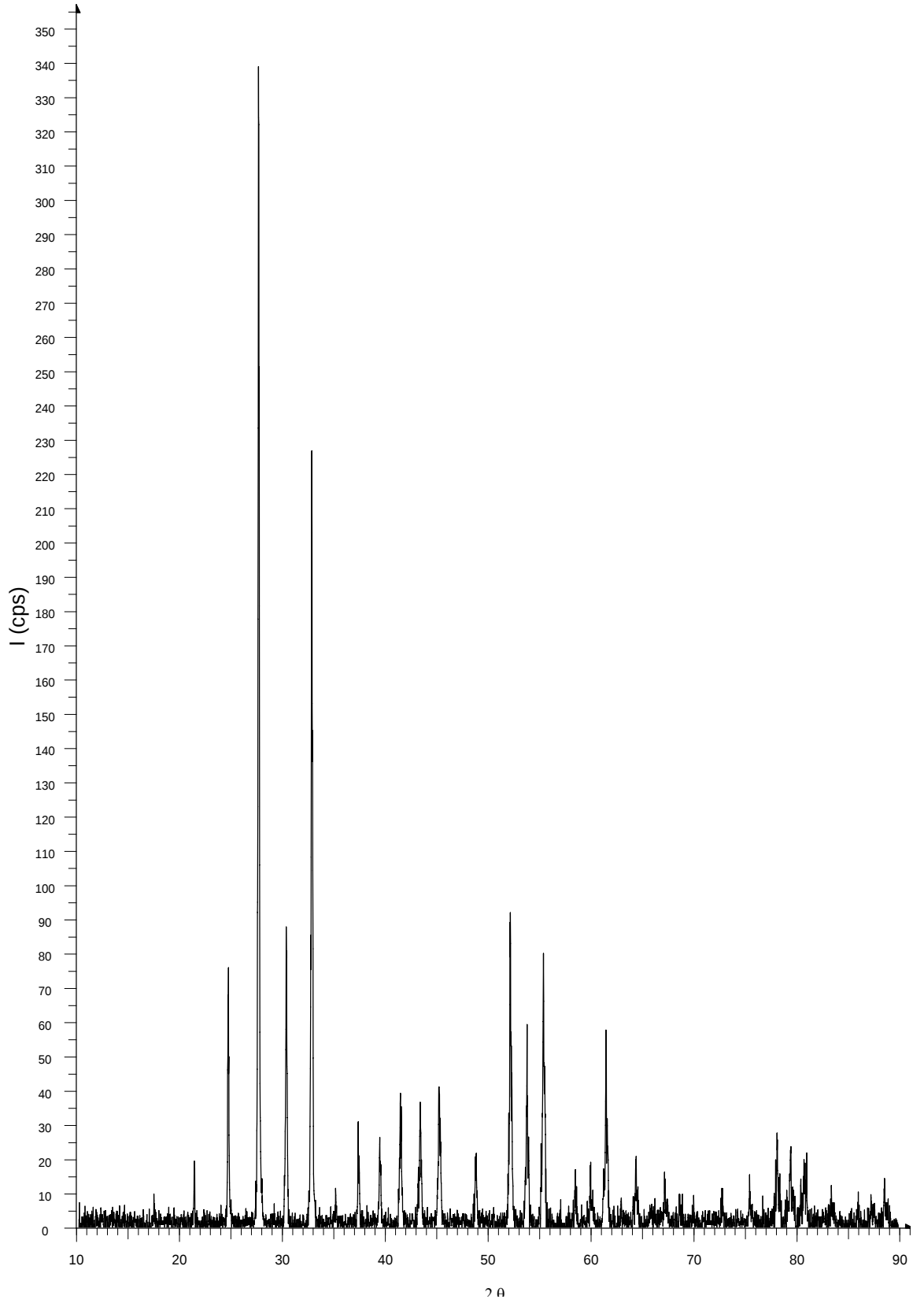
2θ	d (Å)	I/I₀	2θ	d (Å)	I/I₀
51,719	1,76607	4,5	88,402	1,10489	2,8
46,623	1,94654	2,6	87,960	1,10929	2,2
46,374	1,95639	4,6	81,833	1,17610	2,4
45,630	1,98657	2,9	80,621	1,19070	4,7
45,112	2,00816	11,3	79,924	1,19932	2,1
43,812	2,06470	2,4	79,289	1,20733	5,9
43,248	2,09028	7,0	78,404	1,21872	3,6
42,359	2,13209	2,1	77,998	1,22405	5,
41,838	2,15739	4,4	76,432	1,24518	2,6
41,300	2,18426	9,9	75,291	1,26119	2,6
39,816	2,26217	3,3	72,615	1,30092	2,6
39,326	2,28921	4,8	69,222	1,35615	2,2
37,642	2,38772	4,1	67,119	1,39345	2,4
37,224	2,41352	4,7	64,249	1,44859	5,8
35,920	2,49812	2,8	62,102	1,49342	4,6
35,443	2,53060	2,6	61,349	1,50992	10,5
35,036	2,55908	4,6	59,897	1,54300	4,3
33,063	2,70712	27,6	59,054	1,56301	2,8
32,692	2,73699	60,6	58,370	1,57967	4,9
30,540	2,92481	6,7	55,929	1,64268	7,4
30,187	2,95817	21,7	55,222	1,66205	14,1
27,840	3,20202	30,1	54,801	1,67381	4,5
26,903	3,31137	10,9	54,346	1,68674	5,9
25,752	3,45673	7,9	53,627	1,70766	14,4
24,824	3,58375	105	52,664	1,73658	9,4
24,540	3,62459	19,2	52,000	1,75717	22,3
21,220	4,18368	2,4			
11,344	7,79371	4,1			



Şekil 4.2 %3 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni (750 °C, 48 Saat).

Tablo 4.6 %3 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (750 °C, 48 Saat)

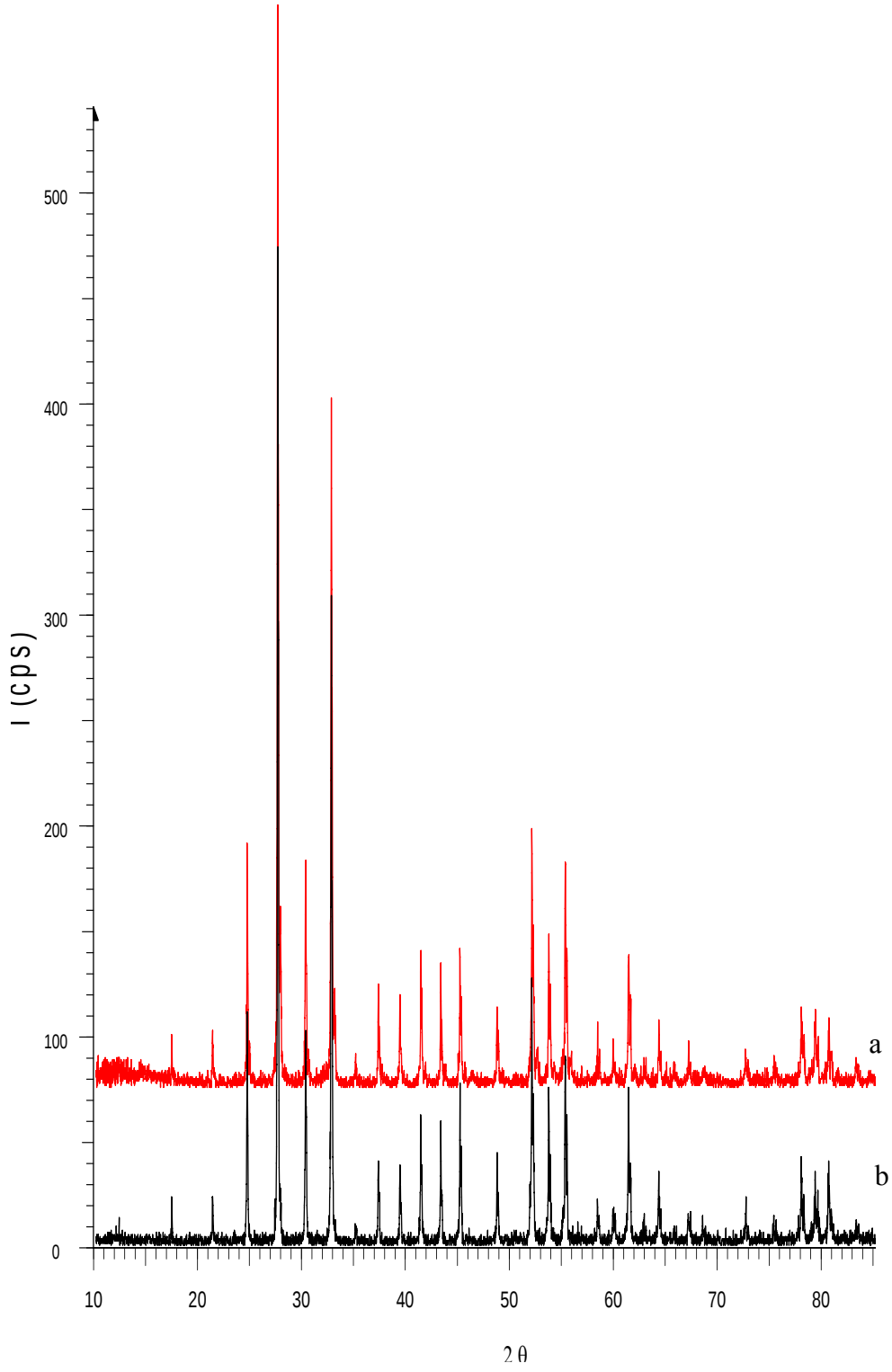
Pik No:	h k l	$2\Theta_{göz}$	$2\Theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I _o
1	2 0 0	17,299	17,323	5,1219	5,115	3,4
2	2 1 1	21,263	21,257	4,1752	4,1764	3,2
3	2 2 0	24,600	24,593	3,6160	3,6169	21,7
4	3 1 0	27,521	27,550	2,9549	2,9532	100,0
5	2 2 2	30,221	30,240	2,9549	2,9514	21,2
6	3 2 1	32,726	32,728	2,7343	2,7341	65,9
7	3 3 0	37,229	37,261	2,4132	2,4113	6,5
8	4 2 0	39,357	39,357	2,2875	2,2875	8,4
9	3 3 2	41,343	41,364	2,1821	2,1811	10,7
10	4 2 2	43,301	43,293	2,0879	2,0882	6,3
11	5 1 0	45,165	45,156	2,0059	2,0063	9,8
12	5 2 1	48,736	48,714	1,8670	1,8677	5,2
13	5 3 0	52,120	52,087	1,7534	1,7544	19,8
14	6 0 0	53,741	53,717	1,7043	1,7050	11,1
15	6 1 1	55,340	55,312	1,6588	1,6595	14,0
16	6 2 2	59,959	59,930	1,5415	1,5422	2,6
17	6 3 1	61,442	61,420	1,5079	1,5083	12,9
18	4 4 4	62,889	62,890	1,4766	1,4766	1,9
19	7 1 0	64,337	64,340	1,4468	1,4468	4,2
20	6 5 1	72,000	72,725	1,4456	1,2992	3,3
21	6 5 3	78,098	78,098	1,2227	1,2227	5,6
22	6 6 0	79,396	79,423	1,2060	1,2056	5,6
23	7 5 0	80,759	80,742	1,1890	1,1892	4,6
24	9 2 1	88,555	88,579	1,1034	1,1031	3,1



Şekil 4.3 %4 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni (750 °C, 48 Saat).

Tablo 4.7 %4 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (750 °C, 48 Saat)

Pik No:	h k l	$2\Theta_{göz}$	$2\Theta_{hes}$	$d_{göz}[Å]$	$d_{hes}[Å]$	I/I _o
1	2 0 0	17,354	17,334	5,1059	5,1119	2,3
2	2 1 1	21,286	21,270	4,1708	4,1739	4,6
3	2 2 0	24,609	24,609	3,6146	3,6147	19,2
4	3 1 0	27,569	27,567	3,2329	3,2331	100,0
5	2 2 2	30,261	30,259	2,9511	2,9514	27,0
6	3 2 1	32,751	32,749	2,7322	2,7324	67,7
7	4 0 0	35,087	35,080	2,5555	2,5560	2,8
8	3 3 0	37,287	37,284	2,4096	2,4098	9,7
9	4 2 0	39,385	39,382	2,2859	2,2861	7,6
10	3 3 2	41,419	41,390	2,1783	2,1797	10,4
11	4 2 2	43,353	43,321	2,0855	2,0869	8,8
12	5 1 0	45,186	45,186	2,0050	2,0051	11,6
13	5 2 1	48,745	48,746	1,8666	1,8666	5,3
14	5 3 0	52,131	52,122	1,7531	1,7534	26,4
15	6 0 0	53,756	53,752	1,7039	1,7040	18,4
16	6 1 1	55,357	55,349	1,6583	1,6585	24,4
17	5 4 1	58,471	58,456	1,5772	1,5776	5,2
18	6 2 2	59,977	59,970	1,5411	1,5413	5,0
19	6 3 1	61,465	61,462	1,5074	1,5074	16,5
20	7 1 0	64,395	64,384	1,4456	1,4459	4,9
21	7 2 1	67,191	67,237	1,3921	1,3913	3,4
22	6 5 1	72,801	72,777	1,2980	1,2984	3,1
23	8 1 1	75,479	75,482	1,2585	1,2585	4,6
24	6 5 3	78,161	78,155	1,2219	1,2220	6,7
25	6 6 0	79,488	79,481	1,2048	1,2049	6,0
26	7 5 0	80,780	80,802	1,1888	1,1885	5,5
27	9 2 1	88,629	88,647	1,1026	1,1025	5,0



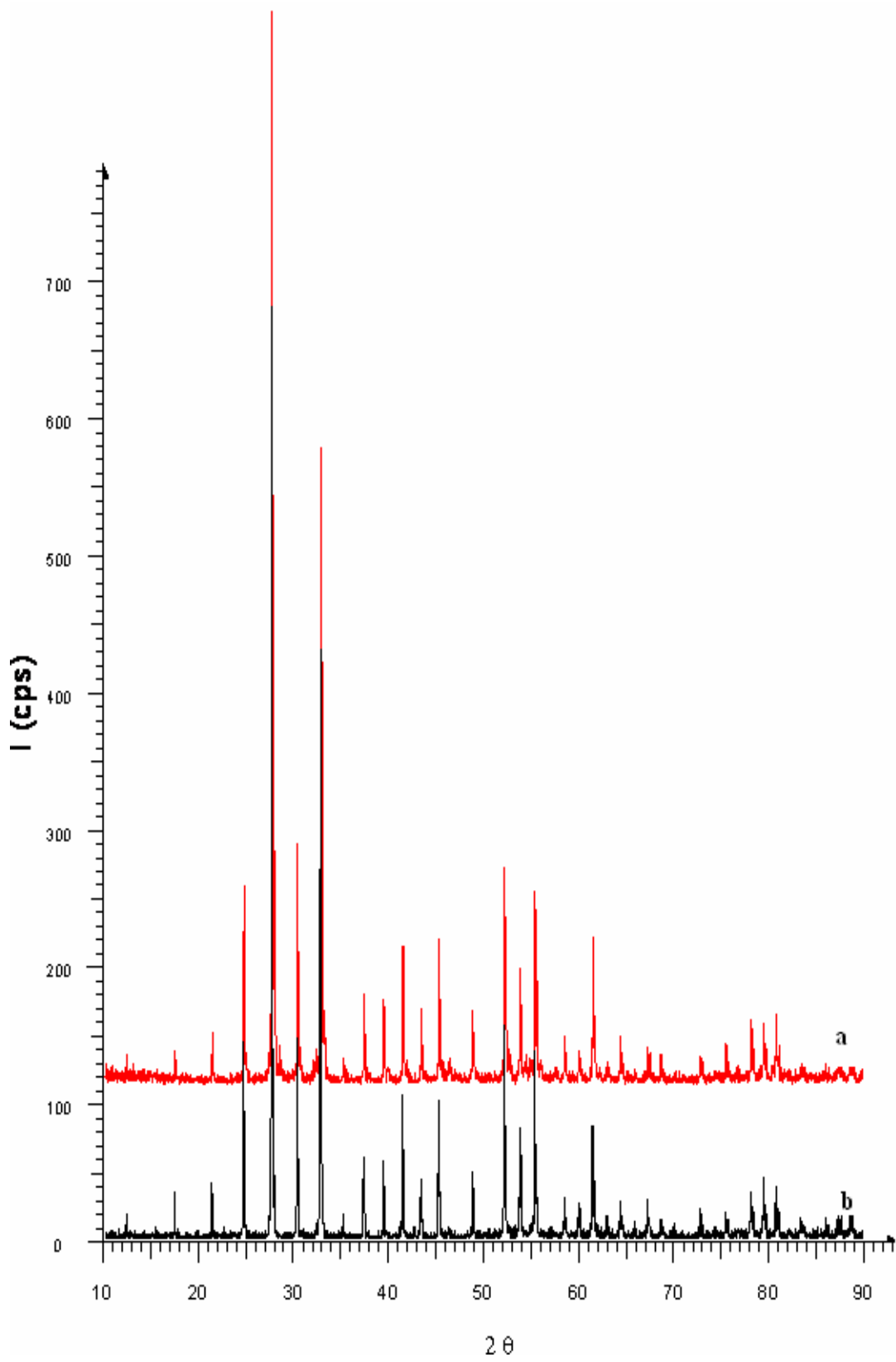
Şekil 4.4 %5 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni
a. 790 °C 'de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası
b. 750 °C de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası

Tablo 4.8 %5 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (790 °C, 24 Saat)

Pik No:	h k l	$2\Theta_{göz}$	$2\Theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	2 0 0	17,321	17,337	5,1156	5,111	4,2
2	2 1 1	21,261	2,274	4,1757	4,1731	4,9
3	2 2 0	24,599	24,613	3,6161	3,6140	21,2
4	3 1 0	27,560	27,572	3,2340	3,2325	100,0
5	2 2 2	30,348	30,264	2,9524	2,9508	19,8
6	3 2 1	32,738	32,755	2,7333	2,7319	63,4
7	3 3 0	37,297	37,291	2,4090	2,4093	9,3
8	4 2 0	39,379	39,389	2,2863	2,2857	8,7
9	3 3 2	41,386	41,398	2,1799	2,1793	12,8
10	4 2 2	43,325	43,329	2,0860	2,0866	11,4
11	5 1 0	45,164	45,194	2,0059	2,0047	12,8
12	5 2 1	48,751	48,755	1,8664	1,8663	7,2
13	5 3 0	52,121	52,132	1,7534	1,7531	24,6
14	6 0 0	53,758	53,763	1,7038	1,7037	14,2
15	6 1 1	55,357	55,360	1,6583	1,6582	21,2
16	5 4 1	58,479	58,467	1,5770	1,5773	5,5
17	6 2 2	59,961	59,982	1,5415	1,5410	3,9
18	6 3 1	61,467	61,474	1,5073	1,5072	11,8
19	7 1 0	64,380	64,397	1,4460	1,4456	5,9
20	7 2 1	67,260	67,251	1,3909	1,3910	4,2
21	8 1 1	75,519	75,498	1,2579	1,2582	2,9
22	6 5 3	78,164	78,172	1,2219	1,2218	6,3
23	6 6 0	79,518	79,498	1,2044	1,2047	6,7
25	7 5 0	80,823	80,819	1,1882	1,1883	6,5
26	9 2 1	86,064	86,061	1,1288	1,1288	2,8

Tablo 4.9 %5 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (750 °C, 48 Saat)

Pik No:	h k l	$2\Theta_{göz}$	$2\Theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	2 0 0	17,328	17,334	5,1136	5,1118	4,1
2	2 1 1	21,253	21,271	4,1773	4,1738	4,1
3	2 2 0	24,611	24,609	3,6143	3,6146	20,4
4	3 1 0	27,564	27,568	3,2335	3,2330	100,0
5	2 2 2	30,251	30,259	3,9521	2,9513	19,2
6	3 2 1	32,741	32,749	2,7331	2,7324	67,0
7	3 3 0	37,287	37,285	2,4096	2,4097	7,2
8	4 2 0	39,378	39,383	2,2863	2,2861	7,1
9	3 3 2	41,381	41,391	2,1802	2,1797	12,0
10	4 2 2	43,325	43,322	2,0868	2,0869	10,9
11	5 1 0	45,180	45,187	2,0053	2,0050	16,0
12	5 2 1	48,750	48,747	1,8664	1,8666	8,0
13	5 3 0	52,126	52,123	1,7532	1,7533	24,5
14	6 0 0	53,753	53,753	1,7039	1,7039	13,7
15	6 1 1	55,354	55,351	1,6584	1,6585	17,2
16	5 4 1	58,461	58,457	1,5774	1,5775	3,0
17	6 2 2	59,975	55,972	1,5412	1,5413	2,2
18	6 3 1	61,475	61,463	1,5071	1,5074	12,8
19	4 4 4	62,950	62,934	1,4753	1,4756	1,8
20	7 1 0	64,378	64,386	1,4460	1,4458	5,8
21	7 2 1	67,222	67,239	1,3916	1,3913	1,8
22	6 4 2	68,626	68,643	1,3665	1,3662	1,8
23	6 5 1	72,799	72,779	1,2981	1,2984	3,8
24	8 1 1	75,489	75,484	1,2584	1,2584	2,1
25	6 5 3	78,140	78,157	1,2222	1,2220	6,6
26	6 6 0	79,490	79,483	1,2048	1,2049	5,0
27	7 5 0	80,804	80,804	1,1885	1,1885	6,4



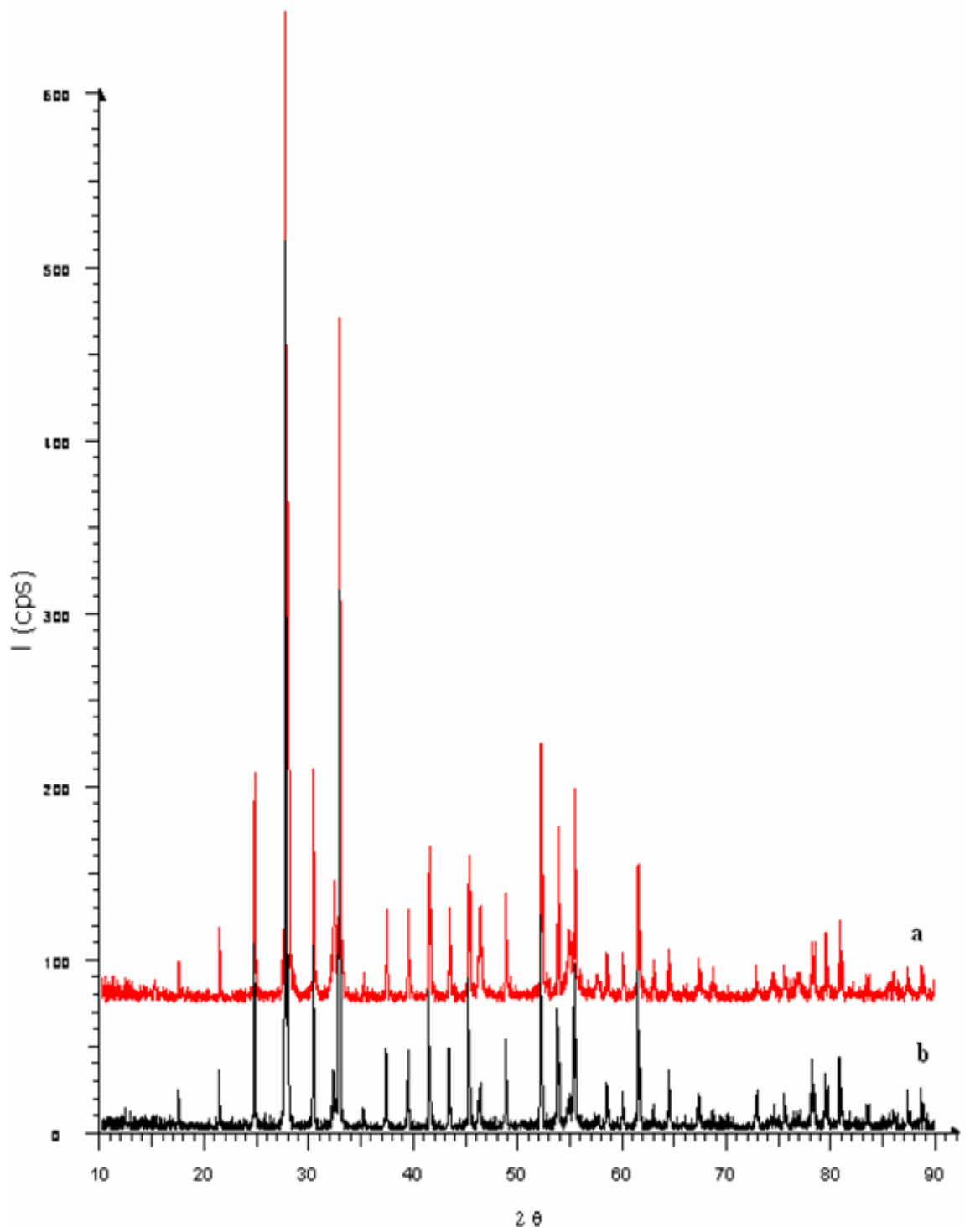
Şekil 4.5 %6 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni.
 a. $790^\circ C$ 'de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası
 b. $750^\circ C$ de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası

Tablo 4.10 %6 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (790 °C, 24 Saat)

Pik No:	h k l	$2\Theta_{göz}$	$2\Theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	2 0 0	17,38	17,348	5,099	5,1076	2,1
2	2 1 1	21,302	21,288	4,1676	4,1703	4,5
3	2 2 0	24,642	24,630	3,6098	3,6116	16,8
4	3 1 0	27,624	27,591	3,2266	3,2303	100,0
5	2 2 2	30,321	30,285	2,9454	2,9489	22,5
6	3 2 1	32,800	32,777	2,7283	2,7301	61,4
7	3 3 0	37,337	37,317	2,4065	2,4077	8,4
8	4 2 0	39,420	39,417	2,2840	2,2842	7,9
9	3 3 2	41,457	41,427	2,1764	2,1779	13,0
10	4 2 2	43,370	43,360	2,0847	2,0852	6,6
11	5 1 0	45,238	45,226	2,0028	2,0034	13,8
12	5 2 1	48,800	48,790	1,8646	1,8650	6,7
13	5 3 0	52,179	52,169	1,7516	1,7519	20,6
14	6 0 0	53,819	53,801	1,7020	1,7025	10,9
15	6 1 1	55,399	55,400	1,6571	1,6571	18,7
16	5 4 1	58,520	58,510	1,5760	1,5762	4,1
17	6 2 2	60,045	60,026	1,5396	1,5400	2,8
18	6 3 1	61,526	61,519	1,5060	1,5061	14,1
19	7 1 0	64,456	64,445	1,4444	1,4446	4,5
20	7 2 1	67,304	67,301	1,3901	1,3901	3,2
21	6 4 2	68,691	68,707	1,3653	1,3651	2,8
22	6 5 1	72,840	72,848	1,2975	1,2973	2,6
23	8 1 1	75,559	79,498	1,2574	1,2574	3,7
24	6 5 3	78,241	78,234	1,2209	1,2209	6,0
25	6 6 0	79,541	79,562	1,2041	1,2039	5,4
26	7 5 0	80,880	80,884	1,1875	1,1875	6,0
27	9 2 1	88,717	88,742	1,1018	1,1015	2,7

Tablo 4.11 %6 Mol V₂O₅ Katkılanmış γ -Bi₂O₃ Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (750 °C, 48 Saat)

Pik No:	h k l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I ₀
1	1 1 0	12,219	12,234	7,2379	7,2287	2,1
2	2 0 0	17,338	17,335	5,1105	5,1115	4,1
3	2 1 1	21,263	21,272	4,1752	4,1735	4,2
4	2 2 0	24,604	24,611	3,6154	3,6144	20,6
5	3 1 0	27,569	27,570	3,2329	3,2328	100,0
6	2 2 2	30,255	30,261	2,9517	2,9511	20,9
7	3 2 1	32,740	32,751	2,7331	2,7322	66,1
8	4 0 0	35,080	35,083	2,5560	2,5557	1,8
9	3 3 0	37,280	37,287	2,4101	2,4090	8,7
10	4 2 0	39,387	39,385	2,2858	2,2859	7,5
11	3 3 2	41,399	41,394	2,1793	2,1795	15,2
12	4 2 2	43,329	43,325	2,0866	2,0868	5,4
13	5 1 0	45,194	45,190	2,0047	2,0049	14,2
14	5 2 1	48,755	48,750	1,8663	1,8665	6,2
15	5 3 0	52,132	52,126	1,7530	1,7532	21,8
16	6 0 0	53,762	53,757	1,7037	1,7038	10,8
17	6 1 1	55,359	55,354	1,6583	1,6584	20,4
18	5 4 1	58,468	58,461	1,5773	1,5774	2,9
19	6 2 2	59,982	59,976	1,5410	1,5412	2,8
20	6 3 1	61,475	61,467	1,5071	1,5073	10,4
21	7 1 0	64,392	64,390	1,4757	1,4457	2,6
22	7 2 1	67,258	67,243	1,3909	1,3912	3,0
23	6 5 1	72,762	72,784	1,2987	1,2983	2,5
24	8 1 1	75,479	75,490	1,2585	1,2584	1,9
25	6 5 3	78,161	78,163	1,2219	1,2219	3,7
26	6 6 0	79,488	79,489	1,2048	1,2048	4,1
27	7 5 0	80,802	80,810	1,1885	1,1884	4,1
28	8 4 2	87,379	87,354	1,1152	1,1154	2,6
29	9 2 1	88,639	88,354	1,1025	1,1024	3,0



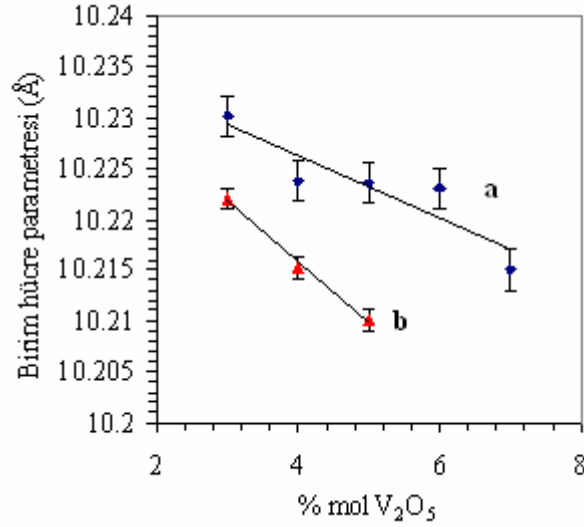
Şekil 4.6 %7 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni.
a. 790 °C 'de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası,
b. 750 °C' de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası.

Tablo 4.12 %6 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (790 °C, 24 Saat)

Pik no	h k l	$2\Theta_{göz}$	$2\Theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	2 0 0	17.377	17.357	5.0991	5.105	3.6
2	2 1 1	21.324	21.299	4.1635	4.1682	7.1
3	2 2 0	24.68	24.642	3.6043	3.6098	24.1
4	3 1 0	27.636	27.605	3.2252	3.2287	100.0
5	2 2 2	30.343	30.301	2.9433	2.9474	23.1
6	3 2 1	32.819	32.794	2.7268	2.7287	72.7
7	3 3 0	37.362	37.337	2.4049	2.4065	10.0
8	4 2 0	39.475	39.437	2.2809	2.2830	9.6
9	3 3 2	41.481	41.449	2.1752	2.1768	16.1
10	4 2 2	43.403	43.383	2.0832	2.0841	9.8
11	5 1 0	45.280	45.250	1.7552	2.0023	15.0
12	5 2 1	48.840	48.816	2.0832	1.8641	11.1
13	5 3 0	52.222	52.198	1.7503	1.7510	27.1
14	6 0 0	53.840	53.831	1.7014	1.7017	17.9
15	6 1 1	55.443	55.431	1.6559	1.6563	21.7
16	5 4 1	58.543	58.542	1.5754	1.5754	4.8
17	6 2 2	60.063	60.059	1.5391	1.5392	5.0
18	4 4 4	61.561	61.554	1.5052	1.5054	14.6
19	6 3 1	63.044	63.027	1.4733	1.4737	3.9
20	7 1 0	64.459	64.482	1.4444	1.4439	5.1
21	7 2 1	67.336	67.340	1.3895	1.3894	4.0
22	6 4 2	68.740	68.747	1.3645	1.3644	3.3
23	6 5 1	72.901	72.891	1.2965	1.2967	3.3
24	8 1 1	75.593	75.602	1.2569	1.2568	3.3
25	6 5 3	78.259	78.281	1.2206	1.2203	5.8
26	6 6 0	79.600	79.610	1.2034	1.2033	6.7
27	7 5 0	80.922	80.934	1.1870	1.1869	8.3
28	9 2 1	88.784	88.798	1.1011	1.1010	3.1

Tablo 4.13 %7 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (750 °C, 48 Saat)

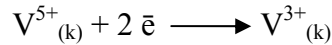
Pik No	h k l	$2\Theta_{göz}$	$2\Theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I _o
1	2 0 0	17.348	17.349	5.1077	5.1075	3.2
2	2 1 1	21.288	21.289	4.1704	4.1703	5.3
3	2 2 0	24.630	24.630	3.6116	3.6116	18.9
4	3 1 0	27.602	27.592	3.2290	3.2303	100.0
5	2 2 2	30.284	30.285	2.9489	2.9488	19.9
6	3 2 1	32.777	32.778	2.7301	2.7301	63.0
7	4 0 0	35.100	35.112	2.5546	2.5538	2.2
8	3 3 0	37.319	37.318	2.4076	2.4077	8.6
9	4 2 0	39.428	39.417	2.2835	2.2841	7.7
10	3 3 2	41.425	41.427	2.1779	2.1778	15.8
11	4 2 2	43.359	43.360	2.0852	2.0851	8.8
12	5 1 0	45.237	45.227	2.0029	2.0033	15.7
13	5 2 1	48.798	48.791	1.8647	1.8650	9.2
14	5 3 0	52.168	52.170	1.7519	1.7519	23.9
15	6 0 0	53.801	53.802	1.7025	1.7025	9.8
16	6 1 1	55.411	55.401	1.6568	1.6571	17.2
17	5 4 1	58.509	58.511	1.5763	1.5762	3.7
18	6 2 2	60.061	60.027	1.5392	1.5400	2.8
19	6 3 1	61.515	61.520	1.5062	1.5061	17.0
20	7 1 0	64.454	64.446	1.4445	1.4446	4.6
21	7 2 1	67.300	67.303	1.3901	1.3901	2.8
22	6 5 1	72.842	72.850	1.2974	1.2973	3.0
23	8 1 1	75.556	75.559	1.2574	1.2574	2.8
24	6 5 3	78.239	78.235	1.2209	1.2209	5.9
25	6 6 0	79.561	79.563	1.2039	1.2039	4.8
26	7 5 0	80.893	80.886	1.1874	1.1875	6.6
27	8 4 2	87.426	87.439	1.1147	1.1145	3.3
28	9 2 1	88.735	88.743	1.1016	1.1015	3.6



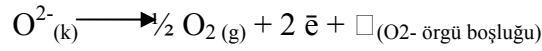
Şekil 4.7 a.750 °C ve b.790 °C Sentezlenen Kübik (*bcc*) Tipi Katı Çözeltinin Birim Hücre Parametrelerinin V₂O₅ Katkı Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.

XRD verilerinde hesaplanan birim hücre sabitlerinin % mol V₂O₅ katkı miktarına bağlı değişimleri Şekil 4.7’de görülmektedir. Grafikler incelendiğinde V₂O₅ katkı konsantrasyonu arttıkça, birim hücre sabitinin düşme eğilimin gösterdiği anlaşılmaktadır. Böyle bir değişime iyonik yarıçaplardaki değişimin neden olduğu öngörülmüştür. Literatürden elde edilen verilere göre iyonik yarıçaplar; Bi³⁺ için 0,102 nm, V⁵⁺ için 0,036 nm, V³⁺ için 0,074 nm (O²⁻ iyonu koordinasyonu 6 olması durumu için) olarak belirlenmiştir. XRD ve bir sonraki iletkenlik verilerinin birlikte değerlendirilmesi ile aşağıda sıralan sonuçlar bulgulanmıştır [48].

1. Katı hal reaksiyonları esnasında V₂O₅ bileşiğindeki V⁵⁺ iyonlarının aşağıda verilen reaksiyona göre V³⁺ iyonlarına indirgendiği, bu indirgenme reaksiyonunda taban maddesi olan Bi₂O₃’ in etkili olduğu;



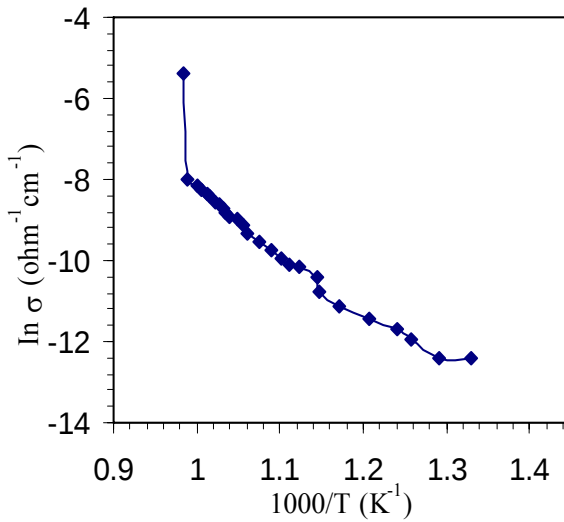
2. İndirgenmeyle oluşan V³⁺ katyonlarının reaksiyon esnasında Bi³⁺ katyonları ile yer değiştirerek, Bi³⁺ örgü noktalarına V³⁺ katyonları olarak yerleştirilen; buna bağlı olarak da birim hücre sabitlerinin küçüldüğü;
3. V⁵⁺ iyonlarının indirgenmesi esnasında ise kristal örgüdeki O²⁻ iyonlarının moleküler oksijen yükseltgendiği ve bu esnada da kristal örgüde O²⁻ iyonu örgü boşlukları (noktasal örgü kusuru) oluştuğu;



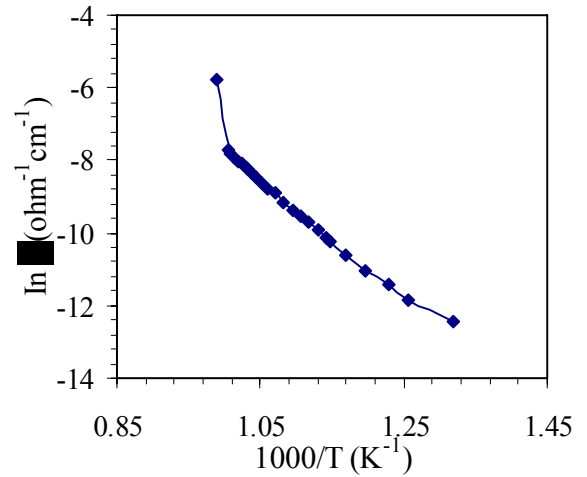
4. V_2O_5 katkısı arttıkça $\square_{(\text{O}_2\text{-örgü boşluğu})}$ konsantrasyonunun arttığı;
5. $\square_{(\text{O}_2\text{-örgü boşluğu})}$ konsantrasyonuna bağlı olarak da elektriksel iletkenliklerinin artma eğilimi gösterdikleri;
6. Baskın olarak ikili sistemlerde γ – tipi katı çözelti oluştuğu,
7. Katı çözeltinin oksijen nonstokiyometrisine sahip olduğu, nonstokiyometrinin V_2O_5 katkısı arttıkça artış gösterdiği,
8. Birim hücre sabitlerindeki değişimlerin, iletkenlik ölçüm sonuçlarının ve katı hal reaksiyonları esnasında baskın olarak gözlenen kütle kayıpların yukarda ön görülen bulguları destekler nitelikte olduğu sonuçlarına varılmıştır.

4.1.2. $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ İkili Sisteminde İletkenlik Ölçüm Sonuçları

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{V}_2\text{O}_5)_x$ ikili sisteminde sıcaklığa bağlı olarak ölçülen tek fazlı örneklerle ait grafiklerden bazıları aşağıdaki şekillerde görülmektedir.



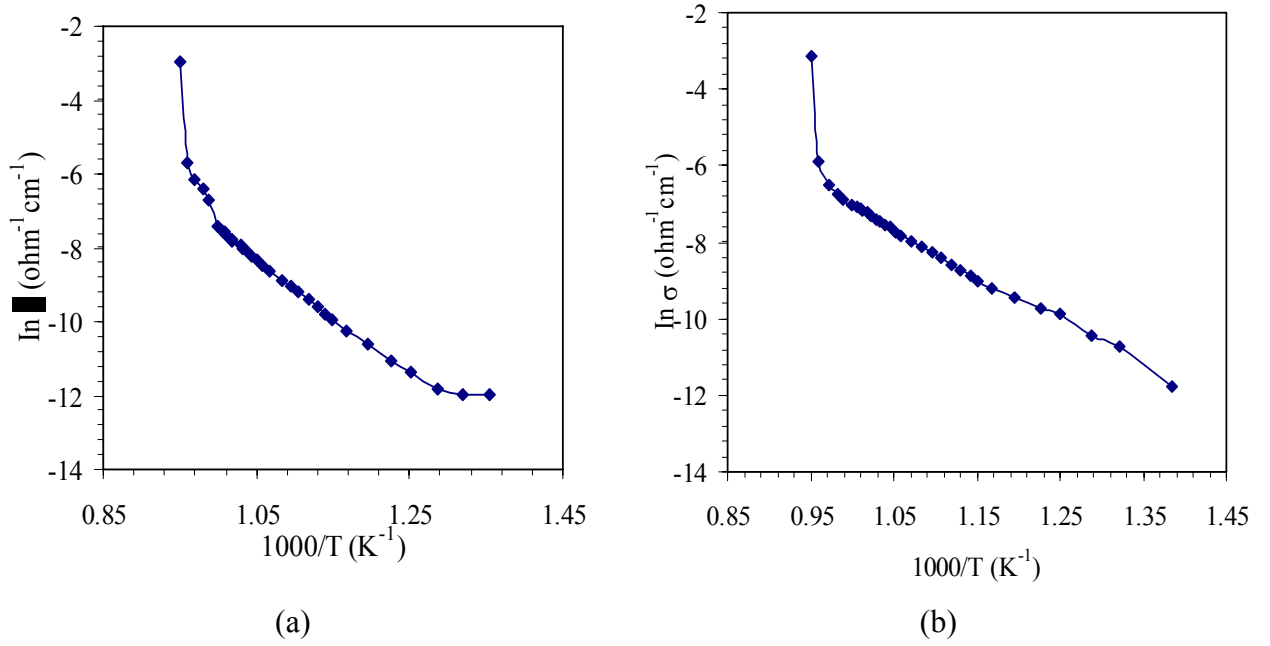
(a)



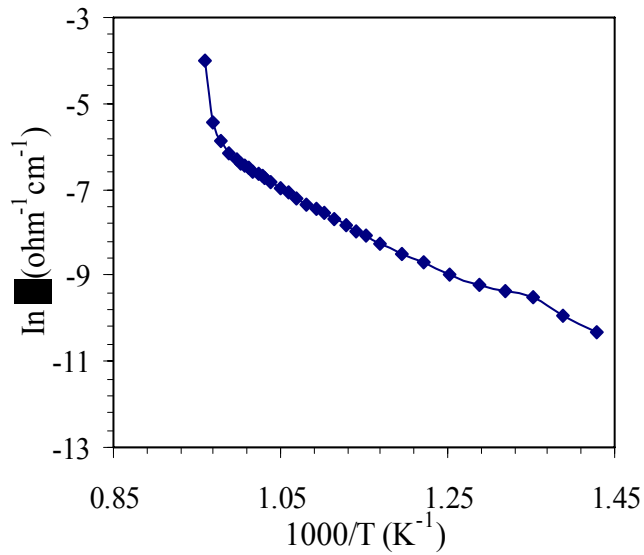
(b)

Şekil 4.8 a.%3 Mol V_2O_5 Katkılanmış ve b. %4 Mol V_2O_5 Katkılanmış $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi (750 °C Isıl İşlem Sonrası).

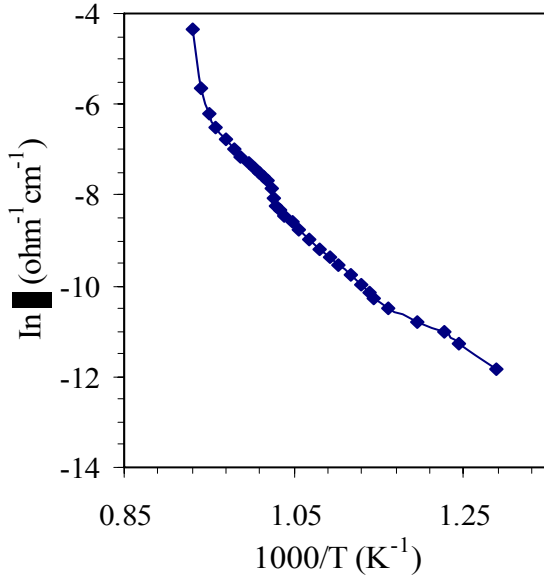


Şekil 4.9 a.%5 Mol V_2O_5 Katkılanmış ve b.%6 Mol V_2O_5 Katkılanmış $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi (750 °C Isıl İşlem Sonrası).

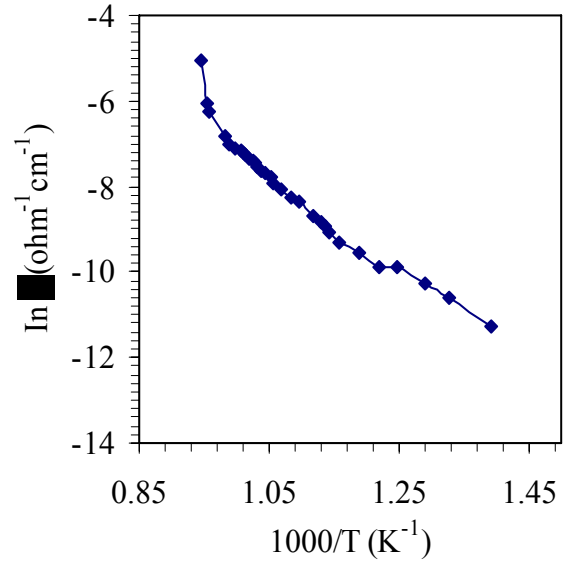


Şekil 4.10 %7 Mol V_2O_5 Katkılanmış $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi (750 °C Isıl İşlem Sonrası).

790 °C de 24 saat ısıtıl işlem gören fazlara ait ölçülen elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişim grafikleri;

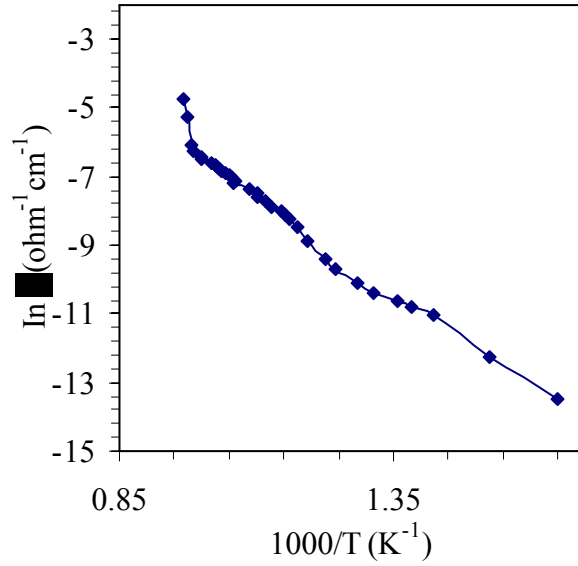


(a)



(b)

Şekil 4.11 a.%5 Mol V_2O_5 Katkılanmış ve b.%6 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi (790 °C Isıl İşlem sonrası).



Şekil 4.12 %7 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi (790 °C Isıl İşlem sonrası).

Grafiklerdeki değişim incelendiğinde, sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenliğin artış gösterdiği (~720 °C'ye kadar), artışın niteliğinin de $\log \sigma_T - (1/T)$ ilişkisi

bakımından lineer bir ilişki şeklinde olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca grafiklerdeki değerler incelendiğinde ~ 720 °C civarında elektriksel iletkenlik değerlerinde ani artış gözlenmiştir. Gözlenen bu artışı bölüm 4.1.3.'deki DTA/TG sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde; $\gamma \rightarrow \delta$ fazı geçişinin iletkenlikte ani yükselmeye neden olduğu sonucuna varıldı. Literatürdeki bilgiler ve bölüm 4.1.1.'deki bulgular doğrultusunda söz konusu örneklerde gözlenen elektriksel iletkenliğin O^{2-} iyonu/yonları hareketinden kaynaklanan bir elektriksel iletkenlik tipi olduğu belirlendi. Buna göre sıcaklık artışı iyon göç hızını arttırdığından toplam elektriksel iletkenlikte (σ_T) artış göstermektedir. Öte yandan $\sigma_T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ eşitliği ile formülüze edilebildiğinden dolayı, sentezi gerçekleştirilen tek fazlı örneklerin Arrhenius tipi elektriksel iletkenlik davranışı gösterdikleri sonucuna varıldı. Gözlenen iletkenlik ve yukarıdaki fonksiyon yardımıyla her bir örnek için “ E_a ” değerleri hesaplandı. Hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo 4.14’ de topluca verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi doping miktarı arttıkça, aktivasyon enerjileri belirgin bir şekilde düşme eğilimi göstermektedirler. Burada bahsedilen aktivasyon enerjisi O^{2-} iyonlarının mobiliteleri ile ilgili aktivasyon enerjisi olup, iki tür enerjiyi kapsamaktadır. Bunlar;

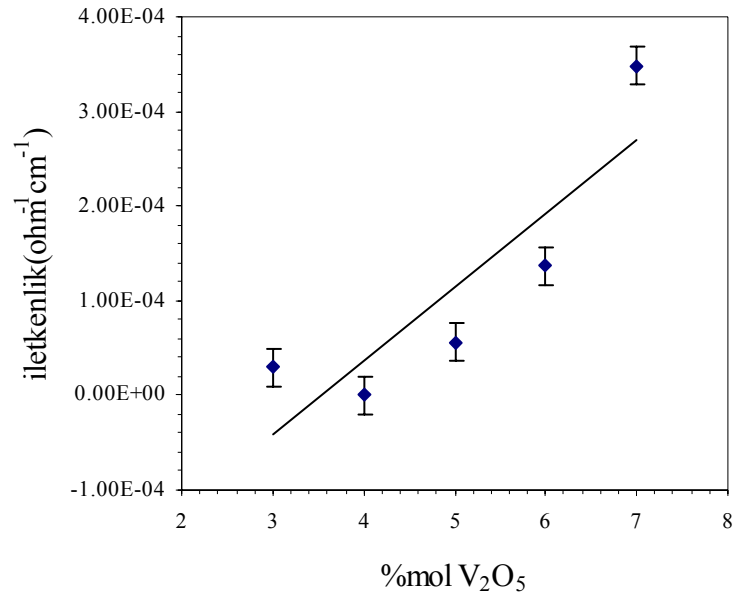
- a) O^{2-} iyonlarının $Bi^{3+}-O^{2-}$ veya $V^{3+}-O^{2-}$ elektrostatik çekim enerjisini yenip ilk harekete geçmesi için gerekli olan enerji (buna bazı yazarlar eşik enerjisi de demektedir);
- b) O^{2-} iyonlarının en yakınındaki ve çoğunlukla gelişigüzel (random veya disorder) bir konumdaki O^{2-} iyonu boşluğuna sıçrayarak/atlayarak (hopping mekanizması) geçiş yapması için gerekli enerjidir.

Bu enerjinin doping konsantrasyonu ile birlikte düşmesi; kristal örgüsündeki O^{2-} boşluk konsantrasyonunun artışı yanında boşlukların kristal örgüsüne dağılımları/yerleşmeleri bakımından düzensizliğin (disorder yapı) arttırıldığına da işaret etmektedir. Disorder yapının daha baskın olması aktivasyon enerjisinin düşmesine ve buna bağlı olarak ta elektriksel iletkenliğin artmasına neden olmaktadır.

Tablo 4.14 Aktivasyon Enerjileri

750°C % Mol V ₂ O ₅	Aktivasyon Enerjisi (eV)	790°C % Mol V ₂ O ₅	Aktivasyon Enerjisi(eV)
%3	1,22	%5	1,47
%4	1,36	%6	0,97
%5	1,32	%7	0,98
%6	1.04	-	-
%7	0,83	-	-

Aktivasyon enerjileri literatür değerleri ile karşılaştırıldığında uyum içinde olduğu gözlenmiştir [48].



Şekil 4.13 600 °C de γ - Bi₂O₃ Tipi Katı Çözeltinin Elektriksel İletkenliğinin V₂O₅ Katkı Konsantrasyonuna Bağlı değişimi.

Diğer taraftan varılan bu sonuçları, Şekil 4.13'de görülen iletkenlik – % mol V₂O₅ grafikleri de destekler niteliktedir. Grafikte de görüldüğü gibi katkı miktarı arttıkça, gözlenen elektriksel iletkenlik değerleri artış göstermekte ve %7 mol V₂O₅ doping oranı için maksimuma ulaşmaktadır.

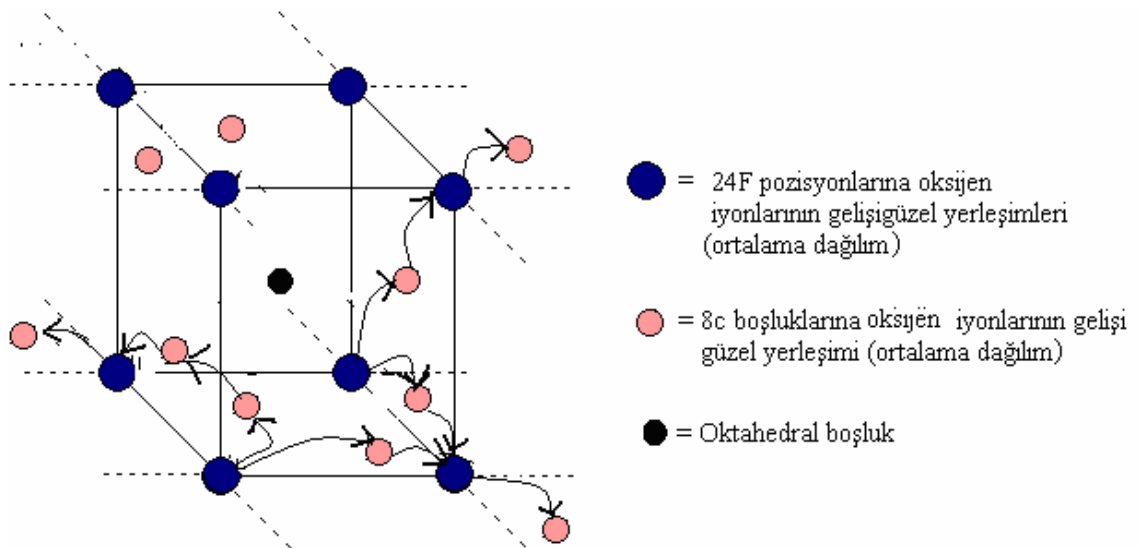
Bütün iletkenlik verilerinin hesaplamaların birlikte değerlendirilmesi sonucunda aşağıda özetlenen sonuçlar elde edilmiştir.

1. V_2O_5 dope edilmiş γ -fazı (γ - Bi_2O_3 tipi birim hücrede kristallenen) O^{2-} iyonu elektriksel iletkenlik özelliğine sahiptir.
2. Aktivasyon enerjilerinin ve elektriksel iletkenliklerinin dereceleri dikkate alındığında, ikili sistemde üretilen tüm tek fazlı malzemeler aynı zamanda katı elektrolit olabilme özelliğine sahiptir.
3. Bu malzemelerden %7 mol V_2O_5 içeren malzeme en iyi katı elektrolit olabilme özelliğine sahiptir.
4. V_2O_5 katkı konsantrasyonu arttıkça γ - tipi katı çözeltinin kristal örgüsündeki O^{2-} boşluğu konsantrasyonu artmakta, buna bağlı olarak da hem nonstokiyometri karakteri hem de elektriksel iletkenlik artış göstermektedir.
5. Doping miktarının artmasına karşın, E_a değerlerinin düşmesi kristal örgüsünde düzenli yapıdan düzensiz yapıya doğru dönüşme eğiliminin arttığını göstermektedir. Düzensiz yapı ise iletkenliğin artışına neden olmaktadır. Bu aynı zamanda kristal yapı hatalarının arttığı anlamını da taşımaktadır. Sıcaklık artışı da düzenli yapıdan düzensiz yapıya dönüşümü arttırıcı yönde etkilemektedir.
6. Doping konsantrasyonu arttıkça O^{2-} boşluk konsantrasyonunun artışı, örgüde yer alan O^{2-} iyonlarına en yakın ve komşu olan O^{2-} iyonu boşluklarının var olma olasılığını arttırmaktadır.
7. Diğer taraftan gerek Bi^{3+} ve gerekse V^{3+} katyonları, valens tabakasındaki elektronlardan dolayı polarize edilebilme özelliğine sahiptirler. Bu özellik, elektriksel iletkenliğe pozitif yönde etki yapmaktadır.
8. Çalışılan ikili sistem bütün olarak düşünüldüğünde sentezlenen malzemeler katı oksit yakıt hücresi (SOFC) üretiminde kullanılabilir özelliktedirler. Bunlardan enerji üretim verimi açısından en uygun olanı %7 mol V_2O_5 dope edilmiş γ tipindeki katı elektroliti olabilecektir.
9. V_2O_5 katkısı ile kararsız Bi_2O_3 polimorfu olan γ - fazı kararlı hale getirilebilmektedir. V_2O_5 Katkısının diğer polimorfları katılanan % mol aralığında kararlı hale getiremediği görülmüştür.
10. Sistemde sentezlenen katı çözelti oluşumunu reaksiyon sıcaklığı ve süresi etkilemektedir.

11. Sentezlenen katı çözelti aynı zamanda literatürde varlığı bilinen Sillenite grubu ($\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ tipi) malzemelere benzer olup, nonstokiyometrik Sillenite tipi malzemeler şeklinde karakterize edilebilecektir.

Diğer taraftan literatürden edinilen bilgilere göre; bcc γ - Bi_2O_3 $I 23$ uzay grubuna sahip, Sillenit grubu bileşik olarak bilinen bir bileşik olup; $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{20}$ gibi sistemlerle benzer yapısal özelliklere sahiptir. Kristal örgüsünde Bi^{3+} katyonları bcc birim hücrenin hacim merkezli ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ veya 48i), köşelerde (0,0,0) ve 24F konumlarında (interstitial) yer alırken O^{2-} anyonları, Bi^{3+} katyonlarını koordine edecek şekilde (dörtlü veya yedili koordinasyon) tetrahedral (8c) ve 24F boşluklarında yer almaktadırlar. Sillen'e göre; hem Bi^{3+} katyonlarının ve hem de O^{2-} iyonlarının kristal örgüsüne yerleşimleri düzenli ve sistematik karakter (ordered) taşıyor olmasına karşın diğer bazı yazarlara (Levin, Roth, Stephenjon etc..) göre ise; bcc örgüde bizmut iyonlarının yerleşimleri bakımından bir düzenlilik söz konusu iken O^{2-} iyonlarının yerleşimleri geliş güzel olup, bir düzensizlik (disordered) vardır. Yani O^{2-} iyonlarının 8c ve 24F konumlarına yerleşimleri ortalama bir dağılım özelliğine sahip olup, buna bağlı olarak ta O^{2-} iyonu boşluklarının örgüdeki dizilişleri de rast gele ve düzensizdir [11,14,20,38,48,50,57].

Literatürden edinilen bilgiler ışığında, Bi_2O_3 - V_2O_5 sisteminde gözlenen elektriksel iletkenlik mekanizması olarak Şekil 4.14'de görülen model öngörüldü.



Şekil 4.14 O^{2-} İyonu İletkenlik Mekanizması Modeli.

Ön görülen modele göre;

1. Kristal örgüde var olan 8c ve 24F konumlarının tamamen O^{2-} iyonları tarafından doldurulamadığı, örgüde O^{2-} iyonu eksikliğinden kaynaklanan kristal örgü boşluklarının var olduğu, boşluklarında aynen O^{2-} iyonlarının yerleşimlerinde olduğu gibi örgüye yerleşimlerinin gelişi güzel olduğu,
2. Örgüde boşluk ve O^{2-} iyonlarının yerleşimlerindeki düzensizliğin sıcaklık ve doping konsantrasyonu arttıkça arttığı, E_a düştüğü, σ_T nin yükseldiği,
3. İletkenlik ölçümlerinden hesaplanan E_a 'nın değerleri dikkate alındığında, O^{2-} iyonlarının ancak atlama, sıçrama (hopping) hareketi yaparak, uygun boşluklara doğru göç edebileceği,
4. Yine E_a 'nın değerleri dikkate alındığında oksijen iyon transport mekanizmasının;
 $....O^{2-}(8c \text{ konumu}) \rightarrow O^{2-}(24F \text{ konumu}) \rightarrow O^{2-}(8c \text{ konumu}) \rightarrow O^{2-}(24F \text{ konumu, komşu birim hücre})...$

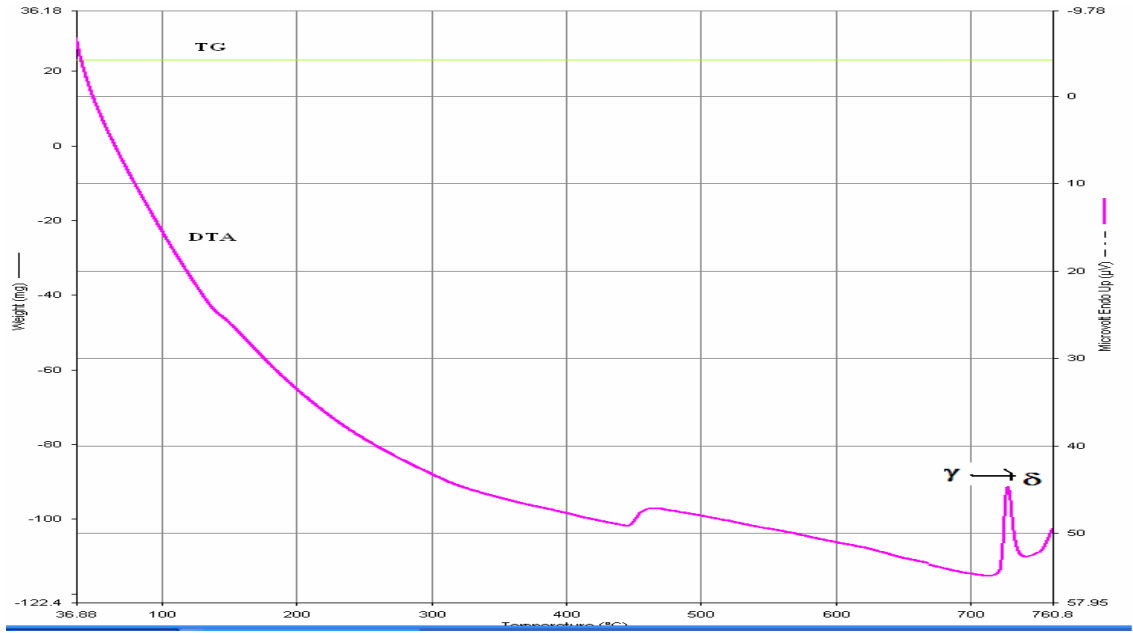
Yollarını izleyerek gerçekleşmesinin en uygun yük hareket yolu olduğu,

5. Örgüde var olabilecek fonon hareketleri ve fonon enerjisi dikkate alındığında da yine yukarda verilen iletim mekanizmasının daha olası olduğu,
6. E_a 'nın sayısal değerlerinin çok yüksek olmaması nedeniyle
 $...O^{2-}(8c \text{ konumu}) \rightarrow O^{2-}(8c \text{ konumu}) \rightarrow ...$

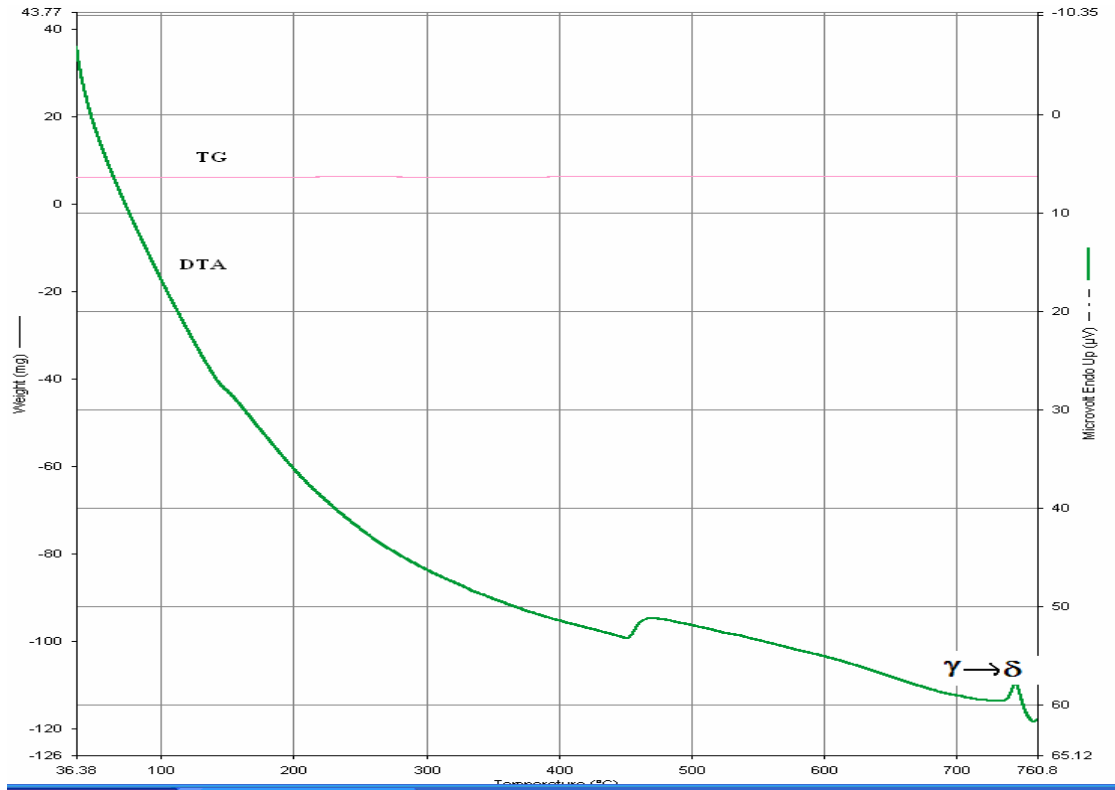
İletim mekanizmasının gerçekleşme olasılığının oldukça düşük olduğu sonuçlarına varıldı.

4.1.3. Bi_2O_3 - V_2O_5 İkili Sistemleri İçin TG-DTA Ölçüm Sonuçları

İkili sistemde ölçülen DTA/TG grafiklerinden bazıları, Şekil 4.15 ve 4.16'da görülmektedir. DTA eğrisinden de görülebilineceği gibi 730 °C civarında faz dönüşümü ($\gamma \rightarrow \delta$ faz dönüşümü) gözlenmektedir. Gözlenen bu dönüşüm, daha önce de belirtildiği gibi iletkenlik ölçümlerinde de belirlenmiştir. Literatür bilgileri de varlığı belirlenen faz dönüşümünü doğrulamaktadır [48]. TG eğrilerden görüldüğü gibi ölçülen sıcaklıklar aralıklarında malzemelerde dikkate değer bir kütle kaybının veya artışının gerçekleşmediği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.15 %3 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazına Ait Ölçülen DTA/TG Grafiği (750 °C’de Isıl İşlem Sonrası)



Şekil 4.16 %7 Mol V_2O_5 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazına Ait Ölçülen DTA/TG Grafiği (750 °C’de Isıl İşlem Sonrası)

4.2. MnO_2 - Bi_2O_3 İkili Sisteminin XRD ve İletkenlik Ölçüm Sonuçları

Yapılan çalışmada elde edilen fırınlama ürünlerinin x-ışınları toz difraktometresiyle 10° - 90° difraksiyon açısı aralığında ölçümleri yapılarak elde edilen veriler değerlendirildi. Sentezlenen γ - Bi_2O_3 fazları gümüş krozeler içerisinde, dikey tüp fırında 810°C sıcaklıklarda 10 dakika bekletildikten sonra ani soğutma işlemi yapıldı. Ve ani soğutma sonucu elde edilen ürünler de x-ışınları toz difraktometresiyle ölçümler yapılarak elde edilen veriler değerlendirildi. Oluşan homojen fazların (tek fazlı sistemlerin) elektriksel iletkenlikleri ölçüldü ve termal kararlılıkları belirlendi.

4.2.1. MnO_2 - Bi_2O_3 İkili Sistemi XRD Sonuçları

Yapılan indislemeler ve değerlendirmeler sonucunda gözlenen tekli ve çoklu fazlar Tablo 4.15'te görülmektedir.

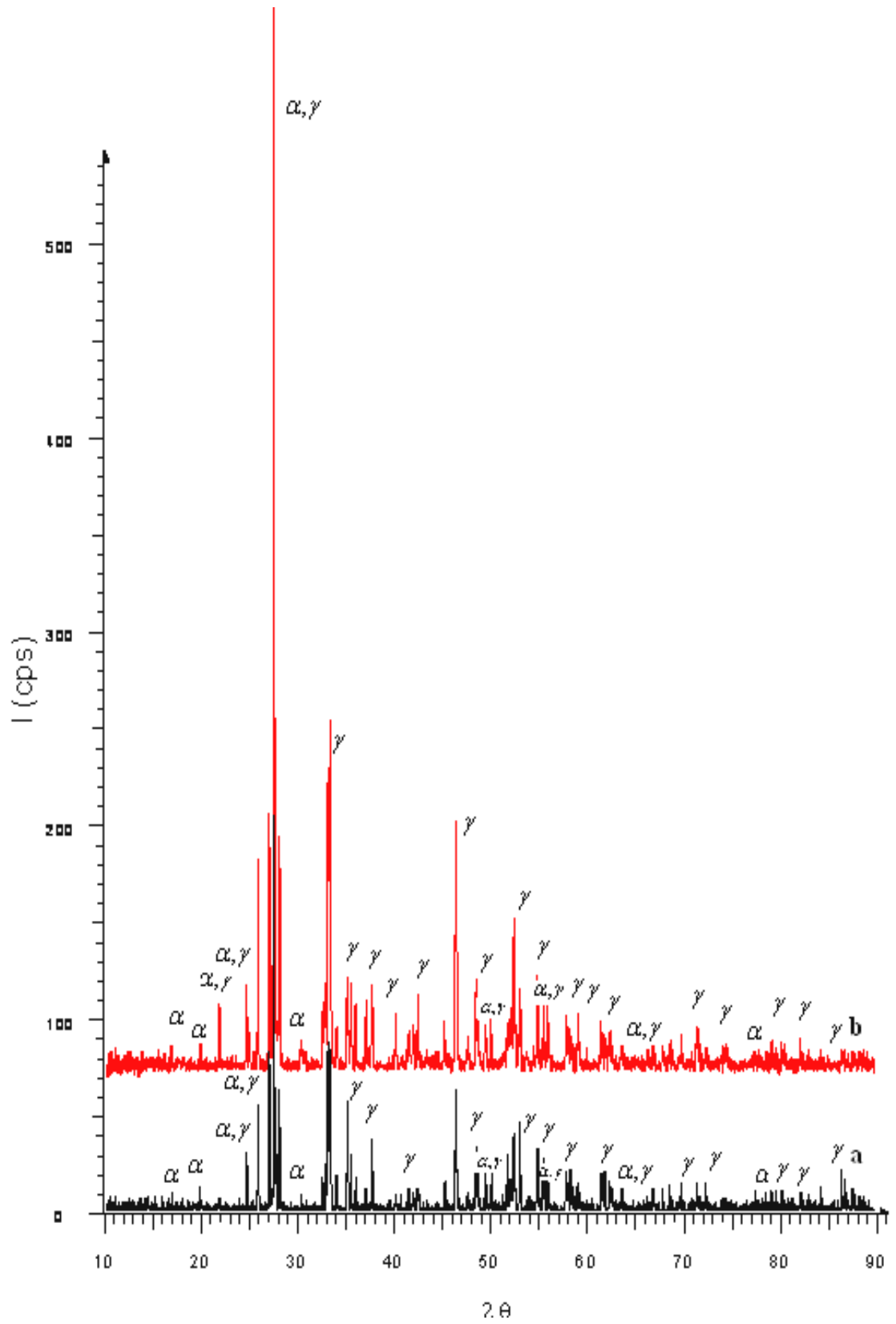
Tabloda da görüldüğü gibi 750°C ve altındaki ısıtma işlem sıcaklıklarında $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_1-x(\text{MnO}_2)_x$ sisteminde $\gamma+\beta$ fazlarından oluşan heterojen katı karışım sisteminin oluştuğu, buna karşın Bi_2O_3 kararsız fazlarından herhangi birinin tek faz olarak oluşmadığı gözlemlendi. Bunun nedeni olarak reaksiyon sıcaklıklarının tek faz oluşturmak üzere, tanecik difüzyon hızları ve difüzyon aktivasyon enerjileri için yeterli olamayabileceği şeklinde ön görüldü. 800°C ' de yapılan reaksiyonlar sonrasında x 'in $0,02 \leq x \leq 0,1$ olduğu stokiometrik aralık için γ - Bi_2O_3 tipi birim hücreye sahip katı çözelti aralığının var olduğu gözlemlendi. Ani soğutma sonucunda ise katı çözelti aralığının daha da daraldığı ve herhangi bir faz dönüşümünün gerçekleşmediği gözlemlendi. İkili sistemlerde ölçülen bazı XRD toz desen ve verileri sayfa 85'den itibaren gösterilmiştir.

Tablo 4.15 MnO_2 - Bi_2O_3 İkili Sisteminde Gözlenen Fazlar

	% Mol Dope Edilmiş MnO_2									
Sıcaklık($^\circ\text{C}$)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
700	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$
750	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$
800	$\alpha+\gamma$	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ
810(a.s.)*	-	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	γ	γ	γ	γ	$\gamma+\beta$	$\gamma+\beta$	$\gamma+\beta$

*: Ani Soğutma

- : Ani soğutma işlemi yapılmamıştır.



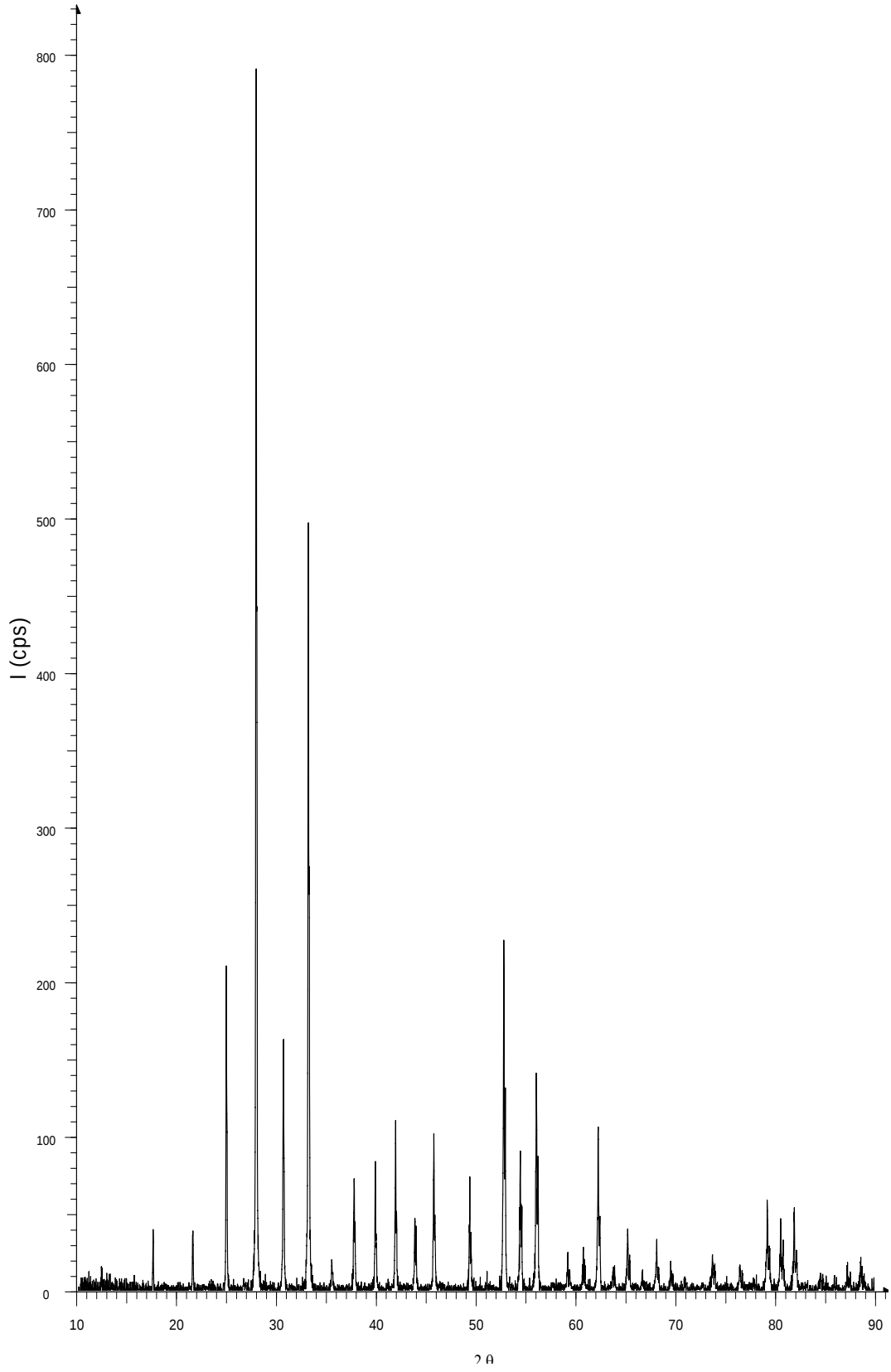
Şekil 4.17. %1 Mol MnO_2 Katkılanmış α - γ Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni.
 a. 700 °C 'de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası
 b. 750 °C 'de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası

Tablo 4.16 %1 Mol MnO₂ Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Heterojen Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni (700 °C 48 Saat Isıl İşlem Sonrası)

2θ	d (Å)	I/I₀	2θ	d (Å)	I/I₀
19,712	4,50013	4,3	55,465	1,65533	15,2
24,549	3,62325	14,6	55,929	1,64269	9,7
25,753	3,45653	23,6	57,876	1,59198	9,8
27,401	3,25230	100,0	58,306	1,58127	12,5
33,010	2,71138	44,0	59,028	1,56363	7,6
35,050	2,55808	27,7	61,860	1,49867	9,7
35,948	2,49626	7,3	62,321	1,48867	7,8
36,979	2,42896	5,9	63,566	1,46250	6,5
37,596	2,39053	20,7	66,301	1,40864	3,2
40,073	2,24829	3,7	66,897	1,39754	8,6
41,459	2,17625	5,3	67,894	1,37941	6,1
41,915	2,15365	4,8	68,589	1,36711	6,3
42,376	2,13128	12,4	69,821	1,34598	6,6
45,140	2,00698	7,0	71,426	1,31963	6,8
46,332	1,95808	31,8	72,291	1,30596	6,1
48,590	1,87222	13,7	77,578	1,22962	4,7
49,457	1,84143	10,4	79,223	1,20816	5,8
49,971	1,82368	6,1	79,736	1,20168	4,8
51,695	1,76684	14,4	80,208	1,19579	5,8
52,375	1,74549	18,8	82,221	1,17153	7,0
53,021	1,72572	23,1	83,024	1,16224	3,4
54,782	1,67434	18,2	84,285	1,14803	5,9
			86,542	1,12379	11,3

Tablo 4.17 %1 Mol MnO₂ Katkılanmış $\alpha+\gamma$ Heterojen Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni (750 °C 48 Saat Isıl İşlem Sonrası)

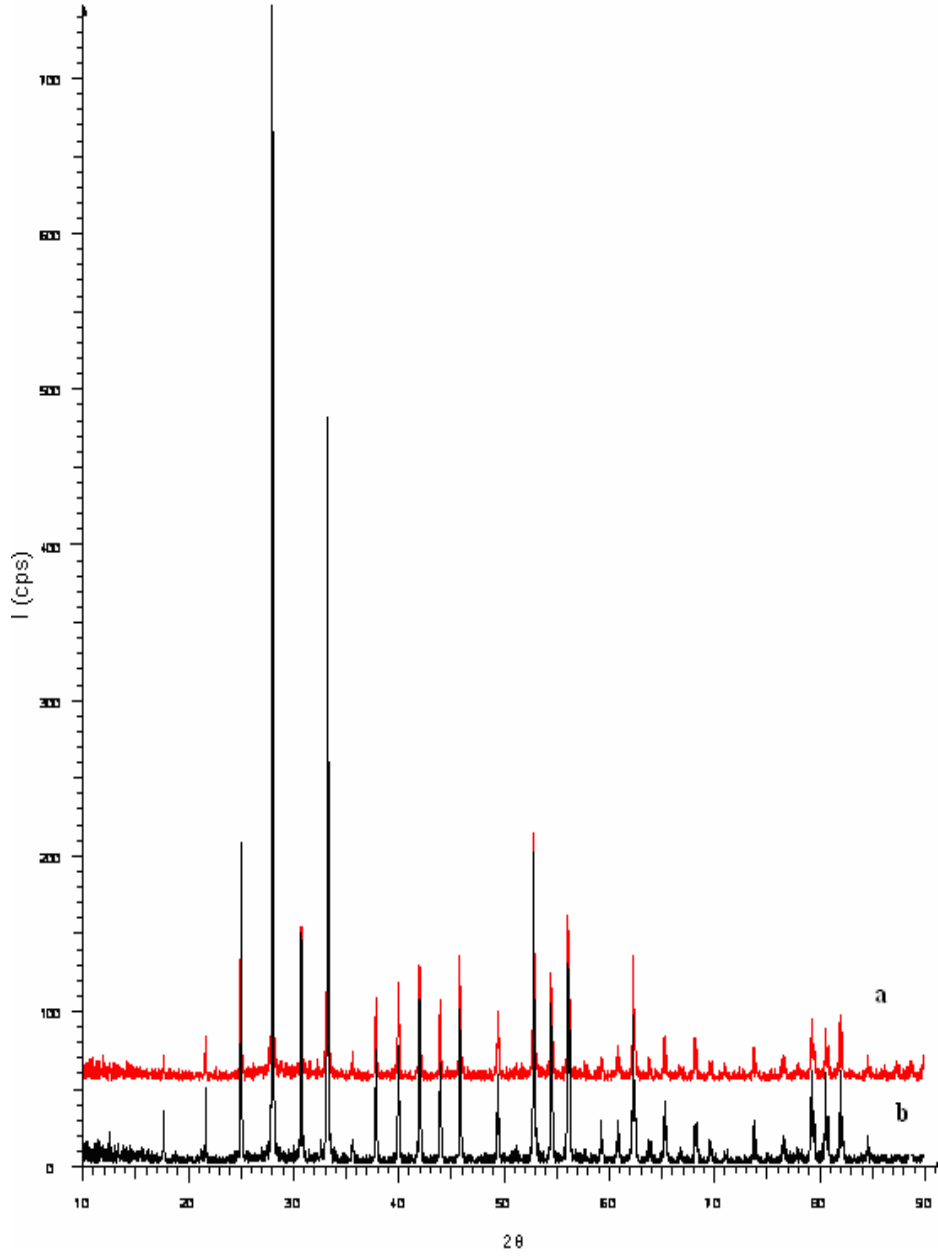
<u>2θ</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>	<u>2θ</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I/I₀</u>
67,894	1,37942	3,1	36,991	2,4282	6,2
66,894	1,39758	3,0	55,916	1,64306	6,4
82,209	1,17167	2,6	35,884	2,50055	6,5
63,524	1,46336	2,9	42,371	2,13152	6,8
62,283	1,48950	3,2	48,400	1,87913	7,1
58,306	1,58127	3,2	35,409	2,53297	7,1
49,434	1,84224	3,6	48,600	1,87187	7,3
71,428	1,31959	3,6	24,553	3,62268	7,3
41,915	2,15363	3,8	52,991	1,72664	7,4
51,990	1,75751	3,9	37,591	2,39081	7,9
55,478	1,65499	5,5	35,036	2,55912	8,9
33,943	2,63893	3,9	54,779	1,67442	10,7
61,479	1,50705	4,1	52,383	1,74523	14,5
51,719	1,76608	3,7	27,973	3,18705	19,1
45,140	2,00699	4,6	25,746	3,45754	21,0
57,897	1,59144	4,8	25,746	3,45752	21,1
40,057	2,24913	4,9	26,897	3,31211	24,1
49,983	1,82325	5,6	46,327	1,95828	24,1
49,981	1,82333	5,5	33,043	2,70876	27,2
59,046	1,56320	6,0	33,240	2,69314	27,7
21,749	4,08306	6,2	27,387	3,25395	100,0



Şekil 4.18 %2 Mol MnO_2 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni (800 °C`de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası).

Tablo 4.18 %2 Mol MnO₂ Katkılanmış γ -Bi₂O₃ Sistemin XRD Toz Deseni Verileri (800 °C'de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası)

Pik No	h k l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	2 0 0	17,507	17,537	5,0617	5,053	4,6
2	2 1 1	21,500	21,521	4,1298	4,1258	4,7
3	2 2 0	24,873	24,900	3,5769	3,573	26,8
4	3 1 0	27,869	27,895	3,1987	3,1958	100,0
5	2 2 2	30,602	30,620	2,9190	2,9174	20,7
6	3 2 1	33,122	33,141	2,7024	2,7010	66,3
7	4 0 0	35,482	35,503	2,5270	2,5265	2,6
8	3 3 0	37,711	37,735	2,3835	2,3820	9,7
9	4 2 0	39,846	39,860	2,2605	2,2598	10,6
10	3 3 2	41,876	41,895	2,1555	2,1546	12,7
11	4 2 2	43,831	43,852	2,0638	2,0629	6,2
12	5 1 0	45,725	45,742	1,9826	1,9820	12,7
13	5 2 1	49,348	49,351	1,8452	1,8451	9,7
14	5 3 0	52,774	52,776	1,7332	1,7332	30,0
15	6 0 0	54,422	54,430	1,6846	1,6843	11,5
16	6 1 1	56,038	56,051	1,6398	1,6394	18,4
17	5 4 1	59,208	59,204	1,5593	1,5594	3,3
18	6 2 2	60,756	60,742	1,5232	1,5235	4,0
19	6 3 1	62,252	62,257	1,4902	1,4901	14,0
20	7 1 0	65,209	65,227	1,4296	1,4292	4,7
21	7 2 1	68,132	68,127	1,3752	1,3753	4,2
22	6 4 2	69,553	69,555	1,6505	1,3505	2,7
23	6 5 1	73,763	73,764	1,2835	1,2835	3,0
24	8 1 1	76,502	76,519	1,2442	1,2440	2,3
25	6 5 3	79,252	79,243	1,2078	1,2079	7,7
26	6 6 0	80,592	80,596	1,1911	1,1910	6,4
27	7 5 0	81,953	81,943	1,1747	1,1748	7,0
28	9 1 0	87,305	87,297	1,1159	1,1160	2,5



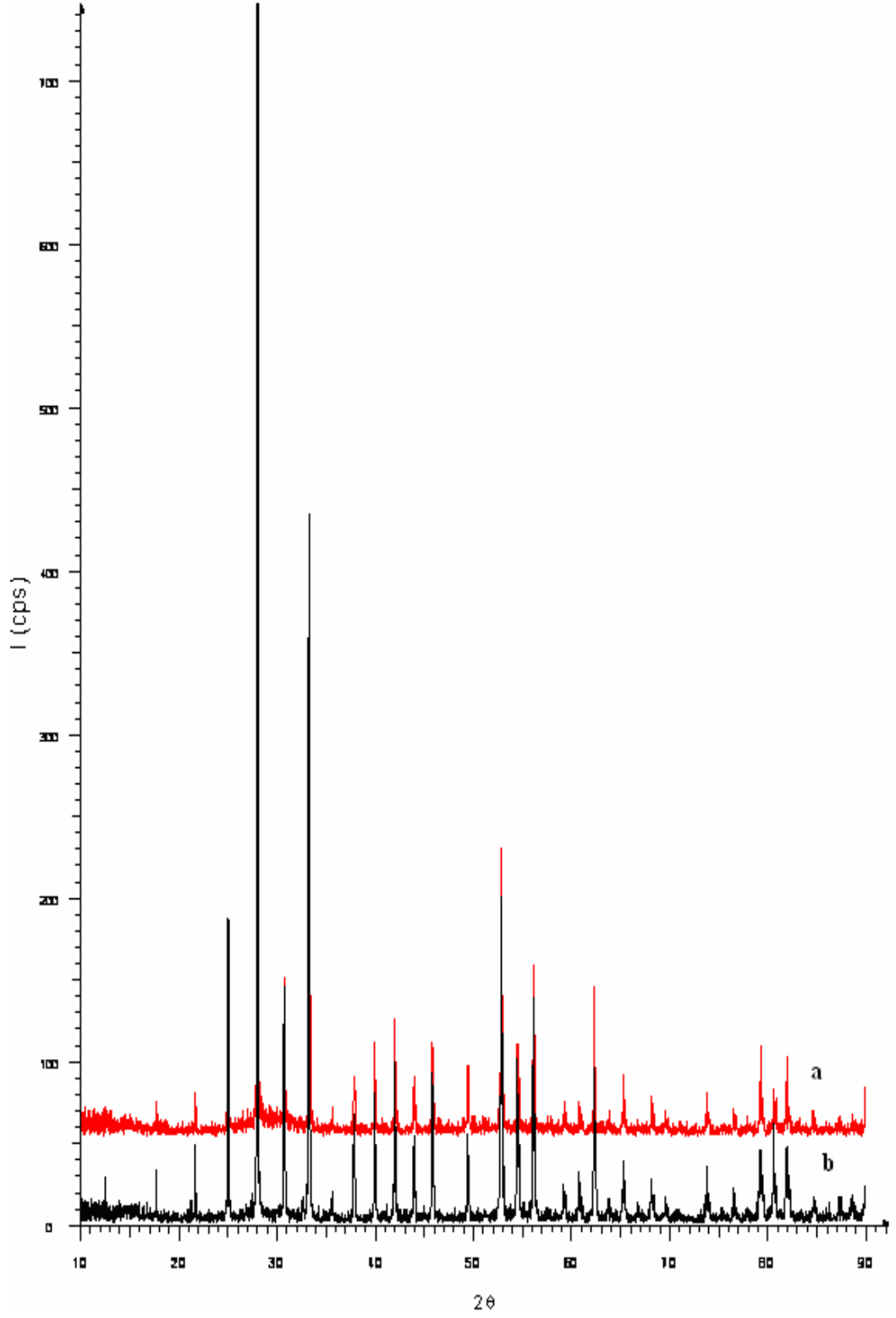
Şekil 4.19 %4 Mol MnO_2 Katkılanmış $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Sistemin XRD Toz Deseni.
a. 810°C 'de Ani Soğutma Sonrası,
b. 800°C 'de 24 Saat Isıl İşlem.

Tablo 4.19 %4 Mol MnO₂ Katkılanmış γ -Bi₂O₃ Sistemin XRD Toz Deseni (810 °C`de Ani Soğutma Sonrası)

Pik No	h k l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	2 1 1	21,519	21,532	4,1262	4,11236	5,0
2	2 2 0	24,917	24,913	3,5706	3,5712	24,3
3	3 1 0	27,934	27,910	3,1914	3,1941	100,0
4	2 2 2	3,657	30,636	2,9140	2,9158	19,2
5	3 2 1	33,167	33,159	2,6998	2,6995	62,0
6	4 0 0	35,535	35,522	2,5242	2,5252	3,3
7	3 3 0	37,778	37,756	2,3794	2,3808	11,0
8	4 2 0	39,884	39,882	2,2585	2,2586	13,8
9	3 3 2	41,922	41,918	2,1533	2,1535	15,9
10	4 2 2	43,901	43,876	2,0607	2,0618	11,3
11	5 1 0	45,761	45,767	1,9812	1,9809	17,2
12	5 2 1	49,398	49,379	1,8435	1,8441	9,3
13	5 3 0	52,821	52,805	1,7318	1,7323	34,4
14	6 0 0	54,460	54,461	1,6835	1,6835	10,9
15	6 1 1	56,100	56,083	1,6381	1,6386	23,0
16	6 2 2	60,799	60,777	1,5222	1,5227	4,2
17	6 3 1	62,297	62,293	1,4892	1,4893	17,5
18	4 4 4	63,783	63,789	1,4580	1,4579	3,0
19	7 1 0	65,261	65,265	1,4286	1,4285	5,1
20	6 4 0	66,708	66,724	1,4010	1,4007	2,1
21	7 2 1	68,143	68,168	1,3750	1,3745	5,9
22	6 4 2	69,592	69,597	1,3498	1,3498	2,2
23	6 5 1	73,796	73,809	1,2830	1,2828	4,2
24	8 1 1	76,572	76,567	1,2433	1,2433	3,3
25	6 5 3	79,284	79,293	1,2074	1,2073	8,2
26	6 6 0	80,665	80,647	1,1902	1,1904	7,5
27	7 5 0	82,003	81,995	1,1741	1,1742	8,5
28	7 5 2	84,661	84,679	1,1439	1,1437	2,2

Tablo 4.20 %4 Mol MnO₂ Katkılanmış γ -Bi₂O₃ Sistemin XRD Toz Deseni (800 °C`de Isıl İşlem Sonrası)

Pik No	h k l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	1 1 0	12,830	12,383	7,1389	7,1422	2,3
2	2 0 0	17,547	17,547	5,045	5,0503	3,8
3	2 1 1	21,533	21,533	4,1215	4,1235	6,6
4	2 2 0	24,914	24,914	3,5692	3,5711	27,6
5	3 1 0	27,911	27,911	3,1932	3,1941	100,0
6	2 2 2	30,637	30,637	2,9152	2,9158	20,4
7	3 2 1	33,159	33,159	2,6986	2,6995	66,0
8	3 3 0	37,756	37,756	2,3800	2,3807	10,2
9	4 2 0	39,883	39,883	2,2583	2,2586	10,6
10	3 3 2	41,919	41,919	2,1530	2,1535	14,6
11	4 2 2	43,877	43,877	2,0611	2,0618	9,0
12	5 1 0	45,768	45,768	1,9805	1,9809	13,7
13	5 2 1	49,380	49,380	1,8439	1,8441	8,1
14	5 3 0	52,806	52,806	1,7319	1,7322	27,6
15	6 0 0	54,462	54,462	1,6833	1,6334	14,3
16	6 1 1	56,084	56,084	1,6385	1,6385	17,8
17	5 4 1	59,239	59,239	1,5584	1,5586	3,5
18	6 2 2	60,778	60,778	1,5226	1,5227	3,8
19	6 3 1	62,295	62,295	1,4891	1,4893	13,5
20	4 4 4	63,790	63,790	1,4577	1,4579	2,0
21	7 1 0	65,267	65,267	1,4284	1,4284	5,3
22	7 2 1	68,169	60,869	1,3743	1,3745	3,6
23	6 4 2	69,598	69,598	1,3502	1,3497	2,2
24	6 5 1	73,811	73,811	1,2827	1,2828	3,8
25	8 1 1	76,568	76,568	1,2435	1,2433	2,6
26	6 5 3	79,295	79,295	1,2073	1,2073	8,6
27	6 6 0	80,648	80,648	1,1902	1,1904	8,4
28	7 5 0	81,997	81,997	1,1742	1,1742	8,1



Şekil 4.20 %5 Mol MnO_2 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Sistemin XRD Toz Deseni
 a. 810°C'de Ani Soğutma Sonrası,
 b. 800°C'de 24 Saat Isıl İşlem.

Tablo 4.21 %5 Mol MnO₂ Katkılanmış γ -Bi₂O₃ Sistemin XRD Toz Deseni (810 °C`de Ani Soğutma Sonrası)

Pik No	h k l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I ₀
1	2 0 0	17,547	17,546	5,0502	5,0503	4,9
2	2 1 1	21,520	21,533	4,1259	4,1236	6,3
3	2 2 0	24,925	24,913	3,5696	3,5711	26,7
4	3 1 0	27,921	27,910	3,1930	3,1941	100,0
5	2 2 2	30,639	30,636	2,9156	2,9158	23,9
6	3 2 1	33,168	33,159	2,6988	2,6995	88,2
7	4 0 0	35,537	35,522	2,5241	2,5252	4,3
8	3 3 0	37,769	37,756	2,3800	2,3808	9,0
9	4 2 0	39,904	39,882	2,2574	2,2586	14,3
10	3 3 2	41,920	41,918	2,1534	2,1535	19,2
11	4 2 2	43,883	43,876	2,0615	2,0618	9,2
12	5 1 0	45,759	45,767	1,9812	1,9809	14,2
13	5 2 1	49,400	49,380	1,8434	1,8441	9,8
14	4 4 0	51,157	51,113	1,7841	1,7856	2,2
15	5 3 0	52,808	52,806	1,7322	1,7323	47,1
16	6 0 0	54,457	54,461	1,6836	1,6834	13,7
17	6 1 1	56,083	56,083	1,6336	1,6385	27,9
18	5 4 1	59,217	59,239	1,5591	1,5586	5,2
19	6 2 2	60,781	60,778	1,5227	1,5227	5,0
20	6 3 1	62,300	62,294	1,4891	1,4893	24,2
21	4 4 4	63,810	63,789	1,4575	1,4579	3,1
22	7 1 0	65,262	65,266	1,4285	1,4285	9,2
23	6 4 0	66,718	66,725	1,4008	1,4007	2,6
24	7 2 1	68,171	68,168	1,3745	1,3745	6,0
25	6 5 1	73,803	73,810	1,2829	1,2828	6,9
26	8 1 1	76,560	76,567	1,2434	1,2433	4,0
27	6 5 3	79,300	79,294	1,2072	1,2073	14,1
28	6 6 0	80,650	80,647	1,1903	1,1904	7,1
29	7 5 0	81,968	81,996	1,1745	1,1742	12,9

Tablo 4.21'in Devamı

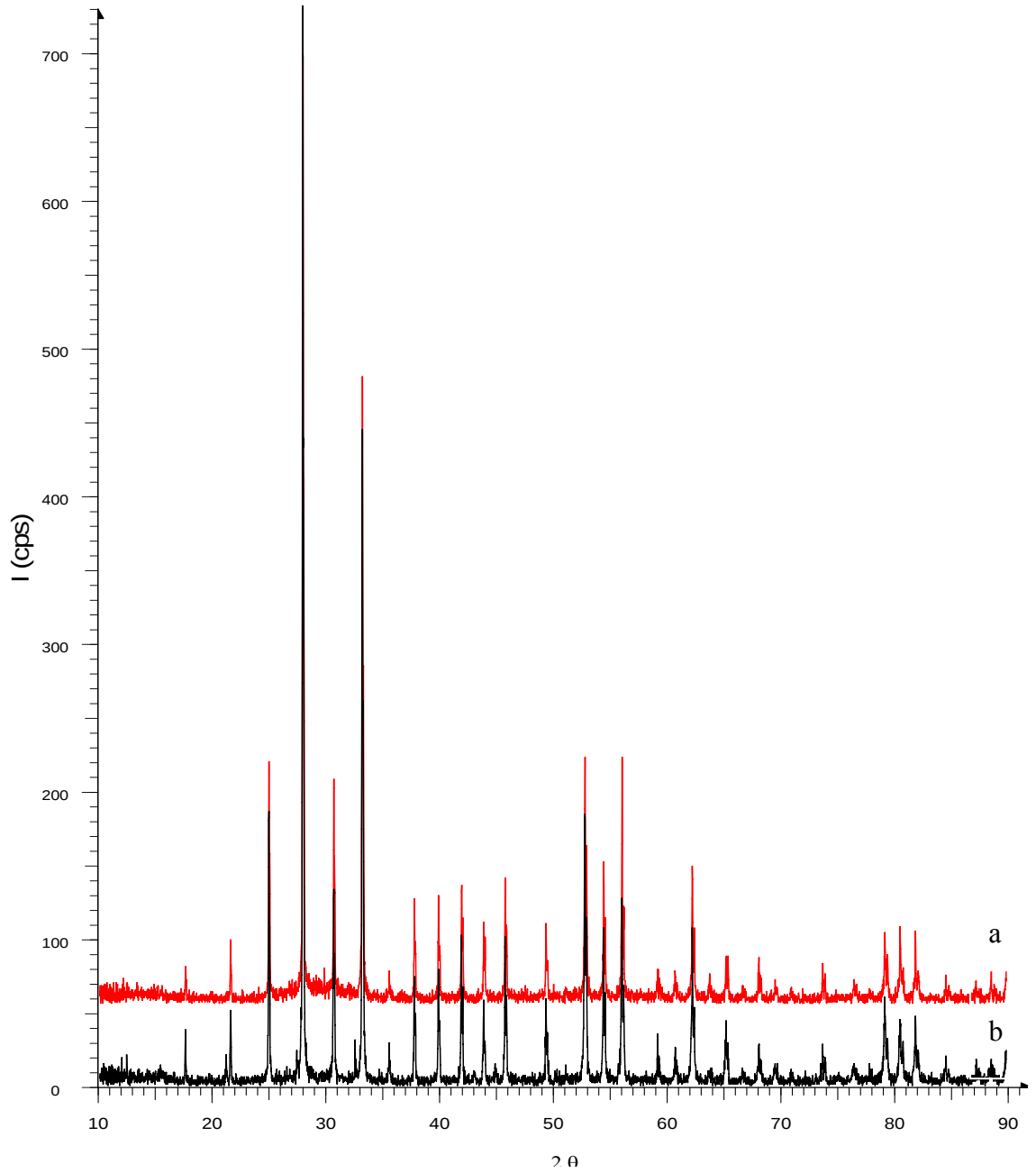
30	7 5 2	84,679	84,680	1,1437	1,1437	3,7
31	9 1 0	87,354	87,352	1,1154	1,1154	2,3

Tablo 4.22 %5 Mol MnO₂ Katkılanmış γ -Bi₂O₃ Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (800 °C'de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası)

Pik No	h k l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	2 0 0	17,540	17,542	5,0522	5,0515	3,9
2	2 1 1	21,523	21,528	4,1255	4,1245	6,2
3	2 2 0	24,908	24,908	3,5720	3,5719	25,1
4	3 1 0	27,989	27,904	3,1965	3,1948	100,0
5	2 2 2	30,624	30,629	2,9170	2,9165	18,2
6	3 2 1	33,150	33,151	2,7002	2,7001	56,0
7	4 0 0	35,512	35,514	2,5259	2,5257	2,4
8	3 3 0	37,743	37,747	2,3815	2,3813	8,8
9	4 2 0	39,874	39,873	2,2590	2,2591	10,5
10	3 3 2	41,917	41,908	2,1535	2,1540	13,1
11	4 2 2	43,875	43,866	2,0669	2,0623	6,7
12	5 1 0	45,757	45,757	1,9813	1,9814	12,4
13	5 2 1	49,367	49,368	1,8446	1,8445	7,3
14	5 3 0	52,791	52,793	1,7327	1,7326	27,0
15	6 0 0	54,432	54,448	1,6843	1,6838	13,3
16	6 1 1	56,057	56,069	1,6392	1,6389	18,5
17	5 4 1	59,200	59,224	1,5595	1,5589	2,8
18	6 2 2	60,749	60,763	1,5234	1,5231	3,6
19	6 3 1	62,279	62,278	1,4896	1,4896	12,9
20	7 1 0	65,250	65,249	1,4288	1,4288	4,8
21	7 2 1	68,121	68,151	1,3754	1,3748	3,1
22	6 4 2	69,595	69,579	1,3498	1,3501	2,0
23	6 5 1	73,772	73,790	1,2834	1,2831	4,2
24	8 1 1	76,543	76,547	1,2436	1,2436	2,9

Tablo 4.22'nin Devamı

26	6 6 0	80,642	80,626	1,1904	1,1906	7,9
27	7 5 0	81,972	81,973	1,1745	1,1744	6,0
28	9 1 0	87,346	87,328	1,1155	1,1157	2,3
29	8 4 2	88,694	88,661	1,1020	1,1023	2,1



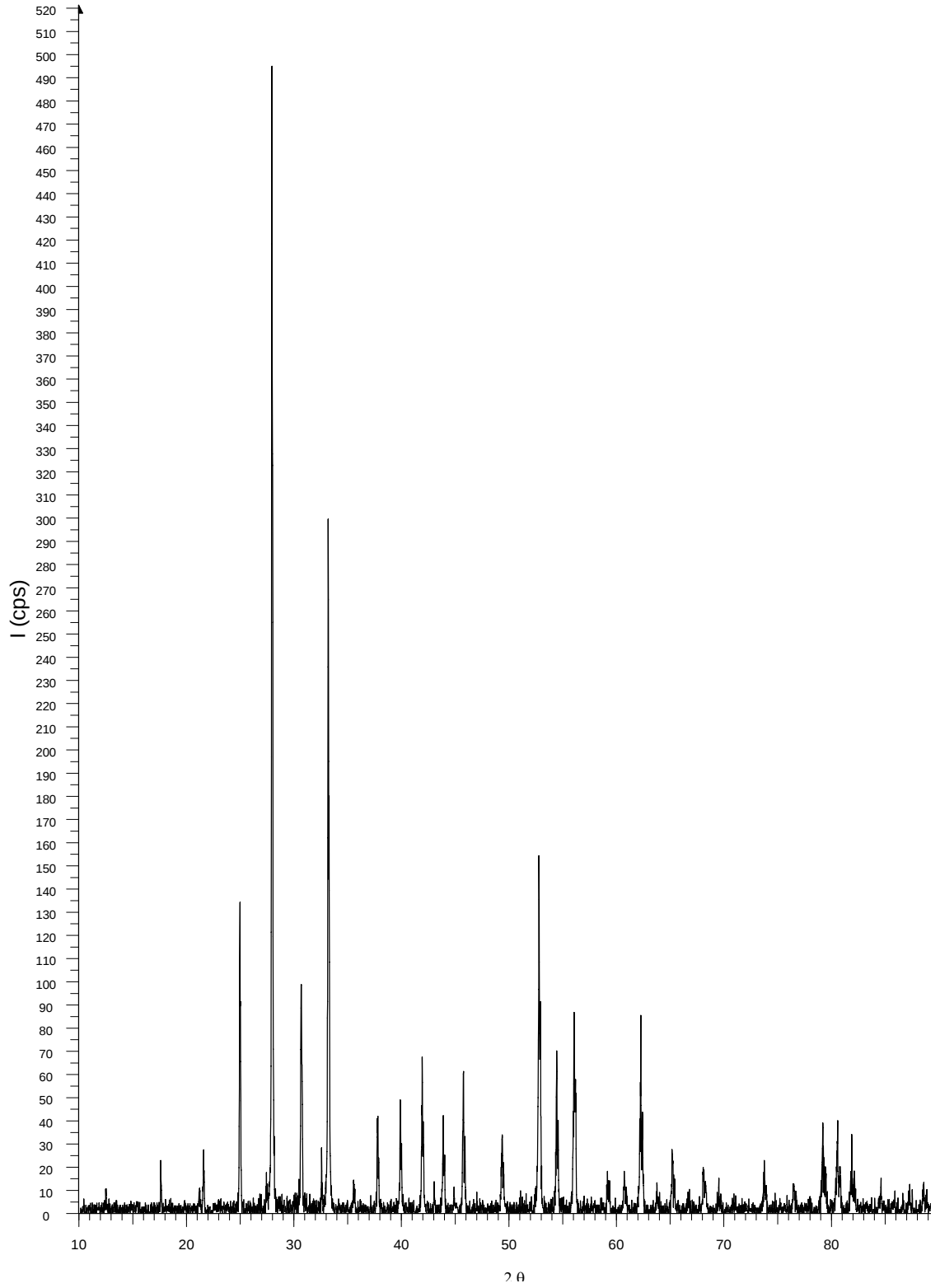
Şekil 4.21 %6 Mol MnO_2 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Sistemin XRD Toz Deseni.
a. 810°C'de Ani Soğutma Sonrası,
b. 800°C'de 24 Saat Isıl İşlem.

Tablo 4.23 %6 Mol MnO₂ Katkılanmış γ -Bi₂O₃ Sistemin XRD Toz Deseni (810 °C`de Ani Soğutma Sonrası)

Pik No	h k l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	2 0 0	17,599	17,548	5,0353	5,0498	2,9
2	2 1 1	21,547	21,535	4,1208	4,1232	6,4
3	2 2 0	24,940	24,916	3,5674	3,5708	24,9
4	3 1 0	27,927	27,913	3,1923	3,1938	100,0
5	2 2 2	30,665	30,640	2,9132	2,9155	23,0
6	3 2 1	33,183	33,163	2,6976	2,6992	69,1
7	4 0 0	35,559	35,526	2,5226	2,5249	2,8
8	3 3 0	37,778	37,760	2,3794	2,3805	11,4
9	4 2 0	39,907	39,887	2,2572	2,2583	11,7
10	3 3 2	41,958	41,923	2,1515	2,1532	12,3
11	4 2 2	43,890	43,881	2,0612	2,0616	8,6
12	5 1 0	45,785	45,772	1,9802	1,9807	13,5
13	5 2 1	49,403	49,385	1,8433	1,8439	8,5
14	5 3 0	52,823	52,812	1,7317	1,7321	27,0
15	6 0 0	54,482	54,467	1,6828	1,6833	15,3
16	6 1 1	56,102	56,089	1,6380	1,6384	27,0
17	5 4 1	59,239	59,245	1,5586	1,5584	3,4
18	6 2 2	60,784	60,785	1,5226	1,5226	3,0
19	6 3 1	62,304	62,301	1,4890	1,4891	15,1
20	4 4 4	63,819	63,797	1,4573	1,4578	2,9
21	7 1 0	65,291	65,273	1,4280	1,4283	4,7
22	7 2 1	68,181	68,176	1,3743	1,3744	4,6
23	6 5 1	73,806	73,819	1,2828	1,2827	4,2
24	6 5 3	79,297	79,304	1,2072	1,2071	7,3
25	6 6 0	80,640	80,658	1,1905	1,1903	8,3
26	7 5 0	81,985	82,006	1,1743	1,1741	7,9
27	7 5 2	84,683	84,691	1,1436	1,1436	2,8
28	8 4 2	88,687	88,698	1,1021	1,1020	3,3

Tablo 4.24 %6 Mol MnO₂ Katkılanmış γ -Bi₂O₃ Sisteminin Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (800 °C'de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası)

Pik No	h k l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I ₀
1	2 0 0	17,542	17,543	5,0516	5,0512	4,7
2	2 1 1	21,536	21,529	4,123	4,1243	6,0
3	2 2 0	24,913	24,909	3,5712	3,5717	24,1
4	3 1 0	27,915	27,905	3,1936	3,1947	100,0
5	2 2 2	30,649	36,631	2,9146	2,9163	16,4
6	3 2 1	33,161	33,153	2,6494	2,7000	59,7
7	4 0 0	35,527	35,516	2,5248	2,5256	3,2
8	3 3 0	37,755	37,749	2,3808	2,3812	10,2
9	4 2 0	39,888	39,875	2,2583	2,2590	10,8
10	3 3 2	41,916	41,911	2,1536	2,1538	13,7
11	4 2 2	43,863	43,869	2,0624	2,0621	6,3
12	5 1 0	45,765	45,759	1,9810	1,9812	13,5
13	5 2 1	49,392	49,371	1,8437	1,8444	8,1
14	5 3 0	52,805	52,796	1,7323	1,7325	25,7
15	6 0 0	54,442	54,451	1,6840	1,6837	14,6
16	6 1 1	56,070	56,073	1,6389	1,6388	17,7
17	5 4 1	59,242	59,228	1,5585	1,5588	4,5
18	6 2 2	60,782	60,766	1,5226	1,5230	3,2
19	6 3 1	62,286	62,282	1,4894	1,4895	14,5
20	7 1 0	65,255	65,253	1,4287	1,4287	5,8
21	7 2 1	68,171	68,155	1,3745	1,3847	3,7
22	6 5 1	73,800	73,795	1,2829	1,2830	3,5
23	6 5 3	79,273	79,278	1,2075	1,2075	8,1
24	6 6 0	80,617	80,631	1,1908	1,1906	5,7
25	7 5 0	81,972	81,979	1,1745	1,1744	6,1
26	7 5 2	84,648	84,662	1,1440	1,1439	2,3
27	9 1 0	87,347	87,334	1,1155	1,1156	2,1
28	8 4 2	88,649	88,667	1,1024	1,1023	2,2



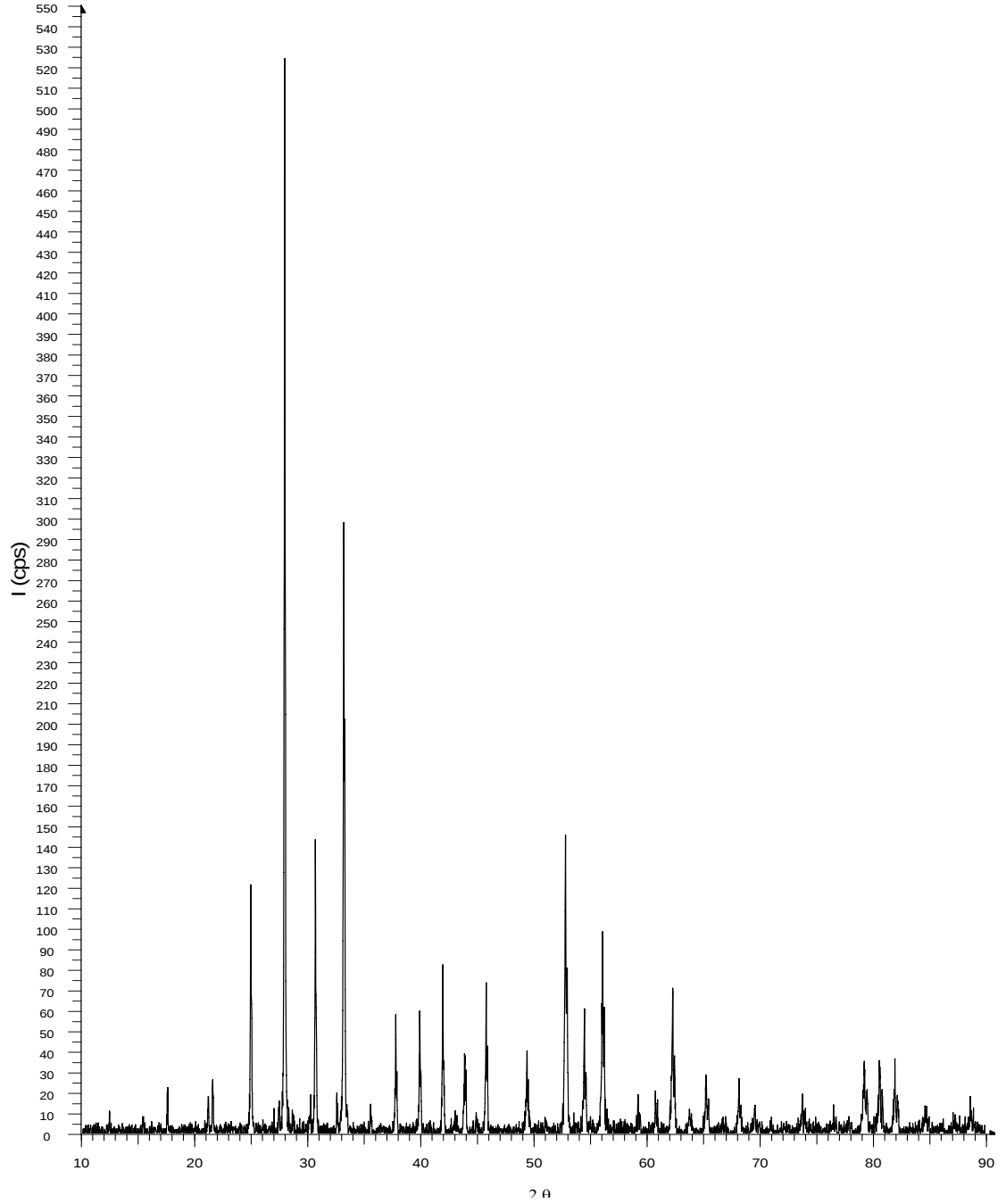
Şekil 4.22 %8 Mol MnO_2 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni (800 °C`de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası).

Tablo 4.25 %8 Mol MnO₂ Katkılanmış γ -Bi₂O₃ Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (800 °C`de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası)

Pik No	h k l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	2 0 0	17,532	17,543	5,0546	5,0513	5,1
2	2 1 1	21,510	21,529	4,128	4,1243	5,1
3	2 2 0	24,896	24,909	3,5735	3,5718	27,9
4	3 1 0	27,896	27,905	3,1957	3,1947	100,0
5	2 2 2	30,619	30,631	2,9175	2,9163	19,9
6	3 2 1	33,141	33,153	2,7010	2,7000	63,1
7	4 0 0	35,500	35,516	2,5267	2,5256	3,0
8	3 3 0	37,720	37,749	2,3830	2,3812	8,9
9	4 2 0	39,839	39,875	2,2599	2,2590	10,4
10	3 3 2	41,902	41,910	2,1543	2,1539	15,0
11	4 2 2	43,847	43,868	2,0631	2,0622	9,1
12	5 1 0	45,847	45,759	1,9818	1,9813	13,0
13	5 2 1	49,355	49,370	1,8450	1,8445	7,1
14	5 3 0	52,785	52,796	1,7329	1,7326	34,8
15	6 0 0	54,430	54,451	1,6843	1,6838	15,6
16	6 1 1	56,060	56,072	1,6392	1,6388	18,9
17	5 4 1	59,184	59,227	1,5599	1,5589	3,8
18	6 2 2	60,744	60,766	1,5235	1,5230	3,8
19	6 3 1	62,279	62,281	1,4896	1,4895	19,5
20	7 1 0	65,243	65,253	1,4289	1,4287	5,9
21	7 2 1	68,141	68,154	1,3750	1,3748	4,4
22	6 4 2	69,564	69,583	1,3503	1,3500	3,6
23	6 5 1	73,812	73,794	1,2828	1,2830	5,2
24	8 1 1	76,559	76,511	1,2434	1,2435	3,2
25	6 5 3	79,279	79,277	1,2075	1,2075	8,9
26	6 6 0	80,639	80,630	1,1905	1,1906	9,3
27	7 5 0	81,972	81,978	1,1745	1,1744	7,3
28	7 5 2	84,683	84,661	1,1436	1,1439	3,3

Tablo 4.25. devamı

29	9 1 0	87,359	87,333	1,1154	1,1156	2,8
30	8 4 2	88,692	88,666	1,1020	1,1023	3,2

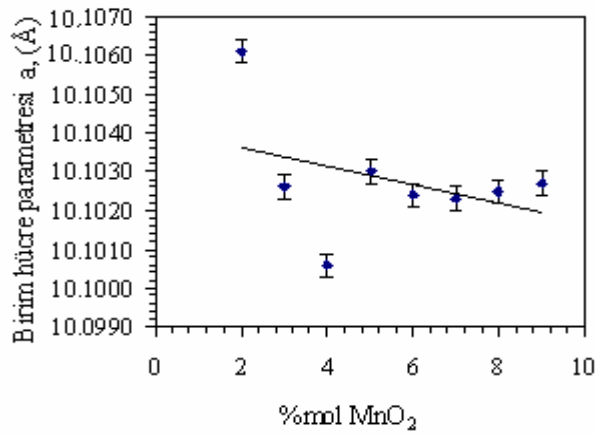


Şekil 4.23 %10 Mol MnO_2 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni (800 °C’de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası).

Tablo 4.26 %10 Mol MnO₂ Katkılanmış γ -Bi₂O₃ Fazının Ölçülen XRD Toz Deseni Verileri (800 °C'de 24 Saat Isıl İşlem Sonrası)

Pik No	h k l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	2 0 0	17,504	17,539	5,0626	5,0524	3,6
2	2 1 1	21,522	21,524	4,1255	4,1253	4,9
3	2 2 0	24,903	24,903	3,5725	3,5726	23,3
4	3 1 0	27,881	27,899	3,1975	3,1954	100,0
5	2 2 2	30,619	30,624	2,9174	2,9170	29,1
6	3 2 1	33,127	33,145	2,7021	2,7006	59,3
7	4 0 0	35,502	35,507	2,5266	2,5262	3,4
8	3 3 0	37,716	37,740	2,3832	2,3817	12,1
9	4 2 0	39,852	39,865	2,2602	2,2595	12,2
10	3 3 2	41,894	41,900	2,1547	2,1544	17,2
11	4 2 2	43,849	43,857	2,0630	2,0626	7,7
12	5 1 0	45,732	45,747	1,9824	1,9817	15,3
13	5 2 1	49,341	49,358	1,8455	1,8449	7,8
14	5 3 0	52,772	52,782	1,7333	1,7330	30,4
15	6 0 0	54,539	54,437	1,6841	1,6841	12,6
16	6 1 1	56,060	56,058	1,6392	1,6392	20,7
17	5 4 1	59,225	59,212	1,5589	1,5592	3,7
18	6 2 2	60,762	60,750	1,5231	1,5234	4,7
19	6 3 1	62,268	62,265	1,4898	1,4899	14,7
20	7 1 0	65,247	65,236	1,4288	1,4290	6,3
21	7 2 1	68,140	68,136	1,3750	1,3751	5,7
22	6 5 1	73,759	73,774	1,2836	1,2833	3,9
23	6 5 3	79,239	79,255	1,2080	1,2078	7,2
24	6 6 0	80,605	80,607	1,1009	1,1909	6,9
25	7 5 0	81,953	81,955	1,1747	1,1747	7,4
26	8 4 2	88,667	88,640	1,1023	1,1025	3,8

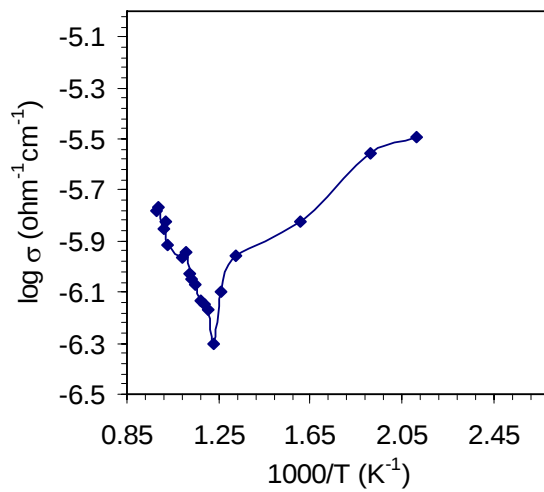
XRD verilerinde hesaplanan birim hücre sabitlerinin % mol MnO_2 katkı miktarına bağlı değişimleri Şekil 4.24’ de görülmektedir. Grafikten anlaşılabileceği gibi MnO_2 katı miktarı arttıkça, γ -formundaki katı çözeltiye ait birim hücre parametrelerinin azda olsa azalma eğilimi göstermektedir. Gözlenen bu sonucun literatürde var olan iyonik yarıçaplarla uyum içinde olduğu sonucuna varıldı. İyonik yarıçaplar: $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1.03 \text{ \AA}$, $r_{\text{Bi}^{5+}} = 0.53 \text{ \AA}$ ve $r_{\text{Mn}^{4+}} = 0.53 \text{ \AA}$ ’ dur (O^{2-} iyonu K.S.:6 için) [48,73,74].



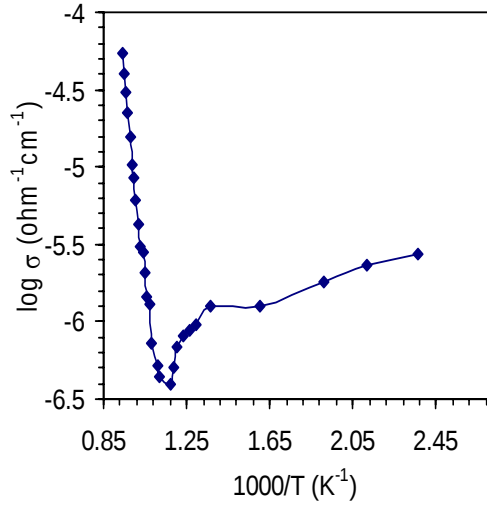
Şekil 4.24 γ - Bi_2O_3 Fazına Ait Ölçülen Birim Hücre Parametrelerinin % Mol MnO_2 Karşı Çizilen Grafiği.

4.2.2. MnO_2 - Bi_2O_3 İkili Sistemi İçin İletkenlik Ölçüm Sonuçları

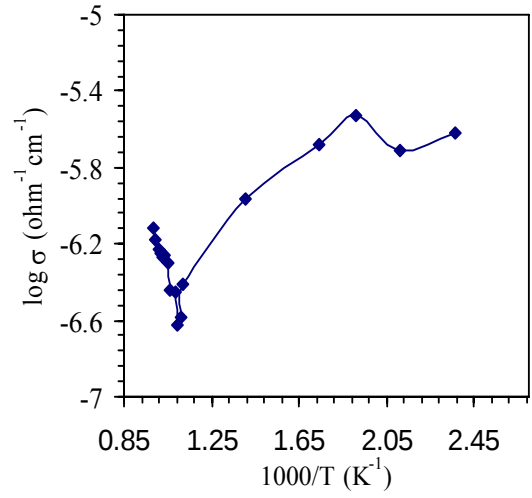
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{x-1} (\text{MnO}_2)_x$ ikili sisteminde *bcc* birim hücre tipinde elde edilen katı çözelti örneklerinin iletkenlik ölçüm sonuçlarından bazıları aşağıdaki şekillerde görülmektedir.



Şekil 4.25 %3 Mol MnO_2 Katkılanmış γ - Bi_2O_3 Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi.

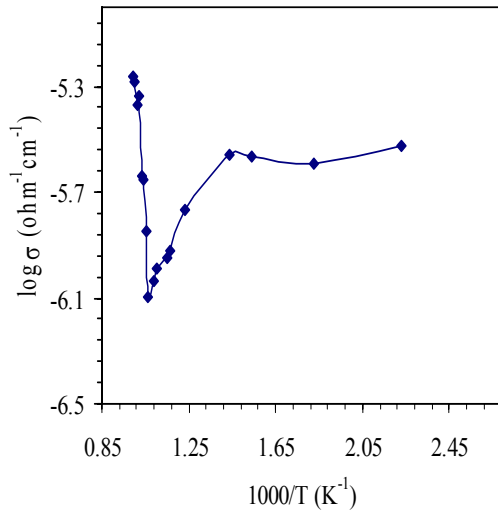


(a)

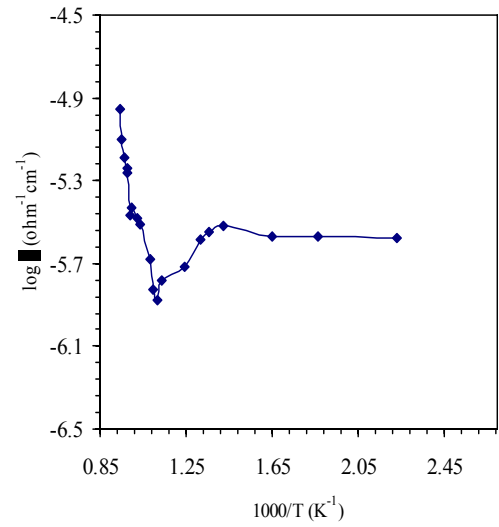


(b)

Şekil 4.26 a.%4 Mol MnO₂ ve b. %5 Mol MnO₂ Katkılanmış γ-Bi₂O₃ Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi.

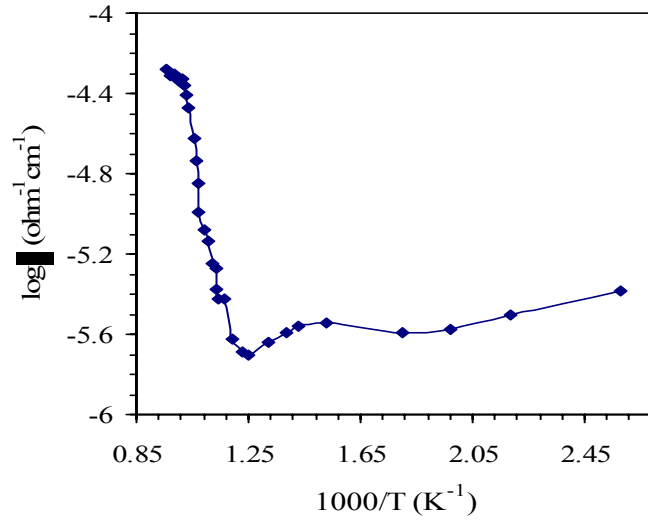


(a)



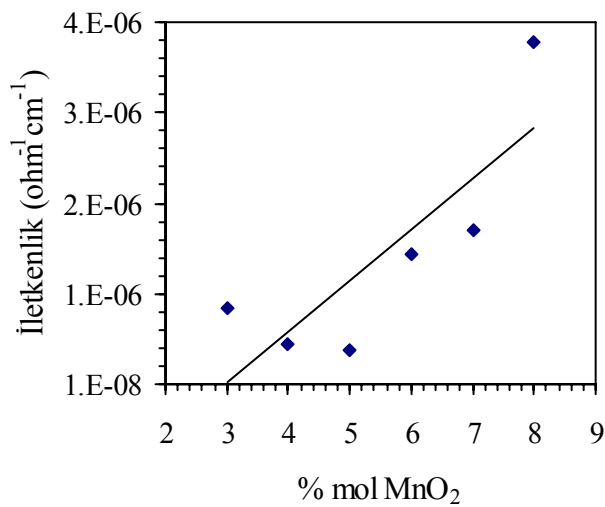
(b)

Şekil 4.27 a.%6 Mol MnO₂ ve b. %7 Mol MnO₂ Katkılanmış γ-Bi₂O₃ Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi.



Şekil 4.28 %8 Mol MnO₂ Katkılanmış γ -Bi₂O₃ Fazının Ölçülen Elektriksel İletkenliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi.

MnO₂ elektriksel iletkenliğe ait ölçülen grafiklerde de görüleceği gibi düzgün geçişler gözlenememiştir. Ancak grafikler dikkatle incelendiğinde iletkenliğin başlangıç sıcaklarında düzensizlik hakimken, sıcaklık artmaya başladığında iletkenlik değerleri de sıcaklıkla çok az oranda değişmektedir. En iyi iletkenlik değeri %8 mol MnO₂ katkılı γ -Bi₂O₃ fazında gözlenmektedir. Çalışılan ikili sistem bütün olarak düşünüldüğünde sentezlenen malzemeler katı oksit yakıt hücresi (SOFC) üretiminde kullanılabilir niteliği taşımamaktadır .



Şekil 4.29 600°C'de % Mol MnO₂ karşın İletkenlik Değeri.

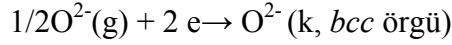
İkili sisteme ait; $\log \sigma_T - (1 / T)$ grafikleri incelendiğinde, iletkenliklerin sıcaklıkla ~ 550 °C civarına kadar pek değişmediği, çok azda olsa bir azalma gösterdiği, ~ 550 °C'den itibaren ise aniden yükseldiği anlaşılmaktadır. İletkenlikteki ani yükselmenin literatürde bilinen $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faz dönüşümü nedeniyle olduğu belirlendi. ~ 550 °C'den daha düşük sıcaklıklarda iletkenliklerin çoğunlukla sabit kalması da, O^{2-} iyonlarının hareket etmeleri için gerekli aktivasyon enerjinin sağlanamamasının veya MnO_2 katkısıyla kristal örgüde yeterli miktarda oksijen anyon örgü boşluğu oluşamamasının etkili olabileceği sonucuna varıldı. Bunu temel nedeni/nedenleri aşağıda detaylarıyla tartışılmıştır.

Sisteme ait XRD ve elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları birlikte değerlendirilerek aşağıdaki bulgular elde edilmiştir.

1. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MnO}_2)_x$ sisteminde elde edilen γ -tipi katı çözelti ancak 750°C ve üzeri ısıtma işlem sıcaklıklarında elde edilebilmektedir. Bu $(\text{BiO})_{1-x}(\text{V}_2\text{O}_5)_x$ sistemine göre daha yüksek bir sıcaklıktır. Buna göre metastable faz olan γ fazının oluşumunda hem reaksiyon sıcaklığı hem de doping maddesinin cinsi etkili olmaktadır.
2. Öngörülen reaksiyon mekanizmasına göre Mn^{4+} katyonunun sıcaklık etkisi ile difüze olarak *bcc* birim hücredeki uygun boşluğa (muhtemelen örgüdeki oktahedral boşluğa/boşluklara) yerleşmeleri, ancak bu difüzyonun oluşabilmesi için yüksek sıcaklık gerektiği belirlendi.
3. Mn^{4+} iyonlarının örgüye yerleşmesiyle birlikte *bcc* tipinde ve literatürde belirtilen $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{20}$ veya $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ genel formülüyle gösterilen, Sillenite tipi malzemelere benzer ürünlerin ($\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ şeklinde formülize edilebilecek) olduğu bulgulandı. Mn katyonlarının örgüye yerleşmeleri, örgüde yer alan Bi katyonları ile yer değiştirme sonucunda gerçekleşmektedir.
4. Üretilen Sillenite tipi katı çözeltiye ait birim hücre sabitlerindeki ve iletkenliklerdeki değişimler dikkate alındığında, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ ikili sisteminin tersine örgüde var olan Bi^{3+} katyonlarının Bi^{5+} katyonlarına yükseltgenmesinin daha olası/baskın bir mekanizma olduğu öngörüldü. Buna göre, safsızlık olarak katılan MnO_2 etkisiyle aşağıda verilen reaksiyonların oluşabileceği düşünüldü;



Bu yükseltgenme esnasında ise havadaki moleküler oksijenin de indirgenerek;



bcc örgüsündeki uygun boşluklara (muhtemelen 8c ve 24F boşlukları) yerleştikleri öngörüldü. Bu durum ise kristal örgüde O^{2-} boşluklarının oluşmasının aksine, örgüdeki oksijen iyonlarının doluluk oranı artacaktır.

5. Yukarda ön görülen bulguyu sistemde gözlenen iletkenlik sonuçları da destekler niteliktedir. Çünkü ölçülen iletkenlik değerleri en fazla $\sim 10^{-6}$ ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) civarındadır. Bu değer literatürde bilinen ve bu çalışmada üretilen $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ katı elektrolitinin iletkenlik değeriyle karşılaştırılabilir değerde değildir. İletkenlik değerlerinin çok düşük çıkması kristal örgüde yeterince O^{2-} boşluklarının oluşmamasından kaynaklanmaktadır. Şayet örgüde O^{2-} boşlukları oluşmuş olsaydı, en azından $\sim 10^{-2}$ ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) mertebesinde iletkenlik değerlerinin gözlenebilmesi gerekirdi.
6. Bu bulgular katkı konsantrasyonunun artışının iyi bir oksijen iyonik iletkenlik için gerekli olan disorder yapıyı veya derecesini arttırmadığı, tam tersine “order” yapıyı daha baskın hale getirdiğine işaret etmektedir.
7. Diğer taraftan sıcaklık yükseltilmesi, gerektiği oranda O^{2-} iyon transport hızını da arttıramamıştır. Kristal örgüde var olan $\text{Bi}^{3+}\text{-O}$ bağları yerine yeni ve elektrostatik çekim kuvveti daha fazla olması beklenen $\text{Bi}^{5+}\text{-O}$ veya $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ bağlarının oluşumu, göç hızı artışına engelleyici yönde etki etmektedir.
8. Oluşan yeni bağlanmalar dikkate alındığında; katyon- oksijen bağlarının kısaldığı, buna bağlı olarak ta O^{2-} iyonlarının örgü noktalarından çok azda olsa sapma gösterecekleri; bunun sonucunda da çok az da olsa kristal yapının düzensizleşebileceği (O^{2-} iyon örgüsü bakımından) söylenebilir. Ancak böyle bir etki elektriksel iletkenliğin artışına çok fazla etkili olmayacaktır. Nitekim Şekil 4.31.’de verilen safsızlık konsantrasyonuna bağlı iletkenlik verileri de bunu desteklemektedir. Safsızlık miktarı etkisiyle, iletkenlik $\sim 10^{-8}$ ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) mertebesinde $\sim 10^{-6}$ ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) derecesine kadar yükselebilmektedir.
9. Bu bilgiler ışığında; *bcc* tipi (Bi_2O_3)-(MnO₂) sisteminin bir katı elektrolit olabilme veya SOFC fabrikasyonunda kullanılabilme özelliğine sahip olduğu söylenemeyecektir. Kullanılması durumunda, SOFC’nin enerji üretim verimi oldukça düşük olacaktır.

KAYNAKLAR

1. Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H. , Aldinger, F., Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure , Ionic Conductivity. J. Eur. Ceram. Soc., 1999, 19, 1801-1826.
2. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C.M. , Jitianu, M., Phases investigation in the antimony doped Bi_2O_3 system. J. Eur. Ceram. Soc., 24, 1295- 1299, 2004.
3. Kharton, V.V., Marques, F.M.B., Tsipis, E.V., Viskup, A.P., Vyshatko, N.P., Patrakeevev, M.V., Naumovich, E.N. , Frade, J.R., Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements. Solid State Ionics, 168, 137-151, 2004.
4. Kobayashi, K. , Tsunoda, T., Oxygen permeation , electrical transport properties of 60 Vol. % $\text{Bi}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_3$, 40 vol. % Ag composite prepared by the sol-gel method. Solid State Ionics, 175, 405-408, 2004.
5. Löfberg, A., Boujmiai, S., Capoen, E., Steil, M.C., Pirovano, C., Vannier, R.N., Mairesse, G. , Bordes-Richard, E., Oxygen permeation versus catalytic properties of bismuth-based oxide ion conductors used for propene oxidation in a catalytic dense membrane reactor. Catal. Today., 91-92, 79-83, 2004.
6. Basu, A., Brinkman, A.W. , Hashemi, T., NTC characteristics of bismuth based ceramic at high temperature. Int. J. Inorg. Mater., 3, 1219-1221, 2001.
7. Leontie, L., Caraman, M., Delibaş, M. , Rusu, G.I., Optical properties of bismuth trioxide thin films. Mater.Res.Bull., 36, 1629-1637, 2001.
8. Takeyama, T., Takahashi, N., Nakamura, T. , Ito, S., Growth of the high reflectivity Bi_2O_3 glass films by atmospheric pressure halide CVD. Opt. Mater., 26, 413-415, 2004.
9. Leontie, L., Caraman, M., Visinoiu, A. , Rusu, G.I., On the optical properties of bismuth oxide thin films prepared by pulsed laser deposition. Thin Solid Films, 473, 230-235, 2005.
10. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J. , Morante, J.R., Bi_2O_3 as a selective sensing material for NO detection. Sensor. Actuat. B-chem., 99, 74-89, 2004.
11. Drache, M. , ark. Structures , oxide mobility in Bi-Ln-O materials:Heritage of Bi_2O_3 , *Chem. Rev.*, 107, 80-96, 2007.

12. Belenli, I. , Turkoglu, O., Insulation coating of silver tapes using an organometallic solution of Zr , Ca for appliacation to Bi-Based superconductors. Supercond. Sci. Tech., 16, 39-44, 2003.
13. Nair, S.U.K., Warriar, P.R.S. , Koshy, J., Superconducting Bi(2223) thick film on Ba₂HoNbO₆: a new perovskite ceramic substrate. Brit. Ceram. T., 102, 158-160, 2003.
14. Harwig, H.A., On the Structure of Bismuthsesquioxide: the α , β , γ , δ -Phase. Z. Anorg. Allg. Chem., 444, 151-166, 1978.
15. Chehab, S., Conflant, P., Drache, M., Boivin, J-C. , McDonald, G., Solid-state reaction pathways of Sillenite-phase formation studied by high-temperature X-ray diffractometry , differential thermal analysis. Mater.Res.Bull., 38, 875-897, 2003.
16. Takahashi, T., Esaka, T. , Iwahara, H., Oxide ion conduction in the sintered oxides of MoO₃- doped Bi₂O₃. J. Appl. Electrochem., 7, 31-35, 1977.
17. Crumpton, T.E., Francesconi, M.G. , Greaves, C., The Structural chemistry of Bi₁₄MO₂₄ ($M = \text{Cr, Mo, W}$) phases: bismuth oxides containing discrete MO₄ tetrahedra. J. Solid. State. Chem., 175, 197-206, 2003.
18. Ekhelikar, S. , Bichile, G.K., Synthesis , structural characterization of (Bi₂O₃)_{1-x}(Y₂O₃)_x solid solutions. Bull. Mater. Sci., 27, 19-22, 2004.
19. Taberp, P. , Filipek, E., Synthesis , properties of a solid solution formed in the CrVMoO₇-AlVMoO₇ system. J. Therm. Anal. Calorim., 77, 183-191, 2004.
20. Cahen, H.T., Van Den Belt, T.G.M., De Wit, J.H.W. , Broers, G.H.J., The Electrical Conductivity of δ -Bi₂O₃ Stabilized by Isovalent Rare-Earth Oxides R₂O₃. Solid State Ionics, 1, 411-423, 1980.
21. Miyayama, M., Katsuta, S., Suenaga, Y. , Yanagida, H., Electrical Conduction in β -Bi₂O₃ Doped with Sb₂O₃. J.Am. Ceram. Soc., 66, 585-588, 1983.
22. Drache, M., Obbade, S., Wignacourt, J.P. , Conflant, P., Structural , Conductivity Properties of Bi_{0.775}Ln_{0.225}O_{1.5} Oxide Conductors ($Ln = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$) with Rhombohedral Bi-Sr-O Type. J. Solid. State. Chem., 142, 349-359, 1999.
23. Cullity, B., Çeviri; Sümer, A.; X-Işınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 83-94, 1966.
24. Skoog A.D. , Holler F.J. , Nieman T.A. ; Ensrrümental Analiz İlkeleri, 548, 549,

- 272- 296, Bilim Yayıncılık, Özkan Matbaacılık, 1997.
25. Bruker AXS GmbH, Diffracplus PDF Maint Powder Diffraction Database Manage Software, Printed in the Federal Republic of Germany, 2000.
 26. Kane, P.F., Larrabee, G.B., “Characterization of Semiconductor Materials”, McGraw Hill Book Co., U.S.A., 4, 1970.
 27. Kumar, P.P., Yashonath, S., “Ionic Conduction in the Solid State”, J. Chem.Sci., 118 (1): 135-154, 2006.
 28. Yashima, M., Ishimura, D., “Crystal Structure , Disorder of the Fast Oxide-Ion Conductor Cubic Bi_2O_3 ”, Chemical Physics Letter, 378: 395-399, 2003.
 29. Boyapati, S., Wachsmann, E.D., Jiang, N., “Effect of Oxygen Sublattice Ordering on Interstitial Transport Mechanism , Conductivity Activation Energies in Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides”, Solid State Ionics, 140:149-160, 2001.
 30. Shriver, D.F., Atkins, P.W., Çeviri, Özkaz, S., Çetinkaya, B., Gül, A., Gök, Y., Anorganik Kimya, Bilim Yayıncılık, 3. Baskı, 515-516, 1999.
 31. J. Larminie , A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2nd edition, John Wiley , Sons Ltd, 2003.
 32. M.H. Westbrook, The Electric Car: Development , Future of Battery, Hybrid , Fuel-Cell Cars, London: Institution of Electrical Engineers; Society of Automotive Engineers, 2001.
 33. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design , Applications by S.C. Singhal , K. Kendall (Eds.), Publisher: Elsevier Science, 2004.
 34. Harwig, H.A. , Gerards, A.G., Electrical Properties of the α , β , γ , δ Phases of Bismuth Sesquioxide. J. Solid. State. Chem., 26, 265-274, 1978.
 35. Caignan A.G., Holt E.M.; New 1,4-dihydropyridine Derivates with Hetero , Saturated B Rings, Journal of Chemical Crystallography 32, 315-323, 2002.
 36. Gattow G. , Schütze D., Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie B, 328, 44-68, 1964.
 37. Yamashita, M., “Resistivity Correction Factor for the Four-Probe Method”, J.Phys. E: Sci. Instrum., 20: 1454-1456, 1987.
 38. Topsoe, H., “Geometric Factor In Four Point Resistivity Measurement”, Semiconductor Division 472-13, Vedbaek, 38-40, 1968.
 39. Jiang, N., Wachsmann, E. D., Jung, S. H., “A Higher Conductivity Bi_2O_3 -Based Electrolyte”, Solid State Ionics, 150: 347-353, 2002.

40. Yaremchenko, A. A., Kharton, V. V., Naumovich, E. N., Tonoyan, A. A., "Stability of δ - Bi_2O_3 -based Solid Electrolytes", *Material Research Bulletin*, 35: 515-520, 2000.
41. Takahashi, T., Iwahara, H., Nagai, Y., "High Oxide Ion Conduction in Sintered Bi_2O_3 Containing SrO , CaO or La_2O_3 ", *Journal of Applied Electrochemistry*, 2: 97-104, 1972.
42. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J., Morante, J. R., " Bi_2O_3 As A Selective Sensing Material for NO Detection", *Sensors , Actuators B*, 99: 74-89, 2004.
43. Harwig, H.A., Gerards, A.G., "The Polymorphism of Bismuth Sesquioxide", *Thermochimica Acta.*, 28: 121-131, 1979.
44. Medvedeva, N. I., Zhukov, V. P., Gubanov, V. A., "Electronic Structure , Properties of δ - Bi_2O_3 ", *Fiz. Tverd. Tela*, 32: 1865-1867, 1990.
45. Boivin, J.C., "Structural , Electrochemical Features of Fast Oxide Ion Conductors", *International Journal of Inorganic Materials*, 3: 1261-1266, 2001.
46. Turkoglu, O., Soylak, M., "Synthesis of the β , δ Phases of Bi_2O_3 Stabilized by Gd_2O_3 ", *Asian Journal of Chemistry*, 14: 3-4, 2002.
47. Turkoglu, O., Altiparmak, F., Belenli, I., "Stabilization of Bi_2O_3 Polymorphs with Sm_2O_3 Doping", *Chem. Pap.*, 57 (5): 304-308, 2003.
48. Turkoglu, O., Belenli, I., "Electrical Conductivity of γ - Bi_2O_3 - V_2O_5 Solid Solution", *Journal of Thermal Analysis , Calorimetry*, 73: 1001-1012, 2003.
49. Chiodelli, G., Magistris, A., Spinolo, G., Tomasi, C., Antonucci, V., Giordano, N., "Electrical Properties in the Bi-rich part of the Bi, Mo/O system", *Solid State Ionics*, 74: 37-45, 1994.
50. Miyayama, M., Yanagida, H., "Oxygen Ion Conduction in γ - Bi_2O_3 Doped with Sb_2O_3 ", *Journal of Materials Science*, 21: 1233-1236, 1986.
51. Nascimento, M.L.F. , Wanatabe, S., Universal Curve of Ionic Conductivities in Binary Alkali Tellurite Glasses. *Brazilian Journal of Physics.*, 36,795-798, 2006.
52. Kakinuma, K., Yamamura, H., Haneda, H., Atake, T., "Oxide-Ion conductivity of $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ System Based On Brownmillerite Structure", *Solid State Ionics*, 140: 301-306, 2001.
53. Gutierrez, D., Pena, O., Duran, P., Moure, C., "Crystal Structure, Electrical Conductivity, Seeback Coefficient of $\text{Y}(\text{Mn,Ni})\text{O}_3$ Solution", *J. European Cramic Society*, 22: 567-572, 2002.

54. Cho, S. K., Park, S. H., Kim, K. H., Choi, J. S., “Electrical Conductivity of the System $\text{ThO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ ”, Bulletin Korean Chemistry Soc., 9 (1): 21-23, 1988.
55. Lee, S. H., Lee, J. H., Kim, K. H., “Electrical Properties of Pure , Cadmium-Doped Indium Sesquioxide”, Buletin Korean Chemistry Soc., 10 (5): 418-422 ,1989.
56. Nakayama, S., Sakamoto, M., “Electrical Properties of New Type High Oxide Ionic Conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (RE= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy)”, Journal of European Ceramic Society, 18: 1413-1418, 1998.
57. Medernach, J.W. , Snyder, R.L., Powder Diffraction Patterns , Structures of the Bismuth Oxides. J.Am. Ceram. Soc., 61, 494-497, 1978.
58. Boyapati, S., Wachsman, E.D., Chakoumakos, B.C., “Neutron Diffraction Study of Occupancy , Positional Order of Oxygen Ions in Phaze Stabilized Cubic Bismuth Oxide”, Solid State Ionics, 138: 293-304, 2001.
59. Saatci, B., Ari, M., Gunduz, M., Meydaneri, F., Bozoklu, M. , Durmus, S., Thermal , electrical conductivities of Cd–Zn alloys ,Matter 18 (2006) 10643–10653, 2006.
60. Zhong, G.H., Wang, J.L., Zeng, Z., Ionic Transport Properties in doped $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, IOP Publishing, 29, 106-109, 2006.
61. Çolak, H., Bozoklu, M., Yılmaz, S., Arı, M., Turkoğlu, O., “Oxiygen Ionic Conduction in The Tetragonal Type Bi_2O_3 Solid Soliution Doped With Dy_2O_3 ”2nd Turkish Crystallographic Meeting, Kayseri, 2006.
62. Brown, M. E., Introduction to Thermal Analysis Techniques , Applications G.B. at The University Press, Cambridge, 1988.
63. Karmazin, E., Barhoumi, R., Satre, P., ‘ Use of Microwaves in, Thermal Analysis’ J: Thermal. Anal., 30, 43,29,1269, 1985.
64. Karmazin, E., Barhoumi, R., Satre, P., Microwaves , Thermodilatometry Thermochim. Acta, 85, 291, 1985.
65. Mackenzie, R. C., Differential Thermal Analysis Vol. 1 , 2. Academic Press. London, 1969.
66. Arora N., Deo G., Wachs I.E. , Hirt A.M., Surfaces Aspects of Bismuth Metal Oxide Catalysts, Journal of Catalysis, 159, 1-13, 1996.
67. <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/ky.html>
68. <http://www.kimyaevi.org/elementler/vanadyum/vanadyum.asp>

- 69. [http:// www.kimyaevi.org/elementler/mangan/mangan.asp](http://www.kimyaevi.org/elementler/mangan/mangan.asp)
- 70. [http:// en.wikipedia.org/wiki/Vanadium%28V%29_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium%28V%29_oxide)
- 71. [http://en.wikipedia.org/wiki/MnO₂](http://en.wikipedia.org/wiki/MnO2)
- 72. Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H. , Aldinger, F., Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure , Ionic Conductivity. J. Eur. Ceram. Soc., 19, 1801- 1826, 1999.
- 73. Shannon, R.D., Acta Crystallogr.A32, 751, 1976.
- 74. Jia, Y.Q., J.Solis State Chem.95, 184, 1991.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı: Handan ÖZLÜ

Anne Adı: Altun

Baba Adı: Süleyman

1984 yılında Kayseri de doğdu. İlköğretimini ve orta öğretimini Kayseri 60.Yıl Cumhuriyet İlk Öğretim Okulunda tamamladı. Lise öğretimini Kayseri Kocasinan Atatürk Lisesinde tamamladı. 2001 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne yerleştirildi. 2005 yılında Malatya İnönü Üniversitesinden mezun olduktan sonra aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalına kaydını yaptırdı. Öğrenimine halen Erciyes Üniversitesinde devam etmektedir.

e.mail:handanozlu@hotmail.com

Tel: 0536 446 06 76