

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

**Tb₄O₇, La₂O₃, Sm₂O₃ VE Nd₂O₃ DÖRTLÜ KATKILI
Bi₂O₃ ELEKTROLİT MALZEME SENTEZLENMESİ,
YAPISAL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**Hazırlayan
Seçil KARACA**

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet ARI**

Yüksek Lisans Tezi

**Eylül 2022
KAYSERİ**

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

**Tb₄O₇, La₂O₃, Sm₂O₃ VE Nd₂O₃ DÖRTLÜ KATKILI
Bi₂O₃ ELEKTROLİT MALZEME SENTEZLENMESİ,
YAPISAL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Seçil KARACA**

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet ARI**

**Eylül 2022
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

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

Seçil KARACA

İmza

“Tb₄O₇, La₂O₃, Sm₂O₃ ve Nd₂O₃ Dörtlü Katkılı Bi₂O₃ Elektrolit Malzeme Sentezlenmesi, Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin Araştırılması” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Seçil KARACA

İmza

Danışman

Prof. Dr. Mehmet ARI

Fizik ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

İmza

TEŞEKKÜR

Öncelikle danışmanlığımı üstlenen; bilgisine, vizyonuna ve rehberliğine son derece güvendiğim kıymetli hocam Prof. Dr. Mehmet ARI' ya verdiği destek ve gösterdiği anlayıştan dolayı çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmam boyunca karşılaştığım zorluklarda yardımlarını esirgemeyen ve beni yüreklendiren değerli hocam Dr. Murat BALCI' ya çok teşekkür ederim.

Bunun yanında tez savunmama katılarak yapıcı eleştirileri ile tezimin son şeklini almasını sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Buket SAATÇI ile Prof. Dr. Semra DURMUŞ ACER' e teşekkürler ederim.

Ve oğlum Ata, varlığın için sonsuz teşekkür ederim.

Seçil KARACA

Eylül 2022, KAYSERİ

**Tb₄O₇, La₂O₃, Sm₂O₃ VE Nd₂O₃ DÖRTLÜ KATKILI Bi₂O₃ ELEKTROLİT
MALZEME SENTEZLENMESİ, YAPISAL VE ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Seçil KARACA

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2022
Danışman: Prof. Dr. Mehmet ARI**

ÖZET

Bu tez çalışmasında, Bi₂O_{3(1-x-y-z-t)} Tb₄O_{7(x)} La₂O_{3(y)} Sm₂O_{3(z)} Nd₂O_{3(t)} dörtlü katkılı bizmut tabanlı katı oksit yakıt pili elektrolit sistemlerinin yapısal ve elektriksel özellikleri araştırıldı. Numuneler, x=5-10, y=5-10-15-20, z=5-10-15-20, t=5-10-15-20 katkı oranlarında sekiz adet A kodlu seri olarak adlandırılıp katı hal reaksiyonları ile sentezlendi. 750°C’de 100 saat ısıtılma tabi tutuldu.

Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları, katkı miktarının artışı ile iletkenlik değerlerinin azaldığını gösterdi. En az katkılı olan A1 numunesi en yüksek oksijen iyonik iletkenlik değerine sahip olan numunedir. 755°C’de $2,39 \cdot 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 995°C’de $1,02 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ değerlerini almıştır. Düşük sıcaklık aktivasyon enerjisi değerleri $0.50 \leq E_a \leq 1.12$ eV arasında, yüksek sıcaklık aktivasyon enerjisi değerleri ise $0.14 \leq E_a \leq 0.63$ eV arasındadır. XRD sonuçlarına göre bütün numuneler için karışık faza sahip oldukları belirlendi. DTA analizinde A1 numunesi hariç faz geçişi görülmedi. TG analizleri ise çok az kütle kaybı yaşandığını gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Bi₂O₃, Tb₄O₇, KOYP, Elektriksel iletkenlik, Aktivasyon enerjisi

**SYNTERICES OF Tb_4O_7 , La_2O_3 , Sm_2O_3 AND Nd_2O_3 DOPED Bi_2O_3
ELECTROLYTE MATERIALS AND ANALYSIS OF THEIR STRUCTURAL
AND ELECTRICAL PROPERTIES**

Seçil KARACA

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
Master Thesis, September 2022
Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ARI**

ABSTRACT

In this thesis, $Bi_2O_{3(1-x-y-z-t)} Tb_4O_{7(x)} La_2O_{3(y)} Sm_2O_{3(z)} Nd_2O_{3(t)}$ tetrad doped bismuth based structural and electrical properties of solid oxide fuel cell electrolyte systems were investigated. The samples were named as eight A-coded series with additive ratios, $x=5-10$, $y=5-10-15-20$, $z=5-10-15-20$, $t=5-10-15-20$ and followed by solid state reactions synthesized. It was heat treated at $750^\circ C$ for 100 hours.

The electrical conductivity measurement results showed that the conductivity values decreased with the increase in the amount of additive. The least doped A1 sample is the sample with the highest oxygen ionic conductivity value. At $755^\circ C$, conductivity value is $2,39.10^{-1} (\Omega.cm)^{-1}$, at $995^\circ C$ $1,02 (\Omega.cm)^{-1}$ it has reached the level. Low temperature activation energies are between $0.50 \leq E_a \leq 1.12$ eV, and high temperature activation energies are between $0.14 \leq E_a \leq 0.63$ eV. According to the XRD results, it was determined that all samples had mixed phase. No phase transition was observed in the DTA analysis, except for the A1 sample. TG analyzes showed very little mass loss.

Keywords: Bismuth trioxide, Bi_2O_3 , Terbium peroxide, Tb_4O_7 , SOFC, electrical conductivity, Activation energy

İÇİNDEKİLER

Tb₄O₇, La₂O₃, Sm₂O₃ VE Nd₂O₃ DÖRTLÜ KATKILI Bi₂O₃ ELEKTROLİT MALZEME SENTEZLENMESİ, YAPISAL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Yakıt Pili	5
1.2. Yakıt Pili Çeşitleri.....	7
1.3. Katı Oksit Yakıt Pilleri (SOFC).....	9
1.4. Saf Bi ₂ O ₃ Kristal Modifikasyonları.....	12
1.5. Bi ₂ O ₃ Fazlarının İletkenlik Yapısı.....	14
1.6. Bi ₂ O ₃ Fazlarının Örgü Yapıları.....	17

2. BÖLÜM

YÖNTEM ve MATERYAL

2.1. Kristal Yapı Analizi	22
2.1.1. Bragg Yasası.....	23
2.1.2. X-ışınları Difraksiyon Metodu (XRD)	24
2.2. Termal Analiz.....	26

2.2.1. Termogravimetrik Analiz (TG veya TGA)	26
2.2.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	29
2.3. Elektriksel İletkenlik	30
2.3.1. 4-Nokta Elektriksel Ölçüm Tekniği	32
2.3.2. Aktivasyon Enerjisi	34
2.4. Kullanılan Kimyasallar	37
2.4.1. Bizmut (III) Oksit	37
2.4.2. Terbiyum (III ,IV) Oksit	38
2.4.3. Samaryum (III) Oksit	39
2.4.4. Neodimyum (III) Oksit	40
2.4.5. Lantan (III) Oksit	41
2.5. Karışımların Hazırlanması	42

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Kristal Yapı Analiz Sonuçları	44
3.2. Termal Analiz Sonuçları	50
3.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları	61
3.4. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması	73

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	84

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Yakıt pillerinin elektrolit türlerine göre kıyaslanması.....	7
Tablo 1.2.	Katı Oksit Yakıt Pilinin (SOFC) Bileşenlerinin Özellikleri	12
Tablo 1.3.	Saf Bi_2O_3 ve bazı Bi_2O_3 tabanlı katkılı çalışmalardan elde edilen iletkenlik değerlerinin kıyaslaması	17
Tablo 2.1.	Termal Analiz Yöntemlerinin karşılaştırılması	26
Tablo 2.1.	Katı Karışım için Bi_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , La_2O_3 ve Tb_4O_7 miktarları .	42
Tablo 3.1.	$\text{Bi}_2\text{O}_{3(1-x-y-z-t)}$ $\text{Tb}_4\text{O}_{7(x)}$ $\text{La}_2\text{O}_{3(y)}$ $\text{Sm}_2\text{O}_{3(z)}$ $\text{Nd}_2\text{O}_{3(t)}$	45
Tablo 3.2.	$\text{Bi}_2\text{O}_{3(1-x-y-z-t)}$ $\text{Tb}_4\text{O}_{7(x)}$ $\text{La}_2\text{O}_{3(y)}$ $\text{Sm}_2\text{O}_{3(z)}$ $\text{Nd}_2\text{O}_{3(t)}$ beşli karışımının 650°C 755°C ve 860°C ‘deki sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değerleri	73
Tablo 3.3.	$\text{Bi}_2\text{O}_{3(1-x-y-z-t)}$ $\text{Tb}_4\text{O}_{7(x)}$ $\text{La}_2\text{O}_{3(y)}$ $\text{Sm}_2\text{O}_{3(z)}$ $\text{Nd}_2\text{O}_{3(t)}$ karışımı için aktivasyon enerji değerleri	74

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Yakıt Pili Çalışma Mekanizması	5
Şekil 1.2.	Katı oksit yakıt pilinin çalışma mekanizması	10
Şekil 1.3.	Katı Oksit Yakıt Pillerinde kullanılan elektrolit türlerinin iletkenlik- sıcaklık ilişkisi	11
Şekil 1.4.	Saf Bi_2O_3 n δ , β , α ve γ kristal faz görünümü.....	12
Şekil 1.5.	Bi_2O_3 için faz dönüşüm sıcaklıkları diyagramı.....	14
Şekil 1.6.	Saf Bi_2O_3 fazlarının iletkenlik-sıcaklık ilişkisi	15
Şekil 1.7.	Kusurlu florityapı modelinde δ -fazlı Bi_2O_3 birim hücre yapısı	18
Şekil 1.8.	Sillen modeline göre kusurlu florit tipi kristal yapısı	19
Şekil 1.9.	Gattow modeline göre kusurlu florit tipi kristal yapısı	19
Şekil 1.10.	Willis modeline göre kusurlu florit kristal yapısı	20
Şekil 2.1.	X-ışınlarının Bir Kristal Tarafından Kırınımı	23
Şekil 2.2.	Bruker AXS D8 Advanced tipi XRD sistem görüntüsü	25
Şekil 2.3.	Goniometre ünitesi.....	25
Şekil 2.4.	Termogram tipleri	27
Şekil 2.5.	DTA alındığında oluşan endotermik ve ekzotermik pikler	30
Şekil 2.6.	4-Nokta Elektriksel iletkenlik Ölçüm Tekniğinin Şematik Gösterimi	32
Şekil 2.7.	Bilgisayar kontrollü elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi	33
Şekil 2.8.	Alümina iletkenlik ölçüm kiti	34
Şekil 2.9.	İletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi	35
Şekil 2.10.	Bi_2O_3 'in Kristal Yapısı	38
Şekil 2.11.	Bizmut Kristalinin Görünümü	38
Şekil 2.12.	Terbiyum kristalinin görünümü	39
Şekil 2.13.	Samaryum Kristalinin Görünümü.....	40
Şekil 2.14.	Neodim Kristalinin Görünümü	41
Şekil 2.15.	Lantan Kristalinin Görünümü	42
Şekil 2.16.	Agat Havan	43
Şekil 2.17.	Kül fırın.....	43
Şekil 3.1.	750 °C 'de 100 saat ısıtılma işlemine tabii tutulan A1, A2, A3 ve A4 toz numunelerinin XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.....	45

Şekil 3.2.	750 °C ‘de 100 saat ısıtılma işlemi tutulan A5,A6,A7 ve A8 toz numunelerin XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.....	46
Şekil 3.3.	750°C’de 100 saat ısıtılma işlemi ve Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra A1,A2,A3 ve A4 palet numunelerinin XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.....	47
Şekil 3.4.	750°C’de 100 saat ısıtılma işlemi ve Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra A5,A6,A7 ve A8 palet numunelerinin XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.....	48
Şekil 3.5.	Katkı oranı %25 mol, %35 mol, %40 mol, %55 mol ve %70 mol olan heterojen karışımların mol katkı oranına karşılık gelen FWHM değeri ve ortalama kristal boyutları	49
Şekil 3.6.	Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A1 numunesinin DTA/TG eğrisi	51
Şekil 3.7.	Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A2 numunesinin DTA/TG eğrisi	52
Şekil 3.8.	Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A3 numunesinin DTA/TG eğrisi	53
Şekil 3.9.	Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A4 numunesinin DTA/TG eğrisi	54
Şekil 3.10.	Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A5 numunesinin DTA/TG eğrisi	55
Şekil 3.11.	Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A6 numunesinin DTA/TG eğrisi	56
Şekil 3.12.	Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A7 numunesinin DTA/TG eğrisi	57
Şekil 3.13.	Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A8 numunesinin DTA/TG eğrisi	58
Şekil 3.14.	Elektrik iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A1,A2,A3 ve A4 numunelerinin karşılaştırılmış DTA/TG eğrisi.....	59
Şekil 3.15.	Elektrik iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A5,A6,A7 ve A8 numunelerinin DTA/TG eğrisi.....	60
Şekil 3.16.	A1 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği.....	62
Şekil 3.17.	A2 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği.....	63

Şekil 3.18.	A3 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği.....	64
Şekil 3.19.	A4 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği.....	65
Şekil 3.20.	A5 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği.....	66
Şekil 3.21.	A6 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği.....	67
Şekil 3.22.	A7 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği.....	68
Şekil 3.23.	A8 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği.....	69
Şekil 3.24.	A1, A2, A3 ve A4 numunelerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiklerinin karşılaştırılması.....	70
Şekil 3.25.	A5, A6, A7 ve A8 numunelerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiklerinin karşılaştırılması.....	71

GİRİŞ

Enerji, temel olarak insan ihtiyaçlarını karşılamak ve yaşam kalitesini arttırmak için kullanılır. Aynı zamanda bir ülkenin ekonomik ve sosyal kalkınma potansiyelini yansıtan çok önemli bir göstergesidir. Dünyanın geleneksel enerji kaynakları sınırlı olmasına rağmen nüfusun ve sanayileşmenin sürekli artmasının bir sonucu olarak enerji talebi gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde fosil enerji kaynaklarının giderek artan kullanımı küresel düzeyde evre üzerinde birçok yıkıcı etkiye neden olmaktadır[1, 2]. Bu enerji kaynaklarının yakıt olarak kullanımı ile açığa çıkan zehirli gazların atmosferdeki oksijen oranını azaltması ve karbondioksit oranını artırması dolayısıyla küresel ısınmaya sebep olması bu yakıtların en büyük dezavantajı olarak bilinir. Öte yandan bu tür yakıtların yer kabuğu altında stoklarının sınırlı miktarda bulunduğu yani yenilenebilir kaynak olmaması diğer en önemli dezavantajdır.

Günümüzde ülkelerin ekonomik ve sosyal kalkınma için en önemli amaçlarından birisi de ucuz, temiz, güvenilir ve kolay elde edilebilen bir enerji kaynağı sağlamaktır. Bu amaçla, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları ile etkin ve ucuz enerji üretim/kullanım teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik yoğun araştırmalar sürdürülmektedir. İnsan ve evre açısından daha az zararlı olan; Güneş, hidrolik, rüzgar, jeotermal, biokütle ve deniz enerjileri gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına alternatif olan yakıt pilleri, son yıllarda dikkatleri üzerine çekmeyi başarmıştır. Elektrokimyasal yoldan elektrik enerjisi üretebilen ve çalışma aksamı ile birlikte evre kirliliğinin önüne geçmeyi amaçlamaktadır. Hidrojen ile çalışan yakıt pili hücrelerinde, doğaya herhangi bir karbon, nitrojen veya sülfür oksit salınmamaktadır. Diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre en önemli avantajları ise; öncelikle üretilen enerji verimi yüksektir. Yakıt olarak kullanılan hidrojen daha güvenilirdir ve son olarak mobil uygulamalar durumunda cihaz hafıflığı ve yüksek teorik verimliliğe sahiptir.

Bütün yakıt pilleri temelde aynı ilkelerle çalışır. Yakıt pillerindeki iki ince elektrot ve bunların arasına sıkıştırılmış bir elektrolit bulunur. Anoda gelen yakıt, orada iyonlara ve elektronlarına ayrışır. İyonlar elektrolitten geçip katoda ulaşırken elektronlar da bir elektrik devresi üzerinden DC/AC dönüştürücüsüne veya DC motoruna gönderilir. Katotta, iyonlar oksijenle birleşip su buharı üretir. Yakıt pilinde kullanılan yakıt ve elektrolite bağlı olarak farklı tepkimeler olur. Farklı tepkimelerde de değişik yan ürünler ortaya çıkar. Sonuç olarak yapılan işlem elektrolizin tam tersidir[3].

Yakıt pillerinin sınıflandırılması, kullanılan elektrolit malzemelerin özelliğine göre belirlenir. Günümüzde en yaygın kullanılan yakıt pilleri, Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC), Proton Dönüşümlü Zarlı Yakıt Pili (PEM), Alkalın Yakıt Pili (AFC), Erimiş Karbonat Yakıt Pili (MCFC), Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC), Direkt Metanol Yakıt Pili (DMFC) olarak sınıflandırılabilir. Bu yakıt pilleri arasında katı oksit yakıt pili yüksek enerji, yüksek verim, güç yoğunluğu ve buna benzer nedenlerden ötürü yoğun araştırmaların ve çalışmaların odağı haline gelmiştir.

Yüksek sıcaklıkta çalışan katı oksit yakıt pilleri maliyetlerinin ucuz olmasının yanında kullanışlı olup doğada bol miktarda bulunan ve üretimi de oldukça kolay olan hidrojeni ve hidrojenin yanı sıra doğal gaz ve metanolü de yakıt olarak kullanırlar. Katı Oksit yakıt Pillerinin çalışma sıcaklığı 500°C-1000°C 'de aralığındadır. Sıvı elektrolit yerine sert seramik elektrolit kullanılır. Katı elektrolitin her iki tarafı geçirgen özel elektrot madde ile kaplanmıştır. Sessiz çalışmaları, atık problemlerinin olmaması, tasarımı basit, imalatı ve kullanımı kolay olması nedeniyle bilim adamları bu sistemlerin geliştirilmesi amacıyla çalışmalar yapmaktadır. Diğer taraftan araştırmacılar % 60 seviyesinde olan katı oksit yakıt pillerinin verimini daha yüksek seviyelere ulaştırmak için de sentezleme yoluyla düşük sıcaklıkta yüksek iyonik iletkenlik özelliğine sahip farklı katı elektrolit elde etme yoluna gitmişlerdir. Bu zamana kadar katı oksit yakıt pilleri için elde edilen katı elektrolitler seryum çoğunlukla da zirkonyum tabanlıdır. Ancak iyi bir oksijen iyonu elektriksel iletkenlik özelliği göstermesinden dolayı bizmut tabanlı katı elektrolit sistemlerinin son zamanlarda kristalografik ve elektriksel iletkenlikleri araştırılmakta ve tartışılmaktadır[4]. Bilimsel çalışmalar düşük sıcaklıklarda, yüksek O^{-2} iletkenliğine ve yüksek verime sahip yeni elektrolitler üretilmesi üzerine yoğunlaşmışlardır. Yapılan çalışmalar Bi_2O_3 fazları içerisinde oksijen iyonu elektriksel iletkenliği gösteren β , γ ve δ fazlarını oda sıcaklığında kararlı hale getirebilmek üzerine yapılmaktadır. Bunun

içinde katkılama yolu ile bizmutun içine çeşitli lantanitler veya toprak alkali metalleri eklenerek sentezleme uygulanır. Katkılama işlemi ile fazların kristal yapısında oksijen iyonu oluşması durumu ile oksijen anyonlarının mobiliteleri yüksek oksijen iyonik elektriksel iletkenliği gösterebilir. Böylelikle katkılama ile elektriksel iletkenliğin arttığını söyleyebiliriz[5, 6].

Bi_2O_3 fazlarının endüstriyel ve bilimsel öneminden dolayı araştırmaların yoğunluğu da artmaktadır. Bundan dolayı endüstri de katı elektrolitlerin üretiminde temel madde olarak aynı zamanda elektrokimyasal pil yapımında da kullanılır. Elektrokimyasal piller iki elektrottan meydana gelmiş iyonik iletken membranlar olup temel bileşenleri elektrolitlerdir. Aynı zamanda yüksek oksijen iyonik elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olan bizmut tipi elektrolitler foto iletkenlik, foto lüminesans, düşük band gap enerjisi, dielektrik permissive, magneto optik, piezo elektrik, negatif sıcaklık katsayısı (NTC), yüksek termal stabilite gibi özelliklerinden dolayı da modern katıhal teknolojisinde, elektronik ve seramik endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal pillerde elektrolit olarak katkılı ZrO_2 malzemesi de yoğun olarak kullanılır. Özellikle yttria katkılı zirkonya sistemleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu sistemler 900°C nin üzerinde çalışırlar. Bi_2O_3 bileşiğinin fazları kristal yapı özelliklerinden dolayı oksijen iyonik iletken özelliği gösterirken, iletkenlik değerleri ortamın oksijen gazı kısmi basıncına ve sıcaklığına bağlı olarak değişir. Zirkonya temelli elektrolitler ile aynı sıcaklığa ait bizmut temelli elektrolitlerin iletkenliklerini kıyasladığımızda bizmut tabanlı olanların daha yüksek bir iyonik iletkenliğe sahip olduğunu görmekteyiz. Bu nedenle Bi_2O_3 fazlarına ait çalışmalar önem kazanmıştır. Yapılan çalışmalar özellikle Bi_2O_3 bileşiğinin daha düşük sıcaklıklarda yüksek iyonik elektriksel iletkenliğini artırmak yönündedir. Burada ki temel amaç ise yüksek verimli enerji üretebilen katı oksit yakıt hücre sistemlerinin fabrikasyonu içindir[7 – 16].

Bu tezde yakıt pilleri arasında yüksek enerji verimi ve güç yoğunluğu sebebiyle yoğun araştırma ve ilginin odağında olan Katı Oksit Yakıt Pilleri (SOFC) üzerinde deneysel çalışmalar yapıldı. Katı oksit yakıt pillerinde son zamanlarda araştırmaya daha çok meydedilen tabanlı katı elektrolitlerin yapısal, termal ve elektriksel özelliklerini incelendi. Saf Bi_2O_3 içerisine belirlenen oranlarda Tb_4O_7 , La_2O_3 , Sm_2O_3 ve Nd_2O_3 katı hal reaksiyonları ile katkılandı. 8 adet toz ve palet numunelerin kristalografik özellikleri

X-Işını Kırınım (XRD) metodu, termal özellikleri Diferansiyel Termal Analiz /Termogravimetri (DTA/TG) analizi ve elektriksel özellikleri 4- nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği ile belirlenmiştir.



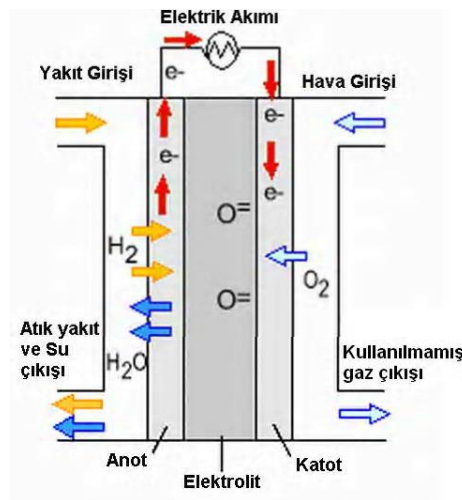
1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Yakıt Pili

Yakıt pili, elektrokimyasal bir reaksiyon ile kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren, çevreyi kirletici emisyonlar üretmeyen, yüksek verimli bir üretilir. Pek çok yakıtın kullanımına uyumlu olabilen yakıt pilinde hidrojenin yakıt olarak kullanımı halinde reaksiyon sonrası emisyon olarak sadece su oluşmaktadır.

Yakıt pilinde doğrudan birincil enerji kaynağı olarak hidrojen kullanılabileceği gibi, dönüştürme yapıldığı takdirde doğalgaz, LPG, metanol, nafta veya benzin gibi hidrojen içeren yakıtlar da kullanılabilmektedir[17]. Yakıt pilleri, yapısal olarak bataryalara benzeseler de işleyiş bakımından büyük farklılıklar vardır. Yakıt pili ile batarya arasındaki temel farklılık yakıt pillerinin enerji dönüşümünü yakıt ve oksitleyici sağlandığı sürece gerçekleştirebilmesidir. Bataryalarda ise bu dönüşüm içlerinde depolanmış enerji ile sınırlıdır.



Şekil 1.1. Yakıt Pili Çalışma Mekanizması

Yakıt pilleri şekil 1.1 de de görüldüğü üzere anot ve katot olarak iki elektrot ve ikisinin arasında konumlanmış bir elektrolit tabakasından meydana gelmiştir. Dışarıdan sağlanan yakıt (anot tarafı) ve oksitleyici (katot tarafı) ile elektrik üretirler. Elektrolit hem çözünmüş reaksiyon gazlarını hem de iyonik yükleri elektrotlar arasında taşımaktadır. Ayrıca, elektrolit yakıt ve oksitleyici gaz akımlarının doğrudan taşınmasını önleyecek fiziksel bir engel görevi de görmektedir. Yakıt pillerinde sıvı, nemli katı polimerler ve eriyikler elektrolit olarak kullanılmaktadır. Kullanılan elektrolitin özelliğine göre yakıt pili çalışma sıcaklığı da değişmektedir. Elektrotlar ise reaksiyon hızlarını artırabilmesi ve yüksek akım yoğunluğu gerçekleştirebilmesi için gözenekli yapıda kullanılmaktadır[3].

Yakıt pilleri temiz, çevreyi kirleten atık madde ürünleri çıkarmayan yüksek verime sahip enerji teknolojisidir. Yakıt pillerinin çalışma mekanizmasının anlaşılabilmesi için suyun elektrolizi deneyinden yola çıkabiliriz. Suyun elektrolizi deneyinde suya doğru akım verilerek su, hidrojen ve oksijen olarak ayrıştırılır. Yakıt pillerinde ise bu işlemin tersini düşünebiliriz. Yani suyun ayrışması işleminde elektrik akımı verilip suyun ayrıştırılması sağlanıyorsa, hidrojen ve oksijenin reaksiyonu sonucunda da elektrik enerjisi alınmalıdır. Yakıt pili yakıtın enerjisini elektrokimyasal reaksiyon sonucunda doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür[18].

Yüksek verimlilik, yakıt piline bağlı olarak düşük çalışma sıcaklığı, hareketli parça içermemesi ve bu nedenle titreşimsiz çalışma, hızlı cevap süresi ve az mekanik aksam temel üstünlükleri olarak sayılabilir. Ayrıca boyutlarının küçük olması, modüler olmaları, atık ısılarının kullanılabilir olması diğer enerji sistemlerine nazaran tercih sebebidir[19].

Tarihçesi;

- 1839'da keşfedilmiş
- 1932'de üzerinde gelişmeler sağlanmış
- 1952 yılında NASA tarafından uzay çalışmalarında enerji sağlayıcı olarak kullanılmış
- 1960'lı yıllarda ilk yakıt hücreli traktör yapımı ile kara ulaşımında kullanıma sunulmuş
- 1980'li yıllarda yakıt hücreli tren
- 1990'lı yıllarda yakıt hücreli denizaltı ve uçak ile gelişim göstermiş

Son yıllarda kara araçlarında ve güç santrallerinde yaygın araştırma ve uygulama konusudur.

Yakıt pilleri dünyanın artan enerji ihtiyacını karşılayacak potansiyele sahip olduğunu kanıtlamış bir sistemdir. Çevresel felaketlerin bir numaralı sebebi olan fosil yakıt kullanımına alternatif olarak lanse edilmesi onu gelecekte enerji üretiminde çok önemli bir noktaya getirecektir. Yakıt pillerinin yaygınlaşmasının önünde çözülmesi gereken bazı problemler vardır. Bunların en önemlileri maliyet ve alt yapıdır. Bu zamandan sonra cep telefonundan arabamıza ve evimizdeki enerji ihtiyacına kadar her yerde yakıt pilleri kullanabileceğiz. Hatta yakıt pillerinin çok küçük bir hacimle oldukça yüksek enerji üretebilme ve bunu yaparken de sessiz ve zararlı emisyonlar yaymadan çalışması ona şehir içlerinde enerji üretme imkânı sağlarken, enerjiyi taşıırken oluşan kayıpları ciddi seviyede azaltır[3].

1.2.Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pilleri, çalışma sıcaklıkları (düşük, orta ve yüksek) , kullandıkları yakıt türü ve bünyesinde bulunan elektrolitin cinsine göre çeşitlendirilmişlerdir. Benzer çalışma sistemlerine sahip olsalar da birçok durumdan kıyaslanan özellikleri vardır. Tablo (1.1) yakıt pillerinin farklı elektrolit türlerine göre diğer önemli özelliklerinin karşılaştırılmasıdır.

Tablo 1.1. Yakıt pillerinin elektrolit türlerine göre kıyaslanması

	Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)	Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili (MCFC)	Fosforik Asitli Yakıt Pili (PAFC)	Polimer Elektrolit Yakıt Pili (PEM)	Alkali Yakıt Pili (AFC)
Elektrolit	ZrO_2 CeO_2 Bi_2O_3	$NaHCO_3$ Karbonat	H_3PO_4 Fosforik Asit	Polimer Membran	KOH (sıvı) Potasyum Hidroksit
Taşıyan Yüke	O^{2-}	CO_3^{2-}	H^+	H^+	OH^-
Katalizör	Kullanılmıyor	Nikel	Platin	Platin	Platin
Çalışma Sıcaklığı (°C)	500-1000	600-700	200	80	80
Pil Materyali	Seramik	Nikel, Paslanmaz Çelik	Karbon	Karbon	Karbon
Yakıt Türü	H_2 , Hidrokarbonlar	H_2 , Hidrokarbonlar	H_2 , Hidrokarbonlar Fosil Yakıtlar	H_2 , Hidrokarbonlar	H_2
Verim (%)	60-70	45-60	37-42	40-60	45-60
Uygulama Alanları	Elektrik sant. Ticari ve sanayi	Elektrik santralleri	Ticari uygulamalar	Askeri Uyg. Ulaşım	Uzay Uyg.

- Polimer elektrolit yakıt pili (PEM) ;

Bu tip yakıt pillerinde elektrot olarak ince ve iyon iletebilen polimer bir zar kullanılmaktadır. PEM tipi yakıt pillerinin en önemli özelliği düşük sıcaklıklarda çalışmalarıdır. Diğer bir özelliği ise, küçük hacim ve düşük ağırlığa sahip olmalarıdır. Ayrıca günümüzde üzerinde en çok çalışılan yakıt pili çeşididir. Çünkü yukarıda saydığımız özelliklerden dolayı diğer tip yakıt pillerine oranla daha avantajlı durumdadır. Ortalama olarak 80°C'de çalışmaktadır. Bundan dolayı aracın ilk hareketi hızlı ve kolaydır. Çünkü burada yakıt olarak hidrojen kullanılmaktadır. Anot ucuna gelen hidrojen proton ve elektronlarına ayrılır ve protonlar membran diye adlandırdığımız zardan geçerek katot ucuna yönlendirilmektedir.

Birden fazla hücreden meydana gelen PEM tipi bir yakıt pili: iki adet kutup başı, anot ve katot elektrotlar, proton geçişini sağlayan bir adet membran (zar) ve reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesini sağlayan katalizörden oluşmaktadır. Bu yakıt pili seri olarak birbirine bağlanan hücrelerden meydana gelmekte ve her bir hücreden elektrik akımı elde edilmektedir. Ayrıca hücre boyutunun artmasıyla da hücre başına düşen elektrik voltajı artırılabilir. Ortaya çıkan bu elektrik enerjisi AC akım olup kullanılacak cihaza göre bir dönüştürücü yardımıyla DC akım da elde edilebilir.

İlk PEM tipi yakıt pili 1950'li yıllarda yardımcı güç olarak General Electric Company tarafından uzay aracında kullanılmak üzere yapılmıştır.

Bu yıllardan itibaren çeşitli elektrolit ve membran kullanılarak günümüze kadar gelmiştir. Otomobillerde tercih edilmekle beraber cep telefonu ve diz üstü bilgisayarlarda da kullanılmaktadır[20].

- Fosforik asitli yakıt pili (PAFC);

Fosforik asitli yakıt pillerinin bu ismi almasının sebebi elektrolit olarak fosforik asit kullanılmasındandır. Bu tip yakıt pilleri 220–230°C sıcaklığa kadar çalışabilmektedir. Düşük miktarda karbon monoksit gazı açığa çıkarmaktadır. Üzerinde en fazla çalışma yapılan yakıtpili çeşitlerinden birisidir. Amerika, Kanada gibi gelişmiş ülkelerde fosforik asitli yakıt pili ile çalışan ve 200 kW güç üretebilen yakıt pili tesisleri kurulmuştur[20].

- Alkali yakıt pili (AFC);

Alkalimli tip yakıt pilleri NASA tarafından üzerinde en fazla durulan bir yakıt pili çeşididir. Bu pil çeşidinde elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklığı ortalama 75°C- 100°C arasındadır. Uzay araçlarında kullanımında %60'a varan bir verim göstermektedir. Alkaline potasyum hidroksit pahalı olduğundan geniş kullanım olanağı yoktur[20].

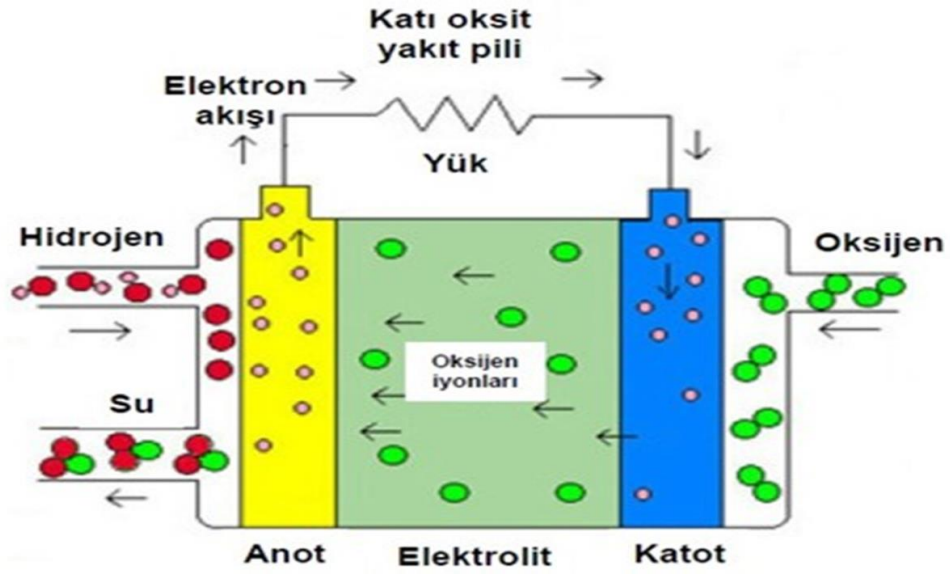
- Erimiş karbonatlı yakıt pili (MCFC);

Erimiş karbonatlı yakıt pilleri ortalama 650 – 700°C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışma özelliğine sahiptir. Elektrolit olarak erimiş karbonat kullanılmaktadır. %60 ile %75 arası bir elektrik verimi sağlamaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çalıştığı için elektrotların oluşabilecek korozyona karşı dayanıklı olmaları gerekmektedir. Elektrik santralleri gibi üretim tesislerinde kullanılmaktadır[20].

1.3. Katı Oksit Yakıt Pilleri (SOFC)

Katı oksit yakıt pilleri yüksek sıcaklıklarda çalışmakta olup ayrıca iyi bir performansa da sahiptir. Bu yüksek sıcaklık iç gelişime izin verirken kinetik enerjiyi de destekler. Yakıt hücresi bu yüksek sıcaklıktan dolayı yüksek kaliteli ısı üretir. Katı oksit yakıt hücresinin güç verimi %50 ile %60 arasında değişirken açığa çıkan ısının yakalanarak kullanılmasıyla verim %80'e kadar çıkar. Hücrenin yaklaşık güç yoğunluğu 240 (mW/cm²) iken 2 kw ve 100 MW arasında elektrik üretme kapasitesine sahiptir.

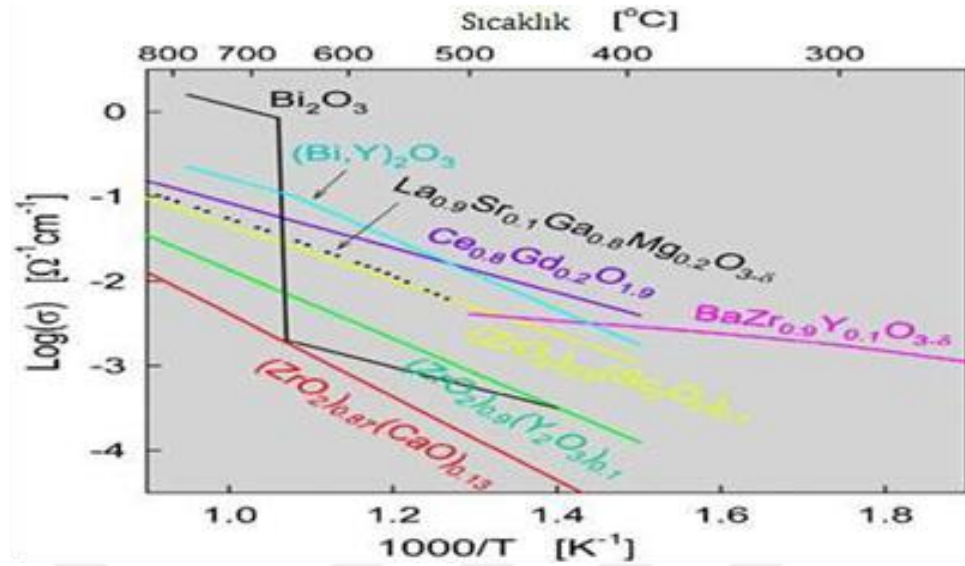
Katı oksit yakıt pilleri çok daha yüksek elektriksel verimlilik, yakıt çeşitliliği, katı elektrolit tabakası ve sızdırma gibi problemlerin olmayışı ve minimum çevresel etkilerinden dolayı tercih sebebi olan alternatif elektrik güç oluşum sistemleridir. Genellikle büyük güç üretim sistemlerinde, kojenerasyon, ticari ve sanayi uygulamalar da kullanılır[21].



Şekil 1.2. Katı oksit yakıt pilinin çalışma mekanizması

Katı oksit yakıt pilleri çalışma mekanizması şu şekildedir; anot elektrotuna gönderilen H_2 (yakıt) katı elektrolitin yapısında bulunan O^{2-} iyonları ile reaksiyona girerek su buharı ve elektron açığa çıkmaktadır. Elektronlar dış devreyi dolaşarak katot elektrotuna ulaşır. Elektronları dış devredeki hareketleri ile enerji üretimi sağlanmaktadır. Bu elektronlar katot elektrotuna gönderilen O_2 gazı ile reaksiyona girerek O^{2-} iyonlarına dönüşürler. Oluşan bu iyonlar katı elektrolitten geçer ve anoda ulaşırlar. Katı elektrolitten oksit iyonlarının hareketleri şöyle gerçekleşir; Katı oksit yakıt pillerinde kullanılan katı elektrolitin yapısında oksijen boşlukları bulunur. Oksit iyonları bu boşluklarda sıcaklığın etkisi ile hareket ederler ve anot elektrolitine ulaşırlar. Yakıt olarak hidrojenin ve oksitleyici gazların (hava) sürekli gönderilmesi ile elektrik enerjisi üretimi sağlanmış olur. Kısaca aşağıdaki reaksiyonlar (1) ve (3) anot'ta, (2) katot'ta gerçekleşmiş olur[21].





Şekil 1.2. Katı Oksit Yakıt Pillerinde kullanılan elektrolit türlerinin iletkenlik-sıcaklık ilişkisi[22]

Yakıt pillerinin en önemli bileşeni şüphesiz elektrolit tabakasıdır. Bu yüzden çalışmalarda katı oksit elektrolitler üzerine yoğunlaşmıştır. Araştırmacılar verimi, iletkenliği ve kararlılığı daha yüksek katı seramik elektrolitlerin üretimine yönelmiştir.

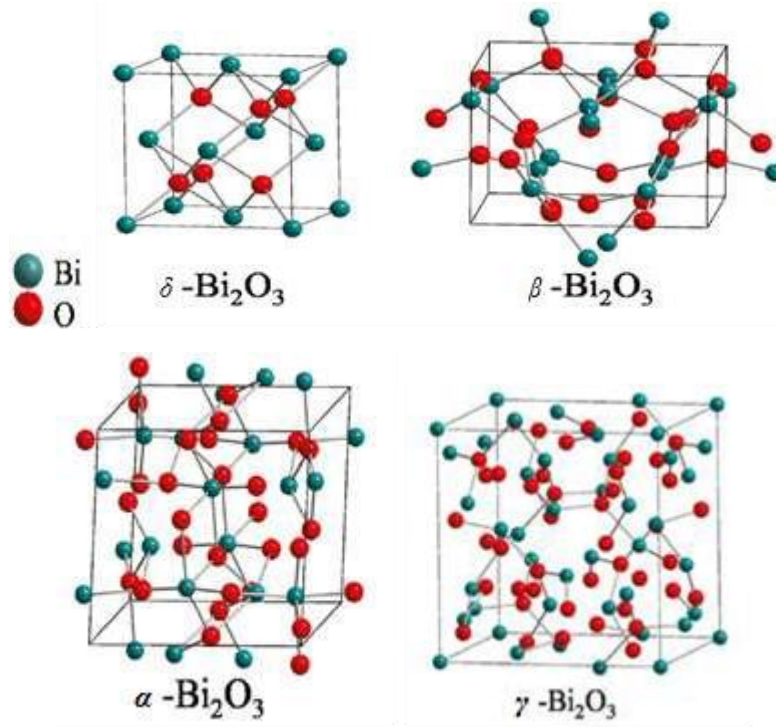
Katı oksit yakıt pilleri için tercih edilen ve bugüne kadar yaygın olarak kullanılan seramik, zirkonyum tabanlı kararlı itriyum (YSZ) idi. YSZ 700 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik gösterir. Elektrolit olarak yitrium katkılı zirkonyum yerine gadalyum katkılı seryum kullanıldığında çalışma sıcaklığını 200 santigrat derece daha düşürmek mümkün olmaktadır. Zirkonyum tabanlı elektrolitler benzer sıcaklıklarda bizmut tabanlı elektrolitlerle kıyaslandığında daha düşük iyonik iletkenlik gösterirler. Bu sebeple bizmut oksit sistemlerinin katı oksit yakıt pili gibi uygulamalar için iyi bir elektrolit olduğu düşünülmektedir[4].

Aynı zamanda Bi_2O_3 , iyonik yarıçapı daha düşük oksitli elementlerle yaptığı bileşiklerle kararlılık, elektriksel iletkenlik ve geçirgenlik bakımından dikkat çekici özelliklere sahiptir. Şekil (1.3)'de bizmut tabanlı olan elektrolitin aynı sıcaklıkta diğer seryum ve zirkonyum tabanlı olan elektrolitlere oranla daha yüksek elektriksel iletkenlik göstermiş olduğu görülmektedir.

Tablo 1.2. Katı Oksit Yakıt Pilinin (SOFC) Bileşenlerinin Özellikleri [22]

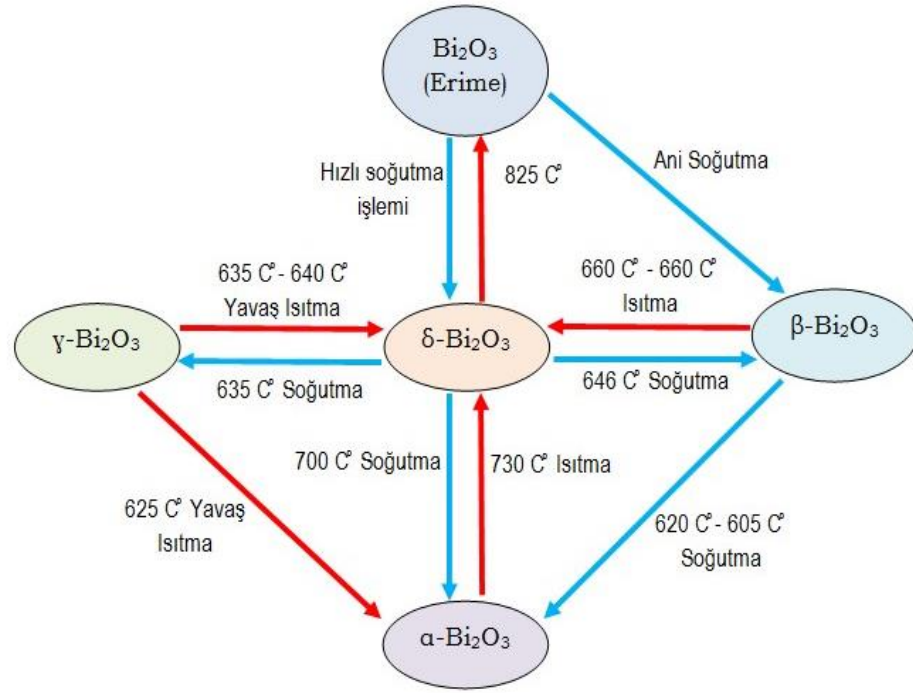
	Anot	Elektrolit	Katot	Gaz Kanalları
Mikro-Yapısal Özellikler	Gözenekli olmalı, çoklu üçlü faz bağları içermeli, sinterleme sırasında kararlı olmalı	Yoğun olmalı ve oksijen iyonlarının geçişine izin veren boşluklar içermeli.	Gözenekli olmalı, çoklu üçlü faz bağları içermeli, Sinterleme sırasında kararlı olmalı.	Yığınlar arasında ayırmıcılığı iyi olmalı, ya gözenekli olmalı ya da gaz kanalları içermeli
Kimyasal Özellikler	Kullanılacak yakıt içerisinde kararlı olmalı.	Oksitleyici ve indirgeyici gazlara karşı kararlı olmalı.	Hava (oksitleyici) ortamda kararlı olmalı.	Oksitleyici ve indirgeyici gazlara karşı kararlı olmalı.
Elektriksel Özellikler	Elektronik iletkenlik göstermeli	Kararlı iyonik iletkenlik göstermeli.	Elektronik iletkenlik göstermeli.	Elektronik iletkenlik göstermeli.
Kimyasal Uygunluk	Elektrolit ve ara bağlantılar ile reaksiyon vermemeli.	Anot ve katot tabakalarıyla reaksiyona girmemeli.	Elektrolit ve ara bağlantılar ile reaksiyon vermemeli.	Anot ve katot tabakalarıyla reaksiyona girmemeli.
Termal Genleşme	Öncelikli olarak elektrolit olmak üzere diğer tabakalarla uyumlu olmalı	Özellikle kullanılacak destek tabakasıyla ve diğer tabakalarla uyumlu olmalı.	Öncelikli olarak elektrolit olmak üzere diğer tabakalarla uyumlu olmalı.	Tüm tabakalarla uyumlu olmalı.

1.4. Saf Bi_2O_3 Kristal Modifikasyonları

Şekil 1.3. Saf Bi_2O_3 ' in δ , β , α ve γ kristal faz görünümü

Bi_2O_3 'in bugüne kadar bilinen altı farklı kristal modifikasyonu (fazı) vardır. Bunlar; monoklinik faz ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) , iç merkezli kübik (bcc) faz ($\Upsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$) , yüzey merkezli kübik faz (fcc) ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) , tetragonal faz ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) , ortorombik faz ($\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$) ve triklinik ($\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$) fazdır[23 – 27].Şekil (1.5) 'de Bi_2O_3 bileşiğine ait fazlar ve bu fazların dönüşüm sıcaklıkları verilmiştir.

Monoklinik(α -fazı) ,oda sıcaklığında kararlı olan fazdır. Yüzey merkezli kübik (δ -fazı) ise yüksek sıcaklıkta kararlıdır. Tetragonal (β -fazı) ve iç merkezli kübik (Υ -fazı) düşük sıcaklıklarda (α -fazı)na dönüşen kararsız ara sıcaklık fazlarıdır. Saf $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 730°C'ye kadar ısıtılırsa yüksek sıcaklık fazı olan $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına dönüşür. Bu faz saf $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in erime sıcaklığına (824°C) kadar kararlıdır. Oluşan bu faz fırında kendi halinde soğutulacak olur ise tekrar kararsız olan diğer fazlara dönüşebilir[26 – 30].729 °C'de meydana gelen $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazı oda sıcaklığına soğutulurken 650 °C civarında β -fazına ve yaklaşık 639 °C civarında ise Υ -fazına dönüşür. β ve Υ fazları aşağı yukarı 500 °C sıcaklığına kadar soğutulursa tekrar $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına dönüşür. Ortorombik ($\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$) fazı ve triklinik ($\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$) fazına ait daha az araştırma yapılmış. Bu yüzden bu fazlar hakkında fazla bilgiye sahip değiliz. Ortorombik ε -fazı 240 °C sıcaklıkta, triklinik ω -fazı 800 °C sıcaklıkta oldukça özel sentezleme reaksiyonları ve hidrotermal ısıtım işlemleriyle elde edilmektedir[23,24,31]. Yüksek iyonik iletkenlik içeren ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) fazının hem yüksek hem de dar bir sıcaklık aralığında kararlı olması, bu konu üzerinde yoğun araştırma ve çalışmalar yapılmasına yol açmıştır. Yani δ -fazının orta dereceli sıcaklıklarda kararlı olmasını sağlayacak incelemeler yapılmasına başlanılmıştır. Saf Bi_2O_3 bileşiğin, nadir dünya elementleri olarak adlandırılan lantanit oksit (Ln_2O_3) bileşiklerini katkılayarak (doping) yüksek iyon iletkenliği sergileyen δ - fazının kararlı hale getirilebileceği gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Bi_2O_3 için faz dönüşüm sıcaklıkları diyagramı

1.5. Bi_2O_3 Fazlarının İletkenlik Yapısı

Saf Bi_2O_3 bileşiğinin literatürde altı farklı faza sahip olduğunu ve bunlardan dördü ile aktif olarak karşılaşıldığı ve çalışıldığından bahsetmiştik. Bu fazların sahip olduğu iletkenlik türü ve hatta iletkenlik mertebeleri kullanılacak elektrolitin yapısı hakkında fikir vereceği için önemlidir. KOYP hücrelerinde kullanılacak elektrolit malzemenin yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahip olması istenir.

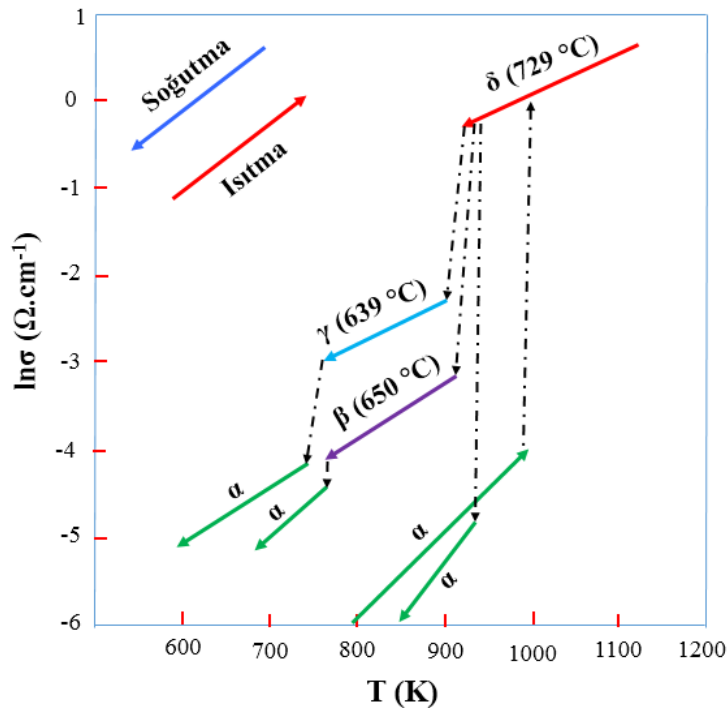
Oda sıcaklığından (25°C) itibaren ele aldığımız ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) monoklinik fazı p-tipi elektronik iletkenlik gösterir. Sıcaklık değeri 550°C 'nin üstüne çıkınca α -fazı n-tipi elektronik iletkenliğe dönüşür. Bu esnada elektronlar ve yüklü boşluklar ana yük taşıyıcılarıdır[23]. İletkenlik mertebesi yaklaşık 10^{-5} olan α -fazı bu haliyle katı elektrolit olarak tercih edilmeyecektir. Sıcaklığın 650°C 'ye ulaşmasıyla birlikte O^{2-} boşlukları hızla artmaya başlar ve sıcaklık 730°C 'de α -fazı, yüksek oksijen iyonik iletkenliğine sahip olan δ -fazına dönüşür ve iletkenliğinde keskin bir artış gözlemlenir. 824°C 'de erimiş halde olan Bi_2O_3 bileşiği artık tamamen iyonik iletkenlidir[32 – 35].

Yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 648°C) yarı kararlı olan ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) tetragonal fazı iyonik iletkenlidir. Hareketli yük taşıyıcıları oksijen iyonlarıdır. İletkenlik mertebesi yaklaşık

10^{-3} civarındır. Harwig ve Gerardssaf (β - Bi_2O_3) tetragonal fazının yüksek sıcaklıkta yüksek iletkenlik gösterdiğini söylemişlerdir[36]. β -fazı, düşük oksijen basıncı altında azalan oksijen iyonlarından dolayı karışık tip iletkenlik sergiler[37]. Soğutma işlemi yapılarak yaklaşık 303°C 'de α -fazına geçiş yapan tetragonal faz, elektronik iletkenlik sergiler.

Aynı β -fazı gibi yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 639°C) yarı kararlı olan (γ - Bi_2O_3) bcc fazı da iyonik iletkenlidir. Hareketli yük taşıyıcıları oksijen iyonlarıdır Yaklaşık 10^{-3} iletkenlik mertebesine sahiptir. 500°C 'ye kadar soğutulduğunda o da α -fazına dönüşecektir.

(δ - Bi_2O_3) fcc fazı karışık tip iletkenlik gösterir ama yüksek sıcaklıkta yük taşıyıcıları oksijen iyonlarıdır. Göstermiş olduğu iyonik iletkenlik ise diğer fazlardan (α, β, γ) daha yüksektir. δ -fazında p-tipi iletkenlik, n-tipi iletkenliğin üzerinde baskındır[38]. (δ - Bi_2O_3) fazının yapısında %25 oranında O^{2-} boşlukları bulunur ve bundan dolayı genel formülü $\text{Bi}^{+3}\text{O}_{1.5-0.5}$ şeklindedir[39]. Kısacası δ -fcc fazı kendine has kendi içinde özel bir iletkenlik mekanizmasına sahiptir. İletkenlik mertebesi yaklaşık 10^{-1} civarındır. 729°C 'de α -fazı kübik δ -fazına dönüşmüştür. Şekil 1.6 'de saf Bi_2O_3 fazları ve sıcaklık faz geçişleriyle iyonik iletkenlikleri arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Saf Bi_2O_3 fazlarının iletkenlik-sıcaklık ilişkisi [40]

Kübik(δ - Bi_2O_3) fazının yüksek oksijen iyon iletkenlik özelliğinden dolayı ideal bir katı elektrolit tabakası diyebiliriz. Lakin kararlı olduğu sıcaklık aralığının(729-824°C) dar olması bu fazın dezavantajı olarak görülmektedir. Bu çalışmanın temel amacı yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahip kübik (δ - Bi_2O_3) fazının kararlı olduğu sıcaklık aralığını genişletmektir [41, 42]. Yani bu fazın kararlı sıcaklık aralığını oda sıcaklığı mertebesine kadar çekebilmek için yapılan çalışmalardan biri lantanitlerin ve bazı yarıiletkenlerin oksit formlarını saf Bi_2O_3 bileşiği içine katkılama uygulamasıdır[43]. Bu şekilde oluşturulan kompozit yapının kristal örgüsünde oksijen iyon boşluk konsantrasyonunun arttığı ve buna bağlı olarak iyonik iletkenliğinin yükseldiği gösterilmiştir. Saf Bi_2O_3 malzemesinin içine yapılan katkıdan dolayı kristalde oksijen kusurları oluşması hedeflenir ve böylelikle oluşan bu oksijen kusurları tetragonal, kübik bcc, kübik fcc fazlarında iyon iletkenliğine yol açar. Katkılama yoluyla oda sıcaklığında kararlı hale getirilmiş tetragonal(β - Bi_2O_3) fazı O^{2-} iyonu iletkenliği gösterir. Yine aynı şekilde katkılama ile kararlı hale getirilenbcc (γ - Bi_2O_3) fazı yüksek O^{2-} iyon iletkenliği göstermektedir. Katkılama ile kararlı hale getirilen kübik fcc (δ - Bi_2O_3) fazı ise hem oksijen iyonu iletkenliği hem de elektronik iletkenlik olmak üzere karışık tip iletkenliksergileyecektir[44,45,46, 20]. Yüksek sıcaklıkfcc (δ - Bi_2O_3) fazının sergilediği elektriksel iletkenlik değeri, aynı sıcaklıkta olan zirkonya tabanlı malzemenin sergilediği elektriksel iletkenlik değerinin aşağı yukarı 100 katına eşit olduğu bilinmektedir. Literatürde en yaygın çalışılan elektrolitler katkılı zirkonyum oksit (ZrO_2), katkılı seryum oksit (CeO_2) ve katkılı bizmut oksit (Bi_2O_3) seramikleri olarak bilinir. Bunların içinde de (δ -fazlı) bizmut trioksit tabanlı olan katı seramik elektrolitin diğer bahsettiğimiz katı seramik elektrolitlere oranla aynı sıcaklıklarda daha yüksek O^{2-} iyon iletkenliğine sahip olduğunu bilmekteyiz[47].

Katkılanan madde miktarının artması kristalde örgü kusurlarını da artıracığından elektriksel iletkenlik değerinde de artış olacağı beklenir. Lakin bu durumda her zaman böyle olmadığına şahit oluyoruz. Elektriksel iletkenlik değeri, kristal de O^{2-} iyonu boşluk miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak değişim gösterir. İyon boşluk miktarı ise katkı maddesinin miktarı ve cinsi ile değişir. Bununla birlikte ortam kısmi O_2 atmosfer basıncı ve tanecik boyutu elektriksel iletkenlik değerini etkiler. Düşük atmosfer O_2 kısmi basıncı altında iletkenlik değerleri azalarak elektronik iletkenlik sergilemeye başlarlar. Tek faza sahip kristal yapılarda katkılı Bi_2O_3 'in O^{2-} iyonu

boşluklarına örgüdeki komşu O^{2-} iyonları zıplayarak geçiş yaparlar böylece bıraktıkları örgü noktalarında yeni oksijen boşlukları oluşur. Gelişigüzel yaşanan bu süreçte sıcaklığın artmasıyla birlikte rastgele olan hareketler yönlendirilir. Artık ölçülebilir iletkenlik gözlenmeye başlar. İletkenlik grafiklerinin düşük sıcaklık bölgelerinde görülen dalgalanmalar bu durumu açıklar. Sıcaklık artışı ile iyonik mobiliteler artacağı için devamında iletkenlik de artış gösterecektir. Termal titreşimlerinde iletkenliğe katkıları bulunur. İletkenlik değerinin yüksek olduğu yüksek sıcaklıklarda iyonların sahip olduğu ısısal titreşim enerjilerinin artması daha fazla sayıda oksijen iyonlarının boş konumlara zıplamasını sağlayacaktır[48]. Aşağıdaki tablo (1.3.)’ de saf Bi_2O_3 ve katkılama yoluyla oda sıcaklığında kararlı hale getirilen katkılı Bi_2O_3 için ölçülmüş bazı elektrolitlerin iyonik iletkenlik değerleri verilmiştir.

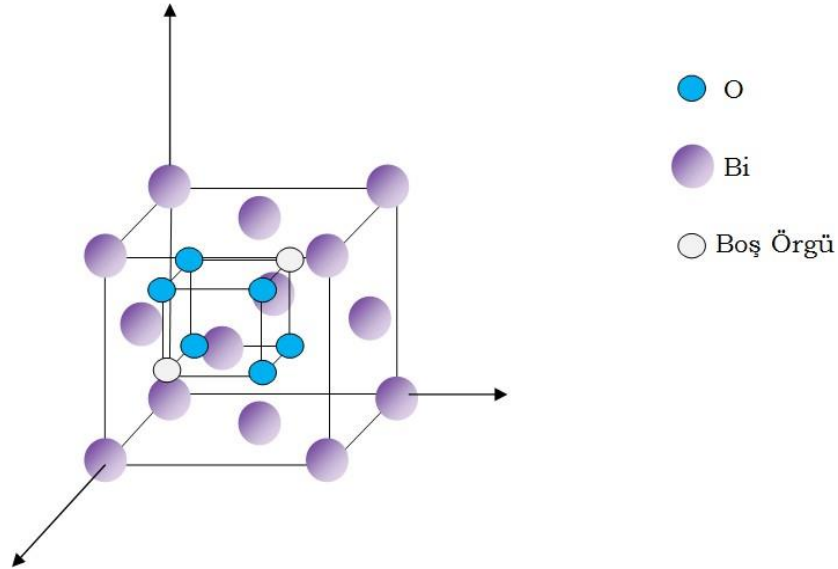
Tablo 1.3. Saf Bi_2O_3 ve bazı Bi_2O_3 tabanlı katkılı çalışmalardan elde edilen iletkenlik değerlerinin kıyaslaması

Elektrolit Türü	Sıcaklık (°C)	İletkenlik ($ohm^{-1}cm^{-1}$)
Saf Bi_2O_3	600	1.10^{-3}
Saf Bi_2O_3	650	2.10^{-3}
Saf Bi_2O_3	800	2,3
$(Bi_2O_3)_{0,8}(SrO)_{0,2}$	500	6.10^{-3}
$(Bi_2O_3)_{0,8}(SrO)_{0,2}$	700	$2,2.10^{-1}$
$(Bi_2O_3)_{0,33}(Ti_2O_3)_{0,67}$	600	4.10^{-5}
$(Bi_2O_3)_{0,33}(Sn_2O_3)_{0,67}$	600	$1.7.10^{-4}$
$(Bi_2O_3)_{0,33}(Zr_2O_3)_{0,67}$	600	3.10^{-4}
$(Bi_2O_3)_{0,715}(Dy_2O_3)_{0,285}$	500	$7.1.10^{-3}$
$Bi_2O_3)_{0,715}(Dy_2O_3)_{0,285}$	700	$1.4.10^{-1}$

1.6. Bi_2O_3 Fazlarının Örgü Yapıları

Çalışmamızın tabanı olan saf Bi_2O_3 bileşiğinin yüzey merkezli kübik δ -fazının kristal yapısı, literatürde örgü kusurlu florit (CaF_2) yapı diye adlandırılan kristal yapı gibidir. Saf Bi_2O_3 bileşiğine ait bir başka faz olan tetragonal β -fazı ise yine bu örgü kusurlu olan florit(CaF_2) yapının bu seferde kristal yapısı bozulmuş şekli gibidir[23, 24, 49]. Dolayısıyla bu iki faz için birbirine benzeyen kristal yapılara sahip diyebiliriz[50]. Örgü kusuru, alt örgüdeki oksijen anyonu eksikliği iken bozuk yapı ise, kübik olan florit

yapının c örgü parametresindeki genişlemeye bağlı tetragonal yapı olmasıdır[51].Kübik yapı ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$),($a=b=c$) dir. Tetragonal yapı ise ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$),($a=b\neq c$) dir. δ - Bi_2O_3 florit yapısının örgü kusuru,tetrahedral diye adlandırılan kristal yapının iç alt örgüsündeki oksijen iyonu boşluklarıdır. Tetragonal β - Bi_2O_3 fazı ile kübik δ - Bi_2O_3 fazı kristal yapıları açısından benzerlik gösterir. Tek farkları tetragonal yapıda $\langle 111 \rangle$ doğrultularındaki atomik pozisyonlarda $s=0,002$ birimlik sapmanın olmasıdır[52, 53]. Tetragonal kristal düzeni, kübik δ - Bi_2O_3 yapısı kadar dikkat çekmemiş dolayısıyla pek fazla araştırılmamış olduğu için kübik yapıya olan benzerliği baz alınarak kristal yapıtaşlarının düzeni hakkında yorumlar yapılmış. Florit yapı, katı oksit elektrolit sınıfının en fazla bilinen ve çalışılan yapısıdır[42].

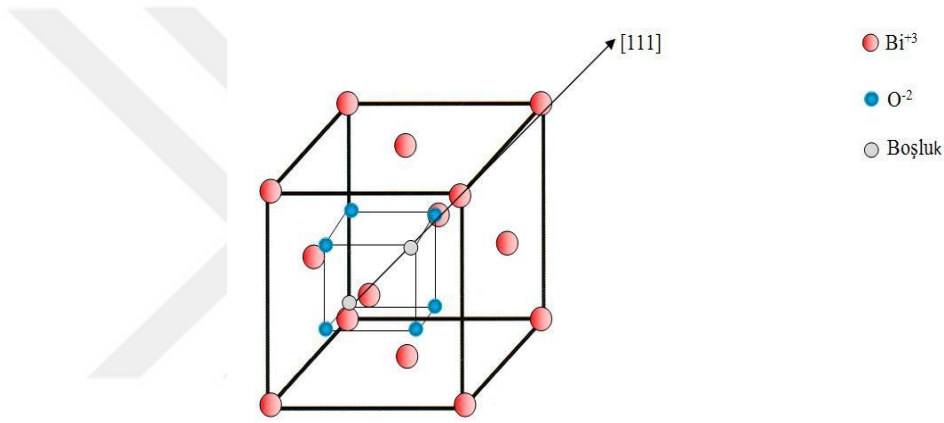


Şekil 1.6. Kusurlu florit yapı modelinde δ -fazlı Bi_2O_3 birim hücre yapısı

Florit (CaO_2) kristal örgü düzeninde yüzeylerde ve köşelerde 4 adet Ca atomu dörtgen prizma yapının içindeki alt örgüde ise 8 adet F atomu bulunur. Bu florit yapı modelini kübik δ - Bi_2O_3 gibi düşündüğümüzde yukarıda Şekil 1.7. de görüldüğü gibidir. Yani köşe ve yüzeylerde 4 adet Bi atomu ve alt örgü içindede 6 adet O_2 atomu yerleşmiştir. Alt örgüde 2 anyonik örgü noktası boştur. Birim hücrede 4 Bi, 6 O_2 atomu bulunması haline kusurlu florit yapı diyoruz. Fcc δ - Bi_2O_3 fazının sahip olduğu kristal yapıya dair birçok araştırma mevcuttur. Bu fazın sahip olduğu oksijen iyon iletkenliğinin diğer kristal modifikasyonlara göre daha yüksek olmasını açıklamaya çalışan çeşitli kristal yapı modelleri öne sürülmüştür. Bu kristal yapı modellerinde bizmut atomunun kristal

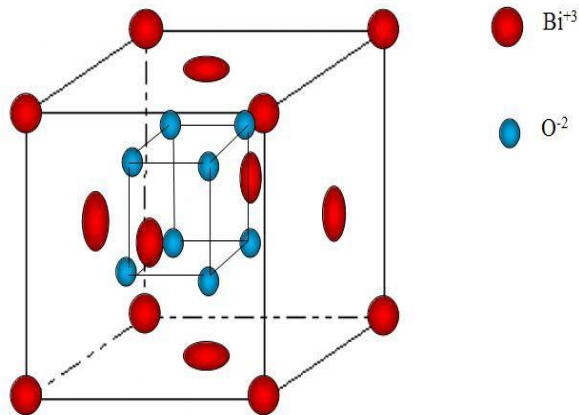
örgüye yerleşimleri açısından bir farklılık yoktur. Oksijen atomunun yerleşimleri açısından farklı görüşler ileri sürülmüştür. Modellerin ortak noktası yüksek iyonik iletkenliğinin oksijen alt örgülerinde oluşan oksijen iyon boşluk konsantrasyonu ile orantılı olduğunu vurgulamalarıdır[42,54].

Sillen modeline göre alt örgüde yerleşik oksijen iyonları rastgele değil belirli bir düzen ve doğrultu üzerinde konumlanmışlardır. Şekil 1.6. da bu doğrultu $\langle 111 \rangle$ olarak gösterilmiştir. Yalnız bu görüş yüksek sıcaklıkta örgünün düzensiz hale gelişi ile iyonik iletkenliğin artış göstermesi durumunda yetersiz kalmıştır[41,55,56].



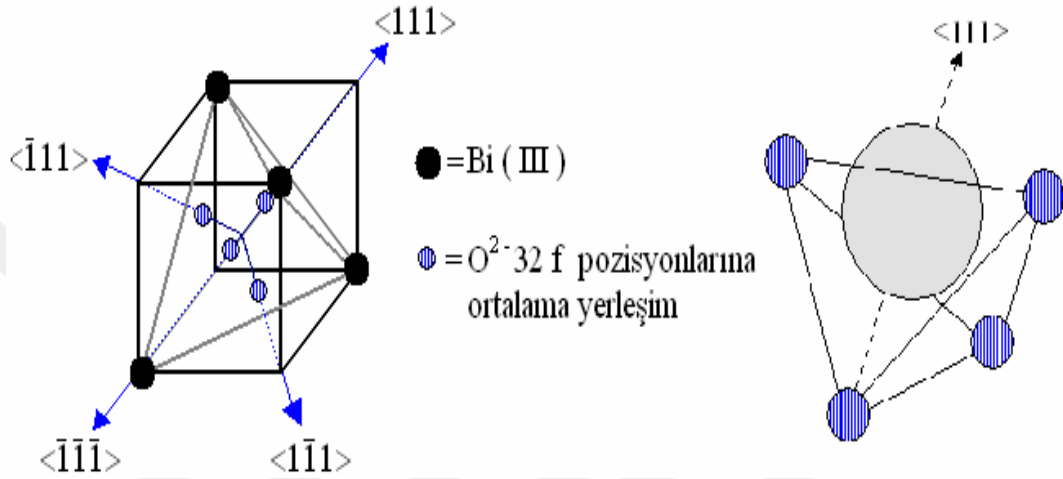
Şekil 1.7. Sillen modeline göre kusurlu florit tipi kristal yapısı

Gattow modelinde ise alt örgüde bulunan oksijen iyonlarının anyon noktalarının 6 tanesi gelişigüzel olarak oksijen iyonları tarafından doldurulmuş, diğer 2 tanesi ise boş oksijen iyonu noktalarıdır. Yani bu model oksijen alt örgüsünün düzeli olmayışını söyleyerek yüksek iyonik iletkenliğin de açıklamasını sağlar [41,55,56].



Şekil 1.8. Gattow modeline göre kusurlu florit tipi kristal yapısı

Willis modeli alt örgüdeki boş anyon noktalarının konumlarını dile getirir. 8c tetrahedral noktasındaki anyon boşluğu $\langle 111 \rangle$ doğrultusundan biraz sapma ile 32f diye adlandırılan dört farklı konumdan birinde ilerler. Bu da demektir ki oksijen iyonları $\langle 111 \rangle$ doğrultusundaki tetrahedral boşlukları ile 48i merkezi oktahedral boşluğu arasında yer değiştirebilir [41,56].



Şekil 1.9. Willis modeline göre kusurlu florit kristal yapısı

Deneyisel bulgular bu modellerden hiçbirinin δ -fazının kristal yapısı ile tam olarak uyuştüğünü göstermemektedir. Fakat sonrasında yapılan farklı araştırmacıların yaptıkları araştırmalar sonucunda oksijen atomlarının kristal örgü noktalarına yerleşimlerinin Gattow ve Willis modellerinin birleşimine benzediğini savunmuştur. Bu birleşime göre anyon kusurlu florit yapıya benzer bir kristal yapı oluşumu öngörülmekte ve boş anyon örgü noktalarının $\langle 111 \rangle$ yönünde sıralandığı söylenmektedir[57].

Kristal örgüde boşluk kusurlarını oluşturmak için iki yöntem kullanılır. Bunlardan ilki kristalin ısıtılması sonucunda oluşan örgü kusurları , ikincisi ise safsızlık katkılayarak örgüde kusur oluşturmaktır.

Kristal yapının sıcaklığının artırılması ile karşılaştığımız iki önemli nokta kusur türü vardır. Bunlar Schottky ve Frenkel. Schottky kusurunda katyon ve anyon çifti konumlarından ayrılır ve boşluklar ortaya çıkar. Frenkel örgü kusurunda ise bir tek iyon bulunduğu örgü noktasından ayrılır ve örgü içerisinde bir boşluğa yerleşmeden atomlar arasında gelişigüzel dolaşır. Katyonlar anyonlardan daha küçük iyonik yarıçapa sahip olduklarından ara konumlara daha kolay yerleşirler[58]. Saf β -Bi₂O₃ yüksek sıcaklıkta

Frenkel örgü kusuru içerir[23]. Örgüde kusur meydana getirmenin bir diğer yolu ise safsızlık katkılama,örgüde hareketli atomlar arası yada hareketli boşluk kusurlarının oluşmasına neden olur[59]. Bu tür kusurların meydana getirdiği iyon boşlukları kinetik enerjiye sahip iyonların iletim yolunu oluşturur. İyonların bulunduğu örgü noktalarından boş örgü noktalarına doğru yapmış olduğu zıplama hareketi iyonik iletkenlik mekanizmasının oluşmasında etkilidir. Söz konusu iyonların zıplama hareketini gerçekleştirebilmeleri için ihtiyaç duyduğu minimum enerjiye aktivasyon enerjisi denir. Diğer bir deyişle iki örgü noktası arasındaki zıplama olayı için aşılması gereken potansiyel enerji bariyeridir [40].



2. BÖLÜM

YÖNTEM ve MATERYAL

2.1.Kristal Yapı Analizi

Kristaller, atom veya moleküllerden oluşan 3 boyutlu, periyodik olarak birbirini tekrarlayan kafes yapılara sahiptir. Bu kafesi oluşturan en küçük yapıya birim hücre denir. Birim hücre, madde yapısının bütün özelliklerini taşıdığı için, birim hücreyi inceleyerek kristal madde hakkında bilgi sahibi olabiliriz. Kafes yapıları tanımlayan parametreler a, b,c kenarları ve α, β, γ açılarıdır. Bu parametreler x-ışını kırınım (difraksiyon) tekniği ile belirlenebilmektedir. X-ışınları kırınımı yöntemi ile malzemenin içindeki atomların ne şekilde yönlendiğini ve ne şekilde dizildiğini öğrenmiş oluyoruz. Atomların dizilişleri malzemenin elektriksel özellikleri, termal özellikleri, mukavemeti ve optik özelliklerini etkilediğinden malzemeyi istediğimiz şekilde hazırlayabiliriz.

X-ışınları doğal ve yapay olarak iki türlü oluşur. Doğal x-ışınları uranyum, toryum gibi radyoaktif çekirdeklerden kendiliğinden yayılır. Yapay x-ışınları ise x – ışını tüpü dediğimiz ekipmanlar ile Cu, Mo, Co elementlerinin fotonlar yada parçacıklarla etkileşmesi sonucu oluşur. Maddeleri laboratuvarlar da tanımlarken yapay x- ışınlarını kullanıyoruz. X-ışınlarını 1895’te Alman bilim adamı Wilhelm Conrad Röntgen keşfetti. Bu yüzden bu ışınlara Röntgen ışınları da denir. Bu çalışmasıyla 1901’de ilk Nobel Fizik ödülünü kazanan Röntgen bu yeni ve gizemli ışınlara X-ışını adını verdi. Röntgen çalışmalarında eşini denek olarak kullanmış ve ne yazık ki X-ışınlarının zararlı etkileri henüz tam olarak bilinmediği için eşi genç yaşta vefat etmiştir.

X-ışınları, 0.1-100 °Å dalga boylu elektromanyetik ışımalardır. Gözle görülemezler, doğru çizgiler boyunca yayılırlar. İnsan vücudu, tahta, kalın metal parçası, plastik gibi saydam olmayan cisimlerden rahatlıkla geçebilirler. X-ışınları binlerce volt elektrik

gerilimi ile beslenen cihazlarda üretilir. Çelik ve kurşun gibi ağır atom ve moleküllü olan maddelerden geçemediği için bunları x-ışınlarını zırlama da kullanabiliriz[60].

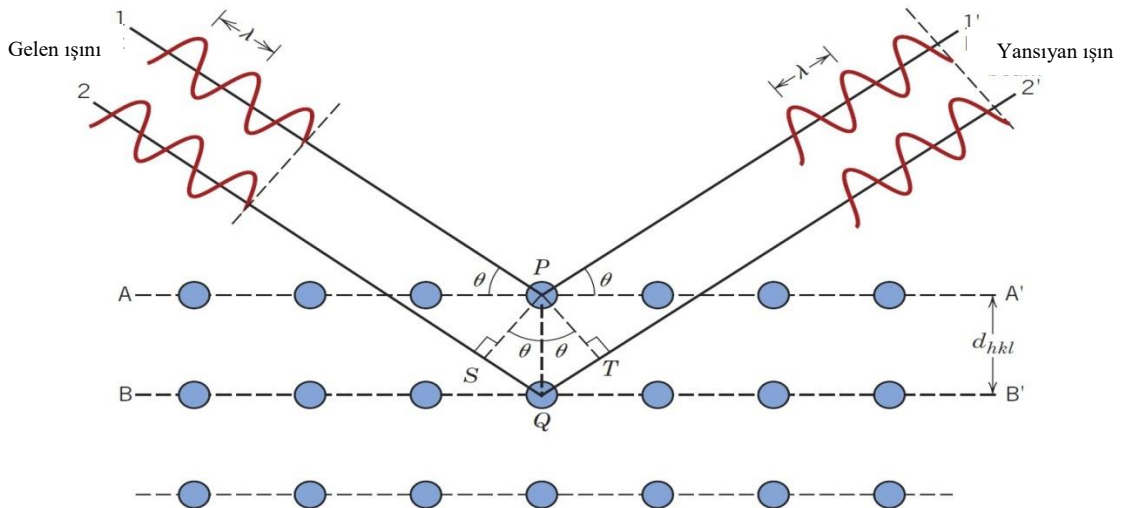
Kristallerin yapı analizlerini belirlememizde x-ışınlarını kullanmamızın sebebi, kristal örgüde atomlar arası mesafenin, x-ışınlarının dalga boyunun girebileceği ve yansıyabileceği aralıktadır. Lakin maddeye uygulanan her x-ışını bize bilgi sağlamaz. Bu durum bir koşula bağlıdır. Bu koşul Bragg Yasası ile açıklanabilir.

2.1.1. Bragg Yasası

İngiliz Fizikçi William Henry Bragg ve oğlu 1913 yılında kırınım için hangi koşulların gerekli olduğunu açıklayan bir bağıntıyı geliştirdiler. Bragg yasası olarak bilinen bu ifadenin matematiksel karşılığı aşağıdaki denklemdedir.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

Bu yasa, x-ışını dalga boyunu(λ) , kristalin bir numunede ki kırınım açısı(θ) ve kafes aralığı(d) ile ilişkilendirir. d -aralıkları, kristallerin tanımlanmasını sağlar çünkü her kristal bir dizi benzersiz d -aralığına sahiptir. Kristal yapının tayini bu d - aralıklarının standart referans modelleri ile karşılaştırılmasıyla elde edilir[60].



Şekil 2.1. X-ışınlarının Bir Kristal Tarafından Kırınımı

Yukarıda ki şekilden de görüldüğü üzere, eş genlikli giden dalgaların en üst tabakadan yansıyan koluyla bir alt tabakadan yansıyan kolunun aldığı yollar farklıdır. 1.ışın demeti

P noktasına gelir ve yansır.2. ışın demeti Q noktasına gelir ve yansır. Bu iki ışın demetinin aldığı yolları hesap ettiğimizde 2.ışın demetinin SQ ve QT yolu kadar fazladan yol gittiğini fark ederiz. Bragg denklemi mantığı yansıyan x-ışınının girginlik ve sönümlleme gerçekleştirmeden dedektör de algılanabilmesi için SQ+QT mesafesinin yani 2.ışının 1. Işına göre fazladan aldığı yolun dalga boyunun katı olması gerekmektedir.

$$n.\lambda = d.\sin\theta + d.\sin\theta \quad (2.2)$$

Gelen iki ışın demetinin tepe noktalarının üst üste gelmesiyle dalgaların güçlenerek yapıcı girişim oluşturacağı, ters genlikli iki ışın demetinin birbirlerini sönümleyerek dalgaların ortadan kaybolacağı düşünülebilir.2.ışın demetinin girginlik göstermesiyle, oluşan yapıcı girişim sinyallerini dedektör algılayabilecektir[61].

Kırınım desenleri, genelde otomatik cihazlar yardımıyla oluşturulur. Kaynak, filtreli x-ışını tüpüdür. Numune tutucuya yerleştirilerek döndürülür. Böylelikle otomatik taranarak kırınım desenleri elde edilir. Bilinmeyen bir malzemenin toz kırınım desenlerinden yararlanarak tanımlanması sinyallerin θ veya 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerinin elde edilmesi temeline dayanır. Kırınım açısı 2θ düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir. Bragg eşitliği yardımıyla bu düzlemler arası uzaklık(d) mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır[62].

2.1.2. X-ışınları Difraksiyon Metodu (XRD)

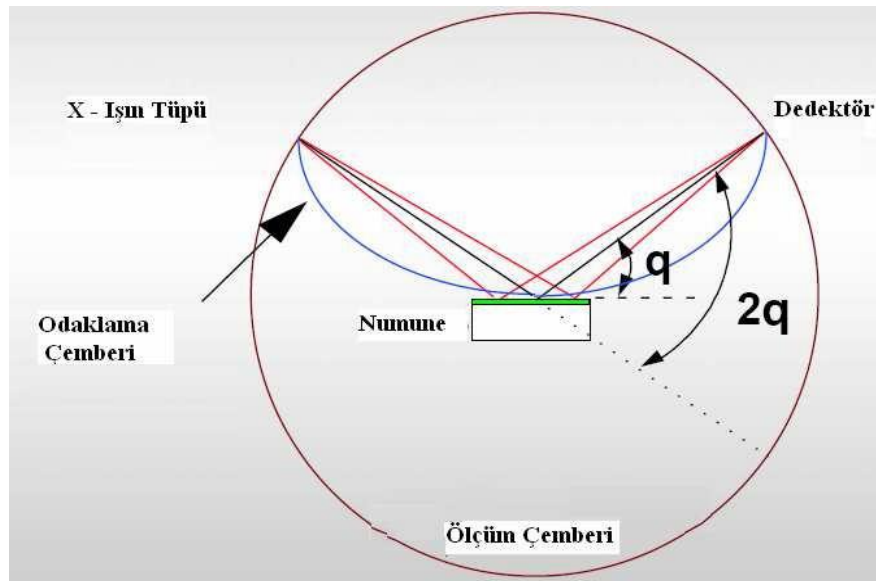
X ışını kırınım yöntemi, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım desenleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-ışını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. X-ışını kırınım cihazıyla kayaçların, kristal malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir[63].

X-ışınları toz difraksiyon desenleri; Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve uygulama merkezinde bulunan Bruker AXS marka D8 Advanced tipi XRD spektrometresi (Şekil 2.2) ile yapıldı.



Şekil 2.2. Bruker AXS D8 Advanced tipi XRD sistem görüntüsü

XRD' lerde tipik olarak Bragg-Brentanogeometrisi (Şekil2.3) kullanılır. Ölçümlerde ise 40 kV ve 40 mA ' de grafit monokromatör ile elde edilen $\text{CuK}\alpha$ ışıması kullanıldı. Ölçümler 1mm'lik giriş, 0,1 mm' lik çıkış slitleri ile $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ açı aralığında ve $0.002^\circ(2\theta)$ 'lik açı taramaları ile gerçekleştirildi.



Şekil 2.3. Goniometre ünitesi [64]

Paket programlar ile XRD toz desenlerinde zemin, sıfır noktası ve kırınım pik açısı düzeltilmeleri birim hücre tipinin belirlenmesi, örgü sabitlerinin ve $h k l$ değerlerinin hesaplanması gibi işlemler otomatik olarak yapılabilmektedir. İndislemeler de maksimum ve minimum tolerans değerleri otomatik olarak tanımlanabilmektedir.

2.2.Termal Analiz

Termal analiz, malzemeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin fiziksel yada kimyasal özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup yöntemdir. Termal analiz yöntemleri tablo 2.1. de aşağıda verilmiştir.

Tablo 2.2. Termal Analiz Yöntemlerinin karşılaştırılması

Ölçülen Özellik	Analiz Yöntemi
Sıcaklık farkı	Diferansiyel Termal Analiz (DTA)
Kütle/ değişimi	Termogravimetri (TG),DerivatifTermogravimetri (DTG)
Isı akışı (entalpi)	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)
Hacim	Termodilatometri
Mekanik Özellikler	Termomekanometri (TMA),Dinamik mekanik Analiz (DMA)
Manyetik Özellikler	Termomagnetometri (TM)
Optik Özellikler	Termooptometri veya Termomikroskopi
Elektriksel Özellikler	Termoelektrometri
Akustik Özellikler	Termosonimetri ve Termoakustometri (TS)
Tanecik Yayılımı	Termopartikül Analiz (TPA)
Radyoaktif Gaz Yayılımı	Çıkan Gaz Termal Analizi (ETA)

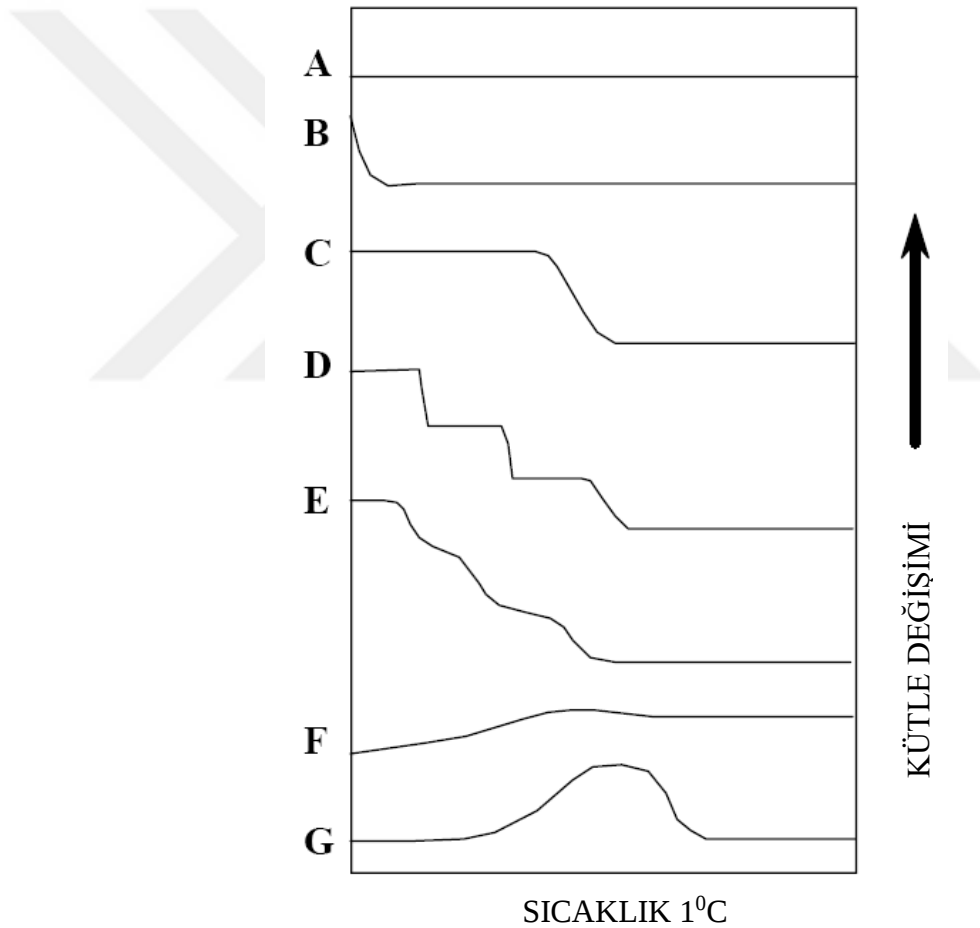
2.2.1.Termogravimetrik Analiz (TG veya TGA)

TG yada TGA kavram olarak ilk defa 1915 yılında Honda tarafından Japonya’da,kütle değişimlerinin hassas olarak kaydedildiği ve termobalans olarak adlandırılan bir sistemde kullanılmıştır.

Örnek maddeye kontrollü biçimde sıcaklık programı uygulanırken; örnek maddenin kütlelerinin (m) ya da başlangıçtaki değerine göre değişiminin (Δm) sıcaklığın (T) ya da zamanın (t) fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir[65].Kalitatif/Kantitatif tayinlerde kullanılır. Reaksiyonun sitokiyometresinin doğrudan takibine imkan sağlar.

TG’de gözlenen genellikle; örnek maddenin sıcaklıkla bozunmasına, süblimleşmesine, yapısından uçucu bileşiklerin uzaklaşmasına ya da tepkimeye girip tepkime sonucu oluşan ürünlerin desorpsiyonuna bağlı olarak kütle kaybı yaşanabilir. Ancak örnek maddenin oksidasyonu ile uçucu olmayan oksitlerin oluşumu sonrasında kütle artışıda gözlenebilir[65]

Sıcaklık ve kütle yüzdesi arasında çizilen TG grafiklerine ‘‘Termogram’’ veya ‘‘Termal Bozunma Eğrisi’’ denilmektedir. Şekil 2.3 te ise A’den G’ye kadar sıralanmış 7 çeşit termogram tipi görülmektedir.



Şekil 2.4. Termogram tipleri [65]

A: Çalışılan sıcaklık aralığında kütle kaybı yoktur.

B: Başlangıçta hızlı kütle kaybı muhtemelen uçucu bileşiklerin ayrılması.

C: Tek aşamalı bozunma.(tipik TG eğrisi)

D: Çok aşamalı bozunma olup tepkime basamakları kolaylıkla anlaşılabilmektedir.

E: Çok aşamalı bozunma ancak tepkime basamaklarının anlaşılabilmesi zor.

F: Kütle de artış. Örnek madde ile etkileşim içinde olan bir atmosferi işaret eder.(oksidasyon)

G: Önce kütle artışı sonra azalış. Örnek maddenin önce oksitlenmesi ile oluşan tepkime ürünlerinin bozunması. Nadir rastlanılan bir termogram[65].

Termogravimetrik analiz cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın, fırın sıcaklığı kontrol edici, programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici, örnek kütlesinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer[66].

Çeşitli terazi tipleri bulunan Termogravimetri analizlerinde ‘‘Null-Point’’ tartım mekanizması tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemde fotosel ile lamba arası ışık yolunu kısmi olarak kesen kesici plaka bulunmaktadır. Bu plaka fotoselin üstüne düşen ışığın şiddetini değiştirebilir. Böylece terazinin nullpoint ayarı yapılmış olur. Bu ayara göre, fotosel üzerine düşen ışığın şiddetinin değişimi, numunede sıcaklık artışına bağlı olarak kütle değişiminin ölçülmesini sağlar. Bu sistem elektromanyetik bir düzenlemedir. Sinyallerin türevleri hesaplanarak Diferansiyel Termogravimetri (DTG) eğrileri de bulunabilir. Terazi mekanizması, yüksek basınç, alçak basınç ve reaktif gazlardan etkilenmesin diye cam yada metal malzemeden yapılır. Termal koşullarda bozunma tepkimeleri büyük oranda tersinirdir. Bu durumun ölçüm hassasiyetini etkilememesi için kuartz kristal terazi kullanılır[67].

Termogravimetrik analizde, örnek sıcaklığı oda koşullarından başlayarak 1200°C-1500°C ‘ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi sürekli izlenir. Isıtılan sıcaklık değeri cihazın ve örnek numunenin özelliği ile alakalıdır[68].

Şayet numunemiz düşük iletkenliğe sahipse yüksek sıcaklıkta ki fırınlarda ölçüm işlemi yapılır. Yaygın kullanılan fırınlar, IR (infared), mikro dalga yayıcı ve elektrikli rezistans ısıtıcılar şeklindedir. Isıtma işlemi durgun ve dinamik atmosfer olmak üzere iki ayrı ortamda yapılabilir. Dinamik atmosfer, sisteme gaz giriş çıkışına izin veren bir mekanizmaya sahiptir, dolayısıyla durgun atmosfere göre daha avantajlıdır. Bunlar;

- Tartım mekanizması üzerindeki atık ürünlerin temizlenmesi,
- Aşındırıcı ürünlerin yüzeyden uzaklaştırılması,
- İkincil reaksiyon mekanizmalarının önlenmesi[69].

Ayrıca bu sistemde inert gazın kullanılması ile gazın numune ve diğer ürünlerle tepkime vermesi önlenmiş olacağından terazi mekanizması zarar görmemiş olur. TG analizlerinde yüksek basınç (yaklaşık 20) kPa, gürültü düzeyini artırır[70].Bu nedenle düşük yoğunluklu gazların kullanılması uygundur(Örneğin He gazı gibi).Numunelerin

konulduğu ölçüm kapları inert materyalden yapılmalıdır. Böylelikle ikinci bir reaksiyon oluşma riski önlenmiş olur. Numuneler kaplara makul oranlarda homojen olarak konulmalıdır[71].

Sıcaklık ölçümü termal çiftler ile yapılır. Biri numune diğeri de fırın sıcaklığını kontrol eder. Genellikle numune sıcaklığı fırın sıcaklığından daha düşüktür. Atmosfer ortamının, termal iletkenliğin, numune miktarının ve partikül boyutunun TG eğrilerini etkileyen faktörler olduğundan bahsedildi. Son olarak ısıtma hızının da belki de ilk sırada yer alacak çok önemli bir faktör olduğunu söyleyebiliriz. Düşük ısıtma hızlarında ayrışma için daha fazla zaman ayrıldığı için ağırlık kaybı daha da artacaktır. Düşük sıcaklıkta basamaklar belirginleşir ve sinyaller daha net görülecektir. Isıtma hızı dakikada 10 °C olarak ayarlanır[68, 72].

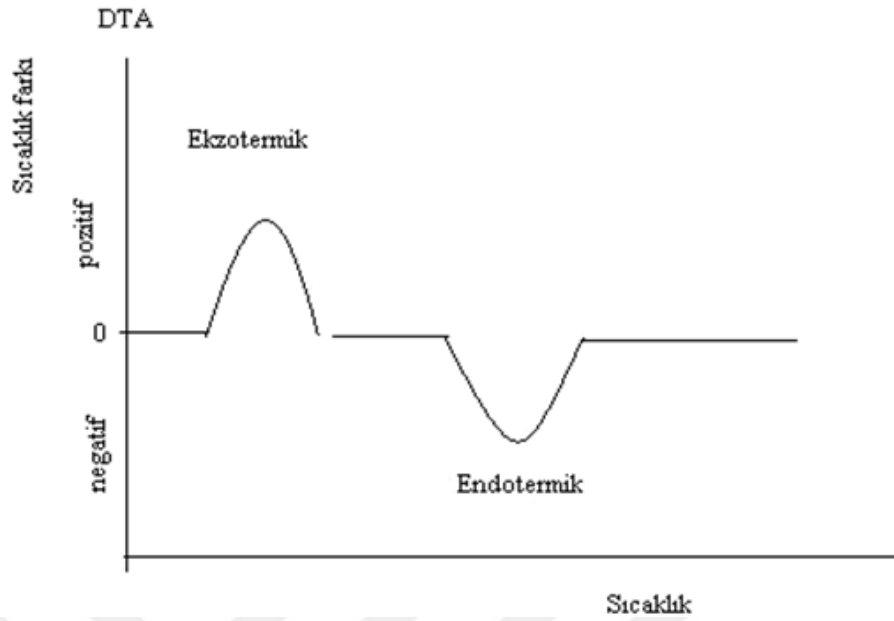
2.2.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu en eski termal analiz tekniği, 1887 'de Le Chatelier ve 1889'da Roberts Austin tarafından kullanılmaya başlanmıştır.

Örnek ve referans maddeye kontrollü biçimde aynı sıcaklık programı uygulanırken örnek ve referans madde arasındaki sıcaklık farkının (ΔT), sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir[65].

Diferansiyel termal analiz yönteminde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılarak sıcaklık ölçümü düzgün bir şekilde artırılır[73]. Numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) sürekli olarak kaydedilir. Böylelikle numunenin yapısında meydana gelen ekzotermik veya endotermik tepkimelerin oluşumu saptanır.

Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir[73].



Şekil 2.5. DTA alındığında oluşan endotermik ve ekzotermik pikler

Numunenin ısı verdiği kristallenme gibi olaylarda entalpi (ΔH) negatif, sıcaklık farkı (ΔT) pozitif sonuç verir. Ekzotermik olan bu termal olayda grafik üzerinde pikler yukarı yönlüdür. Numunenin ısı soğurduğu erime gibi olaylarda ise, entalpi (ΔH) pozitif, sıcaklık farkı (ΔT) negatif sonuç verir. Endotermik olan bu termal olayda ise grafik üzerinde piller aşağı yönlüdür.

Numunede sıcaklığa bağlı kütle değişimini saptayabilmek için TG eğrilerine, faz dönüşümü sıcaklıklarını belirleyebilmek için ise DTA eğrilerine ihtiyaç duyarız. Yani her iki grafiği birlikte inceleyerek yorumlamak bizi numune hakkında en doğru sonuca ulaştırır. Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Diamond TG/DTA-Perkin Almer Marka TG-DTA cihazı kullanılmıştır.

2.3. Elektriksel İletkenlik

Malzemeler içindeki elektrik iletimi, uygulanan bir elektriksel alanın etkisiyle malzeme içindeki yük taşıyıcılarının hareketleri ile oluşur. Elektronlar, elektron boşlukları, anyon(+) ve katyonlar(+) başlıca yük taşıyıcılarıdır. Metallerin elektrik iletkenliğinin iyi olması, kafes içinde valans elektronlarının serbestçe hareket edebilmesidir.

Bir iletkenin elektrik direnci R , iletkenin geometrisi ve malzemenin öz direncine bağlıdır.

$$R = \rho \cdot L / A \quad (2.3)$$

Burada ρ öz direnç (ohm.cm), L direncin uzunluğu (cm), A ise direncin kesit alanıdır (cm²). Bu değerin tersi olan σ değeri ise iletkenlik olarak tanımlanır.

$$\sigma = 1/\rho \text{ (ohm}^{-1}\text{.cm}^{-1}\text{)} \quad (2.4)$$

İletkenlik ve öz direnç malzemenin ayırt edici özelliklerindendir. Elektrik iletkenliği taşıyıcı sayısı, yük miktarıyla ve taşıyıcının hareketliliği ile orantılıdır.

$$\sigma \sim n q \mu$$

$n \rightarrow$ yük taşıyıcı sayısı

$q \sim$ taşıyıcı başına yük

$\mu \sim$ taşıyıcı hareketliliği

Metaller için taşıyıcı hızı önemli iken, yalıtkan ve yarıiletkenler için taşıyıcının sayısı önemlidir. Çünkü metallerde taşıyıcı elektron sayıca boldur, daha çok taşıyıcının hızı ve taşıyıcıların engeller ile karşılaşp karşılaşmadığı önemlidir. Yalıtkanlarda ve yarıiletkenlerde ise taşıyıcı sayısı az olduğundan sayıları önem kazanmaktadır.

Metallerde taşıyıcı eleman elektronlardır. Yarıiletkenlerde ise elektronlar ve elektronların oluşturduğu boşluklar elektrik iletimine katkıda bulunur. Taşıyıcıların hızı atomik bağa, kafes kusurlarına, mikro yapıya, iyonik bileşenlerine ve difüzyon oranına bağlıdır. Bütün bu etkilerden dolayı malzemeler çok farklı iletken özelliklere sahiplerdir[74].

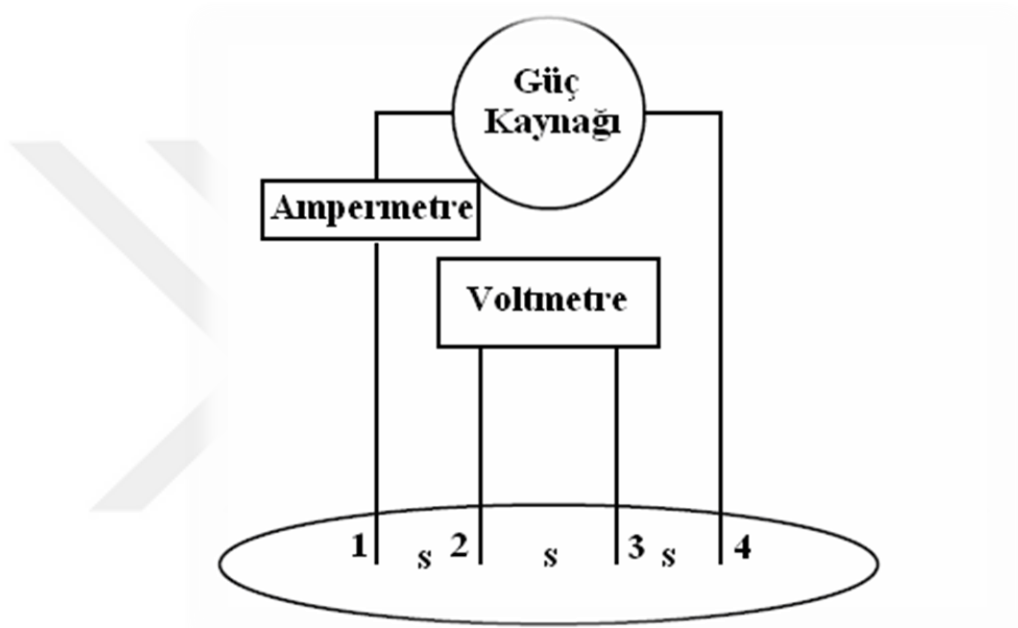
$$\text{Metaller} \quad \sigma > 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$$

$$\text{Yarıiletkenler} \quad 10^{-6} < \sigma < 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$$

$$\text{Yalıtkanlar} \quad \sigma < 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$$

Elektronların hareketliliği ile elektronik iletkenlik, iyonların hareketliliği ile iyonik iletkenlik ve her ikisinin birden hareketliliği ile karma iletkenlik durumu oluşur. Metallerin, yarıiletkenlerin ve süper iletkenlerin taşıyıcı elemanları elektronlardır dolayısıyla elektronik iletkenlik sağlarlar. İyonik iletkenlik ise anyon ya da katyon yük taşıyıcılarının kristal örgü kusuru içinde hareket etmelerinden oluşur.

2.3.1. 4-Nokta Elektriksel Ölçüm Tekniği



Şekil 2.6. 4-Nokta Elektriksel iletkenlik Ölçüm Tekniğinin Şematik Gösterimi

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi 1 ve 4 numaralı bağlantı uçları numune üzerindeki akımı, 2 ve 3 numaralı bağlantı uçları ise potansiyel gerilimi ölçmek için kullanılır. Gerilim ölçmek için kullanılan tellerden ve bu tellerin numune üzerindeki kontak noktalarından elektrik akımı geçemez. Bunun sebebi kullanılan voltmetre cihazının sahip olduğu iç direncinin, numune direncinden çok daha büyük değerde olacak şekilde tasarlanmasıdır. Dolayısıyla tel üzerinde ve kontak ara yüzeylerinde herhangi bir potansiyel kaybı yaşanmayacağı için hassas bir şekilde potansiyel gerilim ölçülmüş olacaktır[75].

$$\rho = \frac{V_{23}}{I_{14}} G \quad (2.5)$$

G: geometrik öz direnç düzeltme katsayısı

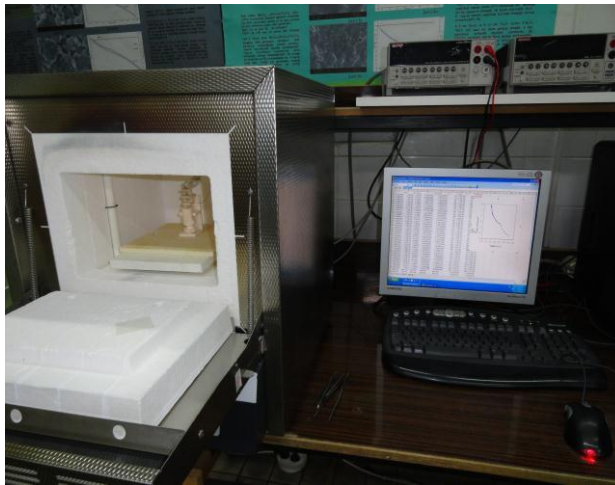
ρ : özdirenç

V : potansiyel farkı

I : akım

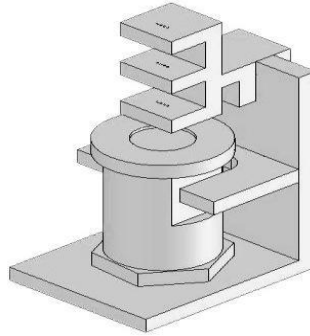
Geometrik özdirenç düzeltme katsayısı, numunenin boyutlarını, kalınlığını, elektrik bağlantı uçlarının numune üzerindeki konumunu ve diziliş düzenini içeren bir katsayıdır. Hesaplanan özdirenç değeri ile numunenin geometrik yapısı arasında fonksiyonel bir ilişki vardır. Numunenin özdirencinin hesaplanabilmesi için bir güç kaynağı vasıtasıyla numune içinde elektrik alan oluşturulur. Böylelikle numune içinde meydana gelen elektrik akımı (I) ve iki nokta arası ölçülen voltaj (V) değerlerini birbirlerine oranlayarak elektrik direncini bulmuş oluruz. (2.2) denklemine göre G faktörünü de ekleyerek özdirenç değerini belirlemiş oluruz. Özdirenç bir malzemenin ayırt edici özelliğidir[76].

Bu tez çalışması sırasında üretilen numunelerin elektriksel ölçümleri, dört nokta elektriksel ölçüm tekniği ile yapıldı. Ölçüm sistemi;PC, IEEE-488.2Bus, Interface kart, scanner kartlı multimetre (Keithley marka 2700 model),programlanabilir akım kaynağı (Keithley marka 2400 model) ve bu amaç için özel olarak hazırlanmış paket programlarından oluşmaktadır. Bütün ölçümler DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Katı elektrolitlerin elektriksel iletkenlik ölçümleri sıcaklığa ve katkı konsantrasyonuna bağlı olarak bilgisayar kontrollü olarak yapıldı.



Şekil 2.7. Bilgisayar kontrollü elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi

Akım, voltaj ve sıcaklık verileri alınarak ortalamaları hesaplandı. Böylece numunelerin her sıcaklıktaki iletkenlik değerleri belirlendi. İletkenlik ölçümleri için aşağıda (şekil 2.3)’de gösterilen seramik alümina iletkenlik ölçüm kiti kullanıldı.



Şekil 2.8. Alümina iletkenlik ölçüm kiti

İletkenlik ölçümleri sırasında paletler üzerine yaklaşık 0,5mm çaplı platin teller, teller arasında 2mm mesafe olacak şekilde dört ayrı noktasına temas ettirilerek direkt kontak yapmaları sağlandı. Ölçümlerde, kontak direncini minimize etmek amacıyla bağlayıcı pasta (Ag pasta veya Pt pasta) kullanılmaksızın, doğrudan kontak sağlanması tercih edilmiştir. Böylece ölçümlerdeki hata payı en aza indirilmiştir. Ayrıca en yüksek iletkenliğe sahip olan numune belirlenmeye çalışıldı. Elektriksel iletkenlik değerlerinin tespiti yapılarak malzemenin bir karakteristiği olan aktivasyon enerjileri hesaplandı[77].

2.3.2. Aktivasyon Enerjisi

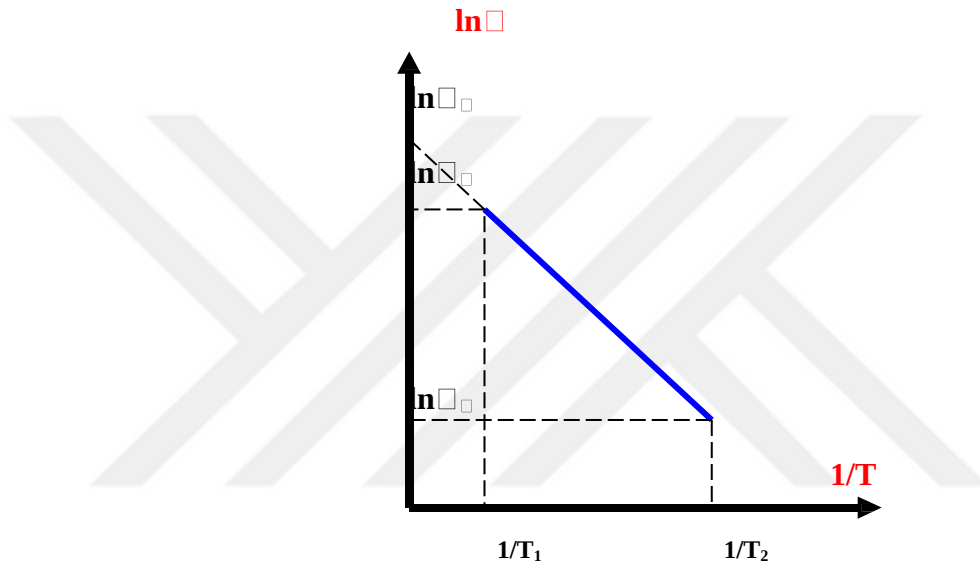
Aktivasyon enerjisi terimi birçok bilimsel alanda kullanılmaktadır. Kimyasal anlamıyla; bir tepkimenin gerçekleşebilmesi için moleküllerin çarpışması gerekir. Aynı zamanda bu çarpışma uygun geometri de ve uygun bir açıyla olmalıdır. İşte bu çarpışan taneciklerin tepkimeyi gerçekleştirebilmeleri için sahip olmaları gereken minimum enerjiye aktivasyon enerjisi diyoruz.

Kristal yapıda ki iletkenlik mekanizmasında aktivasyon enerjisini şöyle tanımlayabiliriz; İyonik yük taşıyıcıları yüksek yoğunluklu bölgeden düşük yoğunluklu bölgeye geçme eğilimindedirler. Kristal örgüdeki iyonlar bulundukları örgü noktalarından boş olan başka örgü noktalarına doğru geçerek iletkenlik oluştururlar. Bu

durum için ihtiyaç duydukları eşik enerjisine aktivasyon enerjisi denir[78]. (2.3)'te ki iletkenlik denklemi aktivasyon enerjisini belirleyebilir.

$$\ln \sigma = \left(-\frac{E_a}{k} \right) \cdot \frac{1}{T} + \ln \sigma_0 \quad (2.6)$$

Bu denklemdeki sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi deneysel metotlarla elde edilir. Elde edilecek verilerle çizilecek $(\ln \sigma - \frac{1}{T})$ grafiği aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.9. İletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi

Grafikte görülen lineer doğrunun eğimi $-E_a/k$ değerine eşittir ve grafiğin eğiminden E_a aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Doğrunun $\ln \sigma T$ eksenini kestiği nokta $\ln \sigma_0$ değeridir ve $1/T$ değerinde $T \rightarrow \infty$ için iletkenliği verir.

Aktivasyon enerjisi ürettiğimiz bileşikleri tanımamızda önemli bir araçtır. Birçok oksijen iyonik iletken yapılarda aktivasyon enerjisi katkı miktarı artsa bile aynı değerde kalır. Aktivasyon enerjisinin aynı değerde kalması hareketli oksijen iyon miktarının da arttığını gösterir. Aktivasyon enerji değerinin değişmediği o sıcaklık aralığında iletkenlik mekanizması da değişmemiş olur. İletkenlik mekanizmasının değişmesiyle enerji değeri de değişecektir. İletkenlik mekanizmasında oluşan değişim kristalin yapısında da farklılık oluşturur.

Arrhenius Eşitliği :

Fizikokimyada Arrhenius eşitliği, reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığını gösteren bir formüldür. Kimyasal reaksiyon hızının belirlenmesinde ve aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında çok büyük ve önemli bir uygulamaya sahiptir[79].

Arrhenius eşitliği, (2.3) iletkenlik denklemi ile benzerlik gösterir. Deneysel yolla aktivasyon enerjisini hesaplamada en iyi sonucu verecektir.

$$k=k_0 \cdot e^{-Ea/RT} \quad (2.7)$$

(2.4) denkleminde Arrhenius denklemi denir. Denkleminde görülen k hız sabiti, R ideal gaz sabiti (8,314 J/K.mol), k_0 ise ön üstel faktör yada frekans faktörü olarak adlandırılır. Sıcaklığın artışı tepkime hızını da artıracaktır. İki molekül arasında bir tepkimenin gerçekleşebilmesi için çarpışan taneciklerin eşik enerjisi denilen bir minimum enerjiye sahip olmaları gerekir. Bu enerjiye aktivasyon enerjisi demiştik. Aktivasyon enerjisine sahip olan moleküllere de aktifleşmiş molekül denir. Tepkimeye giren moleküllerin etkin çarpışması ile aktifleşmiş kompleks adı verilen adı verilen yüksek potansiyel enerjiye sahip kararsız bir ara ürün oluşur.

Yeterli enerjiye sahip çarpışmaların sayısının artması reaksiyonun hızını artıracaktır. Sıcaklığın azalması ve aktivasyon enerji değerinin düşmesi de etkin çarpışma sayısını arttırdığı için reaksiyon hızı artar. k_0 frekans faktörü sıcaklık değişimlerinden çok az etkilendiği için sabit kabul edilir.

Arrhenius denkleminin iki tarafının da doğal logaritmasını alalım.

$$k = k_0 \cdot e^{-Ea/RT} \quad (2.8)$$

$$\ln k = \ln k_0 \cdot e^{-Ea/RT} \quad (2.9)$$

$$\ln k = \ln k_0 + \ln e^{-Ea/RT} \quad (2.10)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Ea}{RT} \quad (2.11)$$

$$\ln k = -\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln k_0 \quad (2.12)$$

(2.9) denkleminde $y = -ax + b$ fonksiyonunun grafiğini çizebiliriz. Bu denkleme ait $\left(\ln k - \frac{1}{T}\right)$ grafiğinin eğiminden E_a aktivasyon enerji değeri bulunur. Grafiğin y-eksenini kestiği nokta da $\ln k_0$ değerini verir. Bu çizdiğimiz grafiğe Arrhenius Eğrisi adını veriyoruz.

(2.3) 'te ki elektrik iletkenliği denklemi ampirik olarak (2.9)' da ki Arrhenius denklemine benzetilir. Bu nedenden ötürü buraya kadar anlatılanlar elektrik iletkenliği için de geçerlidir, şekil (2.9)'da ki iletkenlik sıcaklık grafiğini Arrhenius Eğrisi olarak adlandırabiliriz.

Oksijen iyonik malzemelerin Arrhenius eğrilerine ait yapılan çalışmalarda, bu malzemelerin Arrhenius eğrilerinin iki bölgesi olduğu yaygın olarak bildirilen tipik davranıştır. Düzensiz başlayan eğri belli bir sıcaklık aralığında düzenli bir artış seyri gösterir ve kritik bir sıcaklıkta ani bir zıplama yaparak yüksek iletkenlik gösterir ve bu noktadan itibaren tekrar sabit bir eğim gösterir. Farklı aktivasyon enerjisi değerleri farklı iletkenlik mekanizmalarına işaret eder. Bu nedenle bu kırılma sıcaklığı ve öncesindeki iletkenlik mekanizmalarının da farklı olduğu söylenebilir. Eğride ki bu kırılma noktası civarında ki sıcaklıklarda faz dönüşümünün meydana geldiği bildirilmiştir[23, 49].

2.4. Kullanılan Kimyasallar

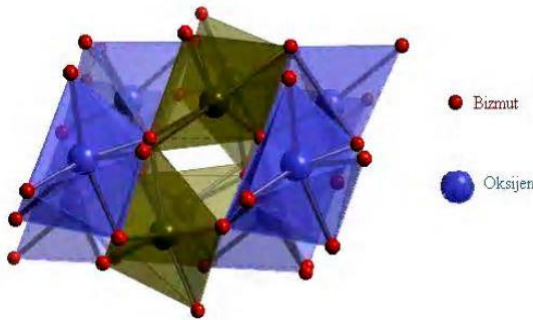
2.4.1. Bizmut (III) Oksit

Bizmut elementi periyodik cetvelde 5A grubunda yer alır. Aynı grupta yer aldığı arsenik ve antimon ile kimyasal olarak benzerlik gösterir. Atom numarası 83 olup elektronik konfigürasyonu $[Xe] : 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ şeklindedir. Bileşiklerinde +3 ve +5 yükseltgenme değerliklerini alabilir. Bizmut elementinin atomik kütle numarası 208.980 g/mol olup metaller arasında kararlı faza sahip ve atomik kütle değeri en yüksek olan element olarak düşünülmekteydi. Ancak son yıllarda yapılan araştırmalar bizmutun zayıf bir biçimde radyoaktif özellik sergilediğini açığa çıkarmıştır. Öte yandan bizmut geçiş metalleri olarak nitelendirilmesine karşın yarıiletken özelliklerin çoğunu sergilemektedir. Kristal yapısı, trigonal ve hekzagonal kristal sınıfının rombohedral üyesine aittir. Rombohedral yapıda kristalleşen bizmutun fiziksel görünümü açık gri renkli ve kırılğan malzeme yapısındadır. Metaller arasında düşük termal iletkenliğe

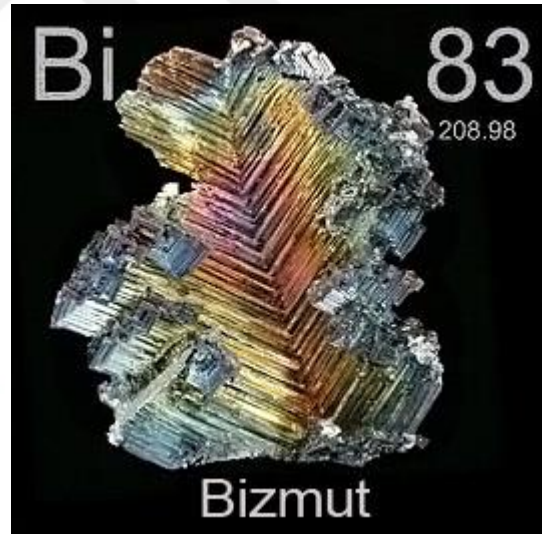
sahip bizmutun erime noktası 544.5 °C ve kaynama noktası 1560 °C civarındadır. Oda sıcaklığında yoğunluğu 9,78 g/cm³ olup metaller arasında diamagnetikliğien yüksek olan elementtir. Oluşturduğu bileşikler arasında endüstriyel olarak en çok ilgi çekici olanı oksit bileşikleridir. Bizmut trioksit bileşiği birçok ticari ve endüstriyel uygulamalarda yoğun olarak kullanılmakta ve son yıllarda sahip olduğu yüksek iyonik iletkenliği sebebiyle katı oksit yakıt pili hücresinde katı elektrolit sınıfı olarak da kullanılmaktadır. Bizmut elementinin su ile reaksiyonu sonucu Bi₂O₃ ve hidrojen ürünleri oluşur.



Saf Bi₂O₃ 'in erime noktası 825 °C ve kaynama noktası 1890 °C civarında olup , yoğunluğu 8,9 g/cm³değerindedir. Suda çözünürlüğü zayıf olmasına karşın asitli çözeltilerde çözünürlüğü yüksektir. Oda sıcaklığında monoklinik α-fazına sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda faz dönüşümüne uğrayarak kristal yapısı değişebilir[80].



Şekil 2.10. Bi₂O₃ 'in Kristal Yapısı



Şekil 2.11. Bizmut Kristalinin Görünümü

2.4.2. Terbiyum (III ,IV) Oksit

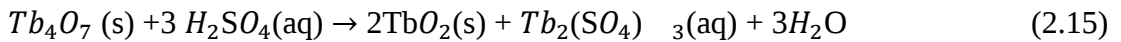
Terbiyum nadir toprak metallerinden bir elementtir. Metalik terbiyum gümüş beyazı renktedir. Ancak havada oksitlenerek kararır. Tabiatta bolluk bakımından nadir toprak metallerinden en az bulunanıdır. Nadir toprak metalleri minerallerinde bulunur fakat toryum kaynağı olan monazit kumlarından yan ürün olarak elde edilir.

Atom numarası 65, atom ağırlığı 158,825 g/mol, erime noktası 1360 °C ve kaynama noktası 3041 °C 'dir. Elektron düzeni $[Xe] : 4f^9 6s^2$ ' dir. Hegzagonal yapıdadır. Bileşiklerinde hem (+3) hem de (+4) değerlikli olabilir.



Şekil 2.12. Terbiyum kristalinin görünümü

Terbiyum peroksit (Tb_4O_7) 99,999 analitik saflıktaki kahverengi-siyah renklidir. Nem tutucu özelliğe sahiptir ve suda çözünmez. Molekül ağırlığı 747,697 g/cm³ ,yoğunluğu 7,3 g/cm³'dür. Erime ve kaynama noktası yüksek sıcaklıklarda terbiyum (III) oksit'ebozunur. Sıcak asit ve bazile terbiyum (III) tuzu vermek üzere reaksiyona girer[81, 82].



2.4.3. Samaryum (III) Oksit

Periyodik cetvelde lantanit serilerinin bir üyesi olan samaryumun atom numarası 63 olup bileşiklerinde +3 yükseltgenme basamağında bulunur. Nadir dünya elementi olarak sınıflandırılmasına karşın, yeryüzü kabuğunda en fazla bulunan elementler sıralandığında 40. Sırada bulunmaktadır. Erime noktası 1072°C ve kaynama noktası 1900°C olduğu bilinmektedir. Uçuculuğunun yüksek olması sebebiyle bileşiklerinde bulunan mineral grupları kolayca ayrıştırılabilmektedir. Oda sıcaklığında rombohedral kristal yapısındadır. Yaklaşık 731 °C civarında hekzagonal sıkı paket kristal formuna dönüşür. Isıtma işlemine devam edildiğinde 922°C 'de cisim merkezli kübik kristal yapısına dönüşmektedir.

Samaryum oksit bileşikleri arasında en kararlı olanı Sm_2O_3 olarak bilinir. Bu bileşiğin en yaygın üretimi iki farklı yol izlenerek gerçekleştirilir. Birinci yol samaryum karbonat, hidroksit, nitrat veya sülfat bileşiklerinin termal dekompozisyon tekniğiyle üretilir.



İkinci yol ise samaryumun yanma reaksiyonu sonucu ürün olarak oluşmaktadır.



Sm_2O_3 bileşiğinin molar kütlesi 351.82 g/mol olup erime noktası 2335 °C ve kaynama noktası 4118 °C 'dir. Oda sıcaklığında sahip olduğu yoğunluk 8.43 g/cm³ büyüklüğündedir. Kristal yapısı monokliniktir. Bu çalışmada saf bizmut içerisine katkılanacak malzemelerden olan Sm_2O_3 tozlarının saflık oranı %99,9 değerindedir[83].



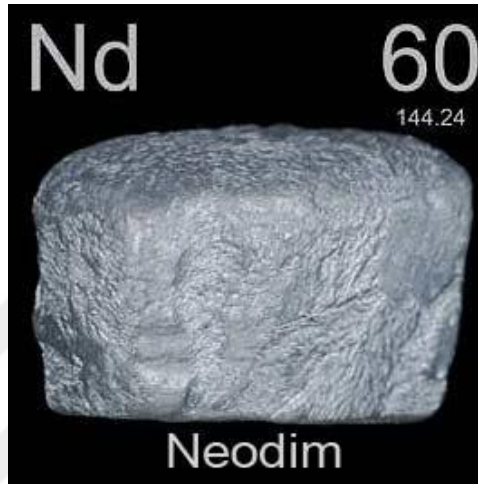
Şekil 2.13. Samaryum Kristalinin Görünümü

2.4.4. Neodimyum (III) Oksit

Neodimyum veya neodim periyodik tablonun 6.periyodunda lantanitler grubunda yer alan 4.elementtir. Havayla temas ettiğinde matlaşır, orta düzeyde zehirlidir. Atom numarası 60 , atom ağırlığı 144.3 olan ,seryumdan daha sert , 6.96 yoğunluğunda bir elementtir. Elektron konfigürasyonu[Xe]: $4f^4 6s^2$ 'dir. Havada kolayca oksitlenen,

gümüş-beyazı renkte nadir bir metalik elementtir. Periyodik tabloda geçiş metallerinin bir alt serisini oluşturan lantanitler grubunda, 6.periyotta bulunur.

Neodim (III) oksit çok açık grimsi mavi renkte, hegzagonal kristaldir. Molar kütlesi 336,48 g/mol, yoğunluğu 7,24 g/cm³'tür. Erime noktası 2233 °C , kaynama noktası 3760 °C'dir [84].



Şekil 2.14. Neodim Kristalinin Görünümü

2.4.5. Lantan (III) Oksit

Lantan periyodik tablonun 6.periyodunun lantanitler grubunda yer alan 1. elementtir. Lantanın atom numarası 57'dir. Lantan, La sembolü ile gösterilir ve metaldir. Elektron dizilimi [Xe] : 5d¹ 6s², erime noktası 920 °C , kaynama noktası 3464 °C , yoğunluğu 6,15 g/cm³ 'tür. Gümüşü beyaz renkte, yumuşak bir metaldir. Havayla temas ettiği anda matlaşan ve kolay yanan bir metaldir. Hem elementin kendisi hem de bileşenleri orta düzeyde zehirlidir. Ticari bir kullanımı yoktur. Fakat alaşımları farklı yerlerde kullanılır. Lantan-nikel alaşımı hidrojen gazının depolanmasında kullanılır. Nadir toprak mineralleri olan monazit ve bastnazit madenlerinde bulunur. Hekzagonal kristal yapısına sahiptir.

La₂O₃ , nadir toprak elementi lantan ve oksijen içeren inorganik bir bileşiktir. Suda çözünmeyen, ancak seyreltik bir asitte çözünebilir kokusuz, beyaz bir katıdır. Lantan oksit, p-tipi yarıiletken özelliklere ve yaklaşık 5.8eV 'luk bir bant aralığına sahiptir. La₂O₃ ,çok yüksek dielektrik sabiti ε=27 ile nadir toprak oksitlerinin en düşük örgü enerjisine sahiptir. Erime noktası 2.315 °C , kaynama noktası 4,200 °C ,yoğunluğu 6.51

g/cm^3 katıdır. Düşük sıcaklıklarda La_2O_3 , altıgen kristal yapıya sahiptir. La^{3+} metal atomları, O^{2-} atomlarının 7 koordinat grubuyla çevrilidir. Oksijen iyonları metal atomunun etrafında oktahedral bir şekildedir ve oktahedral yüzlerden birinin üzerinde bir oksijen iyonu vardır. Yüksek sıcaklıklarda lantanum oksit dönüşür diğer yandan, kübik kristal yapısı. La^{3+} katyon altıgen bir konfigürasyonda altı O^{2-} iyonu ile çevrilidir. Lantan oksit, çeşitli polimorflarda kristalleştirilebilir[84].



Şekil 2.15. Lantan Kristalinin Görünümü

2.5. Karışımların Hazırlanması

Tablo 2.3. Katı Karışım için Bi_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , La_2O_3 ve Tb_4O_7 miktarları

Numunenin Adı	Bi_2O_3 Miktarı (g)	Nd_2O_3 Miktarı (g)	Sm_2O_3 Miktarı (g)	La_2O_3 Miktarı (g)	Tb_4O_7 Miktarı (g)
A1	3.7276	0.1682	0.1743	0.1629	0.3738
A2	3.0287	0.3364	0.3487	0.3258	0.3738
A3	2.3297	0.5047	0.5231	0.4887	0.3738
A4	1.6308	0.6729	0.6975	0.6516	0.3738
A5	3.4946	0.1682	0.1743	0.1629	0.7476
A6	2.7957	0.3364	0.3487	0.3258	0.7476
A7	2.0968	0.5047	0.5231	0.4887	0.7476
A8	1.3978	0.6729	0.6975	0.6516	0.7476

Tablo 2.2 'de verilen her biri %99,9 saflıkta olan maddelerin tozları tabloda belirtilen miktarlarda tartılarak agat havan içerisinde en az 20 dakika homojen bir karışım olana dek karıştırıldı.



Şekil 2.16. Agat Havan

Her öğütme işlemi öncesi safsızlık oluşmasını önlemek için agat havan nitrik asit ve saf su ile temizlenerek kendi kendine kuruması için beklendi. Aynı şekilde temizlenen ve kuruması beklenen krozelere (porselen kayık tabak) tozları koyarak Nabertherm model kül fırında 750°C altında 100 saat ısıtma işlemi yapıldı.



Şekil 2.17. Alimüna kroze

Sonrasında fırınlanmış bu tozları muhafaza etmek için öncesinde temizlenen kurulan şişelere konuldu. Bu toz numunelerin çok az miktarlarını XRD ölçümlerinin yapılması için Erciyes Üniversitesi TAUM 'a gönderildi. Yaklaşık 1100 g civarında toz numuneleri, yüksek mekanik basınç altında presleyerek palet formuna getirmek için, Specac marka pres makinesi kullanıldı. Palet şeklinde olan numunelerin, 4-nokta D.C elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği ile iletkenlik ölçümleri alındı. Tekrar Erciyes Üniversitesi TAUM'a gönderilerek XRD ölçümleri ve DTA/TG analizleri yapıldı.



Şekil 2.17. Kül fırın

3. BÖLÜM

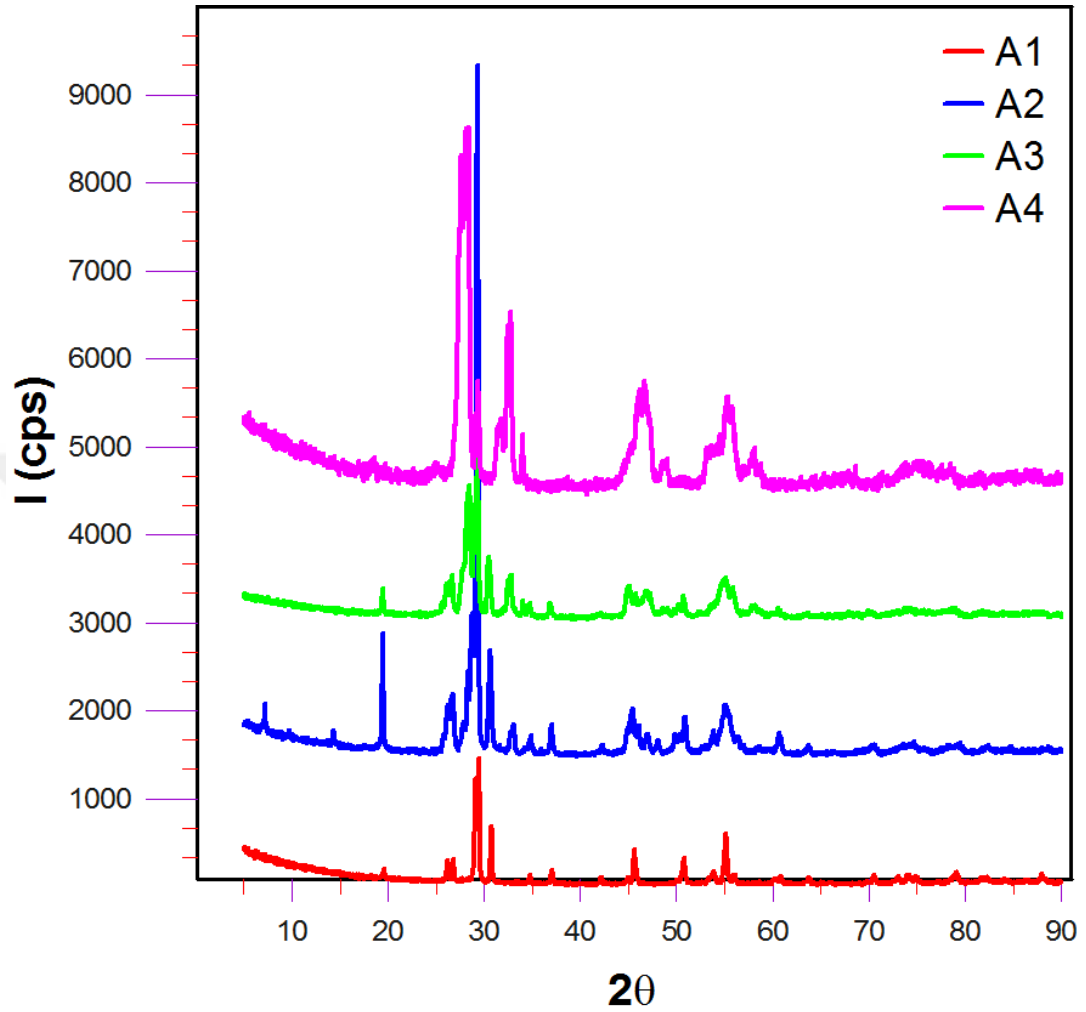
BULGULAR

3.1. Kristal Yapı Analiz Sonuçları

$\text{Bi}_2\text{O}_{3(1-x-y-z-t)}$ $\text{Tb}_4\text{O}_{7(x)}$ $\text{La}_2\text{O}_{3(y)}$ $\text{Sm}_2\text{O}_{3(z)}$ $\text{Nd}_2\text{O}_{3(t)}$ beşli sistemi toplam 8 adet numuneden oluşturularak hazırlanmış ve A kodlu serisi olarak adlandırılmıştır. 750°C de 100 saat kül fırınında ısıtılma işlemine tabi tutularak sentezlenmişlerdir. Isıl işlem gören bütün numunelerin rengi açık kahverengiden koyu kahverengiye dönüşmüştür. Katı hal reaksiyonları gerçekleştirilen toz numunelerin bir kısmı disk şeklinde paletler haline getirildi. Öncelikle toz numunelerin kristal yapı analizleri yapıldı, ardından öncesinde 2 saat süren elektriksel iletkenlikleri ölçülen palet numunelerin XRD ölçümleri yapıldı. Ölçümler Erciyes Üniversitesi TAUM'da bulunan Bruker AXS D8 Advance model XRD cihazı ile gerçekleştirildi. Aşağıdaki tabloda (3.1) numunelerin katkı oranları verilmiştir.

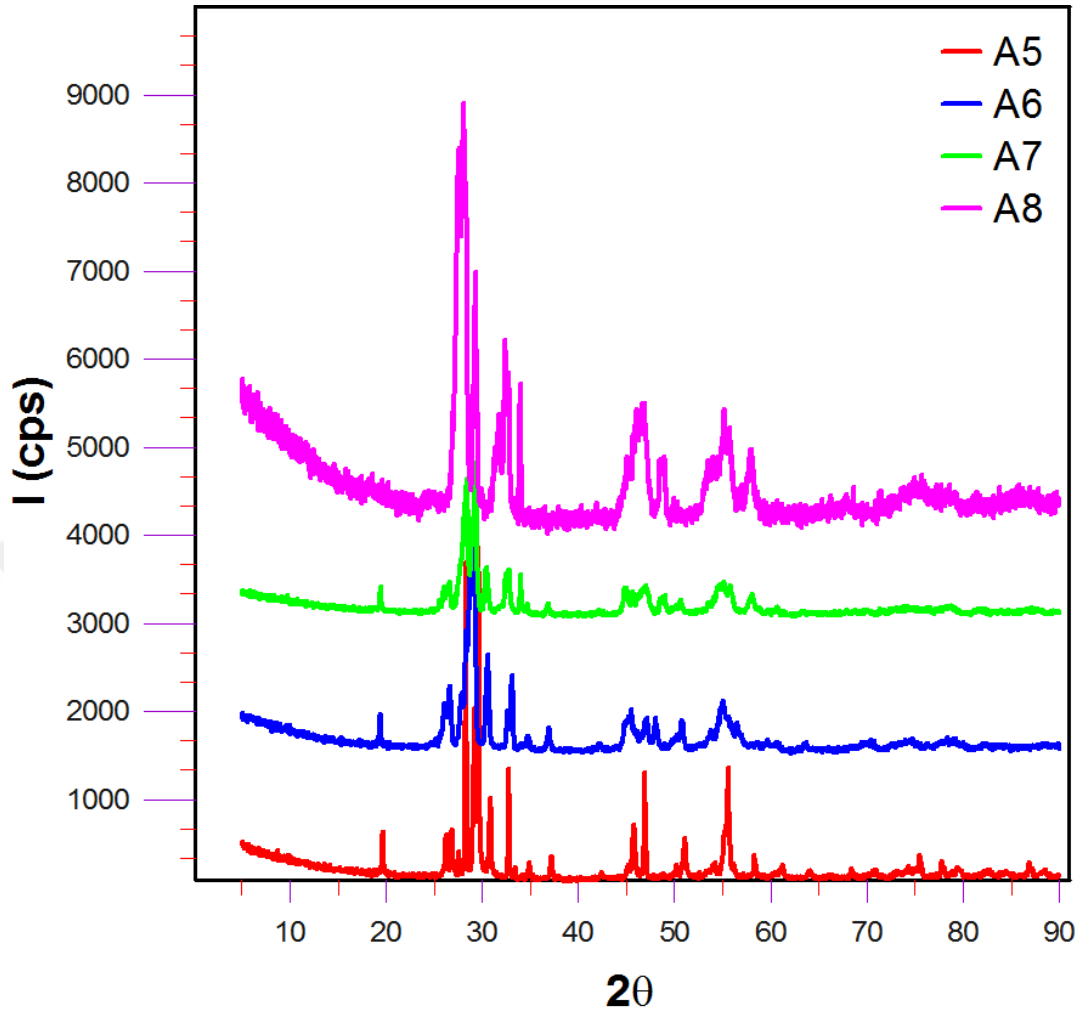
Tablo 3.1. $\text{Bi}_2\text{O}_{3(1-x-y-z-t)}$ $\text{Tb}_4\text{O}_{7(x)}$ $\text{La}_2\text{O}_{3(y)}$ $\text{Sm}_2\text{O}_{3(z)}$ $\text{Nd}_2\text{O}_{3(t)}$

Numunenin	Bi_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	La_2O_3	Tb_4O_7
Adı	% mol	% mol	% mol	%mol	%mol
A1	80	5	5	5	5
A2	65	10	10	10	5
A3	50	15	15	15	5
A4	35	20	20	20	5
A5	75	5	5	5	10
A6	60	10	10	10	10
A7	45	15	15	15	10
A8	30	20	20	20	10



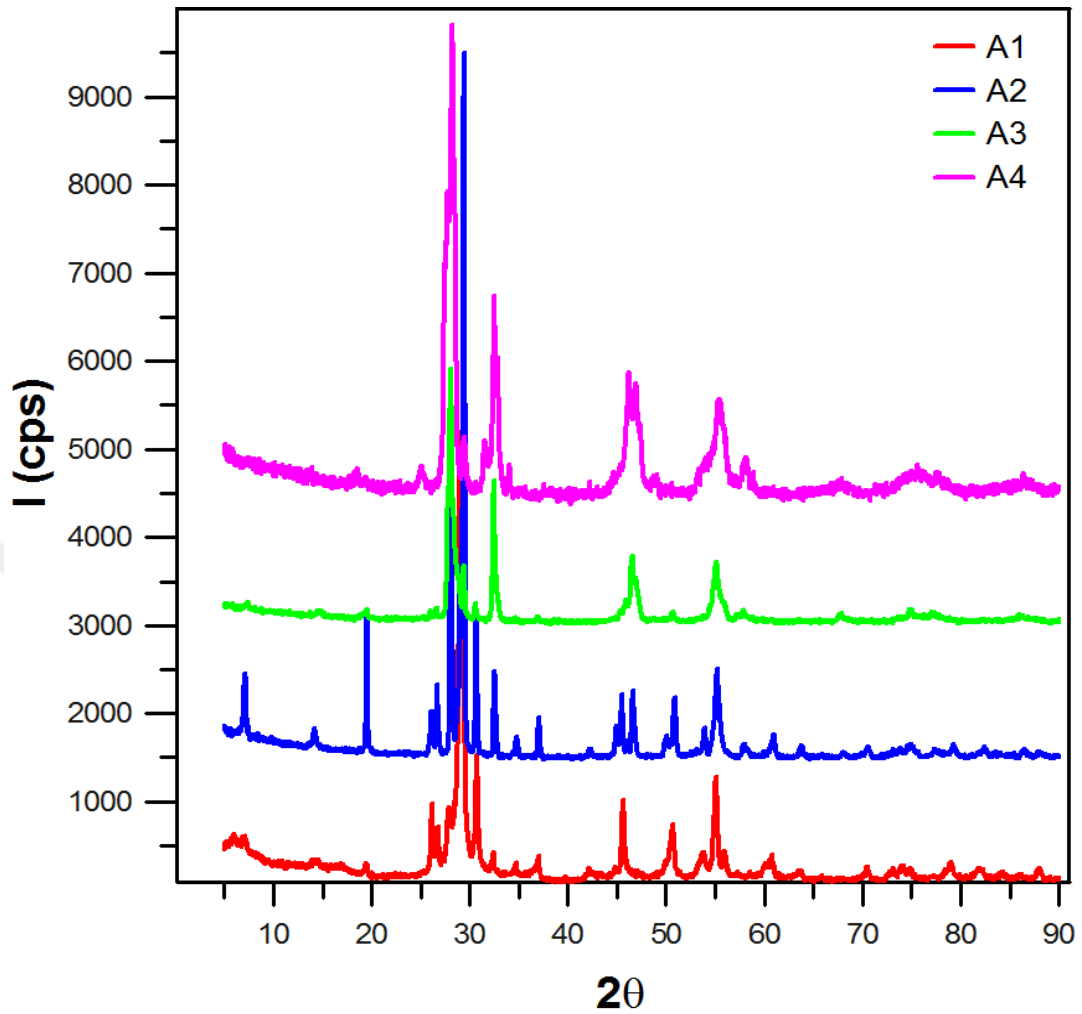
Şekil 3.1. 750 °C ‘de 100 saat ısıtılma tabii tutulan A1, A2, A3 ve A4 toz numunelerinin XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması

A1, A2, A3 ve A4 toz numunelerine ait XRD- kırınım desenleri şekil 3.1 görülmektedir. XRD-Kırınım desenleri üzerinde α -monoklinik, β -tetragonal, γ -bcc kübik ve δ -fcc kübik fazına ait pikler görülmüş olması numunelerin kristal yapılarının karışık faz yapısında olduğunu göstermektedir. Numunelerin karışık faz yapısında olması sentez sıcaklığının ya da ısıtılma süresinin yetersiz kalmasından kaynaklanmış olabilir.



Şekil 3.2. 750 °C ‘de 100 saat ısıtılma tabii tutulan A5,A6,A7 ve A8 toz numunelerin XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması

Benzer biçimde, şekil-3.2 de görülen A5, A6, A7 ve A8 toz numunelerinin de XRD-Kırınım desenleri incelendiğinde α -monoklinik, β -tetragonal, γ -bcc kübik ve δ -fcc kübik fazına ait piklere rastlanmıştır. Bu numunelerin karışık faz yapısında oldukları saptanmıştır. Numunelerin karışık faz yapısında olmalarını, bu örnek seti içinde sentez sıcaklığının veya ısıtılma süresinin yetersiz kalmış olabileceğine bağlayabiliriz.

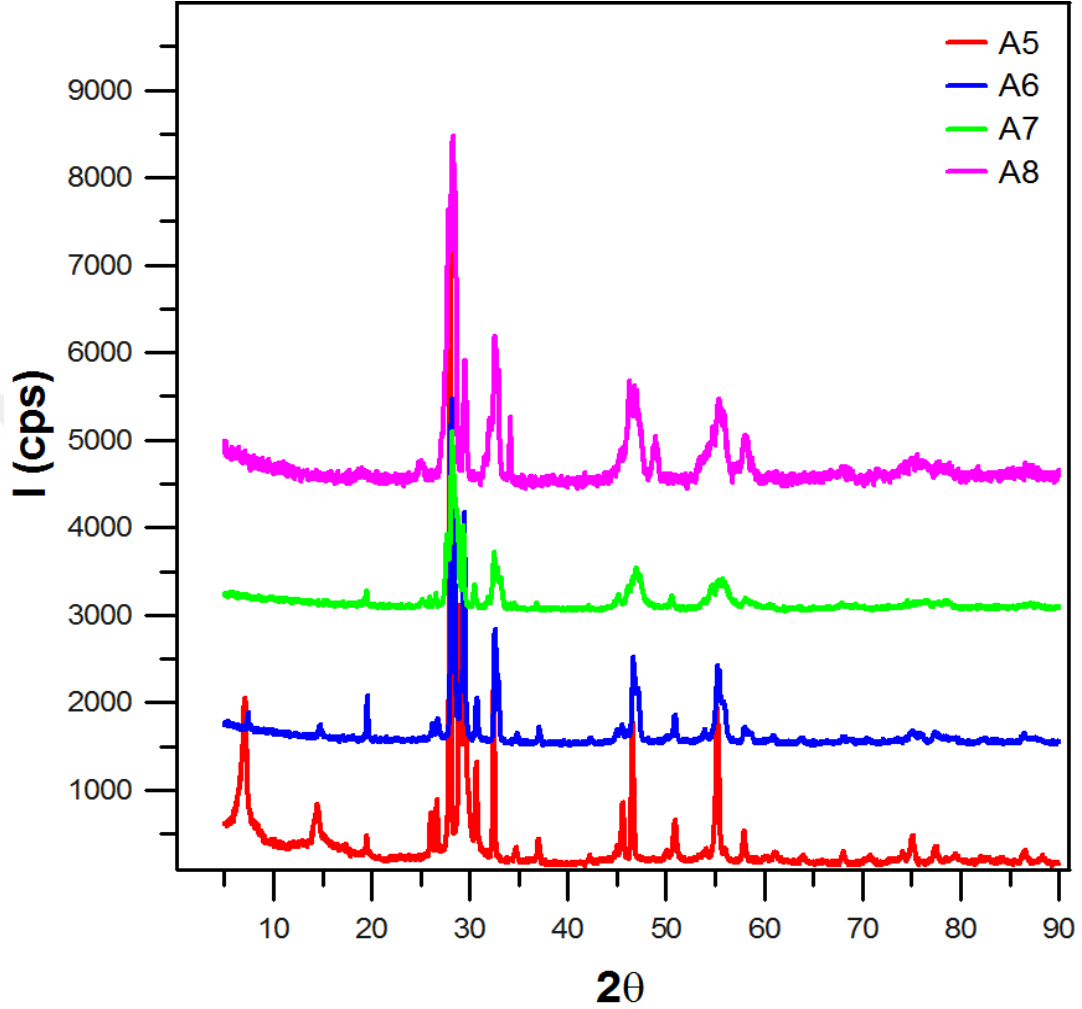


Şekil 3.3. 750°C’de 100 saat ısıtma işlemi ve Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra A1,A2,A3 ve A4 palet numunelerinin XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması

Numunelerin palet formuyla elektriksel iletkenlik ölçümü yapıldığı için, palet numuneler iletkenlik ölçümü ile birlikte ısınma-soğuma döngüsünü de yaşayarak toz numunelere nispeten daha çok ısıtma işlemine tabii tutulmuştur.

A1, A2, A3 ve A4 palet numunelerin XRD-kırınım desenlerinde de toz numunelerdeki gibi α -monoklinik, β -tetragonal, γ -bcc kübik ve δ -fcc kübik fazlarına ait piklere rastlanılmıştır. Bütün numuneler karışık faz yapısındadır. Toz numunelerin XRD-kırınım desenlerinden farklı olarak palet numuneler de δ -fcc kübik fazlarına ait pikler XRD-kırınım deseninde belirginleşmeye başlamıştır. Özellikle A3 numunesinde diğer fazlara oranla δ -fcc kübik faza ait piklerin daha baskın görülmesi üzerine A3 numunesi üzerinde ısıtma işlemi sayısı ve süresinin artırılmasının tek fazlı sistem oluşmasını

sağlayabileceği ve kristal yapısının tamamen δ -fcc kübik fazına dönüşmesinin mümkün olacağı düşünülmüştür.

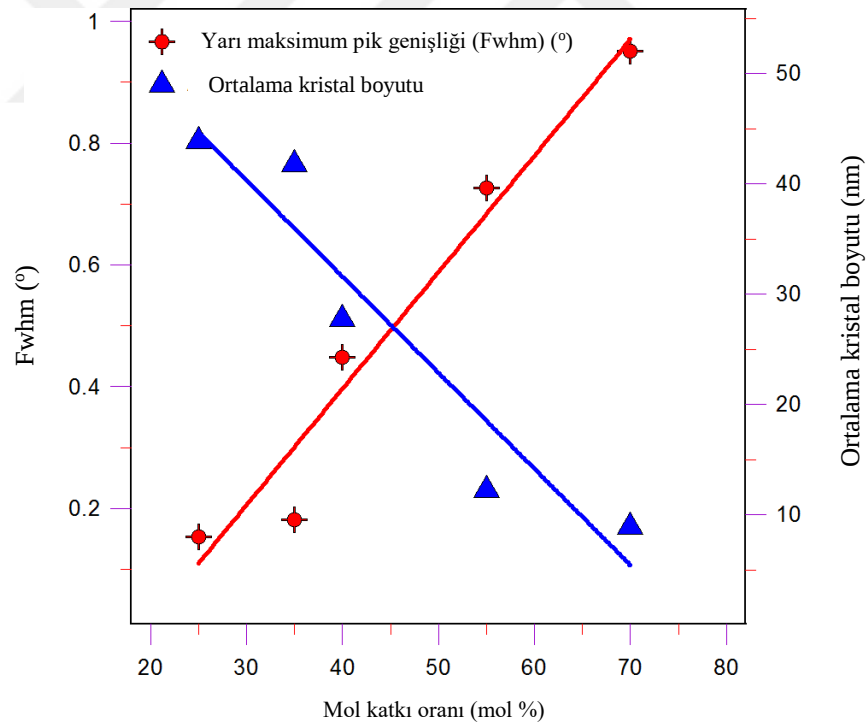


Şekil 3.4. 750°C’de 100 saat ısıtıl işlem ve Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra A5,A6,A7 ve A8 palet numunelerinin XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması

Şekil-3.4’de görülen A5, A6, A7 ve A8 palet numunelerin XRD- kırınım desenlerinde saf Bi_2O_3 modifikasyonlarından olan ve en çok karşılaşılan α -monoklinik, β -tetragonal, γ -bcc kübik ve δ -fcc fazlarına ait piklere rastlanılmıştır. Bu numunelerin kararlı olmayan heterojen(karışık) faz yapılarına sahip olduklarını söyleyebiliriz. A5, A6, A7 ve A8 numuneleri içinde A7 numunesinin XRD-kırınım deseninde mevcutta olan diğer fazlara göre δ -fcc kübik fazına ait piklerin daha çok görünmesi ısıtıl işlem sayısının ve süresinin artırılması durumunda A7 numunesinin heterojen fazdan, homojen fazlı δ -fcc kübik kristal yapıya dönüşebilme ihtimalinden söz edebiliriz.

Bu çalışmada üretilen bütün numuneler karışık faz yapısına sahiptir. Bu nedenle katkı oranı değişiminin numunelerin kararlılığı üzerinde nasıl bir rol oynadığı hususunda net bir yorum yapmamız güçleşiyor. A3 ve A7 palet numunelerine baktığımızda benzer XRD-kırınım desenlerine sahip olmalarından ötürü, bu çalışmanın katkı oranının %45 ila %55 aralığının da olması durumunda δ -fcc kübik fazına ait piklere daha çok rastlanmış olması, bu numunelere uygulanan sıcaklığında artırılması ile difüzyon hızlarının da artacağından tek fazlı yapının oluşma ihtimalini yükseltecektir.

Sıcaklığın çözünürlüğü artırdığı ve uzun ısıtma süresinin katkı atomlarının numune içine dağılmasını kolaylaştırabileceği bilgisiyse, toz ve palet olmak üzere bütün numunelere 750°C'de ısıtma işlemi uygulanması haricinde farklı sentez sıcaklıkları (ör; 800°C, 850°C) ve sürelerinin de uygulanmasının homojen faz yapısında numuneler oluşturabileceği ihtimalini artırır.

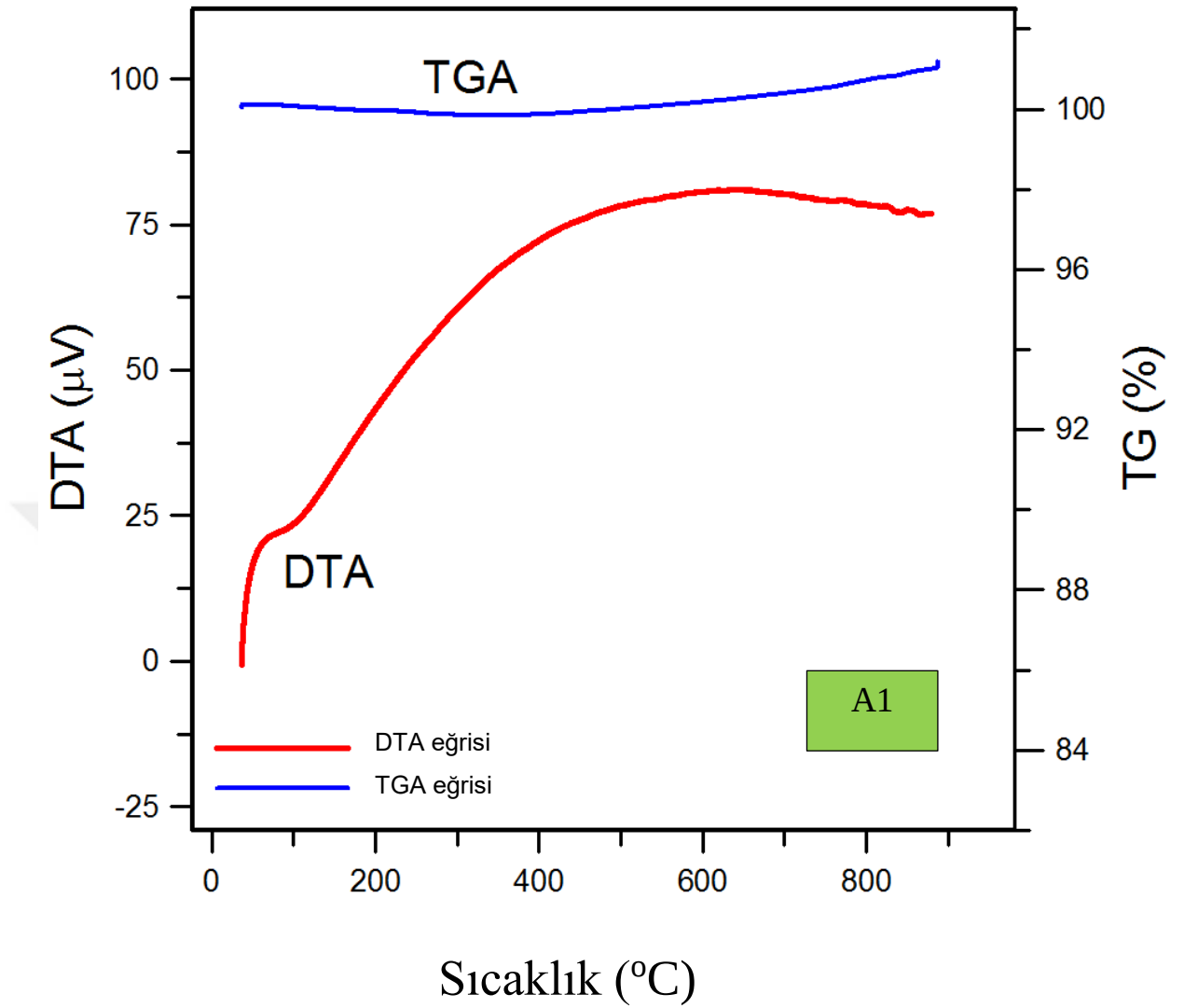


Şekil 3.5. Katkı oranı %25 mol, %35 mol, %40 mol, %55 mol ve %70 mol olan heterojen karışımların mol katkı oranına karşılık gelen FWHM değeri ve ortalama kristal boyutları

Katkı oranının artışı ile FWHM değerinin de artışı kristal kusur yoğunluğunun artışına işaret eder. Ortalama kristal boyutu katkı oranının artması ile azalmıştır.

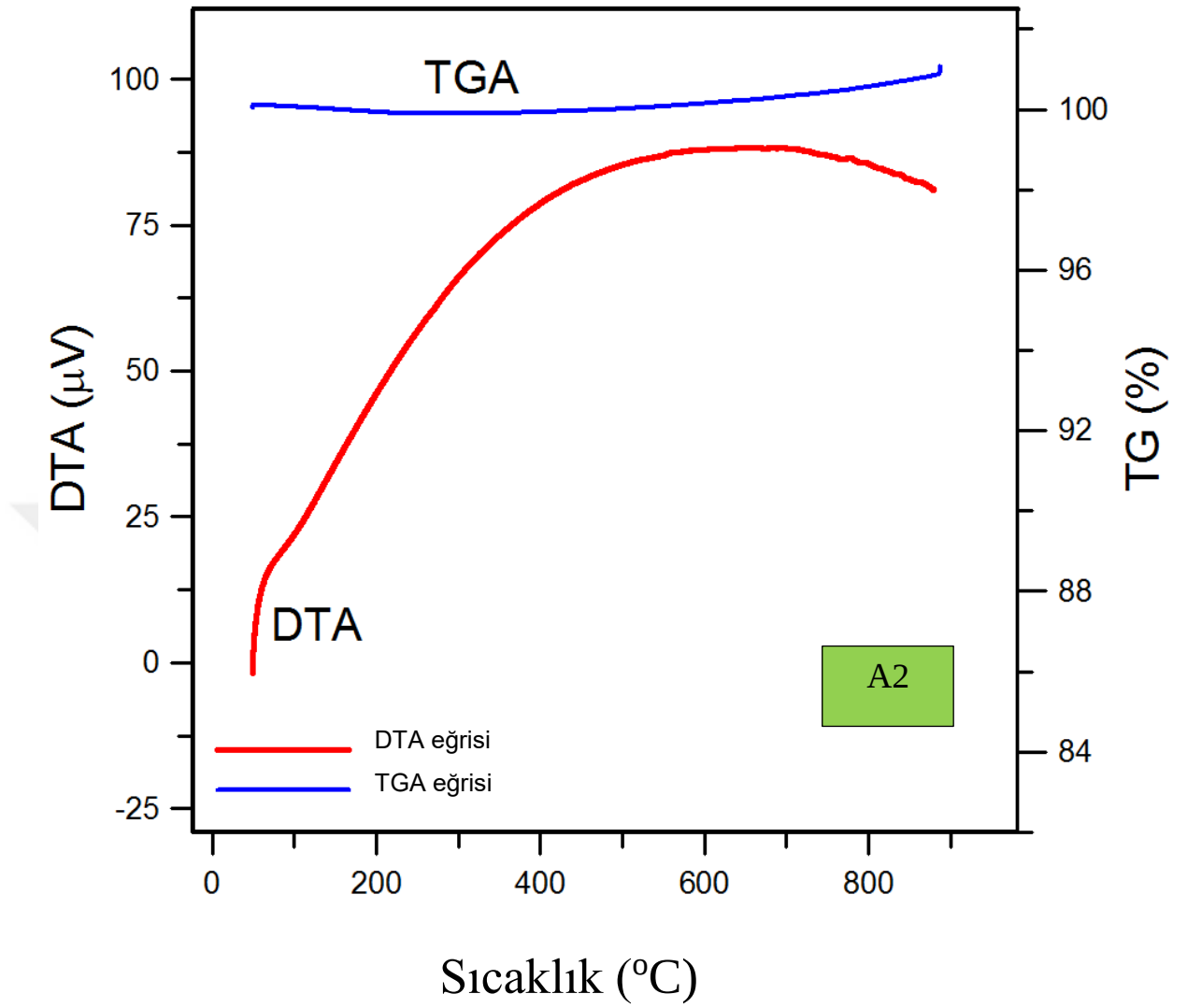
3.2. Termal Analiz Sonuçları

Numunelerin termal analiz ölçümleri Erciyes Üniversitesi TAUM ‘da bulunan Perkin Elmer Diamond model DTA cihazı ile yapılmıştır. Termal analiz ölçüm verilerine istinaden DTA ve TG eğrileri çizilmiştir. DTA, endotermik ya da ekzotermik piklerin varlığını araştırır. Piklerin var olması durumunda numunede faz geçişinin yaşandığını söyleyen analizdir. TGA ise sıcaklık artışı ile numunenin kütleinde değişim oluşup oluşmadığını belirleyen analizdir. Aynı zamanda DTA eğrileri sıcaklığı artırılan numunelerin kristal örgülerinde meydana gelen tepkimeler ile ilgili bilgi verir. Numunelerin DTA eğrileri ile sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafikleri birlikte incelenerek oluşan fazı daha net bir şekilde belirleyebiliriz. Elektriksel iletkenlik grafiklerinde faz dönüşümü sıcaklığı, DTA eğrisinde faz dönüşümünün oluştuğunu gösteren sıcaklık değerinden daha küçüktür. Bundan dolayı aynı faz dönüşümü İletkenlik grafiğinde DTA grafiğinden daha erken saptanır. Elektriksel iletkenlik grafiğinde faz dönüşümü başladıktan sonra dönüşümün bir müddet gerçekleşmesi durumunda DTA eğrisinde belirgin hale gelir. Bu çalışmada DTA ve TG eğrileri aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Şekil 3.5 ‘ten Şekil 3.12 ‘ye kadar elektriksel iletkenlik ölçümü alınmış palet formunda olan numunelerin DTA/TG grafikleri görülmektedir.



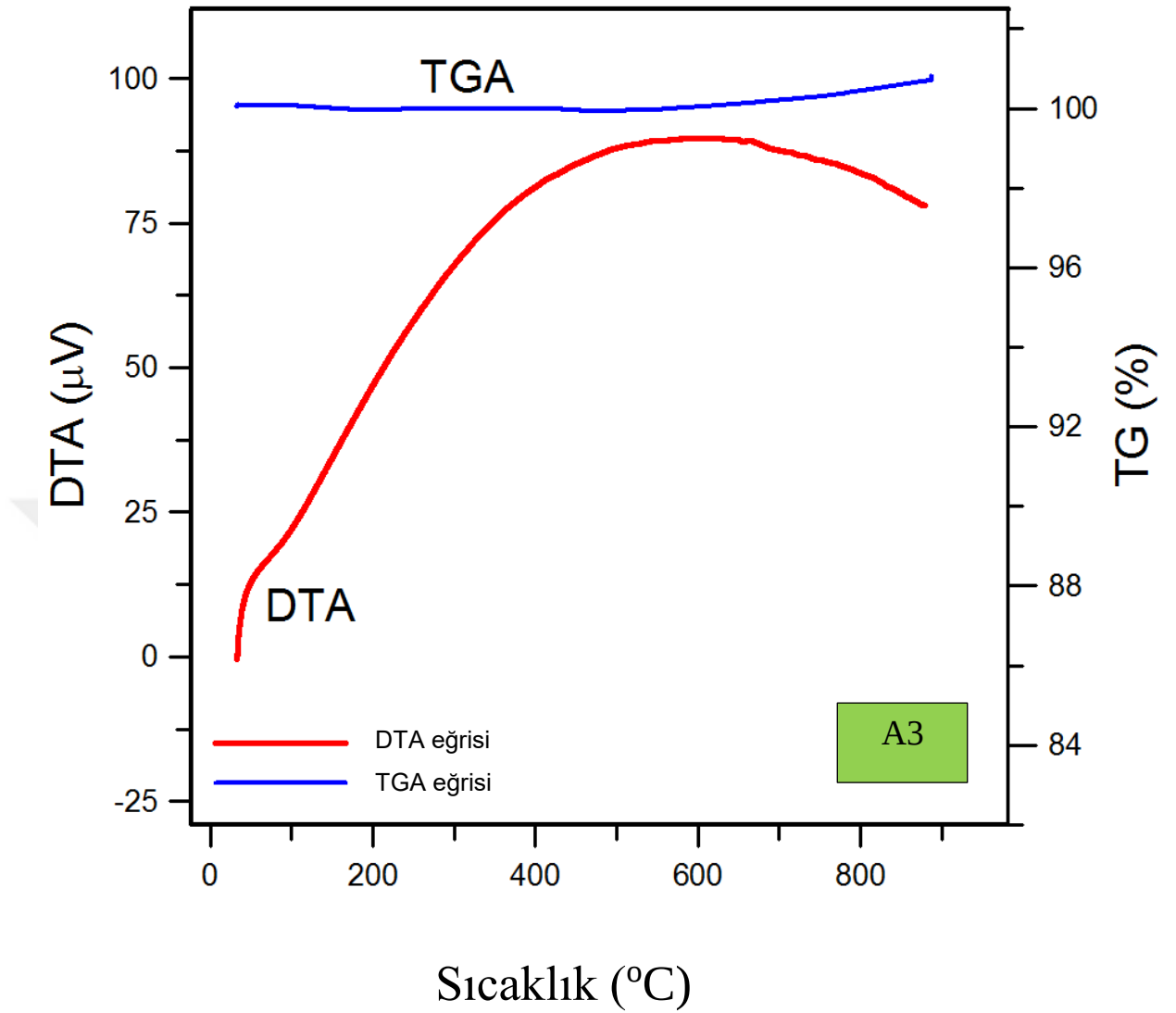
Şekil 3.6. Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A1 numunesinin DTA/TG eğrisi

Şekil-3.5’de görülen DTA eğrisini incelediğimizde yaklaşık 740°C civarında küçük bir pik oluşumuna rastlanmıştır. Olası faz geçişine işaret eden bu durum A1 numunesinin elektriksel iletkenlik grafiğinde 710°C- 770°C sıcaklıklar arasında görülen düzensiz faz geçiş durumunun varlığı ile netlik kazanmıştır. TG eğrisi analizine baktığımızda ise A1 numunesinin kütlesinde çok az miktarda azalma olduğu ve bu azalmanın termogramın başlangıcında olması nedeniyle bizmut süblimleşmesi yaşanmış olma ihtimali sonucuna varılmıştır.



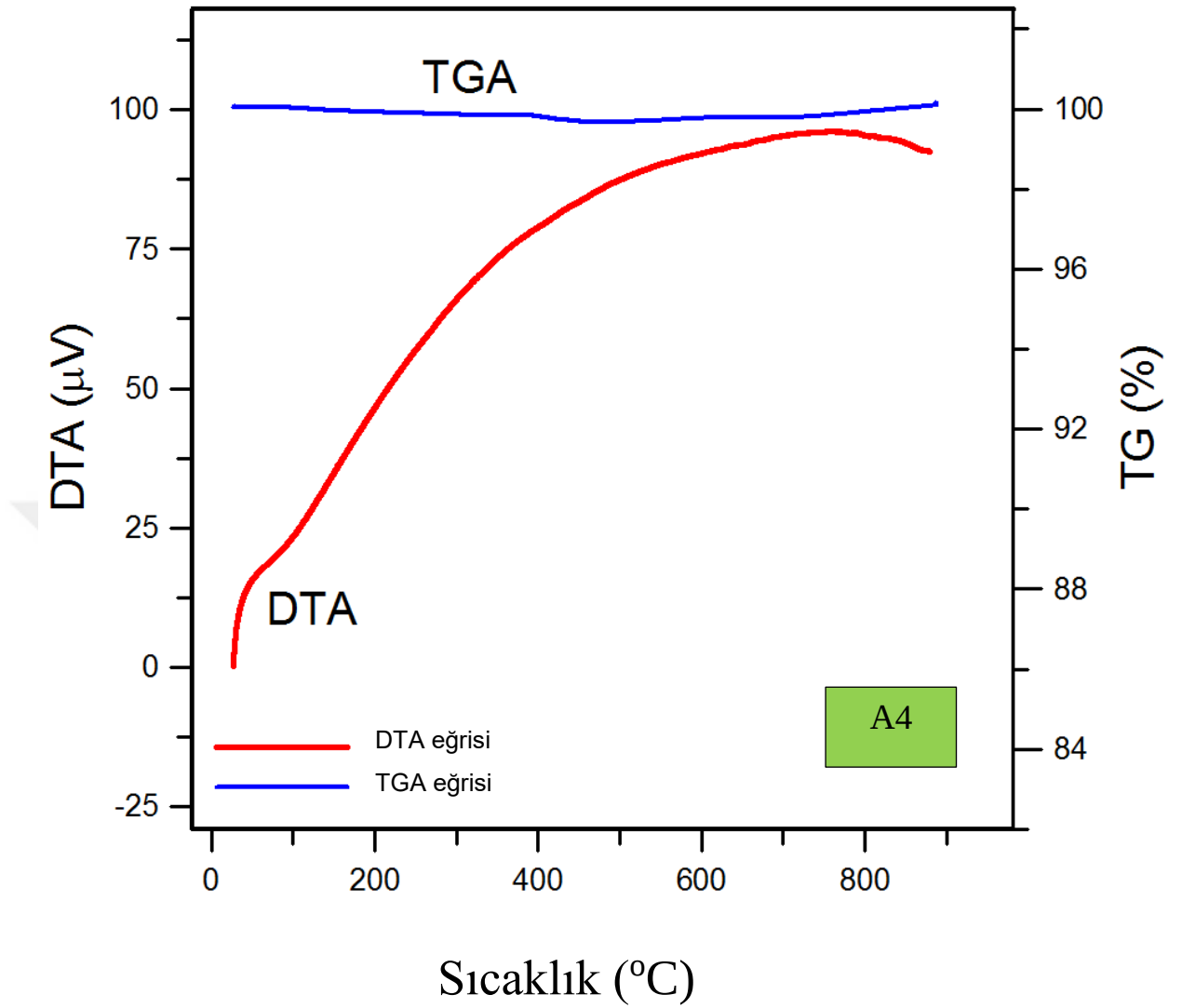
Şekil 3.7. Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A2 numunesinin DTA/TG eğrisi

Palet formunda olan A2 numunesinin DTA eğrisi analizinde belirgin bir pik oluşumu gözlenmemiştir. TG eğrisi analizi incelendiğinde ise bir miktar kütle kaybının olduğunu görüyoruz. Bu kütle kaybının grafiğin en başından itibaren başladığının görülmesi bu azalmanın bizmutun süblimasyonu olduğunu açıklar.



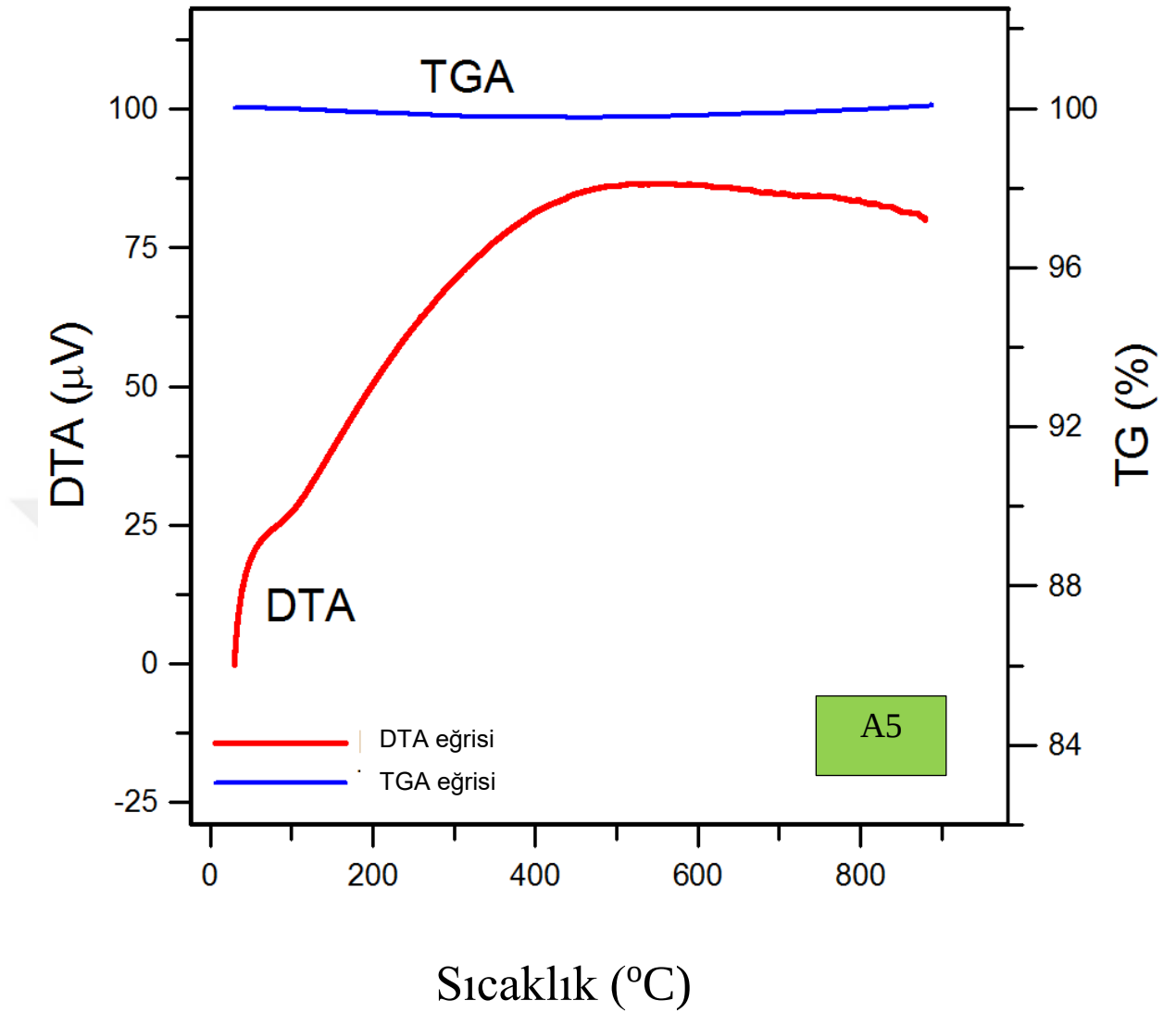
Şekil 3.8. Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A3 numunesinin DTA/TG eğrisi

Şekil-3.7’de incelediğimiz A3 palet numunesinin DTA eğrisinde ölçülebilecek bir pik oluşumu gözlenmemiştir. TG eğrisi analizi ise ihmal edilebilir seviyede kütle kaybının olduğunu göstermiştir.



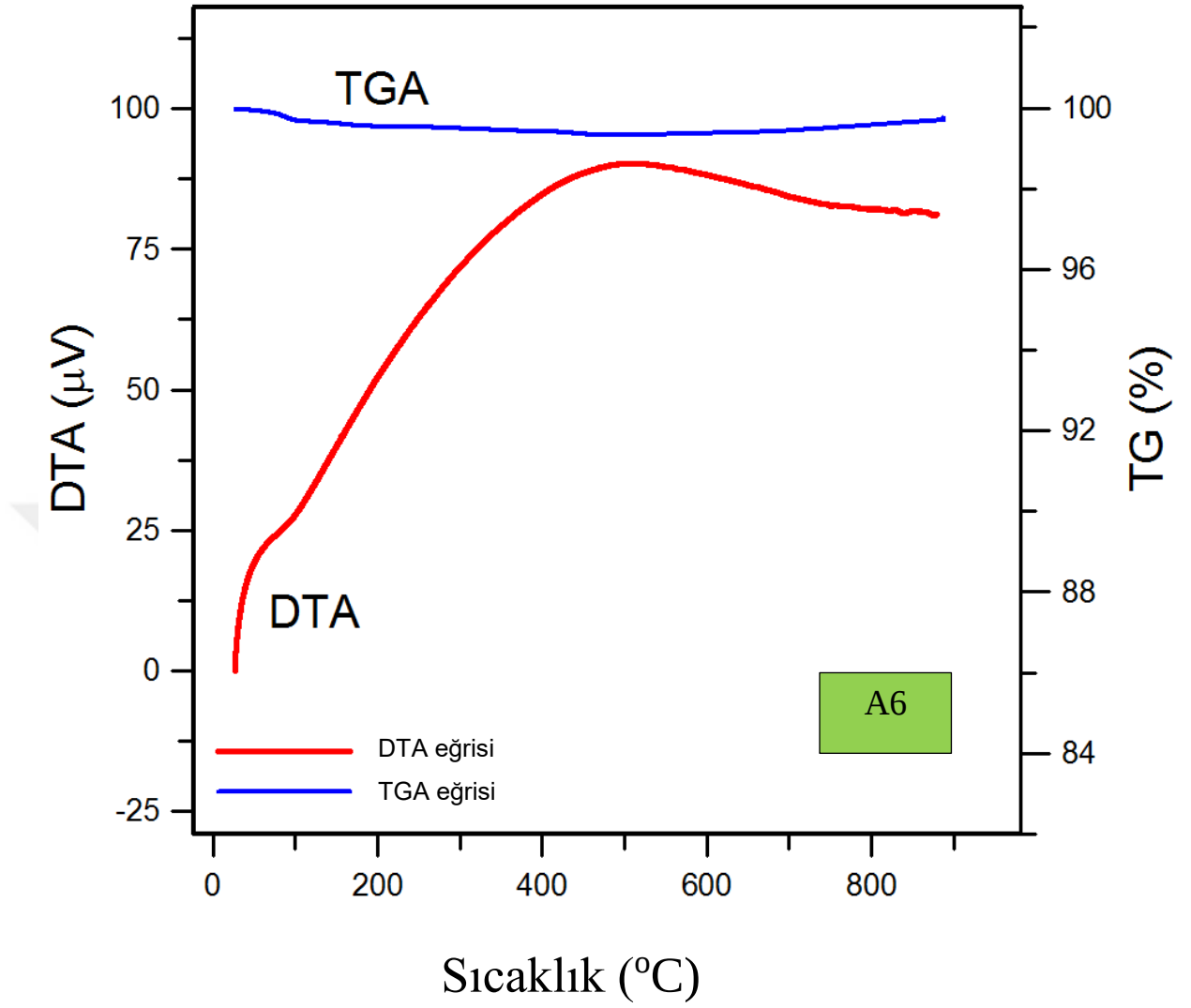
Şekil 3.9. Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A4 numunesinin DTA/TG eğrisi

Şekil-3.4’de Belirgin tepe oluşumu göstermeyen ve sıcaklık ile artışta olan A4 numunesinin DTA eğrisi analizinde herhangi bir pik oluşumu görülmemiştir. TG eğrisi ise kütle kaybının yok denecek kadar az olduğunu göstermektedir.



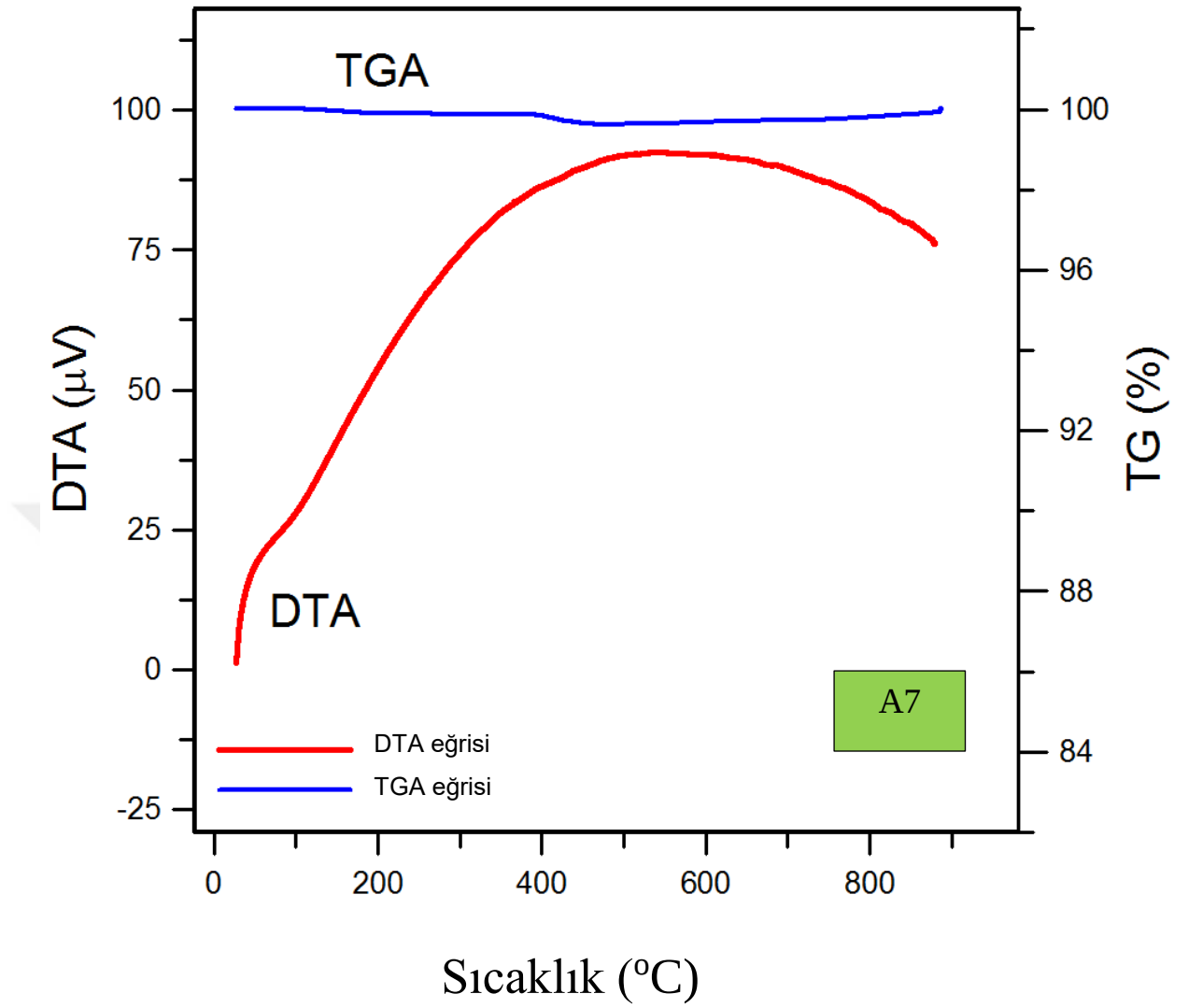
Şekil 3.10. Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A5 numunesinin DTA/TG eğrisi

Şekil-3.9’da görülen A5 numunesinin DTA eğrisinde pik oluşumuna rastlanmadığını ama eğrinin sıcaklık değerinin azaldığı bölümde yoğun dalgalanmalar oluştuğunu görüyor olmamız DTA eğrilerinde ki ölçüm hassasiyeti sıcaklık artışına bağlı olarak oluşabilecek çok küçük pik şiddetlerini saptayamayacak ölçekte olabilir diye yorumlanabilir. TGA eğrisinde ihmal edilebilecek oranda kütle kaybı görülmüştür.



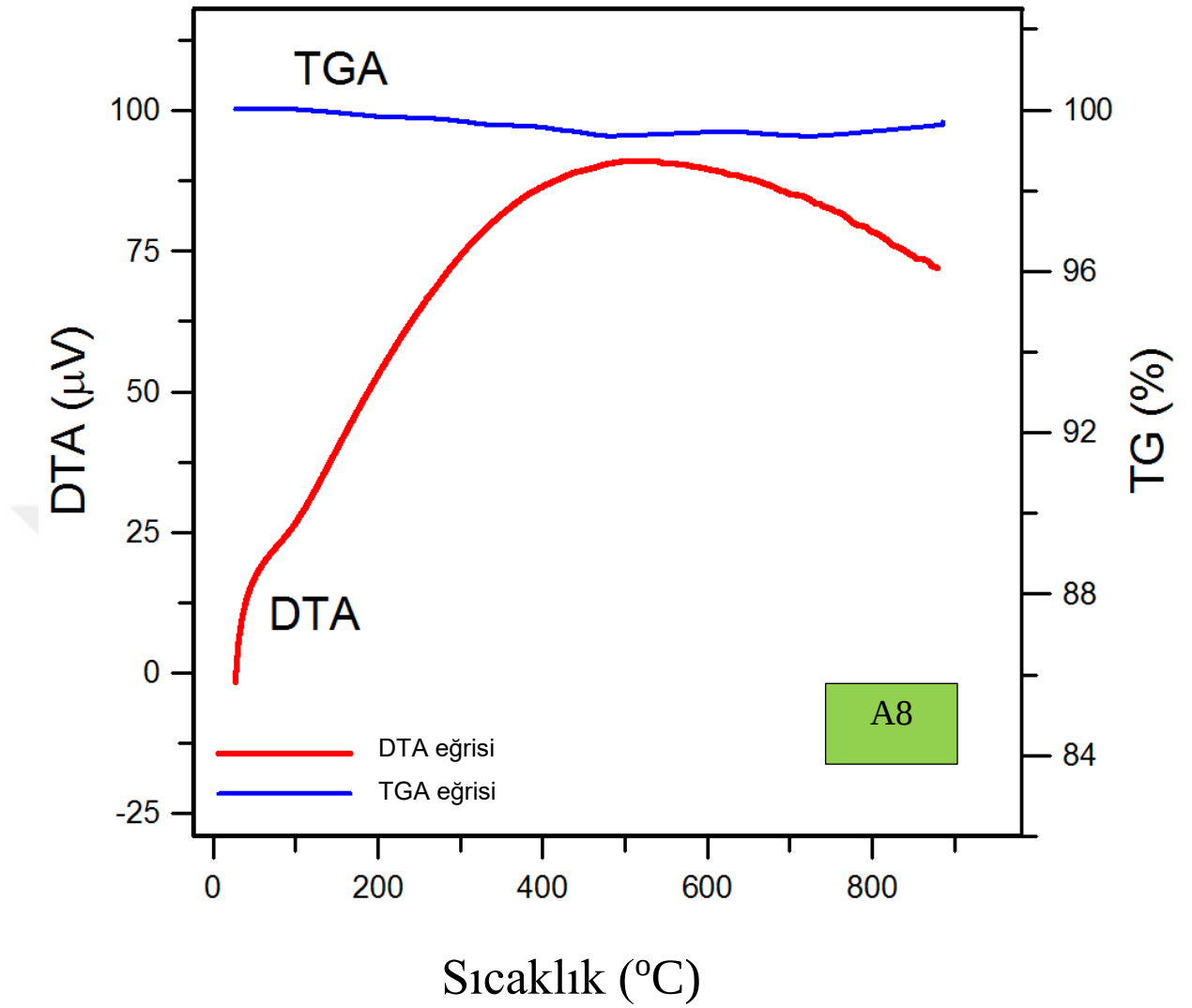
Şekil 3.11. Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A6 numunesinin DTA/TG eğrisi

A6 numunesinin DTA eğrisi analizi belirgin bir pik oluşumu göstermemektedir. A6 numunesinin TG eğrisi analizinde diğer numuneler gibi kütle kaybının önemsiz olduğunu göstermektedir.



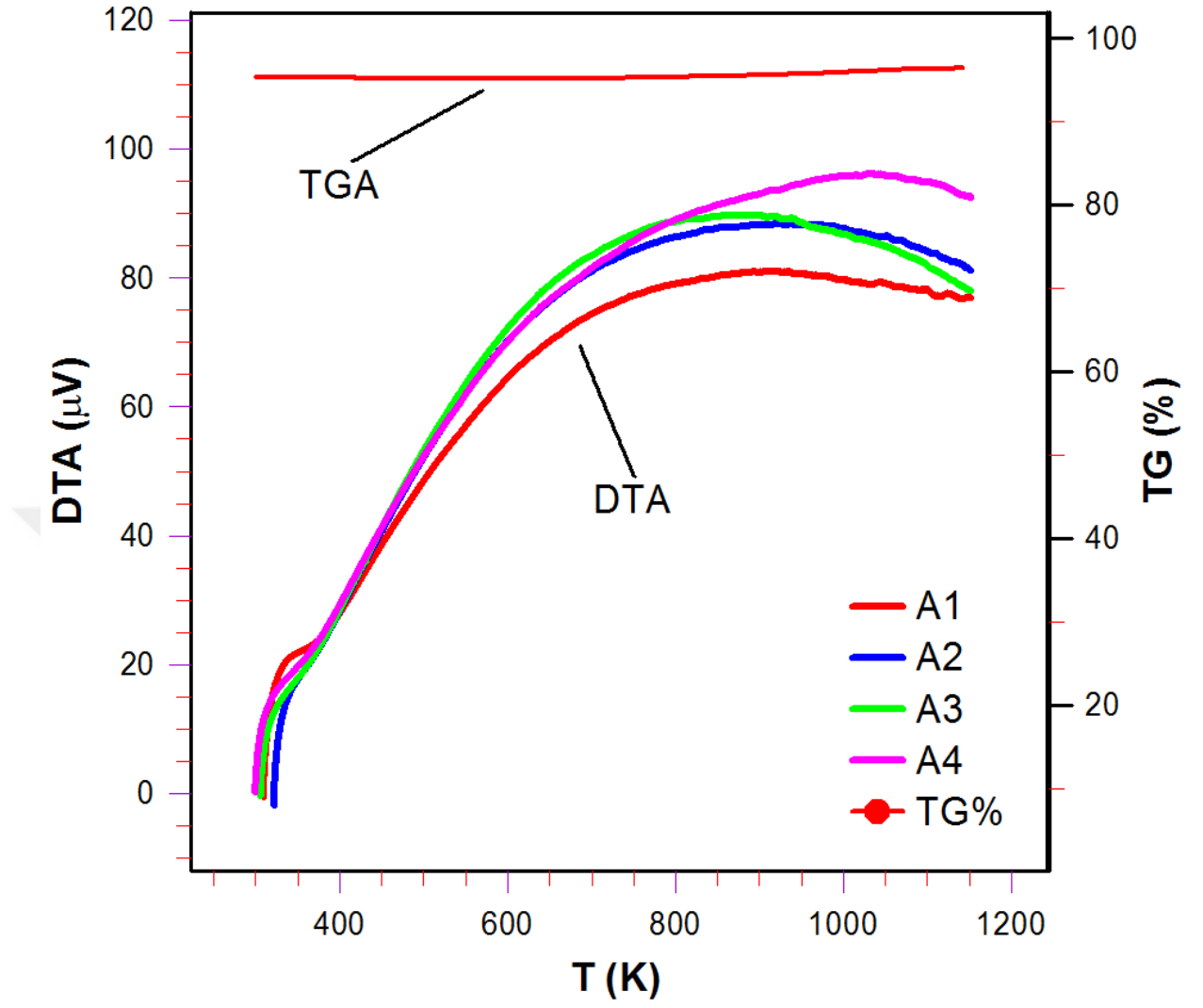
Şekil 3.12. Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A7 numunesinin DTA/TG eğrisi

Şekil-3.11’de gördüğümüz A7 numunesinin DTA eğrisi analizinde pik oluşumuna rastlanmamıştır. TG eğrisi analizinde kütle kaybının bu örnek için de kayda değer oranda olmadığı görülebilir.

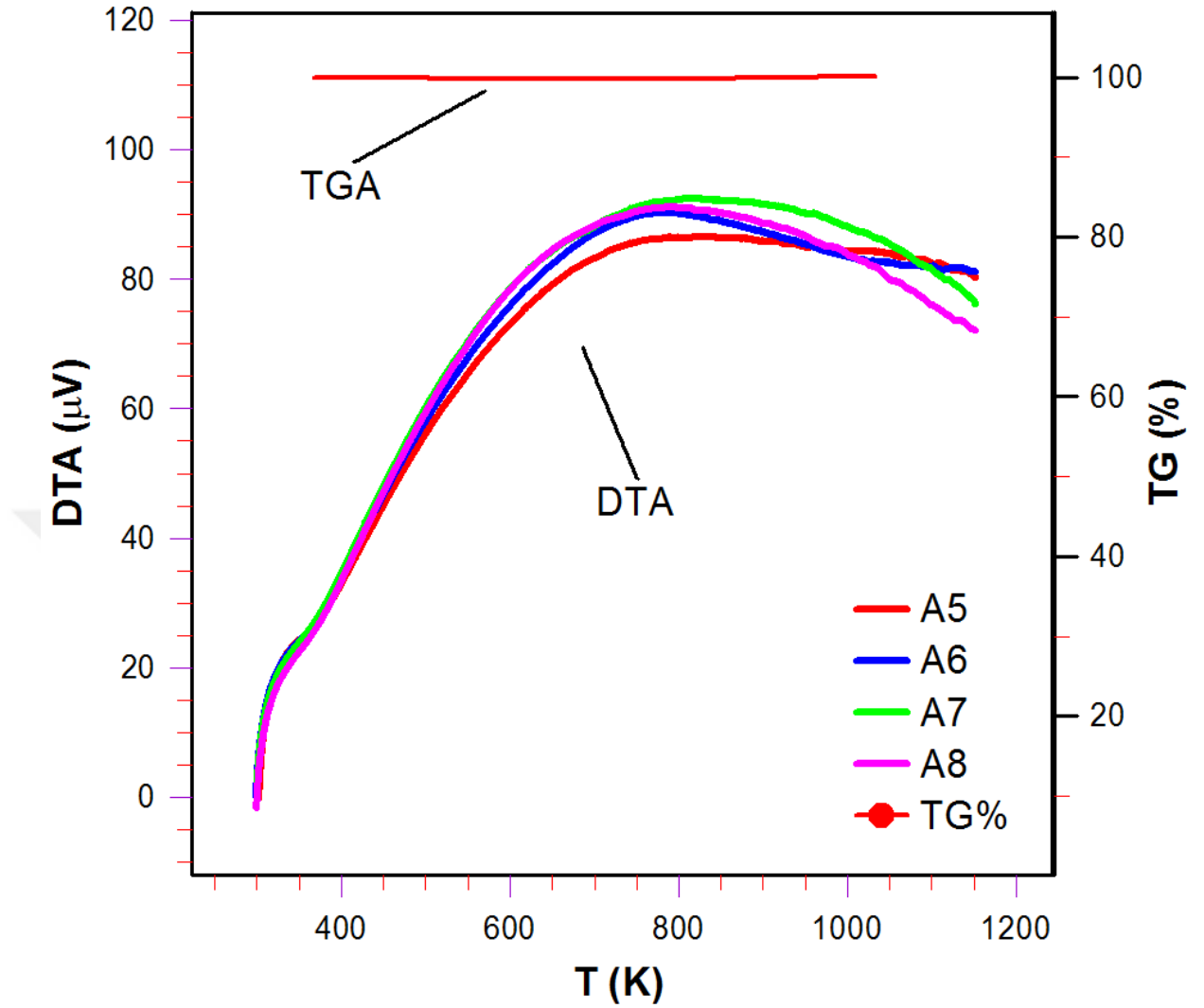


Şekil 3.13. Elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A8 numunesinin DTA/TG eğrisi

Katkı oranı en fazla olan A8 numunesinin DTA eğrisi analizinde pik oluşumunun görülmemiş olması, yoğun katkılarda kristal yapının saflığının bozularak heterojen faz yapısına geçmesi ile artık başka bir faza dönüşmemesi olarak yorumlanabilir. TG analizinde görüleceği gibi bütün örneklerin kütle kaybının yok denecek kadar az olduğu ifade edilebilir.



Şekil 3.14. Elektrik iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A1,A2,A3 ve A4 numunelerinin çakıştırılmış DTA/TG eğrisi

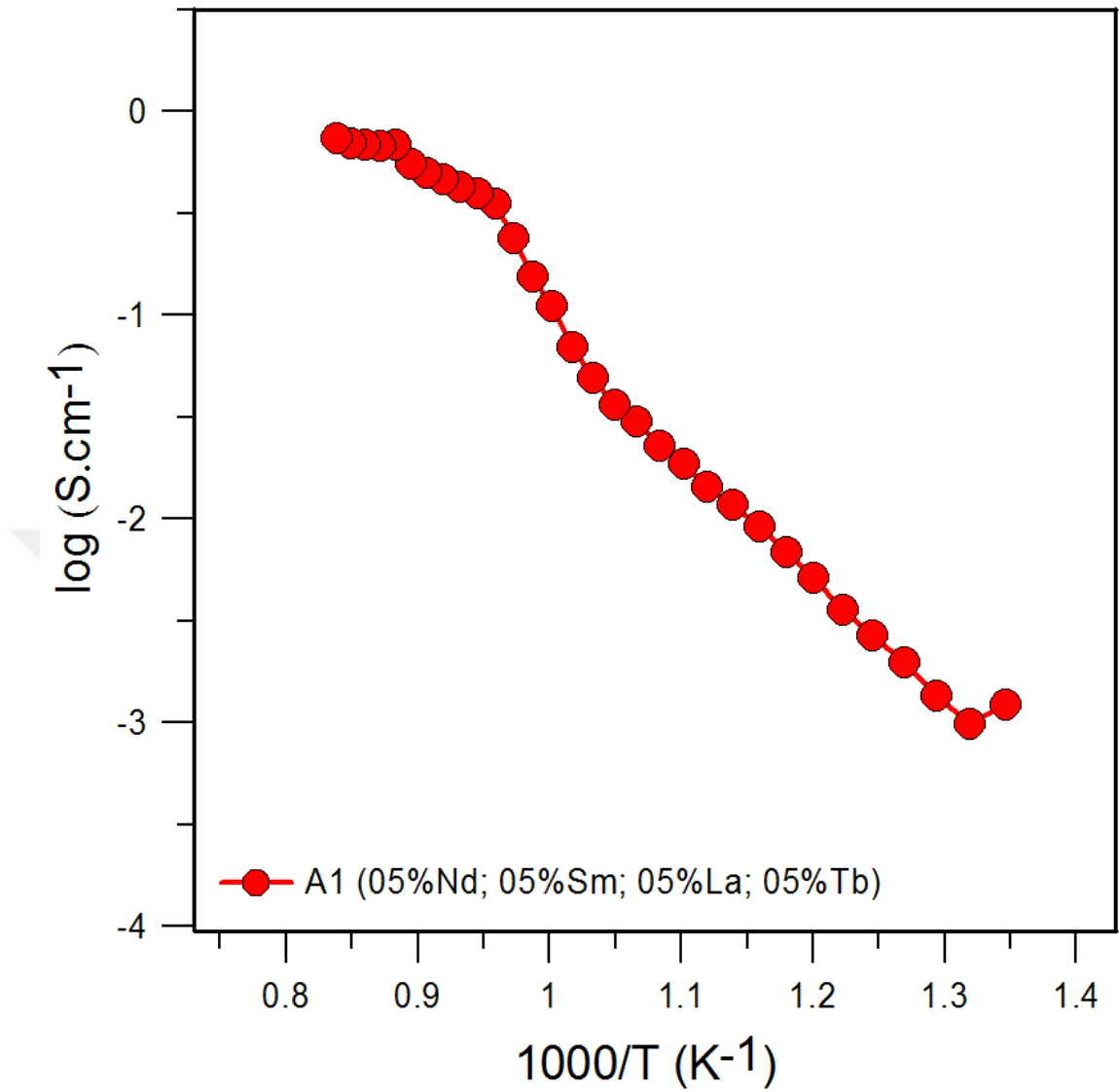


Şekil 3.15. Elektrik iletkenlik ölçümü sonrası palet formunda olan A5,A6,A7 ve A8 numunelerinin DTA/TG eğrisi

A1 numunesinde görülen endotermik pikin varlığı, A1 numunesinde faz dönüşümü gerçekleştiğini desteklemektedir. Diğer numunelerin DTA eğrisi analizlerinde faz geçişinin olduğunu belirleyen belirgin pik varlığı görülmemiştir. Hem sıcaklığın hem de katkı oranlarının artışı durumlarında DTA eğrilerinde ekzotermik veya endotermik reaksiyonlara rastlanmaması örneklerin kristal yapılarında herhangi bir değişim olmadığını yani faz geçişlerinin ölçüm sıcaklığı aralığında bulunmadığı göstermektedir. Bu durum yeni oluşan kristal yapıların sürekli karışık faz yapısında olduğunu ve sıcaklık artışı ile faz geçişlerinin olmadığına işaret edebilir. DTA eğrileri ile XRD kırınım desenlerinin korelasyonuna bakıldığında uyumlu olduklarını söyleyebiliriz.

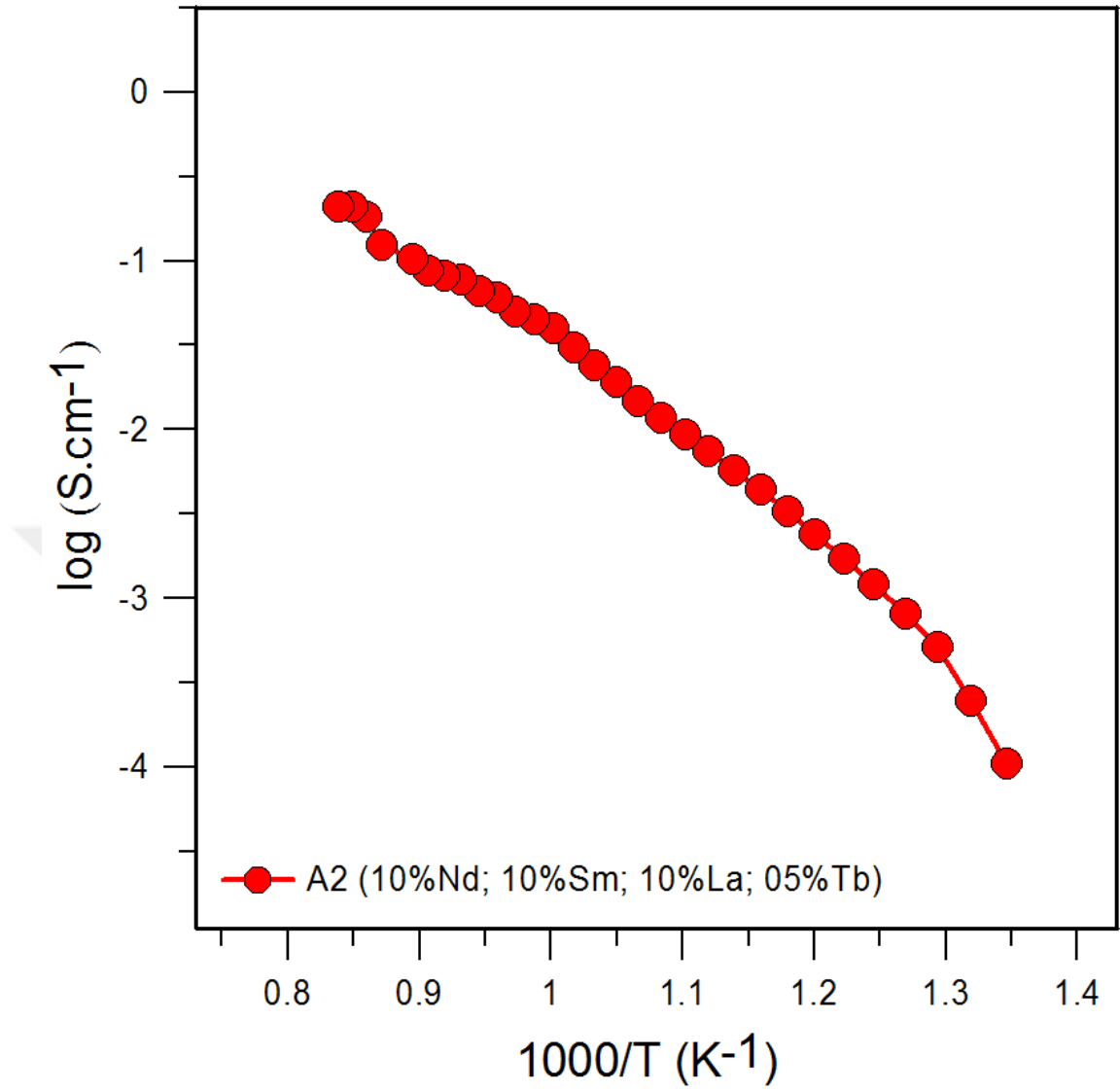
3.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

Elektriksel iletkenlik ölçümü için bir önceki bölümde bahsettiğimiz dört nokta DC ölçüm tekniği kullanıldı. Bu sistemde güç kaynağı olarak Keithley 2400, verileri toplamak için Keithley 7700 Scanner kart içeren Keithley 2700 dijital multimetre, verilerin bilgisayara aktarılması için Keithley 488.2 Interface kart kullanıldı. Kül fırın içerisindeki alümina iletkenlik ölçüm kitine (şekil 2.8) titizlikle yerleştirilen seramik tabletlere 1. ve 4. noktalar arasından iletkenliği yüksek platin bağlantı uçları aracılığıyla gerilim uygulandı. Oda sıcaklığından başlayarak 950°C-1050°C sıcaklıklara kadar yaklaşık iki saat süren elektriksel iletkenlik ölçümleri alındı. Ölçülen her sıcaklığa ait 10 farklı akım-gerilim değerinin ortalaması alınarak iletkenlik değerleri hesaplandı. Sonrasında bu değerler sayesinde ($\log\sigma-1000/T$) grafikleri çizildi. Çizilen grafiklerin Arrhenius eğrilerine benzemesi amaçlandı. İletkenliğin sıcaklığa bağlı değişim grafiklerinde hem numunenin yüksek sıcaklıktaki davranışını (faz değişim) hem de numuneye ait iletkenlik mekanizması ile ilgili bilgi sahibi olabiliriz. (Şekil 3.15 –Şekil 3.22) üretilen bu A kodlu 8 numunenin toplam iletkenlik ve ait olduğu sıcaklık bağıntısını gösteren ($\log\sigma-1000/T$) adlı grafiklerdir. Şekil 3.23 ve Şekil 3.24 ise dörderli karşılaştırılmış ($\log\sigma-1000/T$) kıyaslama grafikleridir.



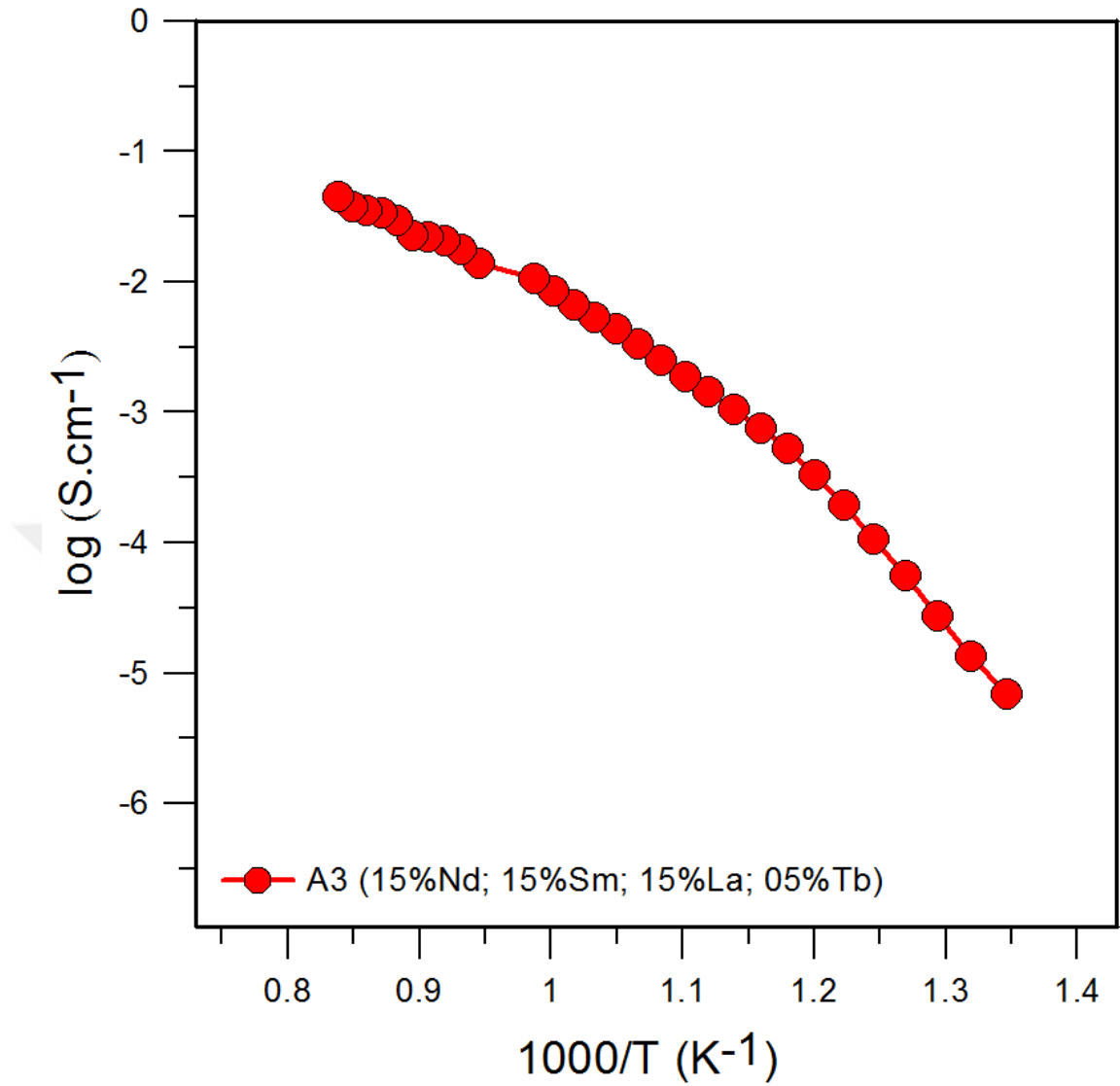
Şekil 3.16. A1 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği

Oda sıcaklığında yalıtkan olan (bütün numuneler gibi) ve sıcaklığın artması ile yaklaşık 440°C sıcaklıktan itibaren oksijen iyon iletkenliğinin başladığı A1 numunesi, 710°C sıcaklığa kadar Arrhenius eğrisi formda iletkenlik grafiği sergilemiştir. A1 numunesinin 710°C sıcaklığında gösterdiği ani iletkenlik artışı literatür de kristal örgünün düzen-düzensiz geçişi olarak adlandırılan 2. Dereceden faz geçişini göstermektedir. Kristal örgünün örgü sabitlerinin artması oksijen alt örgü düzeninin bozularak örgüde anyon boşluk konsantrasyonunun artışı demektir. Bu artış mobil oksijen iyonlarının örgü içinde rastgele hareketlerini kolaylaştıracağından iyonik iletkenlik değerinin artmasına yol açmıştır. Bu nedenle, A1 numunesi 10^{-1} mertebesinde iletkenlik değerine sahiptir.



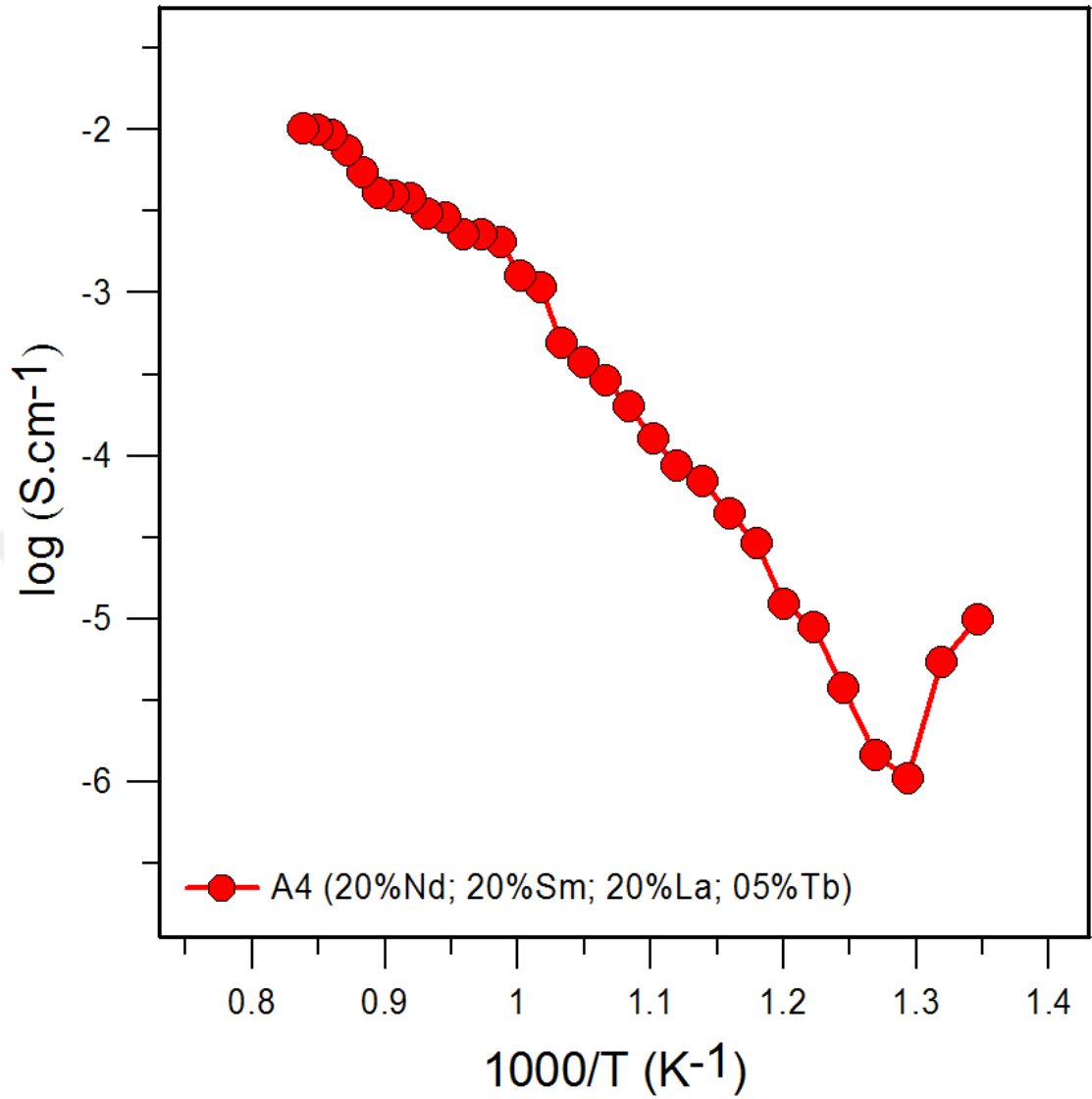
Şekil 3.17. A2 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği

Şekil-3.16’da görülen A2 numunesi ise yaklaşık 425°C sıcaklıktan itibaren yalıtkan halden iyonik iletkenlik oluşmaya başlamış ve Arrhenius şeklinde bir iletkenlik yapısı sergilemiştir. A2 numunesi de 10^{-1} mertebesinde iletkenlik değerine sahiptir.



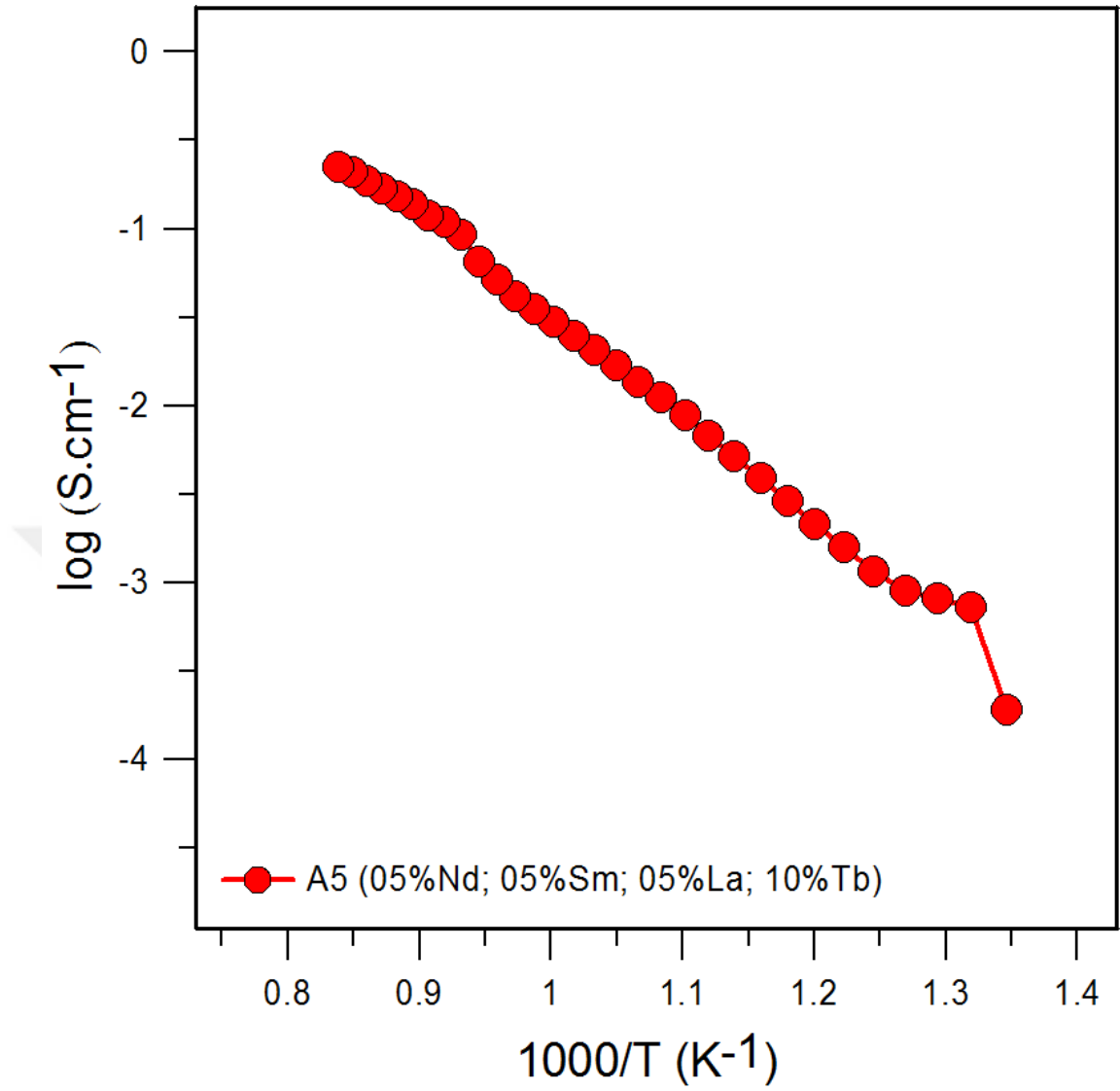
Şekil 3.18. A3 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği

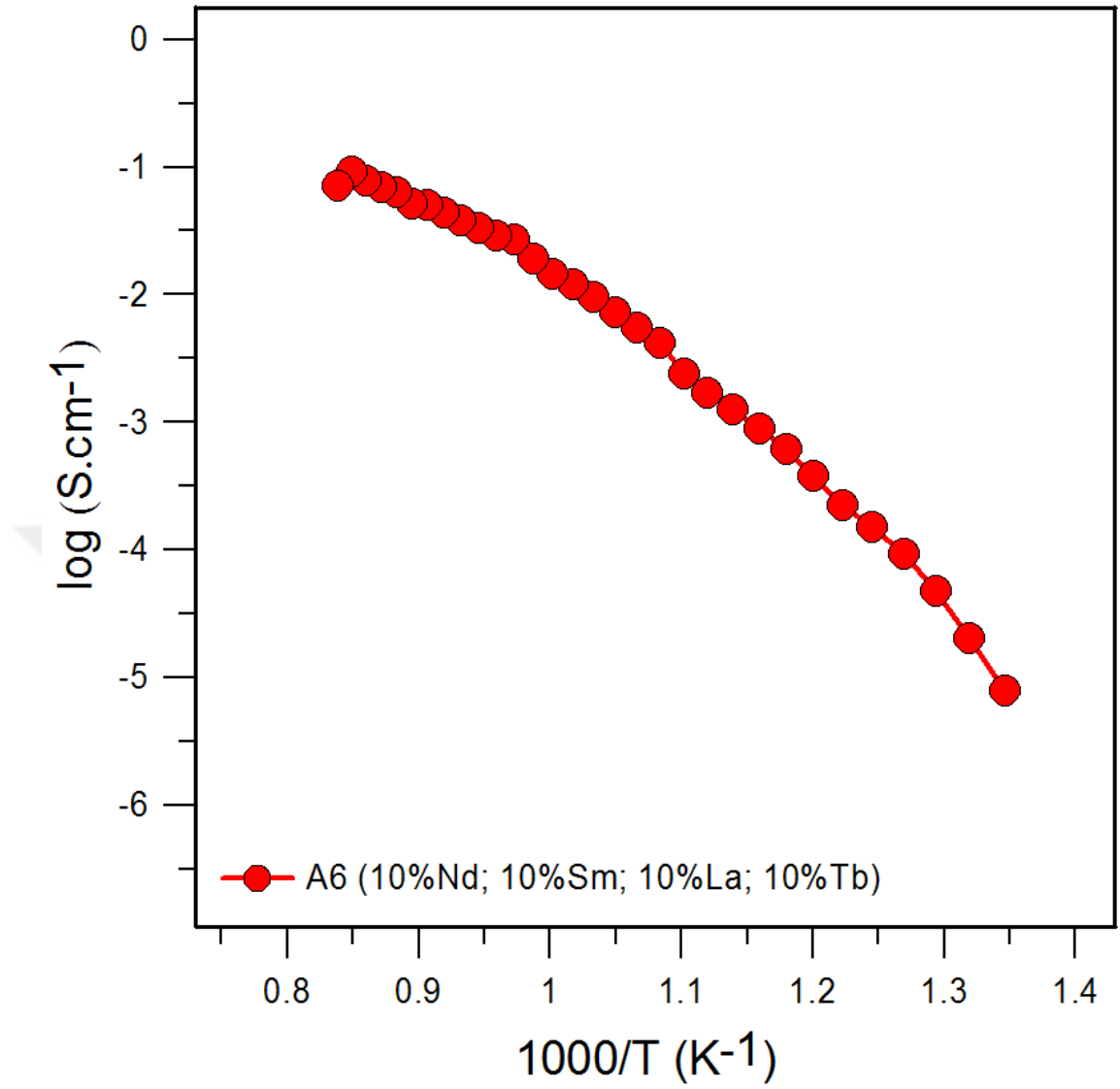
%50 katkı oranına sahip olan A3 numunesi yaklaşık 485°C sıcaklıkta iletken hale geçerek bir elektriksel iletkenlik grafiği oluşturur. A3 numunesini incelerken görüyoruz ki iletkenliğin düzgün artışa başladığı sıcaklık değeri katkı oranı artışıyla birlikte yükselişe geçmektedir.



Şekil 3.19. A4 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği

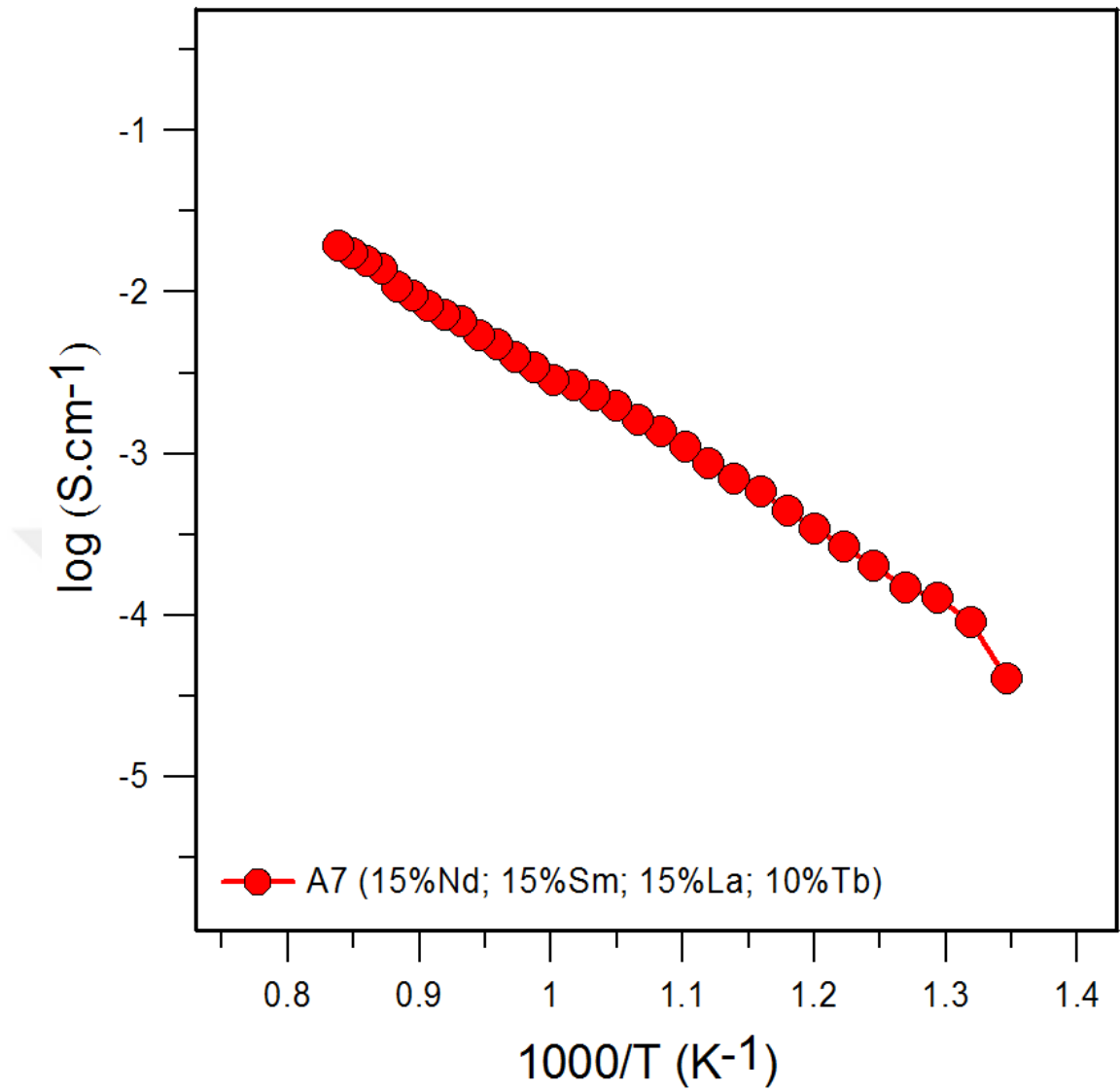
Şekil-3.18’de iletkenlik grafiğini incelediğimiz A4 numunesi yaklaşık 560°C sıcaklık civarında iletken hale geçerek bir sıcaklık- iletkenlik grafiği sergiler. A4 numunesinin diğer numunelere oranla daha yüksek sıcaklıkta iletken hale geçmesi ve düşük iletkenlik değerine sahip olması, yüksek katkı oranının iletkenlik mekanizmasını olumlu etkilemediği savını doğrular niteliktedir.





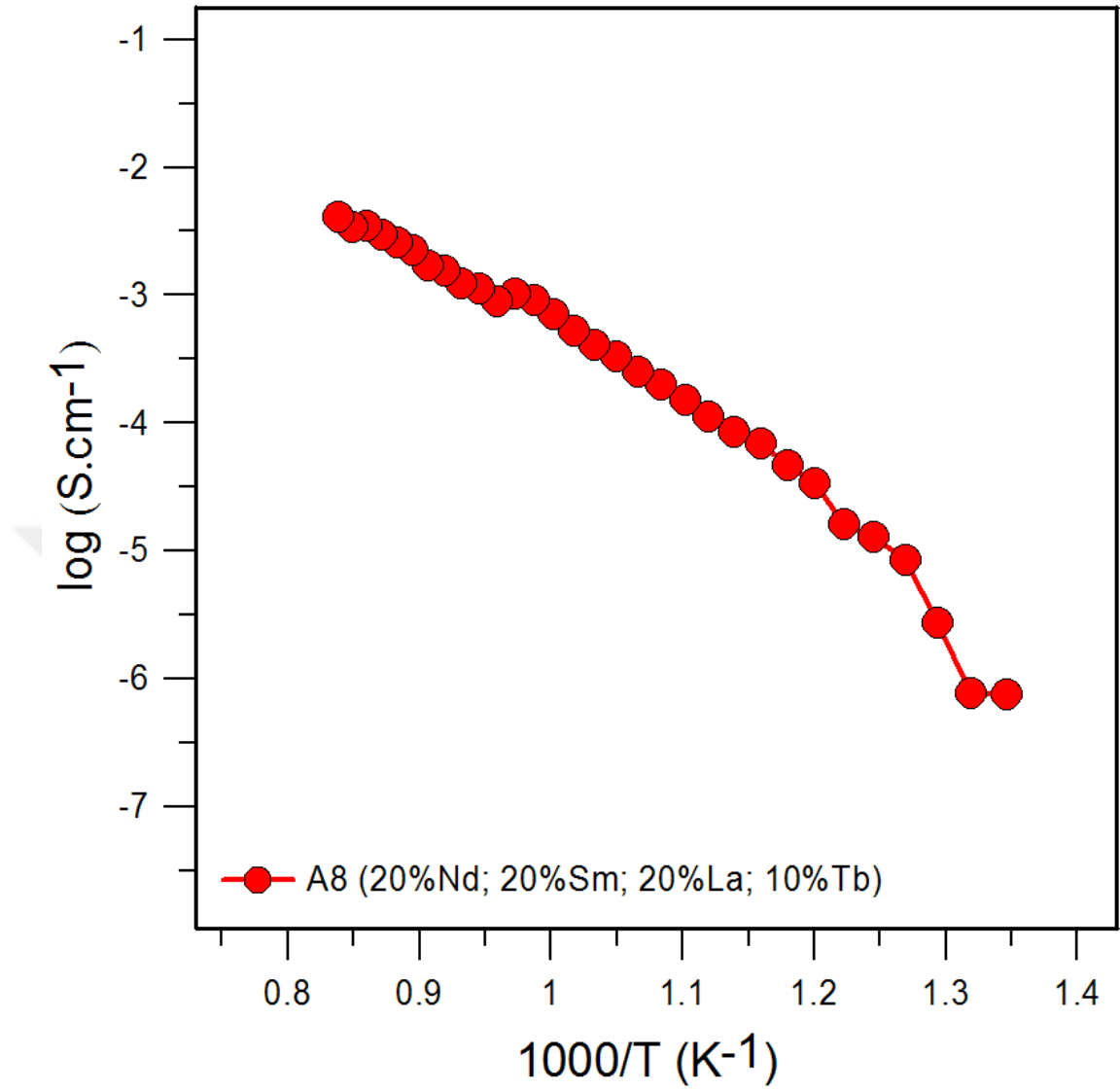
Şekil 3.21. A6 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği

Şekil- 3.20’de görülen A6 numunesi yaklaşık 485°C sıcaklıktan itibaren iletken hale gelmeye başlamış, Arrhenius tipi bir iletkenlik grafiği göstermiştir.



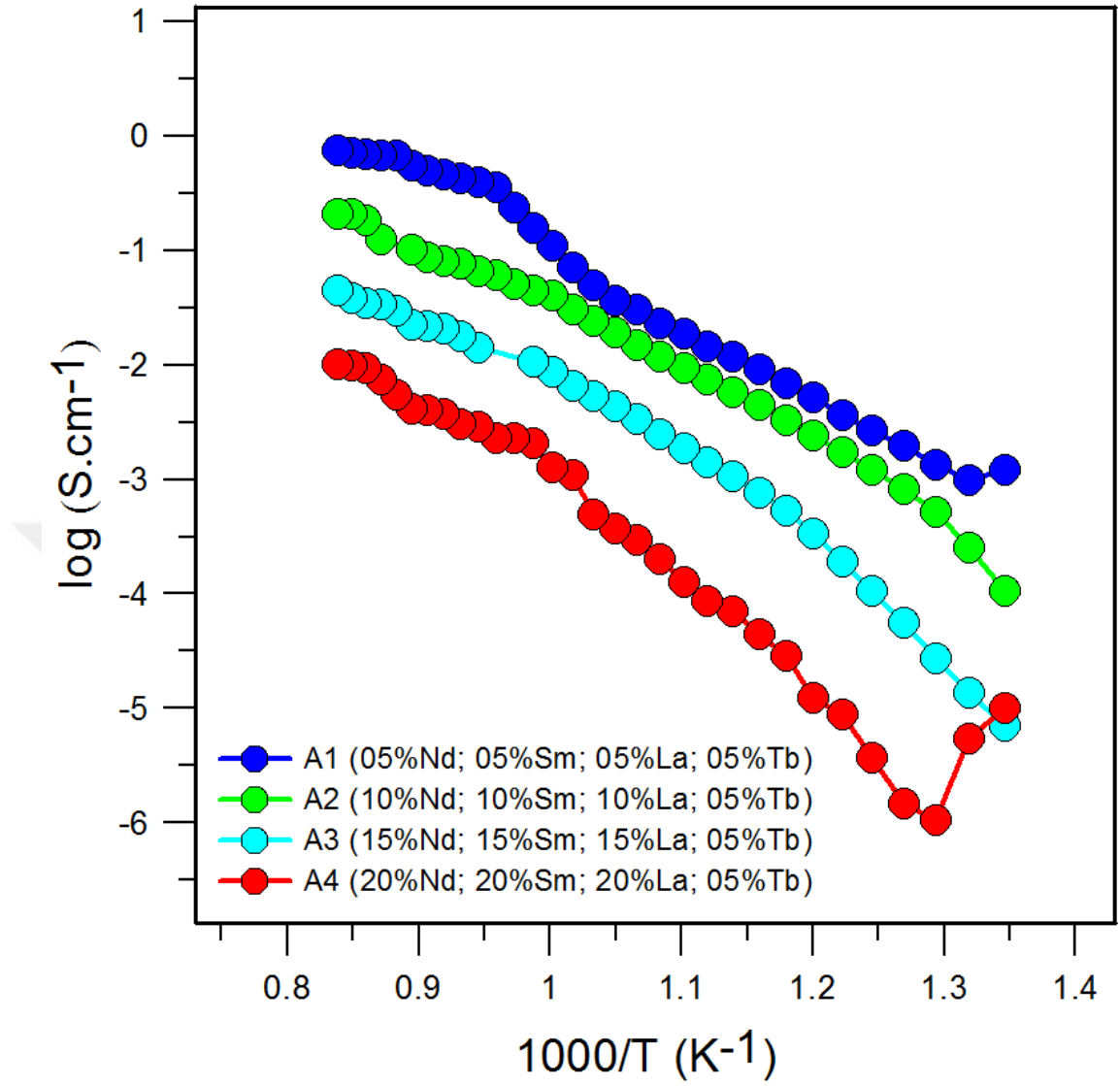
Şekil 3.22. A7 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği

A7 numunesine ait olan elektriksel iletkenlik grafiğini analiz ederken iletkenlikte keskin bir artış yaşanmadığını gözlemliyoruz. Bu durum katkı oranının artışı ile birlikte aktivasyon enerjisinin sabit olması diğer bir deyişle; yüksek sıcaklık aktivasyon enerjisi ile düşük sıcaklık aktivasyon enerjisi arasında farkın olmaması durumuna bağlanabilir. A7 numunesi 440°C sıcaklıktan itibaren iletken hale gelmeye başlamıştır.

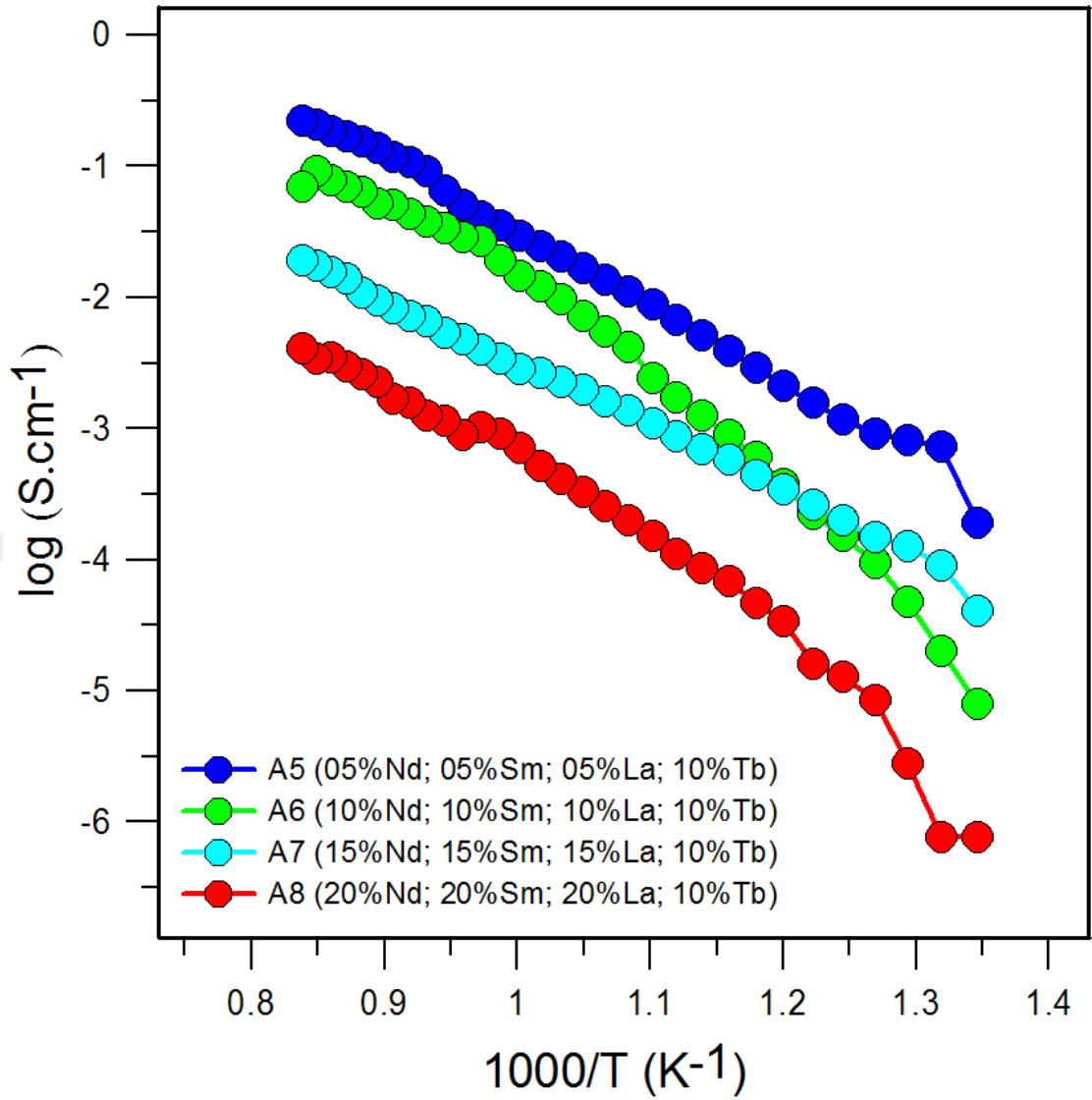


Şekil 3.23. A8 numunesine ait sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği

Katkı oranı artışının iletkenlik değerini azalttığını gözlemlediğimiz bu çalışmada, A8 numunesi en çok katkı oranına ve dolayısıyla en düşük elektriksel iletkenlik değerine sahip olan numunedir. A8 numunesi yaklaşık 530°C sıcaklık ile iletkenlik sergilemeye başlamıştır.



Şekil 3.24. A1,A2,A3 ve A4 numunelerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiklerinin karşılaştırılması



Şekil 3.25. A5,A6,A7 ve A8 numunelerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiklerinin karşılaştırılması

A kodlu 8 numunenin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiklerini incelediğimizde her birinin de Arrhenius tipi grafik formunda olduklarını görmekteyiz. Katkılama oranlarının artışı ile birlikte iletkenlik değerlerinde düşüşler gözlenmektedir. Bu çalışmada, yapılan elektriksel iletkenlik ölçümlerinde mol katkı oranları %20 ila %40 aralığının da bulunan numunelerin en yüksek iletkenlik değerleri aldığını görmekteyiz. %50 ve üstü katkılama oranları nispeten daha düşük iletkenlik değerleri vermektedir. Her sıcaklıkta en yüksek iletkenliğe sahip olan numune A1, aynı zamanda en düşük katkılama oranına sahiptir. Her sıcaklıkta en düşük iletkenlik değerine ve en çok katkı oranına sahip olan numune de A8 olarak belirlenmiştir. Katkı oranı artışı ile elektriksel

iletkenlikte yaşanan azalma durumu yüksek katkının bu çalışmada kullanılan kimyasallar açısından iyon iletkenlik karakterlerini olumsuz etkilemiş olabileceğini düşündürebilir. Katkılama işleminde Bi^{+3} katyonları ile kullanılan safsızlık katkı atomlarının katyonları yer değiştirir ve Bi^{+3} katyonunun azalması örgüde kutuplanabilirliği azaltacağından iyon iletkenliğinin bu durumdan olumsuz etki alacağını tahmin edebiliriz. Kristal örgüde katkı atomlarının yoğun olması iyon iletim yollarını daraltmışta olabilir ya da fazla miktarda katkı aşırı doygunluk yaratıp saf yapının örgü karakterini kaybederek tamamen başka bir kristal yapıya dönüşümünü sağlamışta olabilir.

Elektriksel iletkenlik ölçümü sonuçlarına diğer parametre olan sıcaklık açısından bakarsak, bütün numunelerde iletkenlik sıcaklık artışı ile birlikte artışa geçmiştir. A1 10^0 , A2 ve A5 numuneleri $10^{-1} \cdot ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ iletkenlik mertebesine ulaşmışlardır. Aşağıdaki tabloda numunelerin mol katkı oranları karşılığında çeşitli sıcaklıklarda sahip oldukları iletkenlik değerleri verilmiştir.

Tablo 3.2. $Bi_2O_{3(1-x-y-z-t)}$ $Tb_4O_{7(x)}$ $La_2O_{3(y)}$ $Sm_2O_{3(z)}$ $Nd_2O_{3(t)}$ beşli karışımının $650^\circ C$ $755^\circ C$ ve $860^\circ C$ 'deki sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değerleri

Numune Adı	Karışım Katkı Mol Oranları	İletkenlik (σ_T) $650^\circ C$	İletkenlik (σ_T) $755^\circ C$	İletkenlik (σ_T) $860^\circ C$
A1	x=0.05,y=0.05,z=0.05,t=0.05	$2.29 \cdot 10^{-2}$	$2.39 \cdot 10^{-1}$	$6.86 \cdot 10^{-1}$
A2	x=0.05,y=0.10,z=0.10,t=0.10	$1.18 \cdot 10^{-2}$	$5.06 \cdot 10^{-2}$	$2.40 \cdot 10^{-1}$
A3	x=0.05,y=0.15,z=0.15,t=0.15	$2.50 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$2.96 \cdot 10^{-2}$
A4	x=0.05,y=0.20,z=0.20,t=0.20	$2.02 \cdot 10^{-4}$	$1.45 \cdot 10^{-3}$	$5.53 \cdot 10^{-3}$
A5	x=0.10,y=0.05,z=0.05,t=0.05	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$4.19 \cdot 10^{-2}$	$1.54 \cdot 10^{-1}$
A6	x=0.10,y=0.10,z=0.10,t=0.10	$4.20 \cdot 10^{-3}$	$2.72 \cdot 10^{-2}$	$6.46 \cdot 10^{-2}$
A7	x=0.10,y=0.15,z=0.15,t=0.15	$1.39 \cdot 10^{-3}$	$4.01 \cdot 10^{-3}$	$1.08 \cdot 10^{-2}$
A8	x=0.10,y=0.20,z=0.20,t=0.20	$1.99 \cdot 10^{-4}$	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$2.61 \cdot 10^{-3}$

3.4. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

Elektriksel iletkenlik ölçümleri alınan sekiz adet palet numunenin aktivasyon enerjileri, iletkenlik denklemi ile benzerlik gösteren, deneysel yolla aktivasyon enerjisi hesaplama da en iyi sonucu verecek olan Arrhenius eşitliğine göre hesaplanmıştır. İletkenlik grafikleri üzerinde aynı artış oran(egimli) bölgeleri düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri olarak belirlenerek her bölge üzerine çizilen log sigma - 1000/T eğrisinin eğiminden aktivasyon enerji değeri hesaplanmıştır.

Aktivasyon enerjisi, O^{-2} iyonlarının kristal örgü içerisinde ilk harekete başlaması ve ardından beklenen hareketlenmeleri yapabilmesi için ihtiyaç duyulan eşik enerji değeridir. İdeal aktivasyon enerji değeri 1 eV ya da 1 eV altı değerdedir. Aşağıdaki tabloda bu çalışmada üretilen her bir numunenin aktivasyon enerji (E_a) değerleri görülmektedir.

Tablo 3.3. $Bi_2O_3_{(1-x-y-z-t)} Tb_4O_7_{(x)} La_2O_3_{(y)} Sm_2O_3_{(z)} Nd_2O_3_{(t)}$ karışımı için aktivasyon enerji değerleri

Numune Adı	Aktivasyon Enerjisi (eV) (Düşük sıcaklık bölgesi)	Aktivasyon Enerjisi (eV) (Yüksek sıcaklık bölgesi)
A1	0.50	0.22
A2	0.68	-
A3	0.73	-
A4	0.84	-
A5	-	0.63
A6	0.75	-
A7	-	0.38
A8	1.12	0.14

Tablo-3.3’de görüldüğü üzere en büyük aktivasyon enerjisine sahip olan A8 numunesi aynı zamanda en çok katkı oranına da sahip olan numunedir. En küçük aktivasyon enerjisine ve en az katkı oranına sahip olan numune ise A1 numunesidir. Bu çalışmanın sonucunda en yüksek elektriksel iletkenlik değerinin A1, en düşük elektriksel iletkenlik

değerinin ise A8 numunesine ait olduğunu biliyoruz. Katkı oranı artışının aktivasyon enerjisini de artırması kristal örgüde örgü boşluklarının istenilen düzeyde oluşmadığı ve oksijen iyonlarının hareketlilik derecelerini kısıtlaması ya da oksijen iyonlarının gelişigüzel hareket edememelerinin sonucunda iyonik iletkenlik değerinin azalması olarak yorumlanabilir.



4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma, Bi_2O_3 temelli Tb_4O_7 , La_2O_3 , Sm_2O_3 ve Nd_2O_3 katkılı heterojen karışımli örnekler sentezlenerek yapısal, termal ve elektriksel iletkenlik örnekleri incelemiştir. Bütün numuneler, 750°C sıcaklıkta 100 saat ısıtılma işlemine tabii olmuşlardır. Sentezlenen toz numuneler, palet formu haline getirilerek elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Hem toz hem de palet haldeki numunelerin x-ışınları kırınım tekniği ile kristallografik özellikleri elde edilmiştir. Numunelerin içerdikleri fazlar, faz geçişi olup olmadığı ve kütle kaybı yaşanıp yaşanmadığına dair DTA/TG termal ölçümleri de alınmıştır.

Tablo-3.1’de mol katkı yüzde oranları verilen numunelerin incelenen XRD-Kırınım desenleri için bütün numunelerde α -monoklinik fazı, β -tetragonal fazı, γ -bcc kübik fazı ve δ -fcc kübik fazına ait piklere karışık olarak rastlanmıştır. İncelenen bütün numuneler karışık faz yapısındadır. Yalnız A3 ve A7 palet numunelerinde yoğun olarak δ -fcc kübik fazına rastlanması, bu numunelerin ısıtılma işlem sıcaklıkları ya da ısıtılma sürelerini artırarak kristal yapılarının bütünüyle δ -fcc kübik fazına dönüşme ihtimalinden söz etmek mümkündür. Numuneler de heterojen fazların gözlenmesi, sentez sıcaklıklarının yeterince yüksek olmaması, reaksiyona giren taneciklerin istenilen derecede yüksek difüzyon hızlarına sahip olamamaları olarak yorumlanabilir. Yeni kristal yapıların oluşmasında ısıtılma sıcaklığı ve süresi, öğütülme süresi, katkılanan katyonların cinsleri ve iyonik yarıçaplarının büyüklükleri etkili olduğu düşünülmektedir.

Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları, en az katkıya sahip olan A1 numunesinin bütün sıcaklıklar da en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir. Katkılama-oranının artışı ile iletkenlik değerlerinde azalma görülmektedir. Özellikle %50 ve üzeri katkılarda katkı oranı arttıkça elektriksel iletkenlik değerleri azalmaktadır. En yüksek elektriksel iletkenlik değerleri; katkı oranı %20 ila %40 arası olan numunelerde 10^{-1} mertebesiyle görülmüştür. Katkılanan Ln_2O_3 ‘deki lantanit

atomlarının katyon iyonik yarıçaplarının bizmutun katyon iyonik yarıçapından büyük oluşu kristal örgüde örgü boşlukları oluşturmuş olabilir. Katkı miktarının artışı iletim yollarını tıkamış olabileceği için oksijen iyonlarının örgü içinde hareketleri kısıtlanmış olabilir. Tüm numuneler oda sıcaklığında yaklaşık yalıtkan özelliktedirler. Sıcaklığın artması ile numunelerin elektriksel iletkenlikleri artış göstererek Arrhenius eğrisi görünümündedirler. Buradan da anlaşılabileceği üzere bu çalışmada ki numuneler tipik Bi_2O_3 tipi katı elektrolit özelliği göstermiştir. Sıcaklığın artışı iletim değeri üzerinde olumlu etki yaratmıştır. Aktivasyon enerjisinin malzemeleri karakterize etmede önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. Aktivasyon enerjisinin değişimi iletim mekanizmasının da değişimi demektir. Örneklerden elde edilen iletim ölçüm verilerinden hesaplanan sonuçlara göre Bi_2O_3 ana maddesine katılan diğer oksitlerin oranı arttıkça aktivasyon enerjisinin de arttığı görülmektedir.

DTA termal analiz eğrilerinde sadece A1 numunesinde endotermik pikin varlığının görünmesi ile A1 numunesi için faz geçişi yaşanmış olabileceği düşünülmektedir. A1 numunesinin iletim grafiğinde görülen 2. Dereceden faz (order-disorder --düzen-düzensiz) geçişi de DTA analizinde de faz geçişi yaşanmış olabileceğini desteklemektedir. Diğer numunelerin DTA analizlerinde belirgin bir endotermik veya ekzotermik pik oluşumuna rastlanmamıştır. Bu da örneklerde herhangi bir faz geçişinin olmadığını göstermektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasından şu çıkarımı yapabiliriz. Bu çalışmada en iyi iletim değeri veren A1 numunesi bir katı oksit yakıt pilinde diğer bileşenlerden bağımsız, uygun katı elektrolit maddesi olarak kullanılabilir. Lakin homojen yapıda δ -fcc kübik fazına sahip olamaması, istenilen özellik kriterine uygun olmadığı için tercih edilmeyebilir. Buna rağmen örneklerin çok sayıda ısıtma işlem döngülerine tabii tutulması halinde kristal yapılarının kararlı hale gelme olasılığının ve katı oksit yakıt pillerinde elektrolit maddesi olarak kullanımına uygun olacağı düşünülmektedir.

Zirkonyum temelli katı elektrolitlerin yüksek çalışma sıcaklığı düşünüldüğünde çok daha düşük sıcaklıklarda çalışma imkanı sunan bizmut temelli katı elektrolitlerin endüstriyel uygulamalar da daha avantajlı olduklarını görmekteyiz.

KAYNAKLAR

1. Midilli, A., Dincer, I., Ay M., 2006. Green energy strategies for sustainable development. **Energy Policy**, **34**(18): 3623-3633.
2. Midilli, A., Dincer, I., 2007. Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, **32**(5): 511-524.
3. Çavusoğlu, A., 2006. Yakıt Pilleri Ve Kullanım Alanları. Uludağ Üniversitesi, Yüksek Lisans tezi, Bursa ,131sf.
4. Özbaki, E., 2012. Sm_2O_3 Katkılanmış Bizmut Oksit Polimorfusun Elektriksel ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Niğde Üniversitesi, Yüksek Lisans tezi, Niğde 63sf.
5. Harwig, H. A., 1978. On the structure of Bismuthsesquioxide: the and -phase. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, **444**: 151-166.
6. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J., Morante, J. R., 2004. Bi_2O_3 as a selective sensing material for NO detection. **Sensors and Actuators B**, **99**: 74-89.
7. Löfberg, A., Boujmiai, S., Capoen, E., Steil, M.C., Pirovano, C., Vannier, R.N., Mairesse, G., Bordes-Richard, E., 2004. 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.
8. Kharton, V.V., Marques, F.M.B., Tsipis, E.V., Viskup, A.P., Vyshatko, N.P., Patrakeevev, M.V., Naumovich, E.N. and Frade, J.R., 2004. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements. **Journal of Solid State Chemistry**, **168**:137-151.
9. Kharton, V.V. and Marques, F.M.B., 2001. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements I. **The e.m.f. method Solid State Ionics**, **140**: 381-394.
10. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C.M. and Jitianu, M., 2004. Phases investigation in the antimony doped Bi_2O_3 system. **J. Eur. Ceram. Soc.**, **24**:1295- 1299.
11. Fruth, V., Ianculescu, A., Berger, D., Breda, S., Voicu, G., Tenea, E., Popa, M., 2006. Synthesis, structure and properties of doped Bi_2O_3 . **Journal of European Ceramic Society**, **26**: 3011-3016.

12. Sammes, N. M., Tompeitt, G. A., Nafe, H., Aldinger, F., 1999. Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity. **Journal of the European Ceramic Society**, **19**: 1801-1826.
13. Sreenivasu, D., Chandramouli, V., 2000. Spectroscopic and transport studies of Cu²⁺ ion doped in (40-x)Li₂O-x LiF-60 Bi₂O₃ glasses. **Bulletin Material of Science**, **23**(6): 509-513.
14. Yashima, M., Ishimura, D., 2003. Crystal structure and disorder of the fast oxide-ion conductor cubic Bi₂O₃. **Chemical Physics Letter**, **378**: 395-399.
15. Nascimento, M.L.F. , Wanatabe, S., 2006. Universal Curve of Ionic Conductivities in Binary Alkali Tellurite Glasses. **Brazilian Journal of Physics.**, **36**: 795-798.
16. Nakayama, S., Sakamoto, M., 1998. Electrical Properties of New Type High Oxide Ionic Conductor RE₁₀Si₆O₂₇ (RE= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). **Journal of European Ceramic Society**, **18**: 1413-1418.
17. Kono, K., 2001. Implementing agreement lea advanced fuel cells annual report. (<http://www.ieafuelcell.com/fuelcells.php>) (eylül 2015).
18. Yılmaz, A., Ünvar, S., Ekmen, M. ve Aydın, S., 2017. Yakıt Pili Teknolojisi. **Technological Applied Sciences (NWSATAS)**, **12**(4):185-192.
19. Yıldırım, Y., 2011. Yakıt pilleri ders notları. **Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü**, pdf.
20. Akkaya, L.,Behçet, R.,İlkılıç C., 2008. Fuel Cells and application fields. **Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları**,**7**: 67-71.
21. Polat,Y., 2017. Nano ve mikro yapıdaki (Bi₂O₃)_{1-x-y} (Sm₂O₃)_x (Ho₂O₃)_y elektrolit sistemlerinin katı oksit yakıt pili için sentezlenmesi ve faz kararlılığı, elektriksel ve termal özelliklerinin incelenmesi ve karşılaştırılması. **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, **21**(3): 1011-1016.
22. Çobaner,Ş., 2019. Katkılama ile bizmut tabanlı tekli faza sahip yeni tip katı elektrolitlerin pechini yöntemiyle üretilmesi ve yapılarının analizi. Mersin Üniversitesi,Yüksek Lisans tezi,Mersin.
23. Harwig, H. A., Gerards, A. G., 1978. Electrical properties of the α , β , γ and δ phases of Bismuth Sesquioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, **26**: 265-274.
24. Harwig, H. A., Weenk, J. W., 1978. Phase relations in Bismuthsesquioxide. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.**, **444**: 167-177.

25. Leontie, L., Caraman, M., Delibaş, M. and Rusu, G.I., 2001. Optical properties of bismuth trioxide thin films, *Material Research. Bulletin*, **36**(9): 1629-1637.
26. Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H. and Aldinger, F., 1999. Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity. *Journal of European Ceramic Society*, **19**(10): 1801- 1826.
27. Medernach, J.W. and Snyder, R.L., 1978. Powder diffraction patterns and structures of the bismuth oxides. *Journal of American Ceramic Society*, **61**(11-12): 494-497.
28. Turkoglu, O., Ari, M., Soylak, M. and Belenli, I., 2005. Synthesis and properties of β type $\text{Bi(III)}_{2-2x}\text{Dy(II)}_{2x}\text{O}_3$ -solid solution. *Journal of Material Science*, **40**: 2951-2957.
29. Crumpton, T.E., Francesconi, M.G. and Greaves, C., 2003. The structural chemistry of $\text{Bi}_{14}\text{MO}_{24}$ (M = Cr, Mo, W) phases: bismuth oxides containing discrete MO_4 tetrahedral. *Journal of Solid State Chemistry*, **175**(2): 197-206.
30. Turkoglu, O. and Belenli, I., 2003. Electrical conductivity of γ - Bi_2O_3 - V_2O_5 solid solution. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **73**(2): 1001-1012.
31. Drache, M., 2007. Structures, oxide mobility in Bi-Ln-O materials: heritage of Bi_2O_3 . *Chemical Reviews*, **107**(1): 80-96.
32. Yaremchenko, A. A., Kharton, V. V., Naumovich, E. N., Tonoyan, A. A., 2000. Stability of δ - Bi_2O_3 -based solid electrolytes. *Material Research Bulletin*, **35**: 515-520.
33. Drache, M., Roussel, P., Wignacourt, J. P., 2007. Structures and oxide mobility in BiLn-O materials: Heritage of Bi_2O_3 . *Chemical Reviews*, **107**: 80-96.
34. Takahashi, T., Iwahara, H., Nagai, Y., 1972. High oxide ion conduction in sintered Bi_2O_3 containing SrO , CaO or La_2O_3 . *Journal of Applied Electrochemistry*, **2**: 97-104.
35. Jiang, N., Wachsman, E. D., Jung, S. H., 2002. A higher conductivity Bi_2O_3 -based electrolyte. *Solid State Ionics*, **150**: 347-353.
36. Harwig, H. A., Gerards, A. G., 1979. The polymorphism of Bismuth sesquioxide. *Thermochemica Acta*, **28**: 121-131 (1979).
37. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C. M., Jitianu, M., 2004. Phases investigation in the Antimony doped Bi_2O_3 system. *Journal of European Ceramic Society*, **24**: 1295-1299.

38. Medvedeva, N. I., Zhukov, V. P., Gubanov, V. A., 1990. Electronic structure and properties of δ -Bi₂O₃. **Fiz. Tverd. Tela**, **32**: 1865-1867.
39. Boivin, J. C., 2001. Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors. **International Journal of Inorganic Materials**, **3**: 1261-1266.
40. Balcı, M., 2020. Nano-Er₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃ ve Ho₂O₃ Katkılı Nano-Bi₂O₃ Katı Elektrolit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Erciyes Üniversitesi, Doktora tezi, Kayseri, 153 sf.
41. Boyapati, S., Wachsman, E. D., Jiang, N., 2001. Effect of oxygen sublattice ordering on interstitial transport mechanism and conductivity activation energies in phase-stabilized cubic Bismuth oxides. **Solid State Ionics**, **140**: 149-160.
42. Boivin, J. C., 2001. Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors. **International Journal of Inorganic Materials**, **3**: 1261-1266.
43. Skinner, S. J., and Kinler, J. A., 2003. Oxygen ion conductors. **Materials Today**, **6**: 30.
44. Takashi, T., Esaka, T., Iwahara, H., 1977. Oxide ion conduction in the sintered oxides of MoO₃-doped Bi₂O₃. **Journal of Applied Electrochemistry**, **7**: 31-35.
45. Turkoglu, O., Ari, M., Soylak, M., Belenli, I., 2005. Synthesis and properties of β type Bi(III)_{2-2x}Dy(II)_{2x}O_{3-x} solid solution. **Journal of Materials Science**, **40**: 2951- 2957.
46. Turkoglu, O., Soylak, M., 2002. Synthesis of the β and δ phases of Bi₂O₃ stabilized by Gd₂O₃. **Asian Journal of Chemistry**, **14**: 3-4.
47. Souza, S. D., Visco, S. J. and Jonghe, L. C. D., 1997. Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature. **Solid State Ionics**, **98**: 57-61.
48. Turkoglu, O., Belenli, I., 2003. Electrical conductivity of γ -Bi₂O₃-V₂O₅ solid solution. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, **73**: 1001-1012.
49. Harwig, H. A., 1978. On the structure of Bismuth sesquioxide: the α , β , γ and δ -phase. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, **444**: 151-166.
50. Miyayama, M., Katsuta, S., Suenaga, Y., Yanagida, H., 1983. Electrical conduction in β -Bi₂O₃ doped with Sb₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, **66**: 585.

51. Yılmaz, S., 2008. Dy₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃ Katkılanmış β -Bi₂O₃ Tipi Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonları Ve Katı Hal Oksijen İyonik İletkenliklerinin Araştırılması. Gazi Üniversitesi, Doktora tezi, Ankara, 187 sf.
52. Drache, M. , 2007. ark. Structures , oxide mobility in Bi-Ln-O materials: Heritage of Bi₂O₃. **Chem. Rev.**, **107**: 80-96.
53. Medernach, J.W. , Snyder, R.L., 1978. Powder Diffraction Patterns , Structures of the Bismuth Oxides. **J.Am. Ceram. Soc.**, **61**: 494-497.
54. Turkoglu, O., Soylak, M., Belenli, I., 2002. Synthesis and characterization of β type solid solution in the binary system of Bi₂O₃-Eu₂O₃. **Bulletin Material Science**, **25**: 583-588.
55. Boyapati, S., Wachsman, E. D., Chakoumakos, B. C., 2001. Neutron diffraction study of occupancy and positional order of Oxygen ions in phase stabilized cubic Bismuth oxide. **Solid State Ionics**, **138**: 293-304.
56. Sammes, N. M., Tompeett, G. A., Nafe, H., Aldinger, F., 1999. Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity. **Journal of the European Ceramic Society**, **19**: 1801-1826.
57. Willis, B. T. M., 1965. The Anomalous Behaviour of the Neutron Reflexion of Fluorite. **Acta Crystallographica**, **18**: 75-76.
58. Kumar, P. P., Yashonath, S., 2006. Ionic conduction in the solid state. **Journal of Chemical Sciences**, **118**(1): 135-154.
59. Goodenough, J. B., 1997. Ceramic solid electrolytes. **Solid State Ionics**, **94**: 17-25.
60. Yağcı, Ö., 2021. XRD ile kristal yapıların atomik yapısını keşfetmek. ([https://www.youtube.com/x-ışını kırınım tekniği ile kristal malzemelerin atomik yapısını keşfetmek](https://www.youtube.com/x-ışını-kırınım-teknik-i-ile-kristal-malzemelerin-atomik-yapısını-keşfetmek)), (mayıs 2021).
61. Doğan, Z., 2021. Kristal yapılar. ([https:// www.youtube.com/Malzeme bilimi bölüm 2](https://www.youtube.com/Malzeme-bilimi-bölüm-2)), (ekim 2021).
62. Cullity, B., Çeviri; Sümer, A., 1966. X-Işınlarnın Difraksiyonu. **İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası**: 83-94.
63. Thompson, P., Cox, D. E. and Hastings, J. B., 1987. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. **Journal of the Application Crystallgraphy**, **20**: 79-83.

64. Demirel, M., 2010. Terbiyum Peroksit Katkılanmış Bizmut Trioksit Polimorflarının Sentezlenmesi Karakterizasyonu ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans tezi, Kayseri, 151sf.
65. Oğuz, H., 2007. Termal analizler. Ders notları pdf,34 sf.
66. Brown, M. E., 1988. Introduction to termal analysis techniques. **Applications G.B. at The University Press, Cambridge.**
67. D'Antone, S., Bignotti, F., Sartore, L., D'Amore, A., Spagnoli, G., Penco, M., 2001. Thermogravimetric Investigation of Two Classes of Block Copolymers Based on Poly (lactic-glycolic acid) And Poly (ϵ -caprolactone) Or Poly (ethylene glycol). **Polymer Degradation and Stability**, **74**: 119–124.
68. Karmazin, E., Barhoumi, R., Satre, P., 1985. Microwaves thermodilatometry thermochim. **Acta**,**85**:291.
69. Mandilaras, I.D., Kontogeorgos, D.A., Founti, M.A., 2015. A Hybrid Methodology for the Determination of the Effective Heat Capacity of PCM Enhanced Building Components. **Renewable Energy**, **76**: 790.
70. Mackenzie, R. C., 1969. Differential Thermal Analysis Vol. 1, 2. **Academic Press. London**
71. Ushakov, S. V., Navrotsky, A. Green, D. J., 2012. Experimental Approaches to the Thermodynamics of Ceramics Above 1500°C. **Journal of the American Ceramic Society**, **95**: 1463-1482.
72. Bozoklu, M., Turkoglu, O., Yılmaz, S., Arı, M., Belenli, I., 2010. Oxide Ionic Conductivity and Crystallographic Properties of Tetragonal Type Bi₂O₃-Based Solid Electrolyte Doped With Ho₂O₃. **Materials Science and Technology**, **26**(10): 1239-1247.
73. Ünlü, F., 2007. Geçiş Metali-Fosfin Komplekslerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Adana, 92 sf.
74. Aran, A., 2008. Mal 201-Malzeme Bilgisi. **İTÜ ders notu**:10-12.
75. Takeyama, T., Takahashi, N., Nakamura, T. And Ito, S., 2004. Growth of the High Reflectivity Bi₂O₃ Glass Films By Atmospheric Pressure Halide CVD. **Optical Materials**, **26**(4): 413-415.
76. Yamashita, M., 1987. Resistivity correction factor for the four-probe method . **J. Phys. E: Sci. Instrum.**, **20**: 1454-1456.

77. Bozoklu, M., 2018. La_2O_3 , Nd_2O_3 , Yb_2O_3 ve Tb_4O_7 Katkılı Bi_2O_3 Nano Yapılı Elektrolit Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu. Erciyes Üniversitesi, Doktora tezi, Kayseri, 97 sf.
78. Kumar, P. P., Yashonath, S., 2006. Ionic conduction in the solid state. **Journal of Chemical Sciences**, **118**(1): 135-154 (2006).
79. Beşergil, B., 2015. Enstrümantal analiz: Temel İlkeler. Gazi kitabevi, sf171.
80. Wachsman, E. D. And Lee, K. T., 2011. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. **Science**, **334**: 935–939.
81. John, D. W., Park, J.H., Kim, D. Y., Yun, B. H. and Lee, K. T., 2016. High performance zirconia-bismuth oxide nanocomposite electrolytes for lower temperature solid oxide full cells. **Journal of Power Sources**, **320**: 267-273.
82. Sreenivasu D. and Chandramoulli, 2000. Spectroscopic and Transport Studies of Cu^{2+} Ion Doped in $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{LiF}-60\text{Bi}_2\text{O}_3$ glasses. **Bulltein Material of Science**, **23**:509-513.
83. Boyapati, S., Wachsman, E. D. And Jiang, N., 2001. Effect of Oxygen Sublattice Ordering On Interstitial Transport Mechanism and Conductivity Activation Energies in Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides. **Solid State Ionics**, **140**: 149 -160.
84. Iwahara, H., Esaka, T., Sato, T., Takahashi, T., 1981. Formation of High Oxide Ion Conductive Phases in the Sintered Oxides of the System $\text{Bi}_2\text{O}_3 -\text{Ln}_2\text{O}_3$. **Journal Of Solid State Chemistry**, **39**: 173-180.

ÖZGEÇMİŞ

. İlk, orta ve lise eğitimlerimi Kayseri’de bitirdim. 1994 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünü kazandım. 1999 yılında ise mezun oldum.

Eylül-2019’da başladığım Yüksek Lisans programını eylül-2022’de tamamlıyorum.

Seçil KARACA

