

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

KATI OKSİT YAKIT HÜCRE ELEKTROLİTLERİNİN İNCE FİMLER ŞEKLİNDE
ELDE EDİLMESİ VE KAREKTERİZASYONU

PROJE KODU

FBA-11-3562

PROJE TÜRÜ

NORMAL ARAŞTIRMA PROJESİ

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü

Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR

FEN FAKÜLTESİ/FİZİK

Araştırmacılar

Semra DURMUŞ

Yasin POLAT

Vahit ÇORUMLU

Tuğba ÇİFCİ

NİSAN 2014

KAYSERİ

İÇİNDEKİLER

Katı Oksit Yakıt Hücre Elektrolitlerinin İnce Filmler Şeklinde Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu

ÖZET	III
ABSTRACT	IV

1.BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Yakıt Pilleri	1
1.1.1. Yakıt Pili Çeşitleri	2
1.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC).....	3
1.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Hücre Bileşenleri	6
1.2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Katı Elektrolitler	7
1.3. Saf Bi ₂ O ₃ Fazlarında Örgü Yapısı ve Örgü Kusuru	11
1.3.1. Florit Yapı	12
1.3.2. δ-Faz İçin Kristal Örgü Yapı Modeli	13
1.4. Saf Bi ₂ O ₃ 'ün Fazlarını Sentezleme ve Kararlı Hale Getirme Çalışmaları	17
1.5. Saf Bi ₂ O ₃ ve Fazlarının İletkenlik Türü.....	19
1.5.1. Saf Bi ₂ O ₃	19
1.5.2. Katkılı Bi ₂ O ₃	20

2. BÖLÜM

MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	23
2.1.1 Dijital Yüksek Sıcaklık Kül Fırınları ve Alümina Krozeler.....	23
2.1.2. X-Işınları Toz Difraktometresi	25

2.1.3. Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri (DTA/TG) Ölçüm Sistemi	26
2.1.4. Dört Nokta d.c. İletkenlik Ölçüm Sistemi	27
2.1.4.1. Aktivasyon Enerjisi	29
2.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sistemi	32

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Er}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sistemi	33
3.1.1. XRD Ölçümlerinin Sonuçları	33
3.1.2. Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Sonuçları.....	35
3.2. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sistemi	39
3.2.1. XRD Ölçümlerinin Sonuçları	39
3.2.2. Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Sonuçları.....	41
3.3. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$ Üçlü Sistemi	45
3.3.1. XRD Ölçümlerinin Sonuçları	45
3.3.2. Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Sonuçları.....	47

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

KAYNAKLAR.....	53
----------------	----

KATI OKSİT YAKIT HÜCRE ELEKTROLİTLERİNİN İNCE FİMLER ŞEKLİNDE ELDE EDİLMESİ VE KAREKTERİZASYONU

ÖZET

Bu proje çalışmasında Bi_2O_3 tabanlı üçlü sistem örnek materyalleri ısıtma tabi tutularak katı hal reaksiyonu ile sentezlendi. Katı oksit yakıt hücresi için geliştirilen bu ince film elektrolitlerin yapısal özellikleri X-Işınları Difraktometresi (XRD), Termal Analiz (TG / DTA) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edildi. Elektriksel özellikleri ise dört nokta elektriksel iletkenlik yöntemi yoluyla karakterize edildi.

Bu çalışmada; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Er}_2\text{O}_3)_y$, ($\text{Er}_2\text{O}_3 = \text{Yb}_2\text{O}_3 = \text{CeO}_2$) üçlü sistemleri araştırıldı. Üçlü sistemlerin XRD ölçümleri sonucunda heterojen fazlar ve δ (kübik)-fazına sahip kararlı yapıda örnekler elde edildi. Elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucunda; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$ üçlü sisteminde en yüksek iletkenliğe sahip numune $x=20$, $y=10$ olup iletkenlik değeri 1000°C 'de $5.22 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Çalışmada sentezi gerçekleştirilen katı elektrolit sistemlerinin birçok endüstriyel uygulamalarda, örneğin katı oksit yakıt hücrelerinin (SOFC) üretiminde kullanılabilecekleri öngörüldü.

Anahtar Sözcükler: Yakıt hücresi, Katı elektrolit, Katı hal Reaksiyonu, Elektriksel iletkenlik, Aktivasyon enerjisi

OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF ELECTROLYTE OF THE SOLID OXIDE FUEL CELL AS THIN FILMS

ABSTRACT

In this study, Bi_2O_3 ternary system sample materials were synthesized using solid state reaction method sintering each of them. Structural and electrical properties of these electrolyte samples for solid oxide fuel cells (SOFCs) have been evaluated by means of XRD, TG / DTA, SEM and four-probe method.

In this work, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Er}_2\text{O}_3)_y$, ($\text{Er}_2\text{O}_3 = \text{Yb}_2\text{O}_3 = \text{CeO}_2$) ternary systems have been investigated. As a result of XRD measurements, δ (cubic)-phase samples were obtained with a stable structure. The highest conductivity value was found as $5.22 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}^{-1}$ for the $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$ ternary system (for $x=20$ and $y=10$ mol%) at 1000°C . The solid electrolytes we have synthesized in this study can be used in diverse industrial applications such as solid oxide fuel cells (SOFC).

Keywords: Fuel cell, Solid electrolyte, Solid state reaction, Electrical conductivity, Activation energy

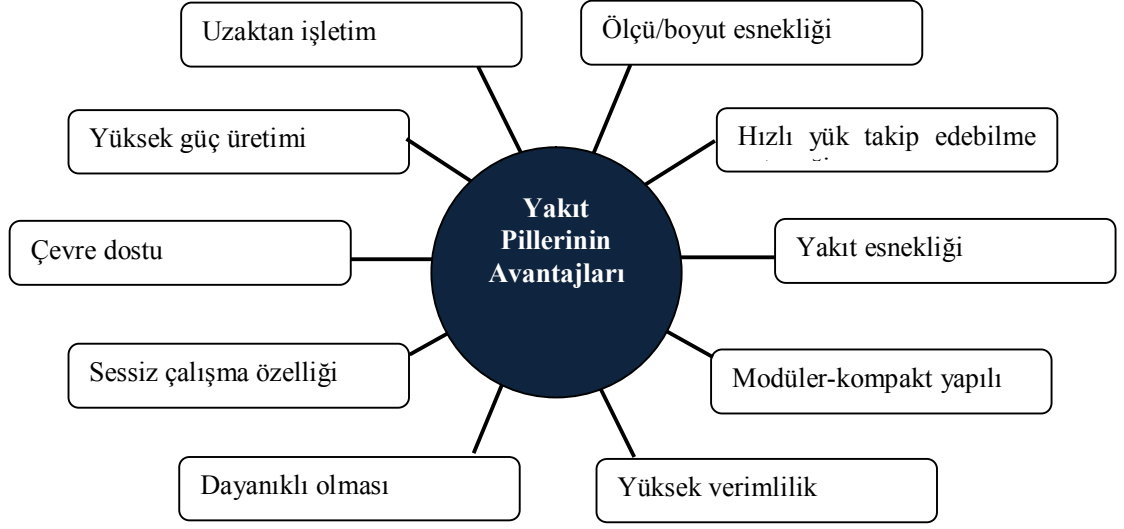
1.BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Yakıt Pilleri

Dünyada nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak enerji ihtiyacı hızla artmaktadır. Küresel ısınma sonucunda meydana gelen doğal afetlerin en büyük sebebi de fosil yakıtlardır. Fosil yakıtların yakılması ile ortaya çıkan karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitleri, metan, kükürt dioksit gibi gazların sürekli salgılanmasından dolayı meydana gelen küresel ısınma, iklim değişikliği ve sera etkisi gibi çevre sorunları oluşmaktadır. Artan enerji talebinin yanı sıra fosil enerji kaynaklarının rezervleri de hızla azalmaktadır. Bu yakıtların yakın gelecekte tükeneyeceği gerçeği de varsayıldığından, alternatif enerji arayışları bilim çevrelerinde önem kazanmıştır. Alternatif enerji üretiminde yakıt pilleri son yıllarda dünya çapında araştırmaları artmış ve uygulama yelpazesi geniş olan yakıt pilleri en popüler araştırma konuları arasındadır.

Bir yakıt hücresi elektro-kimyasal olarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirir. Dışarıdan sürekli yakıt verildiğinde elektrik üretimini devam ettiren böyle bir sistem konvansiyonel güç üretim sistem olarak düşünülebilir. Yakıt hücresi, yakıt (hidrojen) ve oksitleyicinin (hava) kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanabilen enerjiye çeviren güç üretim elemanıdır. Alternatif bir enerji kaynağı oluşturacağı, oldukça açıktır. Bu da onun çevre dostu yani yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılmasına imkân vermektedir. Konvansiyonel güç kaynaklarına göre birçok avantajı vardır.



Şekil 1.1.Yakıt pillerinin avantajları.

1.1.1. Yakıt Pili Çeşitleri

Günümüzde çok çeşitli yakıt pilleri farklı amaçlar için üretilmektedir. Beslenen yakıt ve oksitleyici bileşen türüne göre veya beslenen yakıt pilinin, pil dışında "kullanışlı yakıt"a dönüştürülmesi ya da bu sürecin pilin içinde olmasına göre yakıt pillerini sınıflandırmak mümkündür. Bunların dışında, çalışma sıcaklıkları veya kullanılan elektrolitlerin farklılığı da bu ayrımın yapılmasında kullanılan değişkenlerdendir. Yakıt pillerini sınıflandırılmasında en yaygın olarak kullanılanı, kullanılan elektrolitin farklılığına göre sınıflandırma çeşididir[17]. Kullanılan elektrolitin farklılığına göre beş farklı yakıt pilleri vardır:

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

Yakıt pilleri aynı elektrokimyasal prensiplere dayanarak çalışmasına karşın farklı sıcaklık aralıklarında, farklı bileşenler kullanarak çalışırlar. Bundan dolayı yakıt pili türüne bağlı olarak bu yakıt pillerinin güç yoğunlukları ve yakıt toleransları farklılık göstermektedir. Tablo 1.1.'de yaygın olarak bilinen yakıt pili türleri ve karşılaştırmaları ile birlikte verilmiştir.

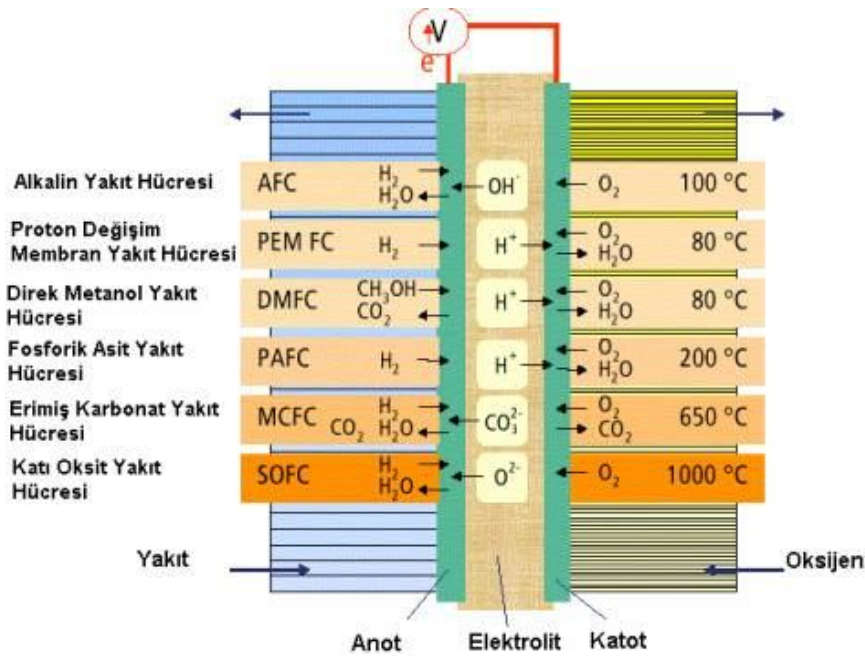
Tablo 1.1. Yakıt pili türleri ve karşılaştırmalı özellikleri.

	Elektrolit	Taşınan Yükl	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Katalizör	Verim (%)	Pil Bileşenleri	Yakıt Çeşitleri	Uygulamalar
Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)	Fosforik Asit (H_3PO_4)	H^+	150 220	Platin	37-42	Karbon Yapılı	H_2 , Metanol	Kojenerasyon Sabit Güç, Taşıma
Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)	Eriyik Karbonat	CO_3^{2-}	600 700	Nikel	55-65	Paslanmaz Çelik Yapılı	H_2 , Doğalgaz	Kojenerasyon Sabit Güç
Alkali Yakıt Pili (AYP)	Potasyum Hidroksit (Sıvı KOH)	OH^-	120 250	Platin v.b.	45-60	Karbon Yapılı	H_2	Uzay, Sabit Güç
Polimer Elektrolit Yakıt Pili (PEMYP)	Polimer Membran	H^+	50 100	Platin	40-55	Karbon Yapılı	H_2 , Metanol	Uzay, Taşıma
Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)	Seramik (ZrO_2 , CeO_2 , Bi_2O_3 v.b.)	O^{2-}	650 1000	Katalizör Kullanılmaz	55-70	Seramik Yapılı	H_2 , CH_4 , Doğalgaz	Sabit Güç, Kojenerasyon Ticari ve Sanayi Uygulama

1.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)

Katı oksit yakıt pilleri (SOFC), genellikle büyük güç üretim sistemlerinde kullanılan yakıt pili türüdür. Katı oksit yakıt pilleri çalışma mekanizması şu şekildedir; anot elektrotuna gönderilen H_2 katı elektrolitin yapısında bulunan O^{2-} iyonları ile reaksiyona girerek su buharı ve elektron açığa çıkmaktadır. Elektronlar dış devreyi dolaşarak katot elektrotuna ulaşır.

Elektronları dış devredeki hareketleri ile enerji üretimi sağlanmaktadır. Bu elektronlar katot elektrotuna gönderilen O_2 gazı ile reaksiyona girerek O^{2-} iyonlarına dönüşürler. Oluşan bu iyonlar katı elektrolitten geçer ve anot elektrotuna ulaşırlar. Katı elektrolitten oksit iyonlarının hareketleri şöyle gerçekleşir; katı oksit yakıt pillerinde kullanılan katı elektrolitin yapısında oksijen boşlukları bulunur. Oksit iyonları bu boşluklardan sıcaklığın etkisi ile hareket ederler ve anot elektrolitine ulaşırlar. Yakıt ve oksitleyici gazların hücreye sürekli gönderilmesi ile elektrik enerjisi üretimi sağlanmış olur.



Şekil 1.2. Yakıt hücresi türleri

Katı oksit yakıt pillerinde enerji oluşumu katı elektrokimyasal hücreler vasıtasıyla gerçekleşir. Sistem, oksijen iyonlarının katı elektrolit içerisinde hareketli (mobil) olmasına ve hareketi esnasında da elektriksel yükün taşınmasına dayalı bir sistem olup, bu hareket sayesinde de elektrotun bir kutbu ile diğer kutbu (katot ile anot elektrotlar arasında) arasında elektriksel potansiyel fark oluşabilmektedir. Kısaca, oksijen iyonu elektriksel iletkenliğinden dolayı bir elektrokimyasal enerji üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Bu enerjiye ilave olarak, elektrotlardan birisinde moleküller oksijenin indirgenmesi, diğerinde ise O^{2-} iyonlarının yükseltgenmesi nedeniyle uygun reaktif (H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , doğal gaz, alkol v.s...) kullanılması durumunda kimyasal enerji de oluşabilmektedir (Şekil 1.2.).

SOFC'lerin enerji üretim verimliliğinin daha yüksek oluşu, endüstriyel uygulamasının daha kolay olması, katı elektrolit olarak kullanılan seramik hücrenin mekanik dayanımlılığının ve termal stabilizasyonun daha yüksek olması, sanayide daha fazla uygulama alanlarına sahip v.b. özellikleri nedeniyle SOFC'ler yaygın kullanım alanlarına sahiptirler.

Ayrıca diğer ülkelerde yapılan endüstriyel uygulamalara bakıldığında, tüm yakıt pilli hücreleri yerine SOFC tipi hücrelerin kullanımlarının daha yaygın olduğu, özellikle elektrik üretim santrallerinde SOFC'nin tercihen kullanıldığı da anlaşılmaktadır. Gelişmiş ülkelerde, SOFC tipi enerji üreten sistemlerin hızla teknolojik uygulamalarına başlanmış olup, gün geçtikçe bu enerjinin günlük hayatta kullanımlarının yaygın olarak arttığı görülmektedir. Gelecek 10 yıl içerisinde de bilinen enerji kaynakları yerine SOFC sistemlerinin büyük oranda geçeceğini de tahmin edilmektedir. SOFC tipi sistemler diğer yakıt pili sistemlerine göre daha verimli sistemlerdir. PEM tipi sistemlerde enerji üretim verimi %45-55 düzeyindeyken SOFC tipi sistemlerde bu oran katı elektrolitin tipine bağlı olarak, %55-70 düzeylerine kadar çıkabilmektedir.

SOFC sistemlerinin diğer üstün olan bazı yönleri, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları, sürekli yüksek güç yoğunluğu gösterebilmeleri, zamanla deşarj olmamaları, şarj tekrarı ile kapasite kaybı olmaması, hacimlerinin ve ağırlıklarının düşük olması gibi özellikleri örnek olarak verilebilir.

Tek hücreli katı oksit yakıt hücresi genel olarak üç kısımdan meydana gelir. Bu kısımlar, anot/ katot elektrotu ve katı elektrolittir. Anot elektrotu tercihen anot aktif tabaka ile de kullanılabilir veya direk anot elektrotu kullanılmadan anot aktif tabaka da kullanılabilir. Anot aktif tabaka belli miktarlarda anot elektrotu ve katı elektrolit karışımlarından oluşmaktadır. Katot elektrotu da aynı anot elektrotunda olduğu gibi tercihen katot aktif tabaka ile uygulanabilir. Katot aktif tabaka da katot elektrotu ile katielektrolitin belli oranlarda karışımından elde edilir.

Katı elektrolit, oksijen anyonik elektriksel iletkenlik sağlayan metal oksit bileşenlerden oluşan seramik tabakadır. Bu tür yakıt hücrelerinde elektrotlar arasında kullanılan katı elektrolit kararlı, zirkonyum oksit, seryum oksit, bizmut oksit gibi katı oksit bileşimini içeren seramik bir materyalden yapılmıştır. Sistemlerin çalışma sıcaklığı genellikle 600- -1000 °C aralığındadır.

Katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt esnekliği oldukça fazladır. H_2 , doğal gaz, CH_4 v.b. yüksek miktarda hidrojen bağı içeren yapıların gaz formu yakıt olarak kullanılabilir.

Özellikle sistemin çevreye zararlı olabilecek atıklar üretmemesi, hatta zararlı olabilecek atıkları da yok edebilmesi nedeniyle, SOFC sistemleri yoğunca araştırılan bir alan haline gelmiştir. Genel kullanım alanlarını ana başlıklar halinde inceleyecek olursak; uzay çalışmaları, askeri ve ev hayatı içindeki uygulamalar, sabit güç sistemleri, taşınabilir güç kaynakları, atık/atık su uygulamaları, taşıt uygulamaları v.b. şekildedir. Gelişmiş ülkelerde SOFC sistemleriyle enerji üretimi ve kullanımı artık iyice yaygınlaşmaya başlamıştır. En çarpıcı uygulama alanı da çevre dostu taşıt araçlarının (otomobil, otobüs, toplu taşıma araçları v.b...) ve enerji üretim santrallerinde kullanılmalarıdır. Örneğin, Japonya'da Tokyo şehrinin elektrik ihtiyacının 40.000 kW'lık bölümü ve Rokko adasının 11 MW'lık bölümü SOFC sistemleri tarafından karşılandığı bilinmektedir.

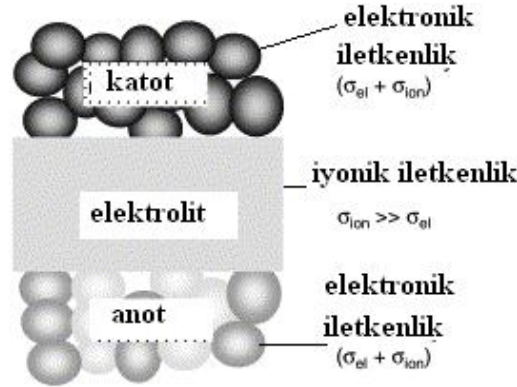
Katı oksit yakıt pillerinin diğer yakıt pillerine göre avantajları:

- ✓ Tüm yakıt pillerine göre daha yüksek verimlidir. (%50-60). 40.000- 80.000 saat potansiyel uzun ömürlüdürler.
- ✓ Platin gibi değerli maddelerden ziyade kolayca elde edilebilen seramik malzemelerden üretilirler.
- ✓ Elektrolitlerin çalışmalarında az problemler ile karşılaşılır. (örneğin sıvı elektrolitlerin korrosif ve yapımında zorluklar ile karşılaşılır)
- ✓ Yüksek dönüşümlü atık üretirler, sıcaklık ve güç işbirliği uygulamalarında %80'in üzerinde toplam etkiye sahip olup bu etkiyi arttırırlar.
- ✓ Yakıt esnekliği sağlarlar (hidrokarbonların kullanımı) [18].

1.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Hücre Bileşenleri

Katı oksit yakıt hücrelerinin yapımında kullanılan temel bileşenler üç sınıfta toplanabilir. Bunlar; katı elektrolit, anot ve katot elektrotlarıdır (Şekil 1.3) .Temel olarak bir yakıt hücresinde, gaz halindeki yakıtların anottan devamlı olarak beslenmesi esnasında, oksitleyici gazlar da katottan sürekli olarak gönderilir. Katı oksit yakıt pillerinde kullanılan anot, katot elektrotlarının elektronik ve iyonik iletkenlikten oluşan karma iletkenlik özelliği gösterirken, katı elektrolit için kullanılan malzemeler özellikle yüksek sıcaklıklarda baskın olarak O^{2-}

iyonik iletkenliğine sahip oldukları belirtilmektedir[19]. Şekil 1.3.'de katı oksit yakıt pillerinde kullanılan hücre birleşenlerinin iletkenlik özellikleri görülmektedir.

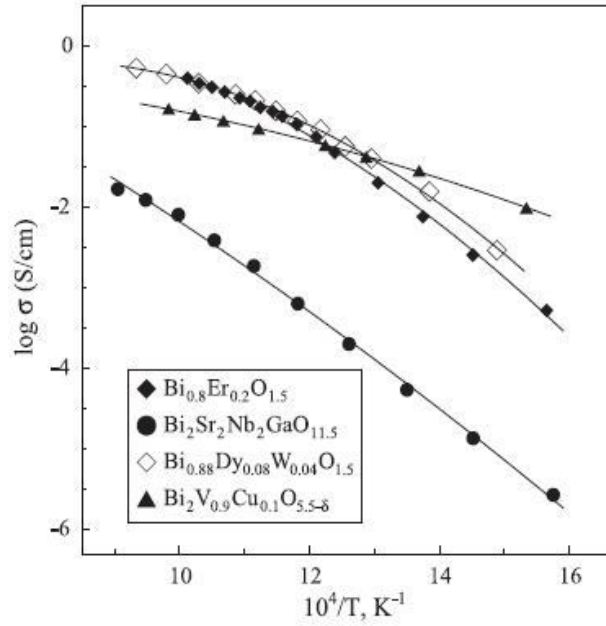


Şekil 1.3. SOFC hücresine ait tabakaların elektriksel iletkenlik özellikleri.

1.2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Katı Elektrolitler

Katı oksit yakıt hücrelerinde katı elektrolit olarak genellikle ZrO_2 , CeO_2 , Bi_2O_3 , $LaGaO_3$ gibi maddeler kullanılır. En yaygın kullanılan katı elektrolit madde ZrO_2 olup, yüksek sıcaklıkta ($\sim 1000^\circ C$ ve üzeri) yüksek oksijen iyonik özelliğe sahiptir. Buna karşın Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler daha düşük sıcaklıklarda ($\sim 700^\circ C$ ile $800^\circ C$ arasında) kullanılır ve bu sıcaklık aralığında daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliği gösterirler. Aynı zamanda Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler diğer elektrolitlere göre %5-15 oranında daha fazla verim özelliğine sahiptirler. Bu özelliklerden dolayı; örneğin, ZrO_2 tabanlı katı elektrolitten oluşan bir SOFC sisteminde verim oranı maksimum %60 düzeyinde kalırken, Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitten oluşan SOFC sisteminde bu oran %70, ek iyileştirmelerle ve sistem dizaynları ile %70'in üstüne de ulaşabilmektedir. Bu ek iyileştirmeler, düşük sıcaklıkta yüksek iletkenlik özelliği gösterebilen katı elektrolitin üretimi, verimi artırıcı katot ve anot elektrotlarının üretilmesi, hücreler arası iç bağlantılar (interconnection), ağırlık, elektrolit plaka kalınlığı ve boyut tasarrufu gibi değişkenlerdir. Buna karşın, bir dezavantaj olarak Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin ısısal kararlılıklarının zayıf olduğu bilinmektedir. Bu nedenle Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin belirtilen dezavantajını giderici yöndeki bilimsel çalışmaların son zamanlarda

yoğunluk kazandığı görülmektedir. Bu doğrultuda, Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin diğer katı elektrolitlere göre düşük sıcaklıklarda yüksek oksijen iyonik iletkenlik göstermeleri nedeniyle, son yıllarda özellikle $\square\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tabanlı malzemeler katı elektrolit olarak kullanılmaya başlanmıştır [20]. Ayrıca bu malzemeler katot elektrotu içerisine katkılanarak düşük sıcaklıklarda iletkenlik derecelerinin artırılması için de kullanılmaktadırlar. Şekil 1.4.'da katı oksit yakıt pillerinde kullanılan çeşitli katı elektrolitlerin sıcaklığa bağlı olarak ölçülen iletkenlik değerlerinin karşılaştırmaları verilmiştir [21, 22].



Şekil 1.4. Bi_2O_3 içerisine çeşitli katkılar sonucu oluşan farklı fazlarına aitelektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi [21].

Son yıllarda bizmut trioksit (Bi_2O_3) tabanlı katı elektrolit sistemlerinin sentezleri, kristallografik özellikleri, elektriksel iletkenlikleri, termal v.b. özellikleri araştırmacılar tarafından yoğunca çalışılmakta ve tartışılmaktadır. BiO tipi katı elektrolitlerin en çarpıcı özelliği oldukça iyi bir O^{2-} iyonu elektriksel iletkenliği gösterebilmesidir. Bu özelliğinden dolayı Bi_2O_3 katı elektrolitleri geniş bilimsel, endüstriyel ve teknolojik uygulama alanlarına sahiptirler. En önemli uygulama alanı ise elektrokimyasal enerji üretiminde, katı oksit yakıt hücresinde katı elektrolit olarak kullanılmasıdır [23-31]. Diğer taraftan, yüksek oksijen iyonik elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olan Bi_2O_3 tipi elektrolitler; foto iletkenlik, foto lüminesans, küçük band gap enerjisi, dielektriksel geçirgenlik, magneto optik, piezoelektrik,

negatif sıcaklık katsayısı (NTC), yüksek sıcaklıkta ısısal kararlılık gibi özelliklerinden dolayı da modern katı hal teknolojisinde, elektronik ve seramik endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadırlar [23-26, 30-33]. Katı elektrolitler aynı zamanda; optik kaplamalarda, fiber yükseltici ve fotovoltaiik hücre yapımında, oksidasyon tepkimelerinin katalizlenmesinde, katalitik zar reaktörü (CDMR) olarak, yalıtkan-yarı iletken (MIS) kapasitörlerin ve seramik ışık kırıcıları üretiminde, boya pigmentlerinin yapımında, hidrokarbonların kısmi oksidasyonlarında ve aktivasyonlarında, oksijen pompası, oksijen dedektörü (oxygen sensor) ve sıcaklık sensörü yapımında, doğal gazın elektrokimyasal dönüşüm reaksiyonlarında, fiber amplifier yapımında, süper iletken seramik (BSCCO) toz yapımında, enerji üretim santrallerinde ve katı elektrokimyasal hücre (yakıt pili) yapımında kullanım alanlarına sahiptirler [23-27].

SOFC üretiminde ise yaygın olarak kullanıldığı bilinen CeO_2 ve ZrO_2 tabanlı katı elektrolitlerden zamanla vazgeçilmekte olup, bunun yerine düşük sıcaklıklarda daha yüksek elektriksel iletkenlik özelliği gösterebilen Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin kullanımlarının arttığı göze çarpmaktadır. ZrO_2 ve CeO_2 tipi katı elektrolitler genel olarak yüksek sıcaklıklarda iletkenlik özelliği gösterebilmekte, bu da hem hücre verimini düşürmekte hem de enerji üretim maliyetinin artmasına neden olmaktadır.

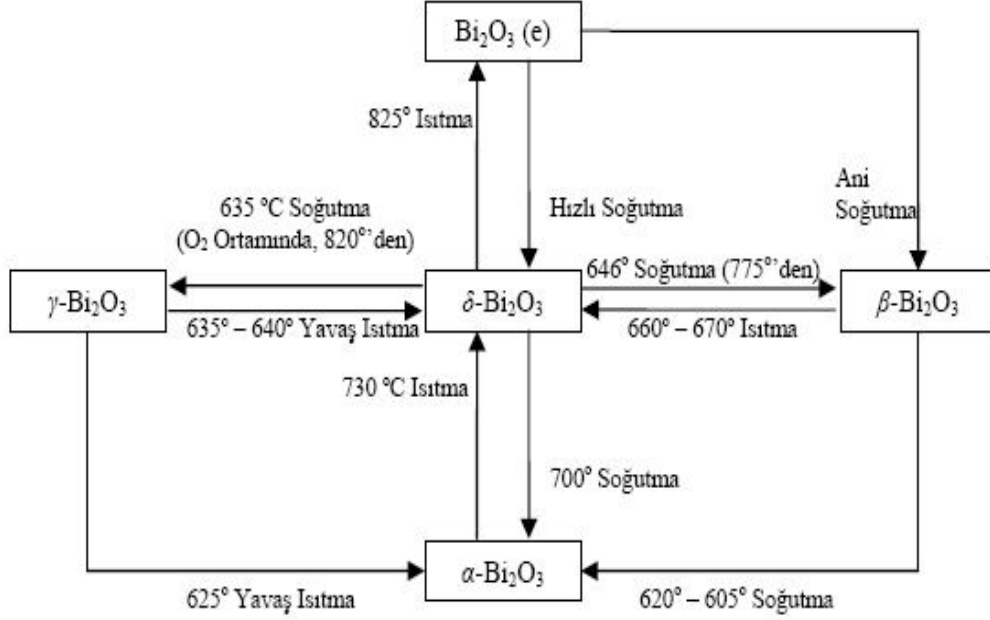
Saf Bi_2O_3 bileşiğinin erime noktası 825°C ve yoğunluğu $8,9\text{ g/ml}$ 'dir. Bi_2O_3 'ün şimdiye kadar bilinen altı farklı kristallografik yapısı vardır (Şekil 1.5.). Bunlar; monoklinik (α - Bi_2O_3) fazı, tetragonal (β - Bi_2O_3) fazı, yüzey merkezli kübik (δ - Bi_2O_3) (fcc), iç merkezli kübik (γ - Bi_2O_3) (bcc), triklinik (ω - Bi_2O_3), ortorombik (ϵ - Bi_2O_3) fazlarıdır [23, 29, 34-39].

Bu fazlardan α -fazı oda sıcaklığı kararlı fazı iken, δ - BiO fazı yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazıdır. Diğer fazlar (β ve γ) ise ara sıcaklıklarda oluşan, ancak düşük sıcaklıklarda tekrar α -fazına dönüşen kararsız (metastable) fazlardır. Şayet saf α - Bi_2O_3 730°C 'ye kadar ısıtılırsa bu sıcaklıkta bir faz dönüşümü ile β - Bi_2O_3 yüksek sıcaklık fazı olan δ - Bi_2O_3 fazına dönüşür. Oluşan bu faz fırında kendi halinde soğutulacak olursa histerisiz etkisinden dolayı tekrar kararsız olan diğer fazlara dönüşebilir [29, 34-36, 39-41].

Erime sıcaklığı 824°C olan saf α - Bi_2O_3 yaklaşık 729°C ye kadar ısıtılacak olursa yüksek sıcaklıkta kararlı olan δ - Bi_2O_3 fazına dönüşür ve bu faz erime noktasına kadar kararlıdır. 729°C 'de meydana gelen δ - Bi_2O_3 fazı oda sıcaklığına soğutulurken 650°C civarında β -fazına ve

yaklaşık 639 °C civarında ise γ -Bi₂O₃ fazına dönüşmektedir. β ve γ fazları daha da düşük sıcaklıklara kadar soğutulacak olursa, yaklaşık 500°C civarında tekrar α -Bi₂O₃ fazına dönüşmektedirler. Saf Bi₂O₃ bileşiğine ait diğer iki faz hakkında daha az bilgi bulunmaktadır. Bunlar; ortorombik ve triklinik fazlardır. Ortorombik ε -fazı 240 °C sıcaklıkta, triklinik ω -fazı 800°C sıcaklıkta oldukça özel sentezleme reaksiyonları ve hidrotermal ısı işlemleriyle elde edilmektedir [34, 35, 42].

Bi₂O₃ birleşimine ait polimorfların safsızlık katkılanması ile kararlı hale getirildikten sonra elektriksel iletkenlik davranışları incelenebilir. Literatür bilgileri sonucu Bi₂O₃ polimorflarının düşük sıcaklıklıklarda (200-500 °C) hem elektronik hemde iyonik iletkenliğinin olduğu yüksek sıcaklıklıklarda (500-820°C) oksijen iyonik iletkenliğinin elektronik iletkenliğe göre çok büyük olması nedeniyle yüksek sıcaklıkta bu malzemelerde oksijen iyonik iletken malzemeler denir. Bi₂O₃ maddesinin kristal örgüsünde oksijen iyon boşluğu bulunması nedeniyle bu maddenin iletkenlik tipinin oksijen iyonik iletkenlik tipinde olduğundan bahsedilmektedir. Bizmut trioksit maddesinin iletkenliğini etkileyen en önemli faktörler sıcaklık ve safsızlık konsantrasyonudur. Bizmut trioksit'in yüzey merkezli kübik formu olan δ -fazı yüksek sıcaklıkta kararlı olan faz olup, 730 °C ile 825 °C sıcaklık aralığında var olabilmektedir. Yüksek sıcaklık kararlı olan δ -fazı, katı hal reaksiyonları ile yüksek sıcaklıklıklarda katkılama (doping) yapılarak oda sıcaklığında da kararlı hale getirilebilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu Bi₂O₃ polimorfları arasında δ - Bi₂O₃ fazı en yüksek oksijen iyonik iletkenlik değerlerine sahip olan fazıdır.



Şekil 1.5. Bi_2O_3 için faz dönüşüm sıcaklıkları diyagramı.

1.3. Saf Bi_2O_3 Fazlarında Örgü Yapısı ve Örgü Kusuru

Bi_2O_3 yüksek sıcaklığa bağlı kararsız fazlarından fcc $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ yapısı örgü kusuru içeren florit (CaF_2) yapı ile, tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ yapı ise yine örgü kusurlu florit yapının kristal yapısı bozulmuş biçimi ile aynıdır [43-49]. Bu iki faz birbirine benzer kristal düzenine sahiptir [50, 51]. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ florit yapısındaki örgü kusuru, altörgü olarak adlandırılan oksijen iyonlarının yerleştiği iç örgüdeki boşluklarıdır [43, 45, 50]. Tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bileşiğinin kristalindeki bizmut ve oksijen iyonlarının örgüdeki yerleşim düzenleri $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ kristalindeki düzen ile benzer olduğu bildirilmiştir [43, 45, 50-53].

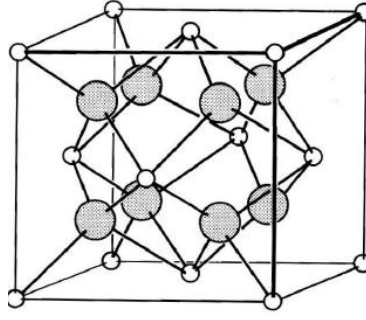
Çok az incelenmiş olmasına karşılık tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ yapısının atomlarının hücre düzeni fcc $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ benzerliğinden yararlanılarak açıklanır. Sitokiyometrik olmayan $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ örgüsü oksijen iyonu boşluğu şeklinde örgü kusuru içerir [43, 45, 46, 51-53]. Yüksek sıcaklıkta kararlı olan saf $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ yapısı, ileriki konularda da açıklanacak olan, Frenkel tipi örgü kusuruna sahiptir ve örgü kusuru yine örgüdeki oksijen iyon boşluklarından oluşur [44].

Frenkel örgü kusuru tipi, örgü kusurunu meydana getiren boş iyon noktalarının konumları ve hareketliliği hakkında tanımlamada bulunur.

Sıcaklığın kristal yapı üzerindeki etkisi “intrinsic” etki, safsızlığın kristal yapı üzerindeki etkisi ise “extrinsic” etki olarak tanımlanır. Örgü düzensizliği sadece yüksek sıcaklıklarda kararlı olan β , γ , δ -fazlarda intrinsic’tir [44]. α -fazda ise sıcaklığın yükselmesiyle extrinsic etki hızla artarak var olan intrinsic etkiden daha baskın hale gelir, yaklaşık 729 °C’de δ -faza geçene kadar etki extrinsic olur ve sıcaklık etkisi bunun yanında ihmal edilebilir [44]. Saf Bi_2O_3 bileşiğinde yüksek ısılarda oluşan bu yarı-kararlı ara fazlardaki örgü kusurları oksijen iyonu boşluklarıdır ve yaklaşık 650-729 °C arasında O^{2-} iyonları boşluğu hızla artmaya başlar [44]. Yani bu sıcaklıkta meydana gelen fcc δ - Bi_2O_3 yapı karışık tip örgü kusur içerir. β - Bi_2O_3 bileşiği, ince tabakalı erimiş Bi_2O_3 bileşiğinin hızlı soğutulması sırasında da meydana getirilebilir. Eğer Bi ya da Bi_2O_3 hava ortamında grafit kroze içerisinde 800 °C sıcaklığın üzerinde oksijen ile reaksiyona sokulursa, yüksek miktarda $\text{BiO}_{1,50-1,75}$ içerikli β - Bi_2O_3 meydana gelir. Bileşik formülünde de görüldüğü gibi yapı oksijen eksikliği içerir ve örgü düzensizliği extrinsic’dır. Yapı analizi bu yapının kristal düzeninin yüksek sıcaklık florit yapıya sahip monoklinik δ - Bi_2O_3 fazının 2-boyutlu süperyapısı olduğunu göstermiştir [52, 53].

1.3.1. Florit Yapı

Bazı kristal yapılar doğada çok bulunur. Bu yapılara sahip olan bileşiklerin ortak isimlendirilmesi amacıyla doğada en yaygın olarak bulunan bileşiğinin ismi ile adlandırılırlar. Florit (CaF_2) bileşiğinin kristal yapısı böyle bir yapıdır. Florit yapı oksit elektrolit sınıfının en fazla çalışılan ve bilinen yapısıdır [47]. Florit yapıda tüm örgü noktaları doludur ve kübiktir. Örgü kusurlu florit yapıda, yapının altörgüsündeki bazı noktalar boştur ve örgüde iyon eksikliğinden ileri gelen kusur vardır. Bozulmuş florit yapıda ise örgü parametrelerinin hepsi birbirine eşit değildir. Şekil 2.6.’te görüldüğü gibi yapıda köşelerde ve yüzeylerde toplam 4 adet Ca atomu, dörtgen prizma biçimindeki alt-örgüde ise 8 adet F atomu dizilidir.



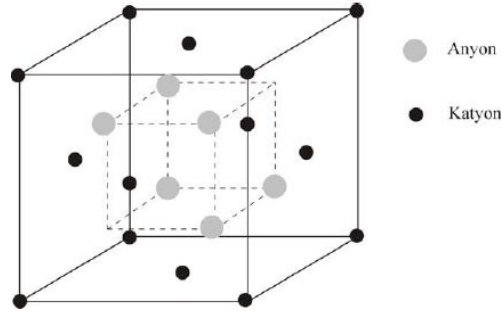
Şekil 1.6. Florit (CaF_2) yapı modeli.

Bu yapı kübik ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=b=c$) $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ için düşünüldüğünde bu yapının yine köşelerinde toplam 8 adet bizmut atomuna karşılık alt-örgüye 6 adet oksijen atomu yerleşmiştir ve 2 anyonik örgü noktası boştur. Bu halde basit formülü $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Bi_4O_6) yani birim hücrede 4 adet bizmut, 6 adet oksijen atomu vardır. Bu yapı *örgü kusurlu florit yapı* olarak adlandırılır. Florit yapıyı tetragonal ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=b \neq c$) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ için düşündüğümüzde örgü parametreleri $a=b \neq c$ olan *bozuk florit yapı* şekline dönüşür. Bu durumda tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ kristalinin yapısı örgü kusurlu (defect) bozuk florit yapıdır. Örgü kusuru alt örgüdeki oksijen anyonu eksikliği, bozuk yapı ise kübik olan florit yapının c örgü parametresindeki genişlemeye bağlı tetragonal yapı olmasıdır.

1.3.2. δ -Faz İçin Kristal Örgü Yapı Modeli

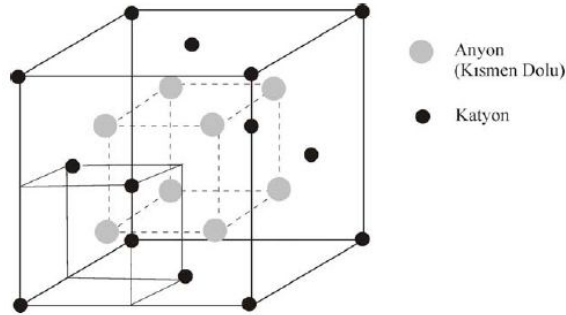
Alt-örgüdeki sekiz köşede yer alan altı adet oksijen atomunun tam yerleri bakımından kristal örgü yapısını açıklayan birkaç model şu günlerde de hala tartışılmaktadır. Bunlardan önemli bazıları; Sillen, Gattow ve Willis modelleridir [50,52,54-57]. Bu modellerden hangisinin en geçerli olduğu ile ilgili herhangi bir bilgi yoktur. Bu modellerde Bi^{3+} katyonlarının kristal örgüye yerleşimleri bakımından bir fark yoktur. Buna karşın O^{2-} anyonlarının yerleşimleri bakımından görüş ayrılıkları vardır.

Sillen modelinde O^{2-} iyonlarının yer aldığı altörgü köşelerindeki 8c olarak adlandırılan her bir tetrahedral anyon altörgü noktalarının rastgele değil de sabit ve belirli noktalarda bulunduğu, oksijen altörgüsünün $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda ve düzenli olduğunu belirtir (Şekil 1.7.). Ancak bu durumun, yüksek sıcaklıkta düzensiz örgü haline geçişi ve iyonik iletkenliğin artışı açıklama yetersiz kaldığı bildirilmiştir [48, 58].



Şekil 1.7. Sillen modelinin önerdiği kristal hücre modeli.

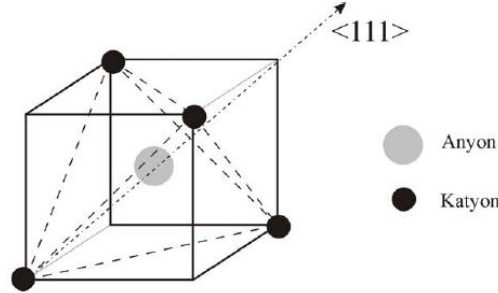
Gattow modelinde ise altörgüdeki O^{2-} iyonlarının yer aldığı her bir tetrahedral anyon noktalarının %75'i (6 tanesi) eşdeğer olasılıkla ve rastgele olarak O^{2-} iyonları tarafından işgal edilmiş, %25'i (2 tanesi) ise boş O^{2-} iyon noktalarıdır [48, 49, 58, 59]. Bu nedenle, yapıda 8c tetrahedral örgü noktalarında boş anyon noktalarından oluşan örgü kusuru bulunur. Bu model oksijen altörgüsünün düzensiz olduğunu belirtir ve yüksek iyonik iletkenliğin de açıklanmasını sağlar (Şekil 1.8.)[48].



Şekil 1.8. Gattow modelinin önerdiği kristal hücre modeli.

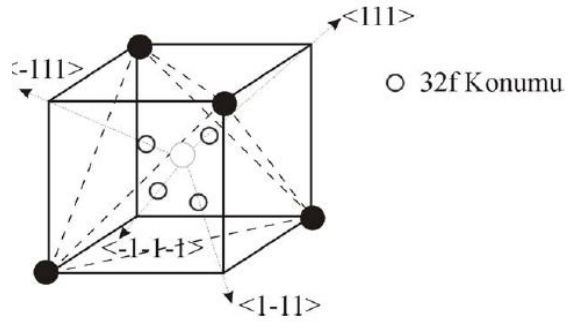
Willis modeli ise Gattow modeli ile yaklaşık aynı olmakla birlikte altörgüdeki boş anyon noktasının konumu hakkında farklı bir bilgi verir. Willis modeline göre Şekil 1.9'da görülen $\langle 111 \rangle$ doğrultusundaki 8c tetrahedral noktadaki anyon boşluğu biraz sapma ile 32f olarak adlandırılan dört farklı konumdan birinde bulunur [48, 49, 58]. Yani O^{2-} anyonları $\langle 111 \rangle$ doğrultusundaki düzenli tetrahedral boşluklar ile merkezi oktahedral boşluk (48i) arasındaki dört farklı konum arasında yer değiştirebilme özelliğine sahiptir. Bu durumda altörgüdeki 8 adet tetrahedral noktanın her birinin dört farklı konumda bulunma olasılığı vardır. Bu rastgele

seçilen dört farklı konumdan her birine 32f noktası adı verilir. 32f noktaları örgüdeki atomlar arasında herhangi bir örgü noktasına denk gelmeyen, *interstiyel* olarak adlandırılan atomlar arası konumlardır. Böyle bir düzende iyonların, interstitial 32f konumlarına eşdeğer yerleşebilme olasılığından dolayı, 3/16 (6/32) doldurulma oranına karşılık gelmektedir (Şekil 1.9.).

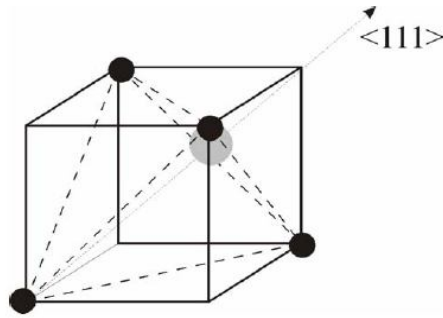


Şekil 1.9. 8c Tetrahedral noktadaki anyon.

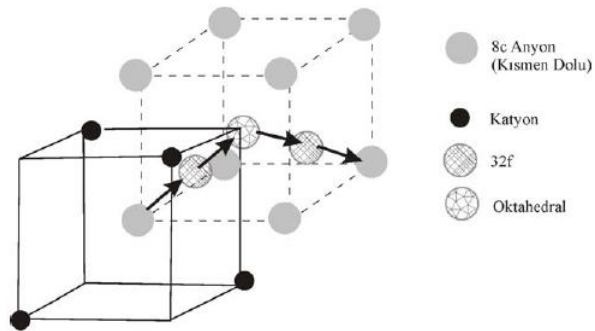
Bildirilen çalışmalar incelendiğinde kübik yapıdaki Bi_2O_3 kristal yapısı için son olarak Gattow ve Willis modellerinin birleşimi önerilmiştir. Boyapati ve ark. (2001) nötron toz difraksiyonu analizi ile yaptıkları bir çalışmada, iyonik iletkenlik gösteren kübik δ - Bi_2O_3 florit yapısındaki oksijen altörgüsünde iyonlar 8c noktasından 32f noktasına hareket ederek iyon aktarımını sağladığını ve oksijen iyonlarının interstitial pozisyonlar boyunca aktarımı mekanizması söz konusu olduğunu gösterdi [49]. Bu durumda yüksek sıcaklıktaki bu düzensiz yapı Gattow ve Willis modellerinin birleşimi ile açıklanabileceğini, oksijen iyonlarının 8c noktalarından 32f noktalarına aktarımının Bi_2O_3 iletkenlik mekanizmasında rol oynadığını gösterdiler.



Şekil 1.10. Altörgüde 8c noktasındaki anyon boşluğunun az sapma ile bulunabileceği dört farklı 32f noktası.



Şekil 1.11. 32f Noktadaki anyon.



Şekil 1.12. Alt örgüde mümkün iyon aktarımı mekanizması.

Yine Boyapati ve ark. (2001) aynı yıl içinde yaptıkları bir diğer çalışmada, nötron toz difraksiyon analizi kullanarak Rietveld metodu ile $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Ho}$) ikili sistemlerini incelediler [48]. Bu çalışma ile altörgüdeki boş oksijen anyonu boşluklarının 8c ve 32f noktaları arasında değiştiğini, iyon iletiminin 8c noktasından 32f noktalarına doğru olduğunu gösterdiler (Şekil 1.11.). Sillenin belirttiği gibi $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda yüksek sıcaklıkta düzenli bir yapı olmadığı ve bu durumda kristal yapının Gattow ve Willis modellerinin birleşimi olduğunu ortaya kondu.

Yashima ve Ishimura (2003) tarafından yine nötron toz difraksiyonu kullanılarak, Rietveld metodu ile birlikte Maksimum Entropi Metodu (MEM) yöntemiyle yaptıkları çalışmada kübik δ - Bi_2O_3 yapısının ideal 8c noktasından $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda $\langle 110 \rangle$ 32f konumuna atlama yaptığını ve örgü kusurunun geniş bir alan üzerinde rastgele dağıldığını, bu durumun yüksek oksijen iyonik iletkenliğini de açıkladığını bildirdi [84].

Bu bilgiler ışığında kübik Bi_2O_3 için iyon iletim mekanizması da Şekil 1.12’de görüldüğü gibi, altörgüdeki sekiz adet noktaya rastgele yerleşmiş bulunan altı adet oksijen anyonundan biri, bulunduğu 8c noktasından ayrılarak 32f noktalarından birine, oradan merkezi oktahedral noktaya (48i) doğru atlayacaktır. Konumundan ayrılan bu anyon tersi bir hareketle boş olan başka bir 8c noktasına doğru olmak üzere rastgele olarak önce 32f noktasına ardından da 8c noktasına atlayarak yerleşecektir. Bu köşeye yerleşen anyon buradan da komşu birim hücreye aynı mekanizma ile yol alacaktır.

1.4. Saf Bi_2O_3 ’ün Fazlarını Sentezleme ve Kararlı Hale Getirme Çalışmaları

Şimdiye kadar saf Bi_2O_3 bileşiği üzerinde yapılan çalışmalarda, bileşiğin oda sıcaklığında ve saf halde iken kararsız olan kristal modifikasyonlarını kararlı hale getirmek mümkün olamamıştır. Ancak diğer bazı oksit bileşiklerin çeşitli reaksiyonlar ile saf Bi_2O_3 içerisine katkılanmasıyla bu fazlar oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilmektedir. Örneğin saf Bi_2O_3 içerisine MoO_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , CoO , WO_3 , SrO , CaO , La_2O_3 , SeO_2 , V_2O_5 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Sb_2O_3 , Ho_2O_3 , Sm_2O_3 gibi oksitler katkılanacak olursa, Bi_2O_3 yukarıda belirtilen fazları oda sıcaklığında kararlı hale gelebilmektedir. MxOy katkılama yoluyla Bi_2O_3 fazlarının oda sıcaklığında kararlı hale getirilme çalışmalarında en çok incelenen katkı maddesi *Lantanit* grubu elementlerin Ln_2O_3 oksit bileşikleridir. Bütün bu oksit bileşiklerin saf Bi_2O_3 ile verdikleri katı hal reaksiyonları ile ilgili daha önceden yapılan çalışmalara göre,

Bi_2O_3 fazlarının sentezlenmesinde katkı maddesinin cinsi, katkı oranı, ısıtma süresi, ısıtma işlem sıcaklığı, soğutma hızı (kendi halinde soğuma veya ani soğutma), öğütme süresi ve sıklığı, tanecik boyutları v.b. parametreler etkili olmaktadır. Bu değişkenler birim hücre sabitleri, sitokiyometrik bileşimi, yüzey özellikleri gibi yapısal özellikleri etkilemektedir [50, 56, 59-82].

Sitokiyometrik bileşikler genelde yalıtkandır ve Bi_2O_3 sitokiyometrik fazları için tüm katyon ve anyon örgü noktaları doludur [83]. Oda sıcaklığında katkılama yoluyla kararlı hale getirilmiş ve sitokiyometrik olmayan $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ve $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazları kristal örgülerinde örgü kusurları içermekte olup, literatürde bu kusurların katkı miktarının artışıyla artan, O^{2-} iyonu eksikliğinden kaynaklanan kusurlar olduğu belirtilmektedir. Diğer taraftan katkı miktarı arttıkça birim hücreye ait örgü parametresi de değişir [43, 44, 49, 56, 58, 59, 61, 84-86, 72, 75, 76, 78, 79]. Örgü parametresindeki bu değişimin sebebi, katkılanan MxOy oksit bileşiğinin (aliovalent katkının) My^+ katyonu ile Bi^{3+} katyonlarının yer değiştirerek örgüye yerleşmesi, yer değiştirme sırasında meydana gelen katkı katyonlarındaki yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları ve yer değiştiren katyonlar arasındaki efektif iyon yarıçapları arasındaki farktır [50, 59, 61, 65, 75-79]. İyonik yarıçapların farklılığı aynı zamanda elektrik iletkenliği de etkiler [58,87]. Katkı katyonlarının örgü içine difüzyon hızı oldukça yavaştır ve sentezlenmenin gerçekleşmesi için uzun ısıtma işlem süresi gerekir [50, 61, 73, 75-79]. Bu da difüzyon ile meydana gelen katyonlar arası yer değiştirme işleminin yavaş olmasından kaynaklanır. Katkının cinsi de sentezlenen fazın türünü belirler. Kullandığımız katkı bileşiklerindeki katyonların Shannon ve Prewitt (1969) ve Jia (1991) tarafından bildirilen iyonik yarıçapları aşağıdaki tabloda yer almaktadır (Tablo 1.2.) [88,89].

Tablo 1.2. Bazı iyonların iyonik yarıçapları.

İyon	R (Å)	Ref.
Bi^{3+}	1,02	88
O^{2-}	1,40	88
Ho^{3+}	0,91	88
Ho^{2+}	1,07	88
Eu^{3+}	0,95	88
Eu^{2+}	1,17	88

Bi_2O_3 içerisine oksit bileşik katkılanmak numunede renk değişikliği de meydana getirmektedir. Renkler katkı miktarına bağlı olarak düzenli bir şekilde değişir. Saf Bi_2O_3 açık sarı renktedir. Çok az miktarda katkılanan katkı (dopant) maddeleri homojen karışım sonrasında, katkının rengine de bağlı olarak, yine açık sarı renktedir. Ancak ısı işlem uygulandıkça renklerde koyu renklere, kıvıll kahverengiye doğru bir koyulaşma gözlenir. Bu renk koyulaşması katkı miktarı arttıkça artmaktadır. Oluşan O^{2-} boşlukları renk değişimine katkı yapar. Renk farkları, ışık absorpsiyon mekanizması yoluyla deşık noktalarındaki (renk noktaları) elektronlar tarafından oluşturulur [45, 61, 72, 79].

1.5. Saf Bi_2O_3 ve Fazlarının İletkenlik Türü

1.5.1. Saf Bi_2O_3

α - Bi_2O_3 oda sıcaklığında p-tipi elektronik iletkenlik gösterir. Faz dönüşümü ile birlikte, yaklaşık olarak 550 °C sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı $1,3 \times 10^{-5}$ atm altında ya da 650 °C üzerinde n-tipi iletkenliğe geçer. α -fazı baskın olarak 400-729 °C arasında elektronik iletkenlik gösterir. Bu iletkenlik mekanizmasında yüklü boşluklar (holler) ana yük taşıyıcılarıdır [44]. 650-729 °C arasında O^{2-} iyonları boşluğu hızla artmaya başlar. 730 °C civarında δ -kübik faza geçince yalnızca iyonik iletkenlik göstermeye başlar. Erimiş Bi_2O_3 için de iletkenlik mekanizması baskın olarak iyoniktir [44, 58, 72, 85, 90-92]. Saf Bi_2O_3 'e ait kararsız yüksek sıcaklık β , γ , δ fazlarındaki iletkenlik baskın olarak iyoniktir. Oksijen iyonları

hareketli yük taşıyıcılarıdır. Oksijen örgü kusuru içeren δ -fazdaki iyonik iletkenlik diğer üç fazdan daha yüksektir. Karışık tip iletkenlik gösteren δ - Bi_2O_3 iyonik ve elektronik iletkenliği bir arada gösterir, fakat yüksek sıcaklıkta oksijen iyonları en büyük yük taşıyıcılarıdır [44]. δ - Bi_2O_3 ortalama bir basınç altında elektron yoğunluğu, deşik yoğunluğundan daha küçüktür ve ayrıca bu fazda p-tip iletkenlik n-tip iletkenliğin üzerinde baskındır [93]. Saf β - Bi_2O_3 yüksek sıcaklıkta hızlı iyonik iletkenlik olarak adlandırılan yüksek iletkenlik gösterdiği daha önce Harwig ve Gerards (1979) tarafından bildirilmiştir [94]. β - Bi_2O_3 düşük oksijen basıncı altında ana yük taşıyıcısı olan oksijen iyonu ortamda azalacağından dolayı karışık tip iletkenlik gösterir [65].

1.5.2. Katkılı Bi_2O_3

Bi_2O_3 içerisine yapılan katkıdan dolayı kristal yapıda meydana getirilen oksijen kusurları, kararlı hale getirilmiş β , γ , δ fazlarında oksijen iyon iletkenliğine yol açar [61, 72, 73, 75-79, 84]. Katkılama yoluyla oda sıcaklığında kararlı hale getirilmiş tetragonal (β - Bi_2O_3) faz O^{2-} iyonu iletkenliği gösterir. Kararlı hale getirilmiş kübik fcc (δ - Bi_2O_3) O^{2-} iyonu iletkenliği ve elektronik iletkenliği (karışık iletkenlik) birlikte gösterir. Kararlı hale getirilmiş kübik bcc (γ - Bi_2O_3) faz ise yüksek O^{2-} iyonu iletkenliği gösterir. Bu malzemeler oksijen iyonik iletkenliklerinin ölçümü ile karakterize edilebilir. Katkılı Bi_2O_3 için iletkenlik miktarı, zirkonya'ların aynı sıcaklık değerine ait iletkenlikleri ile kıyaslandığında birkaç kat daha büyüktür. Elektrik iletkenlik, kristal yapıdaki O^{2-} anyonu boşluk miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Anyon boşluk miktarını ise katkı maddesinin cinsi ve miktarı belirler. Katkı maddesinin miktarı arttıkça kristaldeki örgü kusuru ve deşik miktarı artacağından iletkenliğin de artması beklenir. Aynı zamanda tanecik boyutları ve ortamın O_2 kısmi basıncı da elektrik iletkenlik üzerinde rol oynamaktadır. Bu malzemelerin dezavantajları, düşük oksijen kısmi basıncı altında iletkenliklerinin azalıyor olması ve bununla birlikte elektronik iletkenlik göstermeye başlıyor olmalarıdır [50, 58-61, 63, 64, 66, 72, 73, 75, 76, 78, 79, 90, 93].

Tek fazlı kristal yapıda, katkılı Bi_2O_3 içindeki oksijen boşlukları sıcaklığın artması ile artan oranda komşu oksijen iyonları tarafından doldurulurlar. Altörgüdeki boş anyon örgü noktalarına dolu noktalardan atlayan oksijen iyonlarının ayrıldıkları eski örgü yerlerinde yeni oksijen boşlukları oluşur. Bu süreç rastgeledir. Sıcaklık artışıyla bu rastgele hareket yönlendir ve ölçülebilir iletkenlik gözlenir. Bu durum iletkenlik grafiklerinde düşük sıcaklık bölgelerinde dalgalanmalar ile kendini gösterir. Sıcaklığın artmasıyla iletkenliğin artması

iyonik hareketliliğin artması ile ilişkilidir. İletkenliğin yüksek olduğu yüksek sıcaklıklarda, iyonların ısısal titreşim enerjisinin artışı daha yüksek sayıda oksijen iyonunun boş konumlara atlamasına yol açar. Düşük sıcaklıkta kristal yapıda oksijen boşluklarının var olmasına rağmen (200 °C altında) anyonların ısı enerjisi anyonlardan daha düşük enerji durumlarının dışına atlamaları için yeterince yüksek değildir. Isısal titreşimler iletkenliğe katkıda bulunan iyonların zıplama sürecine veya zıplama uzaklığının kısaltılması yoluyla kısa süreli etkilerde bulunurlar [61]. Bi₂O₃ dışında başka yalıtkanlarda da benzer katkılama yolu ile kararlı hale getirilmiş ve iyonik iletkenlik gösteren bileşikler de araştırılmıştır [95-99]. Bütün bu çalışmalar içinde daha düşük sıcaklıkta daha yüksek iletkenlik gösteren malzemelerin geliştirilmesi başlıca amaç olmuştur. Ayrıca Bi₂O₃ fazlarının aynı amaç için kullanılan diğer malzemelere oranla daha yüksek elektrik iletkenlik gösteriyor olması Bi₂O₃ üzerine yapılan çalışmaların öneminin gün geçtikçe artmasına sebep olmuştur. Katkılama yoluyla oda sıcaklığında kararlı hale getirilmiş Bi₂O₃ fazlarına ait literatürde ölçülmüş bazı iyonik iletkenlik değerleri aşağıdaki Tablo 1.3’de verilmiştir.

Tablo 1.3. Bazı katkılı Bi_2O_3 temelli sistemlerin bildirilen iletkenlik değerleri.

Bileşik Madde	T (°C)	σ ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \delta$	800	2,3
$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \beta$	600	1×10^{-3}
$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \beta$	650	2×10^{-3}
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,84}(\text{Ba}_2\text{O}_3)_{0,16}$	600	$8,8 \times 10^{-2}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,43}(\text{Te}_2\text{O}_3)_{0,57}$	600	$1,1 \times 10^{-3}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,33}(\text{Ti}_2\text{O}_3)_{0,67}$	600	4×10^{-5}
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,33}(\text{Sn}_2\text{O}_3)_{0,67}$	600	$1,7 \times 10^{-4}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,33}(\text{Zr}_2\text{O}_3)_{0,67}$	600	3×10^{-4}
$\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44,5}$	600	1×10^{-2}
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_x$	700	$1,9 \times 10^{-1}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_x - \beta$	500	$2,5 \times 10^{-4}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MoO}_3)_x - \beta$	600	$9,0 \times 10^{-3}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{50}(\text{MoO}_3)_{50}$	750	$1,0 \times 10^{-4}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,875}(\text{MoO}_3)_{0,125} - \delta$	700	$1,0 \times 10^{-2}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MoO}_3)_x - \delta$ ($x=0,125$)	500	$1,0 \times 10^{-3}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{V}_2\text{O}_5)_x - \gamma$	700	$8,3 \times 10^{-2}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_x - \gamma$	500	$1,8 \times 10^{-3}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{SrO})_x$	700	$2,2 \times 10^{-1}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{SrO})_x$	500	$6,0 \times 10^{-3}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3) - (\text{Tb}_2\text{O}_3) - (\text{V}_2\text{O}_3) - \delta$	700	$5,0 \times 10^{-1}$
$\text{Bi}_{0,775}\text{La}_{0,225}\text{O}_{1,5}$	400	$1,0 \times 10^{-3}$
$\text{Sm}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	700	$3,90 \times 10^{-4}$
$\text{Dy}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	700	$1,86 \times 10^{-6}$
$\text{Bi}_2\text{VO}_5 - \beta$	700	5×10^{-2}
$\text{Bi}_2\text{VO}_5 - \gamma$	700	$2,5 \times 10^{-1}$
$\text{Bi}_3\text{W}_2\text{O}_{10,5}$	600	$2,91 \times 10^{-5}$
$\text{Bi}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{O}_{1,5} - \delta$	500	$1,35 \times 10^{-2}$
$\text{Bi}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{O}_{1,5} - \delta$	650	$1,2 \times 10^{-1}$
$\text{Bi}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{O}_{1,5} - \delta$	880	$4,6 \times 10^{-1}$
$\text{Bi}_{0,80}\text{Sm}_{0,20}\text{O}_{1,5} - \delta$	500	$2,3 \times 10^{-3}$
$\text{Bi}_{0,80}\text{Sm}_{0,20}\text{O}_{1,5} - \delta$	650	2×10^{-2}
$\text{Bi}_{0,80}\text{Sm}_{0,20}\text{O}_{1,5} - \delta$	880	$1,5 \times 10^{-1}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,715}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,285} - \delta$	500	$7,1 \times 10^{-3}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,715}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,285} - \delta$	700	$1,4 \times 10^{-1}$
$(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{GdO}_{1,5})_{0,2}$	750	$2,2 \times 10^{-1}$

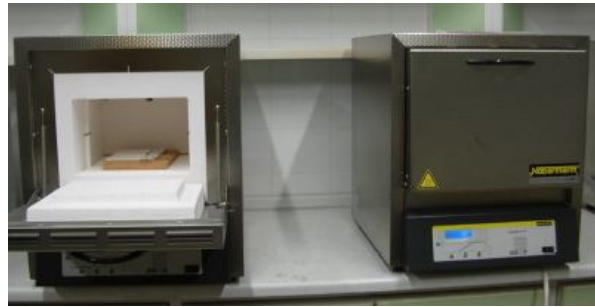
2. BÖLÜM

MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

2.1.1 Dijital Yüksek Sıcaklık Kül Fırınları ve Alümina Krozeler

Katıhal reaksiyonları açık atmosferde çalışan kül fırınlarda ve alümina krozelerde gerçekleştirildi (Şekil 2.1.). Alümina krozeler reaksiyon işlemlerine başlanmadan önce 48 sa ve 700 °C sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutuldular. Bu ısıtılma işlemi öncesi ve sonrasında boş haldeki kütleleri ölçüldü (Şekil 2.2.). Krozelerin kütlelerinin ısıtılma işlemi öncesi ve sonrası değerleri aynı olana kadar bu işlem tekrarlandı. Burada amaç krozeleri sabit tartıma getirmektir. Bu yöntem sayesinde numunelere uygulanan ısıtılma işlemleri sırasında yapılacak olan tartımlar ile beklenen numune kütle değişimleri sadece numunelere ait olacaktır.



Şekil 2.1. Katı hal reaksiyonları için kullanılan değişik düşük sıcaklık kül fırınları.



Şekil 2.2. Alümina Kroze

Kullanılacak olan numunelerin kütleleri numuneler kroze içindeyken 10^{-5} gr hassasiyetli terazi ile belirlendi. Isıl işlem öncesi ve sonrasında örneklerin tartımı yapılarak sürekli olarak kütle değişimleri izlendi. Ayrıca reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak örneklerin renk değişimleri de izlendi.

Isıl işlem basamağında XRD ölçümlerinin yapılması, herhangi bir fazın oluşup oluşmadığının anlaşılması ve oluşan fazların elektrik iletkenliklerinin ölçülmesi amacıyla belirli miktarlarda toz numune alındı.

Devamında ölçüme alınan toz numuneler preslenip tabletler haline getirilerek ölçüme hazırlandı. Presleme işlemi Specac marka pres makinesi ile yapıldı (Şekil 2.3a.). 13 mm çapındaki kalıp içine yerleştirilen numuneler 5 ton basınç altında preslendi. Yine Şekil 2.3b.'te görüldüğü gibi oluşturulan bütün tabletlerin en az 1 mm kalınlığında olmasına özen gösterildi. Daha sonra tabletlerin iletkenlik ölçümlerine başlandı.



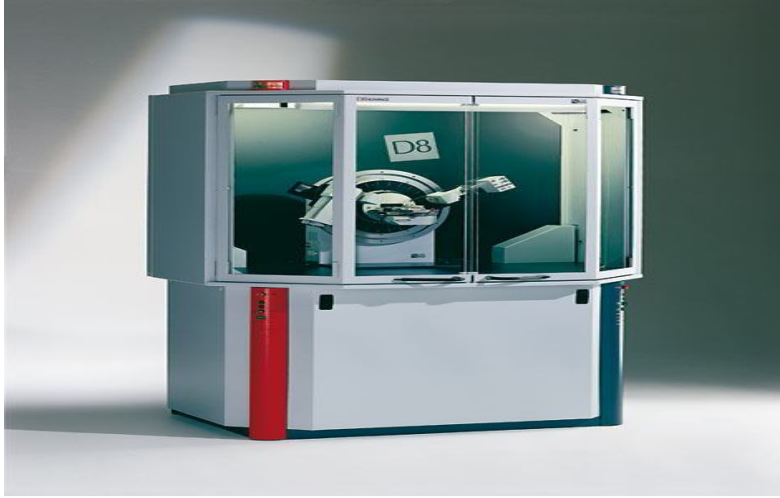
Şekil 2.3a. Specac marka pres makinesi



Şekil 2.3b. Manuel hidrolik pres makinesi ve paletlendikten sonra sinterlenmiş bazı katı elektrolitlerin görüntüleri.

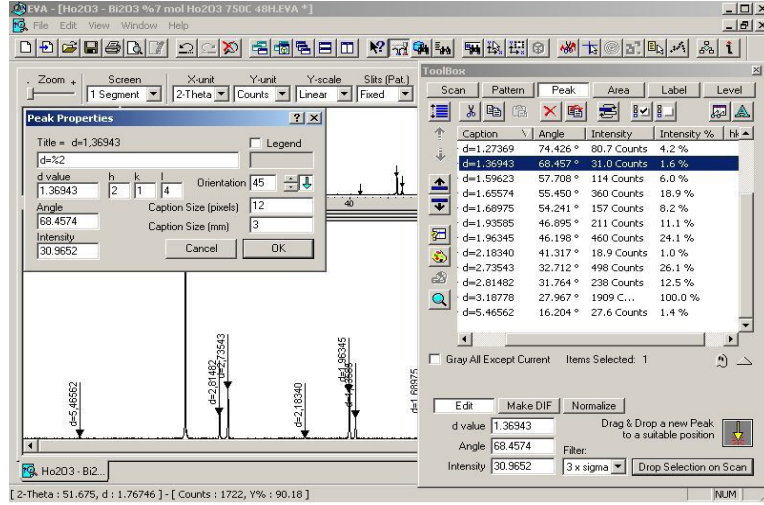
2.1.2. X-Işınları Toz Difraktometresi

X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri; Erciyes Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezinde mevcut olan Bruker AXS Marka D8 Advanced tipi XRD sistemi (Şekil 2.4) ile yapıldı.



Şekil 2.4. Bruker AXS D8 Advanced tipi XRD sisteminin görüntüsü.

Bilgisayar kontrollü olan XRD sistemi Bragg-Brentano geometrisine göre çalışan difraktometre sistemi olup, ölçümlerde 40 kV ve 40 mA'de, grafit monokromatör ile elde edilen $\text{CuK}\alpha$ ışınması kullanıldı. Ölçümler 1 mm'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. Sistemden elde edilen toz desenleri ve verilerinin; değerlendirilmeleri, yorumlanmaları, literatür verileri ile karşılaştırılmaları, indislemeleri, birim hücre tiplerinin belirlenmesi, birim hücre sabitlerinin hesaplanması gibi çalışmalar, laboratuvarımızda bulunan Bruker Topas-2 ve Bruker Diffrac Plus Eva, hazır paket programları kullanılarak yapıldı (Şekil 2.5.)



Şekil 2.5. XRD sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan paket programlarından alınan bazı görüntüler:Bruker Diffrac Plus Eva programı.

Paket programlar ile XRD toz desenlerinde zemin, sıfır noktası ve difraksiyon pik açısı düzeltmeleri, birim hücre tipinin belirlenmesi, örgü sabitlerinin ve h k l değerlerinin hesaplanması gibi işlemler otomatik olarak yapılabilmektedir. İndislemelerde maksimum ve minimum tolerans değerleri (hata oranları) otomatik olarak tanımlanabilmektedir.

2.1.3. Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri (DTA/TG) Ölçüm Sistemi.

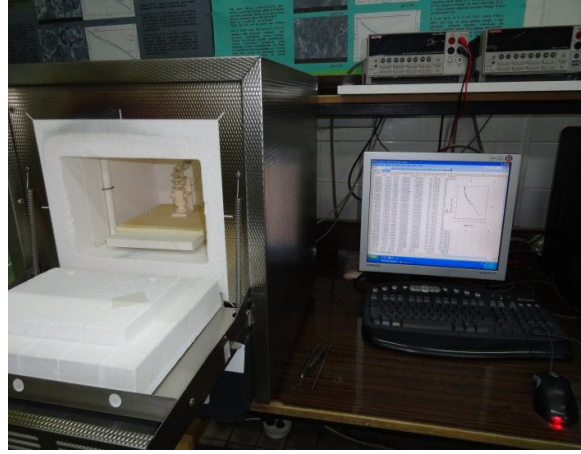
Özellikle tek faz olarak sentezlenen malzemelerin faz dönüşüm sıcaklıkları, termal kararlılıkları ve diğer ilgili termal özellikleri, DTA/TG sisteminde ölçümler yapılarak belirlenmeye çalışıldı. Bu ölçümlerde, eş zamanlı (simultan) olarak çalışabilen Perkin Elmer marka DTA/TG sisteminden (Şekil 2.6.) faydalandı. Analizler, 10 °C/dakika ısıtma hızı ile oda sıcaklığından itibaren, ~ 800-900 °C sıcaklıklara kadar, dinamik inert gaz atmosferinde, platin numune kapları içerisinde, α -Al₂O₃ inert referansı ve yaklaşık 11-12 mg'lık örnek miktarları ile yapıldı.



Şekil 2.6. Perkin Elmer DTA/TG ölçüm sisteminin görüntüsü.

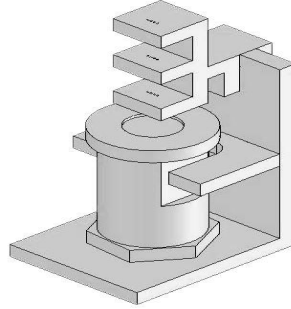
2.1.4. Dört Nokta d.c. İletkenlik Ölçüm Sistemi

Bu tez çalışması sırasında üretilen paletlerin maddelerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri, dört nokta d.c. sistemi ile yapıldı. Ölçüm sistemi; PC, IEEE-488.2 Bus, Interface kart, scanner kartlı multimetre (Keithley marka 2700 model), programlanabilir akım kaynağı (Keithley marka 2400 model) ve bu amaç için özel olarak hazırlanmış paket programlardan oluşmaktadır. Bütün ölçümler DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Katı elektrolitlerin elektriksel iletkenlikleri (toz ve ince tabaka) iletkenlik ölçümleri sıcaklığa ve doping konsantrasyonuna bağlı olarak bilgisayar kontrollü olarak yapıldı. İletkenliği ölçülen örneğin gerçek sıcaklığını belirlemek amacıyla örneğe 2-3 mm mesafede olacak şekilde termal çift yerleştirildi (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Bilgisayar kontrollü elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi

Her ölçüm sıcaklığında 10 verinin ortalaması alınarak, numunenin o sıcaklıktaki iletkenlik değeri belirlendi. İletkenlik ölçümleri için araştırma grubumuzca özel olarak tasarlanan ve üretilen seramik iletkenlik ölçüm kiti (Şekil 2.8.) kullanıldı.



Şekil 2.8. Alümina iletkenlik ölçüm kiti.

İletkenlik ölçümleri sırasında paletler üzerine yaklaşık 0,5 mm çaplı platin teller, teller arasında 2 mm mesafe olacak şekilde dört ayrı noktasına temas ettirilerek direk kontak yapımları sağlandı. Ölçümlerde, kontak direncini minimize etmek amacıyla bağlayıcı pasta (Ag pasta veya Pt pasta) kullanılmaksızın, doğrudan kontak sağlanması tercih edilmiştir.

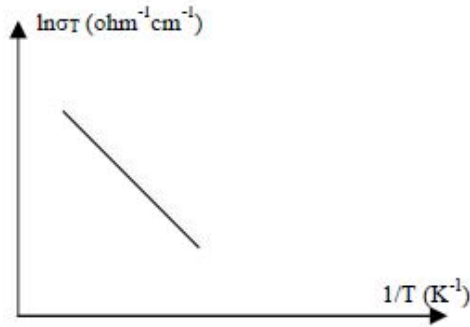
Ayrıca en yüksek iletkenliğe sahip olan numune belirlenmeye çalışıldı. En yüksek iletkenliğe sahip numune, yapılmış malzeme karakterizasyonlardan biri olan elektriksel iletkenlik değerlerinin tespiti yapılarak aktivasyon enerjileri hesaplandı.

2.1.4.1. Aktivasyon Enerjisi

İyonik iletkenlerin iletkenlik mekanizmasında örgüdeki iyonlar bulundukları örgü noktalarından boş olan başka konumlara göç ederek iletkenlik meydana getirirler. Bu durumda burada tanımlanan aktivasyon enerjisi, iyonların hareketi ile meydana gelen bu iyonik iletkenlik mekanizmasında iyonların örgüde bulundukları konumdan ayrılıp boş olan başka bir konuma geçmeleri için ihtiyaç duydukları eşik enerjisidir. İletkenlik denkleminde aktivasyon enerjisi belirlenebilir.

$$\ln(\sigma_T) = -(E_a/k)(1/T) + \ln(\sigma_0) \quad (2.1)$$

Bu denklemdeki sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi deneysel metotlarla elde edilir. Elde edilecek veriler ile çizilecek $\ln(\sigma_T) - (1/T)$ grafiği Şekil 2.9.'da görüldüğü gibidir.



Şekil 2.9. İletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi.

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

Aktivasyon enerjilerini ölçmek, üretilen bileşikleri karakterize etmede önemli bir değerlendirme yöntemidir. Ayrıca aktivasyon enerjisinin sabit olması, sabit olduğu sıcaklık aralığında iletkenlik mekanizmasının aynı kaldığını gösterir. İletkenlik mekanizması değişince enerji değeri de değişiklik gösterir. İletkenlik mekanizmasının değişimi numunelerde kristal yapının ve taşıyıcı yüklerinin cinsinin değişmesi gibi olgulara işaret eder.

İletkenlik için elde edilen $\sigma_T = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/kbT}$ denklemi, bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşme hızı ve ortam sıcaklığı arasındaki ilişkiyi veren Arrhenius denklemi ile çok benzerdir. Elektrokimya ve fizikokimya alanında önemli çalışmalar yapan İsveçli bilim adamı Svante Arrhenius (1859-1927), 1887’de Arrhenius Kanunu ile kimyasal reaksiyonlarda reaksiyon hızı, tepkimeye giren bileşenlerin reaksiyon oluşturmaları için sahip olmaları gereken minimum enerji ve ortam sıcaklığı arasındaki ilişkiyi açıkladı. Sisteme aktivasyon enerjisi verilmedikçe, termodinamik olarak gerçekleşmesi gereken bir tepkime yürümez. Aktivasyon enerjisini belirlemenin en iyi yolu deneysel yöntemlerdir. Sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı artar ve bu durum parçacıkların enerjisinin de arttığı anlamına gelir. İki molekül arasında bir reaksiyonun oluşması için bu moleküller birbirleri ile temas ettiklerinde bunların eşik enerji denilen bir minimum enerjiye sahip olmaları gerekir. Gerekli enerji burada *aktivasyon (etkinleşme) enerjisi* olarak adlandırılır. Bu enerjiye sahip olan moleküllere de *aktifleşmiş (aktiflenmiş, etkinleşmiş) molekül* denir. Kimyasal bir reaksiyonun meydana gelme şart ve süreçlerini açıklayan Aktiflenmiş Kompleks kuramına (mutlak tepkime hızı veya geçiş hali kuramı) göre aktivasyon enerjisine sahip moleküllerden “aktiflenmiş kompleks” adı verilen kararsız bir ara ürün meydana gelir. Bu ara ürün ile reaktif maddeler arasında bir denge olduğu varsayılır. Bir reaksiyonun gerçekleşmesi için aktifleşmiş molekül sayısının fazla olması gerekir. Bu da tanecik sayısı ve taneciklerin enerjilerine bağlıdır. Yani kimyasal reaksiyona girecek tanecik oranı artırılırsa reaksiyon daha hızlı gerçekleşir. Ayrıca bu taneciklerin enerjisi ısı yoluyla artırılarak taneciklerin daha kolay reaksiyona girmesi sağlanır ve reaksiyona girecek tanecik sayısı artırılır. Toplamda reaksiyonun gerçekleşme hızı artırılmış olur. Arrhenius’a göre bir reaksiyonun oluşma hızı ile E_a ($J \cdot mol^{-1}$) ve T (K) sıcaklığı arasındaki ilişki aşağıdaki şekildedir.

$$k \propto e^{-E_a/R \cdot T} \quad (2.2)$$

Burada k hız sabiti, R ideal gaz sabitidir ($8,31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$). Arrhenius Denklemi ise aşağıdaki şekilde verilir.

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad (2.3)$$

(2.3) denklemine *Arrhenius Denklemi* denir. Teorik olarak Arrhenius bağıntısındaki k_0 (frekans faktörü, ön-üstel faktör) sabitini açıklamak için farklı kuramlar öne sürülür ve bunlardan biri yukarıda da değinilen Aktiflenmiş Kompleks kuramıdır. Frekans faktörü

sıcaklığa çok zayıf bağlı olmakla beraber, sıcaklık değişimi ile çok az değişir. Küçük değişimlerde sabit kabul edilir. Denklemin her iki tarafının logaritması alınmasıyla oluşacak $y = -ax + b$ fonksiyonunun grafiği çizilebilir.

$$\ln k = \ln k_0 - (E_a/R) \cdot (1/T) \quad (2.4)$$

(2.4) denkleminde ait $(\ln k - 1/T)$ grafiğinin eğiminden E_a bulunur. Çizilen grafiğe *Arrhenius Eğrisi* adı verilir.

Bu durum yukarıda açıkladığımız elektrik iletkenliği için de geçerlidir. Eğer ortamdaki yüklü tanecik sayısı artarsa ve sahip oldukları enerji de ısı yoluyla artırılırsa valans bandındaki yükler iletkenlik bandına geçip örgüde hareket ederek elektrik akımını başlatabildiği gibi aynı zamanda akım şiddetini de artıracaktır. Taneciklerin enerjilerinin artması ya da aktivasyon enerjisinin azalması yüklerin daha kolay hareket etmesi ve daha kolay iletme katkıda bulunması anlamına gelir. Bu nedenle elektrik iletkenlik denklemi ampirik olarak Arrhenius denkleminde benzetilebilir ve iletkenlik için yukarıda çizilen $\ln(\sigma_T) - (1/T)$ grafiği Arrhenius eğrisi olarak adlandırılabilir.

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

Bi_2O_3 tipi katı elektrolitler O^{2-} iyonik iletkenlik karakterine sahiptirler ve elde edilen üçlü sistemlerde sentezi gerçekleştirilen kübik tipi katı çözeltilerin çoğunluk yük taşıyıcıları (mobil tanecikleri) O^{2-} iyonlarıdır. Sıcaklık artışının oksijen iyonlarının hareket hızlarını (mobilitelerini) artırmasından dolayı da elektrik iletkenliklerinde artan sıcaklıkla beraber bir artış gözlenmektedir. Arrhenius eşitliğinde verilen E_a aktivasyon enerjisi oksijen iyonlarının örgü içerisinde hareketlerini başlatan minimum enerjidir. Yani oksijen iyonlarının elektrostatik çekim etkisini yenip, ilk harekete başlaması ve sonrasında da öngörülen atlamaları yapabilmesi için gerekli olan enerjiye karşılık gelmektedir.

2.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sistemi

Tez çalışması kapsamında, mikro yapısal, tanecik boyutları, porözlükler belirlenmesine yönelik çalışmalar, LEO 440 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sistemi ile yapıldı (Şekil 2.10). SEM görüntüleri tablet yüzeylerinden ölçümler alınarak elde edildi.



Şekil 2.10.Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) sisteminin görüntüsü.

3. BÖLÜM

BULGULAR

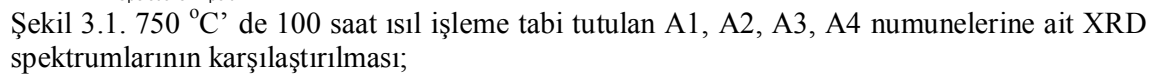
3.1. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Sm}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sistemi

3.1.1. XRD Ölçümlerinin Sonuçları

İlk olarak $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Er}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemi çalışıldı (Tablo 3.1.). Üçlü sistemin $x=20$ mol ve $y=5,10,15,20$ mol katkı oranında örnek numuneler 100 saat süreyle 750°C ' de ısıtılma tabi tutularak katı hal reaksiyonu ile hazırlandı.

Tablo 3.1. Dy_2O_3 , Er_2O_3 katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri.

Numune	Dy_2O_3	Er_2O_3	Bi_2O_3
A1	% 20	% 5	% 75
A2	% 20	% 10	% 70
A3	% 20	% 15	% 65
A4	% 20	% 20	% 60

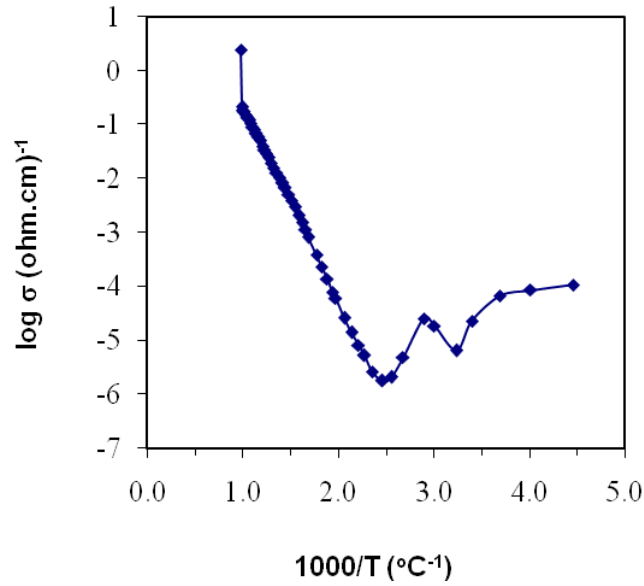


- 34

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Er}_2\text{O}_3)_y$ $x=20$ mol ve $y=5,10,15,20$ mol şeklinde katkılama ile 750°C ' de 100 saat ısıtıl işlem sonucunda XRD spektrumunda (kübik) δ -(Bi_2O_3) tek fazına ait pikler gözükmemektedir(Şekil 3.1).

3.1.2. Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Sonuçları

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Er}_2\text{O}_3)_y$ sisteminin $x=20$ mol $y=5$ mol katkılı numuneye ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.

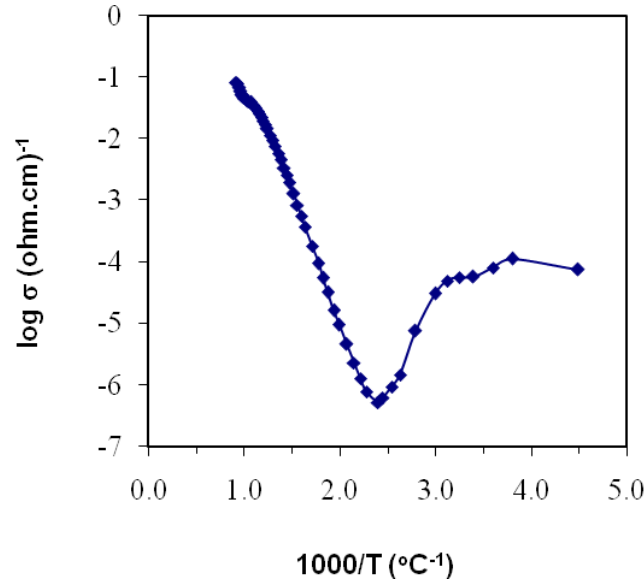


(a) Isınma

Şekil 3.2. 750°C ' de 100 saat ısıtıl işleme tabi tutulan A1 numunesinin ısınmasına ait elektriksel iletkenlik grafiği;

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.20}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.05}$ sisteminin elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına ait grafik yukarıda verilmiştir. Bu numune için elektriksel iletkenlik ölçümü 1 kez ısıtma (Şekil 3.2.a) şeklinde yapıldı. Isınma işlemleri kontrollü olarak gerçekleştirildi. Isıtma grafiklerine bakıldığında XRD verileri ile elde edilen sonuçlar uyushmaktadır (Şekil 3.1).

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Er}_2\text{O}_3)_y$ sisteminin $x=20$ mol $y=10$ mol katkılı numuneye ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.

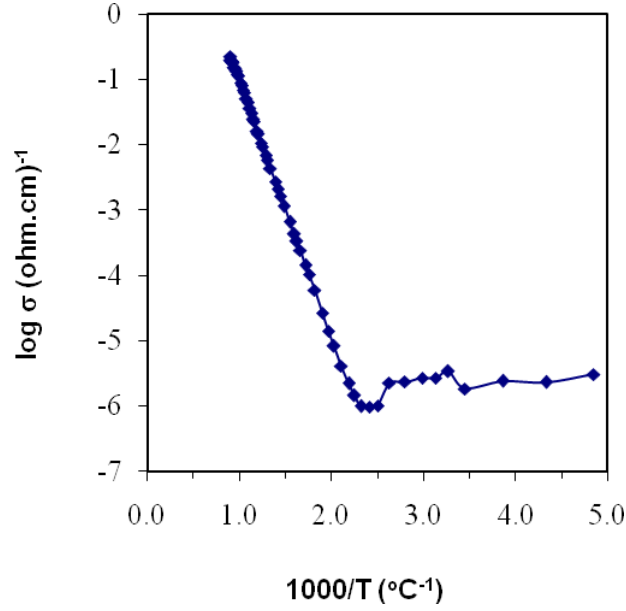


(a) Isınma

Şekil 3.3. 750 $^{\circ}\text{C}$ ' de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A2 numunesinin ısınmasına ait elektriksel iletkenlik grafiği;

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,70}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,10}$ sisteminin elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına ait grafik yukarıda verilmiştir. Bu numune için elektriksel iletkenlik ölçümü 1 kez ısıtma (Şekil 3.3.a) şeklinde yapıldı. Isınma işlemleri kontrollü olarak gerçekleştirildi. Isıtma grafiğine bakıldığında XRD verileri ile elde edilen sonuçlar uyumaktadır (Şekil 3.1).

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Er}_2\text{O}_3)_y$ sisteminin $x=20$ mol $y=15$ mol katkılı numuneye ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.

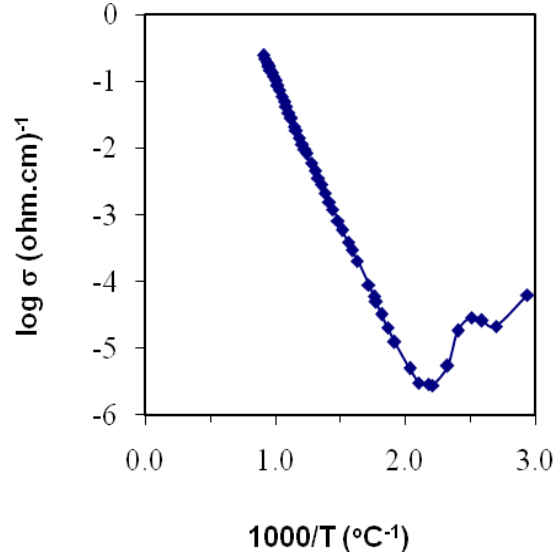


(a) Isınma

Şekil 3.4. 750 °C’ de 100 saat ısıtma işlemine tabi tutulan A3 numunesinin ısınmasına ait elektriksel iletkenlik grafiği.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,65}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,15}$ sisteminin elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına ait grafik yukarıda verilmiştir. Bu numune için elektriksel iletkenlik ölçümleri 1 kez ısıtma (Şekil 3.4.a) şeklinde yapıldı. Isınma işlemleri kontrollü olarak gerçekleştirildi. Isıtma grafiklerine bakıldığında XRD verileri ile elde edilen sonuçlar uyuşmaktadır (Şekil 3.1).

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Er}_2\text{O}_3)_y$ sisteminin $x=20$ mol $y=20$ mol katkılı numuneye ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.



(a) Isınma

Şekil 3.5. 750 °C’ de 100 saat ısıtma işlemine tabi tutulan A4 numunesinin ısınmasına ait elektriksel iletkenlik grafiği;

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,60}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,20}$ sisteminin elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına ait grafik yukarıda verilmiştir. Bu numune için elektriksel iletkenlik ölçümü 1 kez ısıtma (Şekil 3.5.a) şeklinde yapıldı. Isınma işlemleri kontrollü olarak gerçekleştirildi. Isıtma grafiğine bakıldığında XRD verileri ile elde edilen sonuçlar uyumaktadır (Şekil 3.1).

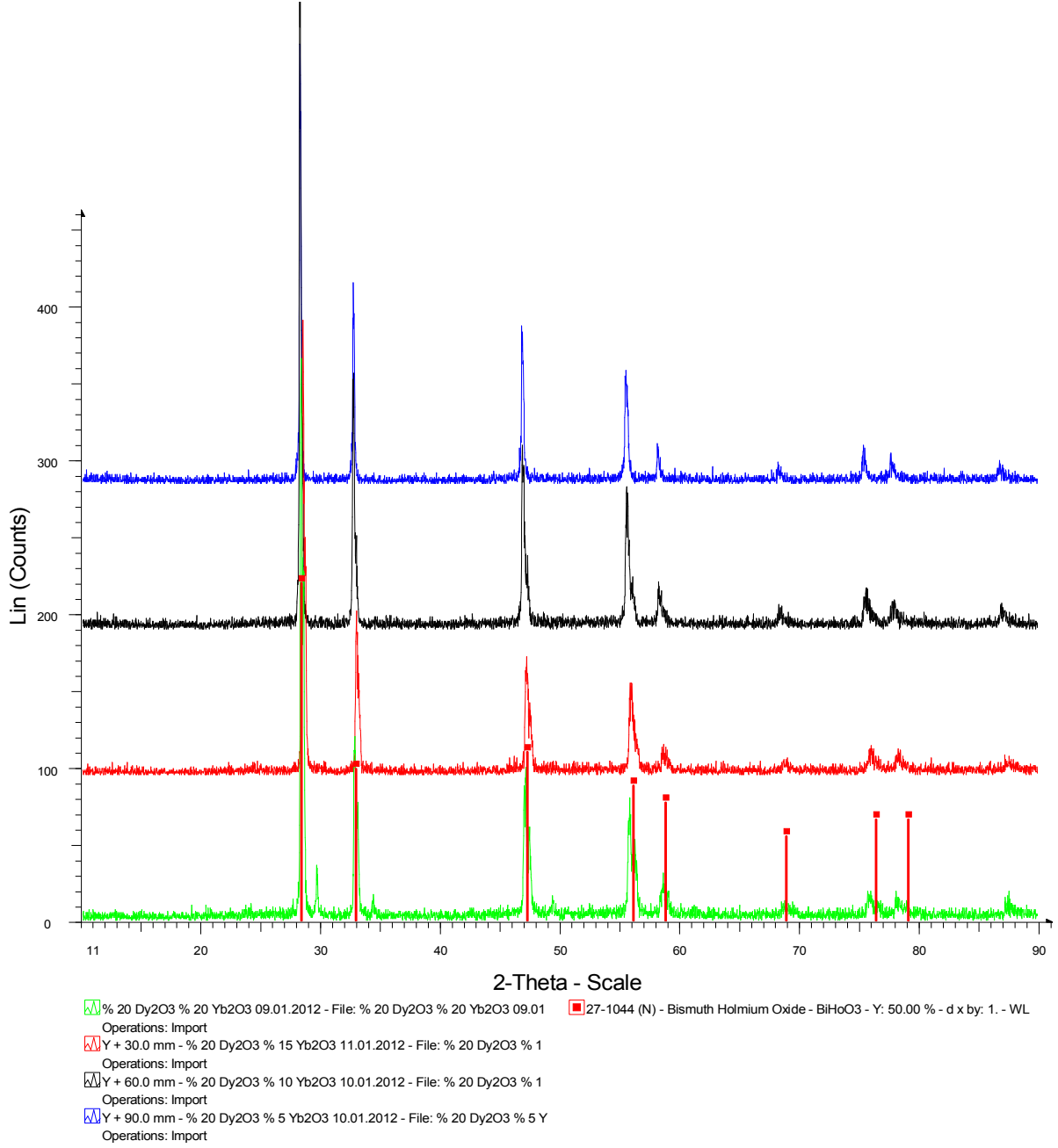
3.2. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sistemi

3.2.1. XRD Ölçümlerinin Sonuçları

İlk olarak $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemi çalışıldı (Tablo 3.2.). Üçlü sistemin $x=20$ mol ve $y=5,10,15,20$ mol katkı oranında örnek numuneler 100 saat süreyle 750°C ' de ısıtılma işlemine tabi tutularak katı hal reaksiyonu ile hazırlandı.

Tablo 3.2. Dy_2O_3 , Yb_2O_3 katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri.

Numune	Dy_2O_3	Yb_2O_3	Bi_2O_3
A5	% 20	% 5	% 75
A6	% 20	% 10	% 70
A7	% 20	% 15	% 65
A8	% 20	% 20	% 60

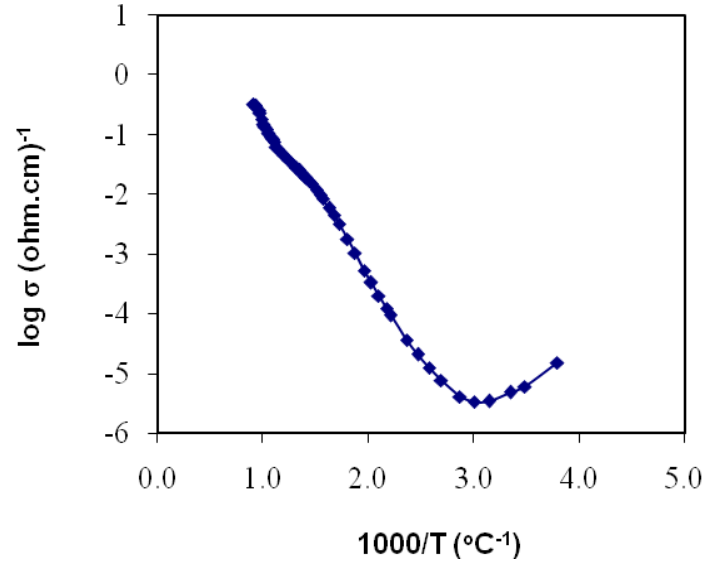


Şekil 3.6. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A5, A6, A7, A8 numunelerine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması;

- (a) A5 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu
- (b) A6 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu
- (c) A7 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu
- (d) A8 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu

3.2.2. Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Sonuçları

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$ sisteminin $x=20$ mol $y=5$ mol katkılı numuneye ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.

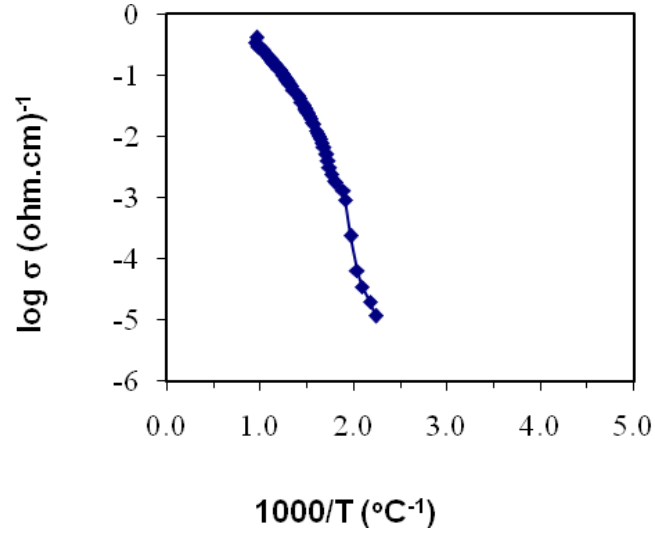


(a) Isınma

Şekil 3.7. 750 $^{\circ}\text{C}$ ’ de 100 saat ısıtma işlemine tabi tutulan A5 numunesinin ısınmasına ait elektriksel iletkenlik grafiği.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,05}$ sisteminin elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına ait grafik yukarıda verilmiştir. Bu numune için elektriksel iletkenlik ölçümü 1 kez ısıtma (Şekil 3.7.a) şeklinde yapıldı. Isınma işlemleri kontrollü olarak gerçekleştirildi. Isıtma grafiklerine bakıldığında XRD verileri ile elde edilen sonuçlar uyumaktadır (Şekil 3.6.).

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$ sisteminin $x=20$ mol $y=10$ mol katkılı numuneye ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.

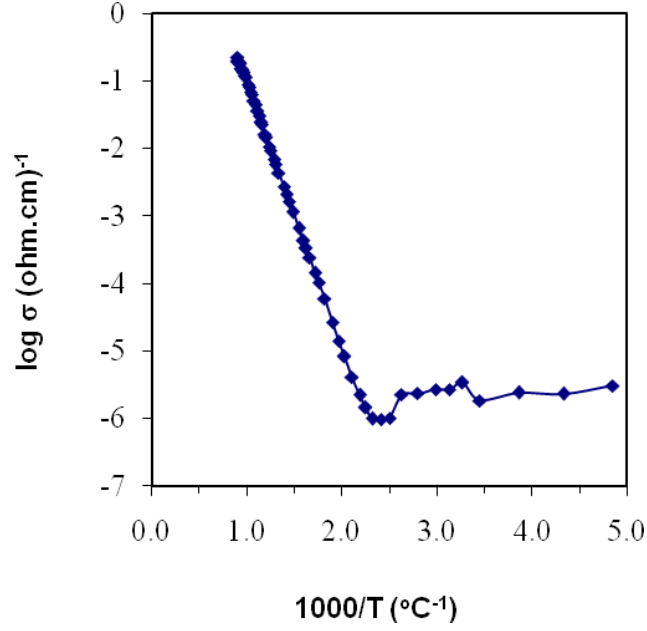


(a) Isınma

Şekil 3.8. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A6 numunesinin ısınmasına ait elektriksel iletkenlik grafiği.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,70}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,10}$ sisteminin elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına ait grafik yukarıda verilmiştir. Bu numune için elektriksel iletkenlik ölçümü 1 kez ısıtma (Şekil 3.8.a) şeklinde yapıldı. Isınma işlemleri kontrollü olarak gerçekleştirildi. Isıtma grafiklerine bakıldığında XRD verileri ile elde edilen sonuçlar uyushmaktadır (Şekil 3.6.).

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$ sisteminin $x=20$ mol $y=15$ mol katkılı numuneye ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.

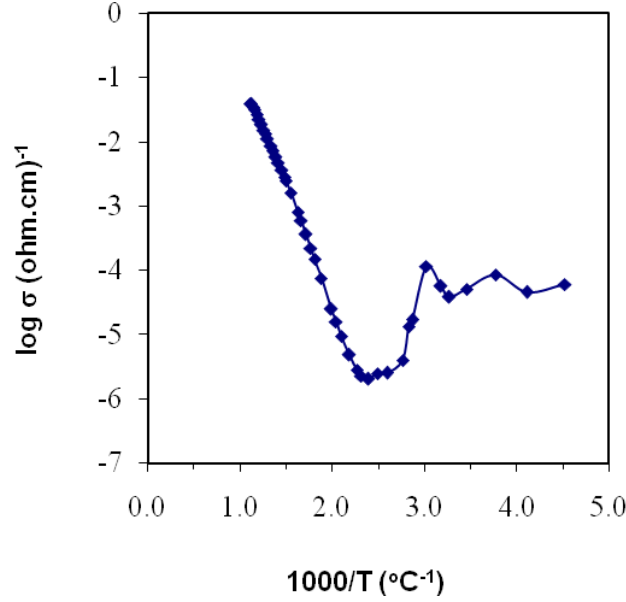


(a) Isınma

Şekil 3.9. 750 °C’ de 100 saat ısıtma işlemine tabi tutulan A7 numunesinin ısınmasına ait elektriksel iletkenlik grafiği.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,65}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,15}$ sisteminin elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına ait grafikler yukarıda verilmiştir. Bu numune için elektriksel iletkenlik ölçümleri 1 kez ısıtma (Şekil 3.9.a) şeklinde yapıldı. Isınma işlemleri kontrollü olarak gerçekleştirildi. Isıtma grafiklerine bakıldığında XRD verileri ile elde edilen sonuçlar uyusmaktadır (Şekil 3.6.).

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$ sisteminin $x=20$ mol $y=20$ mol katkılı numuneye ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.



(a) Isınma

Şekil 3.10. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A8 numunesinin ısınmasına ait elektriksel iletkenlik grafiği.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.60}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.20}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.20}$ sisteminin elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına ait grafik yukarıda verilmiştir. Bu numune için elektriksel iletkenlik ölçümleri 1 kez ısıtma (Şekil 3.10.a) şeklinde yapıldı. Isınma işlemleri kontrollü olarak gerçekleştirildi. Isıtma grafiklerine bakıldığında XRD verileri ile elde edilen sonuçlar uyumaktadır (Şekil 3.6.).

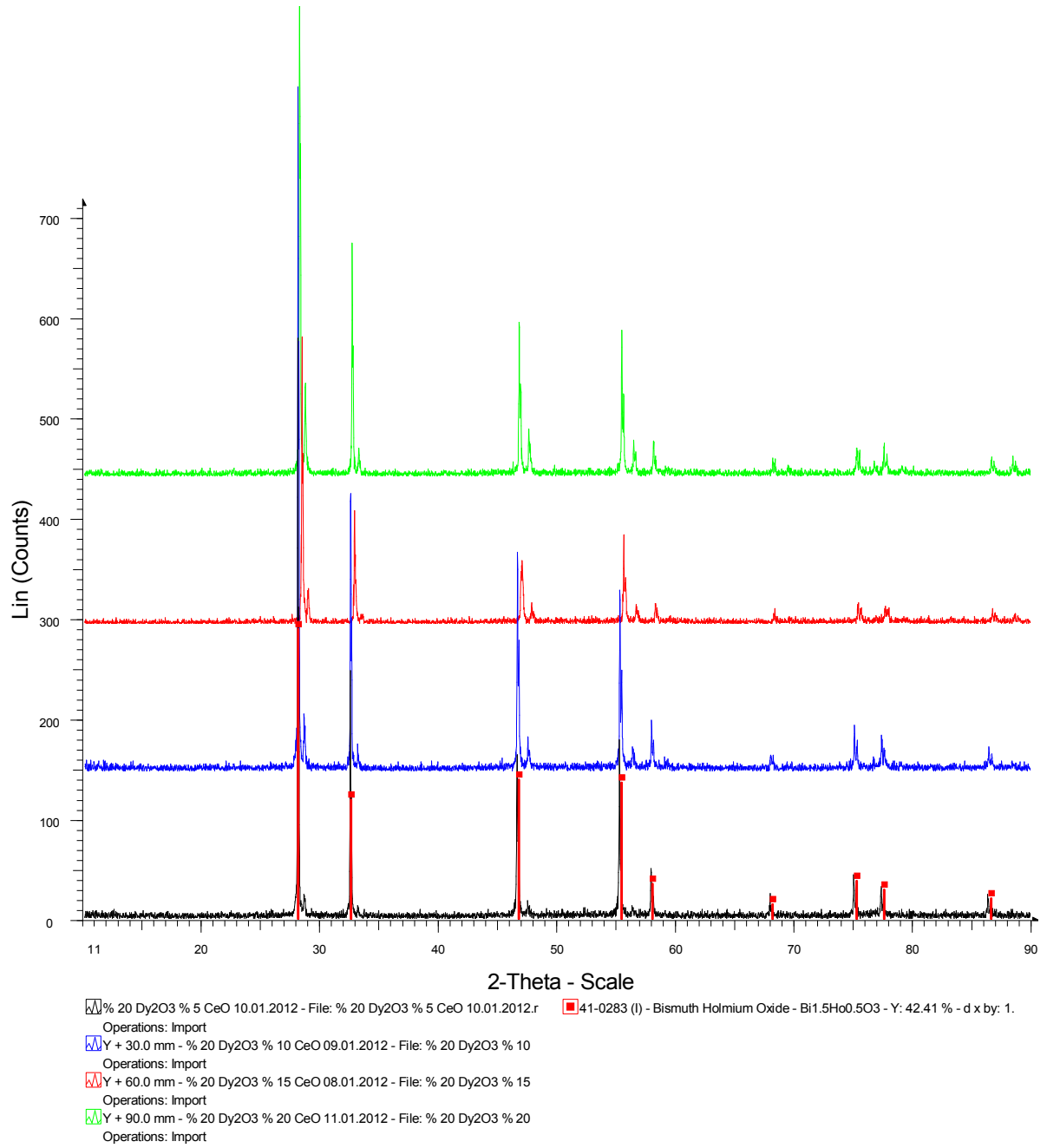
3.3. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$ Üçlü Sistemi

3.3.1. XRD Ölçümlerinin Sonuçları

İlk olarak $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$ üçlü sistemi çalışıldı (Tablo 3.3.). Üçlü sistemin $x=20$ mol ve $y=5,10,15,20$ mol katkı oranında örnek numuneler 100 saat süreyle 750°C ' de ısıtılma işlemine tabi tutularak katı hal reaksiyonu ile hazırlandı.

Tablo 3.3. $\text{Dy}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2$ katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri.

Numune	Dy_2O_3	CeO_2	Bi_2O_3
A9	% 20	% 5	% 75
A10	% 20	% 10	% 70
A11	% 20	% 15	% 65
A12	% 20	% 20	% 60

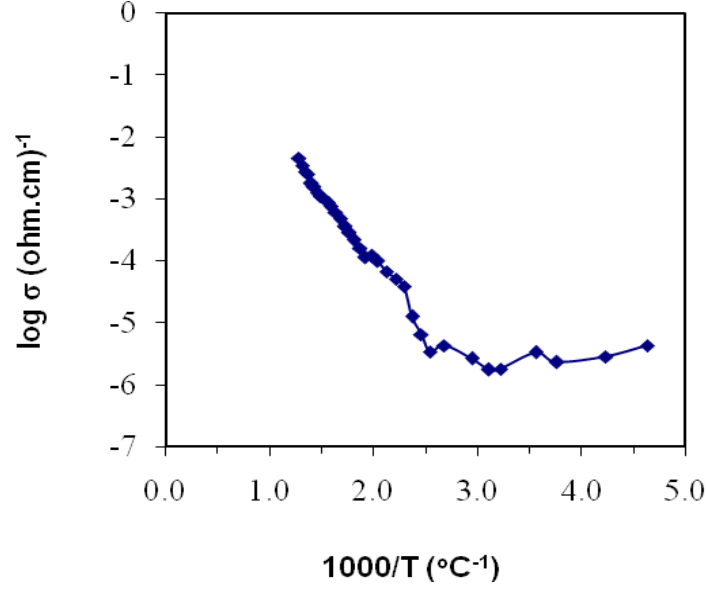


Şekil 3.11. 750 °C' de 100 saat ısıt işleme tabi tutulan A9, A10, A11, A12 numunelerine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması;

- (a) A9 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu
- (b) A10 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu
- (c) A11 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu
- (d) A12 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu

3.3.2. Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Sonuçları

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$ sisteminin $x=20$ mol $y=5$ mol katkılı numuneye ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.

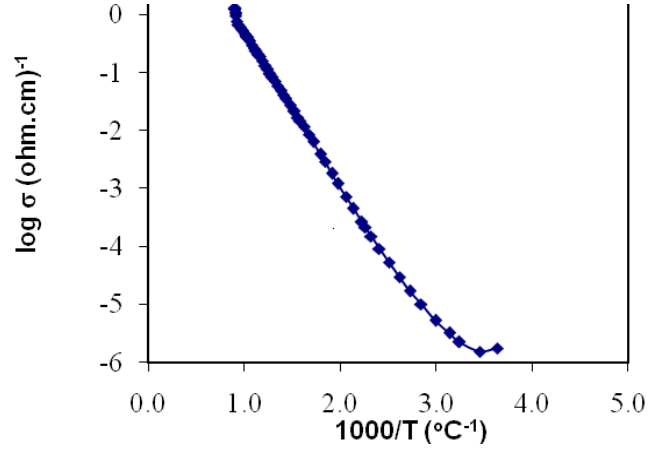


(a) Isınma

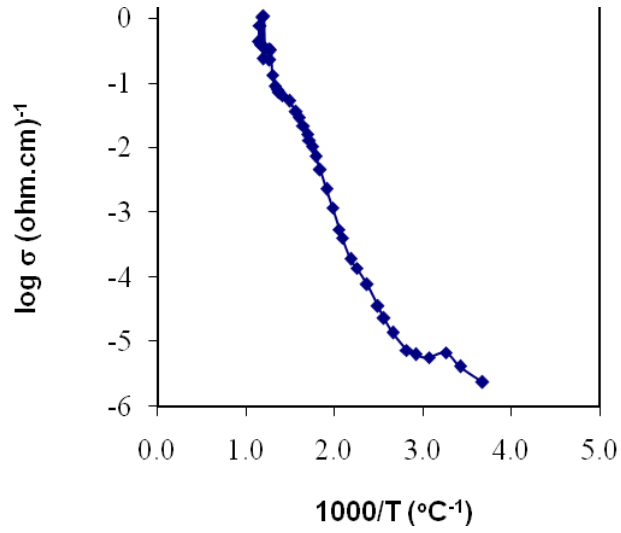
Şekil 3.12. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A9 numunesinin ısınmasına ait elektriksel iletkenlik grafiği.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ sisteminin elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına ait grafik yukarıda verilmiştir. Bu numune için elektriksel iletkenlik ölçümleri 1 kez ısıtma (Şekil 3.12.a) şeklinde yapıldı. Isınma işlemleri kontrollü olarak gerçekleştirildi. Isıtma grafiklerine bakıldığında XRD verileri ile elde edilen sonuçlar uyumaktadır (Şekil 3.11.).

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$ sisteminin $x=20$ mol $y=10$ mol katkılı numuneye ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.



(a) 1. Isınma

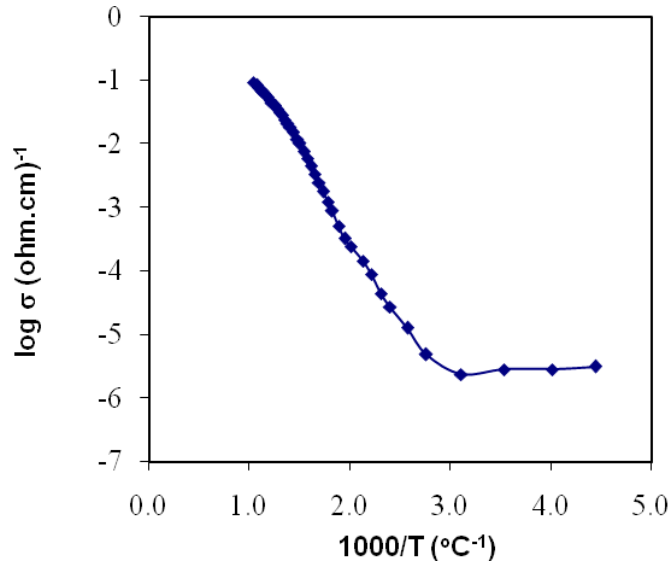


(b) 3. Isınma

Şekil 3.13. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A10 numunesinin ısınmasına ait elektriksel iletkenlik grafiği.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,70}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{CeO}_2)_{0,10}$ sisteminin elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına ait grafikler yukarıda verilmiştir. Bu numune için elektriksel iletkenlik ölçümleri 3 kez ısıtma (Şekil 3.13. a, b) şeklinde tekrarlandı. Isınma işlemleri kontrollü olarak gerçekleştirildi. Isıtma grafiklerine bakıldığında XRD verileri ile elde edilen sonuçlar uyuşmaktadır (Şekil 3.11.).

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$ sisteminin $x=20$ mol $y=15$ mol katkılı numuneye ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.

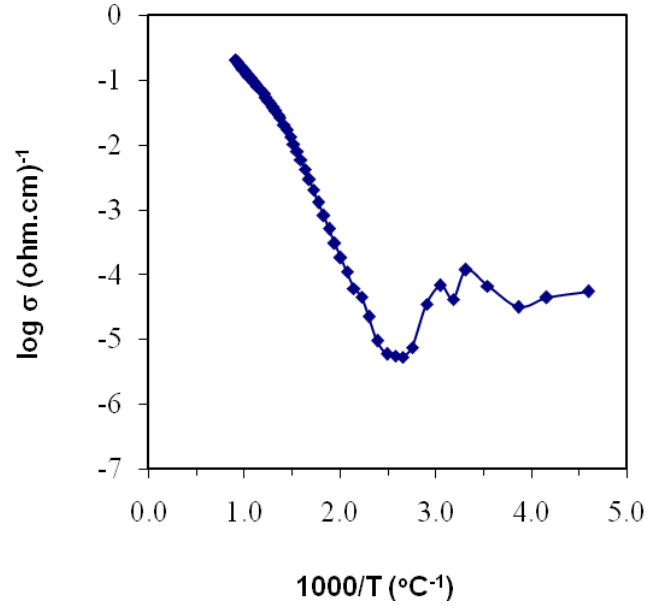


(a) Isınma

Şekil 3.14. 750 °C’ de 100 saat ısıtma işlemine tabi tutulan A11 numunesinin ısınmasına ait elektriksel iletkenlik grafiği.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,65}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{CeO}_2)_{0,15}$ sisteminin elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına ait grafikler yukarıda verilmiştir. Bu numune için elektriksel iletkenlik ölçümleri farklı kalınlıklar için 2 kez ısıtma (Şekil 3.14.a) şeklinde tekrarlandı. Isınma işlemleri kontrollü olarak gerçekleştirildi. Isıtma grafiklerine bakıldığında XRD verileri ile elde edilen sonuçlar uyuşmaktadır (Şekil 3.11.).

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$ sisteminin $x=20$ mol $y=20$ mol katkılı numuneye ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.



(a) 3. Isınma

Şekil 3.15. 750 °C’ de 100 saat ısıtma işlemine tabi tutulan A12 numunesinin ısınmasına ait elektriksel iletkenlik grafiği.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,60}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}(\text{CeO}_2)_{0,20}$ sisteminin elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına ait grafikler yukarıda verilmiştir. Bu numune için elektriksel iletkenlik ölçümleri 3 kez ısıtma (Şekil 3.15.a) şeklinde tekrarlandı. Isınma işlemleri kontrollü olarak gerçekleştirildi. Isıtma grafiklerine bakıldığında XRD verileri ile elde edilen sonuçlar uyusmaktadır (Şekil 3.11.).

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu proje çalışmasında elde edilen sonuçlar ve bu doğrultudaki sonuçları aşağıdaki gibi maddeler halinde özetleyebiliriz:

1. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Er}_2\text{O}_3)_y$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$, üçlü sistemleri üzerinde çalışılmış, oluşan tekli ve çoklu faz bölgeleri belirlenerek, kristallografik ve elektriksel iletkenlik özellikleri belirlenmiştir.
2. Üçlü sistemde baskın olarak kübik tipi katı çözelti üretilmiştir.
3. Kübik tipi katı çözelti kristallografik özellikleri bakımından karakterize edilmiştir.
4. Tüm ikili sistemlerde var olan kübik tipi katı çözeltilerin, O^{2-} iyonu eksikliği içermelerinden dolayı (oksijen non stokiometrisi), kusurlu kristal örgüye sahip oldukları anlaşılmıştır.
5. O^{2-} iyonlarının kristal örgü noktalarına yerleşimlerinin büyük bir olasılıkla gelişigüzel (ortalama, disordered) olduğu tahmin edilmiştir.
6. Sentezlenen katı çözeltilerin, oksijen iyonik iletkenlik özelliğine sahip olduğu bulunmuştur.
7. Söz konusu üçlü sistemlerde en iyi elektriksel iletkenlik % 20 mol Dy_2O_3 % 10 mol CeO_2 katkılı sisteminde gözlenmiştir.
8. Çalışılan üçlü sistemlerde elde edilen katı elektrolitlerin, diğer bilinen katı elektrolitler gibi endüstriyel uygulamalarda (SOFC) kullanılabileceği, bilinen katı elektrolitlere alternatif olabilecekleri sonucuna varılmıştır.
9. Literatürde bilinen diğer katı elektrolitlerden farklı olarak, bu çalışmada, iletkenlik derecesi ve çalışma verimi yükseltilmiş, iyileştirilmiş katı elektrolit sentezi gerçekleştirilmiş, karakterizasyonu yapılmıştır.
10. İnce filmler üzerine karşılaştırmalı yapılan incelemeler sonucunda kalınlık azaldıkça daha yüksek elektriksel iletkenlik gözlenmekte ve fazda düzenlilik artmaktadır.

Kongre/Sempozyum ve Bilimsel Toplantılarda projeden elde edilen sonuçlarla aşağıdaki sunumlar yapıldı.

1. V. Çorumlu, S. Durmuş, , T. Çifci, M. Arı, Y. Dağdemir, Bi_2O_3 Katkılanmış Ho_2O_3 Ve Gd_2O_3 Sisteminin Yapısal Ve Termo-Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, **Yoğun Madde Fiziği, 6 Nisan 2012,, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir, Türkiye.**
2. V. Çorumlu, S. Durmuş, , T. Çifci, M. Arı, CdTe VE CdS ince filmlerinin inkjet yöntemi ile elde edilmesi ve termo-elektriksel özelliklerinin araştırılması, **Yoğun Madde Fiziği, 6 Nisan 2012,, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir, Türkiye.**
3. İ. Ermiş, S. Durmuş, V. Çorumlu, T. Çifci ve M. Arı , Bi_2O_3 - Tb_4O_7 İkili Sistemine Sm_2O_3 Bileşiklerinin Katkılanmasıyla Oluşan Üçlü Sistemlerinin Yapısal Ve Termal-Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, III.Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerji Kongresi, **14-15 Haziran 2012,, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.**
4. **Y. Polat**, Y. Dağdemir, M. Arı, S. Durmuş, T. Çifci, B. Erdoğan, “Thermo-electrical and structure stability properties of Sm_2O_3 and CeO_2 doped nano- Bi_2O_3 ternary solid solutions” **Uluslararası Katılımlı VIII. Seramik Kongresi (22-24 Kasım 2012) Korel Thermal Convention and Congress Center, Afyonkarahisar Page: 92. (Sözlü Bildiri)**
5. Enerji Hukuku Eğitim Programı Kursu, **Uluslararası Enerji Kongresi ve Fuarı, Congressium, ATO Uluslararası Kongre ve Sergi Sarayı, Ankara, Türkiye, 04-05 Ekim 2012.**
6. **Y. Polat**, M. Arı, Y. Dağdemir, “The Comparison of Nano and Micro Structures of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y} (\text{Sm}_2\text{O}_3)_x (\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$ Ternary composites” **Page: 446. 30. Uluslararası Fizik Kongresi, 2 - 5 Eylül 2013, İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi.**
7. **Yasin Polat**, Yılmaz Dağdemir and Mehmet Arı “Electrical and Structural Properties Compare Nanoceramic $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y} (\text{Sm}_2\text{O}_3)_x (\text{CeO}_2)_y$ with $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y} (\text{Sm}_2\text{O}_3)_x (\text{CeO}_2)_y$ Ternary Systems” **Kapadokya Serileri: Uluslararası Enerji Ekonomisi ve Politikası, 16-18 Mayıs 2013. (Sözlü Bildiri)**
8. **Yasin Polat**, Yılmaz Dağdemir and Mehmet Arı “The Comparison of Characterization Before and After Electrical Conductivity Measurements of Nanoceramic- $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y} (\text{Sm}_2\text{O}_3)_x (\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$ Ternary System” **9. Nano Bilim ve Nano teknoloji konferansı (24-28 Haziran 2013) Atatürk Üniversitesi, Erzurum.**

KAYNAKLAR

1. Yamamoto, O., 2000. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochimica Acta**, 45:2423-2435
2. Steele, B. C. H., 2001. Materials for fuel-cell technologies. **Journal of Materials Science**, 36:1053-1068
3. Kharton, V. V., Marques, F. M. B. and Atkinson, A., 2004. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. **Solid State Ionics**, 174:135-149
4. Arachi, Y., Sakai, H., Yamamoto O., Takeda Y. and Imanishai, N., 1999. Electrical conductivity of the $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln=lanthanides) system. **Solid State Ionics**, 121:133-139
5. Skinner, S. J., and Kinler, J. A., 2003. Oxygen ion conductors. **Materials Today** 6:30.
6. Inaba, H. and Tagawa, H., 1996. Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, 83:1-16
7. Wang, Z. H., Sun, K. N., Shen, S. Y., Zhang, N. Q., Qiao, J. S. and Xu, P., 2008. Improved SOFC performance with continuously graded anode functional layer. **Journal of Membrane Science**, 320:500-504
8. 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
9. Schoonman, J., Dekker, J. P. J., Broers, W. and Kiwiet, N. J., 1991, **Solid State Ionics** ,46:299.

10. Minh, N. Q., 1993. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. [Journal of the American Ceramic Society](#), 76:563.
11. Azad, A. M., Larose, S. and Akbar, S. A., 1994. Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells. **Journal of Materials Science** 29:4135-4151.
12. Wachsman E. D., 2004. [The Electrolytes for Solid-Oxide Fuel Cells](#). **Journal of the European Ceramic Society** ,24:1281-1285
13. Jiang, N., Wachsman E. D. and Jung, S. 2002. A higher conductivity Bi_2O_3 -based electrolyte. **Solid State Ionics**, 150:347-353
14. 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.
15. Takahashi, T., Esaka, T. and Iwahara, H., 1977. Conduction in Bi_2O_3 -based oxide ion conductors under low oxygen pressure. I. Current blackening of the Bi_2O_3 - Y_2O_3 electrolyte, **Journal of Applied Electrochemistry** 7 :299.
16. Park, J. Y., Yoon, H. and Wachsman, E. D., 2005 Stable and high conductivity ceria/bismuth oxide bilayer electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells, [Journal of the American Ceramic Society](#), 88:2402.
17. Acaroğlu, M., 2003. Alternatif Enerji Kaynakları, Atlas Yayın Dağıtım, İstanbul, Temmuz.
18. Tu, H., Stimming U., 2004. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cell, **Journal of Power Sources**, 127 (1-2) :284–293.
19. Bove R., 2007. Solid oxide fuel cells: principles, designs and state-of-the-art in industries ,**Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology**, 276-285.

20. Bozoklu, M., Turkoglu, O., Yilmaz, S., Arı, M., Belenli, I., 2010. Oxide ionic conductivity and crystallographic properties of tetragonal type Bi_2O_3 -based solid electrolyte doped with Ho_2O_3 , **Materials Science and Technology**, 26, (10), 1239-1247.

21. Kharton, V.V., Marques F.M.B., Atkinson, A., 2004. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, **Solid State Ionics**, 174, (1-4) 135-149.

22. Molenda, J., Swierczek, K., Zajac, W., 2007. Functional materials for the IT-SOFC, **Journal of Power Sources**, 173, (2): 657-670.

23. 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.

24. Takeyama, T., Takahashi, N., Nakamura, T. and Ito, S., 2004. Growth of the high reflectivity Bi_2O_3 glass films by atmospheric pressure halide CVD, **OpticalMaterials**, 26, (4): 413-415.

25. Basu, A., Brinkman, A.W. and Hashemi, T., 2001. NTC characteristics of bismuth based ceramic at high temperature, **International Journal of Inorganic Materials**, 3, (8) 1219-1221.

26. Leontie, L., Caraman, M., Visinoiu, A. and Rusu, G.I., 2005. On the optical properties of bismuth oxide thin films prepared by pulsed laser deposition, **Thin Solid Films**, 473,(2): 230-235.

27. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J. and Morante, J.R., 2004. Bi_2O_3 as a selective sensing material for NO detection, **Sensors and Actuators B: Chemical.**, 99, (1): 74-89.

28. Kobayashi, K. and Tsunoda, T., 2004. Oxygen permeation and electrical transport properties of 60 vol. % Bi_{1.6}Y_{0.4}O₃ and 40 vol. % Ag composite prepared by the solgel method, **Solid State Ionics**, 175, (1-4): 405-408.

29. 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.

30. Löfberg, A., Boujmaï, 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, **Catalysis Today**, 91-92: 79-83.

31. Kharton, V.V., Marques, F.M.B., Tsipis, E.V., Viskup, A.P., Vyshatko, N.P., Patrakee, M.V., Naumovich, E.N. and Frade, J.R., 2004. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements, **Solid State Ionics**, 168, (1-2):137-151

32. 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,(3-4): 381-394.

33. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C.M. and Jitianu, M., 2004. Phases investigation in the antimony doped Bi₂O₃ system, **Journal of European Ceramic Society**, 24, (6):1295- 1299.

34. Harwig, H.A., 1978. On the structure of bismuthsesquioxide: the α , β , γ and δ -phase, **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.**, 444, (1):151-166.

35. Harwig, H.A. and Gerards, A.G., 1978. Electrical properties of the α , β , γ and δ -phases of bismuth sesquioxide, **Journal of Solid State Chemistry**, 26, (3): 265-274.

36. 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.
37. Chehab, S., Conflant, P., Drache, M., Boivin, J-C. and McDonald, G., 2003. Solid-state reaction pathways of sillenite-phase formation studied by high-temperature X-ray diffractometry and differential thermal analysis, **Material Research Bulletin**, 38, (5):875-897.
38. Dos Santos, T.O., Carvalho, J.F. and Hernandez, A.C., 2004. Synthesis and crystal growth of sillenite phases in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system, **Crystal Research Technology**, 39, (10): 868-872.
39. 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.
40. 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.
41. Turkoglu, O. and Belenli, I., 2003. Electrical conductivity of $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ solid solution, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 73, (2): 1001-1012.
42. Drache, M., 2007. Structures, oxide mobility in Bi-Ln-O materials: heritage of Bi_2O_3 , **Chemical Reviews**, 107, (1): 80-96.
43. Harwig, H. A., 1978. On the structure of Bismuthsesquioxide: the α , β , γ and δ -phase. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, 444:151-166.

44. 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.
45. Harwig, H. A., Weenk, J. W., 1978. Phase relations in Bismuthsesquioxide. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, 444: 167-177.
46. Blower, S. K., Greaves, C., 1988. The structure of β -Bi₂O₃ from powder neutron diffraction data. **Acta Crystallographica**, C44: 587-589.
47. Boivin, J. C., 2001. Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors. **International Journal of Inorganic Materials**, 3: 1261-1266.
48. 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.
49. 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.
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. Medernach, J. W., Snyder, R. L., 1978. Powder diffraction patterns and structures of the Bismuth Oxides. **Journal of The American Ceramic Society**, 61: 494-497.
52. Gattow, G., Schütze, D., 1964. Über Wismutoxide. VI. überein Wismut (III)-oxid mit höherem sauerstoffgehalt (β -modifikation). **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, 328 (1-2): 44-68.

53. Hund, F., 1964. Fluoritmischphasen der dioxide von Uran, Thorium, Cer und Zirkonium mit Wismutoxid. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, 333 (4-6): 248-255.

54. Shomaker, E. L., Kim, C., Vogt, M. C., 2005. CO₂ sensing mechanism of an electrocatalytic sensor based on a Tungsten-stabilized Bismuth oxide solid electrolyte and cyclic voltammetry measurements techniques. **Sensors and Actuators B**, 110: 89-100.

55. Yamashita, M., 1987. Resistivity correction factor for the four-probe method. **J. Physic. E: Science Instrum.** 20: 1454-1456.

56. Turkoglu, O., Ari, M., Yilmaz, S., Soylak, M., Belenli, I., 2005. Synthesis and crystallographics properties of the tetragonal type Bi(III)_{2-2x}Ho(II)_{2x}O_{3-x} x solid solution. **The 10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield**, 70.

57. France, M. R., Buchanan, J. W., Robinson, J. C., Pullins, S. H., Tucker, J. L., King, R. B., Duncan, M. A., 1997. Antimony and Bismuth oxide clusters: Growth and decomposition of new magic number clusters. **Journal of Physical Chemistry**, 101: 6214-6221.

58. Sammes, N. M., Tompestt, G. A., Nafe, H., Aldinger, F., 1999. Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity. **Journal of the European Ceramic Society**, 19: 1801-1826.

59. Miyayama, M., Yanagida, H., 1986. Oxygen ion conduction in γ -Bi₂O₃ doped with Sb₂O₃. **Journal of Materials Science**, 21: 1233-1236.

60. Cahen, H. T., Van Den Belt, T. G. M., De Wit, J. H. W., Broers, G. H. J., 1980. The electrical conductivity of δ -Bi₂O₃ stabilized by isovalent rare-earth oxides R₂O₃. **Solid State Ionics**, 1: 411-423.

61. Turkoglu, O., Belenli, I., 2003. Electrical conductivity of γ - Bi_2O_3 - V_2O_5 solid solution. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 73: 1001-1012.
62. 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.
63. Nakayama S., 2002. Electrical properties of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{RE}_2\text{O}_3)_{0.25}$ ceramics (RE= Dy, Y, Ho, Er and Yb). **Ceramics International**, 28: 907-910.
64. Chiodelli, G., Magistris, A., Spinolo, G., Tomasi, C., Antonucci, V., Giordano, N., 1994. Electrical properties in the Bi-rich part of the Bi, Mo/O system. **Solid State Ionics**, 74: 37-45.
65. 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.
66. Kostogloudis, G. C., Ftikos, C., 1998. Thermal expansion and electrical conductivity of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_x$ solid electrolytes. **Journal of European Ceramic Society**, 18: 1711-1715.
67. Millan, P., Rojo, J. M., Castro, A., 2000. Structural and electrical behavior of Bi_2VO_5 with temperature. stabilization at room temperature of the high temperature polymorphs. **Material Research Bulletin**, 35: 835-845.
68. Muktha, B., Guru Row, T. N., 2006. Crystal structure and ionic conductivity of a new Bismuth Tungstate, $\text{Bi}_3\text{W}_2\text{O}_{10.5}$. **Journal of Chemical Sciences**, 118 (1): 43-46.
69. Nedil'ko, S. A., Sych, A. M., 1976. Bismuth orthostibate. **Neorganicheskie Materialy**, 12: 2014-2016.

70. Portefaix, N., Conflant, P., Boivin, J. C., Wignacourt, J. P., Drache, M., 1997.
New Bi-Ln-V-O anionic conductors with δ -Bi₂O₃ Fluorite type structure
(Ln=Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb). **Journal of Solid State Chemistry**, 134:
219-226.

71. Pun, R., Feteira, A. M., Sinclair, D. C., Greaves, C., 2005. Stabilisation of the
high oxide anion conducting δ -Bi₂O₃ phase. **The 10th European Conference
on Solid State Chemistry, Sheffield**, 49

72. Takahashi, T., Iwahara, H., Nagai, Y., 1972. High oxide ion conduction in
sintered Bi₂O₃ containing SrO, CaO or La₂O₃. **Journal of Applied
Electrochemistry**, 2: 97-104.

73. 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.

74. Tanji, H., Bradt, R. C., 1980. Thermal Expansion of Sb₂O₃-stabilized Bi₂O₃
polymorphs. **Journal of the American Ceramic Society**, 63 (11-12): 715-
716.

75. Turkoglu, O., Altiparmak, F., Belenli, I., 2003. Stabilization of Bi₂O₃
polymorphs with Sm₂O₃ doping”, **Chem. Pap.**, 57 (5): 304-308.

76. 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.

77. Turkoglu, O., Gumus, A., Belenli, I., 1998. Synthesis of Bi₂O₃ polymorphs
doped with V₂O₅. **Balkan Physics Letters**, 6: 34-40.

78. Turkoglu, O., Soylak, M., 2002. Synthesis of the β and δ phases of Bi₂O₃
stabilized by Gd₂O₃. **Asian Journal of Chemistry**, 14: 3-4.

79. Turkoglu, O., Soylak, M., Belenli, I., 2002. Synthesis and characterization of β type solid solution in the binary system of Bi_2O_3 - Eu_2O_3 . **Bulletin Material Science**, 25: 583-588.
80. Turkoglu, O., Soylak, M., Kulcu, N., 1999. The investigation of the phase diagram of the binary system of Bi_2O_3 - Sb_2O_3 . **Kuwait Journal of Science & Engineering**, 2 (26): 289-300.
81. Yordanov, S., Dimitriev, Y., Ivanova, Y., Lakov, L., 2001. Phase equilibrium in the SeO_2 - Bi_2O_3 system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 65: 971-974.
82. Zhareb, V. P., Skorikov, V. M., 2003. Metastable states in Bismuth-containing oxide system. **Inorganic Materials**, 39: 121-145.
83. Goodenough, J. B., 1997. Ceramic solid electrolytes. **Solid State Ionics**, 94: 17-25.
84. Yashima, M., Ishimura, D., 2003. Crystal structure and disorder of the fast oxide-ion conductor cubic Bi_2O_3 . **Chemical Physics Letter**, 378: 395-399.
85. Drache, M., Roussel, P., Wignacourt, J. P., 2007. Structures and oxide mobility in Bi-Ln-O materials: Heritage of Bi_2O_3 . **Chemical Reviews**, 107: 80-96.
86. Oniyama, E., Wahlbeck, P. G., 1998. Phase equilibria in the Bismuth-Oxygen system. **Journal of Physical Chemistry**, 102: 4418-4425.
87. Verkerk, M. J., Burggraaf, A. J., 1981. High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi_2O_3 - Dy_2O_3 . **J. Electrochem. Soc.**, 128 (1): 75-82.
88. Jia, Y. Q., 1991. Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions. **Journal of Solid State Chemistry**, 95 (1): 184-187.

89. Shannon, R. D., Prewitt, C. D., 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica**, B25: 925-946.
90. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J., Morante, J. R., 2004. Bi₂O₃ as a selective sensing material for NO detection. **Sensors and Actuators B**, 99: 74-89.
91. Yaremchenko, A. A., Kharton, V. V., Naumovich, E. N., Tonoyan, A. A., 2000. Stability of δ -Bi₂O₃-based solid electrolytes. **Material Research Bulletin**, 35: 515-520.
92. Jiang, N., Wachsman, E. D., Jung, S. H., 2002. A higher conductivity Bi₂O₃-based electrolyte. **Solid State Ionics**, 150: 347-353.
93. Medvedeva, N. I., Zhukov, V. P., Gubanov, V. A., 1990. Electronic structure and properties of δ -Bi₂O₃. **Fiz. Tverd. Tela**, 32: 1865-1867.
94. Harwig, H. A., Gerards, A. G., 1979. The polymorphism of Bismuth sesquioxide. **Thermochemica Acta**, 28: 121-131.
95. Cho, S. K., Park, S. H., Kim, K. H., Choi, J. S., 1988. Electrical conductivity of the system ThO₂-Ho₂O₃. **Bulletin Korean Chemistry Soc.**, 9 (1): 21-23.
96. Gutierrez, D., Pena, O., Duran, P., Moure, C., 2002. Crystal structure, electrical conductivity and Seeback coefficient of Y(Mn,Ni)O₃ solution. **Journal of the European Ceramic Society**, 22: 567-572.
97. Kakinuma, K., Yamamura, H., Haneda, H., Atake, T., 2001. Oxide-Ion conductivity of (Ba_{1-x}La_x)₂In₂O_{5+x} system based on Brownmillerite structure. **Solid State Ionics**, 140: 301-306.
98. Lee, S. H., Lee, J. H., Kim, K. H., 1989. Electrical properties of pure and Cadmium-doped Indium sesquioxide. **Buletin Korean Chemistry Soc.**, 10 (5): 418-422.

99. Nakayama, S., Sakamoto, M., 1998. Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (RE= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). **Journal of the European Ceramic Society**, 18: 1413-1418.