T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

# GADELENYUM VE EVROPİYUM KATKILANMIŞ BİZMUT TRİOKSİT POLİMORFLARININ KRİSTALLOGRAFİK VE ELEKTRİKSEL İLETKENLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Proje No:**
FBY–9–1121

Yüksek Lisans

**SONUÇ RAPORU**

**Proje Yürütücüsü:**
Doç.Dr. Mehmet ARI
Fen Fakültesi/Fizik Bölümü

**Araştırmacı:**
Özgül DEMİR BULUT
Fen Fakültesi/Fizik Bölümü

Aralık 2010
KAYSERİ

Doç.Dr. Mehmet ARI danışmanlığında **Özgül DEMİR BULUT** tarafından hazırlanan **"Gadelenyum ve Evropiyum Katkılanmış Bizmuttrioksitin polimorflarının kristallografik ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin incelenmesi"** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

13/01/2010

JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Şaban Patat

Üye : Prof. Dr. Mehmet Akkurt

Üye : Doç. Dr. Mehmet Arı

ONAY :

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 19.01.2010 tarih ve 2010/03-19 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

19/01/2010

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

Enstitü Müdürü

# TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince beni bilgilendiren Hocam Doç. Dr. Mehmet ARI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi çalışanlarına XRD ve SEM ölçümlerinde gösterdikleri kolaylıktan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın birçok aşamasında desteğini ve emeğini esirgemeyen eşim Mustafa BULUT'a sabrı, özverisi ve anlayışı için tekrar tekrar teşekkür ederim.

Beni her konuda yüreklendiren ve bana olan güveni, ilgisini, sevgisini hep başucumda hissettiğim babama, olaylara her zaman bambaşka perspektiflerden de bakmamı sağlayan anneme, aramızda kıtalar da olsa sıcaklığını yüreğimde hissettiğim kardeşime, sevgi ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

# GADELENYUM VE EVROPİYUM KATKILANMIŞ BİZMUT TRİOKSİT POLİMORFLARININ KRİSTALLOGRAFİK VE ELEKTRİKSEL İLETKENLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Özgül DEMİR BULUT**
**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2010**
**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet ARI**

## ÖZET

Bu çalışmanın ana amaçları, $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Gd_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$ Bizmut trioksit-Gadelenyum trioksit-Evropiyum trioksit üçlü sisteminin polimorfozlarının faz geçişlerini, kristallografik ve elektriksel özelliklerini ve $Gd_2O_3$-$Eu_2O_3$ içeriğine bağlı olarak örgü parametrelerinin incelenmesidir. Yapısal ve termo elektriksel geçiş özelliklerinin belirlenmesi için SEM, XRD, TG/DTA ve elektriksel ölçümler yapıldı. Elektriksel ve yapısal ölçüm sonuçlarına dayanarak sistemin oksijen iyonik iletkenlik mekanizması belirlendi. Sistemin dominant beta fazı 700 °C'de gözlendi. $Gd_2O_3$ oranı arttıkça sistemin birim hücre parametrelerinin de arttığı bulundu. Bu üçlü katı çözeltisi, yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliğinden dolayı, katı hal elektrokimyasal cihazlarında özellikle katı oksit yakıt pillerinin (SOFC) temel bileşeni olarak kullanılabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Bizmut trioksit, $Bi_2O_3$, $Gd_2O_3$, $Eu_2O_3$, Katı oksit elektrot, X-ışınları toz difraksiyonu (XRD), SOFC, Oksijen iyonik iletkenliği

# ELECTRICAL PROPERTIES AND CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERISATION OF $Gd_2O_3$ AND $Eu_2O_3$ DOPED $Bi_2O_3$ POLYMORPHS

**Özgül DEMİR BULUT**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**M. Sc. Thesis, January 2010**

**Thesis Supervisor: Assist. Prof.Dr. Mehmet ARI**

## ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the polymorphic phase transitions, crystallographic and electrical properties and $Gd_2O_3$-$Eu_2O_3$ content dependence of the lattice parameters of the ternary solid solution $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Gd_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$. The SEM, XRD, TG/DTA and electrical measurements have been carried out in order to clarify structural and thermo-electrical transport properties. The mechanisms of the ionic oxygen conductivity of the system have been discussed by using the electrical and structural measurement results. The dominant β-phase of the system has been obtained at 700 °C. The obtained unit cell parameters of the system increase with the increasing $Gd_2O_3$ content. This ternary solid solution can be used as an essential component in the production of solid state electrochemical devices especially solid oxide fuel cell (SOFC), due to their high oxygen ionic conductivity.

**Keywords:** Bismuth trioxide, $Bi_2O_3$, $Gd_2O_3$, $Eu_2O_3$, Solid oxide electrolyte, XRD, SOFC, Oxygen ionic conductivity.

# İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY ..... i
TEŞEKKÜR ..... ii
ÖZET ..... iii
ABSTRACT ..... iv
İÇİNDEKİLER ..... v
SİMGELER VE KISALTMALAR ..... vii
TABLOLARIN LİSTESİ ..... ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ ..... x
EKLERİN LİSTESİ ..... xiv
1. BÖLÜM ..... 1
GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI ..... 1
2. BÖLÜM ..... 4
GENEL BİLGİLER ..... 4
2.1. Yakıt Pilleri ..... 4
2.1.1. Yakıt Pillerinin Avantajları ..... 7
2.1.2. Yakıt Pillerinin Dezavantajları ..... 7
2.2. Katı oksit yakıt hücresi kavramı (SOFC) ..... 8
2.3. Bizmut Trioksit ..... 8
2.3.1. $Bi_2O_3$ Fazlarının Endüstriyel ve Bilimsel Önemi ..... 10
2.3.2. Saf $Bi_2O_3$ Kristal Modifikasyonları ..... 11
2.3.3. Saf $Bi_2O_3$ Fazlarında Örgü Yapısı ve Örgü Kusuru ..... 12
2.3.4. Saf $Bi_2O_3$'ün Fazlarını Sentezleme ve Kararlı Hale Getirmesi ..... 13
2.3.5. $Bi_2O_3$ ve Fazlarının İletkenlik Türü ..... 16
2.4. Gadelenyum Trioksit ..... 20
2.4.1. $Gd_2O_3$ Fazlarının Endüstriyel ve Bilimsel Önemi ..... 22
2.5. Evropiyum Trioksit ..... 23
2.5.1. $Eu_2O_3$ Fazlarının Endüstriyel ve Bilimsel Önemi ..... 24
2.6. Elektriksel İletkenlik ..... 24
2.7. Örgü Kusuru ..... 27
2.7.1. Katyon iyonik iletkenliği ..... 28
2.7.2. Anyon iyonik iletkenliği ..... 31

2.7.3. $Bi_2O_3$ ve Polimorflarında İyonik İletkenlik ..... 32
2.8. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması ..... 37
3. BÖLÜM ..... 40
DENEL BÖLÜM ..... 40
3.1. Karışımların Hazırlanması ..... 40
3.2. Fazların Sentezlenmesi ..... 43
3.3. X-ışınları Toz Kırınımı Çalışmaları(XRD) ..... 45
3.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ..... 46
3.5. Termal Analiz (TG/DTA) ..... 47
3.6. 4 Nokta D.C. İletkenlik Ölçüm Metodu ..... 47
4. BÖLÜM ..... 52
BULGULAR VE TARTIŞMA ..... 52
4.1. XRD Ölçüm Sonuçları ..... 52
4.1.1. Homojen Fazlara Ait Veriler ..... 56
4.1.2. Birim Hücre Parametreleri ..... 59
4.1.3. İkili Fazlara Ait Veriler ..... 61
4.2. SEM Sonuçları ..... 63
4.3. TG/DTA Analiz Sonuçları ..... 64
4.4. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları ..... 65
4.4.1. Katkı Miktarının İletkenliğe Katkısı ..... 70
4.4.2. Aktivasyon Enerjileri ..... 71
5. BÖLÜM ..... 76
SONUÇLAR ..... 76
KAYNAKLAR ..... 79
EKLER..... 87
ÖZGEÇMİŞ ..... 103

## SİMGELER VE KISALTMALAR

a,b,c : Birim hücre boyutları

$\alpha$ : b ve c eksenleri arasındaki açı

$\beta$ : a ve c eksenleri arasındaki açı

$\gamma$ : a ve b eksenleri arasındaki açı

Å : Angstrom

d : Kristal düzlemler arasındaki mesafe

$d_{düz}$ : En küçük kareler yöntemine göre düzeltilmiş düzlemler arası mesafe

$d_{hes}$ : Bragg yasası ile hesaplanan düzlemler arası mesafe

h,k,l : Miller indisleri

n : Mol sayısı

I : Yansımaların şiddeti

$I_o$ : En büyük yansımanın şiddeti

$\lambda$ : Dalga boyu

kV : Kilovolt

mA : Mili amper

$\Theta$ : Bragg yansıma açısı

$\Theta_{düz}$ : En küçük kareler yöntemine göre düzeltilmiş Bragg yansıma açısı

$\Theta_{hes}$ : Hesaplanan yansıma açısı

V : Birim hücre hacmi

keV : Kilo elektron volt

pm : Piko metre

Pa : Basınç

w : İş

q : Elektrik yükü

L : İki nokta arası uzaklık

$\pi$ : Pi sayısı

s : İki bağlantı ucu arası uzaklık

t : Numune kalınlığı

r : Düzlemdeki bir noktanın akım kaynağına uzaklığı

d : Daire geometrili numunenin çapı

*R*: : Yarıçap

| | |
|---|---|
| *Ln* | : Lantanit grubu elementleri |
| Bi | : Bizmut |
| Gd | : Gadelenyum |
| Eu | : Evropiyum |
| O | : Oksijen |
| $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \omega, \varepsilon$ | : $Bi_2O_3$ fazları |
| $\rho$ | : Özdirenç |
| $\sigma$ | : İletkenlik |
| V | : Elektrik Potansiyel |

# TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı iyonların iyonik yarıçapları ..... 16
Tablo 2.2. Bazı katkılı $Bi_2O_3$ temelli sistemlerin bildirilen iletkenlik değerleri ..... 19
Tablo 2.3. Gadelenyum'un izotopları ..... 21
Tablo 2.4. Evropiyum'un temel özellikleri[26] ..... 23
Tablo 2.5. Evropiyum'un fiziksel özellikleri[26] ..... 23
Tablo 2.6. Evropiyum'un atom özellikleri[26] ..... 24
Tablo 2.7. İletkenliğin sınıflandırılması ..... 25
Tablo 2.8. Malzemelerin Elektriksel İletkenlik Değerleri ..... 26
Tablo 3.1. Kullanılan bileşikler ve oranları ..... 41
Tablo 4.1. Saf $\alpha$-$Bi_2O_3$ 'in XRD Toz Deseni Verileri ..... 54
Tablo 4.2. $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Gd_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$ üçlü sistemine ait faz tablosu ..... 56
Tablo 4.3. Sentezlenen Tetragonal Tipi Katı Çözeltinin Birim Hücre Parametrelerinin, $Gd_2O_3$ Katkı Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi. ..... 60
Tablo 4.4. Aktivasyon Enerjileri (eV) ..... 75

# ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1. Değişik sıcaklıklarda $Bi_2O_3$ bileşiğine ait fazlar (erime noktası 824 $^oC$) ..... 3
Şekil 2.1. Yakıt pilinin tanımlanması..... 6
Şekil 2.2. $Bi_2O_3$'tin Kristal Yapısı. ..... 9
Şekil 2.3. Temel madde Bizmut $Bi_2O_3$..... 9
Şekil 2.4. Katı oksijen yakıt hücresi (SOFC)..... 11
Şekil 2.5. Oksijen sensörü..... 11
Şekil 2.6. $Bi_2O_3$ için faz dönüşüm sıcaklıkları diyagramı..... 12
Şekil 2.7. Örgü kusuru tipleri ve yük taşıyıcısının hareketi..... 28
Şekil 2.8. NaCl kristalinin örgü düzeni..... 29
Şekil 2.9. Na katyonu iletimi ..... 29
Şekil 2.10. NaCl için mümkün iyon iletimi mekanizması ..... 30
Şekil 2.11. Florit ($CaF_2$) Yapı Modeli..... 35
Şekil 2.12. Gattow Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı. ..... 36
Şekil 2.13. Sillen Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı..... 36
Şekil 2.14. Willis Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı. ..... 37
Şekil 2.15. $\left(\ln(\sigma)-\frac{1}{T}\right)$ Grafiği. ..... 38
Şekil 2.16. İki Bölgeli $\left(\ln(\sigma)-\frac{1}{T}\right)$ Grafiği. ..... 39
Şekil 2.17. % 3 Mol $Gd_2O_3$ Katkılı $\beta$-$Bi_2O_3$'in (750 $^oC$, 48s) Elektriksel İletkenliği..... 39
Şekil 3.1. Temizlenen malzemelerin kurutulması sırasında kullanılan fırın..... 40
Şekil 3.2. Sabit tartıma gelmiş alümina kröze ..... 41
Şekil 3.3. Hassas Terazi ..... 42
Şekil 3.4. Agat havan ..... 43
Şekil 3.5. Nüve Marka MF 120 model kül fırın..... 43
Şekil 3.6. Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak rengi değişen numuneler..... 44
Şekil 3.7. X-Işınları Toz Difraksiyon Ölçümleri (XRD) İçin Kullanılan Bruker AXS D8 Advance Tipi Difraktometre..... 45
Şekil 3.8. Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi..... 46
Şekil 3.9. Termal Ölçümlerinde Kullanılan TG-DTA Ölçüm Sistemi. ..... 47
Şekil 3.10. Tablet kalıplı pres makinesi..... 48

Şekil 3.11. İletkenlik Ölçüm Kiti. ..... 48
Şekil 3.12. Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği Çalışma Prensibi.... 49
Şekil 4.1. Saf $Bi_2O_3$'in XRD Toz Deseni..... 53
Şekil 4.2. 700 $^oC$'de %2$Gd_2O_3$+%3$Eu_2O_3$ ve %3$Gd_2O_3$+%2$Eu_2O_3$ Katkı Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu,
a. %2$Gd_2O_3$+%3$Eu_2O_3$ Mol $Bi_2O_3$ Katkılı 700 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası,
b. %3$Gd_2O_3$+%3$Eu_2O_3$ Mol $Bi_2O_3$ Katkılı 700 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası..... 57
Şekil 4.3. 750 $^oC$'de %1$Gd_2O_3$+%4$Eu_2O_3$ , %2$Gd_2O_3$+%3$Eu_2O_3$, %3$Gd_2O_3$+%2$Eu_2O_3$ ve %4$Gd_2O_3$+%1$Eu_2O_3$ Katkı Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu,
a. %1$Gd_2O_3$+%4$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 750 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası,
b. %2$Gd_2O_3$+%3$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 750 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası,
c. %3$Gd_2O_3$+%2$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 750 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası,
d. %4$Gd_2O_3$+%1$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 750 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası..... 58
Şekil 4.4. 800 $^oC$'de %1$Gd_2O_3$+%4$Eu_2O_3$ , %2$Gd_2O_3$+%3$Eu_2O_3$, %3$Gd_2O_3$+%2$Eu_2O_3$ ve %4$Gd_2O_3$+%1$Eu_2O_3$ Katkı Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu,
a. %1$Gd_2O_3$+%4$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 800 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası,
b. %2$Gd_2O_3$+%3$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 800 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası,
c. %3$Gd_2O_3$+%2$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 800 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası ,
d. %4$Gd_2O_3$+%1$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 800 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası..... 59
Şekil 4.5. $Gd_2O_3$ ve $Eu_2O_3$ Katkılı $\alpha$+$\beta$-$Bi_2O_3$ İkili Fazının 650 $^oC$'de XRD Spektrumu,
a. %1 $Gd_2O_3$+%4 $Eu_2O_3$ Katkılı $\alpha$+$\beta$-$Bi_2O_3$,
b. %2$Gd_2O_3$+%3 $Eu_2O_3$ Katkılı $\alpha$+$\beta$-$Bi_2O_3$,
c. %3$Gd_2O_3$+%2$Eu_2O_3$ Katkılı $\alpha$+$\beta$-$Bi_2O_3$,
d. %4$Gd_2O_3$+%1$Eu_2O_3$ Katkılı $\alpha$+$\beta$-$Bi_2O_3$ ..... 62
Şekil 4.6. $Bi_2O_3$-$Gd_2O_3$- $Eu_2O_3$ Üçlü Sisteminde Sentezlenen Tetragonal Tipi Örneğin SEM Serbest Yüzey Görüntüsü % 1 mol $Gd_2O_3$ ve %4 mol $Eu_2O_3$ Katkı Oranı (750°C'de Isıl İşlem Sonrası)..... 63
Şekil 4.7. % 2Mol $Gd_2O_3$ ve %3 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 750$^oC$'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in TG/DTA Grafiği.$\delta$-faza dönüştüğü düşünülmüştür..... 64
Şekil 4.8. % 2 Mol $Gd_2O_3$ ve %3 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 700°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği. ..... 65

Şekil 4.9. % 3 Mol $Gd_2O_3$ ve %2 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 700°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği ..... 65
Şekil 4.10. % 1 Mol $Gd_2O_3$ ve %4 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği ..... 66
Şekil 4.11. % 2 Mol $Gd_2O_3$ ve %3 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği ..... 66
Şekil 4.12. % 3 Mol $Gd_2O_3$ ve %2 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği ..... 66
Şekil 4.13. % 4 Mol $Gd_2O_3$ ve %1 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği ..... 67
Şekil 4.14. % 1 Mol $Gd_2O_3$ ve %4 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği ..... 67
Şekil 4.15. % 2 Mol $Gd_2O_3$ ve %3 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği ..... 67
Şekil 4.16. % 3 Mol $Gd_2O_3$ ve %2 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği ..... 68
Şekil 4.17. % 4 Mol $Gd_2O_3$ ve %1 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği ..... 68
Şekil 4.18. $O^{2-}$ İyonu İletkenlik Mekanizması Modeli ..... 69
Şekil 4.19. 800 $^oC$ (24s) Isıl İşlemle Sentezlenen Katı Elektrolitlerin Elektriksel İletkenliğinin $Gd_2O_3$ ve $Eu_2O_3$ Katkı Konsantrasyonuna Bağlı değişimleri, ♦: 350$^oC$, ■: 450$^oC$ ve ▲: 600$^oC$ ..... 70
Şekil 4.20. 750$^oC$ (24s) Isıl İşlemle Sentezlenen Katı Elektrolitlerin Elektriksel İletkenliğinin $Gd_2O_3$ ve $Eu_2O_3$ Katkı Konsantrasyonuna Bağlı değişimleri, ♦: 350$^oC$, ■: 450$^oC$ ve ▲: 600$^oC$ ..... 70
Şekil 4.21. 700$^oC$ (24s) Isıl İşlemle Sentezlenen Katı Elektrolitlerin Elektriksel İletkenliğinin $Gd_2O_3$ ve $Eu_2O_3$ Katkı Konsantrasyonuna Bağlı değişimleri, ♦: 350$^oC$, ■: 450$^oC$ ve ▲: 600$^oC$ ..... 71
Şekil 4.22. %2 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (700 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi ..... 71
Şekil 4.23. %3 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (700 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi ..... 72

Şekil 4.24. %1 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (750 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi ..... 72
Şekil 4.25. %2 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (750 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi ..... 72
Şekil 4.26. %3 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (750 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi ..... 73
Şekil 4.27. %4 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (750 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi ..... 73
Şekil 4.28. %1 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (800 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi ..... 73
Şekil 4.29. %2 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (800 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi ..... 74
Şekil 4.30. %3 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (800 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi ..... 74
Şekil 4.31. %4 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (800 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi ..... 74

## EKLERİN LİSTESİ

EK- 1. %2 Mol $Gd_2O_3$+%3 $Eu_2O_3$ Katkılı 700 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri ..... 87

EK- 2. %3 Mol $Gd_2O_3$+%2 $Eu_2O_3$ Katkılı 700 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri ..... 87

EK- 3. %1 $Gd_2O_3$+%4 $Eu_2O_3$ 750 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri..... 88

EK- 4. %2 $Gd_2O_3$+%3 $Eu_2O_3$Katkılı 750 $^oC$'de Isıl Işlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri..... 89

EK- 5. %3 $Gd_2O_3$+%2 $Eu_2O_3$Katkılı 750 $^oC$'de Isıl Işlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri..... 89

EK- 6. %4 $Gd_2O_3$+%1 $Eu_2O_3$Katkılı 750 $^oC$'de Isıl Işlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri..... 90

EK- 7. %1 $Gd_2O_3$+%4 $Eu_2O_3$Katkılı 800 $^oC$'de Isıl Işlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri..... 91

EK- 8. %2 $Gd_2O_3$+%3 $Eu_2O_3$Katkılı 800 $^oC$'de Isıl Işlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri..... 91

EK- 9. %3 $Gd_2O_3$+%2 $Eu_2O_3$Katkılı 800 $^oC$'de Isıl Işlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri..... 92

EK- 10. %4 $Gd_2O_3$+%1 $Eu_2O_3$Katkılı 800 $^oC$'de Isıl Işlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri ..... 92

EK- 11. %1 $Gd_2O_3$+%4 $Eu_2O_3$ Katkılı $Bi_2O_3$, 650 °C 48s Isıl İşlem Sonrası XRD Verileri..... 93

EK- 12. %2 $Gd_2O_3$+%3 $Eu_2O_3$ Katkılı $Bi_2O_3$, 650 °C 48s Isıl İşlem Sonrası XRD Verileri..... 95

EK- 13. %3 $Gd_2O_3$+%2 $Eu_2O_3$ Katkılı $Bi_2O_3$, 650 °C 48s Isıl İşlem Sonrası XRD Verileri..... 97

EK- 14. %4 $Gd_2O_3$+%1 $Eu_2O_3$ Katkılı $Bi_2O_3$, 650 °C 48s Isıl İşlem Sonrası XRD Verileri..... 100

# 1. BÖLÜM

# GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

İnsan sağlığını tehdit eden düzeye gelen hava kirliliğinin daha çok içten yanmalı motor kullanan ulaşım araçlarından kaynaklandığı bilinmektedir. Ayrıca Dünya 'nın en önemli ticari malı olan ham petrol rezervlerinin azalmasından dolayı da bir çok zengin ülke birincil enerji kaynaklarının çeşitliliğini arttırarak petrole olan bağımlılıklarını azaltmaya çalışmaktadırlar.

Enerji üretiminden, ulaşım sektörüne kadar pek çok alanda kullanımının başarıyla mümkün olduğu görülen yakıt pilleri, teknolojik yönden gelişmiş ülkelerin, araştırma kurumlarının ve ulaşım sektörünü elinde tutan şirketlerin son yıllarda üzerinde durdukları en önemli araştırma konusudur [1].

Yakıt pilleri, kimyasal reaksiyonun enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine çeviren aygıtlardır. Temel bir yakıt pilinde, taşıtlarda kullanılan bataryalardan farklı olarak hidrojen pilin anot tarafından sürekli olarak girerken, hava da pilin katot tarafından sürekli beslenir. Bu yapıdan dolayı yakıt pilleri, yakıt ve yakıcının elektrotlarda yeniden şarja gerek olmadan elektrik enerjisi üretimi sağlamış olur. Elektrik akımını oluşturmak için elektrotlarda elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir ve sonuç olarak hücrede elektrik akımı ve artık olarak su oluşur.

Elektro kimyasal bir reaksiyon sonucunda, direkt olarak elektrik dönüşümü sağlayan yakıt pillerinde hidrojen temel yakıt kaynağıdır. Bununla birlikte; metanol, doğal gaz, petrol ve ürünleri gibi yakıtlarda kullanılabilmektedir. Yakıt pillerinin içerisinde bulunan elektrolit yapısına göre alkalin (AFC), erimiş karbonat (MCFC), katı oksit

(SOFC) ve polimer elektrolit mebran (PEM) yakıt pilleri olmak üzere çeşitlere ayrılır [2, 3, 4, 5, 6, 7].

Bunlardan SOFC katı oksit yakıt pilleri; diğer yakıt pillerinden yüksek sıcaklıklarda çalışmasına rağmen (~1000 °C) bu yüksek işlem sıcaklığı umulanın aksine düşük sıcaklıklara göre daha ucuz ve değersiz metal katalizörlerin pil elektrotu olarak kullanılmasına olanak tanır [8].

Bizmut trioksit ($Bi_2O_3$) tabanlı katı elektrolit sistemleri uzunca bir süredir bilim insanları tarafından üretilmekte, kristalografik yapıları ve elektriksel iletkenlikleri araştırılmakta ve tartışılmaktadır. $Bi_2O_3$ tipi katı elektrolitlerin en çarpıcı özelliği oldukça iyi bir $O^{2-}$ iyonu elektrik iletkenliği gösterebilmesidir. Bilimsel çalışmaların daha düşük sıcaklıklarda, daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliğine ve daha yüksek verime sahip yeni elektrolitlerin üretilmesi, karakterize edilmesi gibi konularda yoğunlaştığı ve hala günümüzde de güncelliğini koruduğu anlaşılmaktadır [9].

$Bi_2O_3$ bileşiğinin dördü üzerinde yoğun olarak çalışılan ve ikisi yeni keşfedilen toplam altı farklı kristal modifikasyonu (fazı) literatürde belirtilmiştir. Ancak bu fazlardan sadece $\alpha$ fazı oda sıcaklığında kararlıdır. $Bi_2O_3$ bileşiğinin altı fazından biri olan, normalde oda sıcaklığında ve saf haldeyken kararsız olan $\beta$-$Bi_2O_3$ fazının oda sıcaklığındaki stabilizasyonu, saf $Bi_2O_3$ içerisine katı hal reaksiyonları ile $Dy_2O_3$, $Eu_2O_3$, $Sm_2O_3$ gibi çeşitli oksit bileşiklerin katkılanarak üretilmesiyle yapılabilir. Bunun için katkılanan oksit bileşiğinin cinsi, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon ortamı, soğutma hızı ve sitokiyometrik katkı oranı gibi parametrelerin etkisi önemlidir [9].

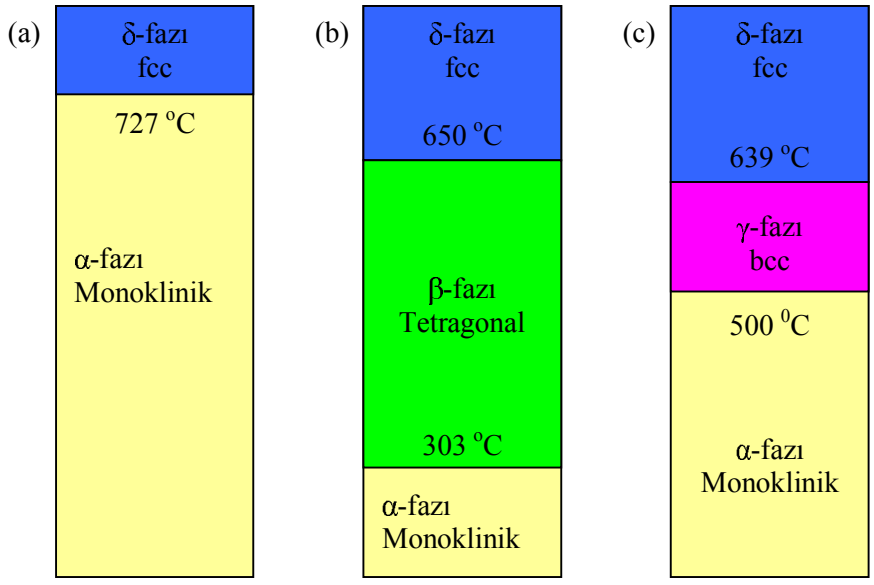
$Bi_2O_3$ fazlarından uzun süredir üzerinde çalışılan önemli üç kararsız fazı olan $\beta$, $\gamma$, $\delta$ fazları $O^{2-}$ iyonu elektrik iletkenliği gösterir. Bu nedenle bu fazların oda sıcaklığında katkılama yoluyla kararlı hale getirilmesi durumunda, oda sıcaklığında kullanılabilecek bir katı oksijen iyonik iletken elektrot üretilmiş olur. Çoğunlukla elde edilen fazın kristal yapısı ve kristal yapı ile ilgili değişimler, fazların elektrik iletkenliğini büyük oranda etkilemektedir. Katkılama esnasında fazın kristal örgüsünde $O^{2-}$ iyonu boşlukları oluşması durumunda, kimyasal reaksiyonla elde edilen faz, oksijen anyonlarının hareketliliğinden (mobiliteleri) dolayı oldukça yüksek oksijen iyonik iletkenliği

gösterecektir. Genel olarak yüksek sıcaklık ve yüksek katkı miktarı elektrik iletkenliği artırır [10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19].

Tezin amacı yüksek iletkenliğe sahip olacağı beklenen yeni tip $Bi_2O_3$ katı elektrolitler üretmek ve bunların iletkenliklerini ve iletkenlik karakterlerini ortaya koymaya çalışmaktır. Bu nedenle tezde, öncelikle malzemeler kimyasal yollarla elde edilmiş, kristal yapıları hakkında yorumlar yapılmış, faz dönüşümleri ve yapıları hakkında belirlemelerde bulunulmuştur.

Numunelerin aktivasyon enerjileri de belirlenerek tablolar halinde değerleri incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle aktivasyon enerjisi ve Arrhenius eğrisi teorileri incelenmiştir.

Üretilen *β*-faz tipi katı elektrolitlerin elektrik iletkenlikleri ölçülmüş, iletkenlik mekanizması, iletkenliğin yapıya bağlılığı ve iletkenliği etkileyen faktörler ortaya konmaya çalışılmıştır. İletkenlik ölçümleri sıcaklığa, katkı oranına ve katkı maddesinin cinsine bağlı olarak yapılmıştır. İletkenliğin belirlenebilmesi için 4-nokta iletkenlik ölçümü tekniği kullanılmış ve özdirenç hesaplanmıştır.




Şekil 1.1. Değişik sıcaklıklarda $Bi_2O_3$ bileşiğine ait fazlar (erime noktası 824 °C)

# 2. BÖLÜM

# GENEL BİLGİLER

## 2.1. Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri benzin ve diğer fosil yakıtları ile üretilen enerjiye göre daha temiz ve daha verimli alternatif enerji üretim teknolojisi sunarak yakın gelecekte dünyanın ve ulusların enerji ekonomilerinin bu yönde gelişeceğini gösteriyor.

Yakıt pilleri hidrojen, hidrojence zengin gaz karışımları veya doğal gaz ile çalışabilen ve bu yakıtlardaki kimyasal enerjiyi elektrokimyasal tepkimeler sonucu (hidrojen yakıtı havadaki oksijenle tepkimeye girerek) elektrik ve suya dönüştürmektedir. Evlerimizde kullandığımız pillerden farklı olarak, yakıt pillerine yakıt (hidrojen, doğalgaz, vb.) beslendiği sürece elektrik üretebilirsiniz. Küçük bir dizüstü bilgisayarını yakıt pili ile çalıştırabileceğiniz gibi bir şehrin elektriğini ya da tüm ülkenin elektriğini yakıt pillerinden sağlayabilirsiniz.

Yakıt pilleri arabalardaki içten yanmalı motorların yerini alarak, taşınabilir sistemler (araba, dizüstü bilgisayar, cep telefonları vs.) için elektrik üreterek ya da termik ve nükleer santrallerin yerini alarak yüksek kapasiteli (ev, sanayi ve şehrin elektrik gereksinimi sağlayabilecek kapasitede) elektrik üretebilen ileri teknoloji içerikli cihazlardır. Yüksek saflıkta hidrojen ile ya da hidrojence zengin gaz karışımları yakıt olarak kullanılabilmektedir. Yakıt olarak çok çeşitli seçeneklerinizin olduğu, temiz ve verimli enerji üretebildiğiniz bu sistemler çağımızın hızla gelişmekte olan yeni teknolojisidir.

Gelişen yakıt pili teknolojileri beraberinde hidrojen ekonomisinin ve altyapısının gelişmesini de zorunlu kılmaktadır. Yakıt pillerinde elektrik üretimi için gerekli olan

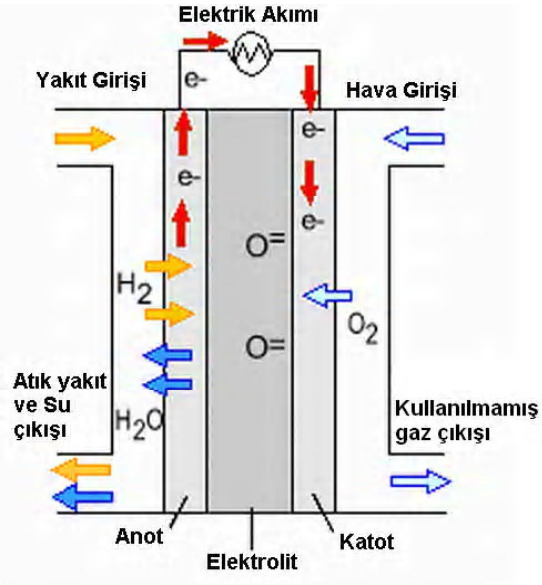
hidrojenin üretimi ve yakıt pillerine beslenirken saklanması ve taşınması hala araştırılmaktadır. Ne yazık ki, günümüzde üretilen hidrojenin büyük bir yüzdesi doğalgazdandır ve yaygın fosil kaynaklı yakıtlarla karşılaştırdığımızda hidrojen gazının elde edilmesi yeterince ekonomik değildir. Hidrojeni daha ucuz ve daha verimli elde edebildiğimiz zaman yakıt pillerinin ticarileşmesindeki engellerden birini kaldırmış olacağız. Tükenecek olan doğalgazdan (doğalgaz kendi başına elektrik üretimi için kullanılabilirken) hidrojen üretimi yerine, yakın gelecekte solar-hidrojen sistemi (güneş enerjisinden yararlanarak hidrojen üreten sistemler) dediğimiz çevrim sistemleri gibi temiz enerji sistemleri kullanılacaktır. Yakıt pilinde kullanılan parçaların (katalizör, proton transferi için gerekli olan zar, gaz dağıtım tabakası, vb.) daha ucuza ve daha verimli üretilmesi konusunda da pek çok çalışmalar yapılmaktadır. Yakıt pillerinin ticarileşmesi için engellerden biri de kullanılan katalizörün platin ya da platin türevi bir malzeme olmasıdır. Pahalı olan bu katalizörün görevini yapabilecek yeni katalizörler araştırılmaktadır ve aynı zamanda daha az platin kullanarak yüksek verim elde etmek yönünde de çok önemli adımlar atılmıştır.

Hidrojen birincil enerji kaynaklarından üretilen bir yakıt olup temiz bir enerji kaynağı olarak kullanılabilecek önemli bir elementtir. Fakat dünyada tek başına bulunmadığından önce üretilmesi gerekir. Çok pahalı olan bu üretim, su ve doğalgaz gibi elementlerdeki hidrojenin ayrıştırılmasıyla yapılır. Bu şekilde elde edilen hidrojen pillerine yakıt hücresi adı verilmektedir[20].

Yakıt pilleri temiz, verimli ve yakıt türüne karşı esnek enerji dönüştürücülerdir. Tanım olarak; sisteme dışarıdan sağlanan yakıt ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan oksitleyicinin kimyasal enerjisini, doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çeviren elektrokimyasal bir güç üretim elemanıdır. Bir başka deyişle, fosil yakıtlarının yakılması yerine, hidrojen ile oksijenin elektro-kimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten bir tür bataryadır ve oksijenle hidrojenin reaksiyonu su ürettiğinden, bu reaksiyondan kirletici ürün çıkışı söz konusu değildir.

Bir yakıt pilinin temel fiziksel yapısı ya da yapı bloğu, gözenekli bir anot ve diğer tarafındaki katot ile ilişkili elektrolit tabakadan oluşur. Şekil 2.1 iyonların pil içerisindeki hareketleri ve kullanılan/üretilen gazların gösterildiği resimsel bir tanımlamasıdır.

Yakıt pillerinin işlevsel anlamda normal bataryalardan farkı, bataryalarda iki şarj arasında belirli bir elektrik enerjisi geriye alınmasına karşı, yakıt pillerinde oksitleyici ve yakıtın pilden geçtikleri sürece elektrik enerjisi üretiminin devam etmesidir.




Şekil 2.1. Yakıt pilinin tanımlanması

Hidrojence zengin herhangi bir madde potansiyel bir yakıt kaynağı olabilir. Olasılıklar; doğal gaz, petrol türevleri, sıvı propan ve gazlaştırılmış kömür gibi fosil kökenli yakıtlar veya etanol, metanol ya da hidrojen gibi yenilenebilir yakıtlar olabilir. Beş tür yakıt pili mevcuttur.

| | | |
|---|---|---|
| AFC | – | Alkali Yakıt Pilleri |
| PEMFC | – | Proton Değişim Zar Yakıt Pilleri. |
| DMFC | – | Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili |
| SOFC | – | Katı Oksit Yakıt Pilleri. |
| PAFC | – | Fosforik Asit Yakıt Pilleri. |
| MCFC | – | Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri. |

Doğrudan enerji çevrimi nedeniyle, yakıt pilleri ile teorik olarak %90 verim elde edilebilir. Yakıt pili sistemlerinin diğer enerji üretim birimlerine göre üstünlükleri olmasına rağmen, bazı dezavantajları da bulunmaktadır.

### 2.1.1. Yakıt Pillerinin Avantajları

Yakıt pili termal enerji sistemlerine göre daha yüksek verimle çalışır. Termal sistemlerden elektrik üretiminde sistemin verimi "Carnot Çevrimi Kriterleri"nden etkilenirken, yakıt pili sistemlerinde bu etkileşim yoktur. Termal sistemlerde elektrik üretimindeki verim %35-40'ı geçemezken, yakıt pili sistemlerinde %70-80'e yakın verimle çalışılmaktadır.

Yakıt pilinde meydana gelen emisyon miktarı, diğer yakıtlara göre ihmal edilecek kadar azdır. Yan ürün olarak bir tek su oluşmaktadır. Yakıt pillerinde CO, NOx, yanmamış hidrokarbonlar ve kirletici diğer maddeler oluşmazken, oksitleyici olarak hava kullanıldığında ihmal edilecek kadar az miktarda azot oksitler, hidrokarbonlar kullanıldığında ise çok düşük miktarda $CO_2$ oluşur. Günümüzde çevre kirliliği ve insan sağlığı için birçok yasal kısıtlamaların uygulandığı bu zamanda, diğer teknolojilerde maliyeti çok fazla arttırmaktayken, bu sistemin çevre dostu olması çok değerli bir alternatif yakıt olmasına neden olmaktadır.

Hareketli aksamın bulunmadığı yakıt pillerinde sistem, gürültü kirliliği oluşturmamaktadır.

Yakıt pillerinde kullanılabilecek yakıt sayısı çok fazla olduğundan, fosil ve alternatif yakıtların kullanımının kolaylığı nedeniyle çok farklı alanlarda kullanılabilmektedir.

Yakıt pilleri istenilen büyüklükte ve kapasitede üretilebilir. Basit bir yapıya sahiptirler. Büyüklüklerine göre 10 W'tan 4.5 kW'a kadar olan bir güç yelpazesine sahiptirler. Boyutları bir el çantasında taşınabilecek kadar küçük veya buzdolabı kadar büyük olabilmektedir. Modülerdirler. Gerekli görülen her yerde kullanılabilir ve yerleştirilebilirler. Yakıt pili sistemlerinde yan ürün olarak oluşan atık ısı geri kazanılabilir. Yakıt pilleri dayanıklı ve güvenli sistemlerdir [21].

### 2.1.2. Yakıt Pillerinin Dezavantajları

Yakıt pili kullanımı, çok fazla bilgi ve ileri teknoloji gerektiren bir sistemdir. İlk kurulum aşamasında diğer sistemlerden daha pahalı bir sistemdir. Uygulamalarının tam verimle gerçekleşmesi için uzun zamana ve çok paraya ihtiyaç vardır. Gaz-yakıt

depolama sistemlerinin büyük ağırlıklarda ve geniş hacimlerde olması, yakıt olarak kullanılan temiz hidrojenin pahalı olması, işletim ömürlerinin henüz belirlenmiş olmaması, bazı kimyasal reaksiyonların sadece laboratuar ortamında gerçekleştirilebiliyor olması da diğer dezavantajlarıdır [21].

## 2.2. Katı oksit yakıt hücresi kavramı (SOFC)

Yüksek sıcaklıkta (1000$^{o}$C) çalışırlar. Bu güne kadar ticari alanda en az gelişme gösteren yakıt hücresi olmasına rağmen geleceğin en verimli yakıt hücresidir. SOFC'ler yüksek sıcaklıkta çalıştıkları için doğal gazın ve diğer yakıtların hidrojene dönüşmesi için, ayrı bir birim ve dışarıdan ısı veya buhar verilmesine gerek yoktur. Yüksek sıcaklıktaki hücre içerisindeki yakıt, hidrojen ve karbon monoksite dönüşerek elektrik oluşumu sağlanır. Verimliliği % 70 den daha fazladır. Ayrıca atık ısısı verimli bir şekilde değerlendirilebilir. Hücreler genellikle, seramikten ve 1000$^{o}$C'de oksijen iyonlarının hareketli olduğu bir elektrolitten (genellikle yttria/çinko karışımı) oluşturulur. Hücre üretimi zor ve maliyeti oldukça yüksektir.

Hava elektrodunda, oksijen bir dış devre aracılığıyla sağlanan elektronlar ile reaksiyona girerek oksijen iyonları ($O^{2-}$) formuna dönüşür. Negatif yüke sahip bu iyonlar, elektrolitten geçerek pozitif elektroda doğru hareket etmeye başlarlar. Bu sırada, anoda hidrojen ve karbon monoksit beslenmektedir.

Anoda ulaşan oksijen iyonları, hidrojen ve karbon monoksit ile reaksiyon vererek su ve karbondioksit oluşturur ve serbest elektronlar açığa çıkar[22].

$$CO + O^{-2} \rightarrow CO_2 + 2e^{-2} \text{ anot tepkimesi} \quad (2.1)$$

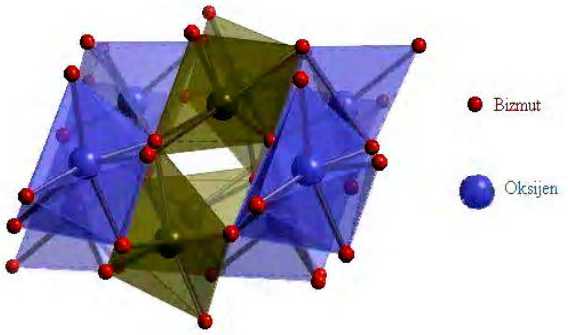
$$H_2 + O^{-2} \rightarrow H_2O + 2e^{-2} \quad (2.2)$$

$$O_2\,(g) + 4e^{-} \rightarrow 2\,O^{-2} \text{ katot tepkimesi} \quad (2.3)$$

## 2.3. Bizmut Trioksit

5A grubu olan bizmutun atom numarası 83 ve kütle numarası 208.980 birimdir. 6.periyotta bulunur, metalik özellik göstermektedir. Elektronik konfigürasyonu $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{3}$ 'dir. Bizmut bileşiklerinde +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Metalik bizmut rombohedral kristaller oluşturur. Bu metal açık gri renkli, sert

ve kırılgan olup, ısıyı çok az iletir. Erime noktası 544.5$^{o}$C, kaynama noktası 1560$^{o}$C ve 20$^{o}$C 'deki yoğunluğu 9.80 g/cm$^{3}$ 'tür. Saf $Bi_2O_3$'tin oda sıcaklığındaki kristal yapısı Şekil 2.2'dedir [11, 23].




Şekil 2.2. $Bi_2O_3$'tin Kristal Yapısı.

**Birim Hücre Parametreleri**:

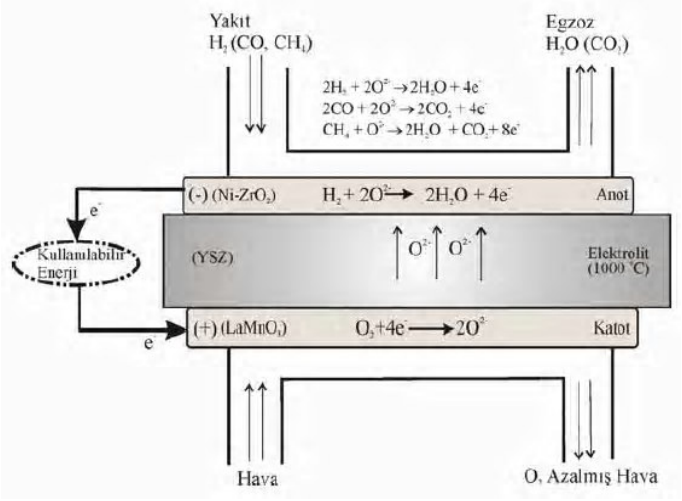
| Gözlenen değerler: | Literatür değerleri :[24,25,26] |
|---|---|
| a=5.847 ± 3.5×10$^{-3}$ [Å] | a=5.850 [Å] |
| b=8.166 ± 4.1×10$^{-3}$ [Å] | b=8.166 [Å] |
| c=7.510 ± 4.8×10$^{-3}$ [Å] | c=7.150 [Å] |
| β=113.014 ± 5.4×10$^{-3}$ [Å] | β=112.940 [Å] |
| V=330.010 [Å] | V=330.39 [Å] |
| ΔΘ=0.039 ± [Å] | |



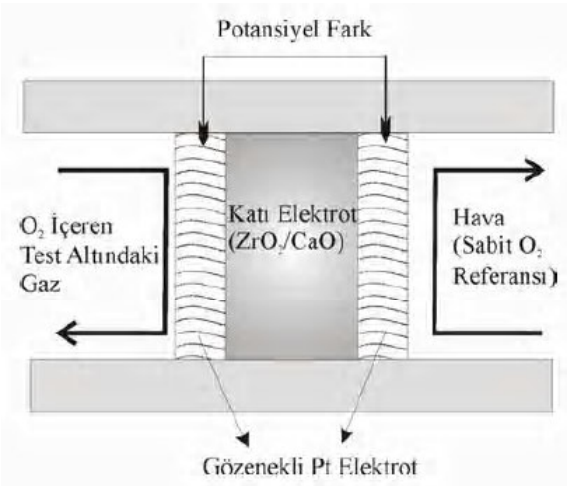
Şekil 2.3. Temel madde Bizmut $Bi_2O_3$

### 2.3.1. $Bi_2O_3$ Fazlarının Endüstriyel ve Bilimsel Önemi

Bizmut trioksit ($Bi_2O_3$) bileşiğinin fazlarının kimyasal yollarla elde edilmesi, karakterize edilmesi ve bazı endüstriyel uygulamaları ile ilgili bilimsel araştırmalar uzun süreden beri devam etmektedir. $Bi_2O_3$ fazlarının endüstriyel ve bilimsel önemlerinden dolayı araştırmaların yoğunluğu da artmaktadır. $Bi_2O_3$ fazları elektrik iletkenlik bakımından oldukça ilginç özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı endüstride bazı katı elektrolitlerin üretiminde temel madde olarak kullanılmalarının yanında, katı elektrokimyasal pillerde de kullanılmaktadırlar. Elektrokimyasal hücreler iki elektrottan meydana gelmiş iyonik iletken membranlar olup temel bileşenleri elektrolitlerdir. İyi çalışan elektrokimyasal hücreler ve katı pillerin geliştirilmesi ve buna bağlı olarak iyonik iletken elektrotların araştırılması ihtiyacı da çeşitli amorf malzemelerin çalışılmasında baş etken olmuştur. Elektrokimyasal hücrelerde yoğun olarak kullanılan elektrolit malzemeler iyonik iletken olan katkılı zirkonya ($ZrO_2$) sistemlerdir. Yapılan çalışmalar özellikle yttria katkılı olan zirkonya sistemler (YSZ) üzerinedir. Katkılı zirkonya sistemler tipik olarak 900 $^oC$ üzerinde çalışırlar. Özellikle katkılama yoluyla kararlı hale getirilmiş zirkonya seramikler, iyonik iletkenliklerinden dolayı, benzinli motorlarda hava/yakıt oranı sensörleri olarak ve erimiş metallerdeki oksijen oranını ölçmek için oksijen sensörü olarak kullanılırlar. Diğer yandan bizmut trioksit bileşiğinin fazları da kristal yapı özelliklerinden dolayı oksijen iyonik iletkenliği göstermektedirler. $Bi_2O_3$ fazlarının elektrik iletkenliklerinin ortamın oksijen gazı kısmi basıncına ve sıcaklığına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Ayrıca zirkonya temelli elektrolitler ile aynı sıcaklığa ait iletkenlikleri kıyaslandığında daha yüksek bir iyonik iletkenliğe sahiptirler. Örneğin $\delta$-$Bi_2O_3$ bileşiği, Y katkılı zirkonya elektrolitlerden bir kaç kat daha yüksek iletkenliğe sahiptir. Bu nedenle $Bi_2O_3$ fazlarına ait iletkenlik çalışmaları önemlidir. İletkenlik mekanizmasının oksijen iyonik iletkenlik tipinde olması ve oksijen iyonlarının ana yük taşıyıcıları olması aynı zamanda oksijen detektörlerinin üretiminde yaygın kullanım alanına sahip olmasını sağlamaktadır [19, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34]. Bu da yanma algılanması kontrolünde kullanılmasının önemini artırmaktadır. Diğer taraftan Bizmut tabanlı süperiletken tabaka ve kablolarda yalıtım malzemesi olarak kullanılabilmesi ile ilgili çalışmalar da vardır [26]. Ayrıca özellikle son yıllarda algılama sistemleri çalışmalarında makinelerin egzoz olarak attığı zehirli $CO_2$ ve NO gaz miktarının tespiti üzerine çalışmalar yapılmaktadır [9, 12, 18].




Şekil 2.4. Katı oksijen yakıt hücresi (SOFC)




Şekil 2.5. Oksijen sensörü

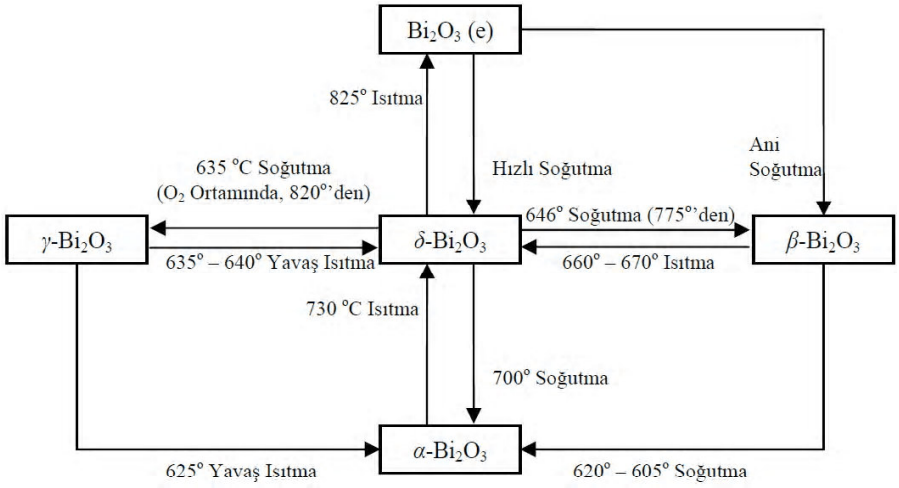
### 2.3.2. Saf $Bi_2O_3$ Kristal Modifikasyonları

$Bi_2O_3$'in şimdiye kadar belirlenen altı kristalografik modifikasyonu (fazı) vardır. Üzerinde yoğun olarak çalışılan önemli dört faz; monoklinik faz ($\alpha$-$Bi_2O_3$), iç merkezli kübik (bcc) faz ($\gamma$-$Bi_2O_3$), yüzey merkezli kübik (fcc) faz ($\delta$-$Bi_2O_3$), tetragonal ($\beta$-$Bi_2O_3$) fazdır. Saf $Bi_2O_3$ için bu fazlardan oda sıcaklığında kararlı olan allotropu monoklinik $\alpha$-$Bi_2O_3$ fazıdır. Diğer üç form $\beta$, $\gamma$ ve $\delta$-fazları yüksek sıcaklıklarda oluşan kararsız kristal modifikasyonlardır. $\delta$-fazı, saf $\alpha$-$Bi_2O_3$'in yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazı olarak

bilinmektedir. Erime sıcaklığı 824 $^{o}$C olan saf $\alpha$-$Bi_2O_3$ yaklaşık 729 °C'ye kadar ısıtılacak olursa yüksek sıcaklıkta kararlı olan $\delta$-$Bi_2O_3$ fazına dönüşür ve bu faz erime noktasına kadar kararlıdır. 729 °C'de meydana gelen $\delta$-$Bi_2O_3$ fazı oda sıcaklığına soğutulurken 650 °C civarında $\beta$-fazına ve yaklaşık 639 °C civarında ise $\gamma$-$Bi_2O_3$ fazına dönüşmektedir. $\beta$ ve $\gamma$ fazları daha da düşük sıcaklıklara kadar soğutulacak olursa, yaklaşık 500 °C civarında tekrar $\alpha$-$Bi_2O_3$ fazına dönüşmektedirler [9, 10, 15, 16, 17, 19, 31, 35, 36, 37, 38].

Saf $Bi_2O_3$ bileşiğine ait hakkında az bilgi bulunan diğer iki faz ise ortorombik faz ($\varepsilon$-$Bi_2O_3$) ve triklinik fazdır ($\omega$-$Bi_2O_3$). Ortorombik tek kristal $\varepsilon$-fazı 240 $^{o}$C sıcaklıkta, triklinik $\omega$-fazı 800 $^{o}$C sıcaklıkta oldukça özel kimyasal reaksiyonlar ve hidrotermal ısıl işlemlerle elde edilmiştir [9, 35].

Aşağıda $Bi_2O_3$ faz dönüşüm sıcaklıkları için dönüşüm diyagramı verilmiştir [9, 37].




Şekil 2.6. $Bi_2O_3$ için faz dönüşüm sıcaklıkları diyagramı

### 2.3.3. Saf $Bi_2O_3$ Fazlarında Örgü Yapısı ve Örgü Kusuru

$Bi_2O_3$ yüksek sıcaklık kararsız fazlarından fcc $\delta$-$Bi_2O_3$ yapısı örgü kusuru içeren florit ($CaF_2$) yapı ile, tetragonal $\beta$-$Bi_2O_3$ yapı ise yine örgü kusurlu florit yapının kristal yapısı bozulmuş biçimi ile aynıdır [10, 15, 16, 39, 40, 41, 42]. Bu iki faz benzer kristal düzene sahiptir [17, 37]. $\delta$-$Bi_2O_3$ florit yapısındaki örgü kusuru, alt örgü olarak adlandırılan oksijen iyonlarının yerleştiği iç örgüdeki boşluklarıdır [10, 16, 17]. Tetragonal $\beta$-$Bi_2O_3$

bileşiğinin kristalindeki bizmut ve oksijen iyonlarının örgüdeki yerleşim düzenleri $\delta$-$Bi_2O_3$ kristalindeki düzen ile benzer olduğu bildirilmiştir [9, 10, 16, 17, 37, 43, 44].

Az incelenmiş olmasına karşılık tetragonal $\beta$-$Bi_2O_3$ yapısının atomlarının hücre düzeni fcc $\delta$-$Bi_2O_3$ benzerliğinden yararlanılarak açıklanır. Sitokiyometrik olmayan $\beta$-$Bi_2O_3$ örgüsü oksijen iyonu boşluğu şeklinde örgü kusuru içerir [10, 16, 37, 39, 43, 44]. Yüksek sıcaklıkta kararlı olan saf $\beta$-$Bi_2O_3$ yapısı, ileriki konularda da açıklanacak olan, Frenkel tipi örgü kusuruna sahiptir ve örgü kusuru yine örgüdeki oksijen iyon boşluklarından oluşur [15]. Frenkel örgü kusuru tipi, örgü kusurunu meydana getiren boş iyon noktalarının konumları ve hareketliliği hakkında tanımlamada bulunur.

Sıcaklığın kristal yapı üzerindeki etkisi "instrinsic" etki, safsızlığın kristal yapı üzerindeki etkisi ise "extrinsic" etki olarak tanımlanır. Örgü düzensizliği sadece yüksek sıcaklıklarda kararlı olan $\beta$, $\gamma$, $\delta$-fazlarda instrinsic'tir [15]. $\alpha$-fazda ise sıcaklığın yükselmesiyle extrinsic etki hızla artarak var olan instrinsic etkiden daha baskın hale gelir, yaklaşık 729 $^oC$'de $\delta$–faza geçene kadar etki extrinsic olur ve sıcaklık etkisi bunun yanında ihmal edilebilir [15]. Saf $Bi_2O_3$ bileşiğinde yüksek ısılarda oluşan bu yarı-kararlı ara fazlardaki örgü kusurları oksijen iyonu boşluklarıdır ve yaklaşık 650-729 $^oC$ arasında $O^{2-}$ iyonları boşluğu hızla artmaya başlar [15]. Yani bu sıcaklıkta meydana gelen fcc $\delta$-$Bi_2O_3$ 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 $^oC$ sıcaklığın üzerinde oksijen ile reaksiyona sokulursa, yüksek miktarda 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'dir. Yapı analizi bu yapının kristal düzeninin yüksek sıcaklık florit yapıya sahip monoklinik δ-$Bi_2O_3$ fazının 2-boyutlu süper yapısı olduğunu göstermiştir [9, 43, 44].

### 2.3.4. Saf $Bi_2O_3$'ün Fazlarını Sentezleme ve Kararlı Hale Getirmesi

Şimdiye kadar saf $Bi_2O_3$ bileşiği üzerinde yapılan çalışmalarda, bileşiğin oda sıcaklığında ve saf halde 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, $La_2O_3$, $SeO_2$, $V_2O_5$, $Eu_2O_3$, $Gd_2O_3$, $Sb_2O_3$, $Dy_2O_3$, $Sm_2O_3$, $Ho_2O_3$ gibi oksitler katkılanacak olursa, $Bi_2O_3$ yukarıda belirtilen fazları oda sıcaklığında kararlı hale gelebilmektedir. $M_xO_y$ katkılama yoluyla $Bi_2O_3$ fazlarının oda sıcaklığında karalı 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, ısıl işlem süresi, ısıl 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 [9, 13, 17, 19, 28, 30, 45-65].

Sitokiyometrik bileşikler genelde yalıtkandır ve $Bi_2O_3$ sitokiyometrik fazları için tüm katyon ve anyon örgü noktaları doludur [29]. Oda sıcaklığında katkılama yoluyla kararlı hale getirilmiş ve sitokiyometrik olmayan δ-$Bi_2O_3$, γ-$Bi_2O_3$ ve β-$Bi_2O_3$ fazları kristal örgülerinde örgü kusurları içermekte olup, literatürde bu kusurların katkı miktarının artışıyla artan, $O^{2-}$ iyonu eksikliğinden kaynaklanan kusurlar olduğu belirtilmektedir [10, 15, 19, 31, 34, 35, 38, 42, 45, 54, 57, 58, 59, 61, 62]. Diğer taraftan katkı miktarı arttıkça birim hücreye ait örgü parametresi de değişir [17, 19, 31, 57, 58, 59, 61, 62]. Örgü parametresindeki bu değişmenin sebebi, katkılanan $M_xO_y$ 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 [17, 19, 45, 47, 57, 58, 60, 61, 62]. İyonik yarıçapların farklılığı aynı zamanda elektrik iletkenliği de etkiler [31, 66]. Katkı katyonlarının örgü içine difüzyon hızı oldukça yavaştır ve sentezlenmenin gerçekleşmesi için uzun ısıl işlem süresi gerekir [17, 19, 55, 57, 58, 60, 61, 62]. Bu da difüzyon ile meydana gelen katyonlar arası yer değiştirme işleminin yavaş olmasından kaynaklanır.

Katyonların yükseltgenmesi sırasında, var olan $O^{2-}$ anyonları rastgele olarak $O_2$ molekülüne dönüşerek örgüden ayrılır ve faz oluşumu sırasında örgüde oksijen kaybı meydana gelir [17, 19, 38, 54, 58, 59, 62, 63, 67].

$2O^{=}$ (örgü) $\rightarrow O_2 + 4e^- + 2\square$ ($\square$: Oksijen iyon boşluğu)

Bu nedenle katkılama yoluyla kararlı tek faz elde edilmiş yapılarda birim hücredeki oksijen anyon örgü noktaları $O^{2-}$ iyonları tarafından tamamen doldurulmamıştır ve katkılanan oksit bileşiğinin derişimine bağlı olarak örgüde oksijen anyonu boşlukları ortaya çıkmıştır. Eğer katkı maddesi $Ln^{2+}$ grubu elementlerin oksit bileşikleri olursa elde edilen kararlı tek faz $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3)_x$ ikili bileşiğinin yapı (genel, bileşik, kompozisyon) formülü aşağıdaki şekilde verilir [57, 58, 59, 62].

$Bi(III)_{2-2x}Ln(II)_{2x}O_{3-x}\square_x$

Burada Ln(II) katkılanan $Ln_2O_3$ bileşiğinden indirgenerek örgüye yerleşen $Ln^{2+}$ katyonu, Bi(III) $Bi^{3+}$ katyonu, $\square$ yükseltgenerek örgüden ayrılan oksijen gazının yerine örgüde meydana gelen oksijen iyon boşluğu, x tek fazlılığın gözlendiği ikili bileşikteki katkı mol miktarıdır. Benzer bileşik formülleri başka araştırmacılar tarafından da ortaya konulmuştur [31, 55]. Bu genel formüle göre katkılanan $Ln^{3+}$ iyonu $Ln^{2+}$ iyonuna indirgenir, örgüdeki her iki $Bi^{3+}$ iyonu ile yer değiştiren her iki $Ln^{2+}$ iyonu başına örgüden bir adet $O^{2-}$ iyonu ayrılır ve yapıda oksijen iyon boşluğu meydana gelir. Katkılanan $Ln_2O_3$ oksit bileşikleri aşağıda gösterilen denkleme göre yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu vermektedirler ve oksijen boşluğu aşağıdaki reaksiyon denkleminde görülen mekanizma ile meydana gelir.

$2O^{2-} + 4Ln^{3+} \rightarrow O2_{(gaz)} + 4Ln^{2+} + 2\square_{(örgü)}$

Denkleme göre reaksiyon sırasında $Ln^{3+}$ katyonları, $Ln^{2+}$ katyonlarına indirgenmekte ve $Bi^{3+}$ katyonları ile yer değiştirerek örgü noktalarına yerleşmektedir [19, 57, 58, 61, 62]. $Ln^{2+}$ katyonlarının iyonik yarıçaplarının $Bi^{3+}$ iyonik yarıçapından büyük olması nedeniyle de birim hücre sabitleri katkı miktarı ile birlikte artış gösterir. Katyonların indirgenmeleri esnasında kristal örgüde var olan $O^{2-}$ iyonları $O_2$ gazına yükseltgenmektedir. Bu durum ise kristal örgüsünde anyon boşluklarının oluşumuna neden olmaktadır.

Katkının cinsi de sentezlenen fazın türünü belirler. Kullandığımız katkı bileşiklerindeki katyonların Shannon ve Prewitt (1969) ve Jia (1991) tarafından bildirilen iyonik yarıçapları aşağıdaki çizelgede yer almaktadır [68, 69]. Aşağıda görüldüğü gibi Eu ve Sm iyonlarının yarıçapları birbirine çok yakın, Dy iyonunun yarıçapı ise farklıdır.

Tablo 2.1. Bazı iyonların iyonik yarıçapları

| İyon | R (Å) | Ref. |
|---|---|---|
| $Bi^{3+}$ | 1,02 | 69 |
| $O^{2-}$ | 1,40 | 69 |
| $Dy^{3+}$ | 0,91 | 69 |
| $Dy^{2+}$ | 1,07 | 68 |
| $Eu^{3+}$ | 0,95 | 69 |
| $Eu^{2+}$ | 1,17 | 69 |
| $Sm^{3+}$ | 0,96 | 69 |
| $Sm^{2+}$ | 1,19 | 68 |

$Bi_2O_3$ içerisine oksit bileşik katkılamak 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 ısıl işlem uygulandıkça renklerde koyu renklere, kızıl kahverengiye doğru bir koyulaşma gözlenir. Bu renk koyulaşması katkı miktarı arttıkça artmaktadır. Oluşan $O^{2-}$ boşlukları renk değişimine katkı yapar. Renk farkları, ışık absorbsiyon mekanizması yoluyla deşik noktalarındaki (renk noktaları) elektronlar tarafından oluşturulur [9, 16, 19, 54, 62].

### 2.3.5. $Bi_2O_3$ ve Fazlarının İletkenlik Türü

Saf $Bi_2O_3$

$\alpha$-$Bi_2O_3$ oda sıcaklığında p-tipi elektronik iletkenlik gösterir. Faz dönüşümü ile birlikte, yaklaşık olarak 550 $^oC$ sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı $1,3x10^{-5}$ atm altında ya da 650 $^oC$ üzerinde n-tipi iletkenliğe geçer. $\alpha$-fazı baskın olarak 400-729 $^oC$ arasında elektronik

iletkenlik gösterir. Bu iletkenlik mekanizmasında yüklü boşluklar (holler) ana yük taşıyıcılarıdır [15]. 650-729 $^{o}$C arasında $O^{2-}$ iyonları boşluğu hızla artmaya başlar. 730 $^{o}$C civarında $\delta$-kübik faza geçince yalnızca iyonik iletkenlik göstermeye başlar. Erimiş $Bi_2O_3$ için de iletkenlik mekanizması baskın olarak iyoniktir [9, 12, 15, 31, 33, 35, 54, 70].

Saf $Bi_2O_3$'e ait kararsız yüksek sıcaklık $\beta$, $\gamma$, $\delta$ fazlarındaki iletkenlik baskın olarak iyoniktir. Oksijen iyonları mobil yük taşıyıcılarıdır. Oksijen örgü kusuru içeren $\delta$-fazdaki iyonik iletkenlik diğer üç fazdan daha yüksektir. Karışık tip iletkenlik gösteren $\delta$-$Bi_2O_3$ iyonik ve elektronik iletkenliği bir arada gösterir fakat yüksek sıcaklıkta oksijen iyonları en büyük yük taşıyıcılarıdır [15]. $\delta$-$Bi_2O_3$ ortalama bir basınç altında elektron yoğunluğu, deşik yoğunluğundan daha küçüktür ve ayrıca bu fazda p-tip iletkenlik n-tip iletkenliğin üzerinde baskındır [71]. $\delta$-$Bi_2O_3$ genel formülü $Bi_{3+}O_{1,5}\square_{0,5}$ şeklindedir, yapısında %25 oranında boş oksijen iyon boşlukları içerir ve saf olan bu yüksek sıcaklık kararsız fazı, sıcaklıktan ileri gelen *instrinsic* iletkendir [40]. Saf $\beta$-$Bi_2O_3$ yüksek sıcaklıkta hızlı iyonik iletkenlik olarak adlandırılan yüksek iletkenlik gösterdiği daha önce Harwig ve Gerards (1979) tarafından bildirilmiştir [36]. $\beta$-$Bi_2O_3$ düşük oksijen basıncı altında ana yük taşıyıcısı olan oksijen iyonu ortamda azalacağından dolayı karışık tip iletkenlik gösterir [47].

Katkılı $Bi_2O_3$

$Bi_2O_3$ içerisine yapılan katkıdan dolayı kristal yapıda meydana getirilen oksijen kusurları, kararlı hale getirilmiş $\beta$, $\gamma$, $\delta$ fazlarında oksijen iyon iletkenliğine yol açar [19, 34, 54, 55, 57, 58, 61, 62]. Katkılama yoluyla oda sıcaklığında kararlı hale getirilmiş tetragonal ($\beta$-$Bi_2O_3$) faz $O^{2-}$ iyonu iletkenliği gösterir. Kararlı hale getirilmiş kübik fcc ($\delta$-$Bi_2O_3$) $O^{2-}$ iyonu iletkenliği ve elektronik iletkenliği (karışık iletkenlik) birlikte gösterir. Kararlı hale getirilmiş kübik bcc ($\gamma$-$Bi_2O_3$) 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 [12, 13, 17, 19, 30, 31, 45, 46, 48, 54, 55, 57, 58, 61, 62, 71].

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 yönlenir ve ölçülebilir iletkenlik gözlenir. Bu durum iletkenlik grafiklerinde düşük sıcaklık bölgelerinde dalgalanmalar ile kendini gösterir. Sıcaklığın artmasıyla iletkenliğin artması iyonik mobilitenin 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 $^oC$ altında) anyonların ısıl enerjisi anyonlardan daha düşük enerji durumlarının dışına atlamaları için yeterince yüksek değildir. Termal titreşimler iletkenliğe katkıda bulunan iyonların zıplama sürecine veya zıplama uzaklığının kısaltılması yoluyla kısa süreli etkilerde bulunurlar [19].

$Bi_2O_3$ dışında başka yalıtkanlarda da benzer katkılama yolu ile kararlı hale getirilmiş ve iyonik iletkenlik gösteren bileşikler de araştırılmıştır [72, 73, 74, 75, 76]. Bütün bu çalışmalar içinde daha düşük sıcaklıkta daha yüksek iletkenlik gösteren malzemelerin geliştirilmesi başlıca amaç olmuştur. Ayrıca $Bi_2O_3$ fazlarının aynı amaç için kullanılan diğer malzemelere oranla daha yüksek elektrik iletkenlik gösteriyor olması $Bi_2O_3$ üzerine yapılan çalışmaların öneminin gün geçtikçe artmasına sebep olmuştur.
Katkılama yoluyla oda sıcaklığında kararlı hale getirilmiş $Bi_2O_3$ fazlarına ait literatürde ölçülmüş bazı iyonik iletkenlik değerleri aşağıdaki Tablo 2.2'de verilmiştir [9].

Tablo 2.2. Bazı katkılı $Bi_2O_3$ temelli sistemlerin bildirilen iletkenlik değerleri

| Bileşik Madde | T ($^oC$) | σ ($ohm^{-1}cm^{-1}$) | Ref. |
|---|---|---|---|
| $Bi_2O_3 - \delta$ | 800 | 2,3 | 31 |
| $Bi_2O_3 - \beta$ | 600 | $1x10^{-3}$ | 31 |
| $Bi_2O_3 - \beta$ | 650 | $2x10^{-3}$ | 31 |
| $(Bi_2O_3)_{0,84}(Ba_2O_3)_{0,16}$ | 600 | $8,8x10^{-2}$ | 31 |
| $(Bi_2O_3)_{0,43}(Te_2O_3)_{0,57}$ | 600 | $1,1x10^{-3}$ | 31 |
| $(Bi_2O_3)_{0,33}(Ti_2O_3)_{0,67}$ | 600 | $4x10^{-5}$ | 31 |
| $(Bi_2O_3)_{0,33}(Sn_2O_3)_{0,67}$ | 600 | $1,7x10^{-4}$ | 31 |
| $(Bi_2O_3)_{0,33}(Zr_2O_3)_{0,67}$ | 600 | $3x10^{-4}$ | 31 |
| $Bi_{23}P_4O_{44,5}$ | 600 | $1x10^{-2}$ | 31 |
| $(Bi_2O_3)_{1-x}(Nb_2O_5)_x$ | 700 | $1,9x10^{-1}$ | 31 |
| $(Bi_2O_3)_{1-x}(Sb_2O_3)_x - \beta$ | 500 | $2,5x10^{-4}$ | 17 |
| $(Bi_2O_3)_{1-x}(MoO_3)_x - \beta$ | 600 | $9,0x10^{-3}$ | 55 |
| $(Bi_2O_3)_{50}(MoO_3)_{50}$ | 750 | $1,0x10^{-4}$ | 55 |
| $(Bi_2O_3)_{0,875}(MoO_3)_{0,125} - \delta$ | 700 | $1,0x10^{-2}$ | 46 |
| $(Bi_2O_3)_{1-x}(MoO_3)_x - \delta$ (x=0,125) | 500 | $1,0x10^{-3}$ | 46 |
| $(Bi_2O_3)_{1-x}(V_2O_5)_x - \gamma$ | 700 | $8,3x10^{-2}$ | 19 |
| $(Bi_2O_3)_{1-x}(Sb_2O_3)_x - \gamma$ | 500 | $1,8x10^{-3}$ | 45 |
| $(Bi_2O_3)_{1-x}(SrO)_x$ | 700 | $2,2x10^{-1}$ | 54 |
| $(Bi_2O_3)_{1-x}(SrO)_x$ | 500 | $6,0x10^{-3}$ | 54 |
| $(Bi_2O_3)$-$(Tb_2O_3)$-$(V_2O_3)$ - $\delta$ | 700 | $5,0x10^{-1}$ | 52 |
| $Bi_{0.775}La_{0.225}O_{1.5}$ | 400 | $1,0x10^{-3}$ | 14 |
| $Sm_{10}Si_6O_{27}$ | 700 | $3,90x10^{-4}$ | 76 |
| $Dy_{10}Si_6O_{27}$ | 700 | $1,86x10^{-6}$ | 76 |
| $Bi_2VO_5 - \beta$ | 700 | $5x10^{-2}$ | 49 |
| $Bi_2VO_5 - \gamma$ | 700 | $2,5x10^{-1}$ | 49 |
| $Bi_3W_2O_{10,5}$ | 600 | $2,91x10^{-5}$ | 50 |
| $Bi_{0,75}Dy_{0,25}O_{1,5} - \delta$ | 500 | $1,35x10^{-2}$ | 67 |
| $Bi_{0,75}Dy_{0,25}O_{1,5} - \delta$ | 650 | $1,2x10^{-1}$ | 67 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Bi_{0,75}Dy_{0,25}O_{1,5}-\delta$ | 880 | $4,6x10^{-1}$ | 67 |
| $Bi_{0,80}Sm_{0,20}O_{1,5}-\delta$ | 500 | $2,3x10^{-3}$ | 67 |
| $Bi_{0,80}Sm_{0,20}O_{1,5}-\delta$ | 650 | $2x10^{-2}$ | 67 |
| $Bi_{0,80}Sm_{0,20}O_{1,5}-\delta$ | 880 | $1,5x10^{-1}$ | 67 |
| $(Bi_2O_3)_{0,715}(Dy_2O_3)_{0,285}-\delta$ | 500 | $7,1x10^{-3}$ | 66 |
| $(Bi_2O_3)_{0,715}(Dy_2O_3)_{0,285}-\delta$ | 700 | $1,4x10^{-1}$ | 66 |

## 2.4. Gadelenyum Trioksit

Gadelenyum atom numarası 64, atom ağırlığı 156.9 olan, Gd sembolü ile bilinen periyodik çizelgenin III B grubu lantanidler dizisinden bir elementtir. 1880'de Marignac ve 1886'da Lecoq de Boisbaudranca tarafından oksidi biçiminde birlikte bulunduğu elementlerden ayrılmıştır. Fiziksel özelliklerini incelediğimizde renksizdir ya da açık sarımsı renkli bir metal olarak da gözlemlenebilir. Yüksek ısıda erir, parlak gri renkte katı bir elementtir. Manyetokalorik etkisi yüksektir. Dolayısıyla genelde manyetik soğutucu olarak kullanılır[91,92].

Fiziksel Özellikleri:

Yoğunluğu : 7.9010 g/mL
Erime noktası : 1312 °C (1585 $^{o}$K)
Kaynama noktası : 3250 °C (3523 $^{o}$K)
Molar hacmi : 19.90 ml/ mol
Özgül ısısı : 0.230 J $g^{-1}$ $K^{-1}$
Isı iletkenliği : 0.106 W/cmK
Buharlaşma Entalpisi : 305 kJ $mol^{-1}$
Atomlaşma Entalpisi : 398 kJ $mol^{-1}$

Kimyasal Özellikleri:

Elektronik konfigürasyonu : [Xe].$4f^7$.$5d^1$.$6s^2$
Kabuk yapısı : 2.8.18.25.9.2
Elektronegatiflik : 1.20(Pauling birimine göre)
Elektron ilgisi : 50 kJ/mol

Atomik yarıçapı : 180 pm (hesaplanan 233 pm)
Oksidasyon sayısı : 3

İyonlaşma enerjisi

I. İyonlaşma Enerjisi : 593.4 kJ $mol^{-1}$
II. İyonlaşma Enerjisi : 1170 kJ $mol^{-1}$
III. İyonlaşma Enerjisi : 1990 kJ $mol^{-1}$
IV. İyonlaşma Enerjisi : 4250 kJ $mol^{-1}$

İzotopları:

Tablo 2.3. Gadelenyum'un izotopları

| İzotop | Yarılanma Süresi |
|---|---|
| $^{151}Gd$ | 124 gün |
| $^{153}Gd$ | 241.6 gün |
| $^{154}Gd$ | Kararlı |
| $^{155}Gd$ | Kararlı |
| $^{156}Gd$ | Kararlı |
| $^{157}Gd$ | Kararlı |
| $^{158}Gd$ | Kararlı |
| $^{159}Gd$ | 18.6 saat |

Erime noktası 2330 °C, kaynama noktası 3233°C, yoğunluğu d=7,41 gr/$cm^3$'tür. Oda sıcaklığında kristal yapısı heksagonaldir. Doğal gadalinyum yedi izotopun karışımından oluşmuştur. Gd-152 (% 0,20); Gd-154 (% 2,15); Gd-155 (% 14,7), Gd-156(% 20.47); Gd-157 (% 15,68); Gd-158(% 24,7); Gd-160 (% 21,9). Gd-152 izotopu yarılanma süresi 1,1.1014 yıl olan alfa ışıyıcısı radyoaktif izotoptur. Kütle numarası 145-151, 153, 159, 161 ve 162 olan yapay radyoaktif izotopları da elde edilmiştir[91, 92].

Kimyasal özelliklerini incelediğimizde Gadelenyum için periyodik çizelgenin III B grubunda bulunan lantanidlerin, itriyum grubundan nadir toprak metalidir diyebiliriz. Yüzeyi havada donuklaşır. Kimyasal bakımdan lantana benzer ve +3 olan tek bir yükseltgenme basamağı vardır. Yerkabuğunda bulunma oranı milyonda 4,5-6,4

kadardır. Somarskit, gadolinit (ilterbit), ksenotim ve öteki nadir toprak minerallerinde grubun öteki elementleriyle birlikte bulunur. Gadelenyum, potasyum ve lityum klorür karışımının 625-675°C'de elektroliziyle metalik olarak elde edilir. Bazı Gadelenyum bileşiklerini kısaca özetleyecek olursak:

Gadelenyum oksit:

$Gd_2O_3$ Gadolinia. Gadelenyum hidroksit, nitrat, karbonat ya da oksalatin kızdırılmasıyla elde edilen renksiz, nem çekici, ağır bir tozdur. Havadan karbon dioksit soğurur. Bazı çekirdek reaktörlerinde kontrol çubuklarında kullanılır.

Gadelenyum hidroksit: $Gd(OH)_3$ Gadelenyum tuzlarının çözeltilerine alkali hidroksit ya da amonyak çözeltisi katılmasıyla oluşan jelâtinimsi çökelti. Havadan karbon dioksit soğurur[93, 94].

Hava ile Reaksiyonu

Gadelenyum metali havada zamanla matlaşır ve yanarak Gadelenyum (III) oksidi oluşturur.

$4Gd + 3O_2 \rightarrow 2Gd_2O_3$

### 2.4.1. $Gd_2O_3$ Fazlarının Endüstriyel ve Bilimsel Önemi

Gadelenyum oksit ($Gd_2O_3$), aynı zamanda asit içerisinde çözünebilen ancak su içerisinde çözünemeyen beyaz bir toz olarak da bilinir. Havadaki nemi ve karbondioksiti emme eğilimi de vardır.

Gadelenyum oksit daha çok şu alanlarda kullanılır[95]:

- Renkli televizyon tüplerinde renk maddesi olarak,
- Optik camlarda
- Atomik reaksiyonlarda absorpsiyon materyali olarak
- Gadelenyum-itriyum birleşiminden oluşan lal taşları(garnet) mikrodalga uygulamalarında kullanılır.
- Demir, krom gibi metallere %1 oranında katılarak, alaşımın ısıya ve oksitlenmeye karşı direncini arttırmak amacıyla,

- CD disketi yapımında,
- Süper iletkenlik özelliğinden dolayı birçok uygulamada,

## 2.5. Evropiyum Trioksit

Evropiyum (Eu), atom numarası 63, atom ağırlığı 122 olan, yalnız tuzları ve bir tek oksidi bulunan parlak gri renkte kimyasal bir elementtir. İlk olarak 1901 yılında Eugene Demarcay tarafından bulunan, insan yapımı bir elementtir. Element gümüş renginde olup, renkli televizyonlarda kullanılır[20, 22].

- Atomik ağırlığı : 151.964
- Erime sıcaklığı : 822 °C
- Kaynama sıcaklığı : 1597 °C
- Nötron sayısı : 89
- Sınıfı : Seyrek toprak
- Kristal yapısı : Kübik
- Öz kütle : 293k(g/cm³):5.259

Tablo 2.4. Evropiyum'un temel özellikleri[26]

| Elementler | Evropiyum |
|---|---|
| Sembol | Eu |
| Atom numarası | 63 |
| Element serisi | Lantanitler |
| Grup / Periyot | 0 / 6 |
| Blok | f-block |

Tablo 2.5. Evropiyum'un fiziksel özellikleri[26]

| Maddenin hali | Katı |
|---|---|
| Yoğunluk | 5.264 g/cm$^3$ |
| Ergime noktası | 1099K (826°C, 1519°F) |
| Kaynama noktası | 1802K (1529°C, 2784°F) |

Tablo 2.6. Evropiyum'un atom özellikleri[26]

| Atom özellikleri | |
|---|---|
| Atom ağırlığı | 151.964 g/mol |
| Kristal yapısı | Kübik yapı |
| Elektronegatifliği | 1.20 |
| Atom yarıçapı | 185 pm |
| Atom yarıçapı (hes.) | 231 pm |
| Elektron dizilimi | [Xe] $4f^7$ $6s^2$ |
| Enerji seviyesi başına Elektronlar | 2, 8, 18, 25, 8, 2 |
| Protonlar | 63 |
| Nötronlar | 89 |

### 2.5.1. $Eu_2O_3$ Fazlarının Endüstriyel ve Bilimsel Önemi

Evropiyum, periyodik cetvelin lantanitler serisinden metal bir elementtir. Bilinen iki doğal izotopu vardır. Pembe renkli bileşikler yapar. Önemli bir kullanım alanı yoktur [22, 26].

## 2.6. Elektriksel İletkenlik

Elektriksel yüklerin herhangi bir etki ile bir yönde veya her iki yönde de hareketi elektriksel iletkenlik olarak tanımlanır. Elektriksel iletkenlik hareketli taneciklere göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırmada hareketli tanecikler elektronlar ise elektronik iletkenlik, iyonlar ise iyonik iletkenlik, her iki tanecik türününse hareketli olduğu iletkenlik türü karma iletkenlik olarak tanımlanmıştır. Bu durumda iletkenlik üçe ayrılır ve Tablo 2.7'de görüldüğü şekilde gruplandırılır [11].

Tablo 2.7. İletkenliğin sınıflandırılması

**ELEKTRİKSEL İLETKENLİK**

| **Elektronik İletkenlik** (Yük taşıyıcılar elektronlar) | **İyonik İletkenlik** (Yük taşıyıcılar iyonlar $O^{2-}$, $Li^{+}$) | **Karma İletkenlik** (Yük taşıyıcılar iyonlar+elektronlar) |
|---|---|---|
| 1. Metalik İletkenlik | 1. Katı Elektrolitler | $\delta$-$Bi_2O_3$ Fazı |
| 2. Yarıiletkenlik | 2. Süperiyonik İletkenlik | |
| 3. Süperiletkenlik | 3. Hızlı İyon İletkenliği | |

Bir malzemenin elektrik iletimi iyonik ya da elektronik mekanizmalardan biri ile olur [78]. Yarıiletkenlik, süper iletkenlik ve metalik iletkenliği içine alan elektronik iletkenliğin dışında diğer iletkenlik türü iyonların hareketine bağlı olan iyonik iletkenliktir. İyonik iletkenlik özellikle $O^{-2}$, $N^{-3}$, $Cl^{-}$, $B^{-2}$ gibi anyonlar veya $H^{+}$, $Na^{+}$, $Li^{+}$ gibi katyonların hareketleri ile görülür [78]. Bir örgüdeki atomlar örgü noktalarında sabit kalma eğilimindedirler ve sadece kristal kusurları boyunca hareket ederler. Bu iyonların kristal örgüsündeki yerlerini değiştirmeleri yoluyla yaptıkları hareketleri sonucunda oluşan iletkenlik türü iyonik iletkenliktir. İyonların (katyon veya anyon)kristal örgüde hareket etmeleri (göç etmeleri) ile gerçekleşen iletkenliğe iyonik iletkenlik, bu tür iletkenliğe sahip katılara da özel olarak katı elektrolit denir.

Yalnızca yüksek sıcaklıkta atomların termal enerjilerinin yüksek olduğu ve örgü kusuru konsantrasyonunun çok yüksek sayılara ulaştığı yerlerde bu tür iletkenlik fark edilebilir.

NaCl, MgO gibi çoğu kristal malzemeler düşük iyonik iletkenliğe sahiptir. Çünkü atomlar termal titreşimlerine rağmen örgü noktalarından ayrılamazlar. Bunun tersi olarak, çoğu katı elektrolit malzemeler yüksek iyonik iletkenliğinden dolayı hızlı iyonik elektroliti ya da süper iyonik elektroliti olarak sınıflandırılırlar.

Tablo 2.8. Malzemelerin Elektriksel İletkenlik Değerleri

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

Genel olarak kristal içinde iyonik iletkenliğin ortaya çıkması için şu şartlar gereklidir; tek tip iyonların çoğu hareketli olmalıdır, hareketli iyonların atlayabilmesi için çok sayıda boş örgü noktaları olmalıdır, iki komşu örgü noktası arasında atlamanın olabilmesi için düşük bir aktivasyon enerji engeline sahip örgü olmalıdır.

Bazı iyonik katılar yapılarında, bir elektrik alan içinde iyonların göç etmesine izin veren noktasal örgü kusurları içerirler. Bu örgü kusurları yük taşıyıcılar olarak görev alır. Örgüdeki kusurlardan iyonun hareketi ile iyonik iletkenlik gerçekleşir.

İyonik iletkenlik için iyonların bir ya da daha fazla tipinin malzeme boyunca iletilmesi gerekir. Düşük sıcaklıklarda, bir iyonun örgü içinde hareket etmesi için küçük bir alan vardır. Bu alan sadece atomların, bulundukları nokta civarında titreşimi için yeterlidir. İyonların örgü içindeki hareketine örgü çeşitli kısıtlamalar getirir ve hareket rastgele olmaz. Ancak sıfırdan farklı bir sıcaklıkta örgüde kusur meydana getirilirse iyonlar hareket edebileceklerdir. Sıfır sıcaklıkta sistemin serbest enerjisi potansiyel enerji tarafından baskılanır. Sıcaklık artırıldıkça sistemin düzensizliğinin derecesi olan entropinin artmasından dolayı sistemin serbest enerji dağılımı oldukça belirginleşir. Sistem artan serbest enerjiyi en aza indirmek ve kararlılığını artırmak için en düşük düzeyde örgü boşluklarını sahip olmalıdır. Bu durum mobil taneciklerin sürekli örgü kusurlarından hareketi ile gerçekleştirilir [77]. Taneciklerin bu hareketi bir elektrik alan ile yönlendirilerek iletkenlik meydana getirilir. Katı haldeki malzemenin iletkenliği, yük

taşıyıcıları konsantrasyonu, kristalin sıcaklığı, iyonun örgü içinde hareket edebilirliği, kristal içindeki kusurun miktarı gibi özelliklerden etkilenir. Örgüde boşluk kusurları normalde iki metotla meydana getirilir. Bunlardan biri kristalin ısıtılması sonucunda meydana gelen örgü kusurlarıdır. Bir diğer yolu ise safsızlık katkılamaktır. Sıcaklık ve safsızlık iyonik iletkenliği büyük oranda etkiler. Safsızlık katkılanmış bileşiklerde yüksek sıcaklıkta bu iki etki de iletkenlikte rol oynar. Düşük sıcaklıklarda, elektriksel iletkenlik oldukça azdır. Bu durumda safsızlık etkisi ile meydana gelen kusurlar daha baskındır. Ancak yüksek sıcaklıklara çıktıkça sıcaklık etkisiyle oluşan kusurlar artacağından katı karışık tip örgü kusur içermeye başlar bu durumda gözlenen iletkenlik türü karışık tip iletkenliktir. Elektriksel iletkenliğin artmasının ana nedeni kristal örgüde oluşan örgü kusurlarıdır.

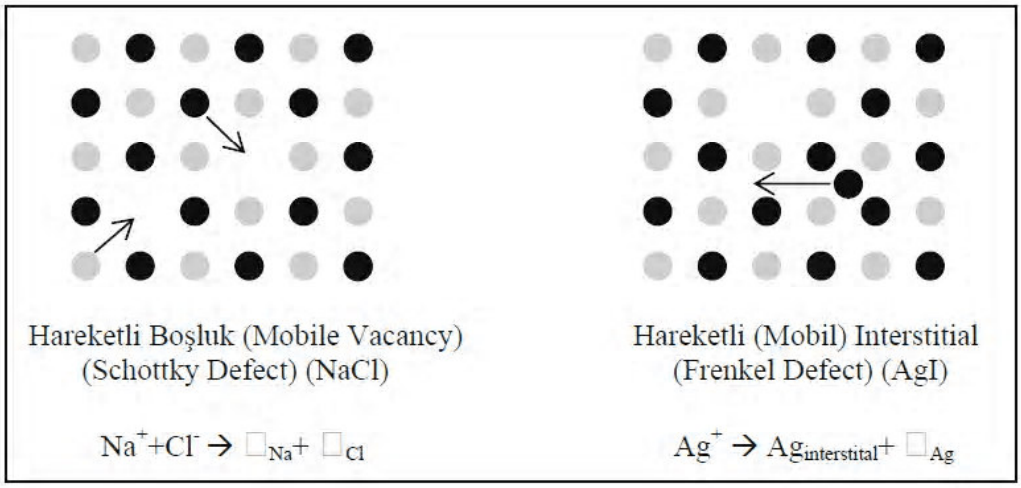
## 2.7. Örgü Kusuru

Örgüde boşluk kusurları normalde iki metotla meydana getirilir. Bunlardan biri kristalin ısıtılması sonucunda (instrinsic etki) meydana gelen örgü kusurları, diğeri de safsızlık katkılanması yoluyla (extrinsic etki) örgüde meydana gelen kusurlardır [9].

Saf kristal bir bileşiğin yapısında örgü sıcaklığının yükseltilmesi yoluyla kristal içindeki iyonların hareketini belirleyen iki önemli noktasal kusur (point defect) türü vardır; Schottky ve Frenkel kusurları. Schottky kusurunda katyon ve anyon iyon çifti konumlarından ayrılır ve boşluklar ortaya çıkar. NaCl kristali buna güzel bir örnektir. Frenkel örgü kusurunda ise bir tek iyon bulunduğu örgü noktasından ayrılır ve örgü içerisinde herhangi bir boşluğa yerleşmeksizin atomlar arasında (interstitial bölgelerde) rastgele dolaşır. Bu kusur tipi hareketli iyonun katyon ya da anyon olması durumuna göre Katyon Frenkel ve Anyon Frenkel olmak üzere iki tip olarak kendini gösterir. Katyon Frenkel kusurları daha çok karşılaşılandır. Çünkü katyonlar anyonlardan genel olarak daha küçük iyonik yarıçapa sahip olduklarından interstitial ara konumlara daha kolay yerleşirler [77]. AgCl kristali katyon Frenkel, floritler ($CaF_2$, $SrF_2$, $ZrO_2$, $UO_2$) de anyon Frenkel kusurlarına güzel birer örnektir. Her iki kusurda da örgüde boşluk meydana gelir ve iyon başka bir boşluğa zıplar. Bu hareket katı içinde iletkenliğin meydana gelmesini sağlar. İyonun zıplamasıyla boşluğun yer değiştirmesi boşluk göçüdür. İyonun interstitial bir konumdan başka bir komşu interstitial siteye göçü ise

interstitial göçü mekanizmasıdır. Bu mekanizmada iyonların hareket mesafesi uzundur [77]. Örneğin saf $\beta$-$Bi_2O_3$ yapısı yüksek sıcaklıkta Frenkel örgü kusurları içerir [15].

Örgüde kusur meydana getirmenin bir diğer yolu ise safsızlık katkılamaktır. Safsızlık (aliovalent) katkılama örgüde hareketli interstitial ya da hareketli boşluk kusurlarının oluşmasına neden olur [29].



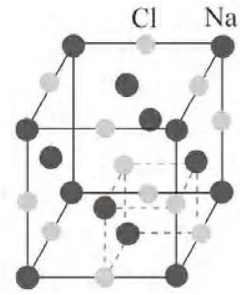

Şekil 2.7. Örgü kusuru tipleri ve yük taşıyıcısının hareketi

İyonik iletkenlik *Katyon İyonik İletkenliği* ve *Anyon İyonik İletkenliği* olarak iki gurupta incelenir.

### 2.7.1. Katyon iyonik iletkenliği

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

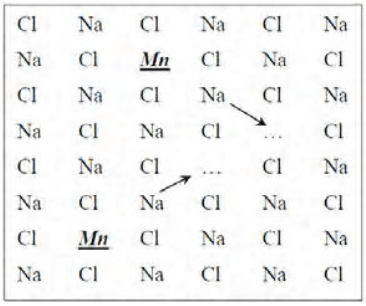
Katyon iyonik iletkenliğe en basit ve açık örnek katkılı NaCl bileşiğidir. NaCl iyonik iletkenliğinin büyüklüğü iyon boşluklarının sayısına, kristalin termal durumuna ve safsızlığa bağlıdır. Zayıf iyonik iletkenlik gösteren NaCl normalde fcc birim hücre tipine sahiptir ve kristal örgüsündeki birim hücreler Şekil 2.8 gösterildiği gibidir.




Şekil 2.8. NaCl kristalinin örgü düzeni

Köşelere ve yüzeylerin ortasına Na, küp hacim merkezine ve kenar yüzey ortalarına Cl gelecek şekilde iyonlar örgüye yerleşir. Birim hücredeki $Na^+$ katyonu sayısı 8*(1/8)+6*(1/2) = 4 tanedir. $Cl^-$ iyonu sayısı da 1+12*(1/4) = 4 tanedir. Bu değerlere göre birim hücre formülü $Na_4Cl_4$ şeklindedir veya NaCl formülünden birim hücrede 4 tane var demektir. NaCl kristalindeki birim hücrede düzenli bir şekilde $Na^+$ ve $Cl^-$ iyonları yerleşmiştir.

NaCl örgüsü içine katı hal reaksiyonlarıyla $MnCl_2$ katkılanacak olursa, $Na^+Cl^-$ ve $Mn^{2+}Cl^-$ yük dağılımına göre kristal örgüdeki 2 tane $Na^+$ katyonu yerine 1 tane $Mn_2^+$ katyonu gelir. Kristal örgüdeki $Na^+$ katyonlarıyla $Mn^{2+}$ katyonları bir yer değiştirme (sübstitisyon) katı hal reaksiyonu oluşturarak örgüden ayrılan $Na^+$ yerine $Mn^{2+}$ örgüye yerleşir. $Mn^{+2}$ katyonlarının kristal örgüye yerleşmesi sonucunda, katkılanan her bir $Mn^{2+}$ katyonu başına 1 tane $Na^+$ katyonu boşluğu oluşur. Elektrik yükü bakımından düşünürsek katkılanan her $Mn^{2+}$ iyonu başına 1 tane $Na^+$ boşluğu oluşur. Katkılanan $Mn^{2+}$ miktarı arttıkça kristal örgüde oluşan boşlukların miktarı da artmış olur. Bu da kristalde oluşan kristal yapı hatasıdır.



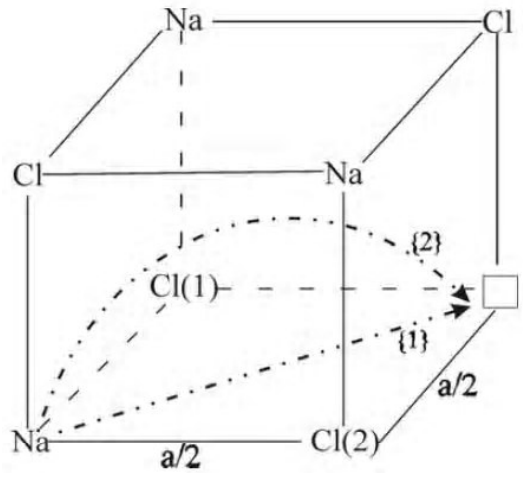

Şekil 2.9. Na katyonu iletimi

Görüldüğü gibi, x tane $Mn^{2+}$ iyonu kristal örgüye girdiğinde bunun 2 katı kadar $Na^{+}$ iyonu kristal örgüden ayrılarak serbest hale gelir ve bu iki boşluktan birine $Mn^{2+}$ yerleşir. Bu durumda katkılanan $Mn^{2+}$ miktarı kadar kristal örgüde katyon boşluğu oluşur. Örgü kusuru içeren katkılı bu bileşiğin bileşik yapı formülü aşağıdaki gibi olur.

$Na_{1-2x}Mn_xCl\square_x$

Burada $\square$ simgesi örgüdeki pozitif yüklü boşluğu temsil eder. Bu boşluklar kararsız hal demektir. Bu nedenle kristal örgüde bulunan diğer katyonlar tarafından boşluklar doldurulmaya çalışılır. Kristal örgüde oluşan katyon boşluklarına serbest $Na^{+}$ katyonları atak yaparak bu boşlukları doldurmaya çalışır. Bu durumda bu boşluklara doğru oluşan katyon hareketi sonucunda kristal örgü içinde bir katyon göçü meydana gelir. Böyle bir elektrik iletkenliğe *Katyon İyonik İletkenlik* veya *Sodyum İyonik İletkenlik* denir.

Düşük sıcaklıkta sadece kristal kusurlarından kaynaklanan (extrinsic) iletkenlik gözlenir. Bu sıcaklık bölgesinde iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı sadece NaCl için katyon mobilitesine bağlıdır. Sıcaklık artırıldıkça entropinin artmasından dolayı artan serbest enerjiyi en aza indirmek için örgü kusurları harekete geçer [77]. Bu amaçla meydana gelen bu katyon göçünün aktivasyon enerjisini anlamak için $Na^{+}$ iyonlarının örgü içinde boş olan başka örgü noktalarında zıplarken izledikleri mümkün yolları tanımlamak gerekir.




Şekil 2.10. NaCl için mümkün iyon iletimi mekanizması

$Cl^-$ iyonunun yarıçapı $R_{Cl}$=0,95 Å, $Na^+$ iyonunun yarıçapı $R_{Na}$=1,85 Å kadardır. NaCl için birim hücre sabiti a= 5,64 Å ve örgüdeki $Na^+$-$Cl^-$ iyonlar arası mesafe birim hücre sabitinin yarısı olan a/2= 2,82 Å kadardır. Bu mesafe yan yana duran ve birbiri ile temas halinde bulunan $Na^+$ ve $Cl^-$ iyon çiftinin yarıçaplarının toplamına da eşittir (2,80 Å). Şekil 2.10'de görülen $Na^+$ hareketli iyonunun {1} yolunu izleyerek doğrudan boş olan noktaya geçiş yapması mümkün değildir. Çünkü Cl(1) ve Cl(2) iyonları birbirine çok yakındır ve aralarındaki mesafe Na iyonunun geçemeyeceği kadar dardır. Cl(1) ve Cl(2) iyonlarının yarıçapları toplamı $2R_{Cl}$ = 1,90 Å kadardır. Hücrenin taban köşegeni uzunluğu a·√2/2 = 3.99 Å kadardır. Bu durumda Cl(1) ve Cl(2) iyonları arasında 2,09 Å boşluk vardır. Yani $Cl^-$ iyonları birbiri ile temas halinde değildir. $Na^+$ iyonunun çapının 3,70 Å olduğu göz önüne alınırsa bu boşluk $Na^+$ iyonunun geçmesi için yeterince geniş değildir. Bu durum geometrik olarak diğer iki $Na^+$ iyonu için de geçerlidir. Bu nedenle $Na^+$ katyonu örgü boşluk noktasına geçebilmek için {2} yolunu izlemek zorunda kalır. Ortamda sıcaklık (T) yükseltilecek olursa hareket eden $Na^+$ katyonlarının difüzyon hızları (mobiliteleri) artar. Bu da maddenin iyonik iletkenliğinin artması demektir. Ayrıca katkı miktarının artması ile örgü boşluğu miktarı artacağından iletkenlik (σ) de artış gösterir [9].

### 2.7.2. Anyon iyonik iletkenliği

$O^{2-}$, $F^-$ gibi negatif yüklü iyonların hareketi ile iletkenliğin sağlandığı türdür. Bu iletkenlik türüne en iyi örnek $O^{2-}$ iyonlarının gösterdiği elektrik iletkenliktir. $O^{2-}$ anyonlarının hareketi ile iletkenlik gösteren malzemeler, yakıt hücresi biçiminde çağımızın elektrik santrali ve otomobil motorlarında elektrik üreteçleri olarak SOFC yakıt hücrelerinde kullanılır. Ayrıca özellikle benzin istasyonlarında ortamın oksijen konsantrasyonunun ölçülmesinde kullanılan oksijen detektörleri ve oksijen pompalarında da kullanılmaktadır [9].

Zirkonya ($ZrO_2$) temelli katkılı bileşikler günümüzde katı elektrolit olarak yaygın şekilde kullanılan ve yoğun olarak incelenen bileşiklerdir. Oksijen iyonik iletkenlik gösteren zirkonya için birim hücre formülü aşağıdaki gibidir [40].

$$ZR_{1-x}^{4+}M_x^{4+}O_{2-y}[\ ]_y \qquad (2.4)$$

Bu yapı extrinsic iyonik iletkenlik sınıfındandır ve yapısındaki oksijen kusuru iyonik iletkenlik sağlar [40]. Kararlı hale getirilmiş katkılı $Bi_2O_3$ temelli bileşikler ise günümüzde yüksek oksijen iyonik iletkenlikleri ve düşük sıcaklıkta uygulanabilirliliği nedeniyle yoğun olarak çalışılan oksijen iyonik katı elektrolitlerdir.

$Bi_2O_3$ ikili sistemi için $V_2O_5$ katkılanmış ikili sistem örneği iletkenlik mekanizması güzel bir örnektir [19, 60]. $Bi_2O_3$ ve $V_2O_5$ atomlarının elektrik yükleri $Bi^{3+}O^{2-}$ ve $V^{5+}O^{2-}$ şekildedir. $Bi_2O_3$ bileşiğine $V_2O_5$ katkılandıkça $Bi^{3+}$ katyonları $Bi^{5+}$ iyonlarına yükseltgenir. $V^{5+}$ iyonları ise örgüde yer değiştirme katı hal reaksiyonları vererek yerleştikleri sırada $V^{3+}$ iyonuna indirgenerek yerleşirler. Bu reaksiyon birim hücre sabitindeki azalma ile kendini gösterir. Yer değiştirerek örgüye yerleşen katyonların yarıçapları önceki durumlarına göre daha küçüktür. $Bi^{5+}$ iyonunun yük miktarı $Bi^{3+}$ iyonundan daha büyüktür. Kristal örgüde $Bi^{5+}$ meydana geldikçe, $Bi^{5+}$ etrafında toplanan $O^{2-}$ anyonu miktarı artar. Örneğin $Bi^{3+}$ katyonu 3 tane $O^{2-}$ anyonu ile kimyasal bağ yaparken $Bi^{5+}$ katyonu denge için daha fazla sayıda $O^{2-}$ anyonu ile çevrelenmekte ve bağ yapmak zorundadır. Örgüde var olan $O^{2-}$ anyonları $Bi^{5+}$ etrafında toplandıkça kristal örgünün bazı bölgelerinde $O^{2-}$ anyonu boşlukları oluşacaktır. Bununla beraber katkı miktarı arttıkça $Bi^{5+}$ miktarı da artacağından kristaldeki $O^{2-}$ anyonu boşlukları sayısı da artacaktır. Dolayısıyla da katkı arttıkça iletkenlik artar. Sıcaklık arttıkça $Bi^{5+}$ iyonuna yükseltgenen atom sayısı da aynı zamanda artar. Buna bağlı olarak da $O^{2-}$ boşluğu da artacağından sıcaklığın artışı iletkenliğin artışına katkıda bulunur. Ayrıca sıcaklılık artışı $O^{2-}$ iyonlarının mobiliteleri ve difüzyonlarını da artıracağından iletkenlik de artmış olur. $\delta$-fazda hem elektronik hem de iyonik iletkenlik gözlendiğinden dolayı küçük bir sıcaklık artışı dahi toplam iletkenliği oldukça etkiler [19].

Oksijen iyonik iletkenlik mekanizmalarında katkı katyonunun iyonik yarıçapı arttıkça iletkenlik artar [31, 79]. Buna karşılık iyonik yarıçapın iletkenlik üzerine etkisi, katkı miktarının etkisinden daha azdır [9, 79].

### 2.7.3. $Bi_2O_3$ ve Polimorflarında İyonik İletkenlik

$\alpha$-$Bi_2O_3$ oda sıcaklığında p-tip iletkenlik gösterir ve elektronik iletkendir. Faz dönüşümü ile birlikte, yaklaşık olarak 550 $^oC$ sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı $1.3x10^{-5}$ atm altında ya da 650 $^oC$ üzerinde n-tip iletkenliğe geçer. $\alpha$-faz baskın olarak 400-729 $^oC$ arasında

elektronik iletkenlik gösterir. 650–729 $^{o}$C arasında $O^{2-}$ iyonları boşluğu hızla artmaya başlar. 730 $^{o}$C civarında kübik faza geçince yalnızca iyonik iletkenlik göstermeye başlar. Erimiş $Bi_2O_3$ için de iletkenlik mekanizması baskın olarak iyoniktir. β, γ, δ fazlardaki iletkenlik baskın olarak iyoniktir. Oksijen iyonları mobil yük taşıyıcılarıdır. Oksijen örgü kusuru içeren δ-$Bi_2O_3$ fazdaki iyonik iletkenlik diğer üç fazdan daha yüksektir. α-faz baskın olarak 400-729 $^{o}$C arasında elektronik iletkenlik gösterir ve yüklü boşluklar (holler) ana yük taşıyıcılarıdır. Saf β-$Bi_2O_3$ yüksek sıcaklıkta hızlı iyonik iletkenlik gösterdiği daha önce Harwig ve Gerards (1979) tarafından bildirilmiştir. δ-$Bi_2O_3$ ortalama bir basınç altında elektron yoğunluğu, boşluk (hole) yoğunluğundan daha küçüktür ve ayrıca bu fazda p-tip iletkenlik n-tip iletkenliğin üzerinde baskındır. δ-$Bi_2O_3$ karışık iletkenlik gösterir ancak yüksek sıcaklıkta oksijen iyonları en büyük yük taşıyıcılarıdır. δ-$Bi_2O_3$ genel formülü $Bi^{3+}O^{1,5}\square^{0,5}$ şeklindedir ve yapısında %25 oranında boş oksijen iyon boşlukları içerir. $Bi_2O_3$ içerisine yapılan katkıdan dolayı kristal yapıda meydana gelen oksijen kusurları, her üç faz da oksijen anyon iyonik elektriksel iletkenliğine yol açar. $Bi_2O_3$ polimorfları olan β-$Bi_2O_3$ (tetragonal), γ-$Bi_2O_3$ (bcc) ve δ-$Bi_2O_3$ (fcc) fazları $O^{2-}$ iyonu elektriksel iletkenliği gösterir. Polimorflarda gözlenen bu özellik iletkenlik ölçümü ile karakterize edilebilir. Elektriksel iletkenlik kristal yapıdaki $O^{2-}$ anyonu boşluk konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. $O^{2-}$ boşluk konsantrasyonunu ise katkı maddesinin cinsi ve stokiyometrik miktarı etkiler. Katkı maddesinin miktarı arttıkça kristaldeki örgü kusuru ve boşluk konsantrasyonu artacağından iletkenlik de artması beklenir. Aynı zamanda tanecik boyutları ve ortamın $O^2$ kısmi basıncı da elektriksel iletkenlik üzerinde rol oynamaktadır [11, 13, 15, 17, 19, 27, 31, 33, 34, 35, 36, 40, 45, 46, 54, 55, 56, 57, 61, 70, 71, 77, 78, 82, 85, 86].

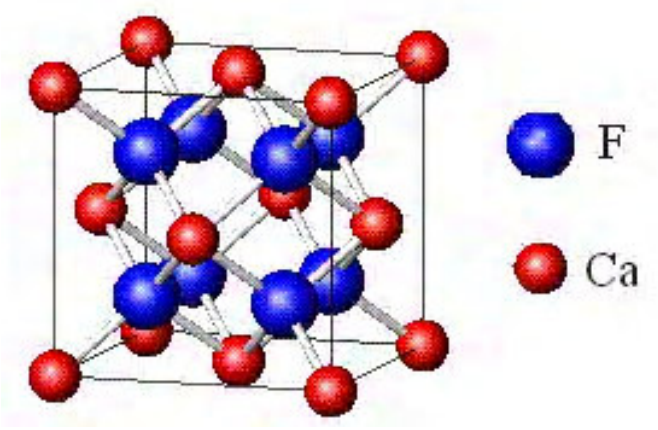
$Bi_2O_3$ içindeki oksijen boşlukları sıcaklığın artması ile artan bir değerle komşu oksijen iyonları tarafından doldurulurlar. Alt örgüdeki boş anyon örgü noktalarına dolu noktalardan atlayan oksijen iyonlarının ayrıldıkları eski örgü yerlerinde yeni oksijen boşlukları oluşur. Fakat sıcaklıktaki artış kristaldeki örgü boşluklarının sayısını artırmaz. Sıcaklığın artmasıyla iletkenliğin artması, sıcakla artan iyonik mobilite ile ilgilidir. Düşük sıcaklıkta kristal yapıda oksijen boşluklarının var olmasına rağmen (200$^{o}$C altında) anyonların termal enerjisi anyonlardan daha düşük enerji durumlarının dışına atlamaları için yeterince yüksek değildir. Bu sebeple sıcaklık artışı ile sisteme

verilen termal enerji $O^{2-}$ iyonlarının harekete geçmeleri (termal titreşim yapmaları) ve komşu örgü boşluklarına göç etmeleri için harcanır [19].

$Bi_2O_3$ dışında başka yalıtkanlarda da benzer katkılama yolu ile kararlı hale getirilmiş ve iyonik iletkenlik gösteren bileşikler de araştırılmıştır [72, 73, 74, 75, 76, 87]. Bütün bu çalışmalar içinde daha düşük sıcaklıkta daha yüksek iletkenlik gösteren malzemelerin geliştirilmesi ana amaç olmuştur. Ayrıca $Bi_2O_3$ polimorflarının aynı amaç için kullanılan diğer malzemelere oranla daha yüksek elektriksel iletkenlik gösteriyor olması $Bi_2O_3$ üzerine yapılan çalışmaların öneminin gün geçtikçe artmasına sebep olmuştur.

$Bi_2O_3$'e ait oksijenlerin göstermiş olduğu iyonik iletkenlikte üç farklı model kabul görmektedir. Bunlar Sillen, Gattow ve Willis modelleridir. $\delta$-$Bi_2O_3$ fcc ve $\beta$-$Bi_2O_3$ tetragonal yapı, örgü yapısı bakımından Florit ($CaF_2$) yapının bozulmuş biçimi ile aynıdır. Bu iki faz birbirine benzer kristal düzenine sahiptir. Tetragonal $\beta$-$Bi_2O_3$ bileşiğinin kristalindeki Bi ve O iyonlarının örgüdeki yerleşim düzenleri $\delta$-$Bi_2O_3$ kristalindeki düzen ile benzer olduğu bildirilmiştir. Çok az incelenmiş olmasına karşılık tetragonal yapının atomlarının hücre düzeni fcc $\delta$-$Bi_2O_3$ benzerliğinden yararlanılarak açıklanır.

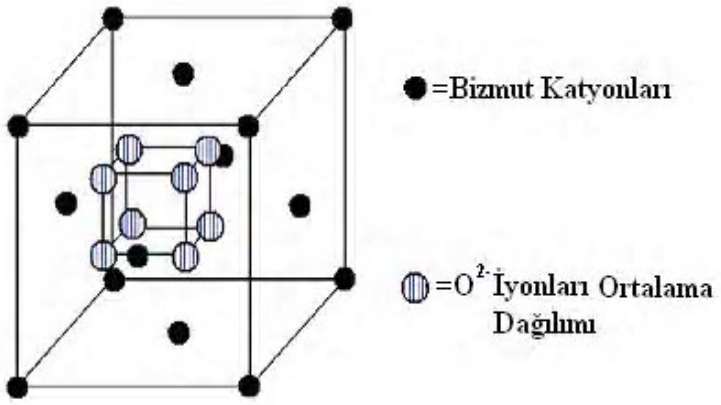
Bazı kristal yapılar doğada çok bulunur ve bu yapılara doğada en yaygın olarak bulanan bileşiğinin ismi verilir. Florit yapı okside elektrolit sınıfının en fazla çalışılan ve bilinen yapısıdır [10, 17, 35, 37, 40, 42]. Florit yapıda tüm örgü noktaları doludur ve kübiktir. Bozulmuş Florit yapı ise yapının alt örgüsündeki bazı noktalar boştur ve örgüde iyon eksikliğinden ileri gelen kusur vardır. Aşağıda görülen Florit yapıda köşelerde ve yüzeylerde toplam 4 adet Ca atomu, dörtgen prizma biçimindeki alt örgüde ise 8 adet F atomu dizilidir.




Şekil 2.11. Florit ($CaF_2$) Yapı Modeli.

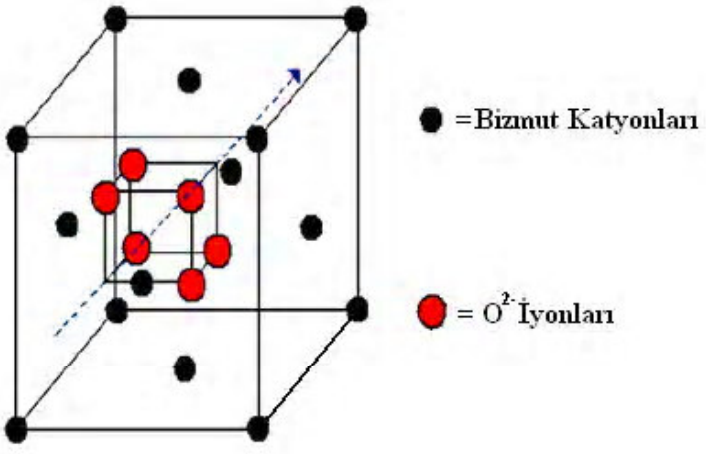
Bu yapı $Bi_2O_3$ için düşünüldüğünde ise bu yapının yine köşelerinde toplam 8 adet Bi atomuna karşılık alt-örgüye 6 adet O atomu yerleşmiştir. 2 örgü noktası ise boştur. Bu yapı bozuk Florit yapı olarak adlandırılır. Alt-örgüdeki bu oksijen atomlarının tam yerleri bakımından kristal örgü yapısını açıklayan birkaç model günümüzde de hala tartışılmaktadır. Bunlardan önemli bazıları; Sillen, Gattow ve Willis modelleridir. Bu modellerden hangisinin kesin en geçerli olduğu ile ilgili herhangi bir bilgi yoktur. Modellerde $Bi^{3+}$ katyonlarının kristal örgüye yerleşimleri bakımından bir fark yoktur. Buna karşın $O^{2-}$ anyonlarının yerleşimleri bakımından görüş ayrılıkları vardır. Bu modellerden Gattow modelinin fcc (δ) ve tetragonal (β) $Bi_2O_3$ için çok daha uygun bir model olduğu bilinmektedir [10, 24, 31, 37, 41, 81].

Şekil 2.12'de görülen Gattow modelinde $O^{2-}$ iyonlarının yer aldığı her bir anyon alt örgü noktaları 8c olarak adlandırılan tetrahedral örgü noktalarıdır. Bu tetrahedral noktaların %75'i eşdeğer olasılıkla ve rastgele olarak $O^{2-}$ iyonları tarafından işgal edilmiş, %25'i ise boş $O^{2-}$ iyon noktalarıdır. Bu nedenle yapıda 8c örgü noktalarında örgü kusuru bulunur. Bu model oksijen alt örgüsünün düzensiz olduğunu belirtir ve yüksek iyonik iletkenliğin de açıklanmasını sağlar [41, 45].



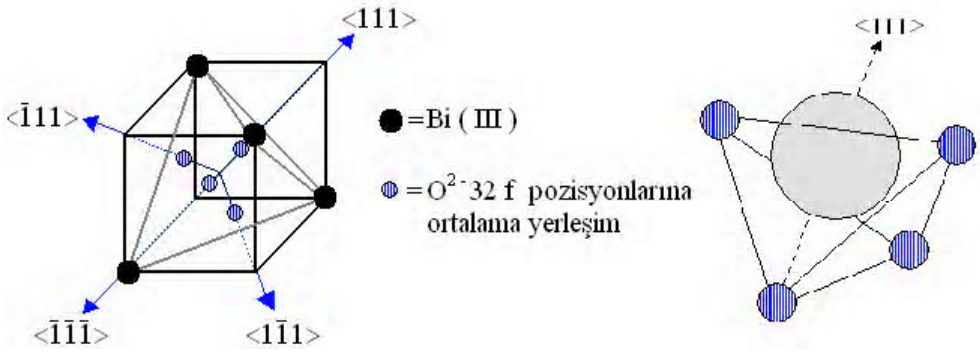

Şekil 2.12. Gattow Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.

Şekil 2.13'de görülen Sillen modelinde ise aynı atom düzeni geçerlidir ancak $O^{2-}$ iyonlarının rast gele değil de sabit belirli noktalarda bulunduğu, oksijen alt örgüsünün <111> doğrultusunda ve düzenli olduğunu belirtir. Ancak bu durum yüksek sıcaklıkta düzensiz örgü haline geçişi ve iyonik iletkenliğin artışını açıklamada yetersiz kalır [41].




Şekil 2.13. Sillen Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.

Şekil 2.14 Willis Modelinde ise oksijen iyonları kristal yapı içerisinde 32f olarak tarif edilen boşluklardan hareket ederek yapı içerisinden iletilir. Kısaca tüm bu modellerde oksijen boşluklarının yeri ve iletkenliğin yönü farklı bir şekilde gösterilmiştir [11].




Şekil 2.14. Willis Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.

## 2.8. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

Elektronlar ve anyonlar negatif yük, elektron boşlukları ve katyonlar ise pozitif yük taşıyıcılarıdır. Bu yük taşıyıcılara ait iletkenlik denklemi Arrhenius eşitliği ile verilir [11, 77, 87, 89, 96].

$$\sigma = \sigma_0 . e^{\frac{-E_a}{R.T}} \tag{2.5}$$

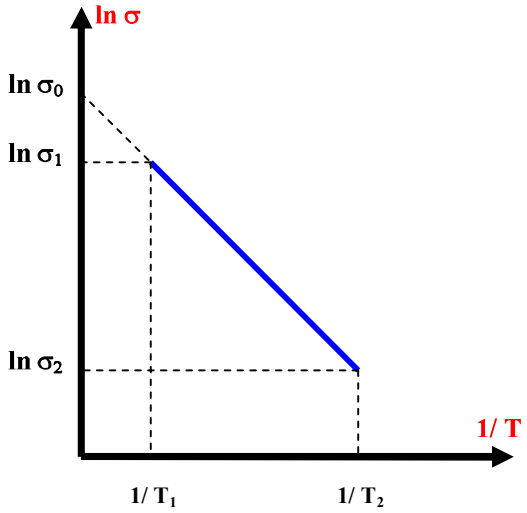
Burada σ iletkenlik $\sigma_0$ 0 Kelvin'deki iletkenlik değeridir. İletkenlik denklemindeki R ideal gaz sabiti olup değeri $8{,}63 \times 10^{-5}$ eV. $K^{-1}$.$atom^{-1}$ dir. Yine iletkenlik denklemindeki $E_a$ gösterimi aktivasyon enerjisi olarak tanımlanır. Bu iletkenlik mekanizmasında örgüdeki iyonlar bulundukları örgü noktalarından boş olan başka konumlara göç ederek zıplama (atlama, hopping, jumping) iletkenlik mekanizması yoluyla 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 [19, 89, 96].

$$\ln(\sigma) = -(\frac{E_a}{R}).\frac{1}{T} + \ln \sigma_0 \tag{2.6}$$

denklemi düzenlenirse;

$$\ln(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}) = -(\frac{E_a}{R}).(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}) \qquad (2.7)$$

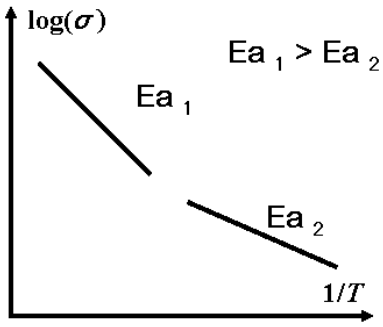
elde edilir. Bu denklemdeki iletkenlik değişimi deneysel metotlarla elde edilir. Elde edilecek verilerle ile çizilecek $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ grafiği Şekil 2.15'deki gibidir.



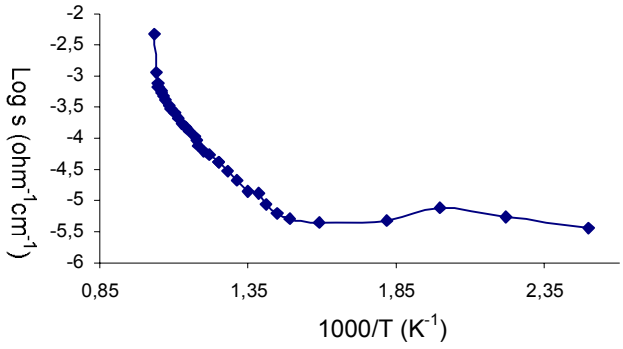

Şekil 2.15. $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ Grafiği.

Bu hesaplama da $T_1$ ve $T_2$ sıcaklıkları mutlak ($^oK$) sıcaklık cinsinden olup numunenin ölçülen sıcaklık aralığıdır. $\sigma_1$ ve $\sigma_2$ ise bu sıcaklık değerlerine ait iletkenlik miktarlarıdır. İletkenlik ise genellikle $(\Omega.cm)^{-1}$ birimi ile verilir. Elde edilen aktivasyon enerjisi değeri eV cinsindendir.

Aktivasyon enerjisinin sabit olması, sabit olduğu sıcaklık aralığında iletkenlik mekanizmasının aynı kaldığını gösterir. İletkenlik mekanizması değişince enerji değeri de değişiklik gösterir. İletkenlik mekanizmasının değişimi de kristal yapısının ve taşıyıcı yüklerinin cinsinin değişmesi gibi etkilere işaret eder.




Şekil 2.16. İki Bölgeli $\left(\ln(\sigma)-\frac{1}{T}\right)$ Grafiği.




Şekil 2.17. % 3 Mol $Gd_2O_3$ Katkılı $\beta$-$Bi_2O_3$'in (750 $^oC$, 48s) Elektriksel İletkenliği.

Oksijen iyonik iletkenliğine sahip malzemelerin Arrhenius eğrilerine ait yapılan çalışmalarda, bu malzemelerin Arrhenius eğrilerinin iki bölgeli olduğu yaygın olarak bilinen davranışıdır [15, 31, 55, 54]. 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 sabit bir eğim gösterir. İletkenlik eğrisindeki kırılmanın oluştuğu bu sıcaklık civarında faz dönüşümünün gerçekleştiği bildirilmiştir. Bu durum Şekil 2.16 ve Şekil 2.17'deki grafiklerde gösterilebilir [11].

# 3. BÖLÜM

# DENEL BÖLÜM

## 3.1. Karışımların Hazırlanması

Numunelerin hazırlanması aşamasında öncelikle, kullanılacak olan malzemeler titiz bir şekilde temizlenir. Numunelerin hazırlanması aşamasında kullanılan malzemeler krözeler, ecza şişeleri, kröze tutucular ve agat havandır. Bu malzemeler sırasıyla deterjan, aseton ve saf su ile titizlikle temizlendikten sonra kuruması için FN 400 marka Etüv fırında 24 saat bekletilmiştir. İyi temizlenmemiş krözeler ya da ecza şişeleri kirliliği artıracağından dolayı ölçüm sonuçlarında yanılmalara neden olabilir.



Şekil 3.1. Temizlenen malzemelerin kurutulması sırasında kullanılan fırın

Numuneler katı hal reaksiyonu ile hazırlandı. Katı hal reaksiyonları açık atmosferde çalışan kül fırınlarda ve alümina krozelerde gerçekleştirildi. Alümina krozeler reaksiyon işlemlerine başlanmadan önce 48 saat ve 700 $^{o}$C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutuldular. Bu ısıl işlem öncesi ve sonrasında boş haldeki kütleleri ölçüldü. Krozelerin kütlelerinin ısıl işlem öncesi ve sonrası değerleri aynı olana kadar bu işlem tekrarlandı. Burada amaç, krozeleri sabit tartıma getirmektir. Bu yöntem sayesinde numunelere uygulanan ısıl işlemler sırasında yapılacak olan tartımlar ile beklenen numune kütle değişimleri sadece numunelere ait olacaktır.



Şekil 3.2. Sabit tartıma gelmiş alümina kröze

%1-4 mol oranlarında $Gd_2O_3$ ve $Eu_2O_3$ içeren $Bi_2O_3$ katı karışımları uygun stokiyometrik miktarlarda tartılarak agat hava içinde homojen bir karışım elde edilecek şekilde öğütülerek hazırlandı. Uygun stokiyometrik miktarların belirlenmesi için Excel bilgisayar programı kullanıldı.

Tablo 3.1. Kullanılan bileşikler ve oranları

| | | | |
|---|---|---|---|
| Katkı Madde - I "Ma" | $Gd_2O_3$ | 164.93 | g/mol |
| Katkı Madde - II "Ma" | $Eu_2O_3$ | 151,96 | g/mol |
| Temel Maddenin "Ma" | $Bi_2O_3$ | 465,960 | g |
| Toplam Karışımın Kütlesi 4,6 g | | | |

| Katkı Mol Yüzdesi | Katkı Miktarı I (Gd) (g) | Katkı Miktarı II (Eu) (g) | Temel Madde Mol Yüzdesi | Temel Madde Miktarı (g) |
|---|---|---|---|---|
| %1Gd+%4Eu | 0,0377857 | 0,1407668 | 95 | 4,42662 |
| %2Gd+%3Eu | 0,0755714 | 0,1055751 | 95 | 4,42662 |
| %3Gd+%2Eu | 0,1133571 | 0,0703834 | 95 | 4,42662 |
| %4Gd+%1Eu | 0,1511428 | 0,0351917 | 95 | 4,42662 |

Kullanılacak olan numunelerin kütleleri, numuneler kroze içerisindeyken $10^{-4}$ gr hassasiyetli terazi ile belirlendi.



Şekil 3.3. Hassas Terazi

Katı hal reaksiyonları 650 $^{o}$C-800 $^{o}$C sıcaklık aralığında ve reaksiyon süresi her ısıl işlem sıcaklığında 48 saat olacak şekilde yapıldı. Her bir ısıl işlem basamağında katı karışımlara homojenliklerini ve difüzyon hızlarını artırmak amacıyla öğütme işlemi uygulandı. Bu karışımların fırınlanmadan önceki ve sonraki kütleleri tartılarak, kütlelerindeki değişimler gözlendi.

Katı hal tepkimelerinde, difüzyon hızı, tepkime ısısından çok taneciklerin temas yüzeyine bağlı olduğu için mümkün olduğu kadar fazla öğütme işlemi yapıldı. Öğütme sırasında katı karışımlara safsızlık karışmasını önlemek için Şekil 3.4'de görülen agat havan kullanıldı. Her öğütme öncesinde agat havan sırasıyla nitrik asit, aseton ve saf suyla temizlendi. Öğütme işleminde üçlü bileşikten oluşan karışımın homojen karışım olmasına ve toz halindeki numune taneciklerinin yeterince ufak parçalar haline getirilmesine özen gösterildi.



Şekil 3.4. Agat havan

Numuneler, uygulanan her bir ara ısıl işlem sıcaklığı sonrasında fırın ortamında kendi halinde soğutulmaya bırakıldı.

### 3.2. Fazların Sentezlenmesi

Katı hal reaksiyonları

Şekil 3.5'da gösterilen Nüve Marka MF 120 model kül fırında gerçekleştirildi. Reaksiyon sırasında, üçlü bileşikten oluşan karışım, sıcaklığa dayanıklı ve bileşiklerle reaksiyon vermeyen porselen krozeler kullanıldı. Reaksiyonlar için uygun zaman (saat), sıcaklık (derece santigrat) ve bileşim (mol yüzdesi) parametreleri tespit edildi.




Şekil 3.5. Nüve Marka MF 120 model kül fırın

Katı hal tepkimeleri, katı fazlardaki atomik difüzyon hızına bağlı olduğundan reaksiyon hızı, sıcaklık ve fırınlama süresi ile yakından ilgilidir. Bunlar göz önüne alınarak, reaksiyon süresi 48 saat, reaksiyon sıcaklığı ise 650 $^{o}$C ile 800 $^{o}$C arasında sıcaklık taraması olarak belirlendi. Bileşim oranı için ise; %1–4 mol arasında Gadelenyum trioksitin ve Evropiyum trioksitin, bizmut trioksit içerisine katkılanmasıyla 4 adet stok karışım hazırlanmıştır. Bu çalışmada hazırlanan karışımlar ve bunların bileşimleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1'de verilen stok karışımlardan uygun miktarlarda (~0.5 g) tartılarak alınan örnekler, 650 $^{o}$C'de 48 saat süre ile bir ısıl işleme tabii tutulup, sonra kütle kontrolü yapılarak madde kaybı olup olmadığı tespit edildi. Tekrar öğütülen karışımlar, sırası ile 700 $^{o}$C, 750 $^{o}$C ve 800 $^{o}$C 'deki sıcaklıklarda 48'er saat süreyle reaksiyona tabi tutuldular. Her ısıl işlem öncesinde ve sonrasında tartım yapılarak kütle değişimi kontrol edildi. Isıl işlemlerin hepsi kül fırınında yapıldı ve ısıl işlemler için sabit tartıma getirilmiş porselen krözeler kullanıldı. Şekil 3.6'de de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak örneklerin renk değişimleri de ayrıca izlendi.



Şekil 3.6. Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak rengi değişen numuneler

Her ısıl işlem basamağında XRD ölçümlerinin yapılması, herhangi bir fazın oluşup oluşmadığının anlaşılması ve oluşan fazların elektrik iletkenliklerinin ölçülmesi amacıyla belirli miktarlarda toz numune(~0.1 g) alındı. Bu işlemler sonucunda 16 farklı katkı yüzdesinde ve farklı sıcaklıklarda hazırlanmış numuneler etiketlenerek stoklandı.

### 3.3. X-ışınları Toz Kırınımı Çalışmaları(XRD)




Şekil 3.7. X-Işınları Toz Difraksiyon Ölçümleri (XRD) İçin Kullanılan Bruker AXS D8 Advance Tipi Difraktometre.

X-ışınları toz difraksiyon desenleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (TEKMER) bulunan Bruker AXS D8 Advance tipi difraktometre ile yapıldı.

Sistem Bragg Brentano geometrisine göre çalışan bir sistem olup, ölçümlerde 40 kV ve 40 mA'de elde edilen Cu Kα ışınları kullanıldı. Sistemde monokromatize X-ışını elde etmek için grafit monokromatör veya filtreler kullanılmaktadır. Ölçümler $10^o \leq 2\theta \leq 90^o$ aralığında $0.002^o$ (2θ)'lık açı tarama miktarı ile yapıldı. X-ışını demetinin kalınlığını uygun hale getirmek için difraktometre girişine 1 mm'lik ve çıkışına da 0.1 mm'lik filtre bulunmaktadır. Numuneden difrakte olan X-ışınları NaI (Tl) tipi sintilasyon detektörü ile toplanmakta ve sisteme bağlı bulunan bilgisayar ünitesi yardımıyla değerlendirilmektedir [11].

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

değerleri belirlenmeye çalışıldı. Bunlardan β-faz gözlenenler alınarak gerekli ölçümlere başlandı.

XRD yardımı ile birim hücre parametreleri belirlendi, katkı miktarına bağlı olarak bu parametrelerdeki değişim izlendi. Bu şekilde sentezleme aşamasında oluşan kimyasal reaksiyon ve kimyasal yapı hakkında yorum yapılabilmesi sağlandı.

### 3.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)



Şekil 3.8. Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi.

Tek faz olarak elde edilen tetragonal tipi katı elektrolitlerin mikro yapı özellikleri ve mikroprob analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Şekil 3.8'daki LEO 440 marka taramalı elektron mikroskobu ile yapıldı [11].

Tek fazlı katı elektrolitlerin tanecik boyutu, tanecik boyutu dağılımı ve yüzey morfolojisini belirlemek için 20 kV gerilim değerinde çalışan taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.

### 3.5. Termal Analiz (TG/DTA)



Şekil 3.9. Termal Ölçümlerinde Kullanılan TG-DTA Ölçüm Sistemi.

Faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Şekil 3.9'teki DİAMOND TG/DTA-PERKİN ALMER Marka TG-DTA cihazı kullanıldı.

Hava ortamında, 50-800 $^{o}$C sıcaklık aralığında ve 20 $^{o}$C/dakika sıcaklık artışında termal analiz (DTA-TGA) ölçümleri yapıldı. Böylece numunelerin faz dönüşümlerinin olduğu sıcaklıklar ve β-fazın kararlı olduğu sıcaklık aralığı belirlendi. Daha sonra tabletlerin iletkenlik ölçümlerine başlandı.

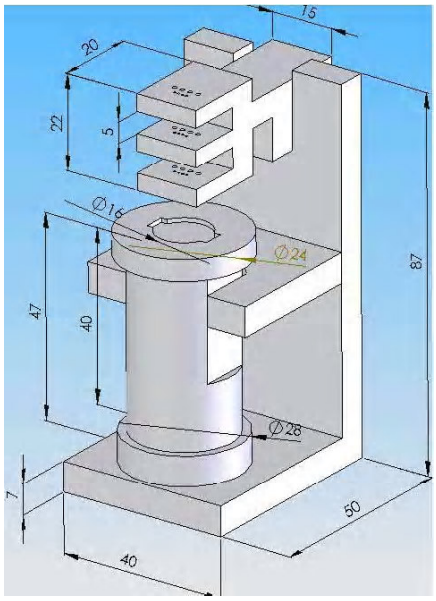
### 3.6. 4 Nokta D.C. İletkenlik Ölçüm Metodu

β-fazındaki toz numuneler preslenip tabletler haline getirilerek ölçüme hazırlandı. Şekil 3.10'de de görüldüğü üzere presleme işlemi Specac marka pres makinesi ile yapıldı. 13 mm çapındaki çelik kalıp içerisine yerleştirilen toz numuneler 980 MPa basınç altında preslendi. Bu şekilde oluşturulan bütün tabletlerin en az 1 mm kalınlığında olmasına özen gösterildi. Paletler 10s ve 600 $^{o}$C sıcaklıkta kül fırında sinterlendi. Sinterleme sonucunda tabletler daha sert duruma getirilmiş, safsızlıklardan arındırılmış ve grain oluşumları sağlanmış oldu. Yeniden kristalleşme nedeniyle az miktarda renk değişimi de gözlendi.




Şekil 3.10. Tablet kalıplı pres makinesi

$Eu_2O_3$ ve $Gd_2O_3$ katkılanarak elde edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ toz numuneler daha sonra iletkenlik ölçümü için özel olarak tasarladığımız Şekil 3.11'de gösterilen yüksek ısıya dayanıklı (1500 $^oC$) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilerek iletkenlikleri ölçüldü.

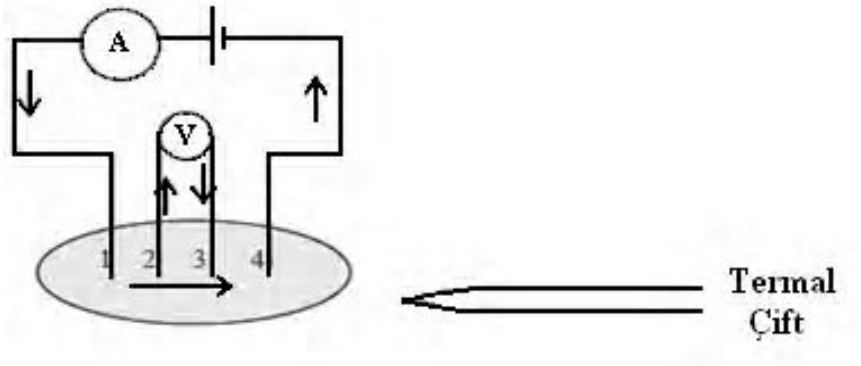



Şekil 3.11. İletkenlik Ölçüm Kiti.

Bütün ölçümler DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Bu sistem PC, IEEE–488.2 Bus, Interface kart, scanner kartlı multimetre, programlanabilir güç kaynağı (sourcemetre) ve bu amaç için yazılmış bilgisayar programlarından oluşmaktadır. Bütün cihazlar GPIB protokolünü destekleyen uygun portlara sahiptir. Kontaklar 0.5 mm çaplı platin teller numune üzerine temas edecek şekilde yerleştirildi. Bu yöntem temas noktasındaki direnci olabilecek en aza indirmeyi sağlayan ve literatürde karşılaşılan en iyi yöntemdir [11].

Güç kaynağı olarak Keithley 2400, data eldesi için de Keithley 7700 Scanner kart içeren Keithley 2700 multimetre, dataların bilgisayara aktarılması ve cihazların kontrolü için ise Keithley 488.2 Interface kart kullanıldı [88].

Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği çalışma prensibi Şekil 3.12'te gösterilmektedir.




Şekil 3.12. Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği Çalışma Prensibi.

Burada I akımı ve V voltajı multimetreden okunur. Termal çift ise o anki numunenin sıcaklığı belirler. I akışı her durumda palet üzerinde 1. kontaktan 4. kontağa doğrudur. Akım geçişi esnasındaki numune üzerine düşen gerilim 2. ve 3. kontaklardan okunur. Burada elektriksel iletkenlik aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$\sigma_T = \frac{I}{V} . \frac{1}{G} \qquad (2.8)$$

Burada I; Numuneden Geçen Akım (A),

V; Numune Üzerinde Gözlenen Potansiyel Fark (V),

G; Geometrik Düzeltme Faktörü (cm), ($2\pi s$)

$Bi_2O_3$ temelli bileşiklerin oda sıcaklığındaki direnci GΩ (gigaohm) mertebesinde görülmüştür. Nanoamper mertebesinde gerçekleşen bu akım değerleri ise ancak çok hassas dijital multimetre ile gözlenebilir. Kullanılan multimetrenin iç direncinin sonsuza yakın olması numune direncinden de büyük olmasını gerektirir. Multimetrenin bu özelliği sayesinde akım multimetre devredeyken numunenin üzerinden geçmek durumunda kalacaktır [11].

Ölçüm işlemi yapılmadan önce her bir numune 2 saat süreyle 100°C'de fırında bekletildi. İletkenlik verileri elde edilirken hata payını en aza indirmek için her bir ölçüm sıcaklığında numunenin termal dengeye gelmesi için en az 3 dakika beklendi.

Sıcaklık aralığı gerek ölçümlerde gerekse literatürde belirlenen kritik noktalar civarında düşük tutuldu ve 100–760 °C aralığında yaklaşık 60 sıcaklıkta ölçümler yapıldı. Her bir ölçüm sıcaklığı için 10 ölçüm alındı. Veriler tek tek kontrol edildi ve grafik haline getirildi. Sistemin sıcaklığını belirleyebilmek için numune yakınlarına (1-2cm) K tipi termal çift yerleştirildi ve sıcaklık değerleri multimetreden bilgisayar kontrollü olarak alındı.

İletkenlik ölçüm kitine yerleştirilen tabletler üzerine platin bağlantı uçlarının güvenilir teması sağlandıktan sonra güç kaynağı ile 1. ve 4. bağlantılar arasına gerilim uygulandı. Bütün ölçüm süreci kurulan DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yürütüldü. Kurulan iletkenlik ölçüm sisteminde güç kaynağı olarak dijital kontrolcüye sahip Keithley 2400, veri toplamak için de Keithley 7700 Scanner kart içeren Keithley 2700 dijital multimetre, verilerin bilgisayara aktarılması ve cihazların uzaktan kontrolü için Keithley 488.2 Interface kart ve IEEE-488.2 bus kablo kullanıldı. Bütün cihazlar GPIB protokolünü destekleyen uygun portlara sahiptir ve veri aktarımında da bu protokol kullanılmıştır. Verilerin scanner kart üzerinden toplanması için *Keithley Integra Up&Running* yazılımı, güç kaynağının istenilen değerde akım uygulamasının sağlanması için de Pascal programlama dilinde oluşturulmuş bir yazılım kullanıldı.

İlk olarak bütün numunelerin oda sıcaklığındaki iletkenliklerini görmek amacıyla oda sıcaklığındaki fırın ortamında 10-200 V aralığında ve 10 V basamaklı artışla I-V taraması yapıldı. Kapalı fırın içinde 100 $^{o}$C'den başlatılan sistem, bu sıcaklıktan itibaren ortalama 800 $^{o}$C sıcaklığa kadar olan aralıkta, sabit 5 V gerilim altında, çeşitli sıcaklık artışı basamaklarında I ve V değerleri ölçüldü. 5 V gibi düşük gerilim uygulanmasının yüksek numune direncinden dolayı temas noktalarında meydana gelen ısınmayı oldukça düşüreceği beklendi. Daha yüksek gerilim uygulandığında bu noktalarda aşırı ısınma gözlenmiş ve bu yüksek ısınma numunede ve bağlantı tellerinin uçlarında erimeye yol açmıştı. Numunelerin yaklaşık erime noktasının 825 $^{o}$C olduğu düşünülürse bu ısınma oldukça yüksek olduğu anlaşılır. Bu amaçla düşük voltaj uygulanması ve akımın periyotlarla verilmesi sonucunda bu tür bir aşırı ısınmanın oluşmadığı düşünülür. Sabit gerilim belirli aralıklarla kapatılarak her veri alınmasından sonra biriken yükün boşalmasına izin verildi. Ölçüm sırasında uygulanan gerilimin voltajı, süresi ve çevresel şartlar sabit tutulmaya çalışıldı.

Toplam iletkenlik ($\sigma$) ve ait olduğu sıcaklık (T) ilişkisini ortaya koyan "log($\sigma$) - 1000/T" grafikleri çizildi. Çizilecek olan iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişim grafikleri ile malzemenin yüksek sıcaklıktaki faz değişimi ve iletkenlik mekanizmaları hakkında da bilgi sahibi olunabilir. Çizilen "log($\sigma$) - 1000/T" grafiklerinin hepsi birbirleri ile karşılaştırılarak iletkenlik özellikleri belirlendi. Hesaplanan iletkenlik değerleri bir tabloda toplandı ve tüm malzemeler içerisinde $\beta$-fazında olan numunelerde gözlenen en yüksek iletkenlik değeri tespit edildi.

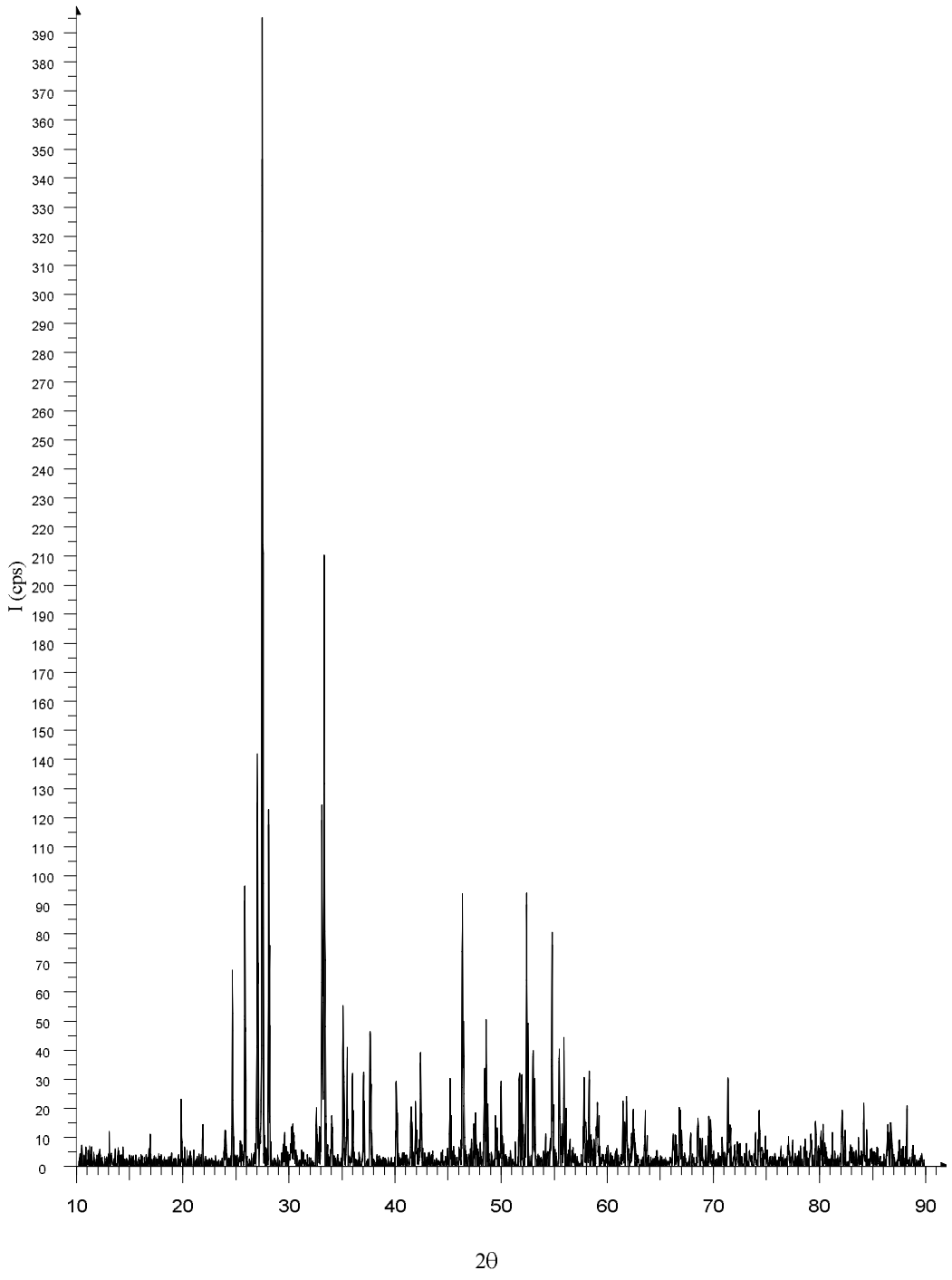
# 4. BÖLÜM

# BULGULAR VE TARTIŞMA

## 4.1. XRD Ölçüm Sonuçları

$Bi_2O_3$-$Eu_2O_3$-$Gd_2O_3$ üçlü sisteminin sentezlenmesi ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesi için $Bi_2O_3$'e %1–4 mol $Gd_2O_3$ ve $Eu_2O_3$ katkılı katı karışımlar hazırlanmış XRD, SEM ve TG/DTA Analizleri ve iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Tüm işlemler açık hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlere ait bulgular aşağıda açıklanmıştır.

Çalışmada başlangıç maddesi olarak %99,9 saflıkta bizmut trioksit kullanıldı. Bizmut trioksit polimorf yapıda ve sarımsı bir tozdur. Zayıf bazik karakterli ve asitlerde iyi çözünür [23]. Bileşiğin erime noktası 825$^oC$ ve yoğunluğu 8,9 g/ml'dir. Saf bizmut trioksitin ölçülen XRD toz deseni Şekil 4.1'de görülmektedir.




Şekil 4.1. Saf $Bi_2O_3$'in XRD Toz Deseni.

Bu toz deseninde elde edilen bilgilerle piklerin tamamı monoklinik kristal sisteminde indekslenmiştir. Monoklinik birim hücre tipine sahip bizmut trioksit, bileşiğin oda

sıcaklığında kararlı olan fazı olup, α-$Bi_2O_3$ şeklinde gösterilmektedir. $\beta$-$Bi_2O_3$, $\delta$-$Bi_2O_3$, $\gamma$-$Bi_2O_3$ modifikasyonları yüksek sıcaklıklarda oluşan oda sıcaklığında kararlı yapıya sahip olmayan yapılardır. Bu yapılar ancak $\alpha$-$Bi_2O_3$ içine yabancı oksitlerin özel şartlar altında katı hal reaksiyonlarıyla katkılanmasıyla kararlı hale getirilebilmektedir.

Toz deseninin değerlendirilmesiyle elde edilen verilerin literatürden alınan verilerle uyum içinde olduğu görülmüştür. Toz deseninden elde edilen ve literatürden alınan veriler Tablo 4.1'de görülmektedir.

Tablo 4.1. Saf $\alpha$-$Bi_2O_3$ 'in XRD Toz Deseni Verileri

| **Nr** | **h k l** | **$2\Theta_{göz}$** | **$2\Theta_{hes}$** | **$d_{göz}$[Å]** | **$d_{hes}$[Å]** | **$d_{lit}$[Å]** | **$I/I_o$** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $\bar{1}$ 1 1 | 19.640 | 19.720 | 4.5160 | 4.4980 | 4.4980 | 2.0 |
| 2 | 0 2 2 | 21.680 | 21.760 | 4.0960 | 4.0830 | 4.0840 | 4.0 |
| 3 | $\bar{1}$ 0 2 | 24.480 | 24.560 | 3.6340 | 3.6220 | 3.6220 | 3.0 |
| 4 | 0 0 2 | 25.680 | 25.760 | 3.4640 | 3.4560 | 3.4560 | 4.0 |
| 5 | 1 1 1 | 26.860 | 26.940 | 3.3170 | 3.3060 | 3.3100 | 9.0 |
| 6 | $\bar{1}$ 2 0 | 27.340 | 27.380 | 3.2630 | 3.2530 | 3.2530 | 100.0 |
| 7 | 0 1 2 | 27.920 | 28.000 | 3.1920 | 3.1820 | 3.1840 | 6.0 |
| 8 | $\bar{2}$ 1 1 | 32.420 | 32.500 | 2.7590 | 2.7520 | 2.7590 | 5.0 |
| 9 | 1 2 1 | 32.980 | 33.060 | 2.7130 | 2.7070 | 2.7080 | 16.0 |
| 10 | 2 0 0 | 33.180 | 33.260 | 2.6980 | 2.6910 | 2.6930 | 8.0 |
| 11 | 0 2 2 | 33.860 | 33.960 | 2.6450 | 2.6380 | 2.6380 | 3.0 |
| 12 | $\bar{2}$ 1 2 | 34.960 | 35.040 | 2.2650 | 2.5590 | 2.5590 | 8.0 |
| 13 | 0 3 1 | 35.340 | 35.420 | 2.5380 | 2.5320 | 2.5320 | 3.0 |
| 14 | 1 0 2 | 35.840 | 35.920 | 2.5030 | 2.4980 | 2.4990 | 2.0 |
| 15 | 1 3 0 | 36.900 | 36.980 | 2.4340 | 2.4290 | 2.4290 | 7.0 |
| 16 | 1 1 2 | 37.540 | 37.640 | 2.3940 | 2.3890 | 2.3900 | 5.0 |
| 17 | $\bar{2}$ 2 0 | 40.020 | 40.100 | 2.2510 | 2.2470 | 2.2440 | 3.0 |
| 18 | $\bar{1}$ 3 2 | 41.380 | 41.460 | 2.1790 | 2.1760 | 2.1760 | 3.0 |
| 19 | 0 2 3 | 45.080 | 45.160 | 2.0100 | 2.0070 | 2.0060 | 3.0 |
| 20 | 0 4 1 | 46.260 | 46.340 | 1.9610 | 1.9580 | 1.9580 | 27.0 |

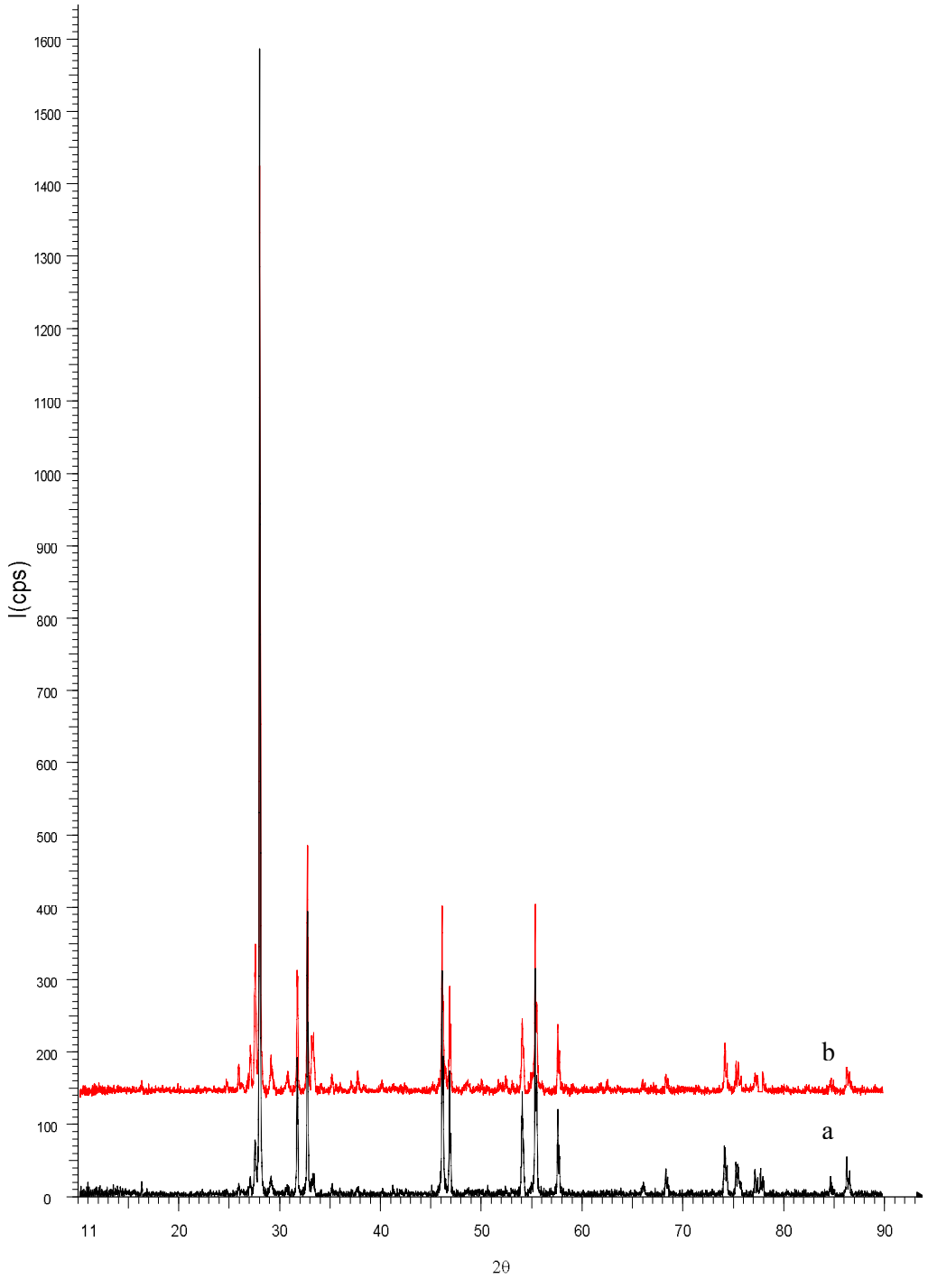
| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 21 | $\bar{1}$ 4 1 | 47.520 | 47.600 | 1.9120 | 1.9090 | 1.9100 | 4.0 |
| 22 | $\bar{1}$ 0 4 | 48.520 | 48.600 | 1.8750 | 1.8720 | 1.8720 | 5.0 |
| 23 | 1 1 3 | 49.920 | 49.980 | 1.8250 | 1.8230 | 1.8240 | 1.0 |
| 24 | 2 1 2 | 51.680 | 51.740 | 1.7670 | 1.7650 | 1.7660 | 3.0 |
| 25 | 3 2 $\bar{2}$ | 52.320 | 52.380 | 1.7480 | 1.7450 | 1.7460 | 8.0 |
| 26 | 2 3 1 | 52.960 | 53.040 | 1.7270 | 1.7250 | 1.7280 | 6.0 |
| 27 | $\bar{2}$ 4 1 | 54.740 | 54.800 | 1.6760 | 1.6740 | 1.6750 | 18.0 |
| 28 | 2 2 2 | 55.460 | 55.540 | 1.6550 | 1.6530 | 1.6540 | 3.0 |
| 29 | 3 2 0 | 55.860 | 55.940 | 1.6440 | 1.6420 | 1.6450 | 4.0 |
| 30 | 0 2 4 | 57.840 | 57.000 | 1.5930 | 1.5910 | 1.5920 | 4.0 |
| 31 | 3 1 1 | 59.020 | 59.080 | 1.5640 | 1.5620 | 1.5650 | 4.0 |
| 32 | 2 4 $\bar{3}$ | 61.420 | 61.480 | 1.5090 | 1.5070 | 1.5100 | 3.0 |
| 33 | 3 3 $\bar{3}$ | 61.840 | 61.840 | 1.5010 | 1.4990 | 1.5080 | 3.0 |
| 34 | 1 5 1 | 62.340 | 62.340 | 1.4900 | 1.4880 | 1.4890 | 3.0 |
| 35 | 2 1 3 | 63.500 | 63.580 | 1.4640 | 1.4620 | 1.4670 | 3.0 |
| 36 | 4 1 $\bar{1}$ | 66.240 | 66.320 | 1.4100 | 1.4080 | 1.4090 | 3.0 |
| 37 | 2 2 3 | 66.860 | 66.940 | 1.3980 | 1.3970 | 1.3970 | 4.0 |
| 38 | 1 5 $\bar{3}$ | 68.480 | 68.580 | 1.3690 | 1.3670 | 1.3680 | 5.0 |
| 39 | 0 6 0 | 68.860 | 68.940 | 1.3620 | 1.3610 | 1.3620 | 5.0 |
| 40 | 3 4 0 | 69.640 | 69.720 | 1.3490 | 1.3480 | 1.3480 | 4.0 |
| 41 | 1 6 $\bar{1}$ | 71.360 | 71.440 | 1.3220 | 1.3200 | 1.3200 | 7.0 |
| 42 | 1 6 $\bar{2}$ | 74.340 | 74.400 | 1.2750 | 1.2740 | 1.2760 | 3.0 |
| 43 | 1 1 $\bar{5}$ | 78.640 | 79.920 | 1.2160 | 1.2150 | 1.2170 | 4.4 |
| 44 | 3 5 $\bar{1}$ | 79.120 | 79.220 | 1.2100 | 1.2090 | 1.2090 | 1.0 |
| 45 | 1 6 $\bar{3}$ | 80.160 | 80.240 | 1.1960 | 1.1950 | 1.1950 | 2.0 |
| 46 | 4 4 $\bar{3}$ | 82.140 | 82.220 | 1.1730 | 1.1720 | 1.1710 | 5.0 |
| 47 | 4 4 $\bar{4}$ | 86.420 | 86.500 | 1.1250 | 1.1240 | 1.1240 | 2.0 |
| 48 | 5 2 $\bar{3}$ | 86.760 | 86.840 | 1.1220 | 1.1210 | - | 1.0 |
| 49 | 3 6 $\bar{2}$ | 87.580 | 87.660 | 1.1130 | 1.1120 | - | 6.0 |

### 4.1.1. Homojen Fazlara Ait Veriler

Bu üçlü sisteme ait tüm numunelerin XRD veri analizi sonuçları EK-1-14 aralığında, XRD toz desenlerine ait grafikler ise bu bölümde verilmiştir (Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4). Tablo 4.2'den de görüldüğü gibi elektrik iletkenliği ölçülen β-fazı $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Gd_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$ üçlü sistemi 750 $^oC$ ve 800 $^oC$'de üretilmiş toz numunelerden $0,01 \leq x \leq 0,04$ aralığında olanlar, 700$^oC$'de üretilmiş toz numunelerden ise $0,02 \leq x \leq 0,03$ aralığında olanlardır. Bu üçlü bileşikte 650 $^oC$'nin tamamında ve 700$^oC$ 'nin ise 0,01 $Gd_2O_3$+0,04 $Eu_2O_3$ ve 0,01 $Eu_2O_3$ + 0,04 $Gd_2O_3$ oranlarında heterojen faz gözlenmiştir.

Tablo 4.2. $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Gd_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$ üçlü sistemine ait faz tablosu

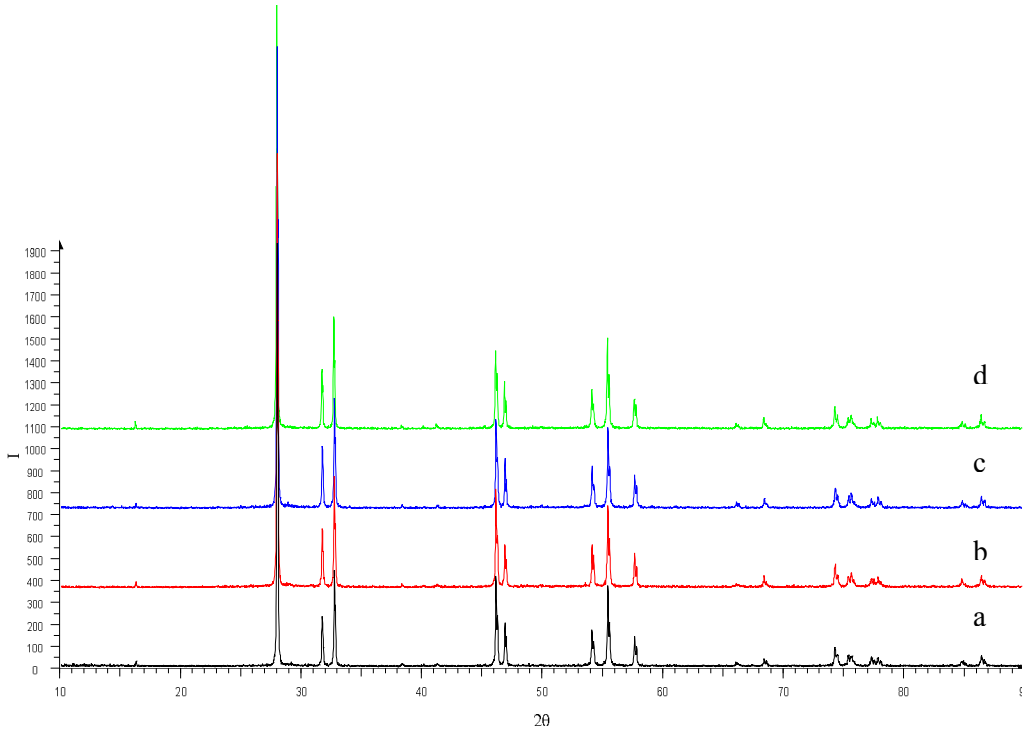
| Sıcaklık ($^oC$) | $Gd_2O_3$ + $Eu_2O_3$ Katkı Oranı (Gd%-Eu% mol) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1%Gd+ 4%Eu | 2%Gd+ 3%Eu | 3%Gd+ 2%Eu | 4%Gd+ 1%Eu |
| 650 | $\alpha+\beta$ | $\alpha+\beta$ | $\alpha+\beta$ | $\alpha+\beta$ |
| 700 | $\alpha+\beta$ | $\beta$ | $\beta$ | $\alpha+\beta$ |
| 750 | $\beta$ | $\beta$ | $\beta$ | $\beta$ |
| 800 | $\beta$ | $\beta$ | $\beta$ | $\beta$ |




Şekil 4.2. 700 °C'de %2$Gd_2O_3$+%3$Eu_2O_3$ ve %3$Gd_2O_3$+%2$Eu_2O_3$ Katkı Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu,

a. %2$Gd_2O_3$+%3$Eu_2O_3$ Mol $Bi_2O_3$ Katkılı 700 °C'de Isıl İşlem Sonrası,

b. %3$Gd_2O_3$+%3$Eu_2O_3$ Mol $Bi_2O_3$ Katkılı 700 °C'de Isıl İşlem Sonrası



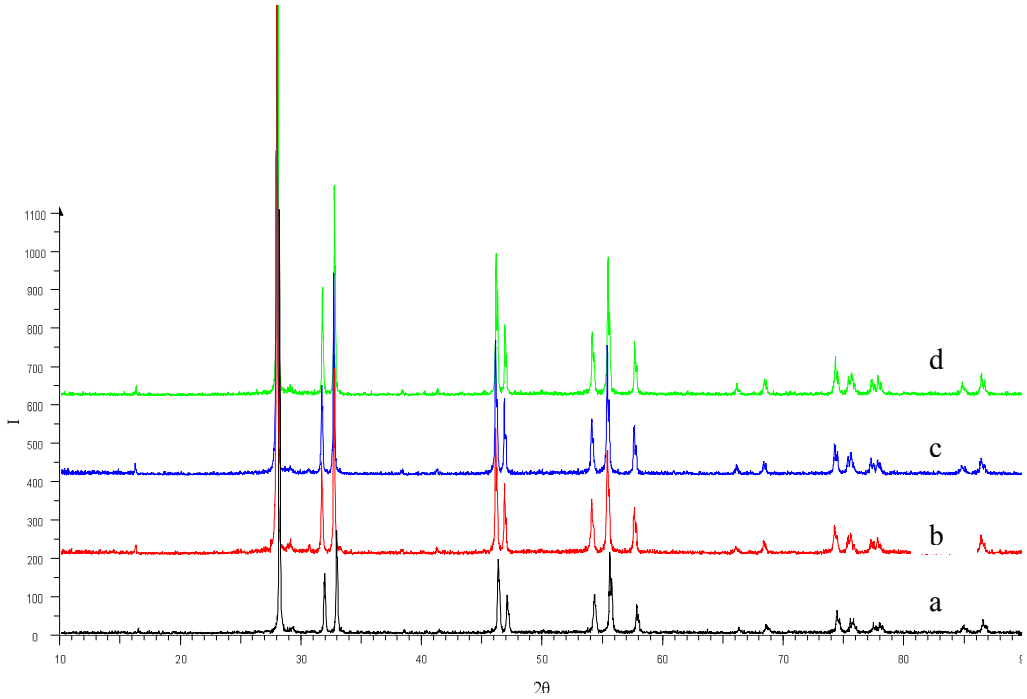

Şekil 4.3. 750 $^{o}$C'de %1$Gd_2O_3$+%4$Eu_2O_3$ , %2$Gd_2O_3$+%3$Eu_2O_3$, %3$Gd_2O_3$+%2$Eu_2O_3$ ve %4$Gd_2O_3$+%1$Eu_2O_3$ Katkı Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu,

a. %1$Gd_2O_3$+%4$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 750 $^{o}$C'de Isıl İşlem Sonrası,

b. %2$Gd_2O_3$+%3$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 750 $^{o}$C'de Isıl İşlem Sonrası,

c. %3$Gd_2O_3$+%2$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 750 $^{o}$C'de Isıl İşlem Sonrası,

d. %4$Gd_2O_3$+%1$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 750 $^{o}$C'de Isıl İşlem Sonrası




Şekil 4.4. 800 $^{o}$C'de %1$Gd_2O_3$+%4$Eu_2O_3$ , %2$Gd_2O_3$+%3$Eu_2O_3$, %3$Gd_2O_3$+%2$Eu_2O_3$ ve %4$Gd_2O_3$+%1$Eu_2O_3$ Katkı Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu,
a. %1$Gd_2O_3$+%4$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 800 $^{o}$C'de Isıl İşlem Sonrası,
b. %2$Gd_2O_3$+%3$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 800 $^{o}$C'de Isıl İşlem Sonrası,
c. %3$Gd_2O_3$+%2$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 800 $^{o}$C'de Isıl İşlem Sonrası ,
d. %4$Gd_2O_3$+%1$Eu_2O_3$ Mol Katkılı 800 $^{o}$C'de Isıl İşlem Sonrası

Tablo 4.2'den de görüldüğü gibi çalışılan üçlü bileşikte baskın olan tek fazlı sistem β-fazıdır. Tek fazlı sistemin oluşumunu katı hal reaksiyon sıcaklığı ve süresi etkilemiştir.

### 4.1.2. Birim Hücre Parametreleri

XRD indislemeleri sonucunda hesaplanan birim hücre sabitleri aşağıda görülmektedir. 700, 750 ve 800 $^{o}$C'de sentezlenen tetragonal tipi katı çözeltiye ait örneklerin XRD toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin indislemeleri yapıldı. İndislemeler sonucunda hesaplanan birim hücre sabitleri Tablo 4.3'de liste halinde gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Sentezlenen Tetragonal Tipi Katı Çözeltinin Birim Hücre Parametrelerinin, $Gd_2O_3$ Katkı Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.

| **Isıl İşlem Sıcaklığı($^oC$)** | **Gd Katkı Oranı (% Mol)** | **a** | **c** |
|---|---|---|---|
| 700 | %2 | 7,7518 | 5,6509 |
| 700 | %3 | 7,7557 | 5,6521 |
| 750 | %1 | 7,7540 | 5,6525 |
| 750 | %2 | 7,7489 | 5,6409 |
| 750 | %3 | 7,7493 | 5,6486 |
| 750 | %4 | 7,7530 | 5,6505 |
| 800 | %1 | 7,0954 | 5,8790 |
| 800 | %2 | 7,7524 | 5,6524 |
| 800 | %3 | 7,7544 | 5,6497 |
| 800 | %4 | 7,7509 | 5,6492 |

Örgü sabitlerinin katkı miktarına bağlı değişimi tablo üzerinde incelendi. Tablodan saf $Bi_2O_3$ içerisine nüfuz eden safsızlık atomlarının örgüde meydana getirdiği kristal yapı değişimi görülmektedir.

Katkı miktarının birim hücre parametrelerine etkisini gösteren Tablo 4.3'te görülen mekanizma örgü parametrelerindeki değişimini göstermektedir. Örgü parametrelerindeki bu değişim örgüdeki atomların iyonik yarıçaplarının değişimine işaret eder. Üretilen üçlü bileşikteki iyonların iyonik yarıçapları $O^{2-}$ anyonu için 1,40 Å, $Bi^{3+}$ katyonu için 1,02 Å, $Gd^{3+}$ için 0.938 Å, $Eu^{2+}$ için 1,17 Å'dur [68, 69]. $0.04 \leq x \leq 0.03$ (750 $^oC$' de ısıl işlem) ve $0.04 \leq x \leq 0.01$ (750 $^oC$' de ısıl işlem) $Eu_2O_3$ katkısı ile meydana gelen $Eu^{3+}$ iyonlarının örgü içine difüzyon hızı da oldukça yavaştır ve bu durum yer değiştirme işleminin yavaş olmasından kaynaklanır. Difüzyon mekanizması sırasında $Eu^{3+}$ katyonları $Eu^{2+}$ katyonlarına indirgenir ve tetragonal kristal yapıdaki $Bi^{3+}$ iyonları arasına yerleşir. Buna bağlı olarak da iyonik yarıçaplar arasındaki farktan dolayı örgü parametreleri değişir. Bu indirgenme sırasında $O^{2-}$ iyonları da rastgele olarak $O_2$ moleküllerine dönüşür. Eu katkısı ile birlikte $O^{2-}$ iyonları kendiliğinden $O_2$ molekülüne dönüşmekte ve örgüde bazı oksijen boşlukları ortaya çıkmaktadır. Bunun

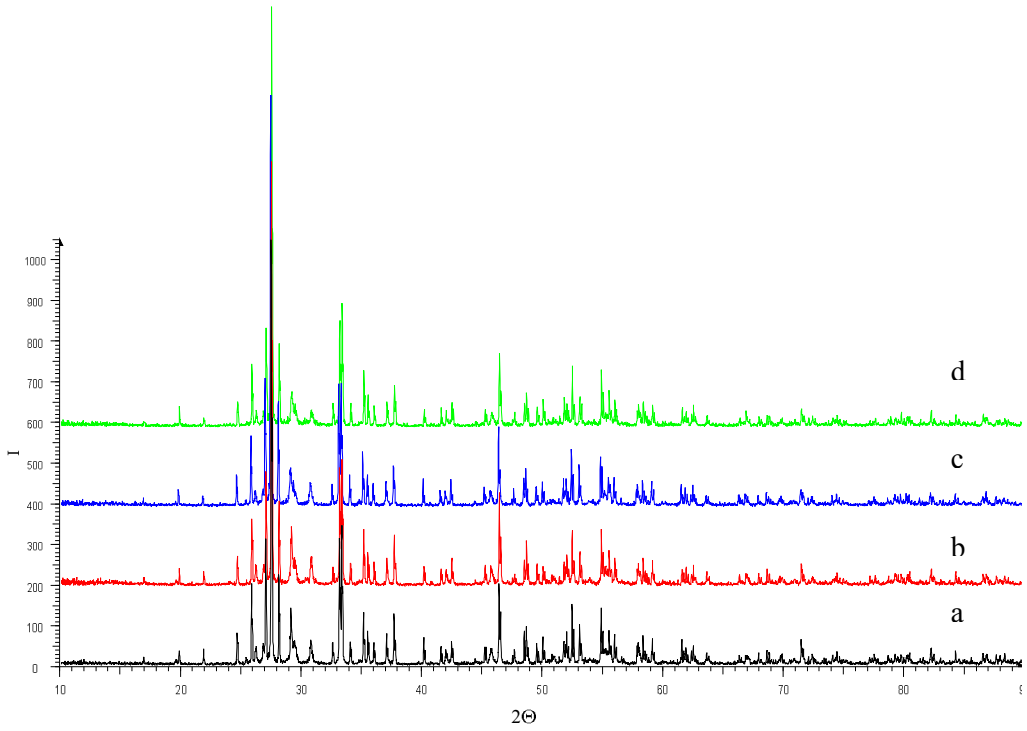
sonucunda elde edilen katı çözelti, örgü kusuruna sahip tetragonal yapıya ve sitokiyometrik olmayan karaktere sahiptir[62].

Grafiklerdeki değişimler incelendiğinde, 700 $^{o}$C'de ve 800 $^{o}$C'de $Eu_2O_3$ katkısı arttıkça, tetragonal birim hücre parametrelerinde düşük oranda azalma gösterdiği belirlendi.

Özellikle 700 $^{o}$C'de ve 800 $^{o}$C'de, $Gd^{3+}$ iyonunun (0.107 nm, iyonik yarıçap), reaksiyon esnasında $Gd^{2+}$ iyonlarına indirgenerek, kristal örgüdeki $Bi^{3+}$ (0.102 nm, iyonik yarıçap) iyonları ile yer değiştirme tepkimesi verdiği tahmin edildi[68]. Gd(III) katyonik yarıçapının, Bi(III) iyonik yarıçapından büyük olması nedeniyle, oluşan fazın birim hücre sabitlerinde artış belirlendi. XRD sonuçlarına bağlı olarak, üçlü sistemde tetragonal tipi katı çözeltinin, $0.02 \leq x \leq 0.03$ (700 $^{o}$C' de ısıl işlem), $0.01 \leq x \leq 0.04$ (750 $^{o}$C' de ısıl işlem) ve $0.01 \leq x \leq 0.04$ (800 $^{o}$C'de ısıl işlem) stokiyometrik katkı aralıklarında oluşabildiği bulgulandı.

### 4.1.3. İkili Fazlara Ait Veriler

Özellikle 750 $^{o}$C altındaki reaksiyon sıcaklığında, bütün sistemler için $\alpha$ ve $\beta$ fazlarından oluşan çoklu faz bölgeleri (heterojen katı karışımları) oluşmaktadır.




Şekil 4.5. $Gd_2O_3$ ve $Eu_2O_3$ Katkılı $\alpha$+$\beta$-$Bi_2O_3$ İkili Fazının 650 $^oC$'de XRD Spektrumu,

a. %1 $Gd_2O_3$+%4 $Eu_2O_3$ Katkılı $\alpha$+$\beta$-$Bi_2O_3$,

b. %2$Gd_2O_3$+%3 $Eu_2O_3$ Katkılı $\alpha$+$\beta$-$Bi_2O_3$,

c. %3$Gd_2O_3$+%2$Eu_2O_3$ Katkılı $\alpha$+$\beta$-$Bi_2O_3$,

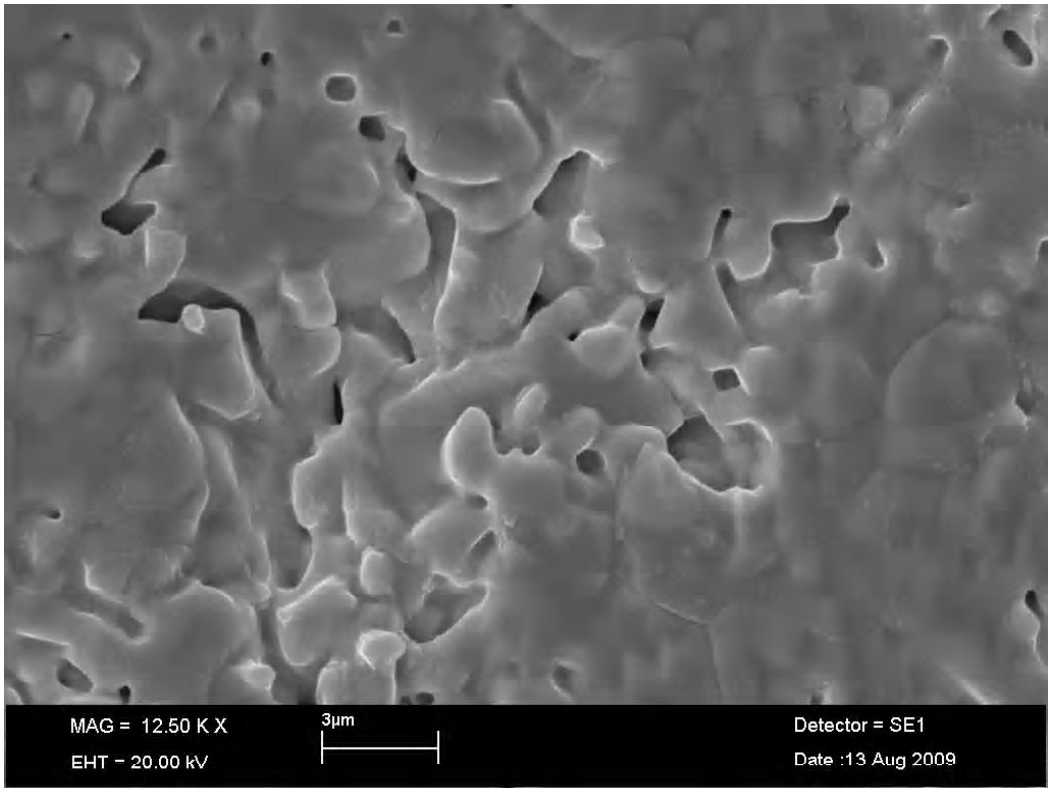
d. %4$Gd_2O_3$+%1$Eu_2O_3$ Katkılı $\alpha$+$\beta$-$Bi_2O_3$

Hetorojen faz gözlenmesinin nedeni olarak reaksiyon sıcaklığının yeterince yüksek olmaması ve buna bağlı olarak da reaksiyona girecek taneciklerin yeterince yüksek difüzyon hızlarına sahip olamamaları şeklinde yorumlandı. Sentez reaksiyon sıcaklığı 750 $^oC$ üzerinde olduğunda elde edilen katı çözelti aralığının genişlediği (çözünürlüğün arttığı) ve tüm ısıl işlem basamaklarında tek fazlı sistemlerin oluşumu gözlendi. Ayrıca uzun ısıl işlem süresi de katkı atomlarının numune içerisine dağılması için yeterli zamanı sağlar.

## 4.2. SEM Sonuçları

XRD ve SEM ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde, tetragonal tipi katı çözeltinin asağıda gösterilen genel formüle sahip olduğu sonucuna varıldı.

$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Gd_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$ (Genel Formül)



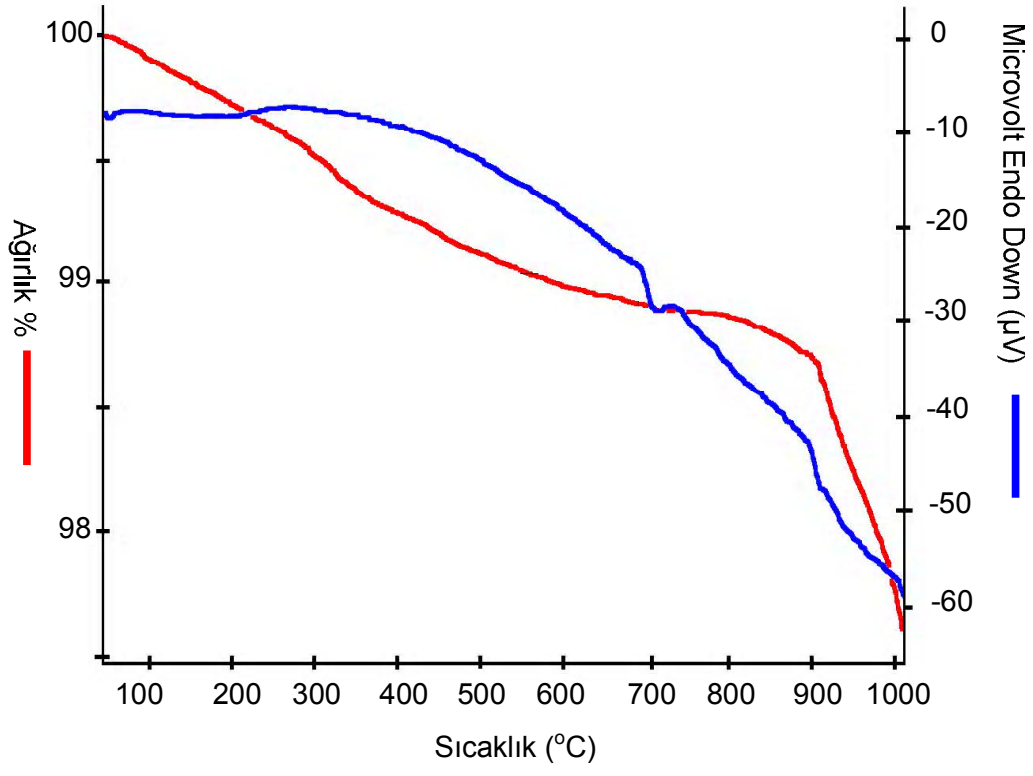

Şekil 4.6. $Bi_2O_3$-$Gd_2O_3$- $Eu_2O_3$ Üçlü Sisteminde Sentezlenen Tetragonal Tipi Örneğin SEM Serbest Yüzey Görüntüsü % 1 mol $Gd_2O_3$ ve %4 mol $Eu_2O_3$ Katkı Oranı (750°C'de Isıl İşlem Sonrası)

İncelenen sistemler için tanecik boyutları 3-5 mikron arasında değişmektedir. SEM fotoğraflarında % mol katkılama artışı ile pik profillerinde ve grain büyüklüklerinde azalma görülmektedir [59]. Grain büyüklüklerindeki azalma grainlerdeki iyonik iletkenliği artıran bir etkendir.

Buna göre Gd(III) ve Eu(III) katyonları birim hücrede var olan Bi (III) katyonları yerine indirgenerek, Gd(II) ve Eu (II) katyonları şeklinde yerleşirken, kristal örgüsündeki $O^{2-}$ iyonları ise moleküler oksijene yükseltgenmektedir. Bunun sonucu olarak da tetragonal tipi kristal örgüde yapı hataları (oksijen anyon boşlukları) oluştuğu düşünülmektedir. Örgünün oksijen iyon eksikliği içermesinin söz konusu katı çözelti sisteminde non stokiyometriye neden olduğu düşünülmektedir [59].

### 4.3. TG/DTA Analiz Sonuçları

Elde edilen homojen fazlardan sadece %2 Mol $Gd_2O_3$ + %3 Mol $Eu_2O_3$ katkılı $\beta$-$Bi_2O_3$ 750 $^oC$ (48s) ısıl işlemle elde edilmiş numune için termal analiz yapılmıştır. Bu analizde iletkenlik verileri ile elde edilen $\beta$-$Bi_2O_3$'in ısıtılması ile (~690 $^oC$) $\delta$-$Bi_2O_3$'e (Şekil 1.1) geçişi sıcaklık değerlerinin uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

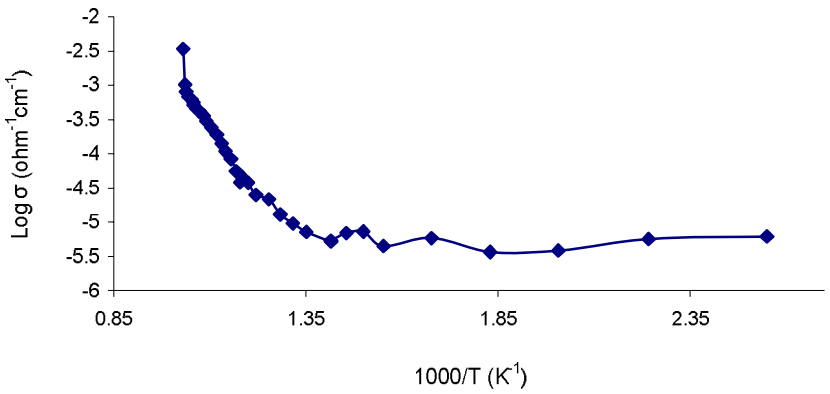



Şekil 4.7. % 2Mol $Gd_2O_3$ ve %3 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 750$^oC$'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in TG/DTA Grafiği.$\delta$-faza dönüştüğü düşünülmüştür.

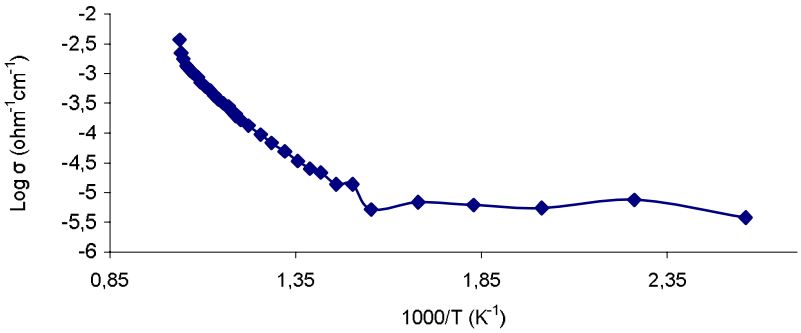
TG/DTA Analizi yapılan numunelerde genel olarak grafiklerin başlangıcında bir kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. Bu azalmanın nedeni olarak Bizmut'un bilinen süblimasyonu düşünülmüştür. Ayrıca grafiklerden 400 $^{o}$C civarına kadar kütle kaybının %1 mertebesinde olduğu, bu sıcaklıktan 800 $^{o}$C sıcaklığına kadar kütle kaybında azalma olduğu görülmektedir. Katkı oranı ve ısıl işlem sıcaklıklarının artışı ile kütle kaybında artış söz konusudur.

### 4.4. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

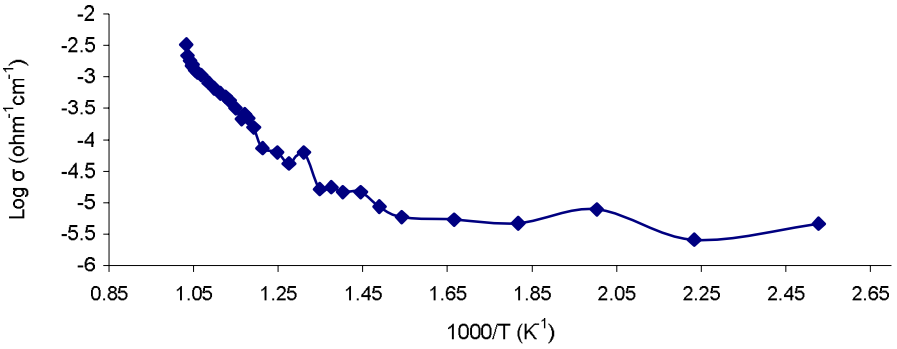
Tetragonal tipli (tek fazlı) tüm numunelerin elektriksel iletkenliği dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik metodu ölçümleri ile yapıldı. Gözlenen iletkenlik değerleri sıcaklığa bağlı olarak grafiklendi. Bu grafikler aşağıdaki şekillerde görülmektedir.



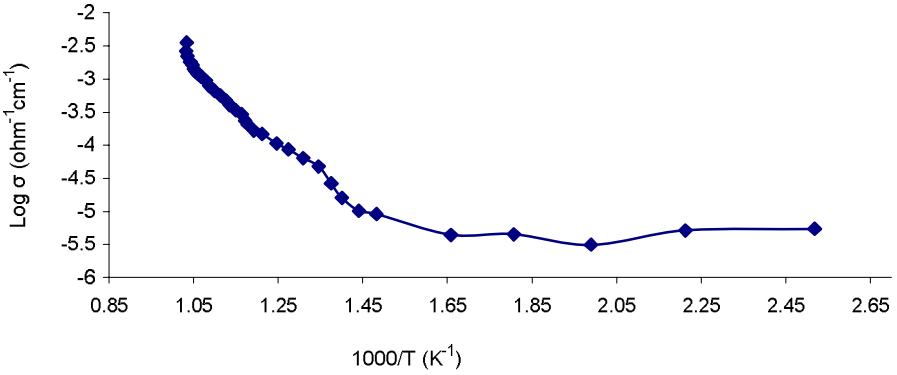

Şekil 4.8. % 2 Mol $Gd_2O_3$ ve %3 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 700°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği.



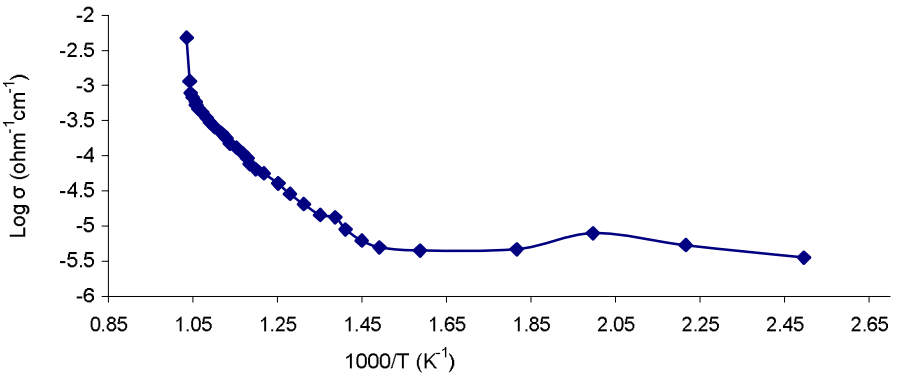

Şekil 4.9. % 3 Mol $Gd_2O_3$ ve %2 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 700°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği



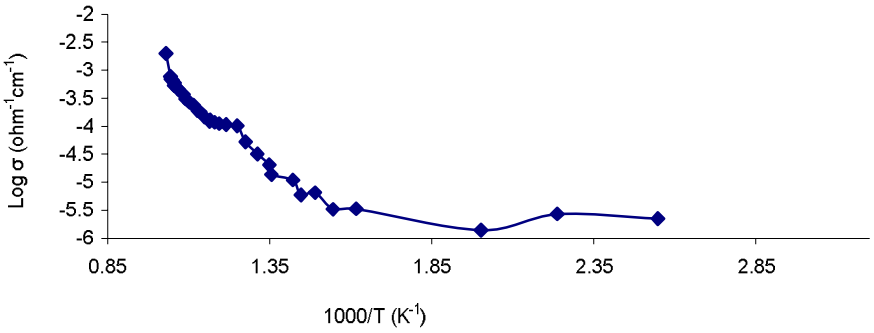

Şekil 4.10. % 1 Mol $Gd_2O_3$ ve %4 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen *β*-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği



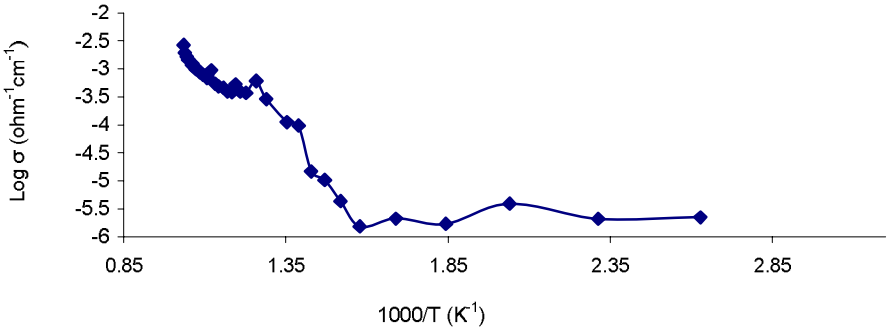

Şekil 4.11. % 2 Mol $Gd_2O_3$ ve %3 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen *β*-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği



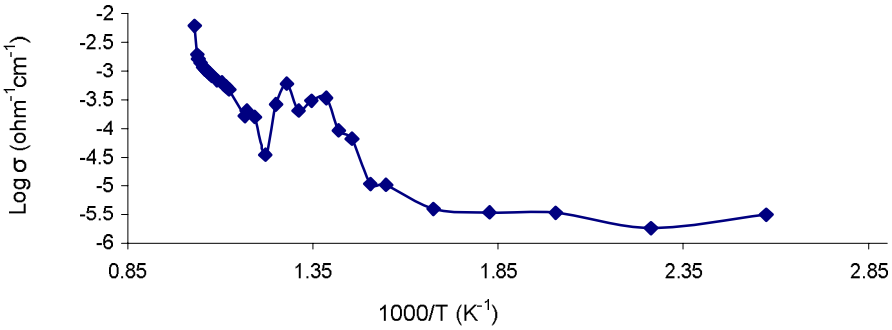

Şekil 4.12. % 3 Mol $Gd_2O_3$ ve %2 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen *β*-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği



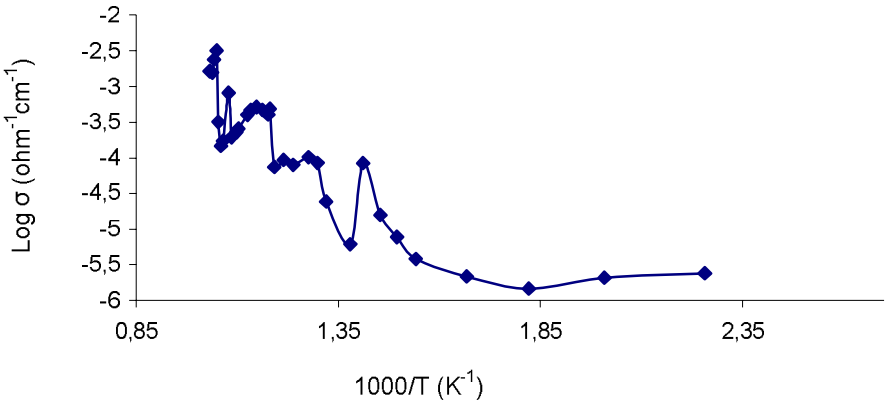

Şekil 4.13. % 4 Mol $Gd_2O_3$ ve %1 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği



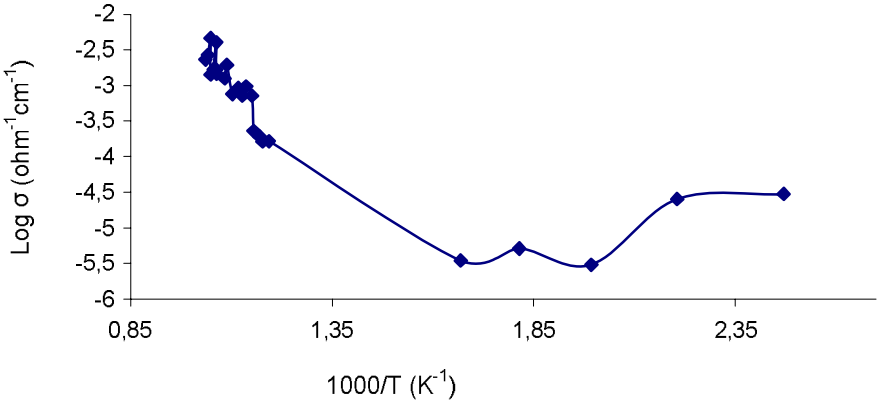

Şekil 4.14. % 1 Mol $Gd_2O_3$ ve %4 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği




Şekil 4.15. % 2 Mol $Gd_2O_3$ ve %3 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği




Şekil 4.16. % 3 Mol $Gd_2O_3$ ve %2 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği

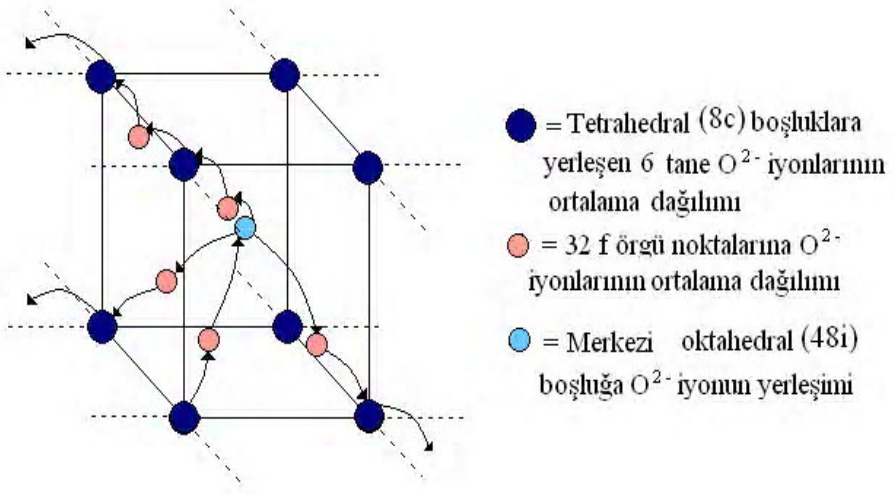



Şekil 4.17. % 4 Mol $Gd_2O_3$ ve %1 Mol $Eu_2O_3$ Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen $\beta$-$Bi_2O_3$'in İletkenlik Grafiği

Sıcaklık artışı oksijen iyonlarının hareket hızlarını arttırır. Bu nedenle bu numunelerin hemen hemen hepsinde sıcaklık artısıyla beraber elektriksel iletkenliğinde artısı gözlenmektedir. İletkenlik mekanizması olarak ise literatürdeki bilgiler ışığında, sıçrama (hopping, jumping) mekanizması öngörüldü (Tablo 4.3).

Öngörülen mekanizmaya göre birim hücrede var olan 8 tetrahedral boşluğun altı tanesi gelişi güzel doldurulmuş olup, en az iki tanesi boştur. Sıcaklık etkisi ile tetrahedral boşluklarda ve uygun doğrultuda bulunan $O^{2-}$ anyonları önce 32f diye nitelendirilen

konumlara, daha sonrasında ise merkezi oktahedral boşluğa atlama yapmaktadırlar. Oktahedral örgü noktasında bulunan oksijen anyonunun ise şekilde gösterilen yönlerdeki örgü noktalarına doğru geçişi/geçişleri mümkün olabilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi böyle iletim mekanizmalarında komşu birim hücrelere de geçişler (atlamalar) söz konusudur.



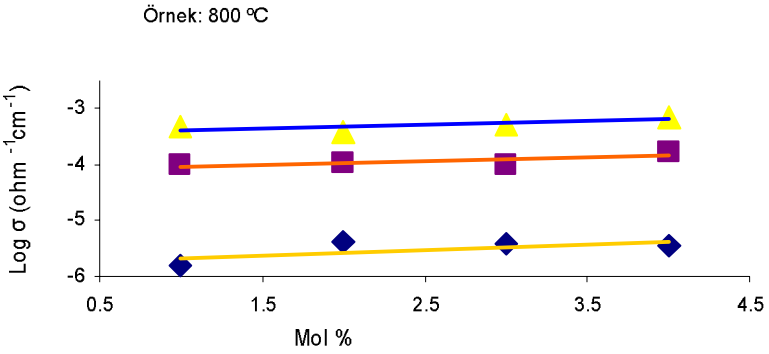

Şekil 4.18. $O^{2-}$ İyonu İletkenlik Mekanizması Modeli.

Katının tamamı dikkate alındığında, sisteme uygulanan elektrik alanın yönüne bağlı olarak, $O^{2-}$ iyonları katının bir bölgesinden, diğer bölgesine göç etme eğilimi göstereceklerdir. Sıcaklık, bu göçleri hızlandırdığından dolayı, sıcaklık artışına bağlı iletkenlik artısı bu mekanizmayla açıklanır.

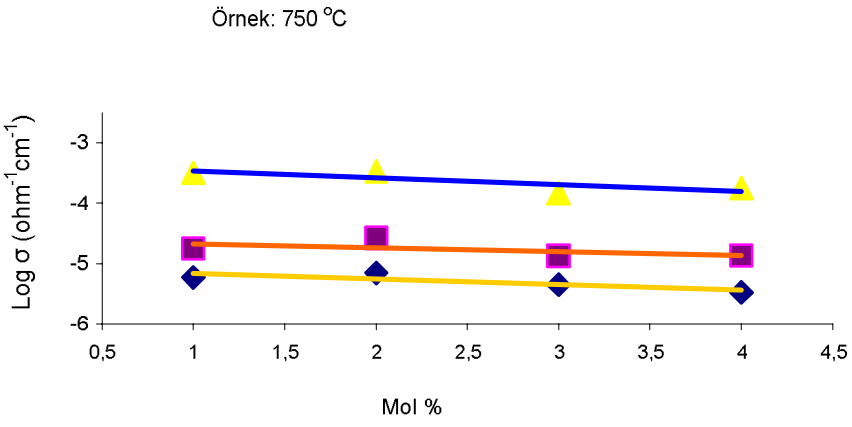
İletkenlik değerleri literatür değerleriyle karsılaştırıldığında sonuçlar beklenildiği gibidir. Grafiklerdeki dalgalanmaların ise kontak probleminden kaynaklandığı düşünülmektedir. İletkenlik grafikleriyle ayrıca $\beta$-$Bi_2O_3$ in ısıtılması ile $\delta$- $Bi_2O_3$ e geçişi ve iletkenlik mekanizmasındaki değişim de gözlemlenebilir. Bu veriler ve termal analizler uyum içerisindedir. İletkenlik değeri en yüksek $\sigma = 4{,}64 \times 10^{-3}$ $(\Omega.cm)^{-1}$ ile (~681 °C) % 4 mol $Gd_2O_3$ katkılama ile 800 $^oC$ 24s ısıl işlem sonucu elde edilen $\beta$-$Bi_2O_3$'te gözlenmiştir.

### 4.4.1. Katkı Miktarının İletkenliğe Katkısı

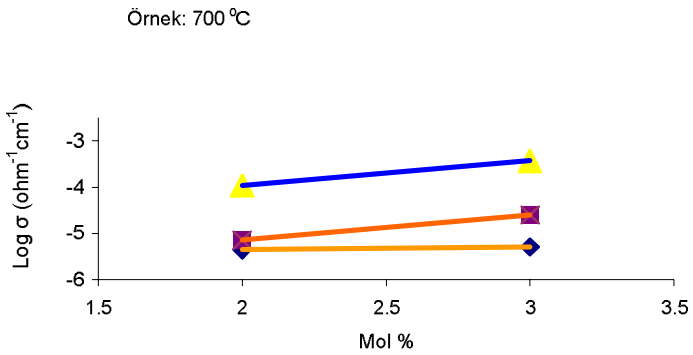
Katkı cinsinin de iletkenliği değiştirmesi beklenmektedir. İyonik yarıçap arttıkça elde edilecek en yüksek iletkenlik değerinin değişimi belirlendi. Bu amaçla artan her % mol katkıya karşılık $\beta$-fazı için en yüksek iletkenlik değerleri grafiği oluşturuldu. Böylece katkı arttıkça $\beta$-fazında ortaya çıkan en yüksek iletkenlik değerinin nasıl değiştiği belirlendi.




Şekil 4.19. 800 °C (24s) Isıl İşlemle Sentezlenen Katı Elektrolitlerin Elektriksel İletkenliğinin $Gd_2O_3$ ve $Eu_2O_3$ Katkı Konsantrasyonuna Bağlı değişimleri, ♦: 350°C, ■: 450°C ve ▲: 600°C.




Şekil 4.20. 750°C (24s) Isıl İşlemle Sentezlenen Katı Elektrolitlerin Elektriksel İletkenliğinin $Gd_2O_3$ ve $Eu_2O_3$ Katkı Konsantrasyonuna Bağlı değişimleri, ♦: 350°C, ■: 450°C ve ▲: 600°C

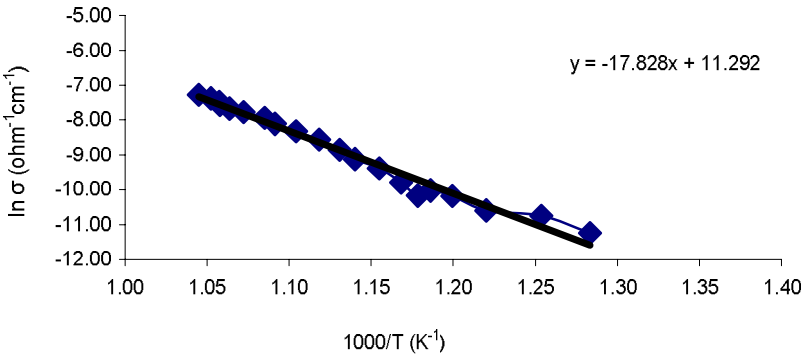



Şekil 4.21. 700°C (24s) Isıl İşlemle Sentezlenen Katı Elektrolitlerin Elektriksel İletkenliğinin $Gd_2O_3$ ve $Eu_2O_3$ Katkı Konsantrasyonuna Bağlı değişimleri, ♦: 350°C, ■: 450°C ve ▲: 600°C

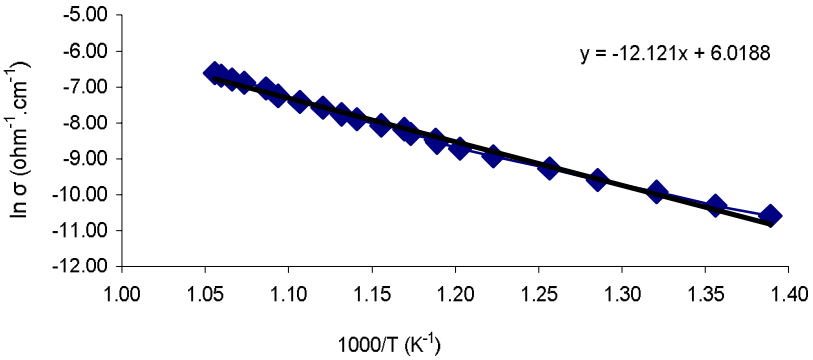
Katkı miktarının iletkenliğe katkısı ihmal edilemeyecek kadar belirgindir. Grafiklerden de gözlenildiği gibi belirli basamaklardaki katkı oranları dışında genel bir değerlendirme yapılacak olunursa, katkı arttıkça iletkenliklerde bir artış gözlenilmiştir denilebilir.

### 4.4.2. Aktivasyon Enerjileri

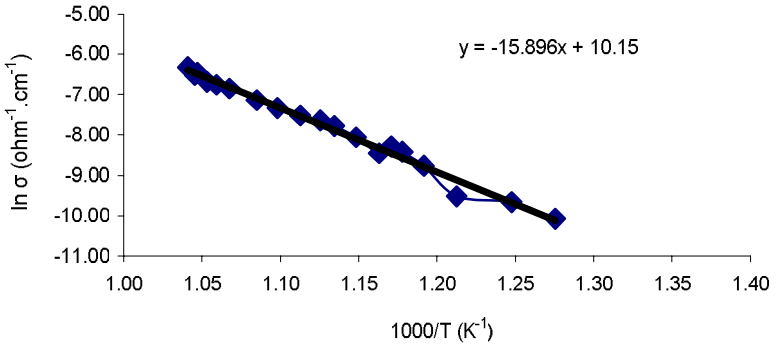
Elde edilen iletkenlik değerleri ve gözlendiği sıcaklık değerleri kullanılarak bütün numunelere ait Arrhenius eğrilerini oluşturmak amacıyla "ln(σ) - 1000/T" grafikleri çizildi. Bu grafiklerden her numunenin aktivasyon enerjileri belirlenerek sonuçların literatürdeki benzer malzemelerle uyumu kıyaslandı.



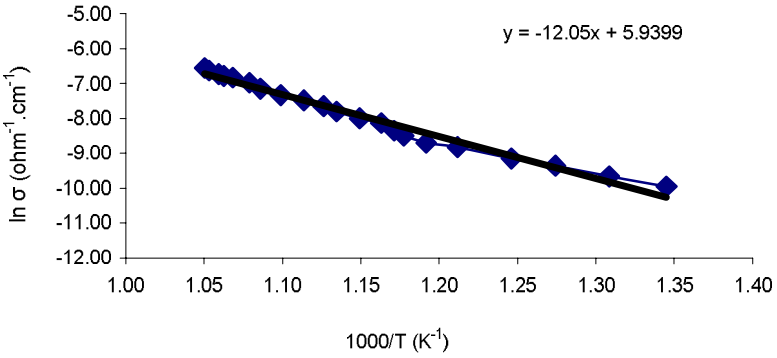

Şekil 4.22. %2 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (700 °C, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi



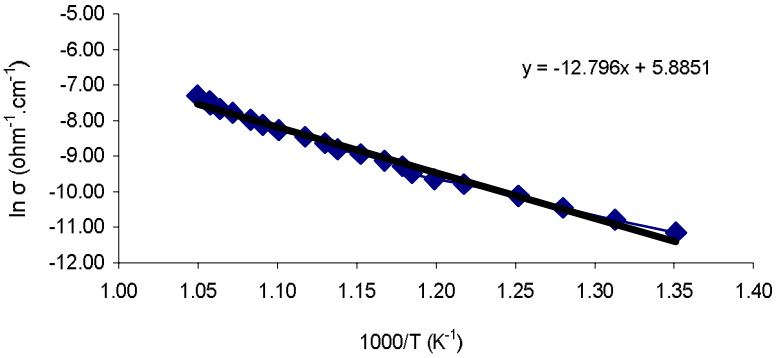

Şekil 4.23. %3 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (700 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi



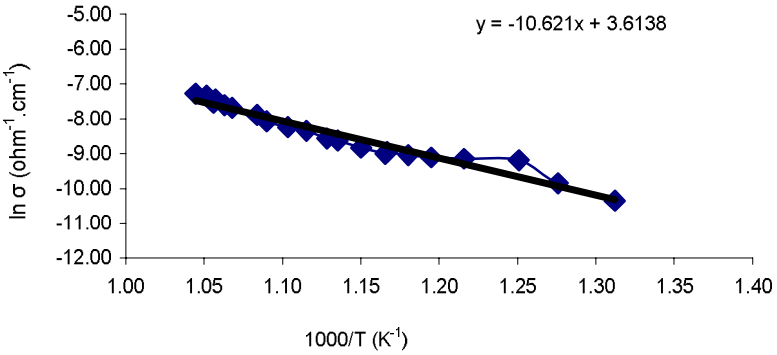

Şekil 4.24. %1 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (750 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi



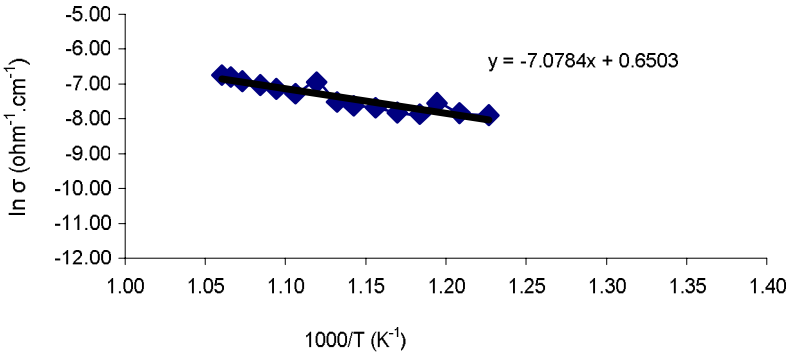

Şekil 4.25. %2 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (750 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi



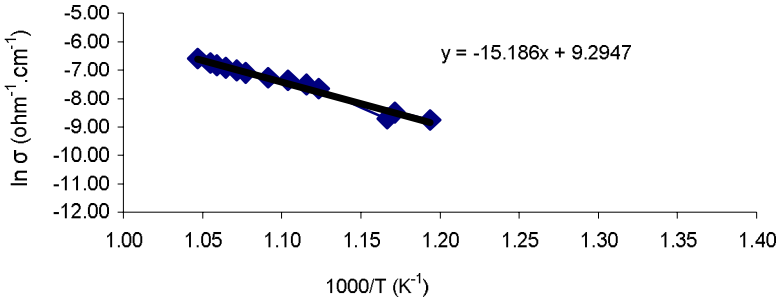

Şekil 4.26. %3 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (750 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi



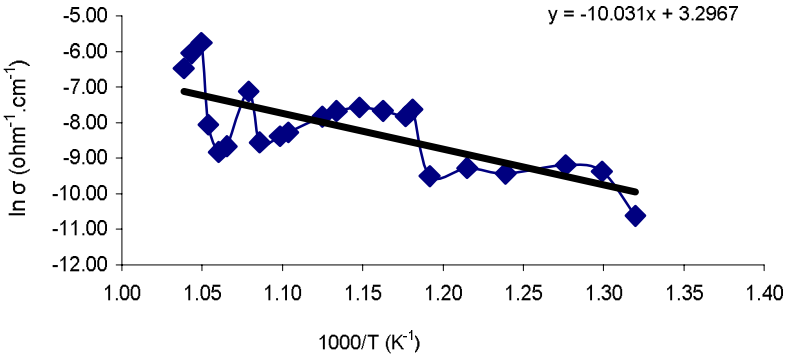

Şekil 4.27. %4 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (750 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi



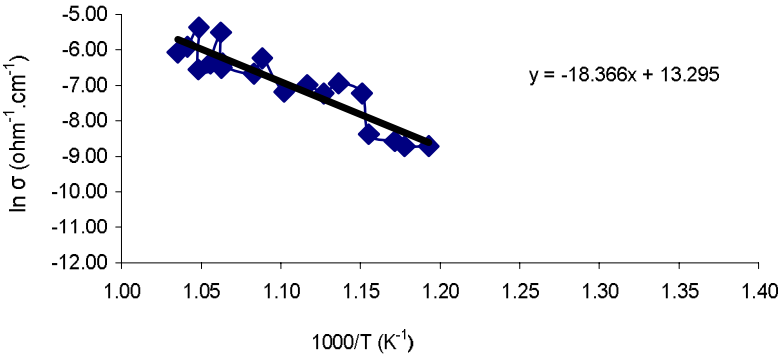

Şekil 4.28. %1 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (800 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi




Şekil 4.29. %2 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (800 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi




Şekil 4.30. %3 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (800 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi




Şekil 4.31. %4 mol $Gd_2O_3$ katkılı $\beta$-fazı $Bi_2O_3$ (800 $^oC$, 48 sa) sisteminin Arrhenius eğrisi

"$\sigma = \sigma_0$ exp-$E_a$/kT" Arrehenius eşitliğinde verilen $E_a$ enerjisi oksijen iyonlarının varsayılan geçişleri için gerekli olan enerjidir. Yani oksijen iyonlarının elektrostatik çekim etkisini yenip, ilk harekete başlaması ve sonrasında da öngörülen atlamaları yapabilmesi için gerekli olan enerji $E_a$ aktivasyon enerjisidir. [13, 15, 17, 27, 41, 45, 78, 83, 84, 89]

Tablo 4.4. Aktivasyon Enerjileri (eV)

| **Sentez Sıcaklığı ($^oC$)** | **$Gd_2O_3$ Katkı Oranı (% mol)** | **$E_a$ (eV)** | **$\sigma_0$** |
|---|---|---|---|
| 700 | 2 | 1,53 | 80155,27 |
| | 3 | 1,05 | 411,08 |
| 750 | 1 | 1,37 | 25595,83 |
| | 2 | 1,04 | 379,90 |
| | 3 | 1,11 | 359,64 |
| | 4 | 0,93 | 58,23 |
| 800 | 1 | 0,61 | 1,91 |
| | 2 | 1,31 | 216569,90 |
| | 3 | 0,86 | 27,02 |
| | 4 | 1,58 | 594211,50 |

Hesaplanan Aktivasyon enerjisi değerleri literatürle uyum olduğu ve Aktivasyon enerjilerinin katkı miktarı ile arttığı görülmüştür [80]. Bu artışın nedeni olarak, birim hücre parametrelerindeki büyüme olarak düşünülmüştür. Bu büyümenin sonucu olarak birim hücredeki örgü kusurları arasındaki mesafelerin artması, iyonların hareketi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duymalarına neden olacaktır. Bu durumda iletkenliğin azalacağı düşünülebilir. Ancak çalışılan sistem için iletkenlik ölçüm sonuçları, sıcaklık ve örgü kusurlarının konsantrasyonu gibi etkenlerin daha baskın olduğunu göstermektedir.

# 5. BÖLÜM

# SONUÇLAR

Yapılan bu tez çalışması ile katı hal tepkime yöntemi numune hazırlamada oldukça başarılı bir yöntem olmuştur. Literatürde bilinen diğer katı elektrolitlerden farklı olarak, bu çalışmada, iletkenlik derecesi ve çalışma verimi daha da yükseltilmiş, iyileştirilmiş katı elektrolit sentezi gerçekleştirilmiş, karakterizasyonu yapılmıştır.

$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Gd_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$ üçlü sistemi üzerinde çalışılmış, oluşan tekli ve çoklu faz bölgeleri belirlenerek, kristallografik ve elektriksel iletkenlik özellikleri belirlenmiştir.Tüm numunelerde yeni örgü yapıları elde edilmiş ve XRD analizi ile kristal yapı türleri başarılı bir şekilde belirlenerek tablo halinde elde edilen fazlar belirtilmiştir.

Üçlü sistemde baskın olarak tetragonal tipi katı çözelti üretilmiştir.Yeni kristal yapıya sahip malzemelerin üretilmesinde, ısıl işlem süreleri ve ara ısıl işlem sıcaklıkları, reaksiyon şartları, öğütme süresi, katkılanan katyon cinsi ve dolayısıyla katkılanan katyonların iyonik yarıçapları etkili olmuştur.

Katkı katyonlarının cinsi örgü parametrelerini etkiler. Bu nedenle, katkı katyonlarının iyonik yarıçapları arttıkça örgü parametreleri artar. Katkı miktarı arttıkça, örgü parametresinin artması, örgüye safsızlık atomlarının yerleştiğini gösterir. Bu durum daha önce $Bi_2O_3$ temelli oksijen iyonik iletken olan katı elektrolitler için tanımlanan yer değiştirme reaksiyonlarının burada da gerçekleştiğini doğrular. Katı çözeltinin genel formülü hesaplanmış ve şu şekilde formülize edilmiştir:

$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Gd_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$ (Genel Formül)

Bu formülle elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarının uyum içinde oldukları belirlenmiştir.

İkili sistemlerde var olan tetragonal tipi katı çözeltilerin, $O^{2-}$ iyonu eksikliği içermelerinden dolayı (oksijen non stokiyometrisi), kusurlu kristal örgüye sahip olması, üçlü sistemler için de geçerlidir. $O^{2-}$ iyonlarının kristal örgü noktalarına (tetrahedral boşluklar) yerleşimlerinin büyük bir olasılıkla gelişigüzel (ortalama, disordered) olduğu tahmin edilmiştir. Tüm numuneler oda sıcaklığında yalıtkandır.

Sıcaklık artırıldığında malzemelerin iletkenlikleri kararlı fazların var olduğu sıcaklık aralıklarında düzenli bir biçimde artmaktadır. Bu durum katı elektrolitlerin ortak özelliğidir. $\beta$-fazının sıcaklık daha fazla artırıldığında bozunması ve yeni bir faza dönüşmesiyle birlikte iletkenlik davranışı değişime uğramaktadır. Muhtemelen oluşan yeni fazın $\delta$-fazı olduğu düşünülmüştür.

Faz dönüşümüyle beraber iletkenlik artışı düzensizleşmekte ve eğride bir kırılma meydana getirmekte ve büyük bir olasılıkla yeni bir iletkenlik mekanizmasıyla beraber yeni bir iletkenlik davranışı gözlenmektedir. İletkenliğin sıcaklığa bağlı grafiklerindeki dalgalanmaların kontak probleminden kaynaklandığı düşünülmektedir. İncelenen üçlü sistemler içerisinde tetragonal $\beta$-fazındaki en yüksek iletkenliğe sahip numune $4.64 \times 10^{-3}$ $ohm^{-1}cm^{-1}$ (681 $^{o}C$) iletkenlik gösteren ve 800 $^{o}C$ ısıl işlemde üretilmiş %4 $Gd_2O_3$ ve %1 $Eu_2O_3$ içeren üçlü sistemidir.

İletkenlik değerlerine bakıldığında, yüksek kabul edilebilecek $10^{-1}$ mertebelerinde gözlenen iletkenlikler ve yüksek sıcaklıkta yapılan ölçümler nedeniyle 4-nokta iletkenlik ölçüm tekniğinin isabetli bir ölçüm tekniği olduğu görülmektedir.

Katkı miktarının artışı ile beraber çoğu numunenin iletkenliğinde artış gözlenmiştir. Örgüye yerleşen safsızlık atomları ile beraber örgüde kusurlar artmakta ve buna bağlı olarak iletkenlik yükselmektedir.Katkılanan katyonların iyonik yarıçapları arttıkça aynı $\beta$-fazına sahip numunelerin iletkenliklerinde artış gözlenmiştir. İletkenlik mekanizması sıçrama iletkenlik mekanizması olarak öngörülmüştür

Bu çalışma ile ilgili bir diğer husus da safsızlığın artışı ile boş anyon örgü noktaları da artıracağından dolayı iletkenliğin artmasının beklenilmesi idi. Ancak çok yüksek kakı oranının iletkenliği belirli bir değerden sonra azalttığı da başka araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir.Anyonların örgü içerisindeki göçleri için ihtiyaç duydukları enerji aktivasyon enerjisidir. Numunelerin aktivasyon enerjileri kıyaslandığında her bir katyon elementin cinsine bağlı olarak birbirine yakın enerji değerleri ortaya çıkmıştır. En düşük aktivasyon enerjisi %1 mol (800 $^{o}$C) 0.61 eV üçlü bileşiğidir.

Deneysel işlemler süresince tüm basmakların aynı şart ve teknikle yapılması numunelerin kıyaslanması konusunda oldukça önemli bir durumdur. $\beta$-fazına ait literatürde kristal yapısında atomların bulunduğu konumlar tam olarak belirlenmemiştir. Bu konu üzerinde daha ayrıntılı çalışmalar yapılabilir.

$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Gd_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$ üçlü sisteminde elde edilen tüm katı elektrolitlerin, diğer bilinen katı elektrolitler gibi endüstriyel uygulamalarda (SOFC) kullanılabileceği, bilinen katı elektrolitlere alternatif olabilecekleri sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR


1. Ar, İ., Erşan, K., Tükek, S., Sarıdemir, S., "Laboratuar şartlarında geliştirilen ve denemesi yapılan elektrolit-elektrot çiftinin yakıt pilinde kullanılarak paket haline getirilmesi ve içten yanmalı motor ile karşılaştırılması"3. Uluslar arası ileri teknolojiler sempozyumu, 18-20 Ağustos, (2003).
2. www.ballard.com, Power System Corporation-Fuel Cells. (2003 ).
3. Barbir, F. and Gomez, T., Efficiency and Economics of ProtonExchange Membrane (PEM) Fuel Cells, International Journal Hydrogen Energy, Vol. 22, 10/11, pp. 1027-1037, (1997).
4. Gottesfeld, S., The Polymer Electrolyte Fuel Cell, Materials Issues In A Hydrogen Fueled Power Source, Electronic and Electrochemical Materials and Devices, Hydrogen Fuel for Surface Transportation, (1996).
5. Gottesfeld, S., Wilson, M. S., Zawodzinski T. and Lemons, R.A., Core Tecnology of Polimer Elektrolit Mebrane Fuel Cells, Los Alomos National Lab. Hydrogen Fuel for Surface Transportation, pp.141-145, (1996) .
6. Rowe, A. and Li, X., Mathematical Modelling of proton Exchange Membrane Fuel Cells, Journal of Power Sources, 102, pp. 82-96, (2001).
7. Şenol, O.İ., Polimer Elektrolit Mebran Yakıt Hücresi İçin Dowex Reçinesinin ve H-ZSM5 Zeolitinin Elektrolit Olarak Denenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2001).
8. Beyribey, B., Altın, Z., Çorbacıoğlu, B., Erturan, S., "Elementel Kükürt ,üretimi için Claus Projesi ve Katı Oksit Pillerinin Karşılaştırılması", VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES, (2008).
9. Yılmaz, S., "$Dy_2O_3$, $Eu_2O_3$, $Sm_2O_3$ katkılanmış β-$Bi_2O_3$ tipi katı elektrolitlerin sentezlenmesi, karakterizasyonları ve katı hal oksijen iyonik iletkenliklerinin araştırılması", Doktora Tezi, Fizik, Giriş (2008).
10. Harwig, H. A., "On the structure of Bismuthsesquioxide: the α, β, γ and δ-phase", Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 444: 151-166 (1978).
11. Bozoklu, M., "Holmiyum trioksit katkılanmış Bizmut trioksit polimorflarının sentezlenmesi, karakterizasyonu ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi " Fizik Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi (2007)

12. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J., Morante, J. R., "$Bi_2O_3$ as a selective sensing material for NO detection", Sensors and Actuators B, 99: 74-89 (2004).
13. Cahen, H. T., Van Den Belt, T. G. M., De Wit, J. H. W., Broers, G. H. J., "The electrical conductivity of δ-$Bi_2O_3$ stabilized by isovalent rare-earth oxides $R_2O_3$", Solid State Ionics, 1: 411−423 (1980).
14. Drache, M., Obbade, S., Wignacourt, J. P., Conflant, P., "Structural and conductivity properties of Bi0.775Ln0.225O1.5 oxide conductors (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) with rhombohedral Bi-Sr-O type", Journal of Solid State Chemistry, 142: 349-359 (1999).
15. Harwig, H. A., Gerards, A. G., "Electrical properties of the α, β, γ and δ phases of Bismuth Sesquioxide", Journal of Solid State Chemistry, 26: 265-274 (1978).
16. Harwig, H. A., Weenk, J. W., "Phase relations in Bismuthsesquioxide", Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie., 444: 167-177 (1978).
17. Miyayama, M., Katsuta, S., Suenaga, Y., Yanagida, H., "Electrical conduction in β-$Bi_2O_3$ doped with $Sb_2O_3$", Journal of the American Ceramic Society, 66: 585 (1983).
18. Shomaker, E. L., Kim, C., Vogt, M. C., "$CO_2$ 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 (2005).
19. Turkoglu, O., Belenli, I., "Electrical conductivity of γ-$Bi_2O_3$-$V_2O_5$ solid solution", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 73: 1001-1012 (2003).
20. http://tr.wikipedia.org/wiki/Enerji_kaynaklar%C4%B1
21. http://scelik.tr.gg/Kat%26%23305%3B-oksit-yak%26%23305%3Bt-h.ue.cresi--k1-SOFC-k2-.htm
22. http://scelik.tr.gg/Kat%26%23305%3B-oksit-yak%26%23305%3Bt-h.ue.cresi--k1-SOFC-k2-.htm
23. http://www.webelements.com/webelements/elements/text/ky.html
24. Chehab, S., Conflant, P., Drache, M., Boivin, J-C. , McDonald, G., Solid-state reaction pathways of Sillenite-phase formation studied by high-temperature X-ray diffractometry , differential thermal analysis. Mater.Res.Bull., 38, 875-897, 2003.
25. Bruker AXS GmbH, Diffracplus PDF Maint Powder Diffraction Database Manage Software, Printed in the Federal Republic of Germany, 2000.

26. Belenli, I., Turkoglu, O., "Insulation coating of silver tapes using an organometallic solution of Zr and Ca for application to Bi-based superconductors", Superconductor Science and Technology, 16: 39-44 (2003).

27. Topsoe, H., "Geometric Factor In Four Point Resistivity Measurement", Semiconductor Division 472-13, Vedbaek, 38-40 (1968).

28. Fruth, V., Ianculescu, A., Berger, D., Breda, S., Voicu, G., Tenea, E., Popa, M., "Synthesis, structure and properties of doped $Bi_2O_3$ ", Journal of European Ceramic Society, 26: 3011-3016 (2006).

29. Goodenough, J. B., "Ceramic solid electrolytes", Solid State Ionics, 94: 17-25 (1997).

30. Nakayama S., "Electrical properties of $(Bi_2O_3)_{0.75}(RE_2O_3)_{0.25}$ ceramics (RE= Dy, Y, Ho, Er and Yb)", Ceramcis International, 28: 907-910 (2002).

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

32. Sreenivasu, D., Chandramouli, V., "Spectroscopic and transport studies of $Cu^{2+}$ ion doped in (40-x)$Li_2O$-x LiF-60 $Bi_2O_3$ glasses", Bulletin Material of Science, 23 (6): 509-513 (2000).

33. Yaremchenko, A. A., Kharton, V. V., Naumovich, E. N., Tonoyan, A. A., "Stability of δ-$Bi_2O_3$-based solid electrolytes", Material Research Bulletin, 35: 515-520 (2000).

34. Yashima, M., Ishimura, D., "Crystal structure and disorder of the fast oxide-ion conductor cubic $Bi_2O_3$ ", Chemical Physics Letter, 378: 395-399 (2003).

35. Drache, M., Roussel, P., Wignacourt, J. P., "Structures and oxide mobility in Bi-Ln-O materials: Heritage of $Bi_2O_3$ ", Chemical Reviews, 107: 80-96 (2007).

36. Harwig, H. A., Gerards, A. G., "The polymorphism of Bismuth sesquioxide", Thermochemica Acta, 28: 121-131 (1979).

37. Medernach, J. W., Snyder, R. L., "Powder diffraction patterns and structures of the Bismuth Oxides", Journal of The American Ceramic Society, 61: 494-497 (1978).

38. Oniyama, E., Wahlbeck, P. G., "Phase equilibra in the Bismuth-Oxygen system", Journal of Physical Chemistry, 102: 4418-4425 (1998).

39. Blower, S. K., Greaves, C., "The structure of β-$Bi_2O_3$ from powder neutron diffraction data", Acta Crystallographica, C44: 587-589 (1988).

40. Boivin, J. C., “Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors”, International Journal of Inorganic Materials, 3: 1261-1266 (2001).
41. Boyapati, S., Wachsman, E. D., Chakoumakos, B. C., “Neutron diffraction study of occupancy and positional order of Oxygen ions in phase stabilized cubic Bismuth oxide”, Solid State Ionics, 138: 293-304 (2001).
42. Boyapati, S., Wachsman, E. D., Jiang, N., “Effect of oxygen sublattice ordering on intersitial transport mechanism and conductivity activation energies in phase-stabilized cubic Bismuth oxides”, Solid State Ionics, 140: 149-160 (2001).
43. Gattow, G., Schütze, D., “Über Wismutoxide. VI. uberein Wismut (III)-oxid mit höherem sauerstoffgehalt (β-modifikation)”, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 328 (1-2): 44-68 (1964).
44. Hund, F., “Fluoritmischphasen der dioxide von Uran, Thorium, Cer und Zirkonium mit Wismutoxid”, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 333 (4-6): 248-255 (1964).
45. Miyayama, M., Yanagida, H., “Oxygen ion conduction in γ-$Bi_2O_3$ doped with Sb2O3”, Journal of Materials Science, 21: 1233-1236 (1986).
46. Chiodelli, G., Magistris, A, Spinolo, G., Tomasi, C., Antonucci, V., Giordano, N., “Electrical properties in the Bi-rich part of the Bi, Mo/O system”, Solid State Ionics, 74: 37-45 (1994).
47. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C. M., Jitianu, M., “Phases investigation in the Antimony doped $Bi_2O_3$ system”, Journal of European Ceramic Society, 24: 1295-1299 (2004).
48. Kostogloudis, G. C., Ftikos, C., “Thermal expansion an electrical conductivity of $(Bi_2O_3)_{1-x}(Pr_2O_3)_x$ solid electrolytes”, Journal of European Ceramic Society, 18: 1711-1715 (1998).
49. Millan, P., Rojo, J. M., Castro, A., “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 (2000).
50. Muktha, B., Guru Row, T. N., “Crystal structure and ionic conductivity of a new Bismuth Tungstate, $Bi_3W_2O_{10,5}$”, Journal of Chemical Sciences, 118 (1): 43-46 (2006).
51. Nedil’ko, S. A., Sych, A. M., “Bismuth orthostibate”, Neorganicheskie Materaly, 12: 2014-2016 (1976).

52. Portefaix, N., Conflant, P., Boivin, J. C., Wignacourt, J. P., Drache, M., "New Bi-Ln-V-O anionic conductors with δ-$Bi_2O_3$ Fluorite type structure (Ln=Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb)", Journal of Solid State Chemistry, 134: 219-226 (1997).

53. Punn, R., Feteira, A. M., Sinclair, D. C., Greaves, C., "Stabilisation of the high oxide anion conducting δ-$Bi_2O_3$ phase", The 10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield, 49 (2005).

54. Takahashi, T., Iwahara, H., Nagai, Y., "High oxide ion conduction in sintered $Bi_2O_3$ containing SrO, CaO or $La_2O_3$", Journal of Applied Electrochemistry, 2: 97-104 (1972).

55. Takashi, T., Esaka, T., Iwahara, H., "Oxide ion conduction in the sintered oxides of $MoO_3$-doped $Bi_2O_3$", Journal of Applied Electrochemistry, 7: 31-35 (1977).

56. Tanji, H., Bradt, R. C., "Thermal Expansion of $Sb_2O_3$-stabilized $Bi_2O_3$ polymorphs", Journal of the American Ceramic Society, 63 (11-12): 715-716 (1980).

57. Turkoglu, O., Altiparmak, F., Belenli, I., "Stabilization of $Bi_2O_3$ polymorphs with $Sm_2O_3$ doping", Chem. Pap., 57 (5): 304-308 (2003).

58. Turkoglu, O., Ari, M., Soylak, M., Belenli, I., "Synthesis and properties of β type $Bi(III)_{2-2x}Dy(II)_{2x}O3_{-x\ x}$ solid solution" Journal of Materials Science, 40: 2951-2957 (2005).

59. Turkoglu, O., Ari, M., Yilmaz, S., Soylak, M., Belenli, I., "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 (2005).

60. Turkoglu, O., Gumus, A., Belenli, I., "Synthesis of $Bi_2O_3$ polymorhps doped with $V_2O_5$", Balkan Physics Letters, 6: 34-40 (1998).

61. Turkoglu, O., Soylak, M., "Synthesis of the β and δ phases of $Bi_2O_3$ stabilized by $Gd_2O_3$", Asian Journal of Chemistry, 14: 3-4 (2002).

62. Turkoglu, O., Soylak, M., Belenli, I., "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 (2002).

63. Turkoglu, O., Soylak, M., Kulcu, N., "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 (1999).

64. Yordanov, S., Dimitriev, Y., Ivanova, Y., Lakov, L., "Phase equilibrium in the $SeO_2$-$Bi_2O_3$ system", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 65: 971-974 (2001).

65. Zhereb, V. P., Skorikov, V. M., "Metasables states in Bismuth-containing oxide system", Inorganic Materials, 39: 121-145 (2003).

66. Verkerk, M. J., Burggraaf, A. J., "High oxygen ion conduction in sintered oxides of the $Bi_2O_3$-$Dy_2O_3$" , J. Electrochem. Soc., 128 (1): 75-82 (1981).

67. Shuk, P., Wiemhöfer, H. D., Guth, U., Göpel, W., Greenblat, M., "Oxide ion conducting solid electrolytes based on $Bi_2O_3$", Solid State Ionics, 89: 179-196 (1996).

68. Jia, Y. Q., "Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions", Journal of Solid State Chemistry, 95 (1): 184-187 (1991).

69. Shannon, R. D., Prewitt, C. D., "Effective ionic radii in oxides and fluorides", Acta Crystallographica, B25: 925-946 (1969).

70. Jiang, N., Wachsman, E. D., Jung, S. H., "A higher conductivity $Bi_2O_3$-based electrolyte", Solid State Ionics, 150: 347-353 (2002).

71. Medvedeva, N. I., Zhukov, V. P., Gubanov, V. A., "Electronic structure and properties of δ-$Bi_2O_3$", Fiz. Tverd. Tela, 32: 1865-1867 (1990).

72. Cho, S. K., Park, S. H., Kim, K. H., Choi, J. S., "Electrical conductivity of the system $ThO_2$-$Ho_2O_3$", Bulletin Korean Chemistry Soc., 9 (1): 21-23 (1988).

73. Gutierrez, D., Pena, O., Duran, P., Moure, C., "Crystal structure, electrical conductivity and Seeback coefficient of $Y(Mn,Ni)O_3$ solution", Journal of the European Ceramic Society, 22: 567-572 (2002).

74. Kakinuma, K., Yamamura, H., Haneda, H., Atake, T., "Oxide-Ion conductivity of $(Ba_{1-x}La_x)2In_2O_{5+x}$ system based on Brownmillerite structure", Solid State Ionics, 140: 301-306 (2001).

75. Lee, S. H., Lee, J. H., Kim, K. H., "Electrical properties of pure and Cadmium-doped Indium sesquioxide", Buletin Korean Chemistry Soc., 10 (5): 418-422 (1989).

76. Nakayama, S., Sakamoto, M., "Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $RE_{10}Si_6O_{27}$ (RE= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy)", Journal of the European Ceramic Society, 18: 1413-1418 (1998).

77. Kumar, P. P., Yashonath, S., "Ionic conduction in the solid state", Journal of Chemical Sciences, 118 (1): 135-154 (2006).

78. Kane, P. F., Larrabee, G. B., "Characterization of Semiconductor Materials", McGraw Hill Book Co., U.S.A., 4 (1970).

79. Verkerk, M. J., Burggraaf, A. J., "High Oxygen ion conduction in sintered oxides of the $Bi_2O_3$-$Ln_2O_3$ system", Solid State Ionics, 3/4: 463-467 (1981).

80. Arora, N., Deo, G., Wachs, I. E., Hirt, A. M., "Surfaces aspects of Bismuth-metal oxide catalysts", Journal of Catalysis, 159: 1-13 (1996).

81. Löfberg, A., Boujmiai, S., Capoen, E., Steil, M.C., Pirovano, C., Vannier, R.N., Mairesse, G. , Bordes-Richard, E., Oxygen permeation versus catalytic properties of bismuth-based oxide ion conductors used for propene oxidation in a catalytic dense membrane reactor. Catal. Today., 91-92, 79-83, 2004.

82. Ekhelikar, S., Bichile, G.K., Synthesis , structural characterization of $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ solid solutions. Bull. Mater. Sci., 27, 19-22, 2004.

83. Caignan A.G., Holt E.M.;New 1,4-dihydropyridine Derivates with Hetero , Saturated B Rings, Journal of Chemical Crystallography 32, 315-323, 2002.

84. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design , Applications by S.C. Singhal , K. Kendall (Eds.), Publisher: Elsevier Science, 2004.

85. Gattow G. , Schütze D., Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie B, 328, 44-68,1964.

86. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J., Morante, J. R., "$Bi_2O_3$ As A Selective Sensing Material for NO Detection", Sensors , Actuators B, 99: 74-89, 2004.

87. Nascimento, M.L.F. , Wanatabe, S., Universal Curve of Ionic Conductivities in Binary Alkali Tellurite Glasses. Brazilian Journal of Physics., 36,795-798, 2006.

88. Saatci, B., Ari, M., Gunduz, M., Meydaneri, F., Bozoklu, M. , Durmus¸ S., Thermal and electrical conductivities of Cd–Zn alloys ,Matter 18 (2006) 10643–10653, 2006.

89. Zhong, G.H., Wang, J.L., Zeng, Z., Ionic Transport Properties in doped d-Bi2O3, IOP Publishing, 29, 106-109, 2006.

90. http://site.mynet.com/yakitpili/yakitpili/id17.htm

91. http://www.botav.org/gadolinyum/

92. http://tr.wikipedia.org/wiki/Gadolinyum

93. http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=2353

94. http://www.kimyaevi.org/elementler/gadolinyum/kimyasal.asp

95. http://tr.wikipedia.org/wiki/Evropiyum

96. Çolak, H., Bozoklu, M., Yilmaz, S., Ari, M., Turkoglu, O., “Oxygen ionic conduction in the tetragonal type $Bi_2O_3$ solid solution doped with $Dy_2O_3$”, 2nd Turkish Crystallographic Meeting, Kayseri, 27 (2006).

# EKLER

EK- 1. %2 Mol $Gd_2O_3$+%3 $Eu_2O_3$ Katkılı 700 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri

| Pik No | $2\Theta^0$ | d değeri (Angstrom) | Şiddet (Gözlenen) | $I/I_0$ | h | k | l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 27,799 | 3,206 | 7,33 | 21,1 | 2 | 0 | 1 |
| 2 | 31,797 | 2,811 | 8,2 | 23,6 | 0 | 0 | 2 |
| 3 | 32,74 | 2,733 | 7,95 | 22,9 | 2 | 2 | 0 |
| 4 | 38,35 | 2,345 | 10,8 | 31,1 | 3 | 0 | 1 |
| 5 | 46,139 | 1,965 | 5,61 | 16,2 | 2 | 2 | 2 |
| 6 | 46,858 | 1,937 | 7,04 | 20,3 | 4 | 0 | 0 |
| 7 | 54,391 | 1,685 | 3,63 | 10,5 | 2 | 0 | 3 |
| 8 | 55,706 | 1,648 | 3,18 | 9,2 | 2 | 1 | 3 |
| 9 | 57,763 | 1,594 | 8,49 | 24,5 | 4 | 0 | 2 |
| 10 | 61,778 | 1,500 | 4,86 | 14 | 6 | 3 | 0 |
| 11 | 66,405 | 1,406 | 6 | 17,3 | 0 | 0 | 4 |
| 12 | 68,39 | 1,370 | 3,98 | 11,5 | 4 | 4 | 0 |
| 13 | 75,585 | 1,257 | 6,19 | 17,8 | 6 | 0 | 1 |
| 14 | 75,972 | 1,251 | 3,33 | 9,6 | 2 | 2 | 4 |
| 15 | 77,77 | 1,227 | 5,97 | 17,2 | 4 | 4 | 2 |
| 16 | 78,104 | 1,222 | 3,97 | 11,5 | 6 | 2 | 0 |
| 17 | 85,72 | 1,132 | 7,02 | 20,2 | 4 | 0 | 4 |
| 18 | 86,405 | 1,125 | 1,75 | 5 | 6 | 2 | 2 |

EK- 2. %3 Mol $Gd_2O_3$+%2 $Eu_2O_3$ Katkılı 700 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri

| Pik No | $2\Theta^0$ | d değeri (Angstrom) | Şiddet (Gözlenen) | $I/I_0$ | h | k | l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 27,917 | 3,193 | 11,1 | 27,5 | 2 | 0 | 1 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 31,687 | 2,821 | 7,37 | 18,2 | 0 | 0 | 2 |
| 3 | 32,552 | 2,748 | 5,45 | 13,5 | 2 | 2 | 0 |
| 4 | 38,387 | 2,343 | 10,6 | 26,1 | 3 | 0 | 1 |
| 5 | 46,3 | 1,959 | 8,46 | 20,9 | 2 | 2 | 2 |
| 6 | 46,962 | 1,933 | 9,76 | 24,1 | 4 | 0 | 0 |
| 7 | 54,31 | 1,687 | 5,46 | 13,5 | 2 | 0 | 3 |
| 8 | 55,712 | 1,648 | 8,07 | 19,9 | 2 | 1 | 3 |
| 9 | 57,687 | 1,596 | 5,01 | 12,4 | 4 | 0 | 2 |
| 10 | 66,61 | 1,402 | 7,95 | 19,6 | 0 | 0 | 4 |
| 11 | 68,469 | 1,369 | 7,15 | 17,6 | 4 | 4 | 0 |
| 12 | 75,19 | 1,262 | 2 | 4,9 | 6 | 0 | 1 |
| 13 | 76,321 | 1,246 | 6,86 | 16,9 | 2 | 2 | 4 |
| 14 | 77,707 | 1,227 | 3,57 | 8,8 | 4 | 4 | 2 |
| 15 | 78,136 | 1,222 | 6,29 | 15,5 | 6 | 2 | 0 |
| 16 | 84,527 | 1,145 | 4,33 | 10,7 | 4 | 0 | 4 |
| 17 | 86,77 | 1,121 | 3,2 | 7,9 | 6 | 2 | 2 |

EK- 3. %1 $Gd_2O_3$+%4 $Eu_2O_3$ 750 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri

| **Pik No** | **$2\Theta^0$** | **d değeri (Angstrom)** | **Şiddet (Gözlenen)** | **$I/I_0$** | **h** | **k** | **l** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 68,425 | 1,370 | 28,6 | 1,7 | 2 | 2 | 0 |
| 2 | 74,306 | 1,275 | 79,7 | 4,7 | 2 | 1 | 3 |
| 3 | 57,669 | 1,597 | 120 | 7,1 | 2 | 0 | 2 |
| 4 | 54,121 | 1,693 | 150 | 8,8 | 1 | 0 | 3 |
| 5 | 46,898 | 1,935 | 179 | 10,5 | 2 | 0 | 0 |
| 6 | 31,698 | 2,820 | 206 | 12,1 | 0 | 0 | 2 |
| 7 | 55,438 | 1,656 | 354 | 20,8 | 2 | 1 | 1 |
| 8 | 46,147 | 1,965 | 375 | 22,1 | 1 | 1 | 2 |
| 9 | 32,701 | 2,736 | 407 | 23,9 | 1 | 1 | 0 |
| 10 | 27,954 | 3,189 | 1702 | 100,0 | 1 | 0 | 1 |

EK- 4. %2 $Gd_2O_3$+%3 $Eu_2O_3$Katkılı 750 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri

| **Pik No** | **$2\Theta^0$** | **d değeri (Angstrom)** | **Şiddet (Gözlenen)** | **$I/I_0$** | **h** | **k** | **l** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 27,099 | 3,287 | 14,3 | 31,1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 31,043 | 2,878 | 6,34 | 13,8 | 0 | 0 | 2 |
| 3 | 32,74 | 2,733 | 5,8 | 12,7 | 2 | 2 | 0 |
| 4 | 38,356 | 2,344 | 4,03 | 8,8 | 3 | 0 | 1 |
| 5 | 46,061 | 1,968 | 7,37 | 16,1 | 2 | 2 | 2 |
| 6 | 47,02 | 1,931 | 1,52 | 3,3 | 4 | 0 | 0 |
| 7 | 54,301 | 1,688 | 4,21 | 9,2 | 2 | 0 | 3 |
| 8 | 55,351 | 1,658 | 3,87 | 8,4 | 2 | 1 | 3 |
| 9 | 57,52 | 1,600 | 3,19 | 7 | 4 | 0 | 2 |
| 10 | 66,286 | 1,408 | 5,33 | 11,6 | 0 | 0 | 4 |
| 11 | 68,419 | 1,370 | 2,81 | 6,1 | 4 | 4 | 0 |
| 12 | 75,421 | 1,259 | 8,4 | 18,3 | 6 | 0 | 1 |
| 13 | 75,751 | 1,254 | 4,37 | 9,5 | 2 | 2 | 4 |
| 14 | 77,35 | 1,232 | 3,34 | 7,3 | 4 | 4 | 2 |
| 15 | 85,167 | 1,138 | 8,52 | 18,6 | 4 | 0 | 4 |

EK- 5. %3 $Gd_2O_3$+%2 $Eu_2O_3$Katkılı 750 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri

| **Pik No** | **$2\Theta^0$** | **d değeri (Angstrom)** | **Şiddet (Gözlenen)** | **$I/I_0$** | **h** | **k** | **l** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 27,338 | 3,259 | 4,3 | 5,2 | 1 | 1 | 0 |
| 2 | 31,75 | 2,816 | 3,09 | 3,7 | 0 | 0 | 2 |
| 3 | 32,71 | 2,735 | 7,01 | 8,4 | 2 | 2 | 0 |
| 4 | 38,337 | 2,345 | 6,29 | 7,6 | 3 | 0 | 1 |
| 5 | 46,42 | 1,954 | 5,98 | 7,2 | 2 | 2 | 2 |
| 6 | 46,629 | 1,946 | 8,37 | 10,1 | 4 | 0 | 0 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | 54,209 | 1,690 | 11 | 13,2 | 2 | 0 | 3 |
| 8 | 55,449 | 1,655 | 7,78 | 9,3 | 2 | 1 | 3 |
| 9 | 57,918 | 1,590 | 4,41 | 5,3 | 4 | 0 | 2 |
| 10 | 66,238 | 1,409 | 3,14 | 3,8 | 0 | 0 | 4 |
| 11 | 68,684 | 1,365 | 6,18 | 7,4 | 4 | 4 | 0 |
| 12 | 75,501 | 1,258 | 5,23 | 6,3 | 6 | 0 | 1 |
| 13 | 76,062 | 1,250 | 7,42 | 8,9 | 2 | 2 | 4 |
| 14 | 77,485 | 1,230 | 4,62 | 5,5 | 4 | 4 | 2 |
| 15 | 77,918 | 1,225 | 6,78 | 8,1 | 6 | 2 | 0 |
| 16 | 85,274 | 1,137 | 7,29 | 8,8 | 4 | 0 | 4 |
| 17 | 86,721 | 1,121 | 4,58 | 5,5 | 6 | 2 | 2 |

EK- 6. %4 $Gd_2O_3$+%1 $Eu_2O_3$Katkılı 750 $^oC$'de Isıl Işlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri

.

| **$2\Theta^0$** | **d değeri Angstrom** | **Şiddet Gözlenen** | **$I/I_0$** | **h** | **k** | **l** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 41,179 | 2,190 | 4,27 | 0,2 | 2 | 1 | 2 |
| 66,091 | 1,412 | 12,6 | 0,7 | 0 | 0 | 4 |
| 16,171 | 5,476 | 12,9 | 0,7 | 1 | 1 | 0 |
| 84,866 | 1,141 | 19,8 | 1,1 | 4 | 0 | 4 |
| 75,668 | 1,255 | 24,0 | 1,3 | 2 | 2 | 4 |
| 77,308 | 1,233 | 33,6 | 1,9 | 4 | 4 | 2 |
| 75,419 | 1,259 | 42,6 | 2,4 | 6 | 0 | 1 |
| 77,842 | 1,226 | 35,0 | 2,0 | 6 | 2 | 0 |
| 68,392 | 1,370 | 30,3 | 1,7 | 4 | 4 | 0 |
| 74,299 | 1,275 | 80,9 | 4,5 | 4 | 2 | 3 |
| 57,628 | 1,598 | 109 | 6,1 | 4 | 0 | 2 |
| 54,104 | 1,693 | 154 | 8,6 | 2 | 0 | 3 |
| 46,850 | 1,937 | 188 | 10,5 | 4 | 0 | 0 |
| 31,673 | 2,822 | 223 | 12,4 | 0 | 0 | 2 |
| 46,112 | 1,966 | 298 | 16,6 | 2 | 2 | 2 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 55,398 | 1,657 | 361 | 20,2 | 4 | 2 | 1 |
| 32,665 | 2,739 | 452 | 25,2 | 2 | 2 | 0 |
| 27,911 | 3,194 | 1793 | 100,0 | 2 | 0 | 1 |

EK- 7. %1 $Gd_2O_3$+%4 $Eu_2O_3$Katkılı 800 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri

| **Pik no** | **$2\Theta^0$** | **d değeri Angstrom** | **Şiddet Gözlenen** | **$I/I_0$** | **h** | **k** | **l** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 47,075 | 1,928 | 83,8 | 10,8 | 1 | 1 | 3 |
| 2 | 46,315 | 1,958 | 176 | 22,7 | 1 | 0 | 3 |
| 3 | 55,601 | 1,651 | 200 | 25,7 | 4 | 4 | 2 |
| 4 | 32,890 | 2,720 | 241 | 31,1 | 4 | 1 | 0 |
| 5 | 28,120 | 3,170 | 777 | 100,0 | 3 | 0 | 1 |

EK- 8. %2 $Gd_2O_3$+%3 $Eu_2O_3$Katkılı 800 $^oC$'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri

| **Pik No** | **$2\Theta^0$** | **d değeri (Angstrom)** | **Şiddet (Gözlenen)** | **$I/I_0$** | **h** | **k** | **l** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 27,82 | 3,204 | 6,34 | 3,9 | 2 | 2 | 1 |
| 2 | 31,3 | 2,855 | 3,2 | 2 | 0 | 0 | 2 |
| 3 | 32,967 | 2,714 | 12,9 | 7,9 | 2 | 2 | 0 |
| 4 | 38,641 | 2,328 | 6,57 | 4 | 3 | 0 | 1 |
| 5 | 46,276 | 1,960 | 5,31 | 3,3 | 2 | 2 | 2 |
| 6 | 46,846 | 1,937 | 6,92 | 4,3 | 4 | 0 | 0 |
| 7 | 54,238 | 1,689 | 7,53 | 4,6 | 2 | 0 | 3 |
| 8 | 55,017 | 1,667 | 3,67 | 2,3 | 2 | 1 | 3 |
| 9 | 57,611 | 1,598 | 4,32 | 2,7 | 4 | 0 | 2 |
| 10 | 66,533 | 1,404 | 7,03 | 4,3 | 0 | 0 | 4 |
| 11 | 68,514 | 1,368 | 2,62 | 1,6 | 4 | 4 | 0 |
| 12 | 75,462 | 1,258 | 5,57 | 3,4 | 6 | 0 | 1 |
| 13 | 77,477 | 1,230 | 3,4 | 2,1 | 4 | 4 | 2 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 14 | 85,177 | 1,138 | 4,59 | 2,8 | 4 | 0 | 4 |
| 15 | 86,867 | 1,120 | 2,68 | 1,6 | 6 | 2 | 2 |

EK- 9. %3 $Gd_2O_3$+%2 $Eu_2O_3$Katkılı 800 $^oC$'de Isıl Işlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri

| **Pik No** | **$2\Theta^0$** | **d değeri (Angstrom)** | **Şiddet (Gözlenen)** | **$I/I_0$** | **h** | **k** | **l** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 27,7 | 3,217 | 11,5 | 5,8 | 2 | 0 | 1 |
| 2 | 31,269 | 2,858 | 11,4 | 5,7 | 0 | 0 | 2 |
| 3 | 32,688 | 2,737 | 2,81 | 1,4 | 2 | 2 | 0 |
| 4 | 38,422 | 2,340 | 4,45 | 2,2 | 3 | 0 | 1 |
| 5 | 46,655 | 1,945 | 4,11 | 2,1 | 2 | 2 | 2 |
| 6 | 46,93 | 1,934 | 7,42 | 3,7 | 4 | 0 | 0 |
| 7 | 54,34 | 1,686 | 8,66 | 4,4 | 2 | 0 | 3 |
| 8 | 55,489 | 1,654 | 4,23 | 2,1 | 2 | 1 | 3 |
| 9 | 57,94 | 1,590 | 5,88 | 3 | 4 | 0 | 2 |
| 10 | 66,474 | 1,405 | 8,63 | 4,4 | 0 | 0 | 4 |
| 11 | 68,579 | 1,367 | 4,14 | 2,1 | 4 | 4 | 0 |
| 12 | 75,455 | 1,258 | 5,58 | 2,8 | 6 | 0 | 1 |
| 13 | 77,303 | 1,233 | 2,82 | 1,4 | 4 | 4 | 2 |
| 14 | 77,89 | 1,225 | 2,7 | 1,4 | 6 | 2 | 0 |
| 15 | 85,446 | 1,135 | 2,28 | 1,1 | 4 | 0 | 4 |

EK- 10. %4 $Gd_2O_3$+%1 $Eu_2O_3$Katkılı 800 $^oC$'de Isıl Işlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta$-$Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri

| **Pik no** | **$2\Theta^0$** | **d değeri Angstrom** | **Şiddet Gözlenen** | **$I/I_0$** | **h** | **k** | **l** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 77,369 | 1,232 | 31,4 | 2,3 | 8 | 5 | 0 |
| 2 | 75,687 | 1,255 | 39,1 | 2,9 | 3 | 3 | 4 |
| 3 | 68,403 | 1,370 | 31,0 | 2,3 | 6 | 6 | 0 |
| 4 | 75,403 | 1,259 | 31,8 | 2,4 | 9 | 0 | 1 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 77,888 | 1,225 | 48,7 | 3,6 | 8 | 5 | 0 |
| 6 | 86,441 | 1,124 | 31,5 | 2,3 | 8 | 3 | 2 |
| 7 | 74,308 | 1,275 | 63,4 | 4,7 | 6 | 3 | 3 |
| 8 | 57,640 | 1,597 | 84,2 | 6,3 | 6 | 0 | 2 |
| 9 | 54,116 | 1,693 | 128 | 9,5 | 3 | 0 | 3 |
| 10 | 46,856 | 1,937 | 112 | 8,4 | 6 | 0 | 0 |
| 11 | 31,689 | 2,821 | 210 | 15,7 | 4 | 1 | 0 |
| 12 | 55,405 | 1,656 | 225 | 16,8 | 6 | 3 | 1 |
| 13 | 46,126 | 1,966 | 236 | 17,6 | 3 | 3 | 2 |
| 14 | 32,682 | 2,737 | 375 | 28,0 | 3 | 3 | 0 |
| 15 | 27,931 | 3,191 | 1341 | 100,0 | 3 | 0 | 1 |

EK- 11. %1 $Gd_2O_3$+%4 $Eu_2O_3$ Katkılı $Bi_2O_3$, 650 °C 48s Isıl İşlem Sonrası XRD Verileri

| **$2\Theta^0$** | **d değeri Angstrom** | **Şiddet (gözlenen)** | **$I/I_0$** | **Açı $2\Theta$** | **d değeri Angstrom** | **Şiddet (gözlenen)** | **$I/I_0$** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16,5 | 5,368 | 3,89 | 0,4 | 57,4 | 1,604 | 5,06 | 0,5 |
| 16,847 | 5,258 | 16,9 | 1,7 | 57,932 | 1,590 | 48,4 | 4,8 |
| 19,527 | 4,542 | 6,69 | 0,7 | 58,368 | 1,579 | 68,4 | 6,7 |
| 19,805 | 4,479 | 26,6 | 2,6 | 58,644 | 1,572 | 17 | 1,7 |
| 20,28 | 4,375 | 2,43 | 0,2 | 59,115 | 1,561 | 61,5 | 6 |
| 21,828 | 4,068 | 34,8 | 3,4 | 59,432 | 1,553 | 9,94 | 1 |
| 24,629 | 3,611 | 73,2 | 7,2 | 60,612 | 1,525 | 6,27 | 0,6 |
| 25,377 | 3,506 | 12,9 | 1,3 | 60,869 | 1,520 | 4,3 | 0,4 |
| 25,82 | 3,447 | 179 | 17,6 | 61,242 | 1,512 | 11,7 | 1,1 |
| 26,174 | 3,401 | 30,3 | 3 | 61,558 | 1,505 | 59,5 | 5,8 |
| 26,78 | 3,326 | 35,8 | 3,5 | 61,925 | 1,497 | 38 | 3,7 |
| 26,991 | 3,300 | 287 | 28,3 | 62,553 | 1,483 | 31,4 | 3,1 |
| 27,456 | 3,245 | 1017 | 100 | 62,819 | 1,478 | 4,09 | 0,4 |
| 27,76 | 3,211 | 1,03 | 0,1 | 63,643 | 1,460 | 26,9 | 2,6 |
| 28,097 | 3,173 | 211 | 20,8 | 64,16 | 1,450 | 2,75 | 0,3 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 29,082 | 3,067 | 104 | 10,3 | 64,233 | 1,448 | 0,56 | 0,1 |
| 29,372 | 3,038 | 38,8 | 3,8 | 64,539 | 1,442 | 2,35 | 0,2 |
| 30,741 | 2,906 | 40,4 | 4 | 64,851 | 1,436 | 3,17 | 0,3 |
| 31,98 | 2,796 | 0,71 | 0,1 | 66,355 | 1,407 | 19,6 | 1,9 |
| 32,56 | 2,747 | 51,9 | 5,1 | 66,942 | 1,396 | 17,4 | 1,7 |
| 33,13 | 2,701 | 303 | 29,8 | 67,54 | 1,385 | 3,74 | 0,4 |
| 33,33 | 2,686 | 312 | 30,7 | 67,942 | 1,378 | 27,9 | 2,7 |
| 34,042 | 2,631 | 51,3 | 5 | 68,655 | 1,365 | 34,6 | 3,4 |
| 34,26 | 2,615 | 5,74 | 0,6 | 69,38 | 1,353 | 8,85 | 0,9 |
| 34,5 | 2,597 | 1 | 0,1 | 69,863 | 1,345 | 12,1 | 1,2 |
| 35,138 | 2,551 | 122 | 12 | 70,14 | 1,340 | 3,86 | 0,4 |
| 35,497 | 2,526 | 77,9 | 7,7 | 70,24 | 1,338 | 0,14 | 0 |
| 35,987 | 2,493 | 50,3 | 4,9 | 70,525 | 1,334 | 9,29 | 0,9 |
| 37,063 | 2,423 | 74,6 | 7,3 | 70,916 | 1,327 | 13 | 1,3 |
| 37,679 | 2,385 | 122 | 12 | 71,535 | 1,317 | 37,4 | 3,7 |
| 40,159 | 2,243 | 64,5 | 6,3 | 71,94 | 1,311 | 2,93 | 0,3 |
| 40,396 | 2,231 | 4,85 | 0,5 | 72,109 | 1,308 | 17,1 | 1,7 |
| 40,754 | 2,212 | 6,3 | 0,6 | 72,406 | 1,304 | 24,5 | 2,4 |
| 41,561 | 2,171 | 43,3 | 4,3 | 72,939 | 1,295 | 0,42 | 0 |
| 41,989 | 2,150 | 32,6 | 3,2 | 73,325 | 1,290 | 3,56 | 0,3 |
| 42,46 | 2,127 | 53,1 | 5,2 | 73,772 | 1,283 | 4,92 | 0,5 |
| 42,76 | 2,113 | 2,33 | 0,2 | 74,125 | 1,278 | 18,6 | 1,8 |
| 43,14 | 2,095 | 1,33 | 0,1 | 74,476 | 1,272 | 27,6 | 2,7 |
| 44,42 | 2,037 | 13,6 | 1,3 | 75,003 | 1,265 | 8,02 | 0,8 |
| 44,74 | 2,023 | 3,74 | 0,4 | 75,253 | 1,261 | 3,46 | 0,3 |
| 44,971 | 2,014 | 5,91 | 0,6 | 75,76 | 1,254 | 2,08 | 0,2 |
| 45,218 | 2,003 | 38,9 | 3,8 | 76,144 | 1,249 | 4 | 0,4 |
| 45,713 | 1,983 | 27,7 | 2,7 | 77,2 | 1,234 | 14,3 | 1,4 |
| 46,409 | 1,955 | 189 | 18,6 | 77,612 | 1,229 | 10,7 | 1,1 |
| 46,8 | 1,939 | 3,82 | 0,4 | 78,382 | 1,219 | 2,73 | 0,3 |
| 47,66 | 1,906 | 26 | 2,6 | 78,756 | 1,214 | 12,9 | 1,3 |
| 47,945 | 1,895 | 5,54 | 0,5 | 79,317 | 1,206 | 19,9 | 2 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 48,579 | 1,872 | 18,5 | 1,8 | 79,819 | 1,200 | 15,1 | 1,5 |
| 48,669 | 1,869 | 76,9 | 7,6 | 80,317 | 1,194 | 19,4 | 1,9 |
| 49,536 | 1,838 | 50,6 | 5 | 80,921 | 1,187 | 3,24 | 0,3 |
| 50,044 | 1,82 | 63,9 | 6,3 | 81,373 | 1,181 | 11 | 1,1 |
| 50,942 | 1,791 | 13,7 | 1,3 | 82,281 | 1,170 | 38,4 | 3,8 |
| 51,46 | 1,774 | 3,56 | 0,4 | 83,07 | 1,161 | 11,1 | 1,1 |
| 51,766 | 1,764 | 47 | 4,6 | 84,33 | 1,147 | 30,2 | 3 |
| 51,996 | 1,757 | 76,3 | 7,5 | 84,752 | 1,142 | 2,33 | 0,2 |
| 52,476 | 1,742 | 144 | 14,1 | 85,024 | 1,139 | 8,15 | 0,8 |
| 53,099 | 1,723 | 91,9 | 9 | 85,655 | 1,133 | 6,11 | 0,6 |
| 53,571 | 1,709 | 9 | 0,9 | 86,613 | 1,123 | 24,4 | 2,4 |
| 53,916 | 1,699 | 9,7 | 1 | 86,945 | 1,119 | 19,3 | 1,9 |
| 54,284 | 1,688 | 9,24 | 0,9 | 87,72 | 1,111 | 21,3 | 2,1 |
| 54,856 | 1,672 | 131 | 12,9 | 88,026 | 1,108 | 14 | 1,4 |
| 55,539 | 1,653 | 71,3 | 7 | 88,403 | 1,104 | 25,3 | 2,5 |
| 56,004 | 1,640 | 67,4 | 6,6 | 89,002 | 1,098 | 6,95 | 0,7 |
| 56,581 | 1,625 | 14,4 | 1,4 | 89,417 | 1,094 | 5,28 | 0,5 |
| | | | | 89,763 | 1,091 | 9,34 | 0,9 |

EK- 12. %2 $Gd_2O_3$+%3 $Eu_2O_3$ Katkılı $Bi_2O_3$, 650 °C 48s Isıl İşlem Sonrası XRD Verileri

| **$2\Theta^0$** | **d değeri Angstrom** | **Şiddet (gözlenen)** | **$I/I_0$** | **Açı $2\Theta$** | **d değeri Angstrom** | **Şiddet (gözlenen)** | **$I/I_0$** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | |
| 10,217 | 8,650 | 6,02 | 0,6 | 55,54 | 1,653 | 75,5 | 7,5 |
| 10,483 | 8,432 | 6,88 | 0,7 | 56,009 | 1,640 | 56,8 | 5,6 |
| 10,6 | 8,339 | 11,2 | 1,1 | 56,346 | 1,631 | 4,68 | 0,5 |
| 12,1 | 7,308 | 4,05 | 0,4 | 56,609 | 1,624 | 8,49 | 0,8 |
| 12,209 | 7,243 | 5,23 | 0,5 | 57,075 | 1,612 | 6,64 | 0,7 |
| 13,96 | 6,338 | 2,71 | 0,3 | 57,477 | 1,602 | 6,15 | 0,6 |
| 16,881 | 5,248 | 14,3 | 1,4 | 57,6 | 1,598 | 3,17 | 0,3 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 17,6 | 5,035 | 3,32 | 0,3 | 57,931 | 1,590 | 37,5 | 3,7 |
| 19,809 | 4,478 | 39 | 3,9 | 58,381 | 1,579 | 62,3 | 6,2 |
| 21,857 | 4,063 | 31,5 | 3,1 | 58,7 | 1,571 | 22 | 2,2 |
| 24,636 | 3,610 | 64,2 | 6,4 | 59,127 | 1,561 | 62 | 6,1 |
| 25,424 | 3,500 | 12,8 | 1,3 | 59,999 | 1,540 | 11,1 | 1,1 |
| 25,859 | 3,442 | 138 | 13,7 | 60,588 | 1,527 | 8,52 | 0,8 |
| 26,192 | 3,399 | 35,8 | 3,6 | 60,91 | 1,519 | 10,2 | 1 |
| 26,8 | 3,323 | 29,2 | 2,9 | 61,269 | 1,511 | 13 | 1,3 |
| 27 | 3,299 | 255 | 25,3 | 61,586 | 1,504 | 37,9 | 3,8 |
| 27,494 | 3,241 | 1009 | 100 | 61,929 | 1,497 | 40,7 | 4 |
| 27,76 | 3,211 | 2,77 | 0,3 | 62,418 | 1,486 | 23,9 | 2,4 |
| 28,104 | 3,172 | 194 | 19,2 | 62,58 | 1,483 | 36,8 | 3,7 |
| 28,397 | 3,140 | 8,74 | 0,9 | 63,671 | 1,460 | 31,8 | 3,2 |
| 29,137 | 3,062 | 103 | 10,2 | 64,139 | 1,450 | 6,44 | 0,6 |
| 29,451 | 3,030 | 33,6 | 3,3 | 65,1 | 1,431 | 2,86 | 0,3 |
| 30,402 | 2,937 | 5,99 | 0,6 | 66,367 | 1,407 | 23,2 | 2,3 |
| 30,772 | 2,903 | 46,6 | 4,6 | 66,712 | 1,400 | 5,49 | 0,5 |
| 31,42 | 2,844 | 2,28 | 0,2 | 66,969 | 1,396 | 17,1 | 1,7 |
| 32,593 | 2,745 | 40,3 | 4 | 67,366 | 1,388 | 0,72 | 0,1 |
| 33,134 | 2,701 | 272 | 27 | 67,605 | 1,384 | 5,63 | 0,6 |
| 33,331 | 2,685 | 282 | 27,9 | 67,99 | 1,377 | 18,5 | 1,8 |
| 33,82 | 2,648 | 3,44 | 0,3 | 68,204 | 1,373 | 7,58 | 0,8 |
| 34,047 | 2,631 | 51,5 | 5,1 | 68,676 | 1,365 | 35,4 | 3,5 |
| 35,15 | 2,551 | 135 | 13,4 | 69,705 | 1,347 | 15 | 1,5 |
| 35,506 | 2,526 | 76,8 | 7,6 | 70,974 | 1,326 | 9,67 | 1 |
| 36,002 | 2,492 | 55,3 | 5,5 | 71,538 | 1,317 | 44,2 | 4,4 |
| 36,259 | 2,475 | 8,29 | 0,8 | 71,84 | 1,313 | 3,44 | 0,3 |
| 37,083 | 2,422 | 62,5 | 6,2 | 72,437 | 1,303 | 16,8 | 1,7 |
| 37,697 | 2,384 | 121 | 12 | 72,7 | 1,299 | 0,12 | 0 |
| 40,151 | 2,244 | 45,9 | 4,5 | 73,542 | 1,286 | 6,39 | 0,6 |
| 41,575 | 2,170 | 38,5 | 3,8 | 73,88 | 1,281 | 6,74 | 0,7 |
| 42,014 | 2,148 | 34,8 | 3,4 | 74,182 | 1,277 | 11,8 | 1,2 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 42,461 | 2,127 | 66,7 | 6,6 | 74,466 | 1,273 | 23,6 | 2,3 |
| 44,432 | 2,037 | 12,5 | 1,2 | 76,86 | 1,239 | 0,4 | 0 |
| 45,244 | 2,002 | 43,7 | 4,3 | 77,24 | 1,234 | 19,8 | 2 |
| 45,728 | 1,982 | 39,1 | 3,9 | 77,682 | 1,228 | 16,6 | 1,6 |
| 46,418 | 1,954 | 223 | 22,1 | 78,02 | 1,223 | -1,65 | -0,2 |
| 47,08 | 1,928 | 6,95 | 0,7 | 78,759 | 1,214 | 18,1 | 1,8 |
| 47,592 | 1,909 | 8 | 0,8 | 79,332 | 1,206 | 18,8 | 1,9 |
| 47,715 | 1,904 | 14,5 | 1,4 | 79,838 | 1,200 | 15 | 1,5 |
| 48,477 | 1,876 | 59,4 | 5,9 | 80,355 | 1,193 | 21,7 | 2,1 |
| 48,7 | 1,868 | 100 | 10 | 81,405 | 1,181 | 9,01 | 0,9 |
| 49,132 | 1,852 | 4,62 | 0,5 | 81,885 | 1,175 | 9,1 | 0,9 |
| 49,555 | 1,837 | 45,9 | 4,6 | 82,294 | 1,170 | 34,4 | 3,4 |
| 49,82 | 1,828 | -0,03 | 0 | 82,62 | 1,166 | 4,71 | 0,5 |
| 50,065 | 1,820 | 41,8 | 4,1 | 82,92 | 1,163 | 3,07 | 0,3 |
| 50,431 | 1,808 | 3,02 | 0,3 | 83,123 | 1,161 | 11,8 | 1,2 |
| 50,784 | 1,796 | 18,8 | 1,9 | 83,805 | 1,153 | 5,26 | 0,5 |
| 51,431 | 1,775 | 17,1 | 1,7 | 84,368 | 1,147 | 31,1 | 3,1 |
| 51,774 | 1,764 | 43,9 | 4,4 | 85,071 | 1,139 | 9,23 | 0,9 |
| 52,02 | 1,756 | 64,5 | 6,4 | 85,641 | 1,133 | 7,34 | 0,7 |
| 52,472 | 1,742 | 132 | 13,1 | 86,619 | 1,122 | 23,4 | 2,3 |
| 52,76 | 1,733 | 6,55 | 0,6 | 86,94 | 1,119 | 14,1 | 1,4 |
| 53,107 | 1,723 | 78 | 7,7 | 87,3 | 1,115 | 2,04 | 0,2 |
| 53,879 | 1,700 | 7,44 | 0,7 | 87,745 | 1,111 | 20,2 | 2 |
| 54,878 | 1,671 | 132 | 13,1 | 88,413 | 1,104 | 18,4 | 1,8 |
| 55,245 | 1,661 | 33,3 | 3,3 | 89,761 | 1,091 | 6,62 | 0,7 |

EK- 13. %3 $Gd_2O_3$+%2 $Eu_2O_3$ Katkılı $Bi_2O_3$, 650 °C 48s Isıl İşlem Sonrası XRD Verileri

| **$2\Theta^0$** | **d değeri Angstrom** | **Şiddet (gözlenen)** | **$I/I_0$** | **Açı $2\Theta$** | **d değeri Angstrom** | **Şiddet (gözlenen)** | **$I/I_0$** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12,203 | 7,246 | 4,59 | 0,5 | 54,823 | 1,67318 | 112 | 11,9 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12,28 | 7,201 | 2,59 | 0,3 | 55,203 | 1,662 | 27,9 | 3 |
| 12,872 | 6,872 | 5,3 | 0,6 | 55,493 | 1,654 | 60,3 | 6,4 |
| 13,18 | 6,712 | 0,33 | 0 | 55,929 | 1,642 | 66,6 | 7 |
| 13,42 | 6,592 | 4,66 | 0,5 | 56,527 | 1,626 | 17 | 1,8 |
| 15,98 | 5,541 | 3,29 | 0,3 | 56,84 | 1,618 | 6,53 | 0,7 |
| 16,78 | 5,279 | 7,87 | 0,8 | 57,871 | 1,592 | 46,5 | 4,9 |
| 17,018 | 5,205 | 5,44 | 0,6 | 58,3 | 1,581 | 55,3 | 5,8 |
| 19,747 | 4,492 | 36,4 | 3,8 | 58,586 | 1,574 | 19,7 | 2,1 |
| 21,77 | 4,079 | 21,7 | 2,3 | 59,058 | 1,562 | 56,8 | 6 |
| 24,578 | 3,619 | 69,7 | 7,4 | 59,568 | 1,550 | 4,99 | 0,5 |
| 25,356 | 3,509 | 7,29 | 0,8 | 59,941 | 1,541 | 9,17 | 1 |
| 25,759 | 3,455 | 158 | 16,7 | 61,533 | 1,505 | 49,3 | 5,2 |
| 26,139 | 3,406 | 21,9 | 2,3 | 61,862 | 1,498 | 42,9 | 4,5 |
| 26,945 | 3,306 | 293 | 30,9 | 62,38 | 1,487 | 15,1 | 1,6 |
| 27,396 | 3,252 | 946 | 100 | 62,506 | 1,484 | 37 | 3,9 |
| 27,68 | 3,220 | 0,3 | 0 | 63,57 | 1,462 | 20,3 | 2,1 |
| 28,039 | 3,179 | 239 | 25,3 | 65,958 | 1,415 | 4,92 | 0,5 |
| 29,062 | 3,070 | 67,8 | 7,2 | 66,3 | 1,408 | 26,1 | 2,8 |
| 29,52 | 3,02 | 21,8 | 2,3 | 66,88 | 1,397 | 25,2 | 2,7 |
| 30,716 | 2,908 | 45,6 | 4,8 | 67,53 | 1,385 | 5,82 | 0,6 |
| 31,161 | 2,867 | 2,48 | 0,3 | 67,923 | 1,378 | 23,7 | 2,5 |
| 32,502 | 2,752 | 48 | 5,1 | 68,253 | 1,373 | 1,47 | 0,2 |
| 33,07 | 2,706 | 291 | 30,7 | 68,618 | 1,366 | 29,9 | 3,2 |
| 33,279 | 2,690 | 285 | 30,1 | 69,003 | 1,359 | 11,4 | 1,2 |
| 33,58 | 2,666 | 6,35 | 0,7 | 69,385 | 1,353 | 5,18 | 0,5 |
| 33,987 | 2,635 | 75 | 7,9 | 69,802 | 1,346 | 16,8 | 1,8 |
| 34,774 | 2,577 | 13,6 | 1,4 | 70,275 | 1,338 | 2,65 | 0,3 |
| 35,06 | 2,557 | 128 | 13,5 | 70,904 | 1,328 | 6,98 | 0,7 |
| 35,433 | 2,531 | 71,9 | 7,6 | 71,461 | 1,319 | 37,7 | 4 |
| 35,922 | 2,498 | 50,8 | 5,4 | 72,06 | 1,309 | 15,6 | 1,6 |
| 36,989 | 2,428 | 54,4 | 5,8 | 72,395 | 1,304 | 18,7 | 2 |
| 37,633 | 2,388 | 94,1 | 9,9 | 72,767 | 1,298 | 2,98 | 0,3 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 37,92 | 2,370 | 1,21 | 0,1 | 73,495 | 1,287 | 6,65 | 0,7 |
| 40,073 | 2,248 | 66,5 | 7 | 73,8 | 1,282 | 2,24 | 0,2 |
| 40,305 | 2,235 | 6,22 | 0,7 | 74,061 | 1,279 | 21,2 | 2,2 |
| 40,653 | 2,217 | 9,55 | 1 | 74,425 | 1,273 | 23,5 | 2,5 |
| 40,88 | 2,205 | 3,61 | 0,4 | 74,958 | 1,265 | 10,5 | 1,1 |
| 41,477 | 2,175 | 34,5 | 3,6 | 75,349 | 1,260 | 1,13 | 0,1 |
| 41,923 | 2,153 | 33,5 | 3,5 | 76,06 | 1,250 | 0,33 | 0 |
| 42,382 | 2,130 | 63,1 | 6,7 | 77,14 | 1,235 | 11,7 | 1,2 |
| 42,645 | 2,118 | 3,92 | 0,4 | 77,557 | 1,229 | 21,3 | 2,3 |
| 44,402 | 2,038 | 9,46 | 1 | 77,897 | 1,225 | 3,7 | 0,4 |
| 44,678 | 2,026 | 5,96 | 0,6 | 78,677 | 1,215 | 16,2 | 1,7 |
| 45,148 | 2,006 | 42,5 | 4,5 | 79,298 | 1,207 | 23 | 2,4 |
| 45,668 | 1,985 | 28,6 | 3 | 79,769 | 1,201 | 18,9 | 2 |
| 46,339 | 1,957 | 190 | 20 | 80,449 | 1,192 | 12,3 | 1,3 |
| 47,625 | 1,907 | 35,2 | 3,7 | 80,76 | 1,189 | 4,55 | 0,5 |
| 47,934 | 1,896 | 3,9 | 0,4 | 80,862 | 1,187 | 8,46 | 0,9 |
| 48,42 | 1,878 | 66,9 | 7,1 | 81,328 | 1,182 | 17,8 | 1,9 |
| 48,62 | 1,871 | 80 | 8,5 | 81,783 | 1,176 | 2,35 | 0,2 |
| 49,138 | 1,852 | 6,15 | 0,6 | 81,88 | 1,175 | 6,12 | 0,6 |
| 49,484 | 1,840 | 43,2 | 4,6 | 82,244 | 1,171 | 28,8 | 3 |
| 49,988 | 1,823 | 55,7 | 5,9 | 83,053 | 1,161 | 13,2 | 1,4 |
| 50,2 | 1,815 | 8,76 | 0,9 | 84,302 | 1,147 | 26,9 | 2,8 |
| 50,445 | 1,807 | 12,1 | 1,3 | 84,988 | 1,140 | 7,09 | 0,7 |
| 51,345 | 1,778 | 11,2 | 1,2 | 85,455 | 1,135 | 4,94 | 0,5 |
| 51,727 | 1,765 | 62,3 | 6,6 | 85,908 | 1,130 | 1,25 | 0,1 |
| 51,982 | 1,757 | 61,4 | 6,5 | 86,04 | 1,129 | 2,58 | 0,3 |
| 52,41 | 1,744 | 136 | 14,3 | 86,585 | 1,123 | 18,9 | 2 |
| 52,82 | 1,731 | 9,53 | 1 | 86,873 | 1,120 | 23,8 | 2,5 |
| 53,05 | 1,724 | 95,9 | 10,1 | 87,227 | 1,116 | 3,64 | 0,4 |
| 53,532 | 1,710 | 3,84 | 0,4 | 87,666 | 1,112 | 18,3 | 1,9 |
| 53,852 | 1,701 | 7,26 | 0,8 | 87,928 | 1,109 | 3,39 | 0,4 |
| 54,222 | 1,690 | 8,52 | 0,9 | 88,358 | 1,105 | 15,2 | 1,6 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 54,52 | 1,681 | 3,3 | 0,3 | 89,737 | 1,091 | 4,75 | 0,5 |

EK- 14. %4 $Gd_2O_3$+%1 $Eu_2O_3$ Katkılı $Bi_2O_3$, 650 °C 48s Isıl İşlem Sonrası XRD Verileri

| **$2\Theta^0$** | **d değeri Angstrom** | **Şiddet (gözlenen)** | **$I/I_0$** | **Açı $2\Theta$** | **d değeri Angstrom** | **Şiddet (gözlenen)** | **$I/I_0$** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10,171 | 8,690 | 11,4 | 1,2 | 54,294 | 1,688 | 14,8 | 1,5 |
| 10,42 | 8,482 | 5,39 | 0,5 | 54,62 | 1,678 | 3,4 | 0,3 |
| 10,54 | 8,386 | 11,9 | 1,2 | 54,899 | 1,671 | 131 | 13,3 |
| 10,63 | 8,315 | 9,61 | 1 | 55,551 | 1,652 | 77,8 | 7,9 |
| 11,86 | 7,455 | 13,5 | 1,4 | 56,031 | 1,639 | 58,5 | 5,9 |
| 16,22 | 5,460 | 2,16 | 0,2 | 56,538 | 1,626 | 5,96 | 0,6 |
| 19,835 | 4,472 | 46,7 | 4,7 | 56,88 | 1,617 | 4,18 | 0,4 |
| 21,873 | 4,060 | 18 | 1,8 | 57,946 | 1,590 | 28,2 | 2,9 |
| 24,675 | 3,605 | 48,7 | 4,9 | 58,385 | 1,579 | 52,7 | 5,3 |
| 25,445 | 3,497 | 8,88 | 0,9 | 58,7 | 1,571 | 19,8 | 2 |
| 25,863 | 3,442 | 144 | 14,5 | 59,141 | 1,560 | 48,8 | 4,9 |
| 26,218 | 3,396 | 32,7 | 3,3 | 60,01 | 1,540 | 11 | 1,1 |
| 27,042 | 3,294 | 226 | 22,8 | 60,679 | 1,524 | 9,26 | 0,9 |
| 27,501 | 3,240 | 989 | 100 | 60,996 | 1,517 | 5,61 | 0,6 |
| 27,8 | 3,206 | 2,48 | 0,3 | 61,32 | 1,510 | 2,87 | 0,3 |
| 28,123 | 3,170 | 191 | 19,3 | 61,612 | 1,504 | 43,3 | 4,4 |
| 29,15 | 3,061 | 56,1 | 5,7 | 61,948 | 1,496 | 33 | 3,3 |
| 30,772 | 2,903 | 29,4 | 3 | 62,541 | 1,483 | 41 | 4,1 |
| 31,16 | 2,868 | 1,84 | 0,2 | 63,32 | 1,467 | 3,55 | 0,4 |
| 31,469 | 2,840 | 3,78 | 0,4 | 63,684 | 1,460 | 24,8 | 2,5 |
| 32,24 | 2,774 | 1,15 | 0,1 | 64,124 | 1,451 | 6,4 | 0,6 |
| 32,38 | 2,762 | -1,39 | -0,1 | 65,133 | 1,431 | 3,09 | 0,3 |
| 32,623 | 2,742 | 55,4 | 5,6 | 65,547 | 1,423 | 6,13 | 0,6 |
| 33,16 | 2,699 | 248 | 25,1 | 65,988 | 1,414 | 0,89 | 0,1 |
| 33,344 | 2,684 | 287 | 29 | 66,373 | 1,407 | 12,8 | 1,3 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 33,62 | 2,663 | 9,23 | 0,9 | 66,97 | 1,396 | 28,7 | 2,9 |
| 33,84 | 2,646 | 3,12 | 0,3 | 67,26 | 1,390 | 3,69 | 0,4 |
| 34,077 | 2,628 | 54 | 5,5 | 67,619 | 1,384 | 5,75 | 0,6 |
| 34,4 | 2,604 | 3,14 | 0,3 | 68 | 1,377 | 22,7 | 2,3 |
| 35,161 | 2,550 | 132 | 13,3 | 68,245 | 1,373 | 8,23 | 0,8 |
| 35,509 | 2,526 | 71,5 | 7,2 | 68,667 | 1,365 | 24,4 | 2,5 |
| 36,012 | 2,491 | 45,9 | 4,6 | 69,88 | 1,344 | 12,1 | 1,2 |
| 37,104 | 2,421 | 56,7 | 5,7 | 70,961 | 1,327 | 10,5 | 1,1 |
| 37,708 | 2,383 | 97,3 | 9,8 | 71,551 | 1,317 | 32,4 | 3,3 |
| 40,177 | 2,242 | 41,8 | 4,2 | 72,14 | 1,308 | 18,3 | 1,9 |
| 40,563 | 2,222 | 1,47 | 0,1 | 72,461 | 1,303 | 22,2 | 2,2 |
| 41,16 | 2,191 | -0,89 | -0,1 | 73,149 | 1,292 | 3,17 | 0,3 |
| 41,58 | 2,170 | 45,4 | 4,6 | 74,156 | 1,277 | 17,4 | 1,8 |
| 41,82 | 2,158 | 4,86 | 0,5 | 74,483 | 1,272 | 23,3 | 2,4 |
| 42 | 2,149 | 36,5 | 3,7 | 75,08 | 1,264 | 11,8 | 1,2 |
| 42,49 | 2,125 | 54,2 | 5,5 | 75,26 | 1,261 | 6,78 | 0,7 |
| 42,82 | 2,110 | 4,18 | 0,4 | 75,595 | 1,256 | 3,78 | 0,4 |
| 42,995 | 2,101 | 2,09 | 0,2 | 77,656 | 1,228 | 14,7 | 1,5 |
| 44,466 | 2,035 | 9,43 | 1 | 78,768 | 1,213 | 13,5 | 1,4 |
| 45,258 | 2,002 | 36,1 | 3,6 | 79,04 | 1,210 | 7,03 | 0,7 |
| 45,79 | 1,979 | 26,3 | 2,7 | 79,344 | 1,206 | 13,6 | 1,4 |
| 46,419 | 1,954 | 173 | 17,5 | 79,818 | 1,200 | 26 | 2,6 |
| 46,88 | 1,936 | 5,46 | 0,6 | 80,343 | 1,194 | 18,4 | 1,9 |
| 47,679 | 1,905 | 27,7 | 2,8 | 80,754 | 1,189 | 8,07 | 0,8 |
| 47,991 | 1,894 | 2,78 | 0,3 | 81,2 | 1,183 | 1,15 | 0,1 |
| 48,513 | 1,875 | 54 | 5,5 | 81,427 | 1,180 | 14,1 | 1,4 |
| 48,689 | 1,868 | 67,5 | 6,8 | 81,789 | 1,176 | 4,06 | 0,4 |
| 49,121 | 1,853 | 6,05 | 0,6 | 82,293 | 1,170 | 35,3 | 3,6 |
| 49,563 | 1,837 | 43,4 | 4,4 | 82,726 | 1,165 | 4,99 | 0,5 |
| 49,84 | 1,828 | 2,33 | 0,2 | 83,116 | 1,161 | 11,6 | 1,2 |
| 50,094 | 1,819 | 63 | 6,4 | 83,56 | 1,156 | 2,18 | 0,2 |
| 50,492 | 1,806 | 9,72 | 1 | 83,867 | 1,152 | 11,5 | 1,2 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50,87 | 1,793 | 15,8 | 1,6 | 84,363 | 1,147 | 26,2 | 2,6 |
| 51,128 | 1,785 | 12,9 | 1,3 | 85,058 | 1,139 | 6,12 | 0,6 |
| 51,449 | 1,774 | 20,5 | 2,1 | 85,44 | 1,135 | 6,85 | 0,7 |
| 51,81 | 1,763 | 65,5 | 6,6 | 86,657 | 1,122 | 27,4 | 2,8 |
| 52,041 | 1,755 | 51,3 | 5,2 | 86,941 | 1,119 | 12,7 | 1,3 |
| 52,481 | 1,742 | 139 | 14 | 87,752 | 1,111 | 14,6 | 1,5 |
| 52,78 | 1,733 | 13,1 | 1,3 | 87,966 | 1,109 | 4,43 | 0,4 |
| 53,11 | 1,723 | 65,8 | 6,7 | 88,459 | 1,104 | 13,1 | 1,3 |
| 53,889 | 1,699 | 4,82 | 0,5 | 89,76 | 1,091 | 8,9 | 0,9 |

# ÖZGEÇMİŞ

Özgül Demir Bulut 1980 yılında Kayseri'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kayseri'de tamamladı. 1998 yılında Ankara Üniversitesi Fizik bölümünü kazandı. 1999–2000 eğitim öğretim yılında Ankara Üniversitesine devam ederken, İTÜ Fizik Mühendisliği'ni kazandı. 2005 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi'ni dereceyle bitirdi. Eğitim gördüğü 2001–2005 yılları arasında İTÜ'de öğrenci asistanı olarak çalıştı. 2005–2007 yılı arasında DDI Technology Firması'nda yazılım geliştirici mühendis olarak çalıştı, aynı dönemde yine İTÜ Fizik Mühendisliğinde yüksek lisans eğitimine devam etti. 2007 yılı bahar döneminde Erciyes Üniversitesi Fizik Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Evli olup akademik eğitimine devam etmektedir. İyi derecede İngilizce, Almanca ve başlangıç seviyesinde Fransızca bilmektedir. Hobileri arasında kitap okumak, masa tenisi, buz pateni, dalış ve planör kullanmak yer alır.

Adres : Crayerstr. 2 92224 Amberg/Almanya
Telefon : Türkiye +90 (505) 486 97 71
Almanya +49 (177) 549 82 51
E-mail : ozgul.dmr@gmail.com

# Characterization of Ternary Solid Electrolyte $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Gd_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$


Ozgul Demir[1], Selma Erat[2, 3], Meral Gokkoyun[1], Semra Durmus[1], Mehmet Bozoklu[1], Artur Braun[2], Hulya Metin[4], Mehmet Ari[1]

[1] Erciyes University, Faculty of Science and Art, Department of Physics, 38039 Kayseri, Turkey

[2] EMPA - Swiss Federal Laboratories for Materials Testing & Research, Überlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf, Switzerland

[3] ETH-Zurich-Swiss Federal Institute of Technology, Departments of Materials, Nonmetallic Inorganic Materials, CH-8093 Zurich, Switzerland

[4] University of Mersin, Faculty of Science and Art, Department of Physics, 33343 Mersin, Turkey



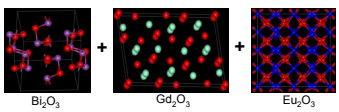
The aim of this study is to investigate the polymorphic phase transitions, crystallographic and electrical properties and $Gd_2O_3$-$Eu_2O_3$ content dependence of the lattice parameters of the ternary solid solution $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Gd_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$. The SEM, XRD, TG/DTA and electrical measurements have been carried out in order to clarify structural and thermo-electrical transport properties. The mechanisms of the ionic oxygen conductivity of the system have been discussed by using the electrical and structural measurement results. The dominant β-phase of the system has been obtained at 700°C. The obtained unit cell parameters of the system increase with the increasing $Gd_2O_3$ content. This ternary solid solution can be used as an essential component in the production of solid state electrochemical devices especially solid oxide fuel cell (SOFC), due to their high oxygen ionic conductivity.


## Crystallographic Structure

Pure $Bi_2O_3$ has four crystallographic polymorphs. It has a monoclinic crystal structure, designated α- $Bi_2O_3$, at room temperature. β- $Bi_2O_3$, δ-$Bi_2O_3$, γ-$Bi_2O_3$ are the unstable phases of the $Bi_2O_3$ at room temperature. So, α-$Bi_2O_3$ phase can be stabilized only doping some other types of oxides $M_2O_x$) by special solid state reactions [1]. In our study, instead of one type , two different types of oxides ($M_2O_x$ + $N_2O_x$, M=Gd, N=Eu) are used for doping. As a result of that crystallographic structure changes are observed.

**Table 1:** Relative $Gd_2O_3$ + $Eu_2O_3$ Doping (Gd%-Eu% mol)

| Temperature (°C) | Relative $Gd_2O_3$ + $Eu_2O_3$ Doping (Gd%-Eu% mol) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1%Gd+ 4%Eu | 2%Gd+ 3%Eu | 3%Gd+ 2%Eu | 4%Gd+ 1%Eu |
| 650 | α+ β | α+ β | α+ β | α+ β |
| 700 | α+ β | β | β | α+ β |
| 750 | β | β | β | β |
| 800 | β | β | β | β |




In the $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Gd_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$ system, depending on the temperature and the percentage of doping concentration of Gd - Eu, single phases and heterogeneous solid mixtures are listed in Table 1. According to XRD results of $Bi_2O_3$, predominant phase has tetragonal type. This tetragonal phase (shown as β phase), has high oxide ionic conductivity.

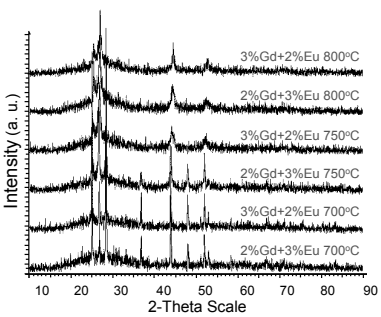



**Fig. 1:** X-ray diffractograms for $(Gd_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$

The XRD patterns shown in Fig. 1 achieved heating relatively doped samples at different temperatures for 48 hours and then cooling the samples. Doping rates and temperatures for the samples in Fig.1 are: 2% $Gd_2O_3$ + 3% $Eu_2O_3$ at 700°C, 3% $Gd_2O_3$ + 2% $Eu_2O_3$ at 700°C, 3% $Gd_2O_3$ + 2% $Eu_2O_3$ at 800°C addition. Obtained XRD patterns well fit to literal XRD patterns of $Bi_2O_3$.

## Surface Morphology

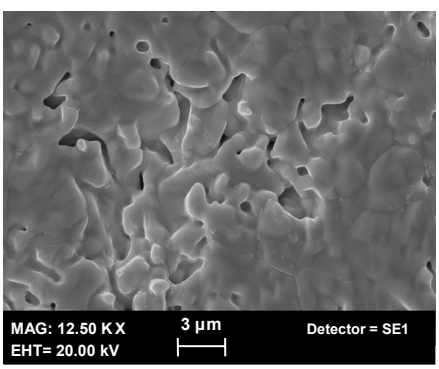
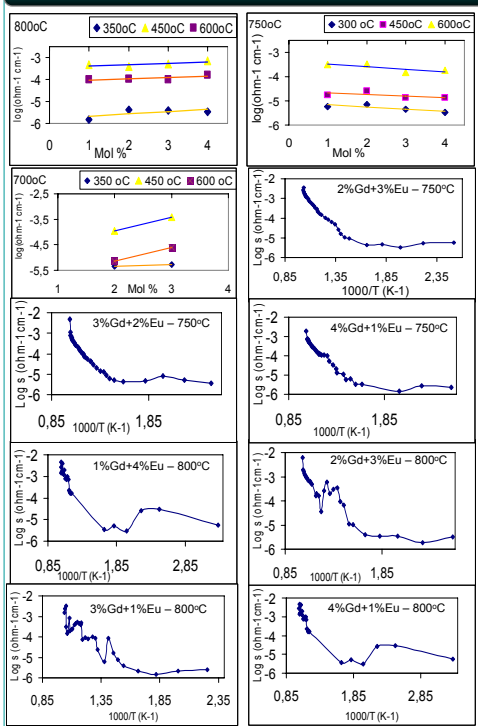



**Fig. 2:** SEM micrograph of the sample with 750°C %1Ga+%4Eu

SEM micrograph of the sample with 1%Gd+ 4% Eu heated at 750°C for 48 hours is shown in Fig. 2. The micrograph of the ground powders indicates that grain size distribution is not uniform.

In the micrograph, it is visible that grain size changes between 3µm and 5µm, and also grain boundaries are quite sharp. This boundary behaviour indicates better crystallographic structure of the tetragonal phase which has high oxide ionic conductivity.

## Electrical Properties




The electrical resistivity measurement is made by using Four point probe technique. The resistivity of the films decreased by increasing temperature which is known as semi conducting behaviour.

Temperature and impurity are the most important influence on the ionic conductivity [3] In log(ohm$^{-1}$ cm$^{-1}$)- Mol % graphs, shown on left top, effects of impurity and temperature can be observed. According to these graphs, sample heated up to 600°C has the most high ionic conductivity at 800°C .

Also in Arrhenius plots it is clear that the samples heated up to high temperatures exhibit high ionic conductivity.

## Thermogravimetric Properties

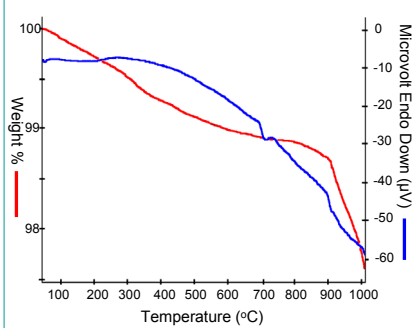



**Fig. 3:** TG/DTA graph of 2%Gd + 3%Eu doped $Bi_2O_3$ at 750°C

When the graphs of conductivity versus temperature are analyzed, peaks are seen at the phase transition temperatures. It is considered that phase transition starts at the peak temperatures. These peak temperatures are consistent with the literal phase transition temperatures of $Bi_2O_3$ detected by DTA. In the Fig. 3, transition temperature of the 2%Gd + 3%Eu doped sample at 750°C, from β to δ phase, is around 690°C. Reason of the decrease in the weight is the literal behaviour of $Bi_2O_3$ [2].

When results of TG/DTA graphs are examined together with conductivity graphs, during the phase transition, the resistivity of the sample drops sharply. The reason of the sharp increase in conductivity is the phase change, therefore the change in the crystal structure possibly causing a change in the conductivity mechanism. Also, the structural disorder during transformation may also contribute to the improvement of ionic conductivity [3].


### Acknowledgement

The authors would like thank to the Erciyes University research fund for financial support (project no: FBA-07-41). Financial support by the European Union (MIRG # CT-2006-042095) and the Swiss National Science Foundation (SNF # 200021-116688) (for A. Braun and S. Erat) is gratefully acknowledged.



Contact: Assc. Prof. Mehmet Ari: ari@erciyes.edu.tr


MARIE CURIE ACTIONS

FONDS NATIONAL SUISSE
SCHWEIZERISCHER NATIONALFONDS
FONDO NAZIONALE SVIZZERO
SWISS NATIONAL SCIENCE FOUNDATION

### References


[1] Harwig, H. A., On the Structure of Bismuthsesquioxide: the α, β, γ, , δ -Phase. Z. Anorg. Allg. Chem., 444, 151-166, 1978.

[2] Turkoglu, O., Soylak, M., "Synthesis of the β , δ Phases of $Bi_2O_3$ Stabilized by $Gd_2O_3$", Asian Journal of Chemistry, 14: 3-4, 2002.

[3] Yilmaz, S., Belenli ,İ., Turkoglu, O., " Syntesis of *β*-phase $(Bi_2O_3)_{1-x}(Dy_2O_3)_x$ (0.01<x<0.10) System and Measurement of Ionic Oxygen Conductivity ", *Research Letters in Material Science*, Vol. 2007, Article ID 97204, 5 pages (2007). doi:10.1155/2007/97204