# T.C. ERCİYES ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI

# SAMARYUM TRİOKSİT, GADOLİNYUM TRİOKSİT VE EVROPİYUM TRİOKSİT KATKILI BİZMUT TRİOKSİT TABANLI ELEKROLİT MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU

Hazırlayan Murat BALCI

Danışman Prof. Dr. Mehmet ARI

Yüksek Lisans Tezi

Ocak 2017 KAYSERİ

# T.C. ERCİYES ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI

# SAMARYUM TRİOKSİT, GADOLİNYUM TRİOKSİT VE EVROPİYUM TRİOKSİT KATKILI BİZMUT TRİOKSİT TABANLI ELEKROLİT MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan Murat BALCI

Danışman Prof. Dr. Mehmet ARI

Bu çalışma; Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Tarafından " 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu " ile desteklenmiştir.

> Ocak 2017 KAYSERİ

# BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

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

Murat BALCI

ALAT

## **YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI**

"Samaryum Trioksit, Gadolinyum Trioksit ve Evropiyum Trioksit Katkılı Bizmut Trioksit Tabanlı Elektrolit Malzemelerin Karakterizasyonu "adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi 'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

### Tezi Hazırlayan

Murat BALCI

ALAT

Danışman

Prof. Dr. Mehmet ARI

MAM

212/aps, Fizik ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Prof. Dr. Mehmet ARI danışmanlığında Murat BALCI tarafından hazırlanan "Samaryum Trioksit, Gadolinyum Trioksit ve Evropiyum Trioksit Katkılı Bizmut Trioksit Tabanlı Elektrolit Malzemelerin Karakterizasyonu" adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

12/01/2017

JÜRİ:

Danışman

: Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR Üye

: Prof. Dr. Mehmet ARI

: Prof. Dr. Mustafa BÖYÜKATA Üye

MARI Y Depterin

## **ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 31101 1317 tarih ve 217/05-23 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Mehmet AKKURT

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi sayın hocam Prof. Dr. Mehmet ARI 'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarından dolayı Dr. Yasin POLAT ve Vahit ÇORUMLU 'ya teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına "2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yüksek Lisans Bursu" ile maddi destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na (TUBİTAK) teşekkür ederim.

Ayrıca; Çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen eşim Türkan TÖNGEL BALCI 'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Murat BALCI

Kayseri, Ocak 2017

## SAMARYUM TRİOKSİT, GADOLİNYUM TRİOKSİT VE EVROPİYUM TRİOKSİT KATKILI BİZMUT TRİOKSİT TABANLI ELEKROLİT MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU

### **Murat BALCI**

### Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2017 Danışman: Prof. Dr. Mehmet ARI

## ÖZET

Bu çalışmada, (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x-y-z</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>z</sub> dörtlü katı elektrolit sistemi katı oksit yakıt pili (KOYP) uygulamaları için katı hal reaksiyonları ile sentezlendi. Her bir karışım atmosferik şartlarda agat havanda öğütülerek oluşturuldu. Numuneler, mol katkı oranları x=10, y=5-10-15-20, z=5-10-15-20 şeklinde seçilerek B(1-8) olarak adlandırıldı. Oluşturulan bu numunelerin yapısal karakterizasyonu X-Işını Kırınım Metodu (XRD, Termal karakterizasyonu Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetrik Analiz (DTA-TG) yöntemi ve elektriksel karakterizasyonu 4-Nokta Elektriksel Ölçüm Tekniği ile gerçekleştrildi.

Termal analiz süresi boyunca TG ısıma ve soğuma eğrileri herhangi bir kütle kaybının olmadığını gösterdi. XRD ve DTA analiz sonuçlarına göre, B1 ve B5 numuneleri karışık (heterojen) faza sahip olduğu diğer numunelerin yüksek oksijen iyon iletkenliği sergileyen kararlı  $\delta$ (kübik)-fazını içerdiği gözlendi. Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları, elektriksel iletkenliğin katkı miktarı artışına bağlı olarak azaldığını gösterdi. En yüksek iletkenlik değeri B5 numunesine ait ve T=850 °C 'de  $\sigma$ =26,5x10<sup>-2</sup>( $\Omega$ .cm)<sup>-1</sup>şeklindeydi. Düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi 0.63 eV ile 1.08 eV arasında değiştiği gözlendi. Diğer taraftan yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisinin ise 0.43 eV ile 0.75 eV aralığında değiştiği gözlendi.

Anahtar Kelimeler: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Katı elektrolit, X-ışınları toz difraksiyonu (XRD), Termal analiz, İyonik iletkenlik

### CHARACTERIZATION OF BISMUTH (III) OXIDE BASED SOLID ELECTROLYTE MATERIALS DOPED WITH SAMARIUM (III) OXIDE, GADOLINIUM (III) OXIDE AND EUROPIUM (III) OXIDE

#### **Murat BALCI**

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences M.Sc. Thesis, January 2017 Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ARI

### ABSTRACT

In this work,  $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z}(Gd_2O_3)_x(Sm_2O_3)_y(Eu_2O_3)_z$  which is candidate materials for solid electrolyte in the Solid oxide fuel cells (SOFCs) were synthesized by using solid state reaction method. All of the samples were created by grinding within the agate mortar in the atmospheric conditions. Mole contribution rate of the samples were selected as x=10, y=5-10-15-20, z=5-10-15-20 and coded as B (1-8). Structural, thermal and electrical characterizations of these samples were performed by X-ray Diffraction Method (XRD), Differential Thermal Analysis-Thermogravimetric Analysis (DTA-TG) and Four-Probe Method, respectively.

TG curves showed that it was no mass loss during thermal analysis process. According to results of the XRD and DTA analysis, while B1 (x=10, y=10, z=5) and B5 (x=10, y=5, z=10) samples had mixed phase, other samples have the stable  $\delta$ (cubic)-phase which displays high oxygen ion electrical conductivity. The results of electrical conductivity measurements showed that electrical conductivity decreased as dopant rate increased. The highest conductivity value was  $26,5x10^{-2}(\Omega.cm)^{-1}$  at the T=850 °C and it belonged to B5 sample. Activation energy of low temperature region was observed that changed between 0.63 eV and 1.08 eV. On the other hand the activation energy of the high temperature region was observed that changed between 0.43 eV and 0.75 eV.

**Keywords:**Fuel cell, Activation energy, Thermal analysis, XRD, Solid electrolyte, Electrical conductivity, Ion conductivity

# İÇİNDEKİLER

## SAMARYUM TRİOKSİT, GADOLİNYUM TRİOKSİT VE EVROPİYUM TRİOKSİT KATKILI BİZMUT TRİOKSİT TABANLI ELEKROLİT MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	ii
KABUL VE ONAY	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER	ix
TABLOLAR LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii

GİRİŞ	1
-------	---

## 1. BÖLÜM

## GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Yakıt Pili	5
1.2. Yakıt Pili Çeşitleri	8
1.3. Katı Oksit Yakıt Pili ve Bileşenleri	9
1.3.1. Anot	10
1.3.2. Katot	12
1.3.3. Elektrolit	13
1.4. Saf Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fazları	15
<b>1.4.1.</b> $\alpha - Bi_2O_3$	16
1.4.2. β- Fazı	17
1.4.3. δ-Fazı	
1.4.4. y-Fazı	21
1.5. Fazların İyonik İletkenlik İlişkileri	22

1.6. Katı Kristallerde İyonik İletkenlik	.24
--	-----

## 2. BÖLÜM

## YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Elektriksel İletkenlik ve Özdirenç Kavramı	27
2.1.1. 2-Nokta Elektriksel Ölçüm Tekniği	
2.1.2. 4-Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği	31
2.2. Arrhenius Eşitliği	
2.3. Kristal Yapı Analizi	
2.3.1. X-Işınları Difraksiyon Metodu (XRD)	
2.4. Numunelerin Termal Karakterizasyonu	46
2.4.1.Termogravimetri (TG)	47
2.4.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	49
2.5. Kullanılan Kimyasallar	52
2.5.1. Bizmut (III) Oksit	52
2.5.2. Samaryum (III) Oksit	53
2.5.3.Evropiyum (III) Oksit	54
2.5.4. Gadolinyum (III) Oksit	55

## 3. BÖLÜM

## BULGULAR

3.1. Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları	57
3.2. Aktivasyon Enerji Hesabı	62
3.3. Kristal Yapı Analiz Sonuçları	68
3.4. Termal Analiz Sonuçları	79

## 4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ	
KAYNAKÇA	87
ÖZGEÇMİŞ	94

Sembol	Anlamı	Birimi
$\sigma_{T}$	Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik	$(\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1})$
ρ	Elektriksel öz-direnç	$(\Omega.cm)$
Ea	Aktivasyon enerjisi	(eV)
k <sub>B</sub>	Boltzman sabiti	(J/K)
R	İdeal gaz sabiti	(J/ (K. mol))
Т	Sıcaklık	(K)
q	İyon yükü	С
D	Difüzyon katsayısı	
c	İyon konsantrasyonu	
Z	Örgü nokta yoğunluğu	
$\mathbf{f}_0$	Yerel iyon frekansı	
R	Direnç	$(\Omega)$
L	Uzunluk	(m)
А	İletken kesit alanı	(m <sup>2</sup> )
$V_{ab}$	Potansiyel gerilim	(V)
Ι	Elektriksel akım	(A)
G	Geometrik düzeltme faktörü	
d	Numune çapı	(m)
t	Numune kalınlığı	(m)
S	Bağlantı uçları arası mesafe	(m)
n	Kırınım mertebesi	
λ	Dalga boyu	(m)
I <sub>hkl</sub>	X-ışını kırınım şiddeti	
F <sub>hkl</sub>	Yapı faktörü	
Р	Polarizasyon faktörü	
$\mathbf{B}_{n}$	Popülasyon faktörü	
$\Delta T$	Sıcaklık farkı	(K)
$T_r$	Referans sıcaklığı	(K)
$T_s$	Numune sıcaklığı	(K)
Sm	Samarium	

# KISALTMALAR VE SİMGELER

Eu	Evropiyum	
Gd	Gadolinyum	
Bi	Bizmut	

# TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Kullanımı yaygın olan yakıt pillerinin sınıflandırılması	9
Tablo 2.1.	Çalışma alanına göre termal analiz yöntemlerinin sınıflandırılması	.46
Tablo 3.1.	Katıhal reaksiyonları ile oluşturulan dörtlü karışımların yüzde mol ve	
	kütle değerleri	.58
Tablo 3.2.	750 C ° de 100 saat 1s1l işlem uygulanan (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>1-x - y - z</sub> (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	
	$(Sm_2O_3)$ $_y$ (Eu_2O_3) $_z$ dörtlü karışımların 850 °C 'deki sıcaklığa bağlı	
	elektriksel iletkenlik değerleri	. 62
Tablo 3.3.	$(Bi_2O_3)_{\ 1\ -\ x\ -\ y\ -\ z}$ $(Gd_2O_3)_x$ $(Sm_2O_3)_y$ $(Eu_2O_3)_z$ dörtlü karışımları için	
	yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerine karşılık gelen aktivasyon enerji	
	değerleri	. 68
Tablo 4.1.	Elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması	. 86

# ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	(a) Rüzgar türbinleri, (b) Güneş panelleri , (c) Hidroelektrik santral2
Şekil 1.2.	(d) Jeotermal enerji sistemi, (e) Biyolojik atıklar enerji üretim sistem
	şematiği
Şekil 1.3.	Katı oksit yakıt pili hücresi çalışma mekanizması
Şekil 1.4.	Bir yakıt hücresinin düzlemsel şematik çizimi ve hücre elemanları
Şekil 1.5.	(a) Yakıt pili stoklaması şematik gösterimi, (b) Bipolar plakalar7
Şekil 1.6.	Yakıt Pili Ünitesi Akış Şeması7
Şekil 1.7.	Katı oksit yakıt pili hücresi çalışma mekanizması 10
Şekil 1.8.	(a) Perovskite kristal genel formülü (b) Perovskite kristal birim hücresi 12
Şekil 1.9.	Katı Oksit Yakıt Pillerinde Elektriksel Döngü13
Şekil 1.10.	Kusurlu florit yapı modelinde $\delta$ -fazlı Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> birim hücre yapısı14
Şekil 1.11.	Saf- Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> için faz geçişleri şematiği16
Şekil 1.12.	Harwig tarafından modellenen $\alpha$ - Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> monoklinik kristal yapısı17
Şekil 1.13.	Blower ve Greaves tarafından sunulan $\beta$ -fazı tetragonal kristal yapı
	birim hücresi
Şekil 1.14.	Sillen modeline göre kusurlu flüorit kristal yapı birim hücresi
Şekil 1.15.	Gattow ve Schrőder tarafından öne sürülen $\delta$ -fazı yüzey merkezli kübik
	(fcc) birim hücresi
Şekil 1.16.	Wilis modeline göre $\delta$ -fazına ait bozuk florit kristal yapı ve atomların
	yerleşimi
Şekil 1.17.	Gattow ve Wilis modellerinin birleştirilmesiyle modellenen kristal
	birim hücrenin [100] boyunca görüntüsü21
Şekil 1.18.	Harwig Modeline göre [100] boyunca $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> birim hücre görüntüsü 22
Şekil 1.19.	$Bi_2O_3$ 'in sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliğinin faz yapısına göre
	değişimi
Şekil 1.20.	(a) Schottky kusurları, (b) Frenkel kusurları25
Şekil 2.1.	İletken bir tel kesitte Ohm Yasası
Şekil 2.2.	Katı elektrolitlerde yük taşıyıcı iyonların iletimi
Şekil 2.3.	2-Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği
Şekil 2.4.	4-Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği

Şekil 2.5.	Elektriksel iletkenlik ölçümünde kullanılan alümina kit sistemi	34
Şekil 2.6.	(a) Toz karışımlardan hazırlanan palet numune (b) SPECAC marka	
	presleme makinesi	34
Şekil 2.7.	Nabertherm marka yüksek sıcaklık kül fırını	35
Şekil 2.8.	Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliğin logaritmik değişim grafiği	37
Şekil 2.9.	Yüksek ve düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi	38
Şekil 2.10.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kusurlu fcc yapısında iyonik iletkenlik mekanizması	38
Şekil 2.11.	Örgü düzleminde gelen ve yansıyan x-ışını demetleri	40
Şekil 2.12.	Theta – Two Theta ( $\theta$ -2 $\theta$ ) taraması şematik gösterimi	43
Şekil 2.13.	Bruker AXS D8 Advance X-ışınları difraksiyon ölçüm Cihazı	43
Şekil 2.14.	Termogravimetri analiz yöntemi şematik gösterimi	47
Şekil 2.15.	Dinamik atmosferde gerçekleştirilen Termogravimetri ölçüm	
	mekanizması	48
Şekil 2.16.	DTA ölçümünde endotermik ve ekzotermik piklerin oluşumu	50
Şekil 2.17.	Diamond TG/DTA – PERKIN ALMER Marka TG-DTA ölçüm sistemi	51
Şekil 2.18.	(a) Rombohedral kristal yapısı, (b) Bizmut elementinin fiziksel	
	görünümü	52
Şekil 2.19.	Deneyde kullanılan % 99,9 saflıkta Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozu	53
Şekil 2.20.	Saflık oranı % 99,9 değerinde olan Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozu	54
Şekil 2.21.	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristal örgü yapıları	55
Şekil 2.22.	Saflık oranı % 99,8 değerinde olan Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozu	55
Şekil 2.23.	(a) kübik gadolinyum oksit kristal örgüsü, (b) saflık derecesi % 99,9	
	olan Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozu	56
Şekil 3.1.	(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>1-x-y-z</sub> (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>y</sub> (Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>z</sub> dörtlü heterojen karışımında;	
	(a) x=0.10, y=0.10 ve z=0.05 için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik	
	grafiği, (b) $x = 0.10$ , $y = 0.10$ ve $z = 0.10$ için sıcaklığa bağlı	
	elektriksel iletkenlik grafiği	59
Şekil 3.2.	$(Bi_2O_3)_{1\ -x\ -y\ -z}$ $(Gd_2O_3)_x$ $(Sm_2O_3)_y$ $(Eu_2O_3)_z$ dörtlü heterojen	
	karışımında; (c) $x = 0.10$ , $y = 0.10$ ve $z = 0.15$ için sıcaklığa bağlı	
	elektriksel iletkenlik grafiği, (d) x=0.10, y=0.10 ve z = 0.20 için	
	sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği	60

- Şekil 3.15. (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x-y-z</sub> (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub> (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>z</sub> karışımının Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzde mol katkı değerlerine bağlı olarak aktivasyon enerji değişiminin karşılaştırılması; (a)Düşük sıcaklık bölgesi, (b) Yüksek sıcaklık bölgesi .. 67

Şekil 3.32.	750 °C 'de 100 saat 1s1l işlem uygulanan (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) $_{0.65}$ (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) $_{0.10}$	
	$(Sm_2O_3)_{0.15}~(Eu_2O_3)_{0.10}$ dörtlü heterojen karışımına ait DTA ve TG	
	eğrisi	83
Şekil 3.33.	750 °C 'de 100 saat 1s1l işlem uygulanan (Bi $_2O_3$ ) $_{0.60}$ (Gd $_2O_3$ ) $_{0.10}$	
	$(Sm_2O_3)_{0.20}~(Eu_2O_3)_{0.10}$ dörtlü heterojen karışımına ait DTA ve TG	

## GİRİŞ

Enerji arayışı insanlığın varoluşundan bu yana en önemli konulardan biri olmuştur. İlkel zamanlarda insanlar enerjiyi rüzgar, su, odun ateşi ve kas gücüne dayalı kaynaklardan sağlamaktaydı. Bu şekilde günlük hayatın ihtiyaçları karşılanabiliyordu. Bununla birlikte 1800 'lü yılların başından itibaren makineleşme ve sanayileşme devrimleri ile birlikte enerji kaynak arayışı daha da hızlanmıştır. Ayrıca artan insan nüfusu ve kırsal alanlardan sehir merkezlerine göçlerin çoğalması da birtakım problemleri beraberinde getirmiştir. Özellikle son 200 yılda taşımacılık, sanayileşme, ulaşım gibi alanlarda kullanılan makine ve araçların güç ve enerji kaynağı oluşturması açısından depolanabilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç daha da artmıştır. Petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar enerji gereksinimini karşılamak için kullanılan enerji kaynaklarıdır. Bu fosil yakıtlar uzun bir zaman periyodunda yaşamsal faaliyeti olmayan bitki ve hayvan organizmalarının serbest bıraktığı gazların toprak altında yoğunlaşmasıyla oluşmaktadır. Ancak fosil yakıt kaynaklarının sınırlı sayıda olduğu ve önümüzdeki 100 yıl içerisinde tükenebileceği öngörülmektedir. Ayrıca fosil yakıtların, çevreye verdiği zararlar gün geçtikçe su yüzüne çıkmaya başlamıştır. Petrol ve türevlerinde var olan zehirli gazlar çevrenin ekolojik dengesi üzerinde ciddi sonuçlar doğurduğu görülmektedir. Bu önemli zararlardan bazıları;

- Petrol kuyularının dengesiz işletilmesi,
- Petrol boru hatlarında meydana gelen sızıntı ve patlamalar,
- Petrolün içerdiği zehirli maddelerin yer altı sularına karışması ve civarda yaşayan canlıların sağlıklarını tehdit etmesi,
- Asit yağmurlarının birincil sebeplerinden olan sülfür (II) oksit (SO<sub>2</sub>) yayımlaması,

 Sera etkisine (Greenhouse Effect) katkı sağlayarak iklim değişikliği ve küresel ısınmaya sebep olması,

Şeklinde sıralanabilir. Benzer şekilde yakıt olarak kömür ve türevlerinin de enerji kaynağı olarak kullanımı çevre ve ekolojik yaşam üzerinde ciddi etkileri olduğu bilinmektedir. En önemli zararları, kömür madenlerinde meydana gelen facialar, kömürden yayımlanan metan, karbon monoksit, karbondioksit ve diğer zararlı gazların atmosferde tuzaklanması sonucu sera etkisine katkı sağlaması ve küresel ısınmaya sebep olması, madenlerin olduğu çevrelerde bulunan yaban hayatın olumsuz etkilenmesi ve radyoaktif maddeler barındırmasıyla canlılar üzerindeki yaşamsal tehditleridir[1].

Fosil yakıtlar üzerine yoğunlaşan bu eleştiriler neticesinde, yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynak arayışına yönelim artmıştır. İlk olarak 1950'lerin başlarında nükleer enerji başlığı öne sürülmüştür. Bu sistemde uranyum gibi radyoaktif maddelerin aktive edilmesiyle uzun bir zaman enerji sağlanabilmektedir. Ancak bu enerji üretim sistemi, radyoaktif maddelerin zamanla tükeniyor olması sebebiyle yenilenebilir enerji kaynakları arasında gösterilmemektedir.

Yoğun çalışılan yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidroelektrik enerji, jeotermal enerji, güneş pili sistemleri, katı atık enerji sistemleri ve rüzgar enerjisi yer almaktadır (Şekil 1.1 ve Şekil 1.2).



Şekil 1.1. (a) Rüzgar türbinleri, (b) Güneş panelleri, (c) Hidroelektrik santral



Şekil 1.2. (d) Jeotermal enerji sistemi, (e) Biyolojik atıklar enerji üretim sistem şematiği

Son yıllarda yakıt pilleri (Fuel Cells) diye adlandırılan enerji dönüşüm sistemleri, alternatif enerji kaynağı olarak mercek altına alınmıştır. Elektrokimyasal yöntemle elektrik enerjisi üretebilen bu sistemler petrol, kömür ve türevleri fosil yakıtların kullanımına bağlı olarak oluşan çevresel zararların önüne geçilmesi açısından umut verici görülmektedir. Yakıt pillerinin tarihsel gelişimi 1800 'lü yılların ortalarına dayanmaktadır. Bu alanın kurucusu olarak bilinen Sir William Robert Grove (1811–1896) yakıt pilleri üzerine ilk çalışmaları gerçekleştiren bilim adamıdır [2]. Grove 1838 'de kendisine ün kazandıracak olan sıvı hücre bataryasını (Wet – Cell Battery) kurmuştur. Suyun elektroliz olayını mercek altına alan Grove, hidrojen ve oksijeni kombine ederek elektrik üretilebilecek bir cihaz tasarladı ve geliştirdi. Kullandığı kimyasallar gazlar hidrojen ve oksijen olduğu için, geliştirdiği bu sistem gaz bataryaları olarak adlandırıldı [3, 4, 5]. Bu ise tarihte geliştirilen ilk gaz bataryası olarak bilinir.

Daha sonra Ludwing Mond (1839–1909) asistanı Carl Langer ile birlikte hidrojen yakıt pili üzerine birtakım deneyler gerçekleştirdiler [6]. Bu deneylerin sonucunda 0.73 volt gerilim altında metrekare başına 64,5 amper akım elde etmeyi başardılar. Mond ve Langer sıvı elektrolit kullandıkları için birtakım problemlerle karşılaştılar. Bu yüzden yarı katı yarı sıvı elektrolit kullanarak farklı hücre sentezlemeleri de yapmışlardır. Sonraki yıllarda Friedrich Wilhelm Ostwald (1853–1932) yakıt hücresi bileşenleri arasındaki ilişkileri deneysel yol izleyerek araştırmıştır. Bu kapsamlı çalışmalar yakıt pilinin tarihsel gelişimini önemli ölçüde etkilemiştir. Aynı dönemde çalışmaları bulunan Emil Baur (1873–1944) eriyik-gümüş elektrolit kullanarak yüksek sıcaklık bölgelerinde çalışan yakıt pilleri üzerine araştırmalar gerçekleştirdi. Francis Thomas Bacon (1904–

1992) ise yüksek basınçlı yakıt pilleri üzerine yapığı araştırmalar neticesinde, nikel elektrotlar kullanarak 3000 paskal basınç altında çalışabilen yakıt hücrelerini sentezledi [7]. Bu kadar yüksek basınçla çalışabilen bir yakıt pili olması sebebiyle ikinci dünya savaşında deniz altı askeri gemide alternatif güç kaynağı olarak kullanıldı. Bu uygulama sonraki yıllarda ortaya çıkacak alkalin yakıt pilinin tasarlanmasına öncü olmuştur. Yakıt pilleri üzerine yoğunlaşan araştırmalar farklı türde yakıt pillerini ortaya çıkarmıştır. Kullanılan elektrolit, çalışma sıcaklık aralıkları, kullanım alanları gibi niteliklere göre yakıt pili sınıfları oluşmuştur [8].

Dünyanın gelecekteki enerji kaynaklarının planlanması açısından yakıt pillerinin önemi yadsınamaz derecede önemli görülmektedir. Bununla birlikte yakıt pillerinin teorik ve deneysel temelleri üzerine yapılan araştırmalar hız kazanmış, en iyi enerji verimine ulaşma hedefiyle yakıt hücresinde yer alan bileşenlerin yapısal, morfolojik, termal, fiziksel ve kimyasal özellikleri yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bir yakıt pilinin en temel bileşeni, yakıt pillerinin kalbi olarak nitelendirilen ve pil verimini doğrudan etkileyebilen elektrolit bileşenidir. Verimi yüksek olması bir yakıt pili için çok önemli bir ölçüt fakat çalışma maliyeti açısından da makul seviyede olması istenilen özelliklerdir. Bu açıdan ele alındığında en ideal yakıt pillerinden biri katı oksit yakıt pilleri (KOYP-SOFC) gösterilebilir. Maliyetinin düşük olması, kullanışlı olması, sessiz çalışmaları, yakıt olarak hidrojen ve türevlerini kullanabilmeleri, doğaya ve çevreye zararlı etkilerinin minimum olması, kolay fabrikasyonun gibi göze çarpan özellikleri sebebiyle KOYP 'ler geleceğin alternatif enerji kaynakları açısından iddialı konuma gelebilir [9, 10].

Bu tez çalışmasında katı oksit yakıt pillerinde kullanılması öngörülen Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>tabanlı katı elektrolitlerin yapısal, termal ve elektriksel özellikleri karakterize edilecektir. Saf Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerisine katı hal reaksiyonları ile belli bir stokiyometriye bağlı kalarak samaryum oksit (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),evropiyum oksit (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)ve gadolinyum oksit (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) toz numuneler katkılandı. Oluşturulan 8 adet toz ve palet karışımların kristalografik özellikleri X-Işını Kırınım (XRD) metodu, termal özellikleri Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetri (DTA-TG) analizi ve elektriksel iletkenlik özellikleri 4-nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği ile belirlendi [11].

## 1. BÖLÜM

## GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

## 1.1. Yakıt Pili

Yakıt pili, sisteme dışarıdan sağlanan yakıt gazı ve elektrokimyasal reaksiyon için gerekli oksitleyici gaz kullanarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen enerji-güç üretim sistemidir. Bu yönüyle pil ve akü gibi güç depolama aygıtlarıyla benzerlik gösterebilir. Ancak yakıt pilinin yakıt-gaz desteği sürekli sağlandığında pil ve akü gibi şarj gereksinimi olmadan güç-enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Bir yakıt pilinin temel bileşenleri anot, katot ve elektrolit olarak adlandırılır. Yakıt gazın anotta yükseltgenmesi ve oksitleyici gazın katotta indirgenmesi sonucu oluşan tepkime ürünleri, anot-katot elektrotları arasında potansiyel gerilim oluşmasına neden olur. Tepkime ürünü olarak açığa çıkan anyon veya katyonlar bu gerilim altında katı veya sıvı elektrolit çözeltisinden geçerek elektriksel iletimi sağlamış olurlar. Anotta ürün olarak açığa çıkan elektronlar dış devre üzerinden anottan-katoda yol alarak elektriksel döngü mekanizmasını tamamlar. Bu döngü yakıt ve oksitleyici gazın sürekli beslenmesi durumunda periyodik olarak devam edecektir [12]. Şekil 1.3 'de bir yakıt pili türü olan katı oksit yakıt pili (KOYP) hücresi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Katı oksit yakıt pili hücresi çalışma mekanizması

Bir yakıt pili hücresinin güç-enerji verimi birçok etkene bağlı olarak yüksek veya düşük olabilir. Örneğin anot ve katotta meydana gelen hücre içi reaksiyonların tepkime hızı, pilin elektriksel döngü zamanını direkt olarak etkileyebilir [13]. Reaksiyon hızının yüksek olması elektriksel döngü zamanını kısaltır. Buna bağlı olarak kısa zamanda daha fazla enerji üretimi gerçekleşir. Pil verimi üzerinde dolaylı olarak etkiye sahip diğer bir parametre, hücre içindeki elektrokimyasal süreçleri hızlandıran katalizörlerdir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Bir yakıt hücresinin düzlemsel şematik çizimi ve hücre elemanları

Şekilde görülen contalar yakıt hücresinde yakıt sızıntısını önlemek ve pil performansını arttırmak için kullanılır. Conta seçiminde düşük maliyet, sızdırmazlık kalitesi yüksek, yakıt ve oksidant gazların karışımını engelleyici, titreşim direncine sahip, uzun süre kimyasal uyumluluk gibi koşullar göz önünde tutulmalıdır [14]. Diğer taraftan bir yakıt pili hücresinde üretilen enerjinin verimi göreceli olarak düşüktür fakat çok sayıda yakıt pili seri olarak stoklandığında elde edilen enerji birçok uygulama için istenen seviyede olabilmektedir. Yakıt pili hücre ara bölgelerine yerleştirilen akım toplayıcı plakalar (Bipolar Plaka) kullanarak her bir hücrenin yakıt pili sistemine verdiği enerji katkısı toplanır (Şekil 1.5(a)). Bu plakalar elektriksel iletkenliği yüksek ve termal kararlılığa sahip olan materyallerden üretilir (Şekil 1.5(b)). Granit plakalar bu iş için en ideal malzemelerdir fakat yüksek maliyeti sebebiyle tercih edilme oranı düşüktür. Onun yerine üretim maliyeti düşük ve seri üretime uygun olması sebebiyle grafit-polimer kompozit bipolar plakaların (GPKBP) kullanımı yaygındır. Ayrıca bu plakalar yüksek korozyon direncine sahip olması sebebiyle bazı yakıt pili türleri için tercih edilmektedir.



Şekil 1.5. (a) Yakıt pili stoklaması şematik gösterimi, (b) Bipolar plakalar

Tüm yakıt pillerinde enerji-güç üretimi sistematik bir düzen içinde gerçekleşir (Şekil 1.6). Bu sistem kontrol ünitesi, yakıt işleme ünitesi, yakıt pili modül ünitesi ve güç dönüşüm ünitesinden oluşur. Kontrol ünitesi, sistemi oluşturan diğer ünitelerde gerçekleşen işlemleri denetlemek için tasarlanmıştır. Hücre içi reaksiyonlarda kullanılacak yakıt, yakıt işleme ünitesinde hazırlanır ve bir kanal vasıtası ile modül ünitesine ulaşır. Burada anot, katot ve elektrolit bileşenleri arasında hücre içi reaksiyonlar gerçekleşir. Daha sonra üretilen elektriksel enerji, güç dönüşüm sistemi ile AC veya DC kaynaklara dönüştürülür. Ticari kullanımlar için, elektriksel devrede dolanan doğru akım alternatif akıma dönüştürülür.



Şekil 1.6. Yakıt Pili Ünitesi Akış Şeması

Geleneksel enerji dönüşüm sistemlerinde yakıtın yanmasıyla ısı enerjisi elde edilir. Isi enerjisi ise güç dönüşüm sistemleri ile mekanik enerjiye dönüştürülür. Son kısımda mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesiyle sistem tamamlanır. Burada üzerinde durulması gereken konu enerji dönüşümleri sırasında kaybolan enerji miktarlarıdır. Bu gibi enerji-dönüşüm sistemlerinde enerjinin büyük bir kısmı mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü sırasında kaybolmaktadır. Bu ise kazanılan enerji veriminin düşmesine sebep olmaktadır. Ancak yakıt pilleri elektrokimyasal süreç ile kimyasal enerjinin direkt olarak elektrik enerjisine dönüşümünü sağladığı için verim kaybı ciddi oranda düsürülür. Ayrıca yakıt pilleri mekanik donanım içermediğinden dolayı aşınma veya yıpranma gibi fiziksel aksaklığa uğramadan ve gürültüye sebep olmadan çalışabilmektedir. Atmosferi kirleten ve sera etkisi oluşumuna zemin hazırlayan kükürt dioksit ve azot dioksit gibi zehirli gaz salınımı yoktur. Bazı yakıt pili türlerinde tepkime ürünü olarak açığa çıkan karbon dioksit miktarı ise oldukça düşüktür. Dolayısıyla çevre dostu olmaya aday, yüksek verimle enerji üretebilen, gürültü problemlerini barındırmayan ve güvenilir bir enerji-güç dönüşüm sistemi olan yakıt pilleri, gelecekteki enerji sorununa çare olabilir [15, 16, 17]

## 1.2. Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pilleri, yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, yakıttan dolaylı ya da doğrudan beslenmesine, kullanılan elektrolit ve operasyon sıcaklığına bağlı olarak çeşitli kategorilere ayrılabilir. Yaygın kullanılan yakıt pilleri; Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC), Alkalin Yakıt Pili (AFC), Proton Dönüşümlü Zarlı Yakıt Pili(PEM), Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC), Erimiş Karbonat Yakıt Pili (MCFC) Ve Direkt Metanol Yakıt Pili (DMFC) olmak üzere altı gruba ayrılabilir. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklıklarına göre kullanım alanları değişebilir. Örneğin düşük sıcaklıklarda çalışabilen PEM yakıt pilleri ilk olarak 1950 'de NASA tarafından Gemini uzay aracında güç ünitesi olarak kullanılmıştır. Bu yakıt pilleri günümüzde otomotiv sektöründe içten yanmalı motorların alternatif güç kaynağı olarak kullanılmakta ve geliştirilmektedir. Tüm yakıt pilleri arasında enerji verimi en yüksek olanı katı oksit yakıt pilleridir. Bu yakıt pillerinde kullanılan elektrolit malzemeler verimi önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Tablo 1.1 'de yakıt pillerinin değişkenlere bağlı olarak sınıflandırılması gösterilmiştir [18].

	SOFC	AFC	PEM	DMFC	PAFC	MCFC
Kullanılan Elektrolit	Seryum Oksit, Zirkonyum Oksit, Bizmut Oksit	Potasyum Hidroksit	Polimer İyon Değişim Film Tabaka	Sülfürik Asit Veya Polimer	Fosforik Asit	Karbonat
Yük Taşıyıcısı	O <sup>-2</sup>	OH.	$\mathrm{H}^{+}$	$\mathrm{H}^+$	$\mathrm{H}^+$	CO <sub>3</sub> -2
Hücre Materyali	Seramik	Karbon	Karbon	Karbon	Karbon	Nikel, Paslanmaz Çelik
Güç Yoğunluğu	15-20	35-105	350-1500	5-25	120-180	30-40
Yakıt türü	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar, Fosil Yakıtlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar, Fosil Yakıtlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar
Çalışma Sıcaklığı	500 °С-1000 °С	80 °C	80 °C	50 °C - 120 °C	200 °C	600 °С -700 °С
Güç Üretim Verimi	% 60-70	% 42-73	% 60	% 25	% 37-42	% 45-60
Uygulama Alanları	Tic. ve San., Elektrik Sant, vb	Uzay Uyg.	Ulaşım, Askeri Uyg.	Uzay Uyg., Portatif Uyg.	Ticari Uyg.	Elektrik Santralleri

Tablo 1.1. Kullanımı yaygın olan yakıt pillerinin sınıflandırılması

### 1.3. Katı Oksit Yakıt Pili ve Bileşenleri

Bir yakıt pili türü olan katı oksit yakıt pilleri (KOYP), yüksek elektriksel verim, gürültüsüz çalışma aksamı, basit modüler yapısı, çevre üzerinde minimum zararlı etkiye sahip olması gibi avantajları sebebiyle, son yıllarda bilim adamları ve araştırmacılar tarafından yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Basit bir KOYP hücresinde anot, katot, ara bağlayıcılar, katalizörler ve elektrolit bulunur. Şekil 1.7 'de katı oksit yakıt pillerinin çalışma mekanizması çizilmiştir.



Anot Katalizör Elektrolit Katalizör Katot Şekil 1.7. Katı oksit yakıt pili hücresi çalışma mekanizması

Hücre bileşenlerinin yapısal, termal ve elektriksel uyumu yüksek pil verimliliği açısından aranan özelliklerdir. Özellikle anot-elektrolit ve katot-elektrolit ara yüzeylerinde iyon difüzyon kalitesini yüksek tutmak açısından yakıt pili hücre bileşenlerinin seçimi önemli görülmektedir.

### 1.3.1. Anot

İdeal bir katı oksit yakıt pili hücresinde anot elektrotu, iyonik ve elektronik iletkenliğin ikisine sahip gözenekli (Porosity) yapıda olmalıdır. Elektronik iletkenlik (Metalik faz), anot-elektrolit ara yüzeyinde açığa çıkan elektronların anot boyunca taşınması açısından önemlidir. Ayrıca anot-elektrolit ara yüz bölgesinde gerçekleşen heterojen gaz reaksiyonlarının aktive edilmesi için gereklidir. Elektron aktivitesinin yüksek olması açısından anot malzemelerin mikro yapısı ve kompozisyonu oldukça önemlidir. Bununla birlikte sahip olduğu iyonik iletkenlik özelliği, ara yüzeylerde iyonların difüzyon hareketini kolaylaştırma ve elektriksel döngünün periyodikliğini sağlama açısından önemlidir. Katı oksit yakıt pillerinin çalışması esnasında anot-elektrolit ara yüzey bölgesinde üç farklı faz oluşur. Bunlar; Gaz, iyonik ve elektronik faz olarak adlandırılır. Üç fazın oluştuğu bu ara yüzey bölgesi üçlü-faz sınırı (TPB) olarak adlandırılır. Bu fazların birbirinden izole edilmesi pil verimliliği açısından önemli görülmektedir. Öte yandan pil verimini etkileyen diğer bir faktör, anot-elektrolit materyalleri arasında termal genleşme katsayı uyumudur. Genleşme katsayı uyumsuzluğu yüksek çalışma sıcaklıklarında yüzey gerilmelerini tetikleyebilir. Bu problem ara yüzeyde gerçekleşen reaksiyonların hızını azaltarak pilin elektriksel verimini düşürebilir.

Katı oksit yakıt pillerinde çok yaygın kullanılan anot malzemesi olarak nikel ve yitra stabilize zirkonyum karışımı tercih edilmekteydi. Ancak zayıf redoks döngüsü ve zamanla hidrokarbonların nikel ile kömür oluşturması gibi problemler bu malzemelerin tercih edilme oranını düşürdü. Öte yandan yitra ve samarya katkılanmış seryum anodu, kömür oluşumunu engellemesi sebebiyle hidrokarbonları kullanan sistemler için ideal bir anot malzemesi olarak düşünülmekteydi. Fakat bu karışım malzemesi düşük oksijen kısmi basınç altında örgü genişlemesine uğrayarak ara yüzeyde çatlakların oluşumuna yol açtığı gözlendi. Böyle bir ortamda elektrot ara yüzeyde tutunamayarak kopabilir.

Tüm bu olumsuz gelişmeler neticesinde termal kararlı, uzun ömürlü anot materyali arayışı hız kazanmıştır. Bu özelliklere aday perovskite yapıda kristalleşen malzeme grubu üzerine son yıllarda yoğun araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Perovskite kristallerin genel formülü ABO<sub>3</sub> şeklindedir. Bu formülde A harfi ile gösterilen atom kübik kristal yapının sekiz köşesine yerleşen ve göreceli olarak daha büyük atom yarıçapına sahip La, Sr, Ca, Pb gibi katyon atomlarını simgeler. Yine aynı formülde B harfi ile gösterilen atom grubu göreceli olarak daha küçük atom yarıçapına sahip Ti, Cr, Ni, Fe, Co, Zr katyonlarından oluşur ve kübik yapının merkezine yerleşir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. (a) Perovskite kristal genel formülü (b) Perovskite kristal birim hücresi

Örgüde yer alan her B atomu oktahedral koordinasyonda altı adet oksijen iyonu tarafından kuşatılır. Perovskite yapıların en göze çarpan özelliği ise elektronik ve iyonik iletkenlik fazlarının her ikisini birden içermesidir [19, 20].

### 1.3.2. Katot

İyon kaynağı olarak kullanılan oksijen gazının indirgenme reaksiyonu sonucu iyonlarına ayrıştığı kısım olarak adlandırılır. Oksijen gazı bir kanal vasıtası ile katot-elektrolit üçlü-faz sınırına ulaşır. Burada oksijen molekülleri iyonlarına ayrışarak oksijen iyonlarına dönüşür. Stronsiyum katkılı lantanyum manganit (LSM) ya da La<sub>0.84</sub>Sr<sub>0.16</sub>Co<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>yaygın olarak kullanılan katot materyallerdir. Katotta meydana gelen aktivasyon kaybı, anot bölgesine kıyasla çok daha büyüktür. Dolayısıyla hücre veriminin çoğunlukla burada düşüş yaşadığı öngörülür. Aktivasyon kaybının temel sebebi katotta gerçekleşen kinetik reaksiyonlara bağlı olarak aşırı potansiyel kaybının yaşanması olarak gösterilebilir. Bu potansiyel kaybını en aza indirmek için çoklu tabaka LSM katot malzemelerin kullanılması önerilmektedir. Bir diğer önemli faktör tanecikli yapıda bulunan iyonların gözenekli yapı içerisinden geçerken enerji kaybına uğramasıdır. Çoklu tabaka yaklaşımı kullanılarak büyük tanecikli yapılar dış tabakada, küçük tanecikli yapılar iç tabakada gözenekli yapılara iletilirse akım yoğunluğunda artış gözlenebileceği savunuldu. Katot materyal seçiminde katodu oluşturan maddelerin kompozisyonu, materyal işleme süreci, ısıl işlem şartları, yoğunluk, morfolojik özellikler, gözenekli yapı, termal davranış, iletkenlik ve materyal direnci gibi parametreler göz önüne alınmalıdır [21].

### 1.3.3. Elektrolit

Bir yakıt pili hücresinde katot bölgesinden oluşan oksijen iyonlarının anot bölgesine taşınmasını sağlayan devre bileşenidir. Diğer bir tanımla elektrolit, anot-katot arasında bir elektriksel köprü görevi üstlenerek yakıt pili hücre elektriksel döngüsünü sürdüren temel bileşendir. Örneğin katı oksit yakıt pili katodunda meydana gelen indirgenme reaksiyonu;

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- = O^{-2} \tag{1.1}$$

Şekilde gerçekleşir. Bu indirgenme mekanizmasına göre negatif iyon (anyon) halinde bulunan oksijen atomları anot-katot arasında oluşan gerilim altında katottan anoda doğru, kristal yapıdaki elektrolitin boş örgü noktalarını izleyerek anot üçlü-faz sınırına ulaşır. Anot üçlü-faz sınırında oksijen iyonları ile hidrojen molekülleri tepkimeye girerek su ve mobil yük taşıyıcı elektronları oluşturur.

$$H_2 + O^{-2} = H_2O + 2e^{-2}$$
 (1.2)

Anotta serbest kalan elektronlar potansiyel gerilim altında oksijen iyonlarına zıt yönde ilerleyerek dış devre üzerinden katot bölgesine ulaşır. Tekrar indirgenme reaksiyonları başlar ve bu döngü sürekli yakıt beslemesi durumunda periyodik olarak devam eder (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Katı Oksit Yakıt Pillerinde Elektriksel Döngü

KOYP 'lerde tercih edilen elektrolit malzemelerin yüksek oksijen iyon iletkenliği ve düşük elektronik iletkenliğe sahip olması beklenir. İyonik iletkenlik elektriksel döngünün sağlanması ve yüksek pil verimliliği açısından önemli görülmektedir. Elektronik iletkenlik ise yük taşıyıcı olarak elektron veya holler olduğu için yakıt pillerinin elektrolit bileşenlerinde istenmeyen iletkenlik türüdür. Aksi halde üçlü-faz sınırından elektrolit malzeme içerisine elektron sızıntısına zemin hazırlayan akım yolları oluşabilmektedir. Bu sızıntı akımları hem açık devre voltajının düşmesine hem de anot bölgesine taşınan elektronların sayısında azalmaya sebep olmaktadır. Ayrıca katı oksit yakıt pillerinin çalışma sıcaklığına bağlı olarak katı elektrolitin termal olarak kararlı ve sürdürülebilir faz yapısında olması uzun ömürlü pil sistemi için hayati önem taşımaktadır [22, 23].

Literatürde en fazla çalışılan elektrolit sınıfı arasında katkılı zirkonyum oksit ( $ZrO_2$ ), katkılı seryum oksit ( $CeO_2$ ) ve katkılı bizmut oksit ( $Bi_2O_3$ ) malzemeler yer almaktadır. Bu malzemeler arasında  $\delta$ -fazlı  $Bi_2O_3$  tabanlı katı elektrolit sistemlerinin aynı sıcaklıkta diğer seramik katı elektrolit malzemelere kıyasla oksijen iyon iletkenliğin daha yüksek olduğu bilinmektedir. Bu fazın yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahip olması kristal yapısında oksijen atomu alt örgü noktalarının % 25 'nin boş olmasına atfedilir [23]. Kristal örgünün geneline yayılan bu yapı, literatürde kusurlu florit yapı olarak nitelendirilir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Kusurlu florit yapı modelinde δ-fazlı Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> birim hücre yapısı

Özellikle orta dereceli sıcaklıklarda çalışan katı oksit yakıt pillerinde (IT-SOFC)  $Bi_2O_3$ tabanlı katı elektrolit malzemelerin kullanımını kısıtlayan en önemli faktör, yüksek sıcaklıkta iyi bir oksit iyon iletimi sergileyen  $\delta$ -fazının yaklaşık 729 °C 'de iyonik iletkenliği çok düşük olan  $\alpha$ -fazına dönüşmesidir. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar  $\delta$ -fazının oda sıcaklığına uzanan sıcaklık bölgesinde kararlı yapılabileceğini göstermiştir [24].

### 1.4. Saf Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fazları

Heterojen reaksiyonların katalizlenmesi, hidrokarbonların kısmi oksidasyonu, optik kaplamalar, zararlı egzoz gazlarını filtreleme, fiber yükselticiler, güneş pili uygulamaları, refraktörler, boya pigmentleri, oksijen sensörleri gibi ticari ve endüstriyel kullanım alanlarına sahip olan  $Bi_2O_3$  tabanlı malzeme sınıfı, katı oksit yakıt pillerinde de katı elektrolit materyal olarak kullanımı öngörülmektedir. Bu malzemelerin sahip olduğu yüksek oksijen iyon iletkenliği ve termal genleşme özellikleri, onun katı oksit yakıt pillerinde katı elektrolit olarak kullanılması için sahip olduğu avantajları olarak sıralanabilir. Ancak yüksek iyonik iletkenlik  $\delta$ -fazının dar bir sıcaklık bölgesinde kararlı olması, katı elektrolit olarak kullanımını kısıtlayan dezavantajı olarak göze çarpmaktadır. Son yıllarda bu konu üzerine yapılan ciddi araştırma ve incelemeler sonunda saf  $Bi_2O_3$  malzemelere, nadir dünya elementleri olarak nitelendirilen lantanitoksit ( $Ln_2O_3$ ) bileşiklerini katkılayarak (Doping) yüksek iyon iletkenliği sergileyen  $\delta$ -fazının kararlı hale gelebileceği gösterilmiştir [19, 20]. Özellikle orta derece sıcaklıkta çalışan katı oksit yakıt pilleri (IT-SOFC) düşünüldüğünde bu fazın termal kararlılığı oldukça önemli hale gelmektedir [25].

Saf Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> farklı sıcaklık bölgelerinde kararlı olan altı farklı faz polimorfuna sahiptir. Bu fazlar literatürde monoklinik ( $\alpha$ - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) faz, tetragonal ( $\beta$ - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) faz, yüzey merkezli kübik (fcc) ( $\delta$ - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) faz, cisim merkezli kübik (bcc) ( $\gamma$ - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) faz, triklinik (w- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) faz ve orthorhombik ( $\epsilon$ - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) faz olarak bilinir. Bu fazlar arasında iyonik iletkenliği en yüksek olan faz  $\delta$ -fazıdır. Monoklinik  $\alpha$ -fazı oda sıcaklığında p-tipi elektronik iletkenlik gösterirken yaklaşık 550 °C 'de n-tipi iletkenlik göstermeye başlar. Bu yüzden bu fazın iyonik iletkenliği oldukça düşük değerde seyretmektedir. Şekil 1.11 'da sıcaklık değişimine bağlı olarak faz geçişleri şematik olarak gösterilmiştir [26].



Şekil 1.11. Saf-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için faz geçişleri şematiği

Faz yapısına bağlı olarak şekillenen kristal yapı, söz konusu fazın iyonik iletkenliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Her bir fazın sahip olduğu kristal yapısı farklı iletkenlik mekanizmalarına dönüşebilir. Bu sebeple katı oksit yakıt pillerinde ideal elektrolit malzeme olarak kullanımı öngörülen Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramik malzemelerin sahip olduğu faz modifikasyonları ve bu fazların elektriksel davranışları üzerinde önemle durulmalıdır [27].

#### 1.4.1. $\alpha - Bi_2O_3$

Monoklinik  $\alpha$ -fazı üzerine ilk araştırmalar Sillen tarafından yapılmıştır. Sillen, kristal örgü uzayında oksijen ve bizmut atomlarının örgü yerleşimini Patterson analizlerinden faydalanarak açıklamaya çalışmıştır. Bu analizlerden  $\alpha$ -fazının uzay grubunu P2<sub>1</sub>/c olarak tayin etmiştir [28]. Öte yandan Malmros, oksijen atomlarının örgü yerleşimi hakkında daha fazla bilgi toplamak adına tek kristal x-ışını kırınım metodunu kullandı. Bu çalışma ile Malmros  $\alpha$ -fazının kristal yapı birim hücre parametrelerini *a*= 5,8486 Å, b= 8,166 Å, c = 7,5097Å ve  $\beta$  = 113,00° olarak hesapladı [28, 29]. Daha sonra Sillen ve Malmros tarafından yapılan araştırmalardan faydalanan Harwig, yüksek sıcaklık X-ışını toz difraksiyonu ve nötron toz difraksiyonu tekniğini ile Sillen tarafından öne sürülen monoklinik kristal yapının uzay grubunu P2<sub>1</sub>/c olarak onaylamış ve birim hücre

parametreleri hakkında da yeni bilgiler sunmuştur. Harwig' e göre yeni birim hücre parametreleri a= 5,8496 Å, b= 8,1648 Å, c = 7,5101Å ve  $\beta = 112,977^{\circ}$  şeklindedir. Bu değerler göz önüne alındığında bizmut atomlarının örgü içinde yerleşimi, (100) düzlemine paralel doğrultuda gerçekleşir. Yapıdaki oksijen atomları ise kusurlu florit kristal yapıdaki flor iyonlarına benzer şekilde yerleşir. Bu yerleşime göre yapıda oksijen atomları tarafından işgal edilen örgü noktalarının % 25 'i boş kalmalıdır. Kristal yapı bozuk trigonal bipiramidal yapıda olup bizmut atomları ile oksijen atomları iki farklı kovalent bağ yaparlar. Ekvatoral pozisyonda daha kısa iki adet Bi-O bağları, düşey pozisyonda daha uzun iki adet Bi-O bağları oluşmaktadır. Şekil 1.12 'de  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoklinik kristal yapı birim hücresi gösterilmiştir [29].



Şekil 1.12. Harwig tarafından modellenen α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoklinik kristal yapısı

### 1.4.2. β- Fazı

Saf  $Bi_2O_3$  malzemenin yüksek sıcaklıktan soğutulmasıyla yaklaşık 650 °C 'de yarı kararlı  $\beta$ -fazı oluşmaktadır. Sillen, sıvı bizmut metali üzerine oksijen buharı göndererek süper soğutma işlemi uyguladı. Oluşan  $\beta$ -fazının kristal yapısının tetragonal olduğunu gözlemledi. Ayrıca sillen oksijen ve bizmut atomlarının kristal örgü yerleşimlerine göre uzay grubunu P4b2 olarak açıkladı. Daha sonra Aurivillius ve Malmros  $Bi_2O_3$  toz numuneleri kullanarak tetragonal faz üzerine bir takım araştırmalar gerçekleştirdiler. Onlar bu toz numunelerin tek kristal X-ışınları desenlerinden yola çıkarak Sillen
tarafından öne sürülen uzay grubunun hatalı olduğunu savundular. Aurivillius ve Malmros yeni uzay grubunu P42<sub>1</sub>c olarak açıkladı [30].

Harwig ve Gerards yüksek sıcaklık X-ışını difraktometre ölçüm tekniğini kullanarak Aurivillius ve Malmros tarafından öne sürülen sonuçları doğruladı. Harwig ve Gerards elde ettikleri bilgiler doğrultusunda yaklaşık 643 °C 'de tetragonal faza ait birim hücre parametrelerini a= 7.738 Å, c = 5.731 Å olarak tayin ettiler. Ayrıca Harwig oksijen alt örgüsünde atomların yerleşimi üzerine yaptığı bir takım araştırmalar sonucunda, örgüdeki oksijen iyon boşluklarının [100] yönünde sıralandığını savundu [31].

Blower ve Greaves toz numuneler üzerinde X-ışını ve nötron kırınım tekniğini kullanarak tetragonal faza ait kırınım desenleri elde ettiler. Bu desenlerden çıkan sonuçlar ışığında Aurivillius ve Malmros tarafından öne sürülen kristal analiz sonuçlarını doğrulayarak tetragonal faza ait birim hücre parametrelerini a=7.741 Å, c = 5.634 Å olarak hesapladılar. Şekil 1.13 'de Blower ve Greaves tarafından sunulan tetragonal kristal yapı gösterilmiştir [32, 33].



Şekil 1.13. Blower ve Greaves tarafından sunulanβ-fazı tetragonal kristal yapı birim hücresi

### 1.4.3. δ-Fazı

Saf Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> numunesi oda sıcaklığından başlayarak ısıtıldığında yaklaşık 729 °C 'de  $\alpha$ fazından yüksek sıcaklık kararlı faz olarak bilinen  $\delta$ -fazına dönüşür. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda kristalleşen  $\delta$ -fazı, saf veya katkılı Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> malzemeler içerisinde oksijen iyonik iletkenliği en yüksek olan faz olarak bilinmektedir. Oksijen iyon iletkenliğinin yüksek olması sebebiyle katı oksit yakıt pillerinde katı elektrolit malzeme olarak kullanımı düşünülmekte ve yapısal, termal ve elektriksel özellikleri yoğun bir biçimde araştırılmaktadır. Bu faza ait kristal yapının literatürde kusurlu florit yapı olarak adlandırılan kristal yapı ile benzerlik gösterdiği bilinmektedir. Bu faz üzerine yapılan kristalografik araştırmalar sonucunda birçok farklı kristal yapı formasyonu öne sürülmüştür. Fakat  $\delta$ -fazının sahip olduğu kristal yapı hakkında kesin bir bilgi yoktur. Kristal yapı modellerinin her biri bu fazın sahip olduğu iyonik iletkenliği açıklamak için oluşturulmuştur [33].

Sillen saf Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> numunelerine tavlama işlemi uygulayarak kristal örgünün ilkel kübik fazının Pn3m uzay grubunda olduğu sonucuna ulaştı. Bu uzay grubu kusurlu florit yapı ile örtüşmekte fakat oksijen boşluklarının örgü içeresindeki yerleşimleri farklıdır. Sillen oksijen atom boşluklarının yerleşimini [111] doğrultusunda yerleşik örgü noktalarına doğru olacağını savundu (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Sillen modeline göre kusurlu flüorit kristal yapı birim hücresi

Gattow ve Schrőder toz numuneler üzerinde yaptıkları X-ışını analizleri sonucu,  $\delta$ fazının sahip olduğu kristal yapıyı yüzey merkezli kübik (fcc) olarak doğruladılar [34]. Ancak Sillen tarafından öne sürülen oksijen iyon boşluklarının belirli bir kristal yönelimde olması fikrine karşı çıktılar. Onlara göre  $\delta$ -fazının sahip olduğu kristal yapının uzay grubu, CaF<sub>2</sub> bileşiğinin kristal yapısının sahip olduğu Fm3m uzay grubu ile eşdeğer özellik taşımalıdır. Bu benzeşime göre Bi katyonları 4a bölgesine yerleşirken, oksijen atomları % 75 doluluk oranı ile gelişigüzel bir şekilde 8c bölgesindeki örgü noktalarına yerleşir (Şekil 1.15). Oksijen iyon boşluklarının örgü içeresinde gelişi güzel yerleşimi,  $\delta$ -fazının yüksek iyon iletkenliği göz önüne alındığında çelişkili olduğu savunulabilir. Bu rastgele yerleşim, iyonların örgü içeresinde hareket edebilecekleri iletim yollarını kısıtlayabilir [35].



Şekil 1.15. Gattow ve Schrőder tarafından öne sürülen δ-fazı yüzey merkezli kübik (fcc) birim hücresi

Wilis tarafından öne sürülen  $\delta$ -fazına ait birim hücre modelinde ise faz dönüşüm sırasında oksijen iyonlarının tetrahedral bölgesinden ayrılarak gelişigüzel bir dağılım sonucu [111] doğrultusunda 32f diye adlandırılan oktahedral boş örgü merkezlerine yerleşir (Şekil 1.15).



Şekil 1.16. Wilis modeline göre δ-fazına ait bozuk florit kristal yapı ve atomların yerleşimi

Yukarıda öne sürülen modeller arasında  $\delta$ -fazının kristal yapısı farklılık göstermektedir. Ayrıca deneysel bulgulardan elde edilen verilerin bu modellerden herhangi birisiyle tam olarak bağdaşmadığı görülmüştür. Battle tarafından yapılan bir dizi araştırma sonucunda oksijen atomlarının kristal örgü noktalarına yerleşimlerinin Gattow ve Wilis modellerinin kombinasyonuyla örtüştüğünü savunmuştur (Şekil 1.17). Bu kombinasyona göre anyon kusurlu florit yapıya benzer bir kristal yapı oluşumu öngörülmekte ve boş anyon örgü noktalarının [111] yönünde sıralandığı vurgulanmaktadır [36].



Şekil 1.17. Gattow ve Wilis modellerinin birleştirilmesiyle modellenen kristal birim hücrenin [100] boyunca görüntüsü

## 1.4.4. y-Fazı

Yüksek sıcaklık  $\delta$ -fazının saf Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> malzemelerin erime sıcaklığından itibaren soğutma işlemi uygulandığında, yaklaşık 639 °C'de oluşan yarı kararlı kristal faz olarak bilinmektedir. Soğutma işlemine devam edilirse  $\gamma$ -fazının oda sıcaklığına kadar kristal fazını sürdürdüğü görülmüştür.

Harwig,  $\gamma$ -fazının kristal yapısı üzerine yaptığı araştırmalar sonucunda birim hücresini cisim merkezli kübik (bcc) olarak açıklamış ve oda sıcaklığındaki birim hücre parametresini 10.268 Å olarak hesaplamıştır (Şekil 1.18). Bu sonuç Levin ve Roth tarafından tayin edilen birim hücre parametresi ile uyum göstermektedir. Ayrıca literatürde yer alan bilgilerden yola çıkarak,  $\gamma$ -fazının izomorf kristal yapısının Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> olduğu ve I23 uzay grubunda yer aldığı bilinmektedir [37].



Şekil 1.18. Harwig Modeline göre [100] boyunca y-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> birim hücre görüntüsü

# 1.5. Fazların İyonik İletkenlik İlişkileri

Katı kristallerde iyonik iletkenlik, elektriksel iletkenliğin bir türü olup belli bir potansiyel fark altında kristal örgü içeresinde iyonların bir noktadan diğerine hareketi ile elektriksel akım oluşturmasına dayanır. İyon iletkenliğine sahip malzemeler iyonik iletken (elektrolit) olarak adlandırılır. Katı oksit yakıt pillerinde kullanılan elektrolitlerin yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması istenen temel özelliktir.

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>tabanlı katı elektrolit malzemelerin sahip olduğu her bir fazın iyonik iletkenlik mekanizması farklıdır. Yukarıda kristal yapıları açıklanan  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  ve  $\alpha$  fazlarının iyonik iletkenlikleri üzerine bir dizi araştırmalar yapan Harwig, bu fazlara ait iyonik iletkenlik değerleri hakkında bilgi sunmuştur [38]. Düşük sıcaklık  $\alpha$ -fazının yüksek sıcaklık  $\delta$ fazına dönüşmesi esnasında iletkenliğin keskin bir şekilde arttığını gözlemledi. Öte yandan soğutma işlemi sonucunda oluşan yarı kararlı  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarının iyonik iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimlerini incelemiştir. Şekil 1.19'da görüldüğü üzere yüksek sıcaklık bölgesinde kararlı  $\delta$ -fazının iyonik iletkenliği diğer fazların üstünde bir değerdedir. Tüm fazlar arasında iyonik iletkenliği en düşük faz olan  $\alpha$ fazının geçişleri de şekil 1.19'da görülmektedir.



Şekil 1.19. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'in sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliğinin faz yapısına göre değişimi

Yüksek sıcaklık δ-fazının yaklaşık 725 °C 'de sergilediği elektriksel iletkenlik değeri, aynı sıcaklıkta stabilize zirkonya elektrolitin gösterdiği iletkenlik değerinin 100 katına eşittir. Takahashi tüm katı elektrolit sistemleri arasında δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katı elektrolit sistemlerinin sergilediği elektriksel iletkenliğin en yüksek olduğunu açıkladı. Öte yandan Yashima yaptığı sayısal simülasyon deneyleri sonucunda, δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazına ait kristal örgü hakkında önemli bilgiler sundu. Bu sonuçlara göre Yashima oksijen alt örgü noktalarının komplike bozuk yapı sergilediği ve oksijen iyon difüzyon mekanizmasının [111] doğrultusu boyunca küp merkezlerinde bulunan oktahedral bölgelere olacak şekilde işlediğini savundu. Fakat izlenen bu yol minimum enerji gerektirdiği için oktahedral örgü noktalarını kapsamaz ama komşu anyon boş örgü noktaların zıplama (Jumping) hareketi yaparak iyonik iletkenliği gerçekleştirdiği savunulmaktadır [39, 40].

Jacobs ve Donaill yaptıkları araştırmalar sonucunda oksijen alt örgüsünün tanımlanamayacak kadar karmaşık olduğunu düşündüler. Ancak kristal örgüde var olan anyon boşluk yerleşimini [111] yönünde olduğunu savundular. Ayrıca, anyon boşluklarının diziliminden yola çıkarak  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristal örgü yapısının gerçek tasvirinin yapılabileceğini öngördüler [41].

δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sahip olduğu yüksek oksijen iyon iletkenliği sebebiyle ideal bir katı elektrolit sistemi olarak görülmekte ancak bu fazın kararlı olduğu sıcaklık bölgesi 729 °C- 824 °C

olması bu yapının en önemli kusuru olarak göze çarpmaktadır. Literatürde  $\delta$ -fazının kararlı sıcaklık bölgesini oda sıcaklığına kadar genişletmek için yapılan çalışmalardan biri lantanitlerin ve bazı yarıiletkenlerin oksit bileşiklerini ( $M_2O_X$  (M = Zr, Y, Mo, Co, W, Sr, Ca, La, Se, V, Eu, Gd, Sm, Sb, Dy, Cr, Al, Ti, Ge, Si, Zn ve Pr) ) saf Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>içerisine katkılama işlemidir [42].

#### 1.6. Katı Kristallerde İyonik İletkenlik

İdeal bir kristal, yapısında kusur barındırmayan malzemeler olarak nitelendirilir. Böyle bir yapıda kristal atomları periyodik bir düzene göre örgü noktalarına yerleşir. Dolayısıyla kristali oluşturan iyonların örgü içinde hareketi sınırlanmış olur. Gerçekte ideal kristal yapı özelliklerine sahip hiçbir malzeme yoktur. Ancak kusur yoğunluğu açısından ideal kristallere yakın malzemeler olabilir. Öte yandan sıcaklık veya basınç gibi dış etkilerin uygulanmasıyla, kristal yapıda kusurlar oluşturulabilir. Kusurlu yapı varlığında iyonların örgü içinde hareketi kolaylaşır. Kristal malzemeye dışarıdan uygulanan işlem ( sıcaklık, basınç gibi) ile birlikte örgüyü oluşturan iyonlar kinetik enerji kazanabilir. Kinetik enerjiye sahip iyonların örgü noktası civarında titreşim hareketiyle kazandığı enerjiyi minimize etmesi gerekir. Dış etkinin sürdürülmesi durumunda örgüyü oluşturan tüm atomların birbiri arasında var olan elektriksel yük dengesi bozulur. Yük dengesinin tekrar sağlanması sırasında kristal deformasyon gerçekleşir. Bu bozulmuş kristal örgü, iyonların iletim hareketini kolaylaştırdığından iyonik iletkenliğin artışında önemli katkı sağlamaktadır [43].

Mutlak sıcaklıkta tüm katı kristaller ideal kristal yapısındadır. Bu durumda atomların sahip olduğu serbest enerji potansiyel enerjiye eşittir. Ancak dış etkiye bağlı olarak (Örneğin sıcaklığın arttırılmasıyla) ideal yapısını koruyamayarak düzensizliği (Entropisi) artmaya başlar. Bu durumda atomların sahip olduğu serbest enerji, potansiyel enerjisi ile entropiden gelen katkının toplamına eşittir. Serbest enerjinin giderek artması kristal yapının bozulmasına zemin hazırlar. Doğada var olan her fiziksel sistem enerjisini minimize etmek veya diğer bir deyişle kararlı yapısını korumak ister. Bu doğrultuda serbest enerjisi artan kristal sistem enerjisini minimize etmek için yapısal deformasyona uğraması gerekir. Yapıda meydana gelen bu bozukluk kristali oluşturan iyonların örgü içi hareketliliğine sebep olur [44].

Literatürde yer alan en önemli kristal kusurları Schottky ve Frenkel kusurlarıdır (Şekil 1.20). Bu kusurlar nokta kusurları olarak da bilinir. Schottky kusuru kristal örgüde yük miktarı eşit olan anyon ve katyon iyonlarının iyon zincirinde boşluk oluşturmaları sonucu oluşur. Frenkel kusuru ise tek bir iyonun örgü noktasını terk ederek ara örgü noktalarından birine yerleşmesi sonucu oluşur.



Şekil 1.20. (a) Schottky kusurları, (b) Frenkel kusurları

Bu tür kusurların meydana getirdiği iyon boşlukları kinetik enerjiye sahip iyonların iletim yolunu oluşturur. İyonların bulunduğu örgü noktalarından boş örgü noktalarına doğru yapmış olduğu zıplama hareketi iyonik iletkenlik mekanizmasının oluşmasında etkilidir. Söz konusu iyonların zıplama hareketini gerçekleştirebilmeleri için ihtiyaç duyduğu minimum enerjiye aktivasyon enerjisi denir. Diğer bir deyişle iki örgü noktası arasındaki zıplama olayı için aşılması gereken potansiyel enerji bariyeridir. Deneysel çalışmalar sonucunda aktivasyon enerjisinin iletkenliğe bağlı değişiminin logaritmik olduğu saptanmıştır. Bu değişim Arrhenius denklemi ile verilir.

$$\sigma_{\rm T} = ({\rm A}/{\rm T}) \exp(-{\rm E}_{\rm a}/k_{\rm B}{\rm T})$$
 (1.3)

Burada  $\sigma_T$  herhangi bir T Kelvin sıcaklığında elektriksel iletkenlik,  $k_B$  Boltzmann sabiti, E<sub>a</sub> aktivasyon enerjisi ve A eksponansiyel faktör olarak tanımlanır. Diğer taraftan Nerst-Einstein eşitliğinden iyonların difüzyon katsayısı ile elektriksel iletkenlik bağıntısı;

$$\sigma_{\rm T} = nq^2 D / k_B T \tag{1.4}$$

Olarak yazılabilir. Burada n birim hacimde kapsanan iyon sayısını, q iyon yükünü ve D her bir yüke ait difüzyon katsayısı olarak adlandırılır. Difüzyon katsayı hesabı aşağıda verilen denklem aracılığıyla hesaplanır [45].

$$D = zNc (1-c) a_i^2 y / k_B T$$
(1.5)

Burada z en yakın örgü noktaların yoğunluğu, N ve c iyon konsantrasyonu, a<sub>i</sub>bölgeler arası uzaklık olarak tanımlanır. Hareketli iyonların zıplama hareketi belli bir frekans eşiğinin üstündeki frekanslar için gerçekleşir. Bu zıplama frekansı aktivasyon enerjisine aşağıdaki denklem ile bağlanır [46].

$$f = f_0 \exp(-E_a/k_B T)$$
 (1.6)

Burada  $f_0$ ; iyonların yerel frekansı olarak tanımlanabilir. Katı iyonik kristallerde mobil iyon yoğunluğunun yüksek olması, boş örgü noktalarının sayısı ve düşük aktivasyon enerjili iletim kanallarının bulunması gibi faktörler, söz konusu bu yapıların iyon difüzyonunu etkileyen en önemli parametrelerdir.

# 2.BÖLÜM

# YÖNTEM VE MATERYAL

# 2.1. Elektriksel İletkenlik ve Özdirenç Kavramı

Sıcaklık ve basınç gibi fiziksel şartların korunduğu bir ortamda bir iletkenin uçları arasındaki potansiyel farkın iletken boyunca akan akıma oranı o malzemenin elektriksel direnci olarak tanımlanır.



Şekil 2.1. İletken bir tel kesitte Ohm Yasası

Ohm yasası;

$$R = \frac{V_{ab}}{I} \tag{2.1}$$

Eşitliği ile verilir. Burada  $V_{ab}$ ; iletkenin herhangi iki noktası arasına uygulanan gerilimi, I; bu gerilim altında iletken üzerinde dolanan akımı gösterir. Sabit sıcaklıkta numune direnci iletkenin uzunluğuyla doğru, kesit alanı ile ters orantılı olarak değişir.

$$R \propto \frac{L}{A} \tag{2.2}$$

Elektriksel direncin değişimini belirleyen orantı sabiti özdirenç olarak tanımlanır. O halde özdirenç;

$$\rho = \frac{R}{L/A} \tag{2.3}$$

Olarak yazılabilir. Potansiyel gerilim birimi volt, akım birimi amper seçildiğinde elektriksel direnç birimi Ohm ( $\Omega$ ) olarak verilir. Buna bağlı olarak özdirenç birimi ise ( $\Omega$ .m) olarak verilir.

İletkenlik özdirenç ile ters orantılı olarak değişir. Buradan;

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{2.4}$$

Bağıntısı yazılabilir. Ek olarak herhangi bir malzemenin elektriksel iletkenliği elektrik akımını iletme kabiliyeti ile ölçülür. Literatürde kullanılan yaygın iletkenlik birimleri Siemens. Metre <sup>-1</sup> (S.m<sup>-1</sup>) ve  $\Omega^{-1}$ .m<sup>-1</sup> şeklindedir.

Metaller sahip olduğu düşük özdirenç sebebiyle yüksek elektriksel iletkenlik sergileyen madde sınıfı olarak bilinir. Metal atomlarının son yörüngelerde zayıf etkileşimle çekirdeğe bağlı elektronlar düşük potansiyel gerilim altında bağlarını kopararak serbest hale geçer. Böylece Serbest hale geçen mobil yük taşıyıcı elektronlar elektrik alana zıt yönde hareket ederek elektrik akımını oluştururlar. Oda sıcaklığı civarında metaller belli bir özdirence sahiptirler. Bu özdirencin büyüklüğü bir takım parametreler tarafından belirlenir. Bunlar mobil yük taşıyıcıların birbiriyle çarpışması, örgü iyon merkezlerinden saçılmaları ve örgü içinde yerleşen safsızlık atomlarından saçılmaları şeklinde sıralanabilir [47].

Yarı-iletkenler mutlak sıcaklıkta (0 Kelvin) yüksek özdirenç düşük iletkenlik sergileyen malzeme sınıfı olarak nitelendirilir. Bu sıcaklıkta valans bandı enerji seviyeleri tamamen dolu iletim bandı tamamen boştur. Ancak sıcaklık artışı ile birlikte valans bandının üst enerji seviyelerinde dizilmiş zayıf bağlı elektronlar kazandıkları ısı enerjisi ile iletim bandına geçerler. İletim bandı enerji seviyeleri elektronlar tarafından işgal edilirken elektriksel özdirenç azalır. Ayrıca yarıiletkenlerin uygun malzeme grupları ile katkılanması sonucu iletim bandına geçen yük taşıyıcıların sayısı arttırılabilir. [48, 49].

Yalıtkanlar ise metaller ve yarı iletkenlere kıyasla yasak enerji band aralığının yüksek olması sebebiyle elektriksel iletkenliği en düşük malzeme sınıfı olarak bilinir. Bu malzemelerin atomlarına güçlü şekilde bağlı olan elektronlar serbest hale geçerek iletime katılmaları için çok büyük enerjiye ihtiyaç duyarlar [49].

Katı veya sıvı elektrolit malzemeler ise yük taşıyıcı olarak mobil yük taşıyıcı iyonları kullanarak elektrik akımını oluştururlar. İyonlar pozitif (katyon) veya negatif (anyon) yük taşıdıkları için elektrik alanda hareket edebilmektedir. Bu tür malzemelerde dış etkilere bağlı olarak iyonların örgü içerisinde taşınması sağlanırsa malzemenin özdirenci azalır. Örneğin katı oksit yakıt pillerinde katı elektrolit malzeme olarak kullanılan Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramiklerin sıcaklık artışına ve katkılama işlemine bağlı olarak kristal örgüsünde oksijen boşlukları oluşur. Söz konusu yük taşıyıcı iyonlar bu boş atom merkezlerini kullanarak elektrik akımını başlatırlar [50].



Şekil 2.2. Katı elektrolitlerde yük taşıyıcı iyonların iletimi

Bir malzemenin elektriksel özdirenci ayırt edici bir büyüklüktür. Özdirenç hesabında uygulanan voltaj ve ölçülen akım değerlerinin fonksiyonel değişimleri kullanılır. Bununla birlikte hesaplanan özdirenç değeri numune geometrisine bağlı olarak değişebilir. Bu yüzden akım ve potansiyel verilerinin yanında geometrik özdirenç düzeltme faktörü olarak da adlandırılan parametrenin özdirenç formülüne eklenmesiyle;

$$\rho = \frac{V}{I}.G\tag{2.5}$$

İfadesi elde edilir. Geometrik düzeltme faktörünün büyüklüğü numunenin kalınlığına, geometrik yapısına (Dairesel, silindirik, dikdörtgen vs.), yüzey büyüklüğüne, numune

kenar sınırlarının yapısına, elektriksel ölçüm için kullanılan bağlantı uçlarının (Probe) dizilimine bağlı olarak değişebilir. Herhangi bir malzemenin elektriksel özdirencini deneysel yoldan tayin etmek için, doğru akım güç kaynağı ve akım-voltaj ilişkisini belirlemek için hassas multimetre kullanılır. Elektriksel özdirencin belirlenmesinde 2-nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği ve 4-nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır.

# 2.1.1. 2-Nokta Elektriksel Ölçüm Tekniği

İki metal iletken tel kontak kullanarak gerçekleştirilen bu yöntemde elektriksel direnci belirlemek için aynı kanal üzerinden akım ve voltaj değerleri ölçülür (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. 2-Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği

Bu yöntemle tayin edilen elektriksel direnç sadece numuneye ait olmayıp en azından bağlantı uçlarının da direnç katkısını içerir. Bu durumda elektriksel direnç hesabının hatalı olması özdirenci hesaplamalarını da direkt olarak etkileyecektir. Bu sistemde ölçüm için iki iletken telin kullanılmasına bağlı olarak iki farklı dirence sahip bağlantı ucu kullanılmaktadır. Parçalardan biri numune yüzeyine ölçüm için temas ettirilen kontak (bağlantı uçları), diğeri akım taşıyan ve ölçüm cihazına bağlı iletken tel kablodur. Öte yandan bağlantı uçları ve tel kablolar numune özellikleri ve ölçüm standartları değerlendirilerek seçilir [100]. Örneğin yüksek sıcaklıkta bir ölçüm için bağlantı uçları (kontaklar) ve telleri yüksek sıcaklığa dayanaklı saf platin teller tercih edilmelidir.

2- nokta elektriksel ölçüm tekniğinin en önemli eksiği hesaplanan toplam elektriksel direncinin ( R toplam ) sadece numuneye ait olmayıp diğer ek dirençleri de içermesidir. Bu ise numunenin gerçek özdirenç değerinden daha yüksek bir değer elde edilmesine yol açar. Bu yöntemde ölçülen toplam direnç numunenin, bağlantı tellerinin, bağlantı uçlarının (probe)ve kontak (pasta) dirençlerinin toplamına eşittir.

$$R_{\text{Toplam}} = R_{\text{Numune}} + R_{\text{Tel}} + R_{\text{Prob}} + R_{\text{Pasta}}$$
(2.6)

2-nokta elektriksel ölçüm tekniğinin dezavantajları şu şekilde sıralanabilir.

- Kontak dirençlerinin de katkısını içerdiğinden hatalı sonuçlar doğurması
- Sıradan geometrik şekle sahip malzemelerin elektriksel özdirencini hesaplamada yetersiz kalması,
- ↔ Hassas numunelerde lehimleme ile kontak yapmanın zorluğu,
- Yarıiletkenler gibi malzemelerin ölçümünde lehimlemeye bağlı olarak numune içerisine safsızlık atomlarının sızması

Bu ölçüm kusurlarını minimize etmek amacıyla 4-nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniğini kullanımı daha uygun görülmektedir [51].

# 2.1.2. 4-Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği

2-nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniğinin sergilediği kusurlar dikkate alındığında hassas elektriksel iletkenlik ölçümü için yetersiz donanıma sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla sadece numune direncini hesaba katan bir ölçüm sistemi hassas ölçüm gerektiren sistemler için gereklidir. Bu bağlamda 4-nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği 2-nokta yönteminde görülen ek dirençlerin hiçbirini hesaba katmayarak sadece numune özdirencini hesaplayabildiği için kullanışlı bir yöntemdir. Ayrıca bu yöntemde sadece düzgün geometriye sahip malzemelerin özdirenci değil düzgün olmayan şekle sahip katıların da özdirenci hesaplanabilmektedir [52]. Şekil 2.4 'de 4-nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniğinin çalışma mekanizması çizilmiştir.



Şekil 2.4. 4-Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği

Şekil 2.4 'de görüldüğü gibi 1 ve 4 numaralı bağlantı uçları numune üzerindeki akımı, 2 ve 3 numaralı bağlantı uçları ise potansiyel gerilimi ölçmek için kullanılır. Gerilim ölçmek için kullanılan tellerden ve bu tellerin numune üzerindeki kontak noktalarından elektrik akımı geçemez. Bunun sebebi kullanılan voltmetre cihazının sahip olduğu iç direnci numune direncinden çok büyük değerde olacak şekilde tasarlanmasıdır. Dolayısıyla tel üzerinde ve kontak ara yüzeylerinde herhangi bir potansiyel kaybı yaşanmayacağı için hassas bir şekilde potansiyel gerilim ölçülmüş olacaktır. Akım ve potansiyel gerilim ölçüldüğü takdirde numune özdirenci 2-nokta ölçüm tekniğine benzer şekilde yazılabilir [53].

$$\rho = \frac{V_{23}}{I_{14}}.G$$
(2.7)

Burada G geometrik özdirenç düzeltme faktörü olarak bilinmektedir. Geometrik özdirenç düzeltme faktörünün daha kolay hesaplanması açısından bağlantı uçları (kontakların) arasındaki mesafe aynı doğrultuda ve eşit uzaklıkta sıralanmalıdır. Katı hal reaksiyonları ile hazırlanan dairesel disk biçimindeki palet numunelerin geometrik özdirenç düzeltme faktörü belli değişkenlere göre hesaplanır. Oluşturulan palet numunelerin kalınlığının (t), bağlantı uçları arası mesafeye (s) oranı  $\frac{t}{s} \ge 0.5$  olduğundan geometrik özdirenç faktörüne (G), bu oranın fonksiyonel değişimi eklenir. Bu değişim;

$$F_1(t/s) = \frac{t/s}{2.\ln(\frac{Sinh(t/s)}{Sinh(t/2s)})}$$
(2.8)

Şeklinde ifade edilir. Öte yandan numune yüzey geometrisinden de geometrik özdirenç düzeltme faktörüne katkı gelecektir. Dairesel palet numunelerin çapının (d), bağlantı uçları arasındaki mesafeye (s) oranı direnç katkısını etkileyecektir. Eğer  $\frac{d}{s} \ge 40$  ise fonksiyonel değişim  $F_1(\frac{d}{s}) = 1$  alınabilir. Ancak ölçüm için hazırlanan palet numunelerin  $\frac{d}{s} < 40$  olduğundan yüzey geometrisine bağlı ek düzeltme faktörü;

$$F_{2}\left(\frac{d}{s}\right) = \frac{\ln 2}{\ln 2 + \ln\left[\frac{(d/s)^{2} + 3}{(d/s)^{2} - 3}\right]}$$
(2.9)

Olarak hesaplanır. Numune yüzey geometrisi ve kalınlığının geometrik özdirenç düzeltme faktörüne katkıları belirlendikten sonra G faktörü;

$$G = 2.\pi . s. F_1(t/s) . F_2(d/s)$$
(2.10)

Şeklinde düzenlenebilir [53, 54].

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerisine Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılanmasıyla hazırlanan8 farklı palet numunenin elektriksel iletkenlik ölçümleri 4-nokta D.C elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği ile yapıldı. DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi aracılığıyla ölçüm verileri kaydedildi. Bu sistemde PC, IEEE–488.2 Bus, Interface kart, Scanner kartlı multimetre, programlanabilir güç kaynağı (Sourcemeter) ve veri hesaplama programı yer almaktadır. Cihazların tamamı GPIB protokolünü destekleyecek uygun portlara sahiptir. Ölçüm için palet numuneler üzerine 0.5 mm yarıçapa sahip yüksek saflıkta platin teller kullanarak potansiyel gerilim uygulandı. Platin teller numune yüzeyine direkt olarak temas ettirildiğinden kontak direnci ihmal edildi. Buradan yola çıkarak hesaplanan elektriksel özdirenç değeri sadece numuneye ait olacaktır. Elektriksel ölçüm için tasarlanan alümina kit sistemi Şekil 2.5 'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Elektriksel iletkenlik ölçümünde kullanılan alümina kit sistemi

Elektriksel iletkenlik ölçümleri için Keithley 2400DC akım ve voltaj güç kaynağı, Keithley 7700 veri aktarma sistemi, Keithley 2700 DC akım ve potansiyel ölçer hassas dijital multimetre ve Keithley 488.2 ara yüzey (Interface) kart kullanıldı. Tüm elektriksel ölçüm verileri Excell programı ile değerlendirilip sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafikleri elde edildi.

Katı hal reaksiyonları ile hazırlanan toz numunelerin belli bir kısmı XRD, kalanı ise elektriksel iletkenlik ölçümleri için palet numuneler haline getirildi. Palet numunelerin hazırlanması için yüksek mekanik basınç özelliğine sahip SPECAC marka pres makinesi kullanıldı. Palet numuneler 13 mm çap uzunluğuna ve 1 mm kalınlığa sahip olacak şekilde presleme işlemi gerçekleştirildi.



Şekil 2.6. (a) Toz karışımlardan hazırlanan palet numune (b) SPECAC marka presleme makinesi

Presleme işlemi ardından toz ve palet numunelere ısıl işlem (Sinterleme) uygulandı. Bu işlem, karışımda istenmeyen safsızlıkları gidermek, palet numunelerin mekanik dayanıklılığını arttırmak ve toz numunelerin tanecikli yapıda kristalleşmesini sağlamak gibi amaçlar doğrultusunda yapıldı. Toz ve palet numuneler 750 °C'de 100 saat ısıl işleme tabi tutuldu. Isıl işlem uygulaması Nabertherm marka yüksek sıcaklık kül fırınlarında gerçekleştirildi. İşlem sıcaklığı ve süresi daha önceki çalışmalar referans alarak belirlendi. Şekil 2.7'de ısıl işlemin gerçekleştirildiği Nabertherm markalı kül fırın görülmektedir.



Şekil 2.7. Nabertherm marka yüksek sıcaklık kül fırını

Bu kül fırınlar 25 °C - 1100 °C sıcaklık aralığında çalışabilmekte ve ön kısmında yer alan dijital paneldeki kurulu program sayesinde ısıtma süresi, bekleme süresi gibi adımlar kolayca ayarlanabilmektedir. Fırın ısıtma mekanizması çift taraflı rezistans sistemine dayanmaktadır. Rezistanslardan kıvılcım sıçramasını önlemek amacıyla fırının içi elyaf malzemeden yapılmış koruyucular ile kaplanmıştır. Bu kül fırınlar ısıl işlem görevinin yanında numunelerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri için de kullanılmaktadır [54].

Isıl işlem sonunda sıcaklığın artmasına bağlı olarak toz ve palet numunelerin kristal örgü yapısının yeniden şekillenmesi numunelerde renk değişimine sebep olmuştur. Isıl işlemden önce açık sarı renkte olan numuneler ısıl işlemden sonra açık kahverengi tonlarına dönüştüğü gözlendi. Isıl işlem ardından palet numunelerin elektriksel iletkenlik ölçümü, sıcaklığa dayanaklı ve yalıtkan malzemeden yapılmış alümina kit sisteminde gerçekleştirildi [55].

### 2.2. Arrhenius Eşitliği

Pozitif veya negatif yük taşıyıcılara sahip maddelerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimleri Arrhenius denklemi verilir.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R.T}} \tag{2.11}$$

Burada  $E_a$  aktivasyon enerjisi, R ideal gaz sabiti ( $R=8,63 \times 10^{-5}$  eV. K<sup>-1</sup>.atom<sup>-1</sup>),  $\sigma$ <sub>T</sub>herhangi bir T sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik değeri ve  $\sigma_0$  ise mutlak Kelvin sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik değeri olarak tanımlanır. Denklemden yola çıkarak sıcaklık artışına bağlı olarak aktivasyon enerjisinin ( $E_a$ ) potansiyel enerjiye (R.T) oranı, numunenin elektriksel iletkenliğindeki değişimi belirlediği söylenebilir. Aktivasyon enerjisi kristal örgüdeki bir iyonun yerini değiştirmesi için gerekli minimum enerji olarak tanımlanır ve Arrhenius denkleminden hesaplanabilir [56]. Bu denklemin sağ ve sol kısımlarına logaritma işlemi uygulanırsa;

$$\ln(\sigma) = -(\frac{E_a}{R}) \cdot \frac{1}{T} + \ln \sigma_0$$
(2.12)

Bağıntısı elde edilir. Farklı iki sıcaklık değerine karşı iletkenlik değerleri düzenlendiğinde;

$$\ln(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}) = -(\frac{E_a}{R}) \cdot (\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})$$
(2.13)

Eşitliği elde edilir. Bu denklemden sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliğin logaritmik değişim grafiği çizildiğinde değişimin doğrusal (lineer) olduğu gözlenmektedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliğin logaritmik değişim grafiği Bu grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi;

$$E_{a} = (-R) \cdot \frac{\ln(\frac{\sigma_{1}}{\sigma_{2}})}{\frac{1}{T_{1}} - \frac{1}{T_{2}}}$$
(2.14)

Olarak elde edilir. Aktivasyon enerjisi birimi olarak elektron volt (eV) kullanılır.

Literatürde yaygın olarak iletkenlik birimi  $(\Omega.cm)^{-1}$  veya S.cm<sup>-1</sup>, sıcaklık birimi olarak ise Kelvin (K) kullanılmaktadır. Grafikten görüldüğü gibi iki sıcaklık bölgesi arasındaki iletkenlik değişim mekanizması doğrusaldır. Buna bağlı olarak hesaplanan aktivasyon enerjisini grafiğin eğimine bağlı olarak sabit kaldığını görmekteyiz. Aktivasyon enerjisi kristal örgü düzenine bağlıdır. Bundan dolayı örgüde oluşabilecek yapısal değişikler de aktivasyon enerjisini değiştirebilir. Örneğin yük taşıyıcı olarak oksijen iyonlarını içeren bizmut tabanlı katı elektrolit sistemleri düşünüldüğünde iki farklı aktivasyon enerjisi oluşmaktadır. Bu durum literatürde yüksek ve düşük sıcaklık aktivasyon enerjileri olarak da bilinir. Bu şekilde iki farklı aktivasyon enerjisinin varlığı, kristal örgüde fiziksel ve kimyasal değişimlere sebep olabilecek bir faz geçişine atfedilir [56].



Şekil 2.9. Yüksek ve düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi

# 2.3. Kristal Yapı Analizi

Kristal örgü, atomların üç boyutlu uzayda periyodik bir düzen sergilemesi ile oluşur. Kristalin makroskopik özelliklerini taşıyan en küçük yapısı ise birim hücre olarak adlandırılır. Birim hücrelerin kristal örgü boyunca tekrarlı yapısı periyodikliğin oluşmasında birincil etmendir. Şekil 2.10 'da Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>kristalinde atomların dizilimi ve periyodik yapı içerisinde yük taşıyıcı iyonların iletim hareketi gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kusurlu fcc yapısında iyonik iletkenlik mekanizması

Katı oksit yakıt pilini oluşturan hücre bileşenleri kristal yapıda olan malzemelerden üretilmelidir. Çünkü yük taşıyıcı iyon ve elektronların kolayca hareket edebileceği yolların olması gerekir. Özellikle iyon iletiminin gerçekleştiği kısım olan elektrolitlerin yakıt pilinin elektriksel verimi üzerinde sahip olduğu etki düşünüldüğünde bu malzemelerin kristal yapıları iyi bir şekilde karakterize edilmelidir. Katı kristallerde iyonik iletkenlik mekanizması kristal yapı deformasyonuna göre değişebildiğinden elektrolit malzemelerin yapısal karakterizasyonu iyi araştırılmalıdır. Kristal formda bulunan tüm malzemelerin kristal yapı analizleri X-Işını Difraktometre (XRD) ölçüm tekniği ile yapılmaktadır. Bu ölçüm tekniğinde kullanılan x-ışını dalga boyu, atomlar arası mesafeyle yaklaşık aynı büyüklüktedir. Dolayısıyla bu ışınların malzeme üzerine gönderilmesi ile atom düzlemlerinden saçılmalar gözlenebilir. Saçılan ışınlar yapıcı ve yıkıcı girişim oluşturarak söz konusu kristal malzemenin karakteristik örgü düzeni hakkında bilgi sunabilir [57].

# 2.3.1. X-Işınları Difraksiyon Metodu (XRD)

X-ışınları ya da diğer adıyla Röntgen ışınları, 0.125 ile 125 keV aralığında bir enerji taşırlar. Bu enerjiye karşılık gelen dalga boyları 10 ile 0,01 nm aralığında değişebilir. Xışınları elektromanyetik dalgalar sınıfında yer alır. Sahip olduğu frekansı ve dalga boyu dikkate alındığında elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile mor ötesi ışınları arasında yer alır. X-ışınları 1895 'te Wilhelm Conrad Röntgen tarafından Crookes tüpü (Hittorf veya Lenard tüpleri ile de) ile yaptığı deneyler sonucunda keşfedilmiştir. Xışınlarının sahip olduğu dalga boyu atom veya moleküller arası uzaklık mertebesinde olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla kırınım kanunları göz önünde bulundurulduğunda xışınına maruz kalan bir malzeme, atom düzlemlerinden bu ışınları saçılmalara uğratır. Malzemeyi oluşturan atom veya moleküllerin dizilimleri hakkında bilgi sağlayan bu ölçüm metodu, 1912 'de Alman fizikçi Max Von Laue tarafından keşfedilmiştir. Metodun o tarihten günümüze kadar birçok alanda bilime eşsiz katkılar sağladığı söylenebilir. Günümüzde bilim alanında araştırma ve geliştirme amaçlı kullanımının yanı sıra günlük hayatın çeşitli alanlarında da kullanımı yaygındır. X-ışını kırınım metodu süper iletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozif maddeler, çelik kaplama malzemeler, maden analizleri, estetik teknolojisi, toprak analizleri, safsızlık katkılanmış yarı iletkenler, sağlık sektörü, kimyasal bağ ve kovalent olmayan etkileşimlerin tayini, adli tıp uygulamaları, organik

ve biyolojik molekül tayini, boya pigmentleri, çimentolar, doğal veya yapay minerallerin karakterizasyonu, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayini, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması, bazı kristalin veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesi gibi farklı alanlarda kullanımı yaygındır. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin analizlerinde de kullanılmaktadır. Ayrıca bu teknikle metallerin, polimer yapıdaki bileşiklerin ve diğer katı kristallerin örgü yapılarının detaylı araştırılması yapılabilmektedir [58].

Belli bir açıda kristal malzeme üzerine düşürülen x-ışınları atom veya atom grupları tarafından saçılmaya uğrar. Saçılma geometrisine bağlı olarak x-ışınları yapıcı veya yıkıcı girişim oluştururlar. Diğer bir ifadeyle yapıcı ve yıkıcı girişim olaylarının oluşmasındaki temel faktör, saçılan ışınların birbirini şiddetlendirmesi ya da sönümlemesidir. Kristal malzeme üzerine belli bir açıda düşürülen x-ışınlarının örgü uzayından saçılması Bragg kırınım yasasına uyduğu sürece anlam kazanır [59].



Şekil 2.11. Örgü düzleminde gelen ve yansıyan x-ışını demetleri

Kristal yapının paralel atom düzlemlerine gönderilen x-ışınları, doğrultusu üzerinde bulunan atomlardan saçılır. Bir başka deyişle x-ışını doğrultusunu değiştirir. Saçılan her bir x-ışınının izlediği yolların mesafesi farklı olabilir. Ancak bu ışınların aldıkları yolların uzunluk farkı gelen x-ışını dalga boyuna veya tam katlarına eşit olduğunda yapıcı girişim oluştururlar. Şekil 2.11 incelendiğinde 1 ve 2 numaralı x-ışınları aralarında d mesafesi bulunan düzlemlerden aynı açıda saçılmaya uğramaktadır. Ancak iki ışının aldıkları yollar birbirinden uzunlukça farklıdır. Bu yol farkı, söz konusu ışının

dalga boyuna veya tam katlarına eşit olduğunda Bragg kırınım yasası sağlanmış olur. Şekil geometrisinden yol farkı;

$$AB + \overline{BC} = 2d.\mathrm{Sin}\theta \tag{2.15}$$

Olarak yazılabilir. Bragg kırınım yasasına göre bu yol farkı, gelen ışının dalga boyuna veya tam katlarına eşit olmalıdır.

$$n.\lambda = 2d.Sin\theta \tag{2.16}$$

Burada n kırınım mertebesini,  $\lambda$  üretilen x-ışını dalga boyunu, d düzlemler arası mesafe ve  $\theta$  kırınım açısı olarak tanımlanır. Bu eşitliğe göre yalnızca Bragg kanununa uyan xışını saçılmaları yapıcı girişime sebep olmaktadır. O halde Bragg yansıma kanunu için sağlanması gereken iki temel özellik şunlardır;

- **1.** X-ışınlarının aldıkları yolların uzunluk farkı, gönderilen x-ışını dalga boyuna veya tam katlarına eşit olmalı,
- 2. X-ışını dalga boyu atom düzlemleri arası mesafenin iki katına eşit veya küçük olmalıdır

 $(\lambda\!\leq\!2d\,)$  .

Bu çalışmada hazırlanan toz ve palet numunelerin kristal yapı analizleri X-Işını toz difraktometre yöntemi ile gerçekleştirildi. Ölçüm için hazırlanan toz numunelerin homojen ve tanecikli yapıda olması kristal yapı analizlerinin daha hassas bir şekilde yürütülmesi açısından önemli görüldü. Katı kristallerin örgü yapısında atomlar belli bir kristal yönelime bağlı kalarak örgü noktalarına yerleşir. Ancak toz formda bulunan kristal yapılarda atom dizilimleri, farklı kristal yönelimleri kapsayacak şekilde gerçekleşebilir. Bundan dolayı toz numune üzerine gönderilen x-ışını demetinin sadece Bragg yasasına uyan x-ışınları yapıcı girişime katkı sağlayabilir. Yani özel bir kırınım açısıyla kristal örgü düzlemine gönderilen ışınlardan aynı açı ile yansıyanlar birbirini güçlendirir. Şiddet olarak adlandırılan bu niceliğin miktarı bilinirse, incelenen kristal yapının niteliği hakkında bilgiye ulaşılabilir. Burada Bragg yasasına uyan ışınların şiddet bağıntısı;

$$I_{hkl} \propto F \frac{2}{hkl} mALP \tag{2.17}$$

Şeklinde verilir. Burada  $F_{hkl}$ : Saçılan x-ışınının dalga genliği ve fazı hakkında bilgi içeren yapı faktörüdür. A; X-ışınına maruz kalan kristal malzemenin x-ışını emilimini hesaplayan absorpsiyon faktörü, L; Difraktometre geometrisine bağlı kırınım açısının basit bir fonksiyonu olan lorentz faktörü, m; Tek bir toz çizgi kristal üzerinde eşdeğer yansımaları hesaba katan çarpım faktörü ve P; Gelişigüzel yönelime sahip x-ışınlarının polarizasyonunu hesaplayan polarizasyon faktörüdür. Yapı faktörünün matematiksel ifadesi;

$$F_{hkl} = \sum_{n} f_n p_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \exp\left[\frac{-B_n Sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]$$
(2.18)

Şeklindedir. Burada  $f_n$ ; Atomik saçılma faktörü olup birim hücre içerisindeki n.ci atomdan mümkün olan tüm yönlerdeki atomik saçılmayı,  $p_n$ ; İşgal edilen bölge yoğunluğunu hesaplayan popülasyon faktörü,  $B_n$  x-ışınlarının soğurulmasıyla kinetik enerji kazanan atomların termal titreşim hareketini hesaplar ve;

$$B_n = 8\pi^2 \langle \mu_{iso}^2 \rangle_n \tag{2.19}$$

#### Bağıntısıyla verilir.

Bu çalışmada kullanılan XRD tekniğinde  $\theta$ -2 $\theta$  (Theta - Two Theta) tarama prosedürü uygulandı. Bu yöntemde x-ışını kaynağı sabit tutulurken, detektör  $\theta$  açısı kadar dönme hareketi yapar (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Theta – Two Theta ( $\theta$ -2 $\theta$ ) taraması şematik gösterimi

Bragg koşulunu sağlayan x-ışınları aynı açıda saçılmalar yaparak birbirini şiddetlendirir. Daha sonra geometrik açıdan uygun konuma yerleştirilen detektör vasıtası ile toplanır. Son olarak toplanan kırınım açısına bağlı şiddet verileri bilgisayar programlama sistemi ile işlenerek kırınım desenleri oluşturulur. Bu çalışmada katı hal reaksiyonları ile hazırlanan toz ve palet numunelerin kristal yapı analizleri, Erciyes Üniversitesinde Teknoloji Araştırma Ve Uygulama Merkezinde (TAUM) yer alan Bruker AXS D8 Advance tipi difraktometre ile yapıldı (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Bruker AXS D8 Advance X-ışınları difraksiyon ölçüm Cihazı

Cihaz yüksek gerilim jeneratörü 20kV – 60kV ve 6 – 80mA aralığında tam otomatik ve bilgisayar kontrollü olarak çalışma kapasitesine sahiptir. X-ışınları tüpü su soğutmalı olup, sıcak yükselmelerine ve su basıncı düşmelerine karşı otomatik korumalıdır. Sistem x-ışını kaçaklarına karşı korumalı olan, özel kabin içerisindedir. Cihazda x-ışını üretimi için Cu, Mo veya Cr seramik tüpler kullanılmaktadır. Öte yandan monokromatize x-ışını elde etmek amacıyla grafit monokromatör veya filtreler kullanılmaktadır. Filtreler ve slitler analiz edilecek numunenin özelliklerine bağlı olarak seçilebilmektedir. Atom düzlemlerinden saçılan x-ışını demeti NaI(Tl) tipi sintilasyon detektörü ile toplanmakta ve sisteme bağlı bulunan bilgisayar ünitesi yardımıyla değerlendirilmektedir [60].

Sistemde kullanılan X-ışınlarının numune üzerine odaklanması Bragg-Brentano geometrisi esas alınarak yapılmaktadır. Buna bağlı olarak difraktometre ölçüm çapı 435, 500 ve 600 mm değerlerine sahip olup, ara değerlere ayarlamak da mümkün olabilmektedir. Diğer taraftan difraktometre konumu ölçülen numuneye bağlı olarak yatay ve düşey olacak şekilde ayarlanabilmektedir. Bununla birlikte difraktometre konfigürasyonları tüp çeşidine bağlı olarak  $\theta - \theta$  veya  $\theta - 2\theta$  olarak seçilebilmektedir. Ayrıca ölçümler isteğe bağlı olarak "hızlı ölçüm" konumunda da yapılabilmektedir. Cihazda maksimum hız 25°/s'ye kadar ayarlanabilmektedir. Ölçümler 20 cinsinden 110°-168° aralığında yapılabilecek şekilde ayarlanabilmektedir. Standart ölçüm modunda ise  $(2\theta = 10^{\circ}-90^{\circ})$  ve tarama adımı  $0.002^{\circ}/s$ ) ölçüm süresi 60 dakikadır. Difraktometrede sıfır nokta düzeltmesi cihazın kendisi tarafından otomatik olarak yapılmakta ve cihazda minimum adım açısı 0.0001°'dir. Bundan dolayı numuneden oldukça fazla miktarda veri toplanabilir. Bu avantaj sistemin, x-ışınları toz difraksiyon tekniğine dayalı olarak yapılmakta olan teorik modelleme (Rietweld metodu gibi) analizlerine uygun olmasını sağlamaktadır. Sistem yüksek sıcaklık toz difraksiyon ölçümleri için de donanımlı olup XRD ölçümleri 25 °C- 1600°C sıcaklık aralığında yapılabilmektedir. Bu ölçümler sonunda kristalografik faz dönüşümleri, faz geçiş sıcaklıkları, termal genleşme gibi özellikler incelenebilmektedir. Ayrıca sıcaklığa bağlı olarak oluşan zemin düzeltmesi otomatik olarak yapılmaktadır.

Sistemin tüm mekanik kontrol ve ayarları otomatik olarak sistem bilgisayarı ile yapılmaktadır. XRD toz deseni veri değerlendirmeleri ise veri değerlendirme ve işleme

sistemi olan hazır paket programlarla, merkezde bulunan veri değerlendirme ve işleme bilgisayarında yapılmaktadır. Veri değerlendirme bilgisayarında yüklü olan "XRD Evaluation" adlı paket programı kullanılarak genel hatlarıyla aşağıdaki işlemler yapılabilmektedir;

- Sistem hata düzeltmesi, Zemin düzeltmesi, Kα2 düzeltmesi, Difraksiyon pik açılarının ve şiddetlerinin (Relative veya Cps cinsinden) otomatik olarak bulunması,
- Manuel olarak pik açılarının ve şiddetlerinin bulunması,
- Veriler arası işlemlerin yapılması ve kopyalanması,
- Farklı XRD toz desenlerinin üst üste çakıştırılması,
- > XRD toz desenlerinin dikey-yatay-üst üste(3D) olarak görüntülenmesi,
- XRD toz deseni verilerinin bilgisayar hafizasında yüklü olan PDF dosyaları ile otomatik olarak karşılaştırılarak kalitatif analizlerin yapılması,
- XRD verilerinin ASCII formatına veya ASCII verilerinin XRD verilerine dönüştürülmesi.

Verilerin değerlendirmesi için de "Win Index" programı kullanılmaktadır. Bu program ile aşağıdaki işlemler yapılabilmektedir.

- Kristal birim hücre tipinin, birim hücre parametrelerinin (a, b, c, α, β, γ)
   bulunması,
- > (h k l) değerlerinin otomatik olarak hesaplanması,
- Numuneye uygun olma olasılığı yüksek olan diğer alternatif birim hücre tiplerinin ve h k l değerlerinin otomatik olarak bulunması,
- > Manuel olarak indisleme parametrelerinin seçimi,
- > İndisleme verilerinin başka amaçlar için diğer dosyalara dönüştürülmesi,

Bu çalışmada belli bir stokiyometrik orana bağlı kalarak hazırlanan 8 farklı toz ve palet numunelerin kristal yapı analizlerinin araştırılması ve karakterizasyonu XRD ölçüm tekniği ile yapıldı. Ölçüm sonuçlarından elde edilen kırınım desenleri numunelerin sahip olduğu heterojen ve homojen fazları tayin etmek için incelendi. Numunelere ait kırınım desenlerinde oluştuğu gözlenen kırınım piklerinin sahip olduğu birim hücre yapısı indisleme programı aracılığıyla belirlendi. İndisleme işlemi kırınım pikinin birim hücre parametrelerine bağlı olarak değişimi referans alınarak yapıldı. Elde edilen kırınım piklerinin tek bir birim hücreye indislenmesi homojen faz, birden fazlı birim hücreye indislenmesi ise heterojen faz oluşumuna atfedildi. Numunelere ait kırınım desenlerinde gözüken zemin ışımaları, gürültü düzeyi gibi ölçüm kusurları, Diffrac Plus Eva paket programı yardımıyla düzeltildi. Pik indislemesi için Diffrac Plus Win-Index Professional Powder Indexing programı kullanıldı. İndisleme işlemi literatürde yer alan sonuçlarla elde edilen bulguların karşılaştırılması biçiminde yapıldı. Bu durumda karışımı oluşturan malzemelerin literatürde yer alan birim hücre parametreleri ile karakterize edilen kristal yapının birim hücre parametreleri karşılaştırılarak karışımların faz yapısı araştırıldı [61].

#### 2.4. Numunelerin Termal Karakterizasyonu

Termal karakterizasyon, ölçülen numunenin sıcaklığa bağlı olarak kütle, hacim ve reaksiyon hızı gibi fiziksel parametrelerin değişiminin incelendiği araştırma alanıdır. Farklı fiziksel parametrelerin sıcaklığa bağlı olarak değişimlerini inceleyen termal analiz yöntemleri Tablo 2.1 'de gösterilmiştir.

Çalışma Alanı	Analiz Yöntemi
Sıcaklık	Diferansiyel Termal Analiz (DTA)
Kütle	Termogravimetri (TG), Derivatif Termogravimetri (DTG)
Entalpi	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)
Mekanik Özellikler	Termomekanometri (TMA), Dinamik Mekanik Analiz (DMA)
Hacim	Termodilatometri
Optik Özellikler	Termooptometri Veya Termomikroskopi
Manyetik Özellikler	Termomagnetomettri (TM)
Akustik Özellikler	Termosonimetri Ve Termoakustometri (TS)
Radyoaktif Gaz Yayılımı	Çıkan Gaz Termal Analizi (ETA)
Tanecik Yayılımı	Termopartikül Analiz (TPA)
Elektriksel Özellikler	Termoelektrometri

Tablo 2.1. Çalışma alanına göre termal analiz yöntemlerinin sınıflandırılması

### 2.4.1.Termogravimetri (TG)

Termogravimetri analiz yöntemi, belli bir sıcaklığa kadar ısıtılan numunenin sıcaklığa bağlı kütle değişim grafiğini elde ederek numunenin kalitatif ve kantatif özelliklerini ortaya çıkarmak için yaygın kullanılan bir analiz yöntemidir [62]. Söz konusu bu grafiklere "Termogram" adı verilir. Termogravimetri analiz cihazı içerisinde hassas bir terazi (1 mg – 1000 mg), fırın, fırın sıcaklığı kontrol mekanizması, programlayıcı ve veri kaydedici bulunmaktadır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Termogravimetri analiz yöntemi şematik gösterimi

Termogravimetri analizlerinde kütle ölçümü için kullanılan teraziler farklılık göstermesine karşın sıfır nokta (Null – Point) uygulaması TG sistemlerinin tartım mekanizmasında kullanılan bir tekniktir. Bu uygulamada lamba ile fotosel arasındaki ışık yolunu kısmen kesen bir kesici plaka vardır. Bu plaka vasıtasıyla fotosel üzerine düşürülen ışığın şiddeti değiştirilebilir. Bu özellikten faydalanarak terazinin sıfır nokta ayarı yapılır. Örnek numunenin sıcaklık artışına bağlı olarak kütle değişiminin olup olmadığı, fotosel üzerine düşürülen ışığın sıfır nokta ayarına göre şiddetinin değişimine bağlıdır. Elektromanyetik bir düzenleme ile kurulu bu sistemde, çıkan sinyallerin dönüştürülmesiyle türevleri hesaplanabilir. Sinyallerin değişim türüne bağlı olarak Derivatif Termogravimetri (DTG) eğrileri de oluşturulabilir. Terazi düzeneğinin indirgeyici-oksitleyici gazlardan ve basınç değişiminden etkilenmemesi için cam veya metal malzemelerden yapılması öngörülür. Ayrıca bazı bozunma tepkimelerinin tersinir

olması ölçüm hassasiyetini olumsuz etkileyebilir. Bunu önlemek için terazi sisteminin kuvars malzemeden yapılması öngörülür [63].

Termogravimetri analiz yönteminde sıcaklık artışı ısıtıcı fırının pozisyonuna bağlı olarak belirlenir. En yaygın kullanılan ısıtma pozisyonları yatay dikey ve asılı ısıtma pozisyonlarıdır. İsitma işlemi için kullanılacak firinlar, numune özellikleri göz önüne alınarak seçilir. Örneğin ölçümü yapılacak numunenin iletkenliği düşükse ısıtma islemi yüksek sıcaklıklı fırınlarda yapılabilir. Isıtma işlemi için yaygın kullanılan ısıtıcılar IR (Infared), mikro dalga yayıcı ve elektrikli rezistans ısıtıcılar şeklindedir. Isıtma işlemi durgun ve dinamik atmosfer ortamı olmak üzere iki farklı sistemde yapılabilmektedir. Durgun atmosfer ortamında ısıtma işlemi numuneleri kapalı küçük kaplara yerleştirerek yapılmaktadır. Dinamik atmosferde uygulanan ısıtma işlemi ise sisteme gaz giriş çıkışına izin veren bir mekanizmaya sahiptir (Şekil 2.15). Dinamik atmosferde gerçekleştirilen ısıtmada, tartım mekanizması üzerindeki artık ürünlerin temizlenmesi, asındırıcı ürünlerin yüzeyden uzaklastırılması, ek reaksiyon mekanizmalarının önlenmesi gibi avantajları sebebiyle daha çok tercih edilmektedir. Terazi mekanizmasının dinamik atmosferde, hassas ölçüm verilerinin sağlanması açısından kullanılan gazın numune ve diğer ürünlerle tepkime vermemesi gerekir. Bu sebeple sistemde soy gazların kullanımı tercih edilmektedir [64].



Şekil 2.15. Dinamik atmosferde gerçekleştirilen Termogravimetri ölçüm mekanizması

Dinamik atmosferde gerçekleşen Termogravimetri analizlerinde, kullanılan gazın yoğunluğuna göre yüksek basınç altında (≈20 kPa) sistemin gürültü düzeyi artış gösterebilir. Bu durum sıcaklığa bağlı kütle değişimini belirleyen terazi sisteminin hassasiyetini etkiler. Gürültü düzeyi, yoğunluk artışıyla doğru orantılı değiştiği gözlenmiştir. Bu sebeple sistemde daha düşük yoğunluğa sahip gazların kullanımı tercih edilmektedir. Örneğin He gazının göreceli düşük gaz yoğunluğu, gürültü problemini minimize etmek için aranan özelliktedir. Ayrıca numunelerin konulduğu ölçüm kapları ikincil reaksiyonların oluşumuna zemin hazırlayan malzemelerden üretilmemelidir. Bu sebeple ölçüm kaplarının tepkimeye girmeyen soygazlardan yapılması uygun görülmektedir. Bununla birlikte hassas ölçüm verilerine ulaşmayı zorlaştıran yüzey pürüzlülüğü, numunelerin kaplara gelişigüzel konulması gibi kusurlar ölçüm öncesi giderilmesi gereken önemli konulardır [65].

TGA analizi yapılacak olan numunelerin toz veya katı kristal formu termal analizin kimyasal etkinliği üzerinde rol oynayabilir. Bu sebeple analiz için hazırlanan numunelerin TGA analizleri, toz yapıda ve homojenize biçimde soygazdan (inert) yapılmış kaplara konulması gerekir. Öte yandan numunelerin kütle miktarı çok yüksek olmamalı aksi halde terazi mekanizması üzerinde meydana gelen gaz giriş çıkışına engel olabilir. Bunun yerine toz numunelerin kütle miktarı düşük tutulmalı ve ölçüm kabı içerisine ince bir tabaka görünümünde ve homojen biçimde düzgünce yayılmalıdır. Ayrıca hızlı veya yavaş ısıtma ölçüm kusurlarına sebep olabilir. Numune sıcaklığı ile fırın sıcaklığı arasındaki fark bazı faktörlere bağlı olarak değişebilir. Bu faktörlerden bir kaçı ısı transferi, hızlı gaz akışı, yüksek veya yavaş ısıtma şeklinde sıralanabilir. Sıcaklık ölçümleri için iki termal çift kullanılır. Biri numune sıcaklığını ölçerken diğeri fırın sıcaklığını ölçer. Isıtma hızı ise dakikada 10 °C/dk olacak şekilde ayarlanmaktadır. Sıcaklık kontrolü ise ısı-sıcaklık sensörleri tarafından yapılır [66].

## 2.4.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Artan sıcaklığa veya zamana bağlı olarak organik veya anorganik numunelerin kütle değişimi(TGA) ve numune sıcaklığındaki değişim (DTA) aynı anda ölçülebilmektedir. TGA/DTA cihazı ile transformasyon, buharlaşma, süblimleşme, dekompozisyon, dekarbonasyon, dehidrosilasyon, dehidrasyon, organik maddelerin, kömür, yağ ve yakıtların yanma ürünleri, metallerin oksidasyonu, redüklenme, sinterizasyon,

korozyon, polimerlerin bozunması gibi uygulamalar yapılabilmektedir. Ayrıca DTA, erime, kaynama, parçalanma noktalarını yüksek bir doğrulukla tayin etmesinin yanı sıra kristallenme ve faz değişimi gibi fiziksel olayların oluşumu ilgili bilgi sunabilir [67].

DTA ölçümü boyunca referans sistem ile numune sıcaklığının farkı ( $\Delta$ T), ısıtma işlemi süresince kaydedilir. Bu sıcaklık farkının değişimi incelenerek söz konusu numunenin yapısında meydana gelen ekzotermik veya endotermik tepkimelerin oluşumu saptanabilir. Sıcaklık farkı;

$$\Delta T = T_s - T_r \tag{2.20}$$

Eşitliği ile verilir. Burada  $T_s$  numunenin ölçülen sıcaklığını,  $T_r$  referans sistemin ölçülen sıcaklığını ifade eder. Sıcaklık farkının pozitif olması numunenin kristal yapısında endotermik reaksiyonların, negatif olması ise ekzotermik reaksiyonların meydana geldiğini belirtir. Referans sıcaklığı  $T_r$ 'ye karşı sıcaklık farkı  $\Delta T$  değişim grafiği çizildiğinde endotermik veya ekzotermik reaksiyonların oluşumuna bağlı olarak pik oluşumu gözlenebilir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. DTA ölçümünde endotermik ve ekzotermik piklerin oluşumu

Şekilde görülen A, B ve C pikleri ısıtma işlemi sırasında numune yapısında meydana gelen endotermik ve ekzotermik reaksiyonların oluşumunu gösteren piklerdir. A ve C piklerinin yönü aşağıya, B piki ise yukarıya doğru yönelmiştir. Grafikte gözlenen

pik/piklerin aşağı yönlü olması endotermik reaksiyonları, yukarı yönlü olması ekzotermik reaksiyonları belirtir. A ve C noktaları dikkate alındığında sistemin entalpi değişimi pozitif olacaktır. Entalpinin pozitif değerde olması yapıda endotermik reaksiyonların oluştuğunu gösterir. B noktasında sistem tarafından dışarıya ısı verilir ve sistemin entalpi değişimi negatiftir. Bu ise ekzotermik reaksiyonların varlığında ortaya çıkan bir sonuçtur.

DTA ölçüm mekanizmasında referans sisteminin sahip olması gereken temel özellikler;

- > Örnek kabı ve termal çift tepkime vermemeli,
- Numunenin termal iletkenliği ve ısı kapasitesi gibi fiziksel parametreler ile uyumlu olmalıdır,
- Sıcaklık artışında genleşmeye uğramamalı,
- Sistemde meydana gelen diğer termal olaylardan etkilenmemeli,

Bu tez çalışmasında bizmut tabanlı katı elektrolit sistemlerinin faz geçişi sıcaklıklarını ve sıcaklığa bağlı kütle değişimini araştırmak için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma Ve Uygulama Merkezinde bulunan Şekil 2.17 'deki Diamond TG/DTA – Perkin Almer Marka TG-DTA ölçüm mekanizması kullanıldı.



Şekil 2.17.Diamond TG/DTA – PERKIN ALMER Marka TG-DTA ölçüm sistemi

### 2.5. Kullanılan Kimyasallar

#### 2.5.1. Bizmut (III) Oksit

Bizmut elementi periyodik cetvelde 5A grubunda yer alır. Aynı grupta yer aldığı arsenik ve antimon ile kimyasal olarak benzerlik gösterir. Atom numarası 83 olup elektronik konfigürasyonu  $[X_e]$ :  $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$  şeklindedir. Bileşiklerinde +3 ve +5 yükseltgenme değerliklerini alabilir. Bizmut elementinin atomik kütle numarası 208.980 g/mol olup metaller arasında kararlı faza sahip ve atomik kütle değeri en yüksek olan element olarak düşünülmekteydi. Ancak son yıllarda yapılan araştırmalar bizmutun zayıf bir biçimde radyoaktif özellik sergilediğini açığa çıkarmıştır. Öte yandan bizmut geçiş nitelendirilmesine karşın metalleri olarak yarıiletken özelliklerin çoğunu sergilemektedir. Kristal yapısı, trigonal ve hekzagonal kristal sınıfının rombohedral üyesine aittir. Rombohedral yapıda kristalleşen bizmutun fiziksel görünümü açık gri renktedir ve kırılgan malzeme yapısındadır (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. (a) Rombohedral kristal yapısı, (b) Bizmut elementinin fiziksel görünümü

Metaller arasında düşük termal iletkenliğe sahip bizmutun erime noktası 544.5 °C ve kaynama noktası 1560 °C civarındadır. Oda sıcaklığında yoğunluğu 9,78 g/cm<sup>3</sup> olup metaller arasında diamagnetikliği en yüksek olan elementtir. Oluşturduğu bileşikler arasında endüstriyel olarak en çok ilgi çekici olanı oksit bileşikleridir. Bizmut trioksit bileşiği birçok ticari ve endüstriyel uygulamalarda yoğun olarak kullanılmakta ve son yıllarda sahip olduğu yüksek iyonik iletkenliği sebebiyle katı oksit yakıt pili hücresinde katı elektrolit sınıfı olarak da kullanılmaktadır. Bizmut elementinin su ile reaksiyonu sonucu Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve hidrojen ürünleri oluşur.

$$2 \operatorname{Bi} + 3 \operatorname{H}_2 O \to \operatorname{Bi}_2 O_3 + 3 \operatorname{H}_2$$
(2.21)

Bu çalışmada kullanılan Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşikleri % 99,9 saflıkta toz yapıdadır.



Şekil 2.19. Deneyde kullanılan % 99,9 saflıkta Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>tozu

Saf Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in erime noktası 825 °C ve kaynama noktası 1890 °C civarında olup, yoğunluğu 8,9 g/cm<sup>3</sup> değerindedir. Suda çözünürlüğü zayıf olmasına karşın asitli çözeltilerde çözünürlüğü yüksektir. Oda sıcaklığında monoklinik  $\sigma$ -fazına sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda faz dönüşümüne uğrayarak kristal yapısı değişebilir [68].

### 2.5.2. Samaryum (III) Oksit

Periyodik cetvelde lantanit serilerinin bir üyesi olan samaryumun atom numarası 63 olup bileşiklerinde + 3 yükseltgenme basamağında bulunur. Nadir dünya elementi olarak sınıflandırılmasına karşın, yeryüzü kabuğunda en fazla bulunan elementler sıralandığında 40.cı sırada bulunmaktadır. Erime noktası 1072 °C ve kaynama noktası 1900 °C olduğu bilinmektedir. Uçuculuğunun yüksek olması sebebiyle bileşiklerinde bulunan mineral grupları kolayca ayrıştırılabilmektedir. Oda sıcaklığında rombohedral kristal yapısındadır. Yaklaşık 731 °C civarında hekzagonal sıkı paket kristal formuna dönüşür. Isıtma işlemine devam edildiğinde 922 °C'de cisim merkezli kübik (bcc) kristal yapısına dönüşmektedir [69].

Samaryumun oksit bileşikleri arasında en kararlı olanı samaryum oksit (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) olarak bilinir. Bu bileşiğin en yaygın üretimi iki farklı yol izlenerek gerçekleştirilir. Birinci yol samaryumun karbonat, hidroksit, nitrat veya sülfat bileşiklerinin termal dekompozisyon tekniğiyle üretilir.

$$\operatorname{Sm}_2(\operatorname{CO}_3)_3 \to \operatorname{Sm}_2\operatorname{O}_3 + 3\operatorname{CO}_2$$
 (2.22)
İkinci yol ise samaryumun yanma reaksiyonu sonucu ürün olarak oluşmaktadır.

$$4 \operatorname{Sm} + 3 \operatorname{O}_2 \to 2 \operatorname{Sm}_2 \operatorname{O}_3 \tag{2.23}$$

 $Sm_2O_3$ bileşiğinin molar kütlesi 351.82 g/mol olup erime noktası 2335 °C ve kaynama noktası 4118 °C şeklindedir. Oda sıcaklığında sahip olduğu yoğunluk 8.43 g/cm<sup>3</sup> büyüklüğündedir. Kristal yapısı monokliniktir. Bu çalışmada saf bizmut içerisine katkılanacak malzemelerden olan  $Sm_2O_3$  tozlarının saflık oranı % 99,9 değerindedir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Saflık oranı % 99,9 değerinde olan Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>tozu

## 2.5.3.Evropiyum (III) Oksit

Evropiyum 1901 yılında izole edilen, hava ve su ortamında oksitlenme özelliği sergileyen nadir dünya elementidir. Yeryüzünde çok az miktarda bulunan elementler arasında gösterilir. Atom numarası 63 olup elektron konfügirasyonu [Xe] :  $4f^26s^2$  şeklindedir. Bileşiklerinde genellikle +3 yükseltgenme basamağında bulunmasına karşın + 2 değerlik sergilediği reaksiyonlar da mevcuttur. Lantanitler arasında erime ve kaynama noktası en düşük ikinci element olarak bilinir. Oda sıcaklığında cisim merkezli kübik yapıda kristalleştiği görülür. Nadir dünya elementleri arasında reaktifliği en fazla olan elementtir. Yanma reaksiyonu sonucu evropiyum oksit bileşiği oluşur [70].

$$4 \operatorname{Eu} + 3 \operatorname{O}_2 \to 2 \operatorname{Eu}_2 \operatorname{O}_3 \tag{2.24}$$

Evropiyum oksidin aydınlanma ve görüntü teknolojisinde, kırmızı ve mavi fosfor olarak kullanımı yaygındır. Molar kütlesi 351.926 g/mol ve oda sıcaklığındaki yoğunluğu 7.40

g/cm<sup>3</sup> şeklindedir. Kristal yapısı sıcaklığa bağlı olarak monoklinik ve kübik olarak değişim gösterebilir.



Şekil 2.21. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristal örgü yapıları

Bu çalışmada saf bizmut oksit içerisine katkılaması yapılacak malzemelerden biri olan evropiyum oksit toz malzemelerin saflık oranı % 99,8 şeklindedir.



Şekil 2.22. Saflık oranı % 99,8 değerinde olan  $Eu_2O_3$  tozu

# 2.5.4. Gadolinyum (III) Oksit

Gadolinyum nadir dünya elementleri arasında yer alan lantanit elementlerin bir üyesidir. Atom numarası 64 olup elektron konfigürasyonu  $[X_e]$ :  $4f^75d^16s^2$  şeklindedir. Çoğu nadir yeryüzü elementleri gibi + 3 yükseltgenme basamağında bulunur. Bu özelliği sebebiyle çeşitli aydınlanma ve görüntü teknolojisinde yeşil fosfor yapımında kullanılmaktadır. Oda sıcaklığında  $\alpha$ -fazına sahip olmasına karşın, yüksek sıcaklıklara çıkıldığında cisim merkezli kübik yapıya dönüşür. Gadolinyum diğer nadir bulunan yeryüzü elementlerine kıyasla kuru havada daha kararlı olduğu görülmüştür [71]. Gadolinyumun yanma reaksiyonunu sonucu ürün olarak gadolinyum oksit oluşmaktadır. Bu yanma tepkimesi;

$$4\mathrm{Gd} + 3\mathrm{O}_2 \rightarrow 2\mathrm{Gd}_2\mathrm{O}_3 \tag{2.25}$$

Şeklindedir. Gadolinyum oksidin molar kütlesi 362.50 g/mol değerindedir. Oda sıcaklığında kristal yapısı kübiktir. Yaklaşık 1200 °Csıcaklık değerinde monoklinik  $\alpha$ -fazına dönüşür. Isıtılmaya devam edildiğinde Yaklaşık 2100 °C sıcaklığında hekzagonal kristal formuna dönüşür. Bu çalışmada bizmut oksit içerisine katkılanacak Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozlarının saflık derecesi % 99,8 şeklindedir.



Şekil 2.23. (a) kübik gadolinyum oksit kristal örgüsü, (b) saflık derecesi % 99,9 olan  $Gd_2O_3$  tozu

# 3. BÖLÜM

# BULGULAR

### 3.1. Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

Bu çalışmada yer alan her bir toz karışım, oda sıcaklığında katı hal reaksiyonları ile belli bir stokiyometrik orana göre hazırlandı. Daha sonra bu toz numunelerin belli bir kısmı disk şeklinde palet numuneler haline getirildi. Her bir palet numune yaklaşık 1150 mg kütleye sahip toz karışım ile oluşturuldu. Ayrıca palet ve toz formlarında bulunan numunelere elektriksel iletkenlik ölçümünden önce 750 C° de 100 saat ısıl işlem uygulandı. Isıl işlem ardından palet numuneler NABERTHERM markalı kül fırın içerisinde bulunan ve elektriksel ölçüm için tasarlanan sıcaklığa dayanıklı alümina kit sistemine yerleştirildi.

Oluşturulan  $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z}(Gd_2O_3)_x(Sm_2O_3)_y(Eu_2O_3)_z$  dörtlü heterojen karışımların sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği ile gerçekleştirildi. Bu ölçüm sisteminde güç kaynağı ile numune arasında elektriksel iletkenlik ölçüm verilerinin aktarılmasını sağlayan 4 kanal kullanıldı. Bu kanallardan ikisi gerilim (voltaj) düşmesini, diğer ikisi uygulanan gerilime bağlı olarak ölçülen akım değişimini dijital multimetreye iletmek için kullanıldı. İletim kanalları sıcaklığa dayanaklı, termal kararlı, yüksek iletkenliğe ve saflığa sahip platin tellerden yapılmış olup tellerin bağlantı uçları numune üzerine aynı doğrultuda ve uçlar (Probe) arasındaki mesafe eşit olacak biçimde yerleştirildi. Bu uygulama numuneye ait özdirencin daha hassas bir şekilde hesaplanması için seçildi. Elektriksel özdirencin hassas şekilde ölçülmesinde bir diğer önemli parametre geometrik düzeltme faktörüdür. Geometrik düzeltme faktörü palet numunelerin fiziksel ve geometrik özellikleri belirlendikten sonra özdirenç denkleminde hesaba katıldı. Hazırlanan 8 numunenin karışım oranları ve kütle miktarları Tablo 3.1' de gösterilmiştir.

	ue	5011011							
Numune	%	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	$Gd_2O_3$	%	$Eu_2O_3$	%	$Sm_2O_3$	Toplam
Adı	Mol	<b>(g</b> )	Mol	<b>(g</b> )	Mol	<b>(g)</b>	Mol	( <b>g</b> )	Kütle (g)
<b>B1</b>	75	3,494678	10	0,362497	5	0,175959	10	0,348817	4,381850
<b>B2</b>	70	3,261699	10	0,362497	10	0,351917	10	0,348817	4,324930
<b>B3</b>	65	3,028721	10	0,362497	15	0,527876	10	0,348817	4,267810
<b>B4</b>	60	2,795742	10	0,362497	20	0,703834	10	0,348817	4,210790
<b>B5</b>	75	3,494678	10	0,362497	10	0,351917	5	0,174359	4,384540
<b>B6</b>	70	3,261699	10	0,362497	10	0,351917	10	0,348717	4,324830
<b>B7</b>	65	3,028721	10	0,362497	10	0,351917	15	0,523076	4,266210
<b>B8</b>	60	2,795742	10	0,362497	10	0,351917	20	0,697434	4,207590

Tablo 3.1. Katıhal reaksiyonları ile oluşturulan dörtlü karışımların yüzde mol ve kütle değerleri

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabanlı katı elektrolit numunelerin elektriksel davranışları üzerine yapılan önceki çalışmalarda elektriksel iletkenliğin Arrhenius eşitliğine göre değişim gösterdiği vurgulanmıştır. Bu çalışmada da elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı logaritmik değişimi Arrhenius eşitliğiyle uyumlu olduğu gözlendi (Şekil-3.1).Buna ek olarak Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerisine katkılanan Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Lantanit oksit) tipi seramik tozların bu yapının saf kristal yapısını ve elektriksel iletkenlik mekanizmasını etkilediği vurgulanmıştır.

Elektriksel iletkenlik mobil iyonların örgü içi iyon boşlukları boyunca sergilediği taşınım (Transportation) hareketine bağlı olarak değişebilir. Bu bağlamda kristal örgü düzeninde anyon ve katyon atomlarının yerleşimi, anyon boşluk konsantrasyonu ve dizilimi, kristal boyutu gibi fiziksel parametreler göz önünde tutulmalıdır. Katkılama (Doping) işlemi, söz konusu kristal örgünün düzen-düzensizlik (Order-Disorder) geçişine katkı sağlayarak mobil iyonların kolayca hareket edebileceği anyon (O<sup>-2</sup>) boşluk sayısını arttırmak ve faz kararlılığını gerçekleştirmek için uygulandı. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölcümleri oda sıcaklığından yaklasık 1000 C ° ye kadar uzanan sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Elektriksel iletkenlik ölçümleri 15 °C sıcaklık artışlarında 5 Volt gerilim uygulayarak numune üzerinde dolanan akımın değeri ölçülerek gerçekleştirildi. Daha sonra elde edilen ölçüm verileri bir kanal vasıtası ile PC ye aktarılarak özdirenç hesaplama programı ile elektriksel özdirenç ve iletkenlik hesaplaması yapıldı. Şekil 3.1'de B-1 numunesinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği incelendiğinde sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliğin logaritmik değisimi doğrusaldır. Diğer numunelere ait iletkenlik grafikleri benzer şekilde olduğu gözlendi. Her bir karışımın düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde iki farklı elektriksel iletkenlik davranışı sahip olduğu gözlendi. Literatürde Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>tabanlı katı elektrolit malzemeler üzerine yapılan araştırmalarda da bu karakteristik davranışın varlığı bilinmektedir [72]. İki farklı sıcaklık bölgesinde belirginleşen lineer ilişkinin düşük ve yüksek sıcaklıkta aktivasyon enerjisinin farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu farklılık, sıcaklık artışıyla birlikte kristal örgü düzeninin bozulması ve atomların tekrar kararlı yapıya kavuşması için geçen sürede kristal örgü parametrelerinin değişimden kaynaklanmaktadır. Bu durumun faz geçişinden çok kristal yapının şekillenmesinden kaynaklandığı savunulabilir. Bu çalışmada Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerisine katkılanan malzemelerden Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in % mol katkı oranı sabit tutulup ilk adımda Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,sonraki adımda daSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in % mol katkı oranı değiştirilerek sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi incelendi.



Şekil 3.1.  $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z}$   $(Gd_2O_3)_x$   $(Sm_2O_3)_y(Eu_2O_3)_z$  dörtlü heterojen karışımında; (a)x=0.10, y=0.10 ve z=0.05 için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği,(b) x = 0.10, y = 0.10 ve z = 0.10 için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği



Şekil 3.2. (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x-y-z</sub> (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub> (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>z</sub> dörtlü heterojen karışımında; (c)x = 0.10, y = 0.10 ve z = 0.15 için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği, (d) x=0.10, y=0.10 ve z = 0.20 için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği



Şekil 3.3.  $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z} (Gd_2O_3)_x (Sm_2O_3)_y (Eu_2O_3)_z dörtlü heterojen karışımında; (e)x = 0.10, y = 0.05 ve z = 0.10 için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği, (f) x = 0.10, y = 0.10 ve z = 0.10 için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği$ 



Şekil 3.4.  $(Bi_2O_3)_{1 - x - y-z} (Gd_2O_3)_x (Sm_2O_3)_y (Eu_2O_3)_z$  dörtlü heterojen karışımında; (g)x = 0.10, y = 0.15 ve z = 0.10 için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği,(h) x = 0.10, y = 0.20 ve z = 0.10 için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği



Şekil 3.5.  $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z}$   $(Gd_2O_3)_x$   $(Sm_2O_3)_y$   $(Eu_2O_3)_z$  dörtlü heterojen karışımında; (a)x = 0.10, y = 0.10 ve z = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiklerinin karşılaştırması, (b) x = 0.10, y = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 ve z = 0.10 için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiklerinin karşılaştırması

Tablo 3.2. 750 °C de 100 saat ısıl işlem uygulanan (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x - y-z</sub> (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub> (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>z</sub> dörtlü karışımların 850 °C 'deki sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değerleri

Dörtlü Karışım	Numune	İletkenlik
Katkı Mol Oranları	Adı	(σ <sub>T</sub> )
		$(\Omega.cm)^{-1}$
x = 0.10, y = 0.10, z = 0.05	B1	17,9 x 10 <sup>-2</sup>
x = 0.10, y = 0.10, z = 0.10	B2	$7,51 \ge 10^{-2}$
x = 0.10, y = 0.10, z = 0.15	B3	9,59 x 10 <sup>-2</sup>
x = 0.10, y = 0.10, z = 0.20	B4	$3,62 \ge 10^{-2}$
x = 0.10, y = 0.05, z = 0.10	B5	$26,5 \ge 10^{-2}$
x = 0.10, y = 0.10, z = 0.10	B6	8,23 x 10 <sup>-2</sup>
x = 0.10, y = 0.15, z = 0.10	B7	3,89 x 10 <sup>-2</sup>
x = 0.10, y = 0.20, z = 0.10	B8	$3,04 \ge 10^{-2}$



Şekil 3.6. T=850 °C 'de % mol katkı oranına bağlı elektriksel iletkenlik değişimleri

#### 3.2. Aktivasyon Enerji Hesabı

Bizmut tabanlı katı elektrolit sistemlerinin düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde iki farklı aktivasyon enerjisine sahip olduğu önceki çalışmalarda da vurgulanan karakteristik bir davranıştır. Elektriksel iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilen 8 farklı numunenin aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliğine göre hesaplandı. Numunelere ait

sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik lineer (doğrusal) değişim grafiklerinden düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri saptandı. Her bir bölgeye karşılık gelen aktivasyon enerjileri hesaplandı. Tablo 3.3 'de düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerine karşılık gelen aktivasyon enerjileri verilmiştir. Şekil 3.7-3.14 de düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjileri grafiklerde belirtilmiştir.



Şekil 3.7. (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.75</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.10</sub>(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.10</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.05</sub> karışımı için düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjileri



Şekil 3.8. (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.70}$ (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.10}$ (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.10}$ (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.10}$  karışımı için düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjileri



Şekil 3.9. (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.65</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.10</sub>(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.10</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.15</sub> karışımı için düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjileri



Şekil 3.10. (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.60</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.10</sub>(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.10</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.20</sub> karışımı için düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjileri



Şekil 3.11. (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.75</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.10</sub>(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.05</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.10</sub> karışımı için düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjileri



Şekil 3.12. (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.70</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.10</sub>(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.10</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.10</sub> karışımı için düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjileri



Şekil 3.13. (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.65</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.10</sub>(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.15</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.10</sub> karışımı için düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjileri



Şekil 3.14. (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.60</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.10</sub>(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.20</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sub>0.10</sub> karışımı için düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjileri

Bizmut tabanlı seramik katı elektrolit sistemlerinde aktivasyon enerjisi sıcaklığın ve iletkenliğin fonksiyonu olduğundan, katkılanan malzemelerin mol katkı oranı elektriksel iletkenliği dolayısıyla aktivasyon enerjisinin büyüklüğünü etkileyebilir. (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{1-x-y}$ .  $_z(Gd_2O_3) _x(Sm_2O_3) _y(Eu_2O_3) _z$  dörtlü karışımlarından B1, B2, B3 ve B4 numunelerinde Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol katkı oranları sabit tutulurken Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol katkı oranı % 5, % 10,% 15,% 20 seçildi. B5, B6, B7 ve B8 numunelerinde ise Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol katkı oranları sabit tutulurken Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'in mol katkı oranı % 5, % 10,% 15,% 20 seçildi. Oluşturulan 8 farklı numunenin düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerine karşılık gelen aktivasyon enerjilerinin mol katkı oranına bağlı değişimleri Şekil 3.15' te karşılaştırıldı.



Şekil 3.15. (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x-y-z</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>z</sub> karışımının Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>yüzde mol katkı değerlerine bağlı olarak aktivasyon enerji değişiminin karşılaştırılması; (a)Düşük sıcaklık bölgesi, (b) Yüksek sıcaklık bölgesi

		Düşük Sıcaklık Bölgesi	Yüksek Sıcaklık Bölgesi	
Dörtlü Karışım	Numune	(500-700 °C)	(700-850 °C)	
Mol Oranları	Adı	Aktivasyon Enerjisi	Aktivasyon Enerjisi	
		(E <sub>a1</sub> ) eV	(E <sub>a2</sub> ) eV	
x = 0.10, y = 0.10, z = 0.05	B1	0.68	0.43	
x = 0.10, y = 0.10, z = 0.10	B2	0.70	0.55	
x = 0.10, y = 0.10, z = 0.15	B3	0.73	0.68	
x = 0.10, y = 0.10, z = 0.20	B4	0.64	0.67	
x = 0.10, y = 0.05, z = 0.10	B5	0.63	0.53	
x = 0.10, y = 0.10, z = 0.10	B6	0.65	0.52	
x = 0.10, y = 0.15, z = 0.10	B7	1.08	0.61	
x = 0.10, y = 0.20, z = 0.10	B8	0.86	0.75	

Tablo 3.3.	(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>1-x - y-z</sub> (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>y</sub> (Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>z</sub> dörtlü karışımları için yüksek ve
	düşük sıcaklık bölgelerine karşılık gelen aktivasyon enerji değerleri

#### 3.3. Kristal Yapı Analiz Sonuçları

Katı hal reaksiyonları ile üretilen toz ve palet numunelerin kristal yapı analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Uygulama Ve Araştırma Merkezinde bulunan Bruker AXS D8 Advance tipi difraktometre ile gerçekleştirildi. Toz numuneler 750 °C 'de 100 saat ısıl işleme (Sinterleme) tabii tutulduktan sonra agat havanda öğütüldü. Bu işlem tanecikli yapıda kristalleşmeyi sağlayarak numunenin kristal örgü yapısını daha doğru bir şekilde analiz etmeyi kolaylaştırmak için uygulandı. Toz ve palet numunelerin XRD analizleri oda sıcaklığında yapıldı. Tarama açısı 10° - 90° aralığında seçilirken tarama hızı 0.002° / dk olarak ayarlandı. Her bir numuneye ait XRD kırınım deseni tarama açısıyla fonksiyonel olarak değişen kırınım şiddetinin ölçülmesiyle elde edildi. Sadece belirli tarama açılarında gözlenen kırınım piklerinin homojen veya heterojen fazları içerip içermediği Diffrac Plus Eva paket programı vasıtasıyla belirlendi.

 $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z}(Gd_2O_3)_x(Sm_2O_3)_y(Eu_2O_3)_z$  dörtlü heterojen karışımında mol katkı oranları x = % 10, y = % 10 ve z = % 5, % 10, % 15, % 20 oranında seçildi. Bu numuneler B1, B2, B3 ve B4 olarak adlandırıldı. Toz ve palet formlarında üretilen bu dört numunenin XRD kırınım desenleri Şekil 3.16–3.20 'de gösterilmiştir. Bu kırınım desenlerinin önceki çalışmalarda sunulan sonuçlarla karşılaştırıldığında kristal örgünün

heterojen fazları içerdiği görüldü. Daha sonra yüzde mol katkı oranları x = % 10, y = % 5, % 10, % 15, % 20 ve z = % 10 seçilerek B5, B6, B7 ve B8 numuneleri oluşturuldu. Toz ve palet formlarında karakterize edilen bu dört numunenin XRD kırınım desenleri Şekil 3.21–3.25 'de gösterilmiştir. Bu karışımda  $Gd_2O_3ve Eu_2O_3$  yüzde mol katkı oranları sabit tutulup  $Sm_2O_3$  mol katkı oranı değiştirilerek karışımda oluşabilecek homojen ve heterojen fazlar araştırıldı. Kırınım desenleri incelendiğinde  $Sm_2O_3$  mol katkı oranı artışı yüksek iyonik iletkenlik sergileyen homojen  $\delta$  fazının kararlılığını etkilediğini söyleyebiliriz.



Şekil 3.16. 750 °C 'de 100 saat ısıl işleme tabii tutulan B1 numunesine ait XRD kırınım deseni (a) Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra B1 numunesinin XRD kırınım deseni (b) Elektriksel iletkenlik ölçümünden önce B1 numunesinin XRD kırınım deseni



Şekil 3.17. 750 °C'de 100 saat ısıl işleme tabii tutulan B2 numunesine ait XRD kırınım deseni (a) Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra B2 numunesinin XRD kırınım deseni (b) Elektriksel iletkenlik ölçümünden önce B2 numunesinin XRD kırınım deseni



Şekil 3.18. 750 °C 'de 100 saat ısıl işleme tabii tutulan B3 numunesine ait XRD kırınım deseni (a) Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra B3 numunesinin XRD kırınım deseni (b) Elektriksel iletkenlik ölçümünden önce B3 numunesinin XRD kırınım deseni



Şekil 3.19. 750 °C 'de 100 saat ısıl işleme tabii tutulan B4 numunesine ait XRD kırınım desenlerinin çakıştırılması (a) Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra B4 numunesinin XRD kırınım deseni (b) Elektriksel iletkenlik ölçümünden önce B4 numunesinin XRD kırınım deseni



Şekil 3.20. 750 °C 'de 100 saat ısıl işleme tabii tutulan B1, B2, B3 ve B4 numunelerinin XRD desenlerinin çakıştırılması. (a) B4 numunesinin XRD kırınım deseni, (b) B3 numunesinin XRD kırınım deseni, (c) B2 numunesinin XRD kırınım deseni, (d) B1 numunesinin XRD kırınım deseni,



Şekil 3.21. 750 °C 'de 100 saat ısıl işleme tabii tutulan B5 numunesine ait XRD kırınım desenlerinin çakıştırılması (a) Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra B5 numunesinin XRD kırınım deseni (b) Elektriksel iletkenlik ölçümünden önce B5 numunesinin XRD kırınım deseni



Şekil 3.22. 750 °C 'de 100 saat ısıl işleme tabii tutulan B6 numunesine ait XRD kırınım desenlerinin çakıştırılması (a) Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra B6 numunesinin XRD kırınım deseni (b) Elektriksel iletkenlik ölçümünden önce B6 numunesinin XRD kırınım deseni



Şekil 3.23. 750 °C 'de 100 saat ısıl işleme tabii tutulan B7 numunesine ait XRD kırınım desenlerinin çakıştırılması (a) Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra B7 numunesinin XRD kırınım deseni (b) Elektriksel iletkenlik ölçümünden önce B7 numunesinin XRD kırınım deseni



Şekil 3.24. 750 °C 'de 100 saat ısıl işleme tabii tutulan B8 numunesine ait XRD kırınım desenlerinin çakıştırılması (a) Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra B8 numunesinin XRD kırınım deseni (b) Elektriksel iletkenlik ölçümünden önce B8 numunesinin XRD kırınım deseni



Şekil 3.25. 750 °C 'de 100 saat ısıl işleme tabii tutulan B5, B6, B7 ve B8 numunelerinin XRD desenlerinin çakıştırılması. (a) B8 numunesinin XRD kırınım deseni, (b) B7 numunesinin XRD kırınım deseni, (c) B6 numunesinin XRD kırınım deseni, (d) B5 numunesinin XRD kırınım deseni,

### 3.4. Termal Analiz Sonuçları

Oluşturulan numunelerin termal analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma Ve Uygulama Merkezinde bulunan PERKİN ALMER DİAMOND model termal amaliz cihazı ile yapıldı. Toz ve palet formlarında bulunan 8 numunenin analizleri 100 °C -1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TG) ölçümlerinin tamamı döngüsel ısıtma-soğutma işlemi uygulanarak gerçekleştirildi. DTA eğrileri 10 °C / dk tarama adımında ölçüm alınarak oluşturuldu.

Sekil 3.26-3.33 'de DTA ve TG analiz sonuçları birlikte verilmiştir. Tüm şekillerde sunulan TG eğrileri ısıtma ve soğutma işlemi boyunca kütle kaybının ihmal edilebilecek kadar az olduğunu göstermektedir. Şekil-3.26 ve Şekil-3.30'da DTA eğrileri incelendiğinde faz geçişi olarak nitelendirilen kristal yapı deformasyonu ekzotermik veya endotermik pik olarak gözlendi. Şekil-1'de B1 numunesinin DTA (ısınma) eğrisi üzerinde ~801°C ve ~881°C de iki endotermik pikin oluştuğu görüldü. Aynı numunenin DTA (soğuma) eğrisi üzerinde ise ~778°C de ekzotermik pik oluşumu görüldü. Benzer endotermik ve ekzotermik pik oluşumları B5 numunesine ait DTA eğrisinde de rastlandı. DTA eğrilerinde belirginlesen endotermik ve ekzotermik pikler olası faz geçişlerini işaret ederek bu numunelerin heterojen faz yapısında olduğunu belirtmektedir. B3 numunesine ait DTA (1s1tma) eğrisi üzerinde ~729°C de oluşan ekzotermik piklerin numunenin fiziksel deformasyonu (çatlak) ile ilgili olduğu düşünüldü. Aynı numunenin DTA (Soğuma) eğrisine bakıldığında herhangi bir faz geçişinin olmadığı görülmektedir. Katkı miktarı artışına bağlı olarak DTA eğrileri üzerinde piklerin kaybolduğu gözlendi. B2, B4, B6, B7 ve B8 numunelerinin DTA eğrileri analiz edildiğinde pik oluşumu gözlenmediği ve bu sonucun XRD kırınım desenleri ile uyumlu olduğu görüldü. Bu sonuç söz konusu numunelerin homojen faz içerdiği ve bu fazın yüksek iyonik iletkenlik δ-fazı (fcc) olduğu XRD kırınım desenlerinden de görüldü.



Şekil 3.26. 750 °C'de 100 saat ısıl işlem uygulanan (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.75}(Gd_2O_3)$   $_{0.10}(Sm_2O_3)$   $_{0.10}(Eu_2O_3)$   $_{0.05}$  dörtlü heterojen karışımına ait DTA ve TG eğrileri



Şekil 3.27. 750 °C 'de 100 saat ısıl işlem uygulanan (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.70}$ (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.10}$ (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.10}$ (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.10}$  dörtlü heterojen karışımına ait DTA ve TG eğrisi



Şekil 3.28. 750 °C 'de 100 saat ısıl işlem uygulanan (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.65}$ (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.10}$ (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.10}$ (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.15}$  dörtlü heterojen karışımına ait DTA ve TG eğrisi



Şekil 3.29. 750 °C 'de 100 saat ısıl işlem uygulanan (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.60}$ (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.10}$ (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.10}$ (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.20}$  dörtlü heterojen karışımına ait DTA ve TG eğrisi



Şekil 3.30. 750 °C 'de 100 saat ısıl işlem uygulanan (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.75}(Gd_2O_3)$   $_{0.10}(Sm_2O_3)$   $_{0.05}(Eu_2O_3)$   $_{0.10}$  dörtlü heterojen karışımına ait DTA ve TG eğrisi



Şekil 3.31. 750 °C 'de 100 saat ısıl işlem uygulanan (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.70}(Gd_2O_3)$   $_{0.10}(Sm_2O_3)$   $_{0.10}(Eu_2O_3)$   $_{0.10}$  dörtlü heterojen karışımına ait DTA ve TG eğrisi



Şekil 3.32. 750 °C 'de 100 saat ısıl işlem uygulanan (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.65}$ (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.10}$ (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.15}$ (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.10}$  dörtlü heterojen karışımına ait DTA ve TG eğrisi



Şekil 3.33. 750 °C 'de 100 saat ısıl işlem uygulanan (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.60}$ (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.10}$ (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.20}$ (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $_{0.10}$  dörtlü heterojen karışımına ait DTA ve TG eğrisi

# 4. BÖLÜM

# TARTIŞMA VE SONUÇ

Katıhal reaksiyonları ile oluşturulan  $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z}$   $(Gd_2O_3)_x$   $(Sm_2O_3)_y$   $(Eu_2O_3)_z$  toz ve palet formdaki heterojen karışımların elektriksel, yapısal ve termal karakterizasyonları gerçekleştirildi.

Oluşturulan numunelerin Termal analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırıma Ve Uygulama Merkezi'nde bulundan Perkin Elmer Diamond marka cihaz ile gerçekleştirildi. DTA ve TG analizleri 25 °C - 1000 °C sıcaklık aralığında ısınma ve soğuma döngüsel işlemi ile normal atmosferik koşullarda yapıldı. Her bir numuneye ait TG eğrisi incelendiğinde analiz süresi boyunca kütle değişimi ihmal edilebilecek oranda az olduğu gözlendi. Elde edilen DTA analiz sonuçları XRD kırınım desenlerinde açığa çıkan sonuçlar ile karşılaştırıldı. Buna göre B1 ve B5 numunelerinin XRD kırınım desenlerinde görülen heterojen faz yapısı, DTA eğrilerinde oluşan endotermik ve ekzotermik piklerin varlığından da anlaşıldı. Ancak katkı oranı arttıkça endotermik ve ekzotermik piklerin oluşmadığı gözlendi. Bu sonuç yüzde mol katkı oranının, homojen faz yapısına sahip kristal örgü düzenini elde etmede önemli bir parametre olduğunu gösterdi. Öte yandan B3 numunesine ait DTA ısınma eğrisi incelendiğinde ~729 °C 'de gürültü düzeyinin sürekli değiştiği görüldü. Bu durumun faz geçişinden daha çok numune yapısında meydana gelen yapısal bozukluklardan kaynaklandığı düşünüldü.

Oluşturulan numunelerin kristal yapı analizleri elektriksel iletkenlik ölçümünden önce ve sonra olmak üzere iki adımda gerçekleştirildi. Her bir numunenin XRD kırınım deseni incelendiğinde katkı oranı değiştikçe kristal örgü yapısının da değiştiği gözlendi. İlk dört numunede Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzde mol katkı oranı sabit tutulup Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkı oranı arttırıldığında δ-fazına ait kırınım piklerinin belirginleştiği gözlendi. Aynı durum

son dört numunede Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkı oranları sabit tutulup Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkı oranı arttırıldığında da gözlendi. Bu durum, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tekli katkılama artışının istenen kristal yapının kararlı hale gelmesini sağladığını göstermektedir. Literatürde yer alan araştırmalarda Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerisine iyon yarıçapı Bi<sup>+3</sup> (1.17 Å) katyonunkinden daha küçük olan katkı iyonlarının katkılanması δ-fazını kararlı hale getirmede önemli bir opsiyon olduğu savunulmaktadır [72, 73]. Bu çalışmada katkılanan Gd<sup>+3</sup>, Sm<sup>+3</sup> ve Eu<sup>+3</sup> katyon yarıçapları sırasıyla 1.053 Å, 1.079 Å ve 0.950 Å büyüklüğündedir. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerisine katkılanan katyon atomlarının yarıçapı Bi<sup>+3</sup> katyon atomu yarıçapından küçük seçilmesi, δ-fazını kararlı hale getirmeyi kolaylaştırdığı görüldü. Bu işlemle birlikte katkı atomlarının Bi katyonlarıyla yer değiştirmesi ile birim hücre parametresinin küçülmesi ve dolayısıyla birim hücre hacminin azalmasına sebep olmaktadır. Düşük birim hücre parametresi δ-fazını daha geniş sıcaklık bölgesinde kararlı hale getirebilir.

Sıcaklığa bağlı oksijen iyon elektriksel iletkenlik grafikleri incelendiğinde, iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi Arrhenius eşitliğine göre olduğu gözlendi. Bu sonucun daha önceki çalışmalarda gözlenen sonuçlarla uyumlu olduğu görüldü. Düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi olmak üzere elektriksel iletkenliğin iki farklı davranış sergilediği gözlendi. Bu konu üzerine gerçekleştirilen önceki çalışmalarda da gözlenen bu durumun, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektrolit malzemelerin iki farklı aktivasyon enerjisini içeren elektriksel davranışından kaynaklandığı savunuldu. Düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri aktivasyon enerjileri sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiklerinden eğim hesabı yapılarak belirlendi. Buna göre düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri sırasıyla ~ 450-700 °C ve ~700-850 °C olarak secildi. Numunelerin düsük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında B5 numunesinin aktivasyon enerjisi en düşük değerde olup 0.63 eV şeklindedir. Bununla birlikte tüm karışımların 850 °C 'de sahip oldukları elektriksel iletkenlik değerleri ele alındığında en yüksek değer B5 numunesine aittir ve  $\sigma = 26,7$  x  $10^{-2}$  (cm. $\Omega$ )<sup>-1</sup> değerindedir. Buradan yola çıkarak katkı miktarına bağlı olarak aktivasyon enerjisi ve elektriksel iletkenliğin değiştiği görüldü. Düşük aktivasyon enerjisine sahip numunenin yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu sonucuna varıldı. Bununla birlikte Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol katkı oranı artışına bağlı olarak elektriksel iletkenliğin azaldığı gözlendi. Bu ise katkılama ile birlikte kristal örgü yapısının yeniden şekillenmesi olarak yorumlandı. Heterojen faza sahip B1 ve B5 numunelerinin elektriksel iletkenlikleri diğer numuneler ile karşılaştırıldığında daha yüksek değerde olduğu gözlendi. Bu sonuç heterojen faza sahip örgü yapısında yük taşıyıcı mobil iyonların örgü içerisinde hareket edebilecekleri serbest yolların daha fazla olduğu düşünüldü. Öte yandan homojen faz yapısında bulunan numunelerin elektriksel iletkenlikleri göreceli olarak daha düşük olması, kristal örgü düzeni içerisinde mobil iyonların gidebilecekleri yolların kısıtlanması, diğer bir deyişle örgü içinde elektriksel özdirencin artmasından kaynaklanıyor olabilir. $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristal yapısı üzerine yapılan araştırmalara göre, fcc kristal örgü yapısında oksijen iyon boşlukları [111] doğrultusunda yerleşebileceği tartışılmıştı. Bu varsayıma göre elektriksel iletkenlikteki düşüş, heterojen faz yapısında sahip olunan düzensiz kristal örgünün aksine, homojen fcc  $\delta$ -fazı oksijen alt örgü düzeninde boş iyon merkezlerinin [111] doğrultusunda dizilmelerinden kaynaklanabilir. Literatürde yer alan araştırmalarda yüksek oksijen iyon iletkenliği sergileyen  $\delta$ -fazının kararlılığı sağlanırken iyon iletkenliğinin azaldığı rapor edilmişti [73]. Bu çalışmada heterojen faza sahip B1 ve B5 numuneleri sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliklerinin homojen  $\delta$ -fazına sahip diğer numunelerden daha yüksek değerde olduğu saptandı (Tablo 4.1).

Numune Adı	T=850 °C 'de Elektriksel İletkenlik (σ <sub>T</sub> ) (Ω.cm) <sup>-1</sup>	Aktivasyon Enerjisi (eV)
B1	$17.9 \ge 10^{-2}$	0.68
B2	$7,51 \ge 10^{-2}$	0.70
B3	9,59 x 10 <sup>-2</sup>	0.73
B4	$3,62 \ge 10^{-2}$	0.64
B5	26,5 x 10 <sup>-2</sup>	0.63
B6	8,23 x 10 <sup>-2</sup>	0.65
B7	$3,89 \ge 10^{-2}$	1.08
B8	$3,04 \ge 10^{-2}$	0.86

Tablo 4.1. 750 °C de 100 saat ısıl işlem gören numunelerin elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması

Sonuç olarak, yapılan bu tez çalışmasında elde edilen verilerin literatürle uyumlu olmasının yanı sıra temel bilimlere ve teknolojik uygulamalara katkı yapması beklenmektedir. Ayrıca bu çalışmada yapılan üçlü katkılama işleminin, karışımların faz yapısı, elektriksel iletkenliği ve termal özellikleri üzerine etkileri gözlendi. Sonuç olarak üç farklı katkı malzemesi kullanımına bağlı olarak yüksek oksijen iyon iletkenliği sergileyen  $\delta$ -fazının kararlı hale getirilmesi sağlanmıştır.

## KAYNAKÇA

- Ellis, Michael W., Von S. M. R. And Nelson, Douglas J., 2002. Fuel Cell Systems: Efficient, Flexible Energy Conversion for the 21st century. Proceedings of the IEEE, 89 (1-2): 1808–1818.
- Hirschenhofer, J.H. Stauffer, D.B. Engleman, R.R. and Klett, M.G., 2000. Fuel Cell Handbook. EG&G Technical Services, Inc, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, 427pp.
- Beiter, P., Haas, K and Buchanan, S., 2014. U.S. Department of Energy's National Renewable Energy Laboratory (NREL), 121pp.
- Kurzweil, P., 2009. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Reference Module in Chemistry. Molecular Sciences and Chemical Engineering, 132: 579-595.
- Yamamoto, O., 2000. Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental Aspects and Prospects. Electrochemical Acta, 45: 2423-2435.
- Sorensen. B, 2012. Hydrogen and Fuel Cells (Second Edition), 30 Corporate Drive, Suite 400, Burlington, MA 01803, USA, 492pp.
- Shekhawat, D. Spivey J.J. And Berry, D. A., 2011. Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing, the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK, 555pp.
- Danial E. Doss., 2001. Fuel processors for automotive fuel cell systems: a parametric analysis. Journal of Power Sources, 102: 1–15.
- Paganelli, G., Guezennec, Rizzoni, Y.G. and Moran, G. MJ., 2002. Proton exchange membrane fuel cell system model for automotive vehicle simulation and control. Journal of Energy Resources Technology-Transaction of the ASME, 124: 20–27.
- Larminie, J. and Dicks, A., 2000. Fuel Cell Systems Explained. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England.
- Zhu, B., 2009. Solid oxide fuel cell (SOFC) technical challenges and solutions from Nano-aspects. International Journal of Energy Research, 13: 1126-1137.

- Kono, K., 2001. İmplementing Agreement Iea Advanced Fuel Cells Annual Report.(Web page: *http://www.ieafuelcell.com/fuelcells.php* (Date accessed: September 2015).
- Inaba, H. And Tagawa, H., 1996. Ceria-based solid electrolytes. Solid State Ionics, 83:1-16
- 14. Wang, Z. H., Sun, K. N., Shen, S. Y., Zhang, N. Q., Qiao, J. S. And Xu, P., 2008. Improved SOFC Performance With Continuously Graded Anode Functional Layer. Journal of Membrane Science, 320: 500-504
- Souza, S. D., Visco, S. J. And Jonghe, L. C. D., 1997. Thin-Film Solid Oxide Fuel Cell With High Performance At Low-Temperature, Solid State Ionics, 98: 57-61
- Schoonman, J., Dekker, J. P. J., Broers, W. And Kiwiet, N. J., 1991, Solid State Ionics, 46: 299.
- Minh, N. Q., 1993. Solid Oxide Fuel Cell Technology—Features and Applications. Journal of the American Ceramic Society, 76: 563.
- Ormerod, R.M., 2003. Solid Oxide Fuel Cells. Chemical Society Reviews, 32: 17-28.
- Wang, Z. H., Sun, K. N., Shen, S. Y., Zhang, N. Q., Qiao, J. S. And Xu, P., 2008. Improved SOFC Performance With Continuously Graded Anode Functional Layer. Journal of Membrane Science, 320: 500-504
- Carter, S., Selcuk, A., Chater, R.J., Kajda, J., Kilner, J.A. And Steele, B.C.H., 1992. Oxygen Transport in Selected Nonstoichiometric Perovskite-Structure Oxides. Solid State Ionics, 53-56: 597-605.
- Molenda, J., 2007. Functional Materials for the IT-SOFC. Journal of Power Sources, 173: 657-670.
- 22. Tsai T. And Barnett, S. A., 1997. Effect of LSM-YSZ Cathode on Thin-Electrolyte Solid Oxide Fuel Cell Performance. Solid State Ionics, 93(3-4): 207–217.
- 23. Souza, S. D., Visco, S. J. and Jonghe, L. C. D., 1997. Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature, **Solid State Ionics,98**: 57-61.

- 24. Brett, D.J.L., Atkinson, A., Brandon, N.P. And Skinner, S.J., 2008. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Chemical Society Reviews, 37: 1568-1578.
- Fruth, V., et al., 2006. Synthesis, Structure and Properties of Doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Journal of the European Ceramic Society, 26: 3011-3016.
- 26. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C.M. and Jitianu, M., 2004. Phases Investigation in the Antimony Doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System, Journal of European Ceramic Society, 24, (6):1295- 1299.
- 27. Harwig, H.A., 1978. On The Structure of Bismuth sesquioxide: The α, β, γ and δ-phase, Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie., 444, (1): 151-166.
- Medernach, J.W. and Snyder, R.L., 1978. Powder Diffraction Patterns and Structures of the Bismuth Oxides, Journal of American Ceramic Society, 61, (11-12): 494-497.
- 29. Sillen, L. G., 1937. X-Ray Studies on Bismuth Trioxide. Kemi Mineral Geology, 12 A: 1
- 30. Harwig, H. A. And Gerards, A. G., 1979. The Polymorphism Of Bismuth Sesquioxide .Thermochimica Acta, 28: 121-131
- Malmros, G., 1970. The Crystal Structure of α-Bi2O3. Acta. Chemical Scandanivia, 24: 384-396.
- 32. Harwig, H. A. 1978. On the Structure of Bismuth Sesquioxide: The  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\delta$ -Phase. Journal of Inorganic and General Chemistry, 444: 151-166.
- 33. Muktha, B., Guru Row, T. N., 2006. Crystal structure and ionic conductivity of a new Bismuth Tungstate, Bi<sub>3</sub>W<sub>2</sub>O<sub>10,5</sub>. Journal of Chemical Sciences, 118 (1): 43-46
- 34. Blower, S. K., Greaves, C., 1988. The Structure Of β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Powder Neutron Diffraction Data. Acta Crystallographica, C44: 587-589.
- Aurivillius, B., and Sillen, G., 1945. Polymorphy Of Bismuth Trioxide. Nature, 155: 305-306.
- 36. Willis, B. T. M., 1965. The Anomalous Behaviour of the Neutron Reflexion of Fluorite. Acta Crystallographica, 18: 75-76.
- 37. Battle, P. D., Catlow, C. R. A., Drennan, J. And Murray, A. D. J., 1983. The Structural Properties of the Oxygen Conducting δ Phase of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Journal of Physics C: Solid State Physics, 16: 561-566.
- 38. Takahashi, T., Esaka, T. and Iwahara, H., 1977. Conduction in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Oxide Ion Conductors under Low Oxygen Pressure. Current Blackening of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte, Journal of Applied Electrochemistry, 7: 299.
- Wiemhöferet, D. et al., 1996. Oxide Ion Conducting Solid Electrolyte Based On Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Solid State Ionics, (3-4), 89: 179-196.
- 40. Verkerk, M. J., Keizer, K. and Burggraaf, A. J., 1980. High Oxygen Ion Conduction in Sintered Oxides of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. Journal of Applied Electrochemistry, 10: 81-90.
- 41. Shannon, R.D., 1976. Revised Effective Ionic Radii And Systematic Studies Of Interatomic Distances In Halides And Chalcogenides. Acta Crystallogr. A, 32: 751–767.
- 42. Skinner, S. J., and Kinler, J. A., 2003. Oxygen ion conductors. Materials Today, 6: 30.
- 43. Singhal, S.C. And Kendall, K., 2003. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications: Fundamentals, Design and Applications, Elsevier Limited, 393 pp.
- 44. Dos Santos, T.O., Carvalho, J.F. And Hernandes, A.C., 2004. Synthesis and Crystal Growth of Sillenite Phases in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System, Crystal Research Technology, 39 (10): 868-872.
- 45. Vielstich, W., Yokokawa, H. And Gasteiger H.A., 2010. Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications. Advances in Electro catalysis, Materials Diagnostics and Durability, part 5, John Wiley And Sons Ltd, 580 pp.
- 46. Gattow, G., Schütze, D., 1964. Über Wismutoxide. VI. uberein Wismut (III)-oxid mit höherem sauerstoffgehalt (β-modifikation). Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 328 (1-2): 44-68.

- Fergus, J., X. Li., Wilkinson, D. And Zhang, J., 2008. Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance. Taylor and Fracis Group, 64 pp.
- Yacobi, B.G., 2003. Semiconductor Materials, an Introduction to Basic Principles. Springer Science Business Media New York, 228pp.
- 49. Park, J. Y., Yoon, H. And Wachsman, E. D., 2005. Stable and High Conductivity Ceria/Bismuth Oxide Bilayer Electrolytes for Lower Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Journal of the American Ceramic Society, 88: 2402.
- 50. Dos Santos, T.O., Carvalho, J.F. And Hernandes, A.C., 2004. Synthesis and Crystal Growth of Sillenite Phases in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system, Crystal Research Technology, 39, (10): 868-872.
- 51. Chehab, S., Conflant, P., Drache, M., Boivin, J-C. And Mcdonald, G., 2003. Solid-State Reaction Pathways of Sillenite-Phase Formation Studied by High-Temperature X-Ray Diffractometry and Differential Thermal Analysis. Material Research Bullettin, 38: 875-897.
- 52. Kayali R, Kasikci M, Durmus S, Ari M., 2011. Investigation Of Electrical, Structural And Thermal Stability Properties Of Cubic (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x-</sub> v(Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>v</sub> ternary system. Fuel Cells: 1219-1234.
- 53. Takeyama, T., Takahashi, N., Nakamura, T. And Ito, S., 2004. Growth of the High Reflectivity Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass Films By Atmospheric Pressure Halide CVD, Optical Materials, 26 (4): 413-415.
- Inaba, H. And Tagawa, H., 1996. Ceria-Based Solid Electrolytes. Solid State Ionics, 83: 1-16.
- 55. Kharton, V. V., Marques, F. M. B. And Atkinson, A., 2004. Transport Properties Of Solid Oxide Electrolyte Ceramics: A brief review. Solid State Ion., 174: 135– 149.
- 56. Kobayashi, K. And Tsunoda, T., 2004. Oxygen Permeation and Electrical Transport Properties of 60 vol. % Bi1.6Y0.4O3 and 40 vol. % Ag Composite Prepared by The Sol-gel Method, Solid State Ionics, 175(1-4): 405-408.

- 57. Medernach, J.W. and Snyder, R.L., 1978. Powder Diffraction Patterns and Structures of the Bismuth Oxides. Journal of American Ceramic Society, 61 (11-12): 494-497.
- 58. Thompson, P., Cox, D. E. And Hastings, J. B., 1987. Rietveld Refinement of Debye–Scherrer Synchroton X-ray Data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Journal of the Application Crystallgraphy, 20: 79–83.
- Reynolds, Jr., R. C., 1989. Diffraction by Small and Disordered Crystals, Modern Powder Diffraction, Mineralogical Society of America, 20: 145–181.
- 60. Moore, D. M. and Reynolds, Jr., R. C., 1989. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis Of Clay Minerals, Oxford University Press: 322.
- Tarascon, J. M. Page, Y. Le Barboux, P. Bagley, B. G. Greene, L. H. McKinnon, W. R. Hull, G. W. Giroud, M. And Hwang D. M., 1988. Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase Bi<sub>4</sub>(Sr,Ca)<sub>6</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>16+x</sub> .Physical Revive, B 37: 9832-9389.
- Coats, A. W.Redfern, J. P., 1963. Thermogravimetric Analysis. A Review. Analyst, 88: 906–924.
- 63. D'Antone, S., Bignotti, F., Sartore, L., D'Amore, A., Spagnoli, G., Penco, M., 2001. Thermogravimetric Investigation of Two Classes of Block Copolymers Based on Poly (lactic-glycolic acid) And Poly (ε-caprolactone) Or Poly (ethylene glycol). **Polymer Degradation and Stability, 74**: 119–124.
- 64. Mandilaras, I.D., Kontogeorgos, D.A., Founti, M.A., 2015. A Hybrid Methodology for the Determination of the Effective Heat Capacity of PCM Enhanced Building Components, **Renewable Energy**, 76: 790.
- 65. Ushakov, S. V., Navrotsky, A. Green, D. J., 2012. Experimental Approaches to the Thermodynamics of Ceramics Above 1500°C, Journal of the American Ceramic Society, 95: 1463-1482.
- 66. Bozoklu, M., Turkoglu, O., Yılmaz, S., Arı, M., Belenli, I., 2010. Oxide Ionic Conductivity and Crystallographic Properties of Tetragonal Type Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Solid Electrolyte Doped With Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Materials Science and Technology, 26(10): 1239-1247.

- 67. Šesták, J., Holba, P., 2013. Heat Inertia and Temperature Gradient in the Treatment of DTA Peaks. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 113: 1633-1643.
- Wachsman, E. D. And Lee, K. T., 2011. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. Science, 334: 935–939.
- Boyapati, S., Wachsman, E. D. And Jiang, N., 2001. Effect of Oxygen Sublattice Ordering On Interstitial Transport Mechanism and Conductivity Activation Energies in Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides. Solid State Ionics, 140: 149-160.
- 70. Joh, D. W., Park, J. H., Kim, D. Y., Yun, B. H. And Lee, K. T., 2016. High performance zirconia-bismuth oxide nanocomposite electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources, 320: 267–273.
- 71. Vinke IC, Seshan K, Boukamp BA, Vries KJ de, Burggraaf AJ., 1989. Electrochemical Properties of Stabilized δ- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Oxygen Pump Properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions. Solid State Ionics, 34: 235-242.
- 72. Jin, S.M. And Tang, M. And Yang, W., 2001. Preparation of Catalyst for Ammoxidation of Propylene in Chlorination Salts Systems (II)—Catalytic Activity Rating Of Bi Containing Catalyst. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 32 (4): 247–250.
- 73. Jiang, N. and Wachsman, E. D., 1999. Structural Stability and Conductivity of Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides. Journal of American Ceramic Society, 82: 3057–3064.

# ÖZGEÇMİŞ

# KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Murat BALCI Uyruğu: Türkiye (TC) Doğum Tarihi ve Yeri: 24 Ocak 1988, Ordu Medeni Durumu: Evli Ofis -Tel: +90 352 207 66 66 / Dahili: 33129 Cep -Tel: +90 553 546 42 27 E-mail: muratbalci@erciyes.edu.tr Yazışma Adresi: Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü 38039 Talas/KAYSERİ

# EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans		
Lisans	Cumhuriyet Ünv. / FİZİK	2011
Lise	ORDU/ Ünye Yabancı Dil Ağırlıklı Lise, Ordu	2006

## İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2014- Halen	Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü	Araştırma Görevlisi

#### YABANCI DİL

İngilizce, Orta

### YAYINLAR

 Murat Balci, M. A. Boz, I. Demir, I. Altuntas, D. Kılıç and S. Elagoz, "Growth Temperature Effects On Surface Morphology Of Epitaxial GaAs Layers Grown By Mocvd", **30th International Physics Congress 2-5 September** 2013, Istanbul – Turkey.