

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

**Ho₂O₃ ve Tb₄O₇ DOPE EDİLMİŞ Bi₂O₃ POLİMORFLARININ
KRİSTALLOGRAFİK ve ELEKTRİKSEL İLETKENLİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Proje No:
FBY-10-3016**

**Proje Türü
Yüksek Lisans Tezi**

SONUÇ RAPORU

**Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR
Fen Fakültesi/Fizik Bölümü**

**Araştırmacı:
Zeynep GENCER
Fen Fakültesi/Fizik Bölümü**

Temmuz 2011
KAYSERİ

Doç.Dr. Yılmaz DAĞDEMİR danışmanlığında Zeynep GENCER tarafından hazırlanan "**HfO₂O₃ Ve Tb₄O₇ Dope Edilmiş Bi₂O₃ Polinorflarının Kristallografik Ve Elektriksel İletkenlik Özelliklerinin Araştırılması**" adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü FİZİK Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

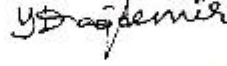
22.07.2011

JÜRİ:

Başkan : Prof.Dr.Mustafa GENÇASLAN

Çye : Doç.Dr. Yılmaz DAĞDEMİR

Üye : Doç.Dr.Mehmet ARI



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 02/08/2011 tarih ve 2011/26-08 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

02.08./2011...



Prof.Dr. Necmettin KARASU
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamda tez danışmanlığımı üstlenen, bu çalışmalar esnasında ilgi ve yardımını esirgemeyen Sayın hocam Doç. Dr.Yılmaz DAĞDEMİR ve Doç.Dr. Mehmet ARI'ya en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarında ilgi, destek ve manevi yardımlarını esirgemeyen Sayın Semra DURMUŞ'a, Murat DEMİREL'e ve Emre DİYARBAKIRLI'ya teşekkür ederim.

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezindeki analiz çalışmalarında titizlik ve yakın ilgilerinden dolayı İhsan AKŞİT, Altınay BOYRAZ ve Fatma KILIÇ' a teşekkür ederim.

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

**Ho₂O₃ ve Tb₄O₇ DOPE EDİLMİŞ Bi₂O₃ POLİMORFLARININ
KRİSTALLOGRAFİK ve ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Zeynep GENCER

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2011

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR

ÖZET

Bu çalışmanın ana amaçları bizmut trioksit-holmiyum trioksit-terbiyum peroksit üçlü sisteminde bilinmeyen yeni fazların elde edilmesi ve sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik özelliklerinin belirlenmesidir. Açık atmosferde yürütülen tepkimelerde elde edilen ürünler X-ışınları toz difraksiyonu yöntemi ile karakterize edildi. X-ışınları toz difraksiyon sistemi ile alınan toz desenlerinin indekslemeleri yapılarak birim hücre parametreleri saptandı. Sonuç olarak homojen katı çözeltiler tespit edildi.

(Bi₂O₃)_{1-(x+y)} (Ho₂O₃)_x (Tb₄O₇)_y formülünde x=0.05'e karşılık y=0.1,0.15,0.2 ve x=0.1'e karşılık y=0.05,0.15,0.2 mol aralığında eklenen katkı miktarlarında δ -Bi₂O₃ tipinde kübik katı çözelti bölgesi bulunduğu gözlemlendi. Tespit edilen homojen fazlar için dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçümü, SEM ve TG/DTA analizleri yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Bi₂O₃, Ho₂O₃, Tb₄O₇, Katı çözelti, X-ışınları toz difraksiyonu (XRD), Oksijen iyonik iletkenliği

**ELECTRICAL PROPERTIES AND CRYSTALLOGRAPHIC INVESTIGATION
OF Ho_2O_3 and Tb_4O_7 DOPED Bi_2O_3 POLYMORPHS**

Zeynep GENCER

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, July 2011

Thesis Supervisor: As. Assist. Prof.Dr. Yılmaz DAĞDEMİR

ABSTRACT

The main aims of this study to determine new phases of bismuth trioxide holmium trioxide and terbium peroxide ternary system and the temperature dependence of the electrical transport properties. The reaction products obtained in an open air atmosphere were characterized by x-ray powder diffractions (XRD). The unit cell parameters were defined from the indexes of the powder diffraction patterns.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ in the formula $x=0.05$ versus $y=0.1,0.15,0.2$ and $x=0.1$ versus $y=0.05,0.15,0.2$ in the mole range $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ cubic solid solution region was found. Thermal behavior and thermal stability of the phases were investigated by thermal analysis techniques. Surface and grain properties of the related phases were determined by SEM analysis. The temperature dependence of the electrical properties of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ solid solution was measured by four point probe d.c. conductivity method.

Keywords: Bismuth trioxide, Bi_2O_3 , Solid oxide electrolyte, XRD, Oxygen ionic conduction, Holmium trioxide, Ho_2O_3 , Terbium Peroxide, Tb_4O_7

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI.....	<u>Sayfa</u> ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI.....	iii
KABUL ve ONAY	iv
TEŞEKKÜR	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. X-Işınları Difraksiyon Spektroskopisi (XRD).....	4
1.1.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD).....	5
1.1.2. Kristal Yapı Analizi.....	6
1.1.3. Difraksiyon Desenlerinin Yorumu.....	7
1.2. X-Işınları Toz Difraksiyon Çalışmalarında Kullanılan Aletler ve Uygulanışı	8
1.2.1. X-ışınları Toz Difraktometresi.....	8
1.2.2. Sistemdeki Fazların Analizi	9
1.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....	11
1.4. Elektriksel İletkenlik.....	12
1.4.1. Elektriksel İletkenliğin Açıklaması.....	12
1.4.2. Öz direncin Ölçülmesi.....	16
1.4.3. Bi₂O₃ ve Polimorflarında İyonik İletkenlik.....	19
1.4.4. 4 Nokta D.C. İletkenlik Ölçüm Metodunda Kullanılan Cihazlar ve Uygulanışı	23
1.5. Termal Analiz.....	26
1.5.1. Termal Analiz Yöntemleri	26
1.5.2. Termogravimetri (TG).....	27

1.5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	29
---	----

2. BÖLÜM

KULLANILAN KİMYASALLAR

2.1. Bizmut Trioks(Bi_2O_3).....	32
2.2. Terbiyum peroksit(Tb_4O_7).....	33
2.3. Holmiyum trioksit(Ho_2O_3).....	33

3. BÖLÜM

BULGULAR

4.1 Bi_2O_3 Tabanlı Ho_2O_3 Ve Tb_4O_7 Katkılı Karışımların Hazırlanması	35
4.2. DENEYSEL SONUÇLAR	37
4.2.1. X –Işınları Toz Difraktometresi Ölçüm Sonuçları	37
4.2.2. TG/DTA Analiz Sonuçları	45
4.2.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları	47
4.2.4. SEM Ölçüm Sonuçları	55

4. BÖLÜM

SONUÇ ,TARTIŞMA VE ÖNERİLER	56
-----------------------------------	----

KAYNAKLAR.....	58
----------------	----

ÖZGEÇMİŞ

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1 İletkenliğin Sınıflandırılması	12
Tablo 1.2 Malzemelerin Elektriksel İletkenlik Değerleri	13
Tablo 1.3 Termal Analiz Yöntemleri	26
Tablo 3.1 A1....A7 örneklerinde kullanılan Ho_2O_3 , Tb_4O_7 katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri	35
Tablo 3.2 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ üçlü sisteminde gözlenen fazlar	37
Tablo 3.3 .%20 Tb_4O_7 –%5 Ho_2O_3 Katkılı 750°C 100 Saat (3 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) XRD Spektrumunun Verileri	38
Tablo 3.4 .%20 Tb_4O_7 –%10 Ho_2O_3 Katkılı 750°C 100 Saat (3 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) XRD Spektrumunun Verileri.....	39
Tablo 3.5 .%15 Tb_4O_7 –%5 Ho_2O_3 Katkılı 750°C 100 Saat (3 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) XRD Spektrumunun Verileri.....	40
Tablo 3.6 .%15 Tb_4O_7 –%10 Ho_2O_3 Katkılı 750°C 100 Saat (3 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) XRD Spektrumunun Verileri	41

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. X-Işınları Toz Difraktometresinin Bileşenleri.....	5
Şekil 1.2. X-Işınlarının Bir Kristal Tarafından Difraksiyonu	7
Şekil 1.3. X-Işınları Toz Difraksiyon Ölçümleri İçin Kullanılan Bruker AXS D8 Advance Tipi Difraktometre	8
Şekil 1.4. Goniometre Ünitesi	8
Şekil 1.5. Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi.....	11
Şekil 1.6. PEM Yakıt Hücresi	15
Şekil 1.7. SOFC	15
Şekil 1.8. İki Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği	16
Şekil 1.9. 4-Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği	18
Şekil.1.10. Florit (CaF_2) Yapı Modeli	21
Şekil 1.11. Gattow Modeli'ne Göre BiO 'ın Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı	22
Şekil 1.12. Sillen Modeli'ne Göre BiO 'ın Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.....	22
Şekil 1.13. Willis Modeli'ne Göre BiO 'ın Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı	23
Şekil 1.14. Hidrolik Pres Makinesi.....	24
Şekil 1.15. İletkenlik Ölçüm Kitinin Şekli.....	24
Şekil 1.16. 4-Nokta DC Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği Çalışma Prensibi	25
Şekil 1.17. Termik Terazı Diyagramı	27
Şekil 1.18. DTA Eğrisi.....	30
Şekil 1.19. Termal Ölçümlerinde Kullanılan TG-DTA Ölçüm Sistemi	31
Şekil 2.1. Saf Bi_2O_3 'ün kristal yapısı.....	32
Şekil 2.2. Saf Ho_2O_3 'ün Kristal Yapısı.....	33
Şekil 3.1. Tb_4O_7 – Ho_2O_3 Katkılanmış δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları (%20 Tb_4O_7 –%5 Ho_2O_3).....	38
Şekil 3.2. Tb_4O_7 – Ho_2O_3 Katkılanmış δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları (%20 Tb_4O_7 –%10 Ho_2O_3).....	39
Şekil 3.3. Tb_4O_7 – Ho_2O_3 Katkılanmış δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları (%15 Tb_4O_7 –%5 Ho_2O_3).....	40
Şekil 3.4. Tb_4O_7 – Ho_2O_3 Katkılanmış δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları (%15 Tb_4O_7 –%10 Ho_2O_3).....	41
Şekil 3.5. Tb_4O_7 – Ho_2O_3 Katkılanmış δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları	

(%10 Tb ₄ O ₇ –%5 Ho ₂ O ₃).....	42
Şekil 3.6. Tb ₄ O ₇ –Ho ₂ O ₃ Katkılanmış δ-Bi ₂ O ₃ Fazlarının XRD Spektrumları	
(%5 Tb ₄ O ₇ –%10 Ho ₂ O ₃).....	43
Şekil 3.7. Tb ₄ O ₇ –Ho ₂ O ₃ Katkılanmış δ-Bi ₂ O ₃ Fazlarının XRD Spektrumları	
(%5 Tb ₄ O ₇ –%5 Ho ₂ O ₃).....	44
Şekil 3.8. %10 Mol Tb ₄ O ₇ -%5 Mol Ho ₂ O ₃ katkı 750°C 100 Saat’de Sentezlenen ve Isıl İşlem Sonrası δ-Bi ₂ O ₃ ’in TG/DTA Grafiği.....	45
Şekil 3.9. %10 Mol Tb ₄ O ₇ -%5 Mol Ho ₂ O ₃ katkı 750°C 100 Saat’de Sentezlenen 3 Kez Elektriksel İletkenlik Sonrası δ-Bi ₂ O ₃ ’in TG/DTA Grafiği.....	46
Şekil 3.10. %5 Mol Tb ₄ O ₇ -%10 Mol Ho ₂ O ₃ katkı 750°C 100 Saat’de Sentezlenen ve Isıl İşlem Sonrası δ-Bi ₂ O ₃ ’in TG/DTA Grafiği	46
Şekil 3.11. %5 Mol Tb ₄ O ₇ -%10 Mol Ho ₂ O ₃ katkı 750°C 100 Saat’de Sentezlenen kez Elektriksel İletkenlik Sonrası δ-Bi ₂ O ₃ ’in TG/DTA Grafiği.....	47
Şekil 3.12. %20 Mol Tb ₄ O ₇ -%5 Mol Ho ₂ O ₃ katkı 750°C 100 Saat’de Sentezlenen Elektriksel iletkenlik Grafikleri.....	48
Şekil 3.13. %20 Mol Tb ₄ O ₇ -%10 Mol Ho ₂ O ₃ katkı 750°C 100 Saat’de Sentezlenen Elektriksel iletkenlik Grafikleri.....	48
Şekil 3.14. %15 Mol Tb ₄ O ₇ -%5 Mol Ho ₂ O ₃ katkı 750°C 100 Saat’de Sentezlenen Elektriksel iletkenlik Grafikleri.....	49
Şekil 3.15. %15 Mol Tb ₄ O ₇ -%10 Mol Ho ₂ O ₃ katkı 750°C 100 Saat’de Sentezlenen Elektriksel iletkenlik Grafikleri.....	50
Şekil 3.16. %10 Mol Tb ₄ O ₇ -%5 Mol Ho ₂ O ₃ katkı 750°C 100 Saat’de Sentezlenen Elektriksel iletkenlik Grafikleri.....	51
Şekil 3.17. %5 Mol Tb ₄ O ₇ -%10 Mol Ho ₂ O ₃ katkı 750°C 100 Saat’de Sentezlenen Elektriksel iletkenlik Grafikleri.....	52
Şekil 3.18. %5 Mol Tb ₄ O ₇ -%5 Mol Ho ₂ O ₃ katkı 750°C 100 Saat’de Sentezlenen Elektriksel iletkenlik Grafikleri.....	53
Şekil 3.19. 750°C (100s) Isıl İşleme Sentezlenen Katı Elektrolitlerin Elektriksel İletkenliğinin Ho ₂ O ₃ ve Tb ₄ O ₇ Katkı Konsantrasyonuna Bağlı değişimi	54
Şekil 3.20.%10 Mol Tb ₄ O ₇ -%5 Mol Ho ₂ O ₃ katkı numunenin 750°C 100 Saat’de SEM Görüntüsü.....	55
Şekil 3.21. %10 Mol Tb ₄ O ₇ -%5 Mol Ho ₂ O ₃ katkı numunenin 750°C 100 Saat’de SEM Görüntüsü.....	55

GİRİŞ

Bilindiği gibi, kullanımı kolay ve enerji-iş dönüşümü yüksek olduğu için günlük hayatımızda en fazla kullanılan geleneksel yakıt olan petrol gün geçtikçe azalmaktadır. Petrolün en çok kullanıldığı alan, başta taşıtlar olmak üzere uçakları da içine alan ulaşım"dır. Bunun yanı sıra petrol ile çalışan santrallerde üretilen elektrikle çalışan birçok elektrik aletlerini de bunlara ilave etmek gerekir. Bilim adamları petrol bitmeden onun yerini doldurabilecek yeni alternatif enerji kaynaklarını aramaya başlamışlar ve şimdiden otomobil üreticileri akülerle çalışan arabaları üretmişlerdir. Yakın bir gelecekte de bütün taşıtları elektrikle çalışan taşıtlar olarak üretmeyi planlamaktadırlar. Bunun için gerekli olan elektrik enerjisini yakıt pilleri kullanarak elde etmeyi tasarlamaktadırlar. Bunların başında hidrojenle çalışan yakıt pilleri gelmektedir. Yakıt pillerinde kullanılacak hidrojenin maliyetinin düşük olması için fotovoltaiik pillerle elde edilen elektrik enerjisi kullanılarak sudan elektroliz yoluyla elde edilmesi düşünülmekte ve bu konulardaki araştırmalar hızla devam etmektedir. Bu nedenle, yakıt pili teknolojilerine olan ilgi gittikçe artmaktadır.

İlk yakıt hücresi 1839'da Sir William Grove tarafından keşfedildikten sonra bu alandaki çalışmalar artmış ve 1932'lerde oldukça iyi gelişmeler sağlanmıştır. 1952 yılında NASA ilk defa uzay çalışmalarında yakıt pillerini uzay aracının elektrik enerjisini sağlamak için kullanmış ve 1960' lı yıllarda ise yakıt hücresi ile çalışan ilk traktör yapılarak ulaşımında kullanılabileceği ispatlanmıştır. 1970'li yıllarda General Motor "Elektrovan" adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiş ve yine bu yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlatılmış olup, bu amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal laboratuvarlarında da araştırma birimi kurulmuştur. Bu gelişmeleri 1980' li yıllarda yakıt hücreli tren, 1990' lı yıllarda yakıt hücreli denizaltı ve uçak takip etmiştir. Bütün bu uygulamalara ilaveten yakıt hücreleri son yıllarda güç santrallerinde de yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır.

Yukarıda anlatıldığı gibi, dünyanın enerji darlığıyla yüz yüze gelmeye başlamasıyla birlikte yakıt hücreleri daha çok önem kazanmış ve bunun bir sonucu olarak birçok araştırmacı yakıt pilleri üzerinde teorik ve deneysel çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Bu çalışmalar yakıt pillerinde kullanılan elektrotlar, elektrotlara yakıt taşıyan kanal sistemleri ve bilhassa yakıt pilinin kalbini oluşturan elektrolitler üzerine yoğunlaşmıştır. Üzerinde çalışılan elektrolitlerin başında özellikle düşük çalışma sıcaklıkları, yüksek güç yoğunlukları ve yüksek enerji dönüşüm verimine sahip olmaları nedeniyle otomobillerde, dizüstü bilgisayarlarında ve elektrikle çalışan bütün aletlerde kolayca uygulanabilirliğinin olması bakımından PEM (polimer elektrolit zarlı yakıt pili) gelmektedir. Fakat yakıt pillerinde kullanılan PEM' nin sentezlenmesinin zor ve buna bağlı olarak maliyetinin çok yüksek olması nedeniyle araştırmacılar maliyetleri düşük ve daha verimli yeni elektrolitler üzerinde araştırmalara başlamışlardır. Bu tür elektrolitlerden biride, katı oksit yakıt pil (KOYP) veya literatürdeki adı ile solid oxide fuel cell (SOFC)'lerde kullanılan katı hal reaksiyonu ile elde edilen elektrolitlerdir.

Maliyetinin ucuz olmasının yanı sıra KOYP'lerin kullanışlı olmaları, yakıt olarak saf hidrojenin yanı sıra doğal gaz, metanol kullanılabilmesi, sessiz çalışmaları, atık problemlerinin olmaması, tasarımı basit, imalatı ve kullanımı kolay olması nedeniyle bu sistemlerin geliştirilmesi amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. KOYP (SOFC), 700° C - 1000 ° C' lik bir sıcaklık aralığında çalışır. Katı oksit yakıt hücresi hidrokarbon yakıtlarından elektrik üretmek için en çok arzu edilen yakıt hücresi olarak düşünülmektedir.

KOYP temel olarak, katı halde oksijen iyonik iletkenliğine sahip bir katı elektrolitten oluşmaktadır. Bir katı elektrolitte enerji dönüşümü teorik olarak % 100'dür. Ancak pratikte, şu ana kadar bilinen en verimli elektrolitlerde bile bu dönüşüm %60-70 civarındadır. Dolayısıyla katı oksit elektrolitleri ile ilgili bilimsel çalışmalar, verimi daha yüksek yeni katı elektrolitlerin sentezlerine yönelmiştir. Bu durum ancak düşük sıcaklıkta yüksek iyonik iletkenlik özelliğine sahip yeni katı elektrolitlerin sentezlenmeleriyle sağlanabilecektir. İyi bir O²⁻ iyonu elektriksel iletkenlik özelliği göstermesinden dolayı Bi₂O₃ tabanlı katı elektrolit sistemlerinin son zamanlarda kristalografik ve elektrik iletkenlikleri araştırılmakta ve tartışılmaktadır. Bilimsel

Çalışmaların daha düşük sıcaklıklarda, daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliğine ve daha yüksek verime sahip yeni elektrolitlerin üretilmesi, karakterize edilmesi gibi konularda yoğunlaştığı anlaşılmaktadır

Bu tez çalışmasında, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ üçlü sisteminde farklı mol oranlarında katkılanarak, 750 °C, 100 saatte ısıtılma tabi tutularak 7 örnek elde edildi. Elde edilen bu örneklerin kararlı bir yapıya sahip olup olmadıkları ve kristal yapıları XRD, DTA ve TGA ölçümleri, yüzey yapıları SEM ölçümleri ve örneklerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla nasıl değıştikleri dört-nokta probe ölçümleri ile tespit edildi. Çalışmanın giriş bölümünde kısaca yakıt pillerinin önemi ve yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolitlerle ilgili yapılan çalışmalardan bahsedilmiştir. Birinci bölümde, yapısal, yüzeysel, ısısal ve elektriksel iletkenlik ölçümlerinin nasıl yapıldığı anlatılmıştır. İkinci bölümde, kullanılan sarf malzemeler ile ilgili olarak teorik bilgilere yer verilmiştir. Üçüncü bölümde, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ üçlü sisteminin sentezlenmesi boyunca yapılan işlemler ve hazırlanan örneklerin yapısal, yüzeysel, ısısal ve elektriksel iletkenlik ölçümlerinin sonuçları verilmiştir. Dördüncü bölümde, elde edilen bulgular ve bunların fiziksel yorumları detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. X-Işınları Difraksiyon Metodu (XRD)

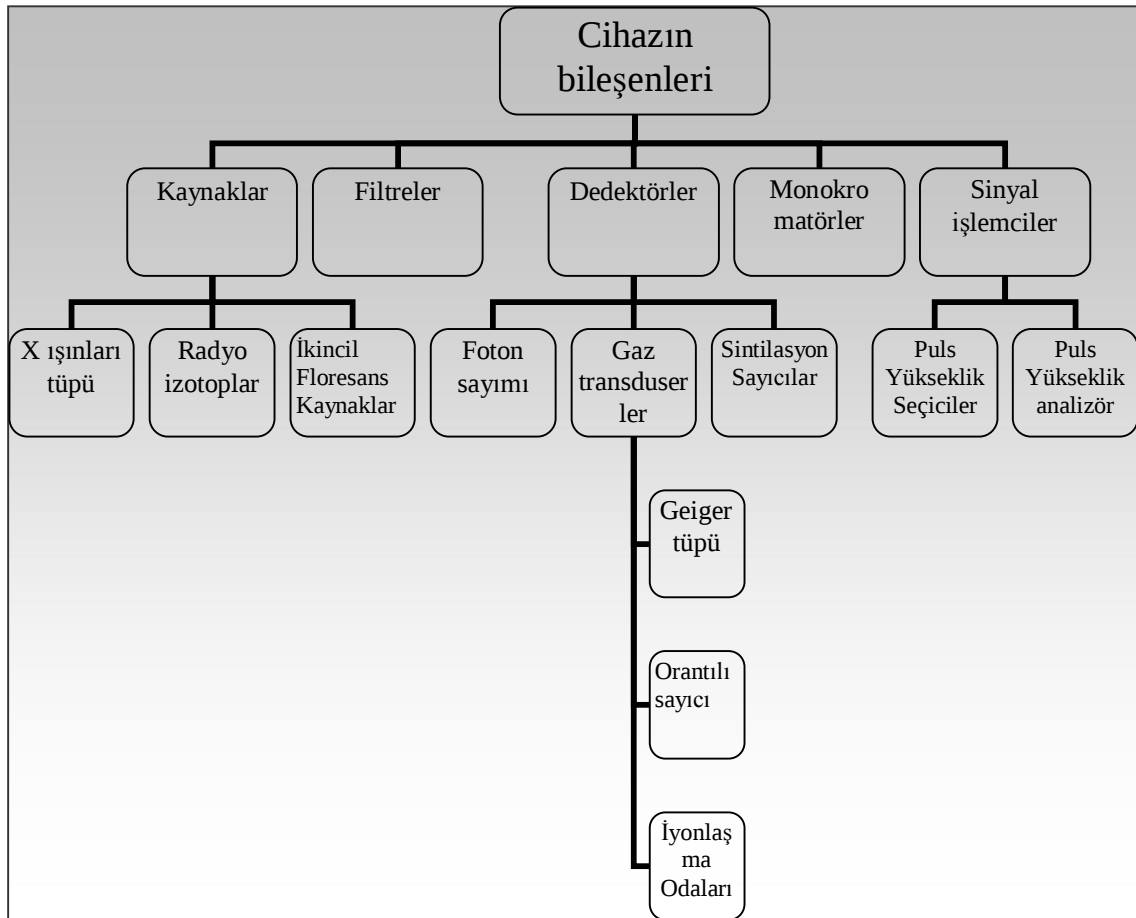
1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, x-ışınları difraksiyonu analiz yöntemi bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan difraksiyon çalışmalarıyla tayin edilmiştir. XRD sistemi çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı anorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun bir aletsel yöntemdir. XRD ölçümleri için kullanılan cihazlar basit olarak Şekil 2.1'deki blok diyagramına sahiptir. Yöntem, süper iletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozif maddeler, çelik kaplama malzemeleri, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, safsızlık katkılanmış yarı iletkenlerde, böbrek ve mesane taşlarında, bileşim analizlerinde, bazı adli konularda, bazı boyar maddelerde, pigmentlerde, çimentolarda, doğal veya yapay minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayininde, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması bazı kristalin veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin v.s. analizlerinde de kullanılmaktadır [1,2].

Ayrıca XRD çalışmaları metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuşlardır. X-ışınları difraksiyonu son zamanlarda stereoidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık maddelerin yapılarının aydınlatılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

X-ışınları difraksiyonu kristallin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz difraksiyon yöntemi ise, katı bir numunedeki bulunan bileşikler hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Örneğin, toz yöntem ile bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilirken diğer analitik yöntemlerle sadece numunedeki K^+ , Na^+ , Br^- ve Cl^- iyon yüzdeleri tayin edilebilmektedir.

X-ışınları toz difraksiyon yöntemleri her bir kristalin madde için x-ışını difraksiyon modelinin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin difraksiyon deseni literatürde karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki difraksiyon deseni ile tam uyarsa (difraksiyon açıları aynı olursa), numunenin kimyasal yapısı bulunabilir [1,2].

1.1.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD)



Şekil 1.1 X-Işınları toz difraktometresinin bileşenleri.

1.1.2. Kristal Yapı Analizi

Toz difraksiyon yönteminde, analitik difraksiyon çalışmaları için kristal numune homojen, ince bir toz elde edilene kadar öğütülür. Bu durumda çok sayıda küçük kristal tanecikleri bütün mümkün yönlerde yönlendirilir; böylece bir x-ışını demetinin malzeme içinden geçerken çok sayıda taneciğin bütün mümkün düzlemler arası boşluklarda yansması için Bragg şartını (1.1) yerine getirecek şekilde yönlendirilmiş olması beklenir.

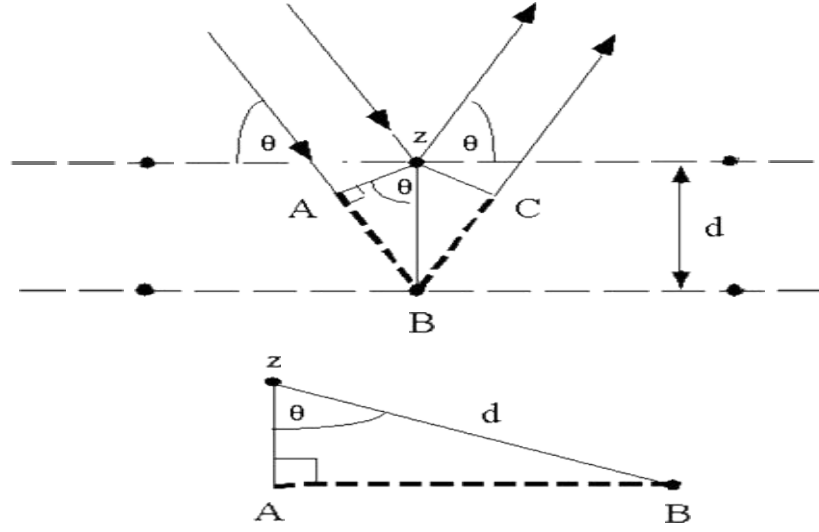
Numunelerin ölçüme hazırlanma şekilleri, ince duvarlı cam veya selofan kapiler tüpler içine yerleştirilebilirler. Diğer bir seçenek bir miktar numunenin kristalin özelliği bulunmayan bir bağlayıcı ile karıştırılması ve eritilerek uygun bir şekil verilmesidir. İki ya da daha fazla örneğin bir mika plaka üzerine yayılması şeklindedir.

Bir kristalin yapısı, atomla etkileşen dalgaların difraksiyon desenleri incelenerek tayin edilir. Difraksiyon doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek, difraksiyondan sorumlu kristal yapı ile ilgili bilgi elde edilir. Paralel, mono kromatik ve dalga boyu λ olan x-ışınlarının bu kristal yapı üzerine, kristal düzlemiyle θ açısı yaparak geldiğini farz edelim. X-ışını demeti kristale geldiğinde düzlemlerden (düzlemin d aralıklı sıralandığı varsayılır) farklı doğrultularda yansıma yaparlar ve belli şartların sağlandığı durum haricinde birbirlerinin etkilerini azaltırlar.

Kristali tanıttak olan difraksiyon deseninin olması için Şekil 1.2'den de görüldüğü gibi yansıma ışınlarının yapıcı girişim yapmaları gerekir. Şekil 1.2'de örgü yüzeyinin bir parçası gösterilmiştir.

Her bir yüzeyden yansıyan dalgalar arasındaki yol farkı $\overline{AB} + \overline{BC} = 2d \sin \theta$ ile ifade edilir. Yapıcı girişim olması için bu ifadenin dalga boyunun tam katlarına, $n\lambda$, eşit olması gerekir. Bunun için gerekli şart, komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d \sin \theta$ olmalı ve yol farkı dalga boyunun tam katı olmalıdır. Bragg kanunu olarak bilinen bu ifade aşağıdaki matematiksel eşitlikte verilmiştir [1,2].

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \quad (1.1)$$



Şekil 1.2 X-Işınlarnın bir kristal tarafından difraksiyonu.

(1.1) ifadesine göre difraksiyon meydana gelebilmesi için gelen ve yansıyan ışınların belli bir yüzeyle belli bir açı yapması gereklidir. Aynı zamanda gelen ışınların dalga boylarının d düzlemler arası mesafeden küçük olması ya da ona eşit olması gerekmektedir ($\lambda \leq 2d$). Bu da difraksiyon için gerekli şartları belirlemektedir.

Difraksiyon desenleri, genellikle otomatik cihazlarla elde edilir. Burada kaynak, uygun filtreleri bulunan bir x-ışını tüpüdür. Toz halindeki örnek numune tutucuya yerleştirilir. Kristallerin yönlenmesindeki gelişigüzelliği artırmak için numune tutucu döndürülür. Emisyon veya absorpsiyon spektrumunun elde edilmesinin benzeri bir şekilde otomatik olarak taranmak suretiyle difraksiyon desenleri elde edilir. Bu tür cihazların avantajı şiddet ölçümleri için yüksek kesinlik, otomatik veri ayıklama ve rapor sunmasıdır [1].

1.1.3. Difraksiyon Desenlerinin Yorumu

Bilinmeyen bir malzemenin toz difraksiyon desenlerinden yararlanarak tanımlanması, sinyallerin θ veya 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağıl şiddetlerinin elde edilmesi temeline dayanır. Difraksiyon açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir. Bragg eşitliği yardımıyla bu düzlemler arası uzaklık (d) mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır. Uluslararası Difraksiyon Verileri Merkezi (International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, PA) tarafından toz difraksiyon verileri dosyası sağlanabilir. Bu dosyadaki

verileri tarayarak bilinmeyi belirmek zor ve zaman alıcı olduğundan, toz veriler dosyası inorganikler, organikler, mineraller, metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin listesini içeren alt dosyalara ayrılmıştır. Bu dosyalardaki veriler düzlemler arası uzaklık mesafelerini ve bağıl çizgi şiddetlerini göstermektedir. Veriler en şiddetli çizginin d değerlerine göre sıralanmıştır; bu dosyadan analizi yapılan maddesinin en şiddetli d mesafelerine bir pikometrenin yüzde bir ikisi kadar yaklaşan d değerleri alınır. Muhtemel bileşikler ayrıldıktan sonra aralarında tekrar bir eleme için ikinci daha sonra üçüncü vb. en şiddetli çizgilerin d değerlerine göre elemeler yapılarak bilinmeyene yaklaşılr. Çoğunlukla üç veya dört d değeri bileşiğin kuşku götürmez bir şekilde teşhis edilmesi için yeterlidir. Günümüzde artık bilgisayar tarama programlarıyla bu zor işlem kolaylaştırılmıştır.

Eğer numune iki veya daha fazla kristal bileşiği içeriyorsa, bunların tanımlanması daha karmaşık olmaktadır. Bu durumda denemeler sonucu bir uygunluk sağlanana kadar daha şiddetli çizgilerin çeşitli kombinasyonları kullanılır. Difraksiyon çizgilerinin şiddetleri ölçülerek ve standartlarla karşılaştırılarak kristal karışımlarının kantitatif analizini yapmak mümkündür [1].

1.2. X-Işınları Toz Difraksiyon Çalışmalarında Kullanılan Aletler ve Uygulanışı

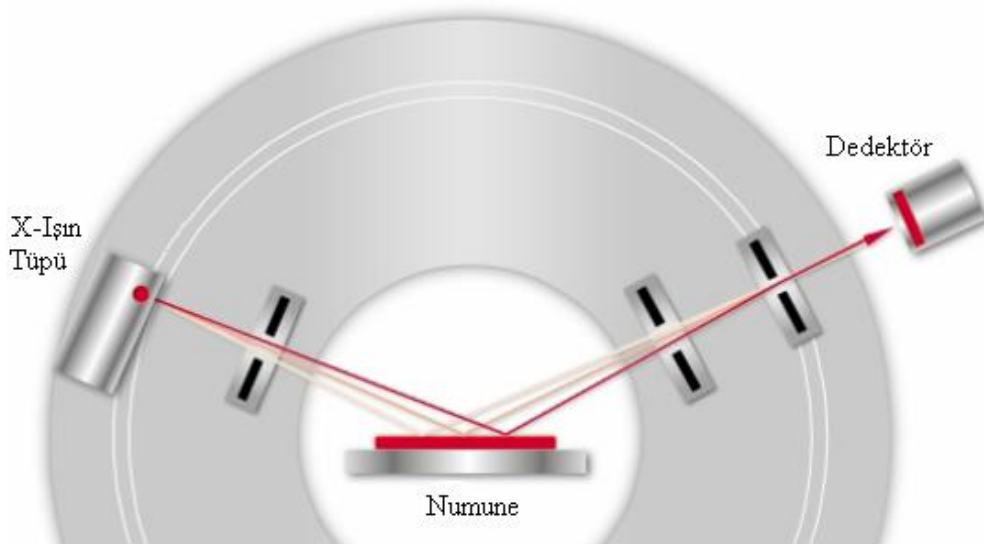
1.2.1. X-Işınları Toz Difraktometresi



Şekil 1.3 X-Işınları toz difraksiyon ölçümleri (XRD) için kullanılan Bruker AXS D8 Advance tipi difraktometre.

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

Şekil 1.3’de blok şeması verilen sistem Bragg Brentano geometrisine göre çalışan bir sistem olup, ölçümlerde 40 kV ve 40 mA’de elde edilen Cu K α ışınları kullanıldı. Sistemde monokromatize X-ışını elde etmek için grafit monokromatör veya filtreler kullanılmaktadır. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında 0.002° (2θ)’lık açı tarama miktarı ile yapıldı. X-ışını demetinin kalınlığını uygun hale getirmek için difraktometre girişine 1 mm’lik ve çıkışına da 0.1 mm’lik filitre bulunmaktadır. Numuneden difrakte olan X-ışınları NaI (Tl) tipi sintilasyon dedektörü ile toplanmakta ve sisteme bağlı bulunan bilgisayar ünitesi yardımıyla değerlendirilmektedir. Şekil 1.4’de görülen sinyal işleyici ünitesi, sayıcıdan gelen elektronik pulslardan istenmeyen pulsları ayırmak, difraksiyon piklerinin genliğini arttırmak, pulsların şiddetlerini sayısal değerlere çevirmek, bunları voltaj akım değerlerinde bilgisayara göndermek için kullanılmaktadır.



Şekil 1.4 Goniometre ünitesi.

1.2.2. Sistemdeki Fazların Analizi

Değişik mol oranlarındaki katı karışımların belirli sıcaklıklarda fırınlanmalarından sonra faz/fazların oluşup oluşmadığı x-ışınları toz difraksiyon yöntemiyle yapılan

ölçümler sonucunda belirlendi. Ölçülen XRD toz desenlerinin değerlendirilmesi ve yorumlanmasında, genel hatlarıyla aşağıda sıralanan basamaklar izlenmiştir.

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

Ölçülen x-ışınları toz desenlerindeki zemin ışınlarını elimine etmek ve ön değerlendirme işlemleri yapmak için Diffrac Plus Eva paket programı kullanıldı [25]. Toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin indekslenmesi için Diffrac Plus Win-Index Professional Powder Indexing hazır paket programı kullanıldı [25]. Tek bir kristal sistemine sahip olan örneklerin birim hücre sabitlerinin %mol Ho_2O_3 katkılanmaya bağlı değişimleri grafiğe aktararak, değişimin niteliği incelendi. XRD toz desenlerinin hangi birim hücre tipine karşılık geldiği, XRD verilerinin literatür verileri ile karşılaştırılması yapılarak bulundu [2].

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

1.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Ölçümleri

Malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin bir çok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskopidir. Son zamanlarda çok daha yüksek ayırıcılığa sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu teknikler taramalı elektron mikroskopi (SEM), taramalı tünelleme mikroskopi (STM) ve atomik kuvvet mikroskopi (AFM)'dir. Son iki yöntem bazen taramalı prop mikroskopi (SPM) şeklinde ortak bir isimle adlandırılır.

Taramalı elektron mikroskoplarda elektron için en yaygın transduser tipi X-ışınları sintilasyon transduserlerine benzer fonksiyona sahip simülasyon düzenekleridir. Bunlarda katkılanmış bir cam veya plastik hedef üzerine bir elektron çarptığında görünür bölgede aşırı miktarda foton yayınlanır. Fotonlar, cihazın yüksek vakum bölgesi dışında yer alan bir fotoçoğaltıcı tüpe bir ışık borusu vasıtasıyla iletilir. Sintilasyon transduserlerinde ortalama 10^5 ile 10^6 katlık bir çoğaltma sağlanır [2].



Şekil 1.5 Ölçümlerde kullanılan SEM sistemi.

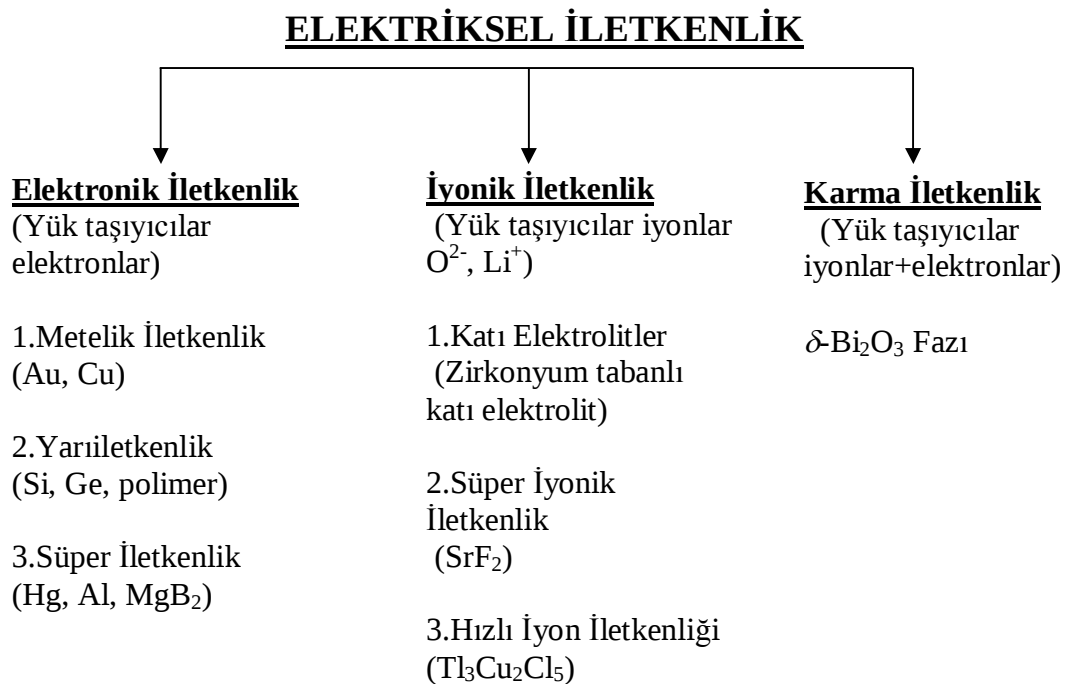
Tek faz olarak elde edilen tetragonal tipi katı elektrolitlerin mikro yapı özellikleri ve mikroprob analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Şekil 1.6'daki LEO 440 marka taramalı elektron mikroskobu ile yapıldı.

1.4. Elektriksel İletkenlik

1.4.1. Elektriksel İletkenliğin Açıklaması

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

Tablo 1.1 İletkenliğin sınıflandırılması



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

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

Tablo 1.2 Malzemelerin elektriksel iletkenlik değerleri

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

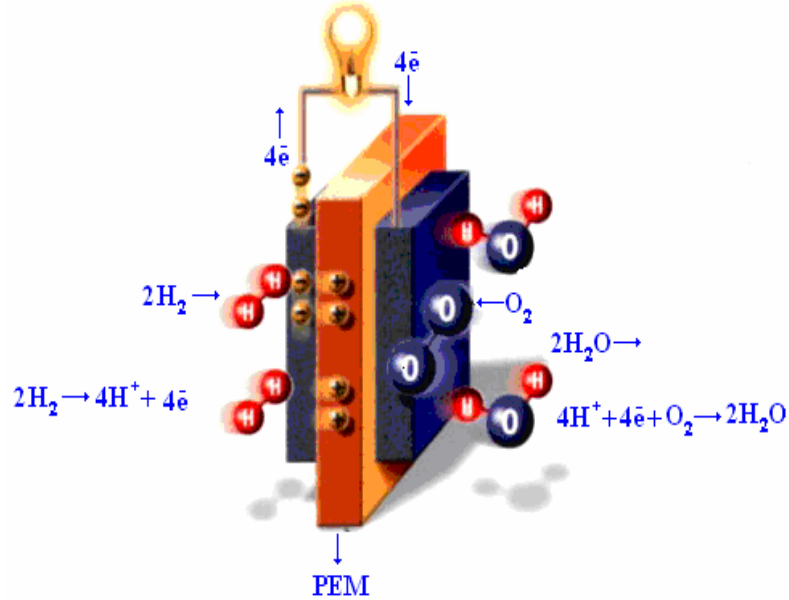
Genel olarak kristal içinde iyonik iletkenliğin ortaya çıkması için şu şartlar gereklidir; tek tip iyonların çoğu hareketli olmalıdır, hareketli iyonların atlayabilmesi için çok sayıda boş örgü noktaları olmalıdır, iki komşu örgü noktası arasında atlamanın olabilmesi için düşük bir aktivasyon enerji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

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

İyonik iletkenlik için iyonların bir ya da daha fazla tipinin malzeme boyunca iletilmesi gerekir. Düşük sıcaklıklarda, bir iyonun örgü içinde hareket etmesi için küçük bir alan vardır. Bu alan sadece atomların, bulundukları nokta civarında titreşimi için yeterlidir. İyonların örgü içindeki hareketine örgü çeşitli kısıtlamalar getirir ve hareket rasgele olmaz. Ancak sıfırdan farklı bir sıcaklıkta örgüde kusur meydana getirilirse iyonlar hareket edebileceklerdir. Sıfır sıcaklıkta sistemin serbest enerjisi potansiyel enerji tarafından baskılanır. Sıcaklık artırıldıkça sistemin düzensizliğinin derecesi olan entropinin artmasından dolayı sistemin serbest enerji dağılımı oldukça belirginleşir. Sistem artan serbest enerjiyi en aza indirmek ve kararlılığını artırmak için en düşük düzeyde örgü boşluklarını sahip olmalıdır. Bu durum mobil taneciklerin sürekli örgü kusurlarından hareketi ile gerçekleştirilir [4]. Taneciklerin bu hareketi bir elektrik alan ile yönlendirilerek iletkenlik meydana getirilir. Katı haldeki malzemenin iletkenliği, yük taşıyıcıları konsantrasyonu, kristalin sıcaklığı, iyonun örgü içinde hareket edebilirliği, kristal içindeki kusurun miktarı gibi özelliklerden etkilenir. Örgüde boşluk kusurları normalde iki metotla meydana getirilir. Bunlardan biri kristalin ısıtılması sonucunda meydana gelen örgü kusurlarıdır. Bir diğer yolu ise safsızlık katkılanmasıdır. Sıcaklık ve safsızlık iyonik iletkenliği büyük oranda etkiler. Safsızlık katkılanmış bileşiklerde yüksek sıcaklıkta bu iki etki de iletkenlikte rol oynar. Düşük sıcaklıklarda, elektriksel iletkenlik oldukça azdır. Bu durumda safsızlık etkisi ile meydana gelen kusurlar daha baskındır. Ancak yüksek sıcaklıklara çıktıkça sıcaklık etkisiyle oluşan kusurlar artacağından katı karışık tip örgü kusur içermeye başlar bu durumda gözlenen iletkenlik türü karışık tip iletkenliktir. Elektriksel iletkenliğin artmasının ana nedeni kristal örgüde oluşan örgü kusurlarıdır.

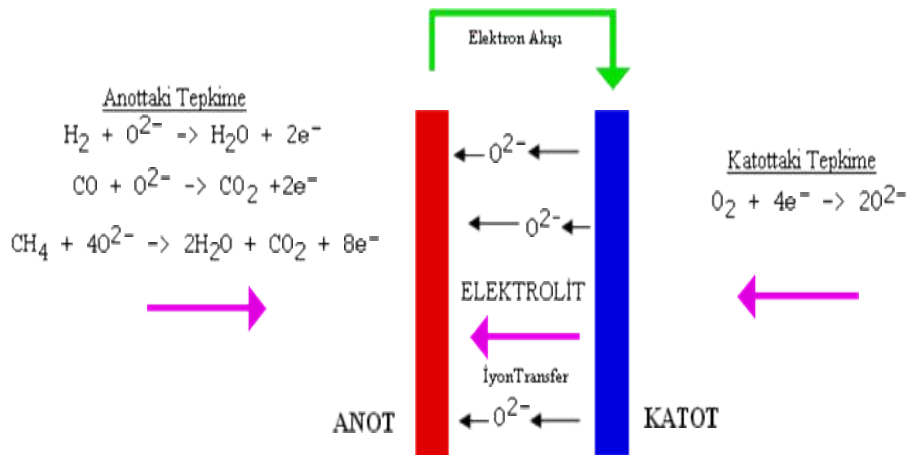
İyonik iletkenlik “Katyon İyonik İletkenliği” ve “Anyon İyonik İletkenliği” olarak iki grupta incelenebilir. Katyon İyonik İletkenliği; Ag^+ , Na^+ , Li^+ , H^+ gibi pozitif yüklü iyonların hareketi ile iletkenliğin sağlandığı türdür. En yaygın olarak H^+ iyonlarının hareketi ile gözlenen iyonik iletkenlik çalışılmaktadır ve bu tür iyonik iletken

malzemeler çağımızın yakıt hücresi olan PEM (Proton Exchange Membrane) yakıt hücrelerinde kullanılır (Şekil 1.6).



Şekil 1.6 PEM yakıt hücresi.

Anyon iyonik iletkenliği; O^{2-} , F^- gibi negatif yüklü iyonların hareketi ile iletkenliğin sağlandığı türdür. Bu iletkenlik türüne en iyi örnek O^{2-} iyonlarının gösterdiği elektriksel iletkenliktir. O^{2-} anyonlarının hareketi ile iletkenlik gösteren malzemeler çağımızın katı yakıt hücresi kullanarak oluşturulan elektrik santrali olarak kullanılan ve günlük yaşamda otomobil motorlarında yer alması için çalışılan (Solid Oxide Fuel Cell) (SOFC) yakıt hücreleridir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 Katı oksit yakıt hücresi

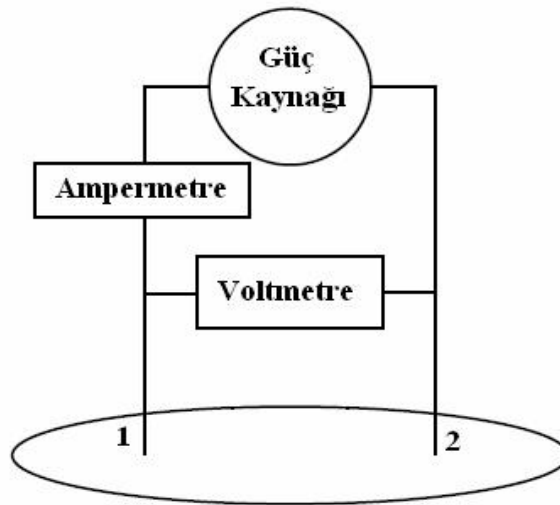
1.4.2. Özdirencin Ölçülmesi

İletkenlik ve öz direnç (dirençlilik) bir malzemenin karakteristik özelliğidir. Bir numunenin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesi için ölçülen voltaj ve akım şiddeti ile hesaplanan öz direnç değeri ile numunenin geometrik yapısı arasında bir ilişki vardır. Bu nedenle öz direncin hesaplanmasında kullanılan Ohm Kanunu;

$$\frac{V}{I} = R \quad (1.5)$$

eşitliğine geometrik yapıya bağlı olan bir düzeltme faktörü (Resistivity Correction Factor) değeri ilave edilerek öz direnç hesaplanır. Bu düzeltme katsayısı numunenin kalınlığına ve kalınlık geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, kontakların numune üzerinde bulunduğu konuma ve kontakların düzenine bağlı olarak değişir [5].

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



Şekil 1.8 İki nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği.

$$R = \frac{V}{I} \quad (1.6)$$

İki metal iletken kontak tel ile yapılan bu ölçüm yöntemi iki nokta elektriksel iletkenlik ölçümü olarak adlandırılır (Şekil 1.8). Burada direncin belirlenebilmesi için V ve I değerinin doğrudan belirlenmesi yeterlidir. Bu yöntemle yapılan direnç belirleme ölçümünde elde edilen R değeri ileride de belirteceğimiz şartlara bağlı olarak en azından kontakların direncini de içerir. Bu durumda elde edeceğimiz R direnci ve buna bağlı elde edilen ρ öz direnç değeri sadece numuneye ait olmayacaktır.

Direncin elde edilmesi numunenin öz direncini belirlenmesini sağlar. Homojen bir numunenin öz direnci belirlenmek istendiğinde malzemenin geometrik özelliklerini de içerir. Öz direnç ifadesi aşağıdaki şekilde verilebilir [6].

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot G \quad (1.7)$$

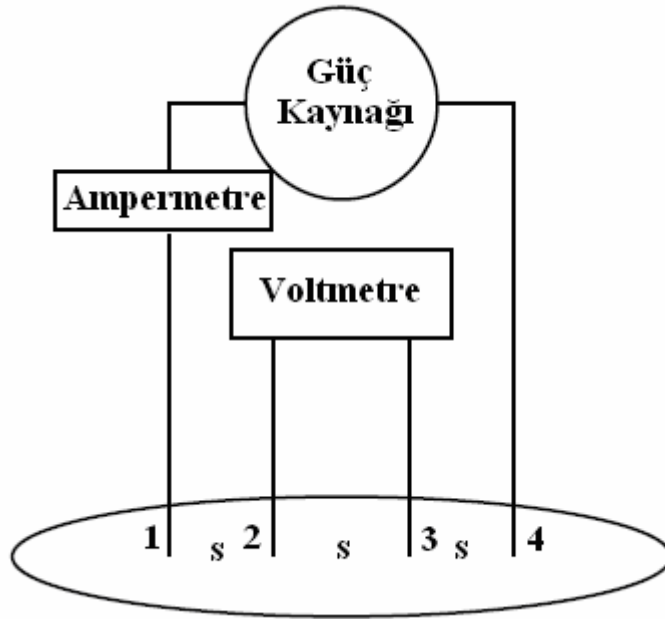
Burada G gösterimi numunenin boyutlarını yani yüzey geometrik sınırları ve kalınlığını, elektriksel kontakların numune üzerindeki konumunu ve diziliş düzenini içeren bir katsayıdır ve “*Geometrik Düzeltme Katsayısı/Faktörü*” (Resistivity Correction Factor, RCF) olarak tanımlanır.

2-nokta ölçümü ile elde edilen R_{toplam} direnç değeri numunenin direncinin dışında başka ek dirençleri de içerir. Bu ek dirençler iletken telin (R_{tel}), numuneye akımı aktaran iğne uçların (prob, pin) (R_{prob}), gerekirse problemleri numuneye tutturan iletken lehimin (R_{pasta}), kontak ucu ve numune temas ara yüzeyinin dirençlerinin (R_{kontak}) toplamıdır. Bu nedenle numunenin hesaplanan ρ öz direnci olması gerekenden daha yüksektir. Numuneye kontak olarak kullanılan iletken teller genel olarak iki parçalıdır ve bu da iki farklı dirençli kontak kullanmak demektir. Bu kontakların bir kısmı ölçüm cihazlarına bağlı olan iletken tel kablolar ve diğer kısmı da bu kabloların numuneye temas eden uç kısımları olan problemlerdir. Problemler genelde ihtiyaca uygun farklı metalden yapılar. Bunun nedeni numunenin cinsine göre numuneye sert ve sağlam temasın sağlanması ya da yüksek sıcaklığa dayanıklı olan metal başlar kullanmaktır.

Bu gibi durumlardan dolayı sadece numunenin direncini belirleyen bir direnç ölçme tekniği daha uygun olacaktır. Bu durum özellikle kontak direnci numune direncine

oranla yüksek olan iyi iletkenlerin ve yarıiletkenlerin öz direncinin belirlenmesinde ortaya çıkar. Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçme tekniğinde kullanılan kontakların dirençleri ölçümde hesaba girmez ve hesaplanan değer sadece numunenin öz direncidir.

Bu amaçla kurulan düzenekte kontaklardan ikisi numune üzerinden akan akımı ölçmek için, ikisi ise herhangi iki nokta arasındaki potansiyel farkı ölçmek için kullanılır (Şekil 1.9). Şekil 1.9’da görüldüğü gibi 1.ve 4. problardan akım ve 2.ve 3. problardan ise potansiyel fark ayrı ayrı ölçüldüğü için İki nokta iletkenlik ölçüm tekniğindeki gibi kontak dirençleri ölçüme doğrudan dahil olmaz. Yine bu sistemde de kontak direnci söz konusudur ama ölçümün sonucunu çok az etkileyeceğinden ihmal edilebilir.



Şekil 1.9 Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği.

Bu ölçüm tekniğinde öz direnç denklemi yukarıda verilenden farklı olmamakla beraber aşağıdaki şekildedir.

$$\rho = \frac{V_{23}}{I_{14}} \cdot G \quad (1.8)$$

Kontakların aynı doğrultuda dizilmeleri en avantajlı ölçüm şekli olacaktır. Bu durumda G faktörünün belirlenmesi ve hesabı daha sadedir. Burada s ardışık kontaklar arası

mesafedir (Şekil 1.9). Böyle bir ölçüm düzeneğinde yukarıda yer alan ρ öz direnç denklemindeki G katsayısı numune geometrisi, kontakların numune üzerindeki konumuna ve kontaklar arası s mesafesine bağlıdır. Uygulamada genel olarak yapılan kontak dizilişi $s_{12} = s_{23} = s_{34} = s$ olan eşit aralıklı düzendir.

1.4.3. Bi_2O_3 ve Polimorflarında İyonik İletkenlik

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oda sıcaklığında p-tip iletkenlik gösterir ve elektronik iletkenidir. Faz dönüşümü ile birlikte, yaklaşık olarak 550°C sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı 1.3×10^{-5} atm altında ya da 650°C üzerinde n-tip iletkenliğe geçer. α -faz baskın olarak $400\text{-}729^\circ\text{C}$ arasında elektronik iletkenlik gösterir. $650\text{-}729^\circ\text{C}$ arasında O^{2-} iyonları boşluğu hızla artmaya başlar. 730°C civarında kübik faza geçince yalnızca iyonik iletkenlik göstermeye başlar. Erimiş Bi_2O_3 için de iletkenlik mekanizması baskın olarak iyoniktir. β , γ , δ fazlardaki iletkenlik baskın olarak iyoniktir. Oksijen iyonları mobil yük taşıyıcılarıdır. Oksijen örgü kusuru içeren $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazdaki iyonik iletkenlik diğer üç fazdan daha yüksektir. α -faz baskın olarak $400\text{-}729^\circ\text{C}$ arasında elektronik iletkenlik gösterir ve yüklü boşluklar (holler) ana yük taşıyıcılarıdır. Saf $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ yüksek sıcaklıkta hızlı iyonik iletkenlik gösterdiği daha önce Harwig ve Gerards (1979) tarafından bildirilmiştir. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ortalama bir basınç altında elektron yoğunluğu, boşluk (hole) yoğunluğundan daha küçüktür ve ayrıca bu fazda p-tip iletkenlik n-tip iletkenliğin üzerinde baskındır. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ karışık iletkenlik gösterir ancak yüksek sıcaklıkta oksijen iyonları en büyük yük taşıyıcılarıdır. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ genel formülü $\text{Bi}^{3+}\text{O}_{1.5}\square_{0.5}$ şeklindedir ve yapısında %25 oranında boş oksijen iyon boşlukları içerir. Bi_2O_3 içerisine yapılan katkıdan dolayı kristal yapıda meydana gelen oksijen kusurları, her üç faz da oksijen anyon iyonik elektriksel iletkenliğine yol açar. Bi_2O_3 polimorfları olan $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal), $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (bcc) ve $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (fcc) fazları O^{2-} iyonu elektriksel iletkenliği gösterir. Polimorflarda gözlenen bu özellik iletkenlik ölçümü ile karakterize edilebilir. Elektriksel iletkenlik kristal yapıdaki O^{2-} anyonu boşluk konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. O^{2-} boşluk konsantrasyonunu ise katkı maddesinin cinsi ve stokiometrik miktarı etkiler. Katkı maddesinin miktarı arttıkça kristaldeki örgü kusuru ve boşluk konsantrasyonu artacağından iletkenlik de artması beklenir. Aynı zamanda tanecik boyutları ve ortamın O_2 kısmi basıncı da elektriksel iletkenlik üzerinde rol oynamaktadır [7,8,9,10,11,12,3,4,13,14,17-30].

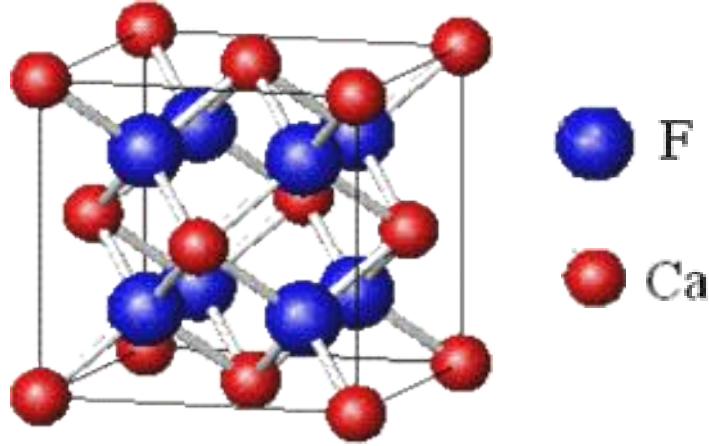
Bi_2O_3 içindeki oksijen boşlukları sıcaklığın artması ile artan bir değerle komşu oksijen iyonları tarafından doldurulurlar. Alt örgüdeki boş anyon örgü noktalarına dolu noktalardan atlayan oksijen iyonlarının ayrıldıkları eski örgü yerlerinde yeni oksijen boşlukları oluşur. Fakat sıcaklıktaki artış kristaldeki örgü boşluklarının sayısını artırmaz. Sıcaklığın artmasıyla iletkenliğin artması, sıcakla artan iyonik mobilité ile ilgilidir. Düşük sıcaklıkta kristal yapıda oksijen boşluklarının var olmasına rağmen (200°C altında) anyonların termal enerjisi anyonlardan daha düşük enerji durumlarının dışına atlamaları için yeterince yüksek değildir. Bu sebeple sıcaklık artışı ile sisteme verilen termal enerji O^{2-} iyonlarının harekete geçmeleri (termal titreşim yapmaları) ve komşu örgü boşluklarına göç etmeleri için harcanır [28].

Bi_2O_3 dışında başka yalıtkanlarda da benzer katkılama yolu ile kararlı hale getirilmiş ve iyonik iletkenlik gösteren bileşikler de araştırılmıştır [31–36]. Bütün bu çalışmalar içinde daha düşük sıcaklıkta daha yüksek iletkenlik gösteren malzemelerin geliştirilmesi ana amaç olmuştur. Ayrıca Bi_2O_3 polimorflarının aynı amaç için kullanılan diğer malzemelere oranla daha yüksek elektriksel iletkenlik gösteriyor olması Bi_2O_3 üzerine yapılan çalışmaların öneminin gün geçtikçe artmasına sebep olmuştur.

Bi_2O_3 'e ait oksijenlerin göstermiş olduğu iyonik iletkenlikte üç farklı model kabul görmektedir. Bunlar Sillen, Gattow ve Willis modelleridir. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fcc ve $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tetragonal yapı, örgü yapısı bakımından Florit (CaF_2) yapının bozulmuş biçimi ile aynıdır. Bu iki faz birbirine benzer kristal düzenine sahiptir. Tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bileşiğinin kristalindeki Bi ve O iyonlarının örgüdeki yerleşim düzenleri $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ kristalindeki düzen ile benzer olduğu bildirilmiştir. Çok az incelenmiş olmasına karşılık tetragonal yapının atomlarının hücre düzeni fcc $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ benzerliğinden yararlanılarak açıklanır.

Bazı kristal yapılar doğada çok bulunur ve bu yapılara doğada en yaygın olarak bulunan bileşiğinin ismi verilir. Florit yapı okside elektrolit sınıfının en fazla çalışılan ve bilinen yapısıdır [8,37,12,38,25,39]. Florit yapıda tüm örgü noktaları doludur ve kübiktir. Bozulmuş Florit yapı ise yapının altörgüsündeki bazı noktalar boştur ve örgüde iyon eksikliğinden ileri gelen kusur vardır. Aşağıda görülen Florit yapıda köşelerde ve

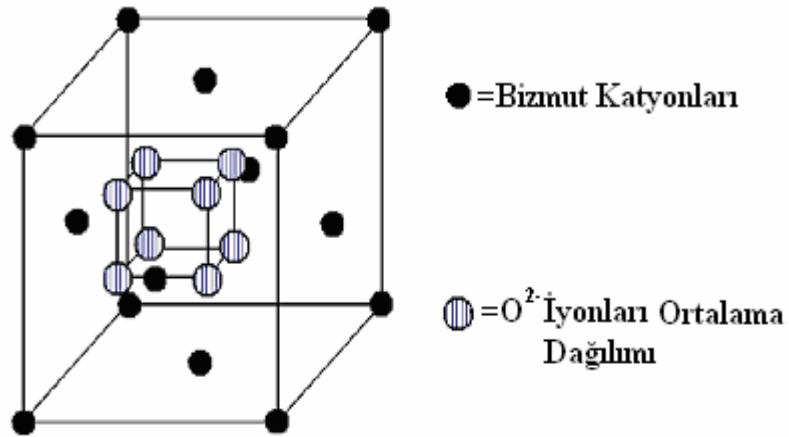
yüzeylerde toplam 4 adet Ca atomu, dörtgen prizma biçimindeki altörgüde ise 8 adet F atomu dizilidir.



Şekil.1.10 Florit (CaF_2) yapı modeli.

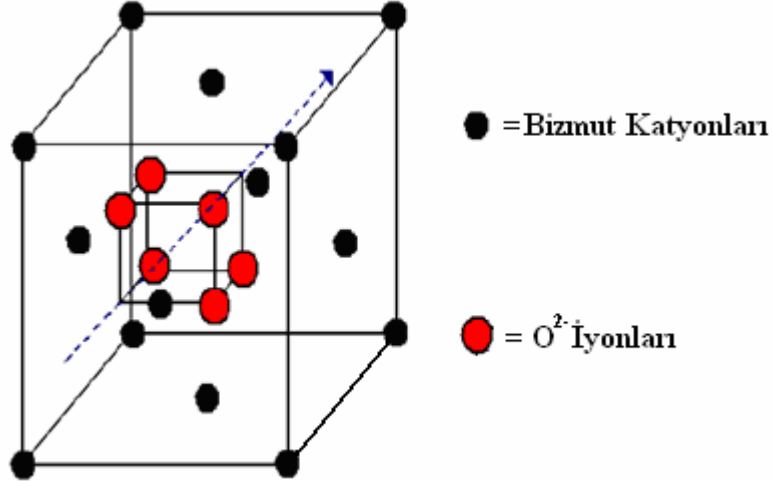
Bu yapı Bi_2O_3 için düşünüldüğünde ise bu yapının yine köşelerinde toplam 8 adet Bi atomuna karşılık alt-örgüye 6 adet O atomu yerleşmiştir. 2 örgü noktası ise boştur. Bu yapı bozuk Florit yapı olarak adlandırılır. Alt-örgüdeki bu oksijen atomlarının tam yerleri bakımından kristal örgü yapısını açıklayan birkaç model günümüzde de hala tartışılmaktadır. Bunlardan önemli bazıları; Sillen, Gattow ve Willis modelleridir. Bu modellerden hangisinin kesin en geçerli olduğu ile ilgili herhangi bir bilgi yoktur. Modellerde Bi^{3+} katyonlarının kristal örgüye yerleşimleri bakımından bir fark yoktur. Buna karşın O^{2-} anyonlarının yerleşimleri bakımından görüş ayrılıkları vardır. Bu modellerden Gattow modelinin fcc (δ) ve tetragonal (β) Bi_2O_3 için çok daha uygun bir model olduğu bilinmektedir [7,40,37,41,39,42].

Şekil.1.11'de görülen Gattow modelinde O^{2-} iyonlarının yer aldığı her bir anyon alt örgü noktaları 8c olarak adlandırılan tetrahedral örgü noktalarıdır. Bu tetrahedral noktaların %75'i eşdeğer olasılıkla ve rasgele olarak O^{2-} iyonları tarafından işgal edilmiş, %25'i ise boş O^{2-} iyon noktalarıdır. Bu nedenle yapıda 8c örgü noktalarında örgü kusuru bulunur. Bu model oksijen alt örgüsünün düzensiz olduğunu belirtir ve yüksek iyonik iletkenliğin de açıklanmasını sağlar [30,22].



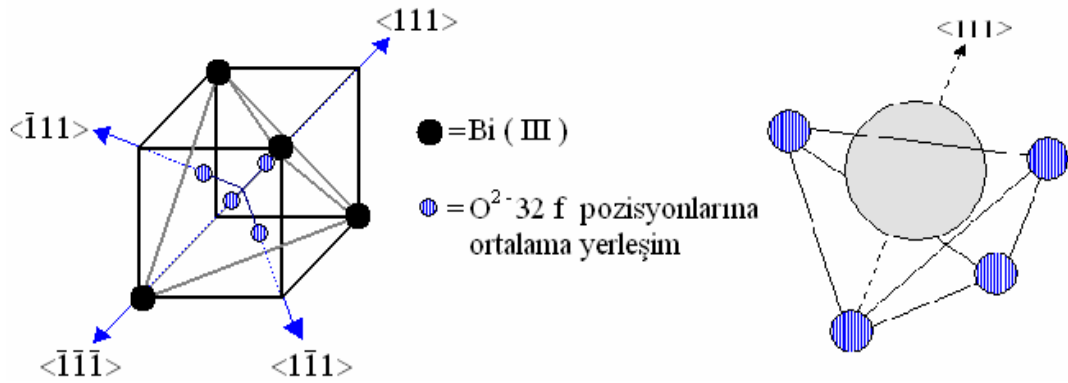
Şekil 1.11 Gattow Modeli'ne göre BiO'in bozuk florit tipi kristal yapı.

Şekil 1.12'de görülen Sillen modelinde ise aynı atom düzeni geçerlidir ancak O^{2-} iyonlarının rast gele değil de sabit belirli noktalarda bulunduğu, oksijen alt örgüsünün $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda ve düzenli olduğunu belirtir. Ancak bu durum yüksek sıcaklıkta düzensiz örgü haline geçişi ve iyonik iletkenliğin artışı açıklamada yetersiz kalır [42].



Şekil 1.12 Sillen Modeli'ne göre BiO'in bozuk florit tipi kristal yapı.

Şekil 1.13 Willis Modelinde ise oksijen iyonları kristal yapı içerisinde 32f olarak tarif edilen boşluklardan hareket ederek yapı içerisinde iletir. Kısaca tüm bu modellerde oksijen boşluklarının yeri ve iletkenliğin yönü farklı bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 1.13 Willis Modeli'ne göre BiO'in bozuk florit tipi kristal yapı.

1.4.4. Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Metodunda Kullanılan Cihazlar ve Uygulanışı

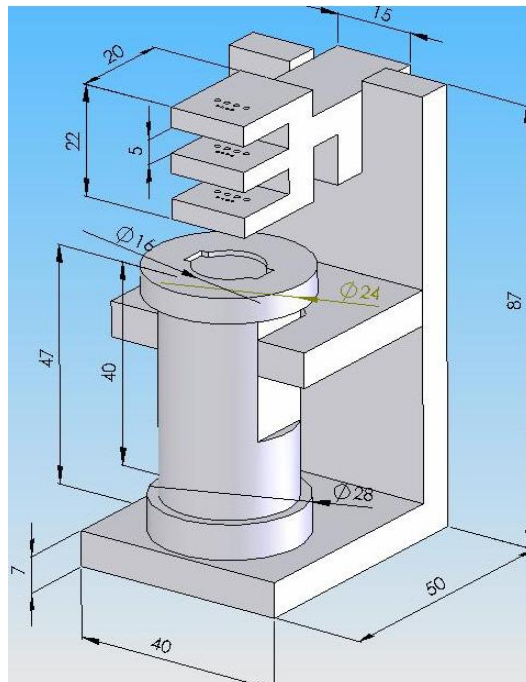
Ho₂O₃ katkılanarak elde edilmiş β -Bi₂O₃ toz numunelerin elektriksel iletkenlikleri four-probe DC iletkenlik ölçüm tekniği ile ölçüldü. Bütün ölçüm DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Bu sistem PC, IEEE-488.2 Bus, Interface kart, scanner kartlı multimetre, programlanabilir güç kaynağı(sourcemetre) ve bu amaç için yazılmış bilgisayar programlardan oluşmaktadır. Bütün cihazlar GPIB protokolünü destekleyen uygun portlara sahiptir. Kontaklar 0.5 mm çaplı platin teller numune üzerine temas edecek şekilde yerleştirildi. Bu yöntem temas noktasındaki direnci olabilecek en aza indirmeyi sağlayan ve literatürde karşılaşılan en iyi yöntemdir.

Toz numuneler 13 mm çaplı tabletler şeklinde 10 ton basınç altında ve yaklaşık 1mm kalınlığında çelik kalıpta preslendi. Bu işlem Şekil 1.14'teki Specac marka pres makinası ile gerçekleştirildi. Paletler 10s ve 600°C sıcaklıkta kül fırında sinterlendi. Sinterleme sonucunda tabletler daha sert duruma getirilmiş, safsızlıklardan arındırılmış ve grain oluşumları sağlanmış oldu. Yeniden kristallenme nedeniyle az miktarda renk değişimi de gözlemlendi.



Şekil 1.14 Hidrolik pres makinesi.

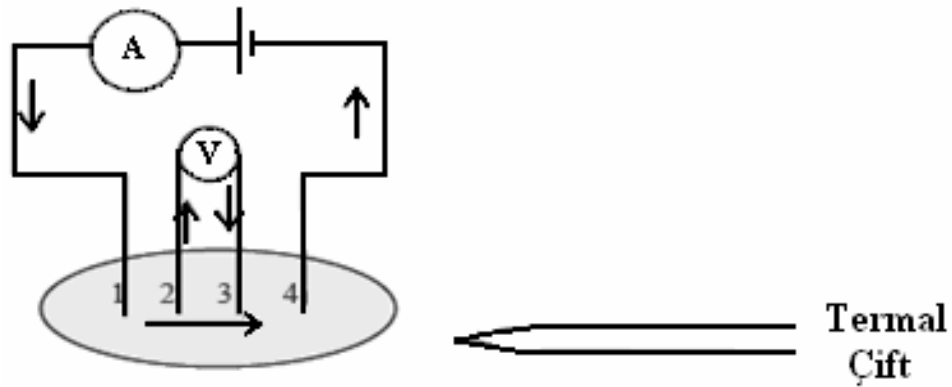
Bu tabletler daha sonra iletkenlik ölçümü için özel olarak tasarladığımız Şekil 1.15’de gösterilen yüksek ısıya dayanıklı (1500°C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilerek iletkenlikleri ölçüldü.



Şekil 1.15 İletkenlik ölçüm kiti.

Güç kaynağı olarak Keithley 2400, data eldesi için de Keithley 7700 Scanner kart içeren Keithley 2700 multimetre, dataların bilgisayara aktarılması ve cihazların kontrolü için ise Keithley 488.2 Interface kart kullanıldı [43].

Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği çalışma prensibi Şekil 1.16'te gösterilmektedir.



Şekil 1.16 Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği çalışma prensibi.

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

$$\sigma_T = \frac{I}{V} \cdot \frac{1}{G} \quad (1.9)$$

Burada I; Numuneden Geçen Akım (A),

V; Numune Üzerinde Gözlenen Potansiyel Fark (V),

G; Geometrik Düzeltme Faktörü (cm),

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

1.5. Termal Analiz

1.5.1. Termal Analiz Yöntemleri

Termal Analiz Yöntemi, kontrollü bir sıcaklık değişimine tabi tutulan maddede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin ölçülmesidir. Bilinen termal analiz yöntemleri Tablo 1.2 de bir arada görülmektedir.

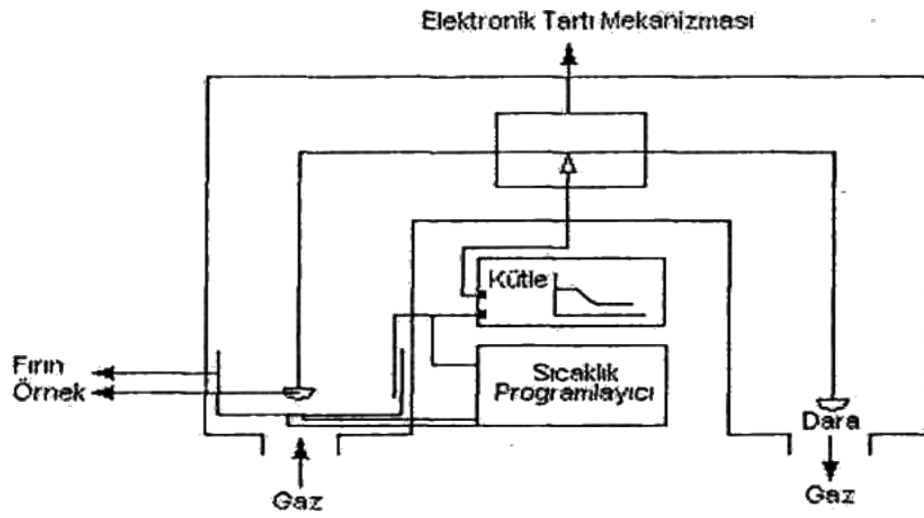
Tablo 1.3 Termal analiz yöntemleri

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

Bahsedilen bu yöntemlerle ilgili araçlar “Yayılan Gaz Analiz Aletine (Evolved Gas Analyser. EGA) bağlanarak aynı anda örnek maddenin birkaç özelliği birden incelenebilmektedir [44].

1.5.2. Termogravimetri (TG)

Termogravimetri Yöntemi, örnek maddenin kütlesinin sıcaklıkla değişiminin, termik terazi kullanılarak ölçülmesi tekniğine dayanır. Alet, sıcaklık kontrol ünitesi, fırın, ve uygun bir elektronik mikro terazinin bileşiminden oluşur. Terazi kısmı, istenilen gaz atmosferinde çalışılacak şekilde düzenlenebilir (Şekil 1.21).



Şekil 1.17 Termik terazi diyagramı.

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

Termogravimetri’de en yaygın kullanılan üç ana ısıtma pozisyonu vardır. Bunlar; yatay düzenleme, dikey düzenleme ve asılı düzenlemedir. TG’deki ısıtma sistemi normal elektrikli rezistans ısıtıcıdan oluşur. Eğer analiz yapılacak örneğin iletkenliği düşük ise ısıtmalar yüksek sıcaklıktaki fırınlarda yapılabilir. Ayrıca alternatif olarak IR ve mikro dalga yayıcıları kullanılabilir. IR ile ısıtmada birkaç tane halojen lambadan yayılan ışık eliptik ya da parabolik yansıtıcılarla örnek üzerine odaklanır ve bu şekilde 1400 °C/dak üzerinde sıcaklık elde edilebilir. Isıtma hızı 1000 °C/dak’dır ve sıcaklık $\pm 0,5$ °C hassasiyetle kontrol edilebilir [45,47].

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

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

Fakat yine de terazi mekanizması bu gaz akışından etkilenmemelidir. Ayrıca, bu sistemde inert gaz kullanılırsa terazi mekanizması korunmuş olur. Yaklaşık 20 kPa basıncın üzerinde, TG’de ki gürültü düzeyi, sıcaklığın artması ile artar [47]. Kullanılan taşıyıcı gazın yoğun olması halinde, yüksek sıcaklıkta, yüksek basınç, sıcak bölge üzerinde gürültü oluşturunca etki yapar. Gazın akış hızının değiştirilmesi gürültü düzeyini çok fazla değiştirmez; fakat ağırlığın sıfırlanmasını değiştirebilir. Gürültü düzeyi, yoğunluğu daha az gazlar, örneğin helyum kullanılarak da azaltılabilir.

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

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

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

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

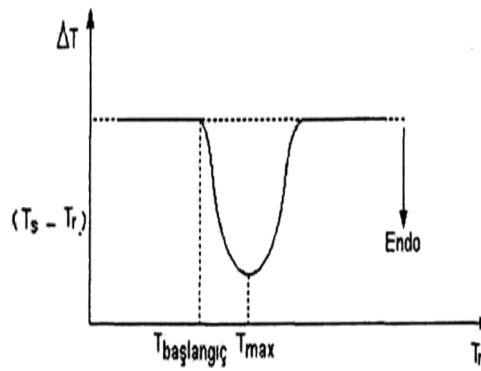
Sıcaklığın kontrolünde yaygın olarak tam-otomatik sıcaklık kontrol edicileri kullanılır. Sıcaklık sensörleri ya Platin rezistanslı termometre ya da termal çiftlerdir. Isıtma hızı dakikada derece olarak verilir (10 °C/dak gibi).

1.5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

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

Termal olaylar boyunca sıcaklık sinyalleri farkından emin olabilmek için düşük iletkenliğe sahip kaplar seçilir. Erime gibi ΔH 'ın pozitif olduğu endotermik termal olaylarda, örneğin T_s sıcaklığı, referansın T_r sıcaklığından geri kalır. Termal çiftlerden alınan çıktılar $\Delta T (T_s - T_r)$ olarak grafiğe geçirilir ($T_r \cong T_f$) (Şekil 1.22). Eğer ΔH

negatif ise, oksidasyon olaylarında olduğu gibi, reaksiyon ekzotermiktir. ΔT değeri, $T_s - T_r$ veya $T_r - T_s$ olarak seçilebilir. ΔT değerinin $T_s - T_r$ olarak seçilmesi halinde, endotermik pikler aşağıya yönelir ve bu pikler “Endoterm” olarak adlandırılır. Ekzotermik piklerin yönelimi ise yukarı doğrudur. Pik genliğinin maksimum noktasının sıcaklığına T_{max} denir. T_{max} , çoğu zaman, ısıtma hızı ϕ 'ye, termal çiftlerin pozisyonuna ve örnek miktarına bağlıdır. Endo ya da ekzotermik pik altındaki alan, entalpi değişiminin değeri ile ilgilidir [48].



Şekil 1.18 DTA eğrisi.

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

Referans maddeleri aşağıdaki özellikleri taşımalıdır:

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

Faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Şekil 1.23'teki DIAMOND TG/DTA-PERKIN ALMER Marka TG-DTA kullanıldı.



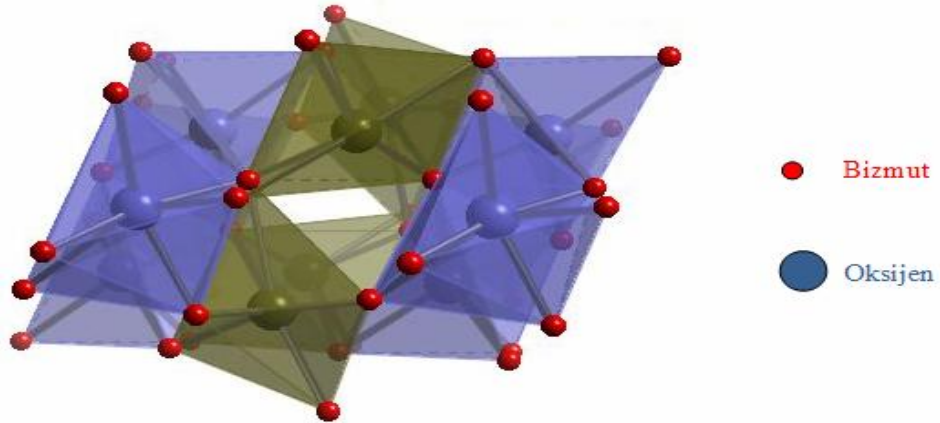
Şekil 1.19 Termal ölçümlerinde kullanılan TG-DTA ölçüm sistemi.

2. BÖLÜM

2. Kullanılan Kimyasallar

2.1 Bizmut trioksit (Bi_2O_3)

Bizmut; sembolü Bi, atom numarası 83, kütle numarası 208.980 g/mol olan 6. periyot, 5A grubu elementidir. Elektronik konfigürasyonu; $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ olan bu element metalik özellik göstermektedir. Elementin erime noktası 271.5°C ve kaynama noktası 1564°C 'dır. Oda sıcaklığında yoğunluğu yaklaşık 9.80 g/cm^3 'dür. Bizmut; bileşiklerinde +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunmaktadır. Diğer metaller içinde en fazla diamanyetik özelliğe sahip olan ve civadan sonra termal iletkenliği en az olan metaldir. Kristal yapısı rombohedraldir.



Şekil 2.1 Saf Bi_2O_3 'ün kristal yapısı

Bizmut; beyaz, gümüş-pembe renk tonlarına sahip olan kırılgan bir metaldir. Bizmut trioksit ise bizmut ve oksijenin kimyasal bileşimiyle oluşan sanayi bakımından bizmutun en önemli bileşenidir. Çalışmada başlangıç maddesi olarak %99,9 saflıkta bizmut trioksit kullanılmıştır. Bizmut trioksit polimorf yapıda ve sarımsı bir tozdur. Zayıf bazik karakterlidir ve asitlerde iyi çözünmektedir. Bileşiğin erime noktası 825°C

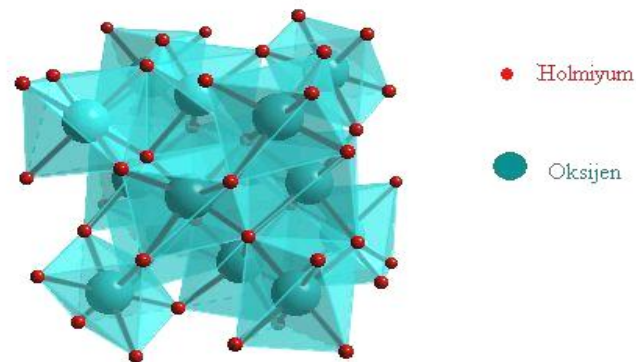
ve yoğunluğu 8,9 g/ml'dir. Bileşik suda çözünmeyip ancak asit içersinde çözünmektedir. Saf Bi_2O_3 'ın oda sıcaklığında kararlı halde bulunan yapısı monoklinik fazdır. Bu faz $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ olarak ifade edilmektedir. Bi_2O_3 'e ait diğer fazlar oda sıcaklığında kararlı olmayıp yüksek sıcaklıklarda kararlı halde bulunan fazlardır. monoklinik $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ içersine başka oksitlerin belli durumlar altında katı hal reaksiyonlarıyla katkılanmasıyla bu fazlar oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilir.

2.2. Terbiyum peroksit (Tb_4O_7)

% 99.999 analitik saflıktaki kahverengi-siyah renklidir. Nem tutucu özelliğe sahiptir. Suda çözünmez. Molekül ağırlığı 747,697 g/cm³, yoğunluğu 7,3 g/cm³'dür. Erime ve kaynama noktası yoktur, yüksek sıcaklıklarda terbiyum (III) oksit' e bozunur. Sıcak asit ve bazlarla terbiyum (III) tuzu vermek üzere reaksiyona girer.

2.3 Holmiyum trioksit (Ho_2O_3)

Nadir topraklar grubu metallereinden olan holmiyum kimyasal bir elementtir. İlk olarak tayf çözümleme yöntemiyle ayırt edilen bu element 1879 yılında P.T. Cleve tarafından erbiyumdan izole edilmiştir. Daha sonra Lecoq de Boisbaudran tarafından disprosyumdan elde edilmiştir. Renksiz ya da açık sarı tuzlar oluşturur. Katı açık sarı bir bileşim olan holmiyum trioksit holmiyumun bazı özel cam malzemelerin yapımında kullanılan bir bileşimidir. Disprosiyum (III) oksitle birlikte en kuvvetli paramanyetik malzemelerdendir.



Şekil 2.2 Saf Ho_2O_3 'in kristal yapısı.

Atomik kütlesi 377.859 gr/ mol olan holmiyum trioksit (Ho_2O_3) suda çözünmez, diğer birçok bileşikle karşılaştırıldığında sağlık açısından örneğin kanserojen

olmadığı içinde tehlikeli değildir. **Kristal yapısı** hacim merkezli kübik (bcc), birim hücre parametreleri: $a=b=c= 10,606 \text{ Å}$ dur. Rengi sarı kristal görünümü katı kristalindir. Erime noktası 2415°C , kaynama noktası 3900°C ve yoğunluğu 8410 kg m^{-3} dir. Bileşikte % 87.30 oranında Ho bulunup oksidasyon basamağı 3 ve elektronik dağılımı $[\text{Xe}].4f^{10}$ şeklindedir. Ayrıca % 12.70 oranında O bulunup oksidasyon basamağı -2 ve elektronik konfigürasyonu $[\text{He}]2s^22p^6$ şeklindedir.

3. BÖLÜM

BULGULAR

Bu bölümde, taban madde olarak alınan Bi_2O_3 'e değişik yüzdelerde Ho_2O_3 ve Tb_4O_7 katkılanarak elde edilen karışımların değişik sıcaklıklarda ısıtılma işlemlere tutulmaları ve ısıtılma işlemlerden sonra bu maddelerin kristal yapılarını, elektriksel ve yüzey yapılarının XRD, SEM ve TG/DTA belirlemek için yapılan ölçümler anlatılacaktır.

3.1 Bi_2O_3 TABANLI Ho_2O_3 VE Tb_4O_7 KATKILI KARIŞIMLARIN HAZIRLANMASI

Bu kısımda sırasıyla elde edilecek olan örnekler için kullanılan maddelerin mol hesaplamaları yapıldı ve karışımlar hazırlanmıştır.

Bu çalışmada değişen mol aralığında Ho_2O_3 ve Tb_4O_7 iki madde Bi_2O_3 ' e katkılanarak $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Tb}_4\text{O}_7)_x(\text{Ho}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemler oluşturuldu. Uygun stokiometrik miktarlarda tartarak ve agat havan içinde homojen bir karışım elde edilecek şekilde öğütürerek hazırlandı. Mol oranları Tablo 3.1' de verilen A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 , A_6 ve A_7 olmak üzere 7 adet stok karışım örneği hazırlanmıştır.

Tablo 3.1 A_1 A_7 örneklerinde kullanılan Ho_2O_3 , Tb_4O_7 katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri.

Örnekler	Ho_2O_3	Tb_4O_7	Bi_2O_3
A1	% 5	% 20	% 75
A2	% 10	% 20	% 70
A3	% 5	% 15	% 80
A4	% 10	% 15	% 75
A5	% 5	% 10	% 85
A6	% 10	% 5	% 85
A7	% 5	% 5	% 90

Örneklerin hazırlanmasında sırasıyla aşağıda verilen adımlar uygulandı:

1. Hassas terazi virgülden sonra 5 hane olacak şekilde ayarlandı ve işlemler sırasında terazi içerisinde toz kalmamasına dikkat edildi.
2. Hassas terazinin kefesine üzerine tartılacak olan karışımı koymak için bir alüminyum folyo konuldu .

3. Folyonun kütlesi ölçülüp terazi sıfırlandı.
4. Daha sonra A_1 örneğini hazırlamak için alüminyum folyo üzerine bir miktar Ho_2O_3 numunesi dökülerek istenilen Ho_2O_3 miktarına ulaşılmaya çalışıldı.
5. Numune istenilen miktara gelince folyo terziden alındı.
6. Ağırlığı bulunan Ho_2O_3 numunesi boş, temiz ve darası alınmış başka bir folyo üzerine aktarılarak aynı şekilde ölçüm tekrarlandı.
7. Yukarıdaki işlemler Tb_4O_7 ve Bi_2O_3 numuneleri için tekrar edilerek her bir numune için ikişer kez ölçüm yapıldı.
8. Ağırlıkları bulunan üç ayrı folyo üzerindeki Ho_2O_3 , Tb_4O_7 ve Bi_2O_3 numuneleri darası alınmış diğer bir folyo üzerine aktarıldı.
9. Terazide ölçüm alındı ve böylece toplam kütle bulundu.
10. Bu ölçüm sonucunda bulunan toplam kütle ile başlangıçta hesaplanan toplam kütle karşılaştırılarak kütle kaybı hesaplandı.
11. Her öğütme öncesinde agat havan nitrik asit, saf su ve asetonla temizlendi
12. Elde edilen karışım ortalama 30 dakika öğütüldü ve öğütme sırasında agat havan kullanıldı. Bu işlem sayesinde sentezlenecek olan örnek için hazırlanmış karışım bir tafardan daha homojen bir hale getirilirken diğer taraftan da tanecikler küçüldüğü için toplam reaksiyon yüzey alanı da artırılmış olmaktadır.
13. Bu işlem sonrasında boş ve temiz bir folyo yardımıyla homojen hale getirilen A_1 örneği bir tüp içine konuldu. Böylece A_1 örneği hazırlanmış oldu. Aynı işlemler A_2, A_3, A_4, A_5, A_6 ve A_7 örnekleri için tekrarlandı.

Katı hal reaksiyonları Nabertherm model kül fırında gerçekleştirildi. Reaksiyon sırasında sıcaklığa dayanıklı ve bileşiklerle reaksiyon vermeyen porselen krezeller kullanıldı. Reaksiyonlar için uygun zaman (saat), sıcaklık (derece santigrat) ve bileşim (mol yüzdesi) parametreleri tespit edildi.

Katı hal tepkimeleri, katı fazlardaki atomik difüzyon hızına bağlı olduğundan reaksiyon hızı, sıcaklık ve fırınlama süresi ile yakından ilgilidir. Bunlar göz önüne alınarak Tablo 3.1' de verilen stok karışımlardan uygun miktarlarda (~5 g) tartılarak alınan örnekler, reaksiyon süresi 100 saat reaksiyon sıcaklığı $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de ısıtım işlemi yapıldı. Her ısıtım işlemi öncesinde ve sonrasında tartma işlemi yapılarak kütle değişimi kontrol edildi ve madde kaybı olup olmadığı tespit edildi.

3.2. DENEYSEL SONUÇLAR

3.2.1. X –Işımları toz difraktometresi ölçüm Sonuçları

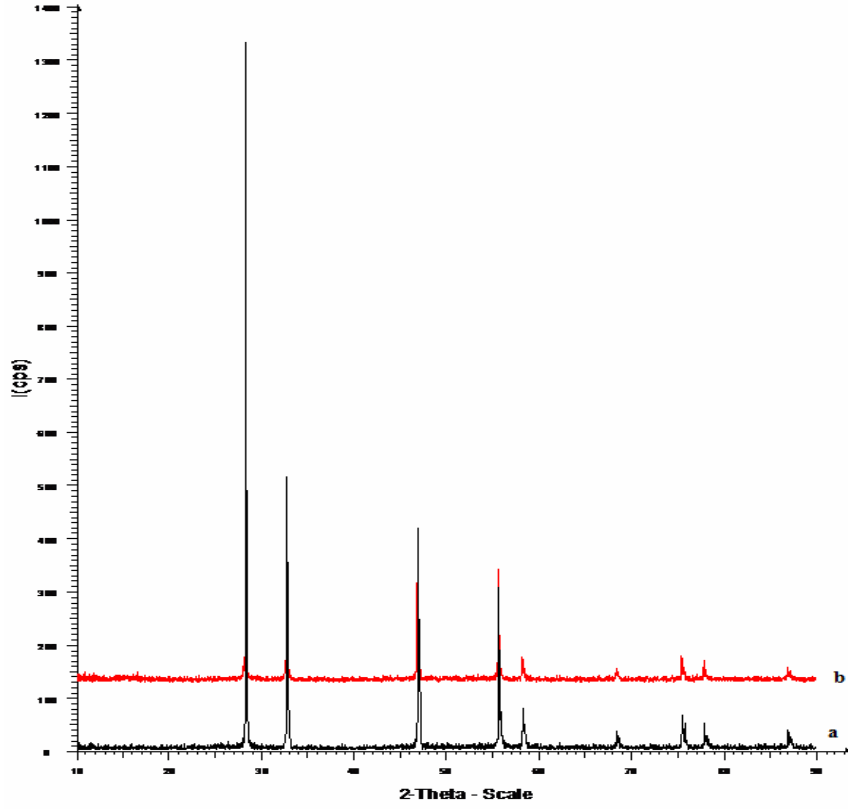
Tablo 3.2 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ üçlü sisteminde elde edilen fazları göstermektedir. XRD ölçümlerinden alınan sonuçlara göre 750 °C’ de ısıtılma tabi tutulan örneklerin çalıştığımız üçlü sistem için kararlı kübik δ -fazına ait piklere sahip olduğunu göstermiştir.

Tablo 3.2 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ üçlü sisteminde gözlenen fazlar,

Sentez sıcaklığı (°C)	Sentez Zamanı (saat)	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$			
		%5 Ho_2O_3 %20 Tb_4O_7	%10 Ho_2O_3 %20 Tb_4O_7	%5 Ho_2O_3 %20 Tb_4O_7	%5 Ho_2O_3 %15 Tb_4O_7
750	100	δ	δ	δ	δ

Sentez sıcaklığı (°C)	Sentez Zamanı (saat)	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$		
		%10 Ho_2O_3 %15 Tb_4O_7	%5 Ho_2O_3 %10 Tb_4O_7	%5 Ho_2O_3 %5 Tb_4O_7
750	100	δ	δ	$\delta+\beta$

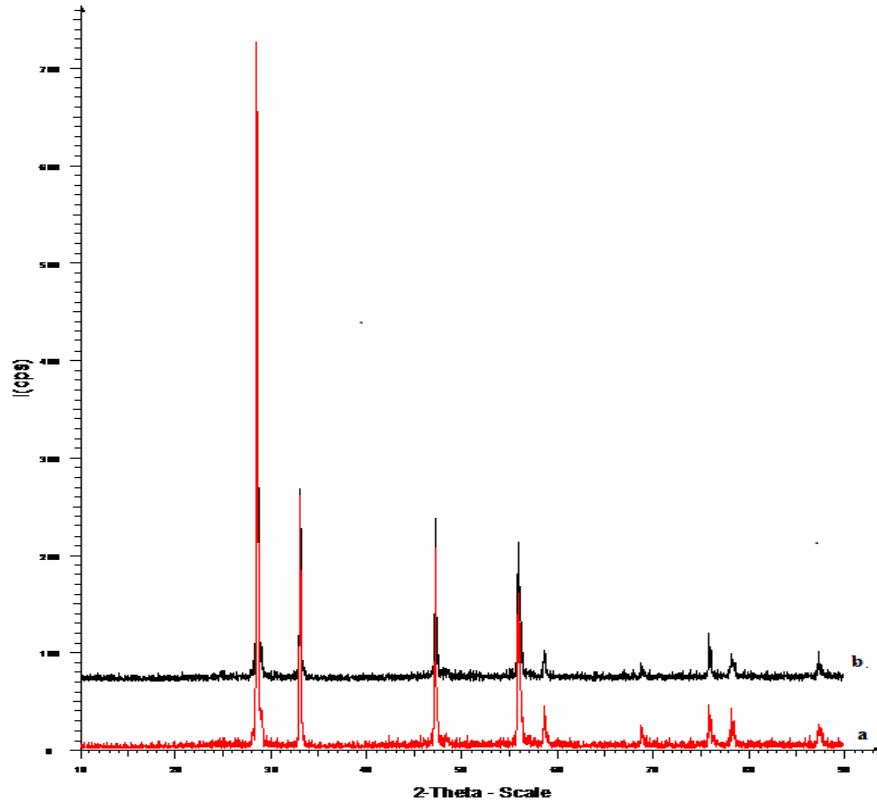
Bununla beraber, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_4\text{O}_7)_y$ üçlü sisteminde 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra fcc kübik- δ fazının geniş bir stokiometrik katkı aralığında oluşabildiği gözlenmiştir. Sistemde sadece %5 Tb_4O_7 –%5 Ho_2O_3 katkılı 750°C’ de 100 saat ısıtılma sonrasında karışık $\delta + \beta$ - Bi_2O_3 fazının oluştuğu gözlemlendi.



Şekil 3.1. Tb_4O_7 – Ho_2O_3 katkılanmış δ - Bi_2O_3 fazlarının XRD spektrumları.
a. %20 Tb_4O_7 – %5 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat ısıtılma işlemi sonrası.
b. %20 Tb_4O_7 – %5 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat (3 kez elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası)

Tablo 3.3. %20 Tb_4O_7 – %5 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat (3 kez elektriksel iletkenlik ölçümü sonrası) XRD spektrumunun verileri
Birim Hücre Parametresi : A= 5.48179

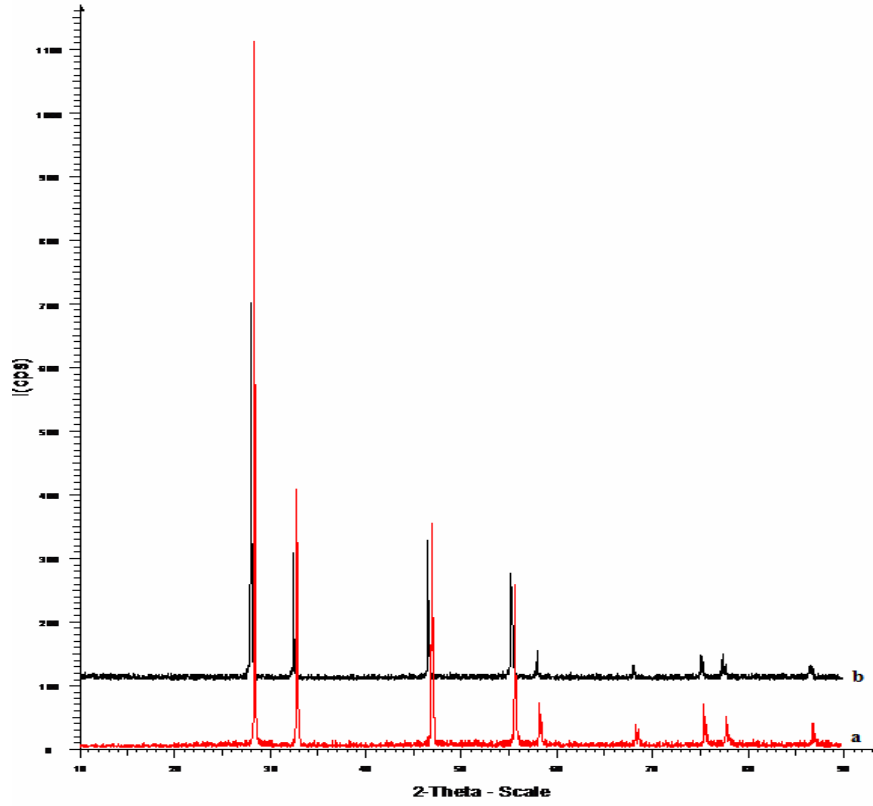
H	K	L	Dgöz	Dhes	Dgöz-Dhes	2TH.göz	2TH.hes	DIF.2TH.
1	1	1	3.16340	3.16491	-0.00151	28.187	28.173	0.014
2	0	0	2.74048	2.74089	-0.00041	32.650	32.644	0.005
2	2	0	1.93784	1.93811	-0.00027	46.844	46.838	0.007
3	1	1	1.65264	1.65282	-0.00018	55.563	55.557	0.007
2	2	2	1.58265	1.58246	0.00019	58.250	58.258	0.008
4	0	0	1.37038	1.37045	-0.00007	68.403	68.399	0.004
3	3	1	1.25771	1.25761	0.00010	75.535	75.543	-0.007
4	2	0	1.22572	1.22577	-0.00005	77.871	77.868	0.003
4	2	2	1.11904	1.11897	0.00007	87.000	87.008	-0.007



Şekil 3.2. Tb_4O_7 – Ho_2O_3 katkılanmış δ - Bi_2O_3 fazlarının XRD spektrumları.
a. %20 Tb_4O_7 – %10 Ho_2O_3 katkı 750°C 100 saat’de ısıtılma sonrası.
b. %20 Tb_4O_7 – %10 Ho_2O_3 katkı 750°C 100 saat (1 kez elektriksel iletkenlik ölçüm sonrası).

Tablo 3.4 .%20 Tb_4O_7 – %10 Ho_2O_3 katkı 750°C 100 saat (3 kez elektriksel iletkenlik ölçüm sonrası) XRD spektrumunun verileri

Birim hücre parametresi : A= 5.47627									
H	K	L	Dgöz	Dhes	Dgöz-Dhes	2TH.göz	2TH.hes	DIF.2TH.	
1	1	1	3.16530	3.16173	0.00357	28.170	28.202	-0.033	
2	0	0	2.74089	2.73813	0.00276	32.645	32.678	-0.034	
2	2	0	1.93741	1.93615	0.00126	46.855	46.888	-0.032	
3	1	1	1.65137	1.65116	0.00021	55.610	55.617	-0.008	
2	2	2	1.58175	1.58086	0.00089	58.286	58.322	-0.036	
4	0	0	1.36880	1.36907	-0.00027	68.493	68.478	0.015	
3	3	1	1.25619	1.25634	-0.00015	75.643	75.632	0.011	
4	2	0	1.22404	1.22453	-0.00049	77.998	77.961	0.037	
4	2	2	1.11776	1.11784	-0.00008	87.125	87.117	0.008	



Şekil 3.3. Tb_4O_7 – Ho_2O_3 katkılanmış $\delta-Bi_2O_3$ fazlarının XRD spektrumları.

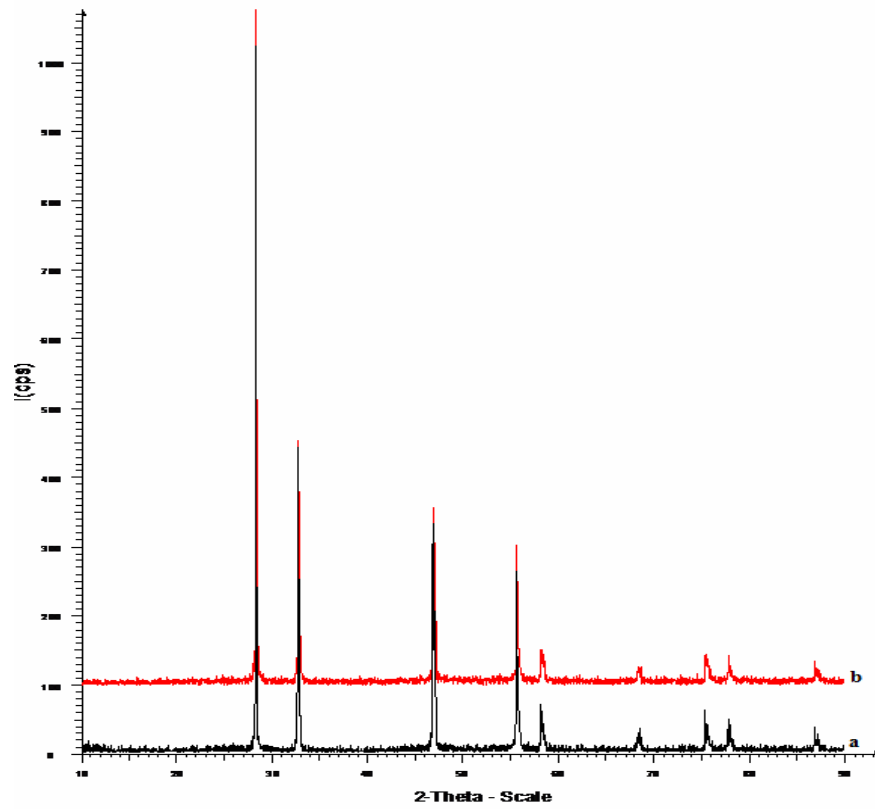
a. %15 Tb_4O_7 – %5 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat’de ısıt işlem sonrası.

b. %15 Tb_4O_7 – %5 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat (2 kez elektriksel iletkenlik ölçüm sonrası).

Tablo 3.5 .%15 Tb_4O_7 – %5 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat (3 kez elektriksel iletkenlik ölçüm sonrası) XRD spektrumunun verileri

Birim hücre parametresi : $A = 5.48622$

H	K	L	Dgöz	Dhes	Dgöz-Dhes	2TH.göz	2TH.hes	DIF.2TH.
1	1	1	3.16414	3.16747	-0.00333	28.180	28.150	0.030
2	0	0	2.74162	2.74311	-0.00149	32.636	32.617	0.018
2	2	0	1.93905	1.93967	-0.00062	46.813	46.798	0.016
3	1	1	1.65404	1.65416	-0.00012	55.512	55.508	0.004
2	2	2	1.58373	1.58374	-0.00001	58.206	58.206	0.000
4	0	0	1.37153	1.37156	-0.00003	68.338	68.336	0.001
3	3	1	1.25871	1.25863	0.00008	75.465	75.471	-0.006
4	2	0	1.22685	1.22676	0.00009	77.786	77.793	-0.007
4	2	2	1.12001	1.11987	0.00014	86.906	86.920	-0.014

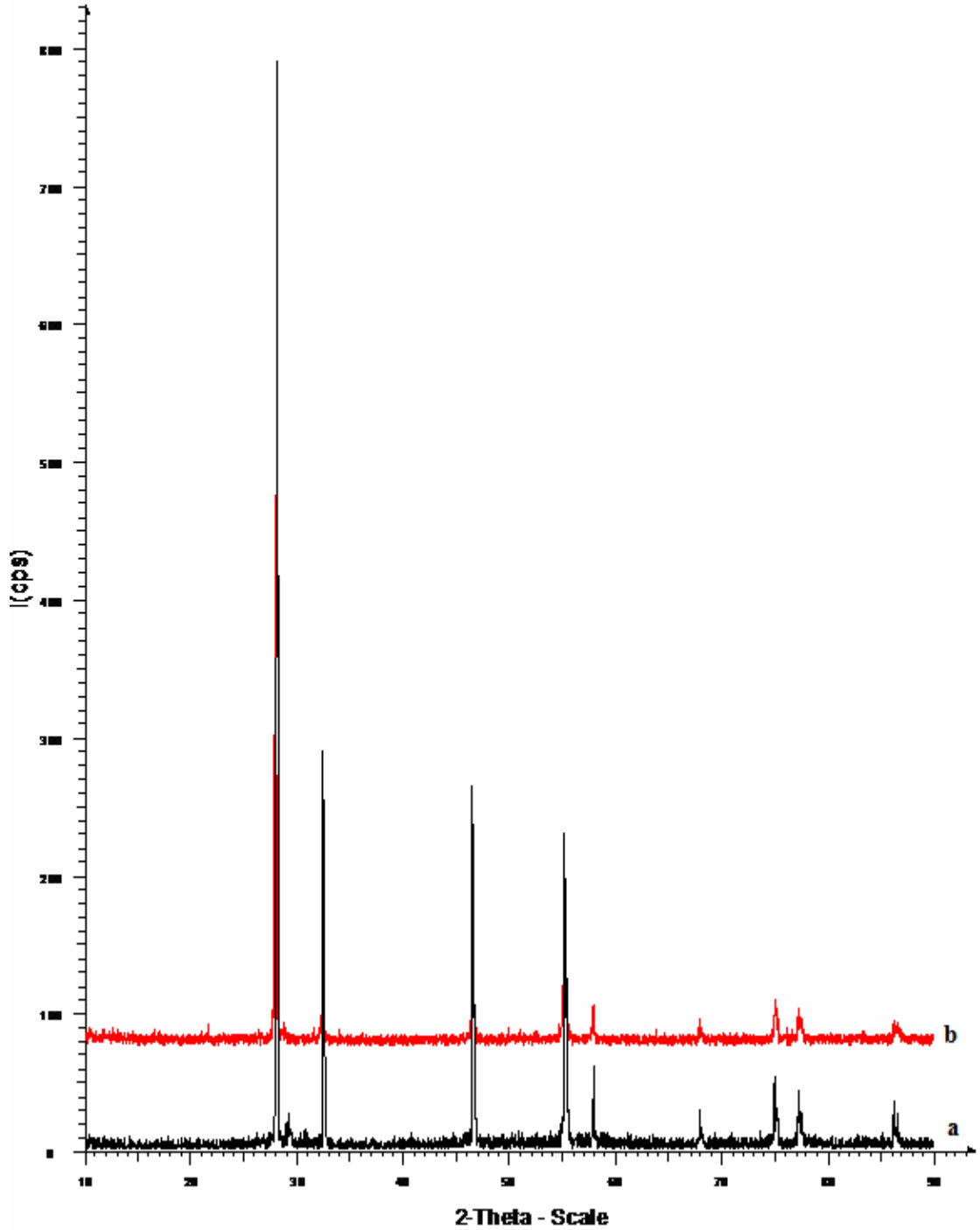


Şekil 3.4. Tb_4O_7 – Ho_2O_3 katkılanmış δ - Bi_2O_3 fazlarının XRD spektrumları.
a. %15 Tb_4O_7 – %10 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat’de ısıt işlem sonrası.
b. %15 Tb_4O_7 – %10 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat (2 kez elektriksel iletkenlik ölçüm sonrası).

Tablo 3.6 .%15 Tb_4O_7 – %10 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat (3 kez elektriksel iletkenlik ölçüm sonrası) XRD spektrumunun verileri

Birim Hücre Parametresi : $A = 5.47910$

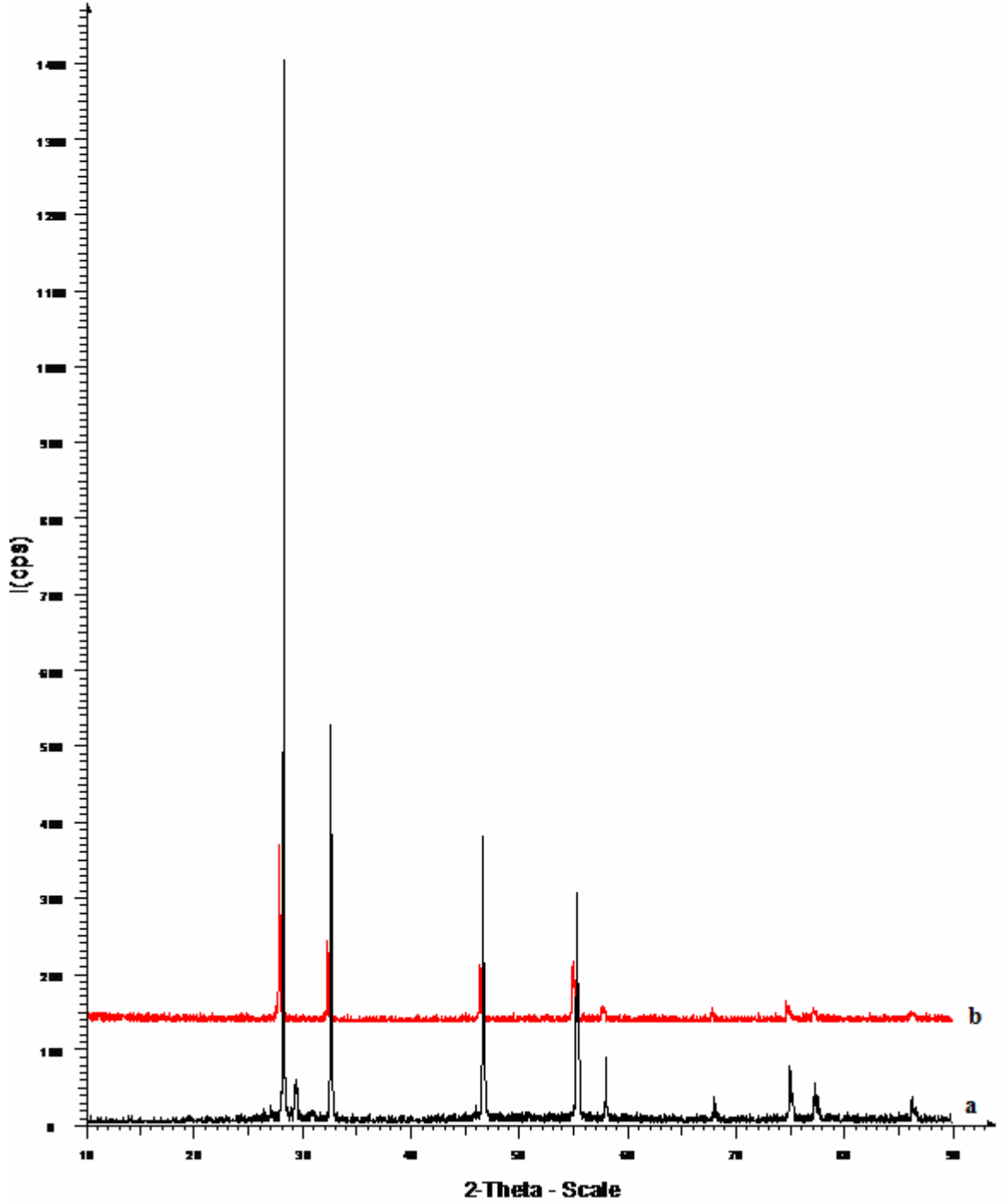
H	K	L	Dgöz	Dhes	Dgöz-Dhes	2TH.göz	2TH.hes	DIF.2TH.
1	1	1	3.15957	3.16336	-0.00379	28.222	28.187	0.035
2	0	0	2.73630	2.73955	-0.00325	32.701	32.661	0.040
2	2	0	1.93610	1.93715	-0.00105	46.889	46.862	0.027
3	1	1	1.65180	1.65201	-0.00021	55.594	55.586	0.008
2	2	2	1.58149	1.58168	-0.00019	58.297	58.289	0.008
4	0	0	1.36981	1.36978	0.00003	68.436	68.438	-0.002
3	3	1	1.25712	1.25699	0.00013	75.577	75.586	-0.009
4	2	0	1.22523	1.22516	0.00007	77.908	77.913	-0.005
4	2	2	1.11872	1.11842	0.00030	87.031	87.061	-0.030



Şekil 3.5. Tb_4O_7 – Ho_2O_3 katkılanmış δ - Bi_2O_3 fazlarının XRD spektrumları.

a. %10 Tb_4O_7 – %5 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat’de Isıl işlem sonrası.

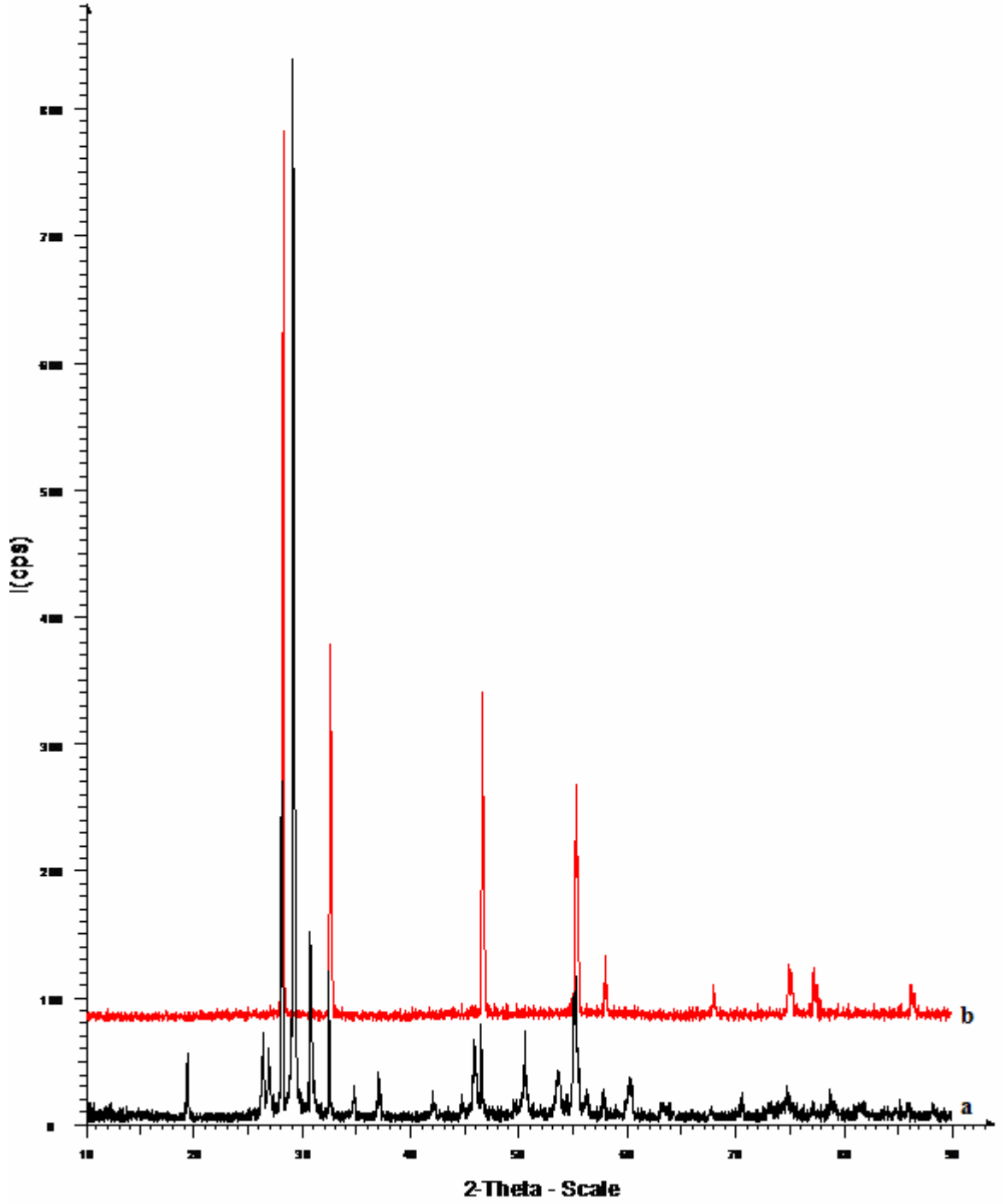
b. %10 Tb_4O_7 – %5 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat (3 kez elektriksel iletkenlik ölçüm sonrası).



Şekil 3.6. Tb_4O_7 - Ho_2O_3 katkılanmış δ - Bi_2O_3 fazlarının XRD spektrumları.

a. %5 Tb_4O_7 -%10 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat’de ısıtıl işlem sonrası.

b. %5 Tb_4O_7 -%10 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat (6 kez elektriksel iletkenlik ölçüm sonrası).

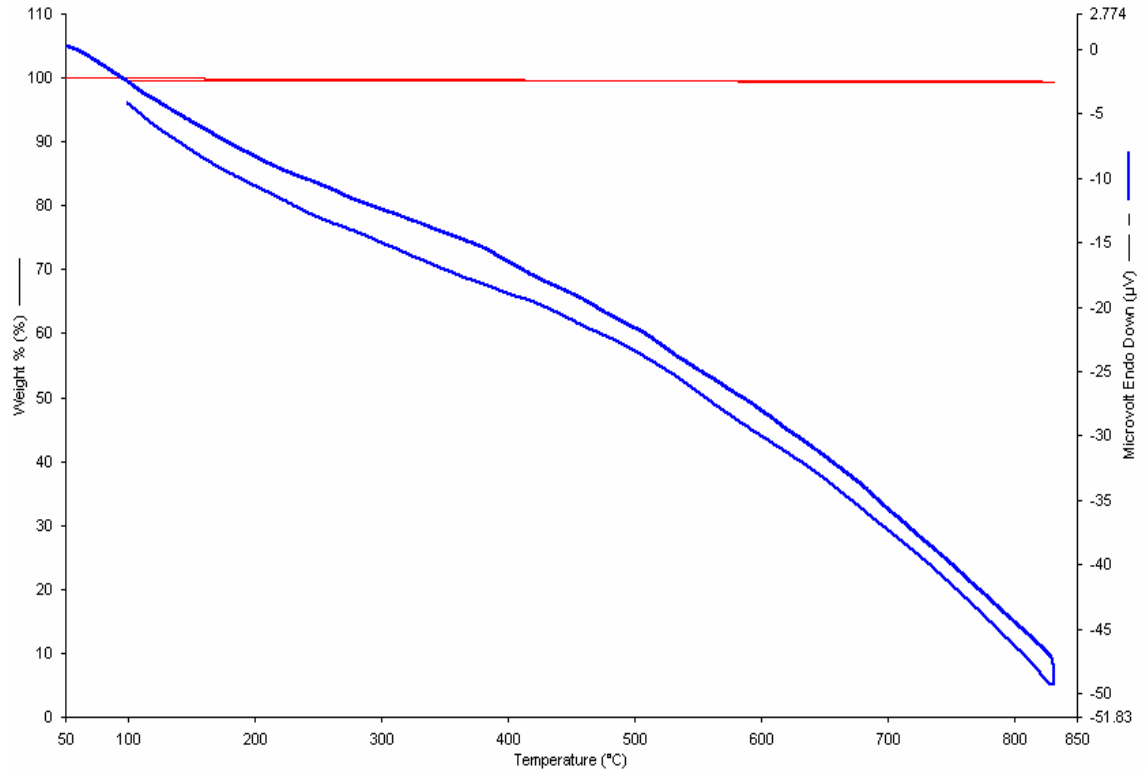


Şekil 3.7. Tb_4O_7 – Ho_2O_3 katkılanmış δ - Bi_2O_3 fazlarının XRD spektrumları.
 a. %5 Tb_4O_7 – %5 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat’de ısıtıl işlem sonrası.
 b. %5 Tb_4O_7 – %5 Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat (3 kez elektriksel iletkenlik ölçüm sonrası).

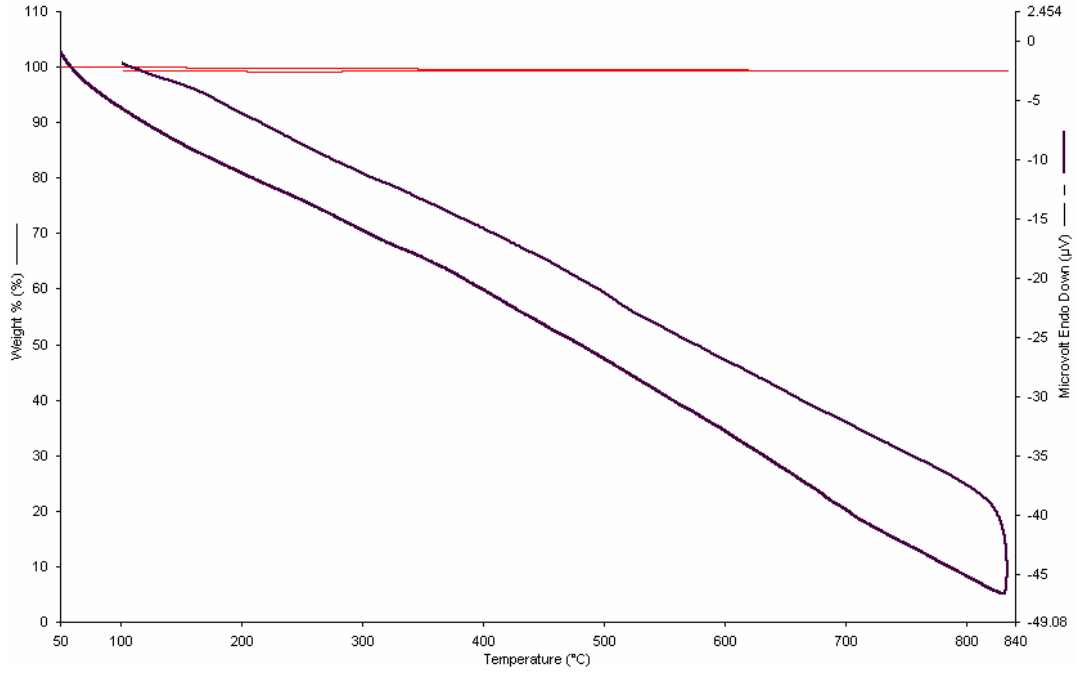
3.2.2. TG/DTA Analiz Sonuçları

Yapılan TG/DTA analizi sonuçlarında genel olarak herhangi bir kütle kaybının olmadığı görülüyor. Isıtma ve soğutmalı olarak alınan DTA analizinde ise herhangi bir faz geçişinin olmadığı, ilk başta olan kübik (fcc) δ - fazının kararlı yapısında bozulma olmadığı ortaya çıkmıştır. %10 mol Tb_4O_7 -%5 mol Ho_2O_3 katkılı δ - Bi_2O_3 750°C 100 saat ısıtma işlem görmüş numune 3 kez elektriksel iletkenlik sonrası yapı eskisine göre daha kararlı ve düzenli bir yapıya dönüşmüştür.

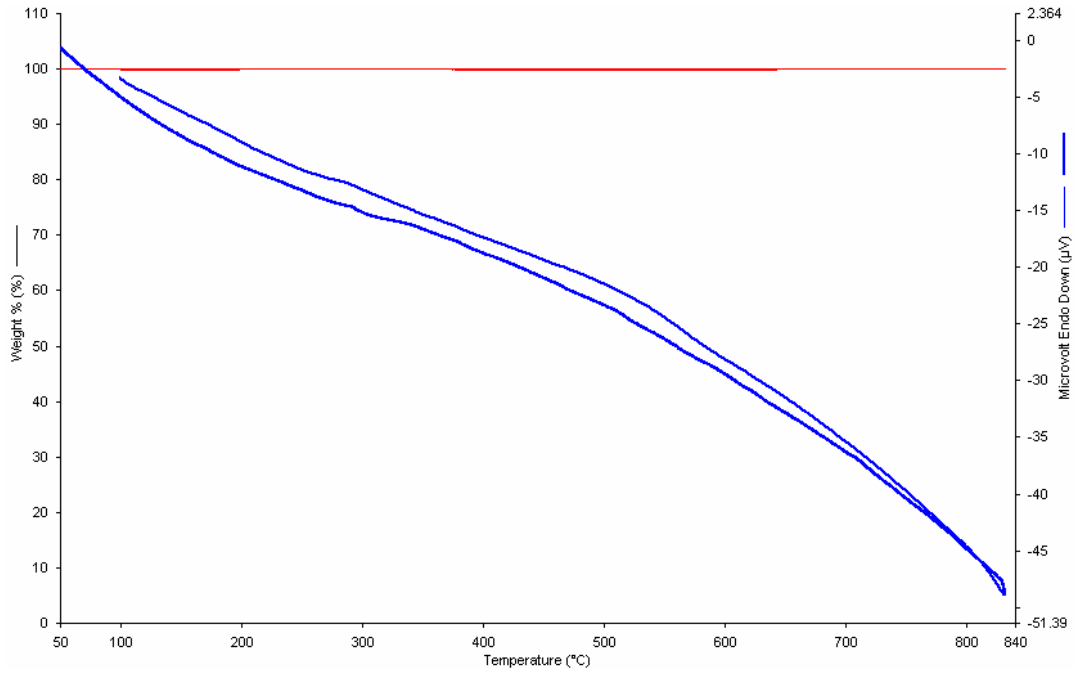
TG/DTA analizi elde edilen numunelerden ayrıca %5 mol Tb_4O_7 -%10 mol Ho_2O_3 katkılı δ - Bi_2O_3 750°C 100 saat ısıtma işlem görmüş örnekte uygulanmıştır. Bu numunelerin elektriksel iletkenlik ölçümü sonrasında da TG/DTA Analizleri tekrar fazın değişip değişmediği görülmüştür.



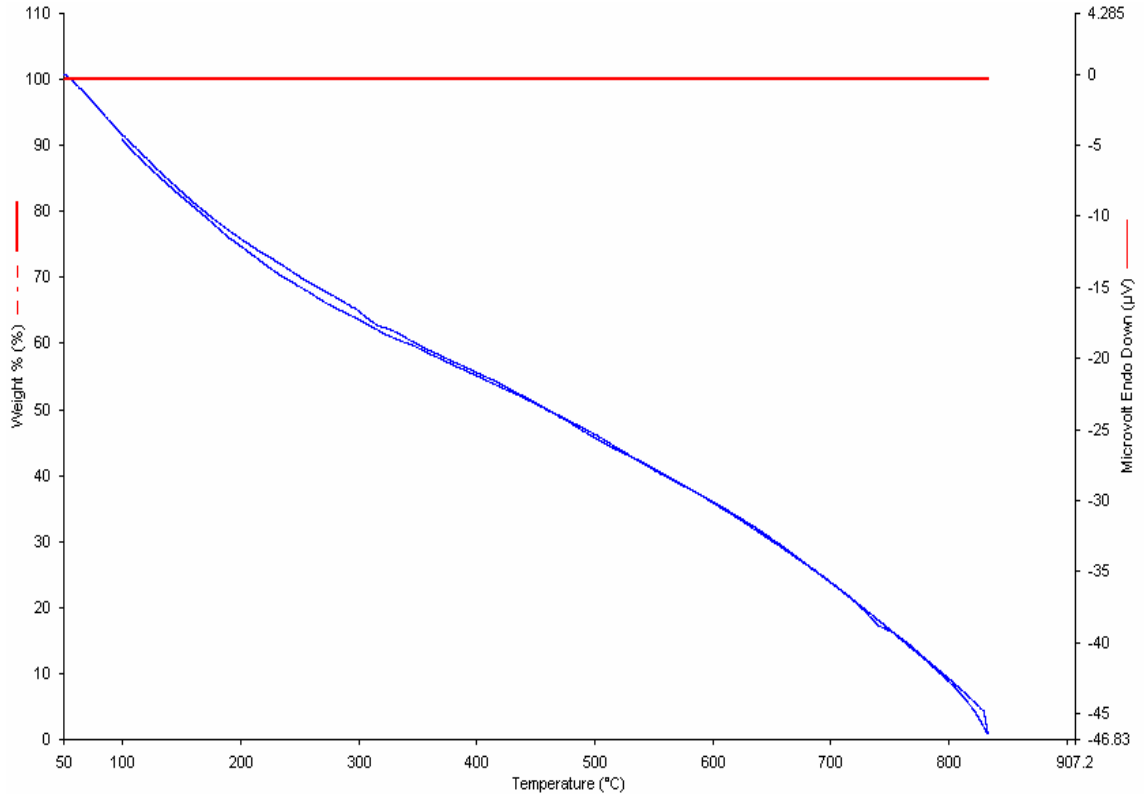
Şekil 3.8. %10 mol Tb_4O_7 -%5 mol Ho_2O_3 katkılı 750°C 100 saat’de sentezlenen ve ısıtma işlem sonrası δ - Bi_2O_3 ’in TG/DTA grafiği.



Şekil 3.9. %10 mol Tb_4O_7 -%5 mol Ho_2O_3 katkılı 750°C 100 saat’de sentezlenen 3 kez elektriksel iletkenlik sonrası δ - Bi_2O_3 ’in TG/DTA grafiği

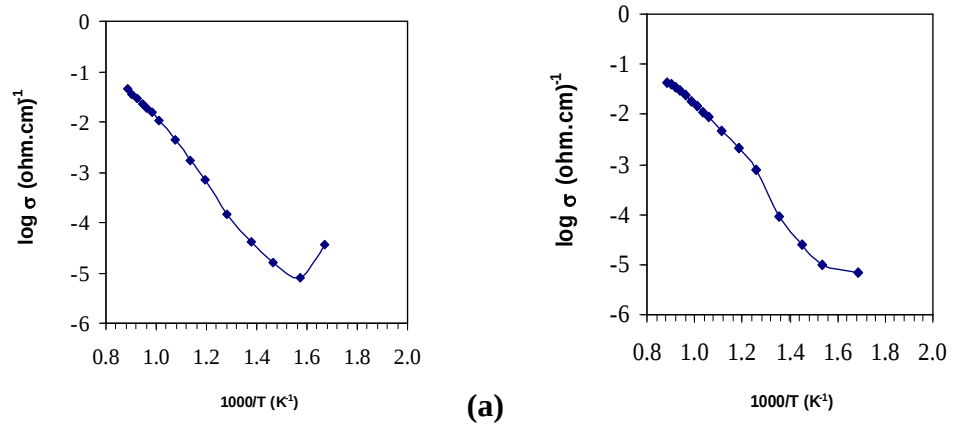


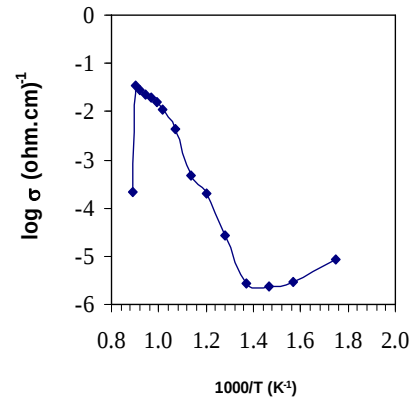
Şekil 3.10. %5 mol Tb_4O_7 -%10 mol Ho_2O_3 katkılı 750°C 100 saat’de sentezlenen ve ısıt işlem sonrası δ - Bi_2O_3 ’in TG/DTA grafiği.



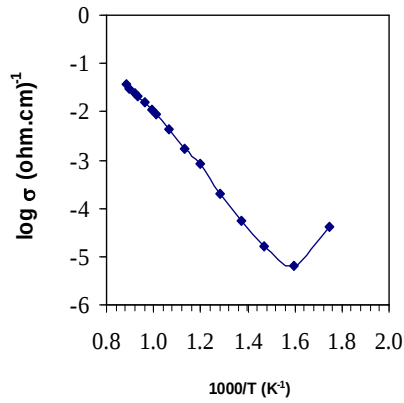
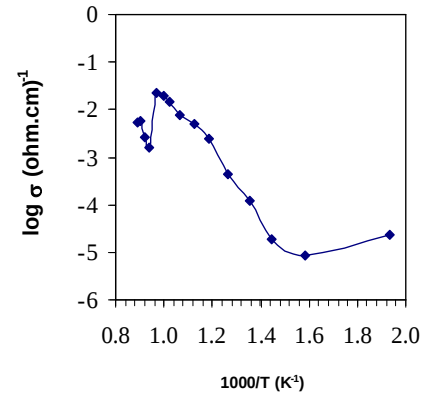
Şekil 3.11. %5 mol Tb_4O_7 -%10 mol Ho_2O_3 katkılı $750^\circ C$ 100 saat’de sentezlenen 6 kez elektriksel iletkenlik sonrası δ - Bi_2O_3 ’in TG/DTA grafiği.

3.2.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

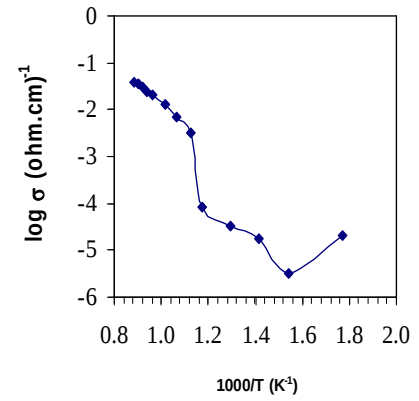




(b)

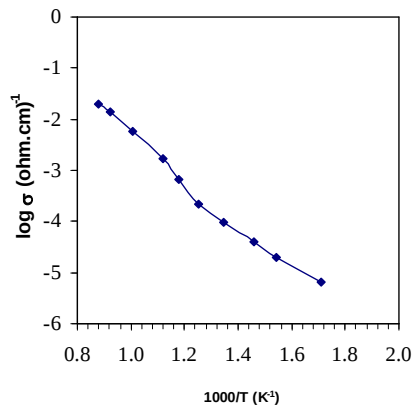


(c)

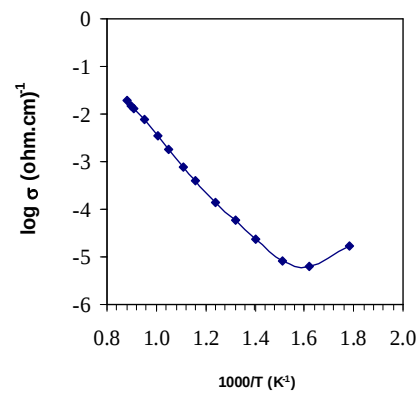


Şekil 3.12. %20 mol Tb₄O₇ -%5 mol Ho₂O₃ katkılı 750°C 100 saat'de sentezlenen elektriksel iletkenlik grafikleri;

- (a) 1.ısınma ve soğuma grafiği,
 (b) 2.ısınma ve soğuma grafiği,
 (c) 3.ısınma ve soğuma grafiği.

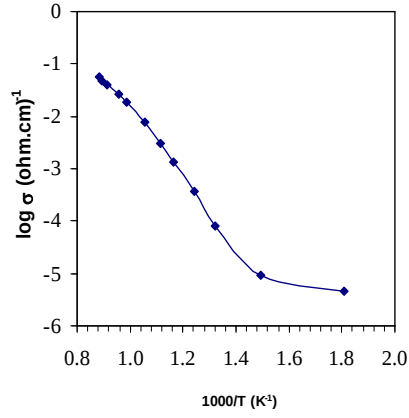


(a)

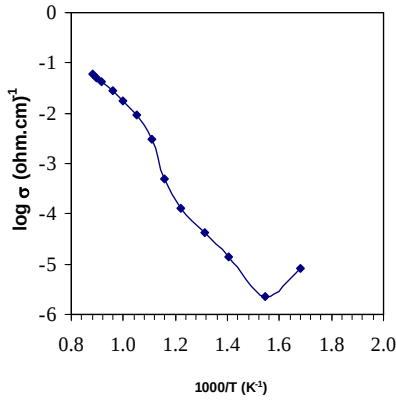
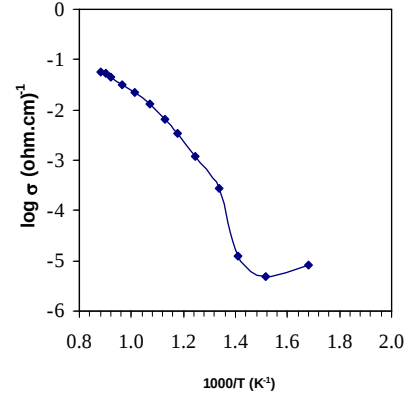


Şekil 3.13. %20 mol Tb₄O₇ -%10 mol Ho₂O₃ katkılı 750°C 100 saat'de sentezlenen elektriksel iletkenlik grafikleri;

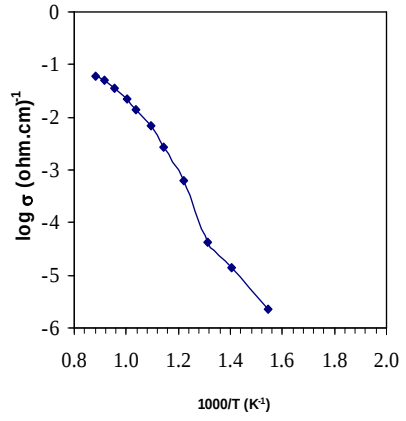
- (a) 1.ısınma ve soğuma grafiği,



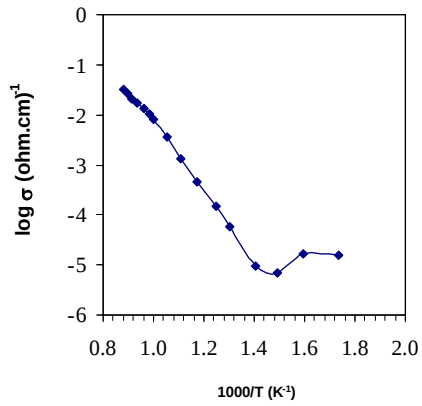
(a)



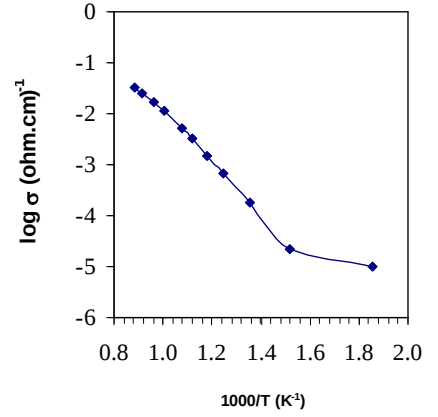
(b)

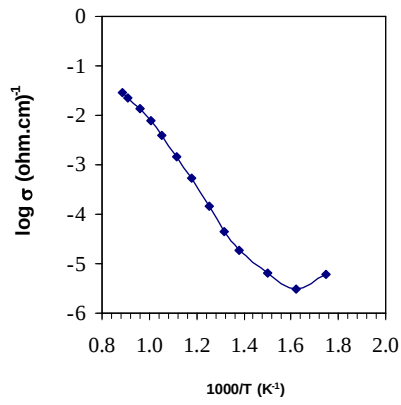


Şekil 3.14. %15 mol Tb₄O₇ -%5 mol Ho₂O₃ katkılı 750°C 100 saat'de sentezlenen elektriksel iletkenlik grafikleri;
 (a) 1.ısınma ve soğuma grafiği,
 (b) 2.ısınma ve soğuma grafiği,

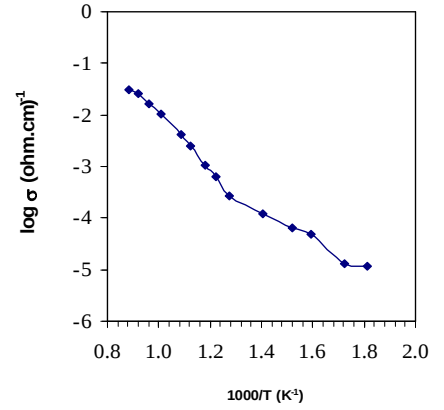


(a)

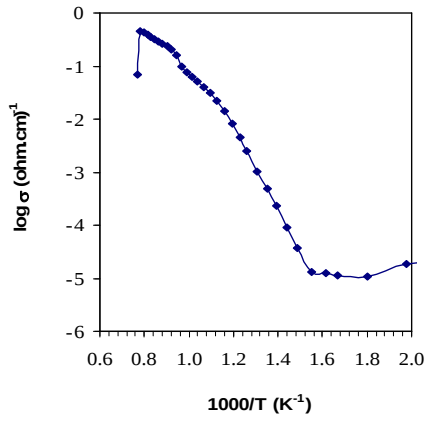




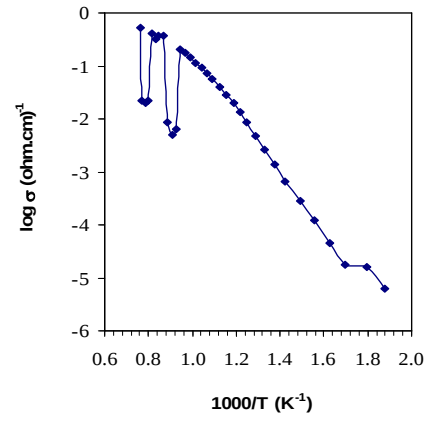
(b)

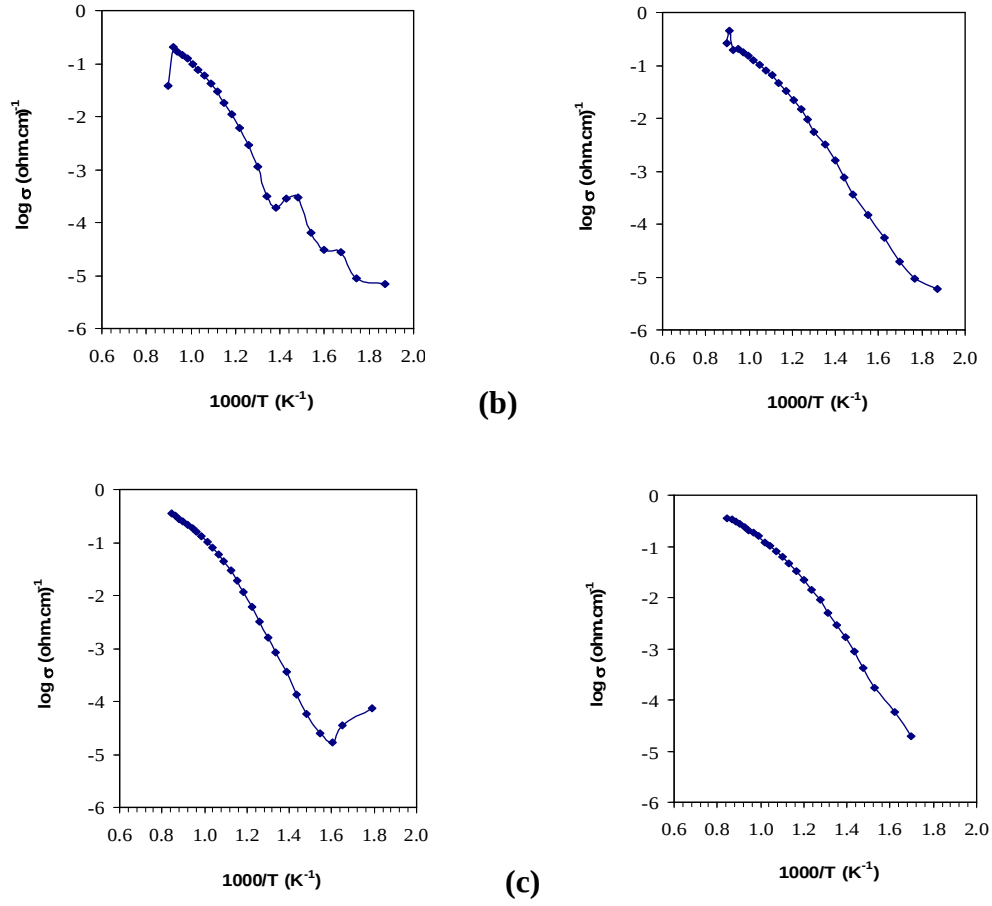


Şekil 3.15. %15 mol Tb₄O₇ -%10 mol Ho₂O₃ katkılı 750°C 100 saat'de sentezlenen elektriksel iletkenlik grafikleri;
 (a) 1.ısınma ve soğuma grafiği,
 (b) 2.ısınma ve soğuma grafiği,



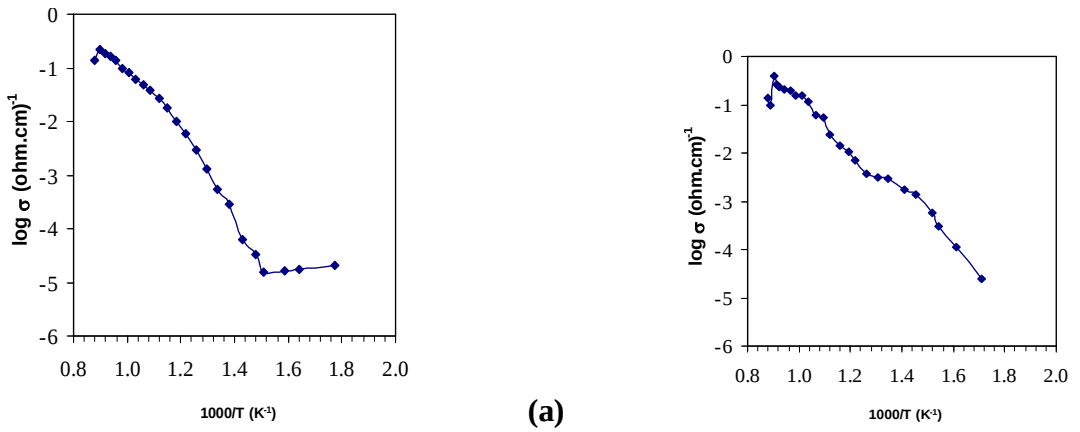
(a)

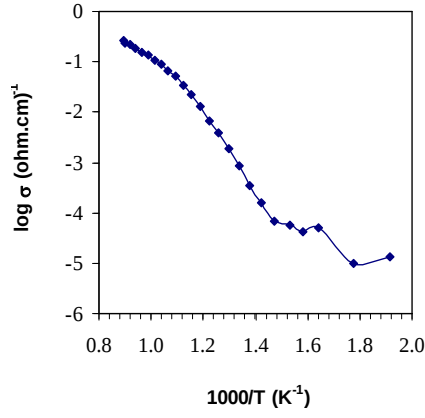




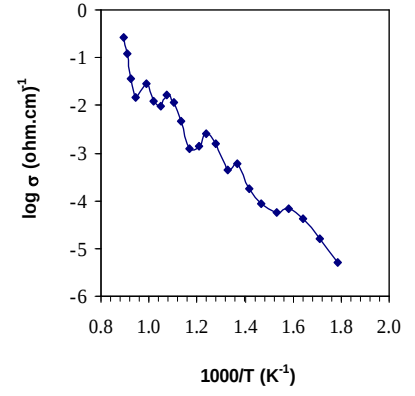
Şekil 3.16. %10 mol Tb_4O_7 -%5 mol Ho_2O_3 katkılı 750°C 100 saat’de sentezlenen elektriksel iletkenlik grafikleri;

- (a) 1.ısınma ve soğuma grafiği,
- (b) 2.ısınma ve soğuma grafiği,
- (c) 3.ısınma ve soğuma grafiği.

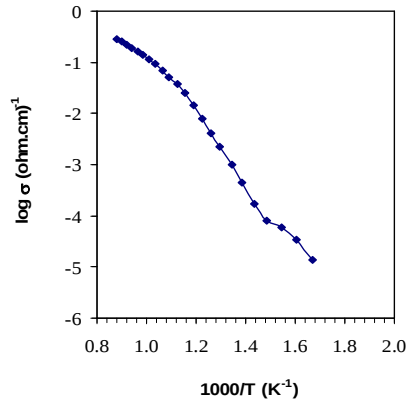




(b)



(c)

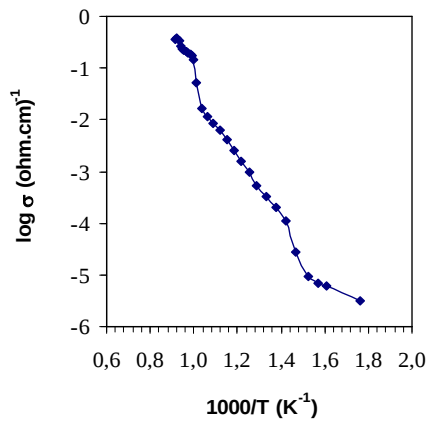


Şekil 3.17. %5 mol Tb₄O₇ -%10 mol Ho₂O₃ katkılı 750°C 100 saat’de sentezlenen elektriksel iletkenlik grafikleri;

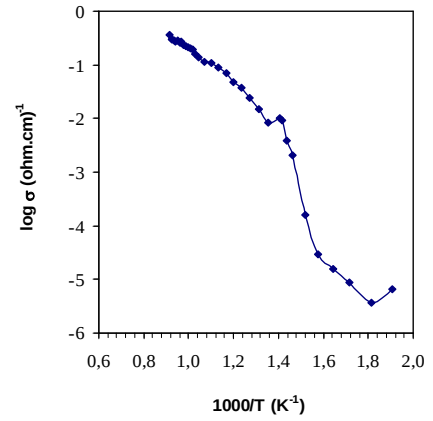
(a) 1.ısınma ve soğuma grafiği,

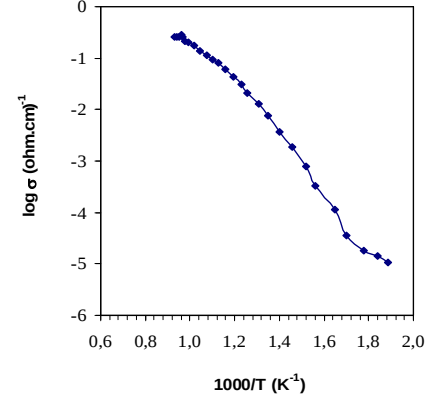
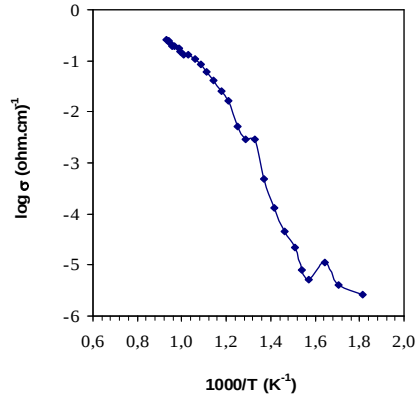
(b) 3.ısınma ve soğuma grafiği.

(c) 5.ısınma ve soğuma grafiği,

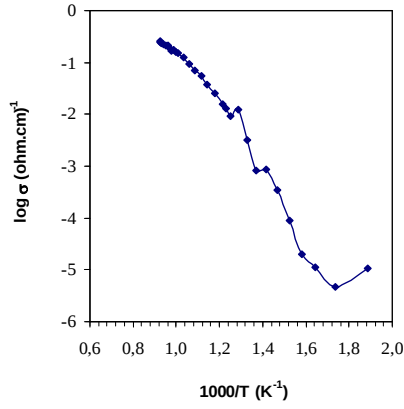


(a)

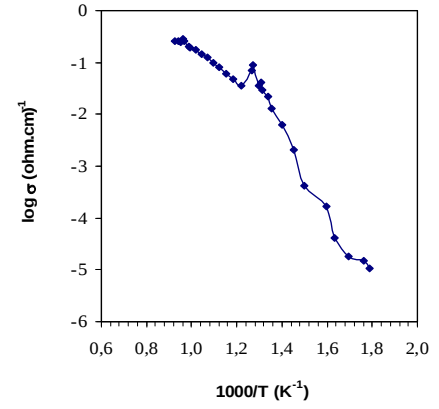




(b)

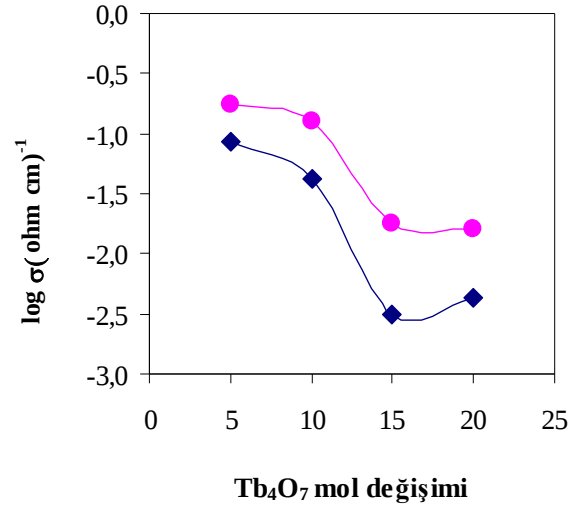


(c)



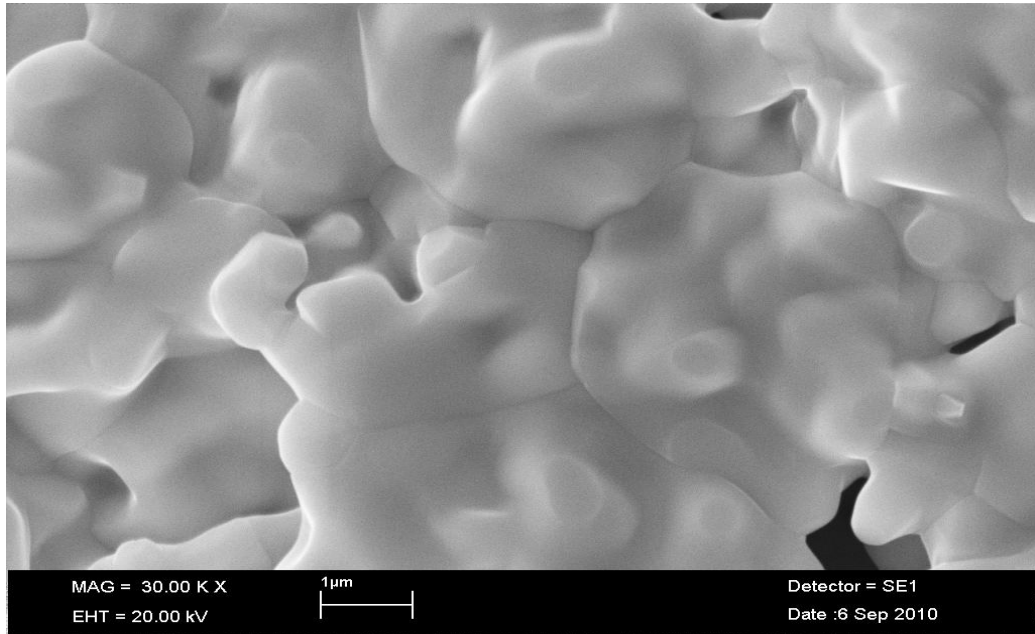
Şekil 3.18. %5 mol Tb₄O₇ -%5 mol Ho₂O₃ katkılı 750°C 100 saat'de sentezlenen elektriksel iletkenlik grafikleri;

- (a) 1.ısınma ve soğuma grafiği,
- (b) 2.ısınma ve soğuma grafiği.
- (c) 3.ısınma ve soğuma grafiği,

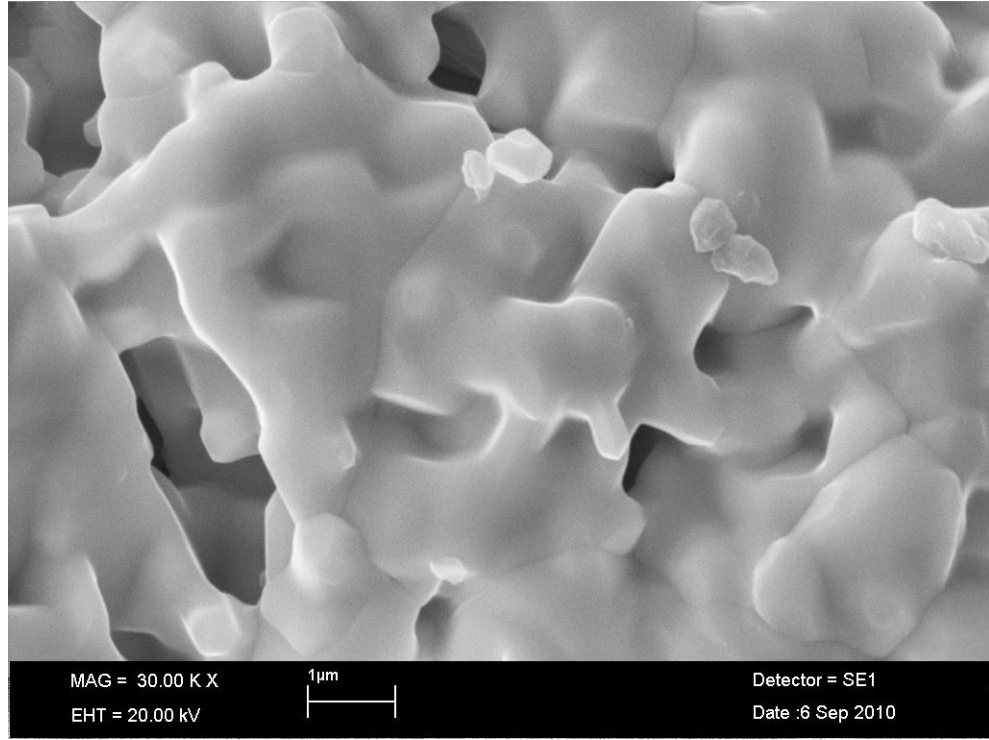


Şekil 3.19. 750°C (100s) ısıtılma işlemle sentezlenen katı elektrolitlerin elektriksel iletkenliğinin Ho₂O₃ ve Tb₄O₇ katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi, ■: 650°C ve ●: 750°C

3.3 SEM Ölçüm Sonuçları



Şekil 3.20. %10 mol Tb₄O₇ -%5 Mol Ho₂O₃ katkılı numunenin SEM görüntüsü



Şekil 3.21. %10 mol Tb_4O_7 -%5 Mol Ho_2O_3 katkılı numunenin SEM görüntüsü

4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışması ile;

1. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3\text{-Tb}_4\text{O}_7$ üçlü sistemi üzerinde çalışılmış, oluşan tekli ve çoklu faz bölgeleri belirlenmiştir. Ayrıca kristallografik karakteristiği elektriksel iletkenlik özellikleri, grain yapısı ve termal davranışları belirlenmiştir.
2. Üçlü sistemde katkı oranı düşük tutulduğu halde daha önceki çalışmalara bakıldığında daha düşük sıcaklıklarda kararlı olarak çoğunlukla kübik tipi katı çözelti fazı elde edilmiştir.
3. Kübik tipi katı çözelti kristallografik özellikleri bakımından karakterize edilmiştir. Bu niteliğin katkı maddesinin cinsine, katkı miktarına, ısıtma işlem sıcaklığına ve reaksiyon şartlarına bağlılığı bulgulanmıştır.
4. Tüm üçlü sistemlerde var olan kübik tipi katı çözeltilerin, O^{2-} iyonu eksikliği içermelerinden dolayı (oksijen non stokiometrisi), kusurlu kristal örgüye sahip oldukları anlaşılmıştır.
5. Sentezlenen katı çözeltilerin, oksijen iyonik iletkenlik özelliğine sahip olduğu bulunmuştur.
6. Gözlenen elektriksel iletkenliğin Arrhenius tipi elektriksel iletkenlik davranışı ve iletkenlik mekanizmasının da zıplama (hopping) iletkenlik mekanizması olduğu belirlenmiştir.
7. Sıcaklık, Ho_2O_3 ve Tb_4O_7 katkı konsantrasyonuna bağlı olarak elektriksel iletkenliğin değişkenlik gösterdiği gözlenmiştir. Genel olarak bu değişim sabit holmiyum trioksit'e karşılık terbiyum peroksit katkısının değişimiyle artış göstermiştir. Terbiyum peroksit'in artan mol oranına göre elektriksel iletkenlik artmaktadır. Bunun nedeni olarak aktivasyon enerjisinde azalma ve oksijene bağlı non stokiometrinin artışı olduğu düşünülmüştür.

8. Söz konusu üçlü sistemde de en iyi elektriksel iletkenlik % 5 mol Ho_2O_3 - %5mol Tb_4O_7 katkılı 750°C 'de sentezlenen elektrolit için $\sim 650^\circ\text{C}$ için iletkenlik $-1,07 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ değerinde gözlenmiştir. Sistemde gözlenen iletkenlik değeri, literatürde bilinen sistemlerle karşılaştırıldığında Bizmut tabanlı elektrolitlere yakın hatta aynı fazdaki elektrolitlerden birkaç kat daha iyi olduğu gözlenmiştir.
9. Bi_2O_3 - Ho_2O_3 - Tb_4O_7 üçlü sisteminde elde tüm katı elektrolitlerin, diğer bilinen katı elektrolitler gibi endüstriyel uygulamalarda (SOFC) kullanılabileceği, bilinen katı elektrolitlere alternatif olabilecekleri sonucuna varılmıştır.
10. Literatürde bilinen diğer katı elektrolitlerden farklı olarak, bu çalışmada, iletkenlik derecesi ve çalışma verimi daha da yükseltilmiş, iyileştirilmiş katı elektrolit sentezi yapılmış, karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Cullity, B., Çeviri; Sümer, A.; **X-Işınlarının Difraksiyonu**, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 83-94,1966.
2. 2. Skoog A.D. , Holler F.J. , Nieman T.A. ; **Enstürümental Analiz İlkeleri**, 548, 549, 272- 296, Bilim Yayıncılık, Özkan Matbaacılık, 1997.
3. Kane, P.F., Larrabee, G.B., **“Characterization of Semiconductor Materials”**,McGraw Hilll Book Co., U.S.A., 4, 1970.
4. Kumar, P.P., Yashonath, S., **“Ionic Conduction in the Solid State”**, J. Chem.Sci., 118 (1): 135-154, 2006.
5. Caignan A.G., Holt E.M.;New 1,4-dihydropyridine Derivates with Hetero , Saturated B Rings, Journal of Chemical Crystallography 32, 315-323, 2002.
6. Yamashita, M., **“Resistivity Correction Factor for the Four-Probe Method”**, J.Phys. E: Sci. Instrum., 20: 1454-1456, 1987.
7. Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H. , Aldinger, F., **Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure and Ionic Conductivity**. J. Eur. Ceram. Soc., 1999, 19, 1801- 1826.
8. Drache, M. , ark. **Structures oxide mobility in Bi-Ln-O materials:Heritage of Bi₂O₃**,*Chem. Rev.*, 107, 80-96, 2007.
9. Takahashi, T., Esaka, T. , Iwahara, H., **Oxide ion conduction in the sintered oxides of MoO₃- doped Bi₂O₃**. J. Appl. Electrochem., 7, 31-35, 1977.
10. Ekhelikar, S., Bichile, G.K., **Synthesis , structural characterization of (Bi₂O₃)_{1-x}(Y₂O₃)_x solid solutions**. Bull. Mater. Sci., 27, 19-22, 2004.
11. Cahen, H.T., Van Den Belt, T.G.M., De Wit, J.H.W. , Broers, G.H.J., **The Electrical Conductivity of δ -Bi₂O₃ Stabilized by Isovalent Rare-Earth Oxides R₂O₃**. Solid State Ionics, 1, 411-423, 1980.
12. Miyayama, M., Katsuta, S., Suenaga, Y. , Yanagida, H., **Electrical Conduction in β -Bi₂O₃ Doped with Sb₂O₃**. J.Am. Ceram. Soc., 66, 585-588, 1983.

13. Yashima, M., Ishimura, D., “Crystal Structure , “**Disorder of the Fast Oxide-Ion Conductor Cubic Bi₂O₃ ”**, Chemical Physics Letter, 378: 395-399, 2003.
14. Harwig, H.A. , Gerards, A.G., **Electrical Properties of the α , β , γ , δ Phases of Bismuth Sesquioxide**. J. Solid. State. Chem., 26, 265-274, 1978.
15. M.H. Westbrook, The Electric Car: **Development , Future of Battery, Hybrid , Fuel-Cell Cars**, London: **Institution of Electrical Engineers; Society of Automotive Engineers**, 2001.
16. S.C. Singhal , K. Kendall (Eds.), **High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design** , 2004.
17. Gattow G. , Schütze D., Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie B, 328, 44-68, 1964.
18. Topsoe, H., “**Geometric Factor In Four Point Resistivity Measurement**”, Semiconductor Division 472-13, Vedbaek, 38-40, 1968.
19. Jiang, N., Wachsman, E. D., Jung, S. H., “**A Higher Conductivity Bi₂O₃-Based Electrolyte**”, Solid State Ionics, 150: 347-353, 2002.
20. Yaremchenko, A. A., ark., “**Stability of δ -Bi₂O₃-based Solid Electrolytes**”, Material Research Bulletin, 35: 515-520, 2000.
21. 21.Takahashi, T., Iwahara, H., Nagai, Y., “**High Oxide Ion Conduction in Sintered Bi₂O₃ Containing SrO, CaO or La₂O₃**”, Journal of Applied Electrochemistry, 2: 97-104, 1972.
22. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J., Morante, J. R., “**Bi₂O₃ As A Selective Sensing Material for NO Detection**”, Sensors , Actuators B, 99: 74-89, 2004.
23. Harwig, H.A., Gerards, A.G., “**The Polymorphism of Bismuth Sesquioxide**”, Thermochemica Acta., 28: 121-131, 1979.
24. Medvedeva, N. I., Zhukov, V. P., Gubanov, V. A., “**Electronic Structure , Properties of δ -Bi₂O₃**”, Fiz. Tverd. Tela, 32: 1865-1867, 1990.
25. Boivin, J.C., “**Structural , Electrochemical Features of Fast Oxide Ion Conductors**”, International Journal of Inorganic Materials, 3: 1261-1266, 2001.

26. Turkoglu, O., Soylak, M., **“Synthesis of the β , δ Phases of Bi_2O_3 Stabilized by Gd_2O_3 ”**, Asian Journal of Chemistry, 14: 3-4, 2002.
27. Turkoglu, O., Altiparmak, F., Belenli, I., **“Stabilization of Bi_2O_3 Polymorphs with Sm_2O_3 Doping”**, Chem. Pap., 57 (5): 304-308, 2003.
28. Turkoglu, O., Belenli, I., **“Electrical Conductivity of $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ Solid Solution”**, Journal of Thermal Analysis , Calorimetry, 73: 1001-1012, 2003.
29. Chiodelli, G., ark., **“Electrical Properties in the Bi-rich part of the Bi, Mo/O system”**, Solid State Ionics, 74: 37-45, 1994.
30. Miyayama, M., Yanagida, H., **“Oxygen Ion Conduction in $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Doped with Sb_2O_3 ”**, Journal of Materials Science, 21: 1233-1236, 1986.
31. Nascimento, M.L.F. , Wanatabe, S., **Universal Curve of Ionic Conductivities in Binary Alkali Tellurite Glasses**. Brazilian Journal of Physics., 36,795-798, 2006.
32. Kakinuma, K., ark., **“Oxide-Ion conductivity of $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ System Based On Brownmillerite Structure”**, Solid State Ionics, 140: 301-306, 2001.
33. Gutierrez, D., Pena, O., Duran, P., Moure, C., **“Crystal Structure, Electrical Conductivity, Seebach Coefficient of $\text{Y}(\text{Mn,Ni})\text{O}_3$ Solution”**, J. European Ceramic Society, 22: 567-572, 2002.
34. Cho, S. K., Park, S. H., Kim, K. H., Choi, J. S., **“Electrical Conductivity of the System $\text{ThO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ ”**, Bulletin Korean Chemistry Soc., 9 (1): 21-23, 1988.
35. Lee, S. H., Lee, J. H., Kim, K. H., **“Electrical Properties of Pure , Cadmium-Doped Indium Sesquioxide”**, Buletin Korean Chemistry Soc., 10 (5): 418-422 ,1989.
36. Nakayama, S., Sakamoto, M., **“Electrical Properties of New Type High Oxide Ionic Conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (RE= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy)”**, Journal of European Ceramic Society, 18: 1413-1418, 1998.
37. Harwig, H.A., **On the Structure of Bismuthsesquioxide: the α , β , γ , δ -Phase**. Z. Anorg. Allg. Chem., 444, 151-166, 1978.

38. Boyapati, S., Wachsman, E.D., Jiang, N., **“Effect of Oxygen Sublattice Ordering on Interstitial Transport Mechanism , Conductivity Activation Energies in Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides”**, Solid State Ionics, 140:149-160, 2001.
39. Medernach, J.W. , Snyder, R.L., Powder Diffraction Patterns , **Structures of the Bismuth Oxides**. J.Am. Ceram. Soc., 61, 494-497, 1978.
40. Löfberg, A., Boujmaï, S., Capoen, E., Steil, M.C., Pirovano, C., Vannier, R.N., Mairesse, G. , Bordes-Richard, E., **Oxygen permeation versus catalytic properties of bismuth-based oxide ion conductors used for propene oxidation in a catalytic dense membrane reactor**. Catal. Today., 91-92, 79-83, 2004.
41. Chehab, S., Conflant, P., Drache, M., Boivin, J-C. , McDonald, G., **Solid-state reaction pathways of Sillenite-phase formation studied by high-temperature X-ray diffractometry , differential thermal analysis**. Mater.Res.Bull., 38, 875-897, 2003.
42. Boyapati, S., Wachsman, E.D., Chakoumakos, B.C., **“Neutron Diffraction Study of Occupancy , Positional Order of Oxygen Ions in Phase Stabilized Cubic Bismuth Oxide”**, Solid State Ionics, 138: 293-304, 2001.
43. Saatci, B., Ari, M., Gunduz, M., Meydaneri, F., Bozoklu, M. , Durmus, S., **Thermal and electrical conductivities of Cd–Zn alloys** ,Mater 18 (2006) 10643–10653, 2006.
44. Brown, M. E., **Introduction to Thermal Analysis Techniques** , Applications G.B. at The University Press, Cambridge, 1988.
45. Karmazin, E., Barhoumi, R., Satre, P., **“ Use of Microwaves in, Thermal Analysis’** J: Thermal. Anal., 30, 43,29,1269, 1985.
46. Karmazin, E., Barhoumi, R., Satre, P., Microwaves , **Thermodilatometry** Thermochim. Acta, 85, 291, 1985.
47. Mackenzie, R. C., **Differential Thermal Analysis** Vol. 1, 2. Academic Press. London, 1969.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Zeynep GENCER
Uyruğu: Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: 12 Haziran 1982, Sivas
Medeni Durumu: Bekâr
Tel: 0505 700 60 82
email: zeynepgencer_82@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2011
Lisans	CÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fizik	2008
Lise	Kongre Lisesi, Sivas	2000

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1-2010,M.Demirel, S.Durmuş, **Z.Gencer**, M.Arı,*Tb₄O₇ Dope Edilmiş Bi₂O₃ Polimorflarının Kristallografik Ve Elektriksel İletkenlik Özelliklerinin Araştırılması*, Türk Fizik Derneği, 27. Uluslararası Fizik Kongresi, 14-17 Eylül, İstanbul Üniversitesi, Türkiye.

2-2010, **Z.Gencer**, S.Durmuş, M.Demirel,Y.Dağdemir,M.Arı,*Ho₂O₃ ve Tb₄O₇ Dope Edilmiş Bi₂O₃ Polimorflarının Kristallografik Ve Elektriksel İletkenlik Özelliklerinin Araştırılması*, Türk Fizik Derneği, 27. Uluslararası Fizik Kongresi, 14-17 Eylül, İstanbul Üniversitesi, Türkiye

3-2010, **Z.Gencer**, S.Durmuş, M.Demirel, Y.Dağdemir M.Arı,*Er₂O₃ ve Tb₄O₇ Dope Edilmiş Bi₂O₃ Polimorflarının Kristallografik Ve Elektriksel İletkenlik Özelliklerinin Araştırılması*, Türk Fizik Derneği, 27. Uluslararası Fizik Kongresi, 14-17 Eylül, İstanbul Üniversitesi, Türkiye

4-2010, **Z.Gencer**, S.Durmuş, M.Demirel, Y.Dağdemir, M.Arı, *Dy₂O₃ ve Tb₄O₇ Dope Edilmiş Bi₂O₃ Polimorflarının Kristallografik Ve Elektriksel İletkenlik Özelliklerinin Araştırılması*, Türk Fizik Derneği, 27. Uluslararası Fizik Kongresi, 14-17 Eylül, İstanbul Üniversitesi, Türkiye

5-2010, S.Durmuş, **Z.Gencer**, M. Demirel, M.Arı, *Eu₂O₃ ve Dy₂O₃ Dope Edilmiş Bi₂O₃ Polimorflarının Kristallografik Ve Elektriksel İletkenlik Özelliklerinin Araştırılması*, Türk Fizik Derneği, 27. Uluslararası Fizik Kongresi, 14-17 Eylül, İstanbul Üniversitesi, Türkiye

TÜRK FİZİK DERNEĞİ 27. ULUSLARARASI FİZİK KONGRESİ 14-17 EYLÜL 2010, İSTANBUL



Ho₂O₃ ve Tb₄O₇ DOPE EDİLMİŞ Bi₂O₃ POLİMORFLARININ KRİSTALLOGRAFİK ve ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

¹Zeynep Gencer, ¹Semra Durmuş, ¹Murat Demirel, ¹Yılmaz Dağdemir, ¹Mehmet Arı
¹Erciyes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 38039, KAYSERİ



ÖZET

Bu çalışmada triksit (Bi₂O₃, BiO) tabanlı katı elektrolit sistemleri uzun bir süreden beri bilim insanları tarafından sentezleri, kristalografik ve elektriksel iletkenlikleri v.s. yönünden araştırılmakta ve tartışılmaktadır. BiO tipi katı elektrolitlerin en önemli özelliği oldukça iyi bir O²⁻ iyonik elektriksel iletkenliği gösterebilmesidir. Bu özelliğinden dolayı BiO katı elektrolitleri geniş bilimsel, endüstriyel ve teknolojik uygulama alanlarına sahiptir. Bu tür elektrolitler katı oksit yakıt pili (KOYP) veya literatürdeki adı ile solid oxide fuel cell (SOFC)lerde kullanılan katı hal reaksiyonu ile elde edilen elektrolitlerdir. Literatürde şu ana kadar yapılmış olan çalışmalardan edinilen bilgilere göre; Bi₂O₃ bileşiği üzerinde yoğun olarak çalışılan 4 farklı kristal faza sahiptir. Bu fazlar monoklinik faz (α -Bi₂O₃), tetragonal faz (β -Bi₂O₃), iç merkezli kübik (fcc) fazı (γ -Bi₂O₃), yüzey merkezli kübik (fcc) fazıdır (δ -Bi₂O₃). Saf Bi₂O₃ bileşiğine ait hakkında az bilgi bulunan iki faz daha vardır. Bunlar ortorombik faz (ϵ -Bi₂O₃) ve triklinik fazdır[1,3]. Yapılan bu çalışmada, (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Tb₄O₇)_x(Ho₂O₃)_y üçlü sisteminde farklı mol oranlarında toplam 15 tane örnek katı hal reaksiyonu ile hazırlandı. Kristalografik ve elektriksel iletkenlik özellikleri karakterize edilmeye çalışıldı. Tespit edilen homojen fazlar için dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçümü, SEM, EDX ve TG/DTA analizleri yapıldı. Üçlü sistemde baskın olarak δ -fazı (750 °C'de 100 saat ısıtma sonrasında) gözlemlendi. Bi₂O₃-Tb₄O₇-Ho₂O₃ üçlü sisteminde kararlı kübik (fcc) δ -fazının elektriksel iletkenlik ölçümlerinin tekrarlanmasıyla değişmediği, düzenli ve kararlı yapının bozulmadığı gözlemlendi. Sonuç olarak sentezlenen δ -tipi katı çözeltilerin katı oksit yakıt pillerinde katı elektrolit olarak kullanılabileceği belirlendi.

X-İŞINLARI TOZ DİFRAKSİYONU (XRD)

(Bi₂O₃)_{1-x-y}(Tb₄O₇)_x(Ho₂O₃)_y üçlü sistemi karakterize edilecek tek fazlı karışım bölgeleri tespit edildi (Tablo.1 ve Tablo .2). 750 °C'de 100 saat ısıtma işlemi sonucunda elde edilen δ -tipi katı çözeltilerine ait çıkartılmış XRD toz desenleri ve kararlı kübik (fcc) δ -fazının elektriksel iletkenlik ölçümlerinin tekrarlanmasıyla değişmediği, düzenli ve kararlı yapının bozulmadığı tespit edildi. Örnek olarak şekil 1.'de görülmektedir. 750°C 100 saat ısıtma tabii tutulan bütün örnekler baskın bir şekilde homojen δ -Bi₂O₃ fazına sahiptirler. Örnek olarak Şekil 1.'de görülmektedir.

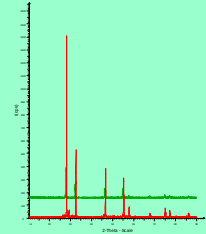
---(Bi₂O₃)₇₅(Ho₂O₃)₂₅(Tb₄O₇)₀,
---(Bi₂O₃)₇₅(Ho₂O₃)₂₅(Tb₄O₇)₂₀.

Tablo.1

Ho ₂ O ₃ Katkı (%mol)	Tb ₄ O ₇ Katkı (%mol)	Bi ₂ O ₃ Katkı (%mol)	Süre (saat)	Sıcaklık 750 °C
14	1	75	100	δ
13	2	75	100	δ
12	3	75	100	δ
11	4	75	100	δ
1	14	75	100	δ
2	13	75	100	δ
3	12	75	100	δ
4	11	75	100	δ

Tablo.2

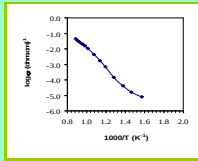
Ho ₂ O ₃ Katkı (%mol)	Tb ₄ O ₇ Katkı (%mol)	Bi ₂ O ₃ Katkı (%mol)	Süre (saat)	Sıcaklık 750 °C
5	20	75	100	δ
5	15	80	100	δ
5	10	85	100	δ
5	5	90	100	$\delta+\beta$
10	5	85	100	δ
10	15	75	100	δ
10	20	70	100	δ



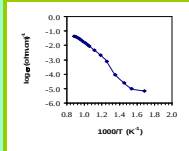
Şekil.1

ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

Şekil.1a



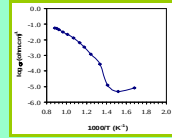
Şekil.1b



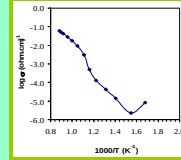
İkili sistemlerde gözlenen δ -fazı katı çözeltileri ait tüm örneklerin, dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik metodu ile ölçümleri yapıldı. Sıcaklık artışıyla oksijen iyonlarının hareket hızlarını arttırmadan dolayı da elektriksel iletkenliklerde artış gözlenmektedir. Başka bir deyişle oksijen iyonik iletkenliği artmaktadır (Şekil .1a ve Şekil 2a). İletkenlik ölçümlerini aynı numune için tekrar tekrar ısıtma ve soğutma ölçümleri alınmıştır. Tekrarlanmanın nedeni meydana gelen kararlı ve düzenli yapının ısıtma sonrasında bozulup bozulmadığını ve fazın değişip değişmediğini görmek amacıyla yapıldı ve kararlı ve düzenli yapının bozulmadığını, fazın değişmediğini aksine daha kararlı bir yapıya sahip olduğu gözlemlendi (Şekil .1b ve Şekil 2b). Ölçülen iletkenlik değerleri $\sim 10^{-4}$ (ohm⁻¹cm⁻¹) mertebesinde olup grüde oksijen boşluklarının olduğu anlamına gelmektedir. Bu mertebede literatürle karşılaştırılabilir bir değerdir[4,5].

En iyi elektriksel iletkenlik değeri 750 °C'de 100 saat ısıtma tabii tutularak elde edilen % 3 mol Ho₂O₃ ve % 12 mol Tb₄O₇ katkı oranına sahip olan örneğin iletkenlik mertebesi $2.60 \cdot 10^{-1}$ (ohm⁻¹cm⁻¹) olarak gözlemlenmiştir. (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ho₂O₃)_x(Tb₄O₇)_y üçlü sisteminde KOYP elektrolitleri için çok arzu edilen orijinal ve daha önce çalışılmamış bir malzeme olarak elde edilmiştir. Katı oksit yakıt hücrelerinde (KOYP) diğer bilinen katı elektrolitler gibi kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Sıcaklık ve katkı yüzdesi % Tb₄O₇ ile birlikte elektriksel iletkenliğin de artış gösterdiği gözlemlenmiştir.

Şekil.2a

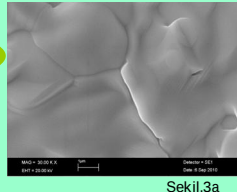


Şekil.2b

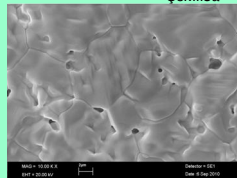


TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP (SEM)

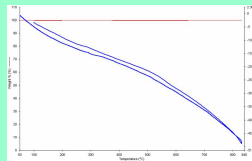
Elde edilen (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ho₂O₃)_x(Tb₄O₇)_y üçlü sistem örneklerinin yüzeyleri yapılarını incelemek için SEM görüntüleri alındı ve bu üçlü sisteme ait bazı örnekler alınan SEM görüntüleri Şekil .3a ve Şekil.3b 'de verilmiştir. 750°C'de 100 saat ısıtma tabii tutulmuş olan δ fazına sahip (Bi₂O₃)₇₅(Ho₂O₃)₂₅(Tb₄O₇)₂₀ örneğinin SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde sıcaklık arttıkça, tanecek boyutlarında küçülme görülmektedir. Tanecek boyutlarının küçülmesiyle iyonik iletkenliğin artması beklenmektedir. Bu örneğe ait iletkenlik grafiği incelendiğinde ise, δ -fazına sahip olan örneği için sentezleme sıcaklığı arttıkça iletkenlik değerinin de arttığı görülmektedir.



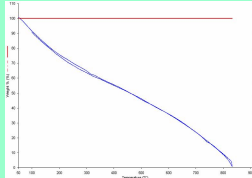
Şekil.3a



Şekil.3b



Şekil.4a



Şekil.4b

TERMOGRAVİMETRİ-DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ (TG-DTA)

Yapılan TG/DTA Analizi sonuçlarında genel olarak herhangi bir kütle kaybının olmadığı görülmüştür.

% 5 mol Ho₂O₃ ve % 10 mol Tb₄O₇ katkı δ -Bi₂O₃ 750°C 100 saat ısıtma işlemi görmüş örneğin ısıtma ve soğutma olarak alınan DTA analizinde ise herhangi bir faz geçişinin olmadığı, ilk başta olan kübik (fcc) δ -fazının kararlı yapısında bozulma olmadığı ortaya çıkmıştır (Şekil. 4a).

% 5 mol Ho₂O₃ ve % 10 mol Tb₄O₇ katkı δ -Bi₂O₃ 750°C 100 saat ısıtma işlemi görmüş örneğin 4 kez elektriksel iletkenlik ölçümleri sonrasında da TG/DTA Analizleri tekrar fazın değişip değişmediğini görmek için alınmıştır. Bunun sonucunda da yapı eskisine göre daha kararlı ve düzenli bir yapıya dönüşmüştür (Şekil.4b).

REFERANSLAR

1. K. Kobayashi and T. Tsuruta: *Solid State Ionics*, 2004, **175**, 405-40.
2. N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Nafe and F. Aldinger: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**, 1801-1826.
3. A. Löfberg, S. Boujmal, E. Capoen, M.C. Stiel, C. Pirovano, R.N. Vannier, G. Maresse and E. Bordes Richard: *Catal. Today*, 2004, **91**, 79-83.
4. [19] Webster, N.A.S., Ling, C.D., Raston, C.L., Lincoln, F.J., The structure and conductivity of new fluoride-type Bi₂O₃-E₂O₃-PbO materials, *Solid State Ionics* 179 (2007) 1453-1457.
5. Jung, D. W., Duncan, K. L., Wachsmann, E. D., Effect of total dopant concentration and dopant ratio on conductivity of (DyO_{1.5})_x-(WO₃)_{1-x-y}-Y₂O₃, *Acta Materialia* 58 (2010) 355-363