Doktora Tezi

Tezi Hazırlayan: YASİN POLAT

Anabilim Dalı: FİZİK 2015

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

NANO-Bi_2O_3'e Sm_2O_3, CeO_2 ve Yb_2O_3 KATKILANARAK ELEKTROLİT MALZEME SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hazırlayan
Yasin POLAT

Danışman
Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR
Prof. Dr. Mehmet ARI

Doktora Tezi

Eylül 2015
KAYSERİ

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

NANO-Bi_2O_3'e Sm_2O_3, CeO_2 ve Yb_2O_3 KATKILANARAK ELEKTROLİT MALZEME SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Doktora Tezi)

Hazırlayan
Yasin POLAT

Danışman
Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR
Prof. Dr. Mehmet ARI

Bu çalışma; TÜBİTAK-BİDEB, 2013 yılı 1. Dönem, 2211-C kodlu Yurt İçi Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Teşvik Bursu ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FBD-12-4109 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Eylül 2015
KAYSERİ

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

Yasin POLAT

İmza :

YÖNERGEYE UYGUNLUK

' Nano-Bi_2O_3'e Sm_2O_3, CeO_2 ve Yb_2O_3 Katkılanarak Elektrolit Malzeme Sentezi Ve Karakterizasyonu' adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Yasin POLAT

Danışman

Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR

Fizik ABD Başkanı

Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE

Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR danışmanlığında **Yasin POLAT** tarafından hazırlanan **"Nano-Bi_2O_3'e Sm_2O_3, CeO_2 ve Yb_2O_3 Katkılanarak Elektrolit Malzeme Sentezi Ve Karakterizasyonu"** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik** Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

28.09.2015
(Tez Savunma Sınav Tarihi)

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr. Fevziye YAŞUK

Üye : Prof. Dr. Mustafa BÖYÜKATA

Üye : Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR

Üye : Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Üye : Doç. Dr. Semra DURMUŞ ACER

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 03/11/2015 tarih ve 2015/45-03 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

03 / 11 / 2015

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Kâzım Keşlioğlu

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

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

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarından dolayı Doç. Dr. Semra Durmuş ACER'e ve diğer çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) -BİDEB, 2013 yılı 1. Dönem, 2211-C kodlu Yurt İçi Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Teşvik Bursu için TÜBİTAK'a ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FBD-12-4109) teşekkür ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yasin POLAT

Kayseri, Eylül 2015

NANO-Bi_2O_3'e Sm_2O_3, CeO_2 ve Yb_2O_3 KATKILANARAK ELEKTROLİT MALZEME SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yasin POLAT
Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Eylül 2015

I. Danışman: Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR

II. Danışman: Prof. Dr. Mehmet ARI

ÖZET

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

Bu tezde; Nano-$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(CeO_2)_y$ (CeO_2 = Yb_2O_3) üçlü sistemleri ve bu sistemlerin mikro boyutlu yapısı araştırıldı ve karşılaştırıldı. Üçlü sistemlerin XRD ölçümleri sonucunda δ (kübik)-fazına sahip kararlı yapıda örnekler elde edildi. Elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu; Nano-$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x$ $(CeO_2)_y$ üçlü sisteminde aktivasyon enerjileri 0.48 eV $\leq$ Ea $\leq$ 1.10 eV aralığında değişmektedir. Bir sonraki çalışma olan Nano-$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$ üçlü sisteminde, aktivasyon enerjileri 0.70 eV $\leq$ Ea $\leq$ 1.42 eV aralığında değişmektedir ve son çalışma olan $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(CeO_2)_y$ (CeO_2 = Yb_2O_3) üçlü sisteminde ise aktivasyon enerjileri 0.89 eV $\leq$ Ea $\leq$ 1.18 eV aralığında değişmektedir. Bu sonuçlara göre, Nano boyutlu malzemelerin mikro boyutlu malzemelere göre daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğu bulunmuştur.

Çalışmada sentezi gerçekleştirilen katı elektrolit sistemlerinin katı oksit yakıt pillerinin (KOYP) üretimi gibi birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceği öngörüldü.

Anahtar Sözcükler: Yakıt hücresi, Katı elektrolit, Katıhal Reaksiyonu, Elektriksel iletkenlik, Aktivasyon enerjisi, Nano Malzemeler

CHARACTERIZATION AND SYNTHESIS OF ELECTROLYTE MATERIAL NANO-Bi_2O_3 DOPED WITH Sm_2O_3, CeO_2 and Yb_2O_3

Yasin POLAT

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ph.D. Thesis, September 2015

1st Supervisor: Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR

2nd Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ARI

ABSTRACT

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

In this thesis, Nano-$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(CeO_2)_y$ (CeO_2 = Yb_2O_3) tenary systems and micro size samples of this tenary systems have been investigated and compared. As a result of XRD measurements, δ (cubic)-phase samples were obtained with a stable structure. As a results of electrical conductivity measurements; Nano-$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(CeO_2)_y$ tenary system activation energy was found that having the values varying from 0.48 eV $\leq$ Ea $\leq$ 1.10 for high temperature values. The second study, Nano-$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$ tenary system, activation energy was found that having the values varying from 0.70 eV $\leq$ Ea $\leq$ 1.42. The end study, $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(CeO_2)_y$ (CeO_2 = Yb_2O_3) tenary system, activation energy was found that having the values varying from 0.89 eV $\leq$ Ea $\leq$ 1.18 eV. From that results; Nano sized materials have more low activation energy than micro sized materials.

The solid electrolyte systems we have synthesized in this study can be used in diverse industrial applications such as solid oxide fuel cells (SOFC).

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

İÇİNDEKİLER

NANO-Bi_2O_3'e Sm_2O_3, CeO_2 ve Yb_2O_3 KATKILANARAK ELEKTROLİT MALZEME SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sayfa

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI ii
KABUL VE ONAY SAYFASI iii
ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR iv
ÖZET v
ABSTRACT vi
İÇİNDEKİLER vii
TABLOLAR LİSTESİ x
ŞEKİLLER LİSTESİ xi

GİRİŞ 1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1.Yakıt Pilleri 5
1.2. Yakıt Pili Çeşitleri 6
1.2.1 Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP) 8
1.2.2. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP) 9
1.2.3. Alkali Yakıt Pili (AYP) 11
1.2.4. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEM) 12
1.2.5. Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP) 14
1.2.5.1. Katı Oksit Yakıt Pilinde Kullanılan Pil Bileşenleri 17
1.2.5.2. Katı Oksit Yakıt Pilinde Kullanılan Katı Elektrolitler 18
1.3. Saf Bi_2O_3 Fazlarında Örgü Yapısı ve Örgü Kusuru 22

1.3.1. Florit Yapı **23**
1.3.2. δ-Faz İçin Kristal Örgü Yapı Modeli **23**
1.4. Saf Bi_2O_3'ün Fazlarını Sentezleme ve Kararlı Hale Getirme Çalışmaları **27**
1.5. Saf Bi_2O_3 ve Fazlarının İletkenlik Türü **29**
1.5.1. Saf Bi_2O_3 ..... **29**
1.5.2. Katkılı Bi_2O_3 ..... **30**
1.6.Kullanılan Kimyasallar **33**
1.6.1 Bizmut trioksit (Bi2O3) **33**
1.6.2 Samaryum trioksit (Sm2O3) **34**
1.6.3 Seryum trioksit (CeO2) **35**
1.6.4 İterbiyum trioksit (Yb2O3) **36**

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1.Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar **37**
2.1.1. Dijital Yüksek Sıcaklık Kül Fırınları ve Alümina Krozeler **37**
2.1.2. X-Işınları Toz Difraktometresi **38**
2.1.3. Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri (DTA/TG) Ölçüm Sistemi **40**
2.1.4. Dört Nokta d.c. İletkenlik Ölçüm Sistemi **41**
2.1.4.1. Aktivasyon Enerjisi **43**
2.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sistemi **46**

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Nano-$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(CeO_2)_y$ Üçlü Sistemi **47**
3.1.1. XRD Ölçümlerinin Sonuçları **48**
3.1.2. Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Sonuçları **57**
3.1.2.1. Aktivasyon enerjisi **62**
3.1.3. TG/DTA Ölçümlerinin Sonuçları **64**

3.1.4. SEM Ölçümlerinin Sonuçları 74
3.2. Nano-$(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ $(Sm_2O_3)_x$ $(Yb_2O_3)_y$ Üçlü Sistemi 75
3.2.1. XRD Ölçümlerinin Sonuçları 76
3.2.2. Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Sonuçları 85
3.2.2.1. Aktivasyon enerjisi 90
3.2.3. TG/DTA Ölçümlerinin Sonuçları 92
3.2.4. SEM Ölçümlerinin Sonuçları 95
3.3. $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x$ $(CeO_2)_y$ ve CeO_2=Yb_2O_3 Üçlü Sistemleri 96
3.3.1. XRD Ölçümlerinin Sonuçları 97
3.3.2. Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Sonuçları 106
3.3.2.1. Aktivasyon enerjisi 111
3.3.3. TG/DTA Ölçümlerinin Sonuçları 113
3.3.4. SEM Ölçümlerinin Sonuçları 115
3.4. Nano ve Mikro yapı üçlü sistemlerin sonuçlarının karşılaştırılması 116

4. BÖLÜM

SONUÇ VE TARTIŞMA 120

KAYNAKLAR 123
ÖZGEÇMİŞ 134

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Yakıt pili türleri ve karşılaştırmalı özellikleri.....7
Tablo 1.2. Bazı iyonların iyonik yarıçapları 28
Tablo 1.3. Bazı katkılı Bi_2O_3 temelli sistemlerin bildirilen iletkenlik değerleri 32
Tablo 3.1. Nano-Sm_2O_3, CeO_2 katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri.....47
Tablo 3.2. Nano-Sm_2O_3 – CeO_2 - Bi_2O_3 üçlü sistemine ait elektriksel iletkenlik verilerinin karşılaştırılması. 62
Tablo 3.3. Nano-Sm_2O_3, CeO_2 ve Bi_2O_3 katkılı üçlü bileşiklerin aktivasyon enerjileri.63
Tablo 3.4. Nano-Sm_2O_3, Yb_2O_3 katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri.....75
Tablo 3.5. Nano-Sm_2O_3 -Yb_2O_3 - Bi_2O_3 üçlü sistemine ait elektriksel iletkenlik verilerinin karşılaştırılması.. 90
Tablo 3.6. Nano-Sm_2O_3, Yb_2O_3 ve Bi_2O_3 katkılı üçlü bileşiklerin aktivasyon enerjileri 91
Tablo 3.7. Sm_2O_3, Yb_2O_3, CeO_2 katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri.....96
Tablo 3.8. Sm_2O_3 - CeO_2 - Bi_2O_3 ; Sm_2O_3 -Yb_2O_3 - Bi_2O_3 üçlü sistemlerine ait elektriksel iletkenlik verilerinin karşılaştırılması.....111
Tablo 3.9. Sm_2O_3, CeO_2 ve Yb_2O_3 katkılı üçlü bileşiklerin aktivasyon enerjileri.....112
Tablo 3.10. Nano-Sm_2O_3 ve CeO_2, aktivasyon enerjilerinin katkı miktarına bağlı değişimi 116
Tablo 3.11. Sm_2O_3 ve CeO_2, aktivasyon enerjilerinin katkı miktarına bağlı değişimi.116
Tablo 3.12. Nano-Sm_2O_3 ve Yb_2O_3, aktivasyon enerjilerinin katkı miktarına bağlı değişimi.....117
Tablo 3.13. Sm_2O_3 ve Yb_2O_3, aktivasyon enerjilerinin katkı miktarına bağlı değişimi. 117
Tablo 3.14. 10YSZ, A8, B8, D4 üçlü sistemlerine ait elektriksel iletkenlik verilerinin karşılaştırılması. 119

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. FAYP çalışma prensibi 8
Şekil 1.2. EKYP çalışma prensibi 10
Şekil 1.3. PEM yakıt pilinin şematik görünüşü 12
Şekil 1.4. Katı oksit yakıt pilinin (SOFC) çalışma mekanizması. 15
Şekil 1.5. KOYP'ne ait tabakaların elektriksel iletkenlik özellikleri 17
Şekil 1.6. Bi_2O_3 içerisine çeşitli katkılamalar sonucu oluşan farklı fazlarına ait elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi 19
Şekil 1.7. Bi_2O_3 için faz dönüşüm sıcaklıkları diyagramı 20
Şekil 1.8. Florit (CaF_2) yapı modeli. 23
Şekil 1.9. Sillen modelinin önerdiği kristal hücre modeli. 24
Şekil 1.10. Gattow modelinin önerdiği kristal hücre modeli. 24
Şekil 1.11. 8c Tetrahedral noktadaki anyon.. 25
Şekil 1.12. Altörgüde 8c noktasındaki anyon boşluğunun az sapma ile bulunabileceği dört farklı 32f noktası 26
Şekil 1.13. 32f Noktadaki anyon. 26
Şekil 1.14. Alt örgüde mümkün iyon aktarımı mekanizması 27
Şekil 1.15. Saf Bi_2O_3 'ün kristal yapısı 33
Şekil 1.16. Sm_2O_3 'ün toz haldeki görünümü 34
Şekil 1.17. CeO_2 'ün toz haldeki görünümü 35
Şekil 1.18. Yb_2O_3 'ün toz haldeki görünümü 36
Şekil 2.1. Katı hal reaksiyonları için kullanılan değişik yüksek sıcaklık kül fırınları .. 37
Şekil 2.2. Manuel hidrolik pres makinesi ve paletlendikten sonra sinterlenmiş bazı katı elektrolitlerin görüntüleri 38
Şekil 2.3. Bruker AXS D8 Advanced tipi XRD sisteminin görüntüsü 39
Şekil 2.4. XRD sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan paket programlarından alınan bazı görüntü Bruker Diffrac Plus Eva programı. 40
Şekil 2.5. Perkin Elmer DTA/TG ölçüm sisteminin görüntüsü 41
Şekil 2.6. Bilgisayar kontrollü elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi 41
Şekil 2.7. Alümina iletkenlik ölçüm kiti 42
Şekil 2.8. İletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi 43
Şekil 2.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sisteminin görüntüsü 46
Şekil 3.1. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A1 numunesine ait XRD

spektrumlarının karşılaştırılması 49
Şekil 3.2. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A2 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 50
Şekil 3.3. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A3 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 51
Şekil 3.4. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A4 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 52
Şekil 3.5. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A5 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 53
Şekil 3.6. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A6 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 54
Şekil 3.7. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A7 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 55
Şekil 3.8. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A8 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 56
Şekil 3.9. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A1 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 58
Şekil 3.10. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A2 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 58
Şekil 3.11. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A3 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 59
Şekil 3.12. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A4 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 59
Şekil 3.13. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A5 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 60
Şekil 3.14. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A6 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 60
Şekil 3.15. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A7 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 61
Şekil 3.16. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A8 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 61
Şekil 3.17. Nano-%10 mol Sm_2O_3-%5 mol CeO_2 katkılı δ-fazı Bi_2O_3(750 ^{o}C, 100 sa) sisteminin düşük sıcaklık bölgesi için Arrhenius eğrisi. 62

Şekil 3.18. Nano-%10 mol Sm_2O_3-%5 mol CeO_2 katkılı δ-fazı Bi_2O_3(750 ^oC, 100 sa) sisteminin yüksek sıcaklık bölgesi için Arrhenius eğrisi. 63
Şekil 3.19. Nano-Sm_2O_3 ve CeO_2, aktivasyon enerjilerinin katkı miktarına bağlı değişimi. 64
Şekil 3.20. 750 ^oC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A1 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği 66
Şekil 3.21. 750 ^oC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A1 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği. 66
Şekil 3.22. 750 ^oC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A2 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği 67
Şekil 3.23. 750 ^oC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A2 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği. 67
Şekil 3.24. 750 ^oC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A3 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği 68
Şekil 3.25. 750 ^oC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A3 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği 68
Şekil 3.26. 750 ^oC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A4 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği 69
Şekil 3.27. 750 ^oC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A4 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği 69
Şekil 3.28. 750 ^oC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A5 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği 70
Şekil 3.29. 750 ^oC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A5 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği 70
Şekil 3.30. 750 ^oC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A6 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği 71
Şekil 3.31. 750 ^oC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A6 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği 71
Şekil 3.32. 750 ^oC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A7 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği 72
Şekil 3.33. 750 ^oC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A7 numunesinin 3 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği 72

Şekil 3.34. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A8 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği 73
Şekil 3.35. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A8 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği 73
Şekil 3.36. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A1 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri. .. 74
Şekil 3.37. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A2 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri. .. 74
Şekil 3.38. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A3 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri. .. 75
Şekil 3.39. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B1 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 77
Şekil 3.40. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B2 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 78
Şekil 3.41. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B3 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 79
Şekil 3.42. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B4 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 80
Şekil 3.43. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B5 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 81
Şekil 3.44. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B6 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 82
Şekil 3.45. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B7 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 83
Şekil 3.46. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B8 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 84
Şekil 3.47. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B1 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 86
Şekil 3.48. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B2 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 86
Şekil 3.49. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B3 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 87
Şekil 3.50. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B4 numunesine ait Elektriksel

iletkenlik ölçüm sonuçları 87
Şekil 3.51. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B5 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 88
Şekil 3.52. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B6 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 88
Şekil 3.53. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B7 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 89
Şekil 3.54. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B8 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 89
Şekil 3.55. Nano-%10 mol Sm_2O_3-%5 mol Sm_2O_3 katkılı δ-fazı Bi_2O_3(750 ^{o}C, 100 sa) sisteminin düşük sıcaklık bölgesi için Arrhenius eğrisi. 90
Şekil 3.56. Nano-%10 mol Sm_2O_3-%5 mol Yb_2O_3 katkılı δ-fazı Bi_2O_3(750 ^{o}C, 100 sa) sisteminin yüksek sıcaklık bölgesi için Arrhenius eğrisi. 91
Şekil 3.57. Nano-Sm_2O_3 ve Yb_2O_3, aktivasyon enerjilerinin katkı miktarına bağlı değişimi. 92
Şekil 3.58. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B4 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği 94
Şekil 3.59. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B5 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği 94
Şekil 3.60. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B1 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri. .. 95
Şekil 3.61. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B2 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri. .. 95
Şekil 3.62. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B3 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri. .. 96
Şekil 3.63. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C1 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 98
Şekil 3.64. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C2 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 99
Şekil 3.65. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C3 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 100
Şekil 3.66. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C4 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 101

Şekil 3.67. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D1 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 102
Şekil 3.68. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D2 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 103
Şekil 3.69. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D3 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 104
Şekil 3.70. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D4 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması 105
Şekil 3.71. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C1 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 107
Şekil 3.72. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C2 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 107
Şekil 3.73. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C3 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 108
Şekil 3.74. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C4 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 108
Şekil 3.75. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D1 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 109
Şekil 3.76. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D2 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 109
Şekil 3.77. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D3 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 110
Şekil 3.78. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D4 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları 110
Şekil 3.79. %10 mol Sm_2O_3-%5 mol Yb_2O_3 katkılı δ-fazı Bi_2O_3(750 ^{o}C, 100 sa) sisteminin düşük sıcaklık bölgesi için Arrhenius eğrisi. 111
Şekil 3.80. %10 mol Sm_2O_3-%20 mol Yb_2O_3 katkılı δ-fazı Bi_2O_3(750 ^{o}C, 100 sa) sisteminin yüksek sıcaklık bölgesi için Arrhenius eğrisi. 112
Şekil 3.81. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D1 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği 114
Şekil 3.82. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D4 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği 114

Şekil 3.83. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C1 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri. 115
Şekil 3.84. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C4 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri. 115
Şekil 3.85. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D1 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri. 116
Şekil 3.86. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A8, B8, D4 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları; kesikli çizgi ile gösterilen 10YSZ'nin iletkenlik ölçümü.....119

GİRİŞ

Yakıtın içindeki enerjiyi elektriğe dönüştürmek için elektrik üretim sistemlerinde ilk olarak yanma reaksiyonu kullanır. Yanma reaksiyonunun verimli bir şekilde gerçekleşmesi için ise yakıtın ve oksitleyicinin (oksijen) tam olarak karışması gerekir. Geleneksel enerji üretim sistemlerinde elektrik enerjisi üç aşamada elde edilmektedir. Birinci aşamada yakıtın yanması sonucunda ısı enerjisi elde edilmekte, ikinci aşamada üretilen ısı mekanik enerjiye dönüştürülmekte, son aşamada ise mekanik enerji elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Bu dönüşüm kademelerinde enerji kaybı meydana gelmektedir. Özellikle ikinci aşamanın verimi oldukça düşüktür, yaklaşık % 40'lık bir verim söz konusudur. Yakıt hücresi, yakıtın enerjisini elektrokimyasal reaksiyon sayesinde doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür. Dışarıdan sağlanan yakıt (anot tarafı) ve oksitleyici (katot tarafı) ile elektrik üretir. Bunlar bir elektrolit/elektrot ünitesinde reaksiyona girerler. Genellikle, reaksiyona girecek olanlar hücreye giriş yaparlarken, reaksiyon ürünleri hücreyi terk eder. Yakıt hücreleri, gerekli yakıt ve oksitleyici akışı sağlandığı sürece sonsuza dek çalışabilirler [1-3].

Yakıt pilleri konvansiyonel sistemlerden farklı olarak enerji dönüşüm aşamalarına gerek duymadan yakıttaki kimyasal enerjiyi %80'lere varan yüksek verimle elektrik enerjisine dönüştürebilme özelliğine sahiptirler [4]. Bu dönüşüm sırasında çevre kirliliğine neden olmazlar. Yakıt olarak hidrojenin kullanıldığı durumlarda; atık yalnızca su iken, yakıt olarak fosil yakıt kullanılması durumda dahi, açığa çıkan çevreye zararlı gazlar geleneksel yöntemlere oranla oldukça azdır. Yakıt pilleri kükürt dioksiti ve azot dioksiti sıfıra indirirken, CO_2 emisyonunu da oldukça azaltırlar. Yakıt pillerinin bir diğer önemli özelliği ise mekanik aksam içermemeleri sebebiyle oldukça gürültüsüz çalışmaları ve gürültü kirliliğine neden olmamalarıdır. Mekanik aksam içermemeleri aşınma ve yıpranma gibi sorunları ortadan kaldırmaktadır. Basit bir yapıya sahip dayanıklı

sistemlerdir ve kolaylıkla pek çok alanda kullanılabilirler. Teorik olarak yakıt beslendiği sürece, bakım gerektirmeden sürekli elektrik üretebilme kapasitesine sahiptirler.

Yakıt hücre türlerinden özellikle, katı oksit yakıt hücreleri yüksek elektriksel verimlilik, yakıt esnekliği ve minimum çevresel etkilerden dolayı alternatif elektrik güç oluşum sistemleridir [5, 6]. Bir elektrokimyasal hücrenin en önemli bileşenlerinden biri, iki elektrotu ayıran iyon iletken zarı elektrolittir. Katı oksit elektrolitler; kısmi oksijen basıncı, geniş sıcaklık aralığında mekaniksel ve termodinamik kararlılık, az derecede elektronik iletkenlik ve hızlı iyon transferi içeren pek çok gereksinimleri karşılamalıdır [7].

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP) için elektrolit malzemelerinin hazırlanması, genellikle birçok bakımdan örneğin geçirgenliğin arttırılması gibi geliştirilmeye ihtiyaç duyulan yakıt hücresi teknolojisine ait en önemli bileşenlerden birisidir. Elektrolit malzemeler, KOYP'de iyonik iletkenliği sağlaması ve dolayısıyla yakıt hücrelerinin toplam verimini belirlemede hayati etkenlerden birisidir. Bi_2O_3 tabanlı ve farklı oksit maddeler katkılanarak elde edilen malzemeler, kararlı yapı, yüksek iletkenlik, uzun kullanım ömrü, daha düşük çalışma sıcaklığı sağlaması nedeniyle katı elektrolit malzeme olarak kullanılmaktadır [8].

Yttria kararlı zirkonya (YSZ), katı oksit yakıt hücreleri için ticari bir elektrolittir. YSZ 1000 ^{o}C'de 0.1 S/cm civarında iyonik iletkenlik sergiler [9]. Ne yazık ki zirkonya temelli elektrolitler kabul edilebilir oksijen iyon iletkenliğini elde etmek için 700 ^{o}C'den daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılmak zorundadır [10]. Öyle yüksek çalışma sıcaklıkları, çalışma sıcaklığını yükseltmek için gerekli enerji ve zaman kadar birbirine bağlayan ve yalıtımı sağlayan uygun seramik kullanımı ister. Bu nedenle katı oksit yakıt hücreleri, orta sıcaklık (IT) (500-700 ^{o}C) aralığında kabul edilir bir çıkış gücünü vermesi için dizayn edilecek ise birbirine bağlayıcı paslanmaz çelik ve düşük maliyetli hazır elde edilebilir metalik materyaller ile hazırlanması gerekir [6]. YSZ elektrolit, orta sıcaklık aralığında oldukça düşük iyonik iletkenlik sergiler [11]. Düşük sıcaklıkta hücre çalıştırmak için elektrolit direnci düşük olmalıdır. Bu düşük elektrolit direnci ya yüksek iyonik iletkenliğe sahip yeni elektrolit materyaller seçmekle ya da en iyi fabrikasyon teknikleriyle elektrolit inceliğini azaltmakla elde edilebilir [12-14]. Özellikle δ-Bi_2O_3 iletkenliği kararlı zirkonya ile sıcaklıkla karşılaştırıldığında birkaç mertebe daha

yüksektir [15]. Bu nedenle, bir orta sıcaklık oksit iyon iletkeni olarak materyal ve fabrikasyon problemlerini önemli derecede azaltarak YSZ yerine geçebilir [16]. Kübik kararlı bizmut oksitin en yüksek iyonik iletkenlik sergilediği bilinmektedir [17-19]. Bununla birlikte açık atmosfer altında bizmut oksit temelli elektrolitler kararsızlığı yakıt hücresi uygulamalarını sınırlayabilmektedir. Takahashi; Bi/Bi_2O_3 'nın 600 ^oC' de ayrışması için oksijen kısmi basıncı $P = 10^{-13.1}$ atm olduğunu gösterdi [20]. Çift katmanlı elektrolit kavramı kübik kararlı bizmut oksitin termodinamik kararsızlığından üstesinden gelmek için geliştirilmiştir [21]. Kübik kararlı bizmut oksit orta sıcaklık aralığında faz ve yapı değişikliklerine uğramaktadır [16]. Bu nedenle, katı oksit yakıt hücre uygulamaları için hem kararlılık hem de iletkenlik kriterlerinin yerine geçebilecek, yeni bizmut oksit temelli elektrolitler geliştirmek gereklidir.

Bizmut trioksit (Bi_2O_3, BiO) tabanlı katı elektrolit sistemleri yıllardır bilim insanları tarafından araştırılmakta; sentezlenme yöntemleri, kristalografik ve elektriksel iletkenlikleri gibi özellikleri araştırılmakta ve tartışılmaktadır. Bu özelliğinden dolayı Bi_2O_3 katı elektrolitleri geniş bilimsel, endüstriyel ve teknolojik uygulama alanlarına sahiptir. Örneğin, seramik elektrot ve membranların yapımında, hidrokarbonların kısmi oksidasyonunda, egzoz gazlarının zararlı etkilerinin giderilmesinde katalitik dönüştürücü olarak kullanılması gibi uygulamaları bilinmektedir. En önemli bir diğer uygulama alanı ise elektrokimyasal enerji üretiminde katı oksit yakıt hücresinde (Hidrojen-KOYP) elektrolit olarak kullanılmasıdır [22-31].

Bu çalışmada üretilecek yakıt hücresi sistemlerinin temel bileşenini teşkil eden katı elektrolitin, enerji üretim veriminin yüksek olması, düşük üretim maliyetli ve ileriye dönük seri üretime uygun olması amaçlanmıştır. Yapılacak araştırmada, Bi_2O_3 tabanlı yüksek iyonik iletkenliğe sahip katı elektrolitlerin sentezi gerçekleştirilmeye çalışılacaktır. Normalde oda sıcaklığında ve saf halde kararsız olan Bi_2O_3 fazının oda sıcaklığındaki kararlı yüksek iletkenlik kübik δ-fazı, Bi_2O_3 maddesi temel alınarak, Sm_2O_3, CeO_2 ve Yb_2O_3 bileşikleri katı hal reaksiyonlarıyla temel sisteme katkılanarak, farklı özelliklere sahip elektriksel iletkenliği iyileştirilmiş ve kararlı kristal yapıya sahip katı elektrolitlerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen örneklerin kararlı bir yapıya sahip olup olmadıklarını ve kristal yapılarını incelemek için yapılan XRD ölçümleri ile belirlendi. Numunenin sürekli sıcaklık değişimine karşı sıcaklık farkı ve kütle değişimi

ölçümleri örnek materyalin kimyasal reaksiyonları ve yapısal değişiklikleri hakkında bilgi almak için TG/DTA ölçümleri yapıldı. Numunelerin termal davranışlarını veren TG/DTA ölçümleri yapılmış ve elde edilen veriler XRD sonuçları ile karşılaştırılarak örneğin kristal yapısının hangi faza sahip olduğunu belirlemekte kullanıldı. Örneklerin yüzeysel yapılarını incelemek için SEM görüntüleri alındı. Bütün yapılan ölçümler sonunda elde edilen numunelerin, oksijen iyonik iletkenliği yüksek olan katı elektrolit malzemeler üretilmiştir ve hangi yapıdaki malzemelerin daha yüksek oksijen iyonik iletkenliği gösterdiği belirlenmiştir.

1.BÖLÜM
GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Yakıt Pilleri

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 ulaşımdır. 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.

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

Bunların başında hidrojenle çalışan yakıt pilleri gelmektedir. Yakıt pillerinde kullanılacak hidrojenin, maliyetinin düşük olması için fotovoltaik 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. Dünyanın enerji sorunlarıyla yüz yüze gelmeye başlamasıyla birlikte yakıt pilleri 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 bilgisayarlarda ve elektrikle çalışan bütün aletlerde kolayca uygulanabilirliliğinin olması bakımından PEM (polimer elektrolit zarlı yakıt pili) ilk olarak akla gelmektedir. Fakat yakıt pillerinde kullanılan PEM' in 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 biri de katı oksit yakıt pili (KOYP) veya literatürdeki adı ile 'solid oxide fuel cell' (KOYP)'lerde kullanılan katı hal reaksiyonu ile elde edilen elektrolitlerdir [15]. 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 sebebiyle bu sistemlerin geliştirilmesi amacıyla çalışmalar yapılmaktadır.

1.2. Yakıt Pili Çeşitleri

Günümüzde çok çeşitli yakıt pilleri farklı amaçlar için üretilmektedir. Beslenen yakıt ve oksitleyici bileşen türüne göre veya beslenen yakıt pilinin, pil dışında "kullanışlı yakıta" dönüştürülmesi ya da bu sürecin pilin içinde olmasına göre yakıt pillerini sınıflandırmak mümkündür. Bunların dışında, çalışma sıcaklıkları veya kullanılan elektrolitlerin farklılığı da bu ayrımın yapılmasında kullanılan değişkenlerdendir. Yakıt pillerinin sınıflandırılmasında en yaygın olarak kullanılanı, kullanılan elektrolitin farklılığına göre sınıflandırma çeşididir [32]. Kullanılan elektrolitin farklılığına göre beş farklı yakıt pili vardır:

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

Yakıt pilleri aynı elektrokimyasal prensiplere dayanarak çalışmasına karşın farklı sıcaklık aralıklarında, farklı bileşenler kullanarak çalışırlar. Bundan dolayı yakıt pili türüne bağlı olarak bu yakıt pillerinin güç yoğunlukları ve yakıt toleransları farklılık göstermektedir.

Tablo 1.1.'de yaygın olarak bilinen yakıt pili türleri ve karşılaştırmaları ile birlikte verilmiştir [32].

Tablo 1.1. Yakıt pili türleri ve karşılaştırmalı özellikleri.

	Elektrolit	**T (İşletim) °C**	**Verim (%)**	**Uygulamalar**
Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)	Fosforik Asit	180-210	55	Kojenerasyon, Sabit Güç, Taşıma
Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)	Karbonat	630-650	60-65	Kojenerasyon, Sabit Güç
Alkali Yakıt Pili (AYP)	Potasyum Hidroksit	50-90	50-60	Uzay, Sabit Güç
Polimer Elektrolit Yakıt Pili (PEMYP)	Polimer	50-125	50-60	Uzay, Taşıma
Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)	ZrO_2 Tabanlı	900-1000	55-65	Kojenerasyon, Sabit Güç
	Bi_2O_3 Tabanlı	**600-750**	**60-75**	**Sabit Güç, Kojenerasyon,Ticari ve Sanayi Uygulama**

1.2.1 Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)

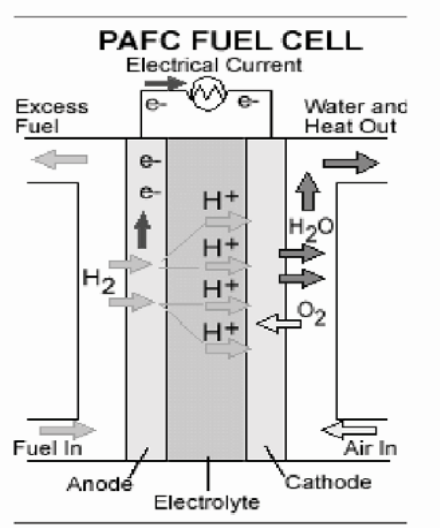
FAYP'leri elektrolit olarak fosforik asit kullanmakta, 180~210°C aralığında çalışmakta ve hem elektrik hem de ısı üretmektedir [33]. Hâlihazırda ticari kullanım bakımından (AYP 'den sonra) ikinci sıradadırlar. Bu yakıt pili için yarı pil reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

Anot: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (1.1)

Katot: $0.5O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (1.2)

Bütün pil reaksiyonu: $H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O + DC + Isı$ (1.3)

Şekil 1.1. FAYP'nin çalışma prensibini göstermektedir.



Şekil 1.1.FAYP çalışma prensibi [33].

FAYP'lerinde asit elektrolit teflon bağlı silikon karbit matrislerinde tutulmakta ve porlu karbon elektrotlar platin katalizör içermektedir. Kimyasal reaksiyonlar Şekil 1.1'de gösterildiği üzere sağa doğru gerçekleşmektedir.

FAYP'ler, modern yakıt pillerinin ilk nesli olarak kabul edilmektedir. Bu tip piller tipik olarak sabit güç üretimi için kullanılmakla birlikte şehir otobüsleri gibi büyük araçlara güç üretmek için uygulamaları da mevcuttur. FAYP'ler fosil yakıtlardaki safsızlıklara ve CO_2 gibi atık gazlara karşı oldukça toleranslıdır. Nispeten yüksek olan çalışma

sıcaklıklarında atılan su hava ile birlikte buhara dönüştürülebildiğinden elektrik ve ısı birlikte üretildiğinde yüzde 85 verime ulaşabilmelerine rağmen sadece elektrik üretimi söz konusu olduğunda verimleri daha düşüktür (yüzde 37 ila 42). Ayrıca FAYP'ler aynı ağırlık ve hacimdeki diğer yakıt pillerinden daha az güç sağlamaktadır. Bu durum söz konusu yakıt pillerinin daha büyük ve ağır olmasının yanı sıra daha pahalı olması sonucunu doğurmaktadır. PEM yakıt pilleri gibi FAYP'ler de maliyeti artıran pahalı platin katalizörüne ihtiyaç duymaktadır.

1.2.2. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

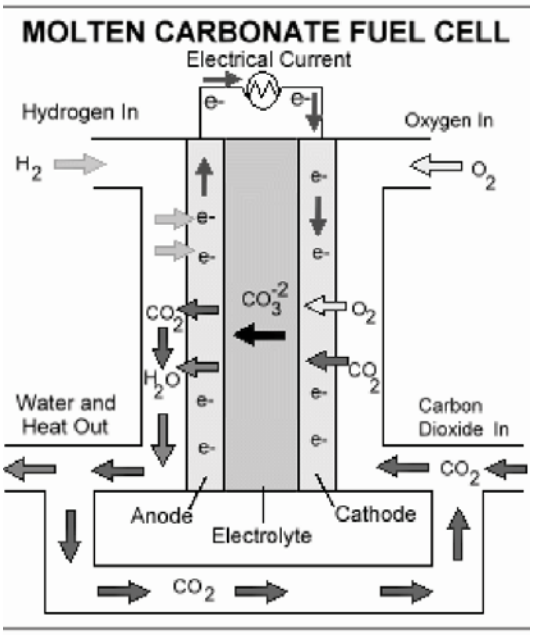
EKYP kavramı 940'larda O.K. Davtyan tarafından ortaya atılmıştır. EKYP'ler yaklaşık 650 °C civarında 1 ila 10 atm'lik bir basınçta çalışmaktadır. Soy metal katalizörüne ihtiyaç duymamaktadır. İlk EKYP J.A.A. Ketelaar ve G. H. J. Broers tarafından 1950'lerin sonunda kurulmuştur. İlk basınçlı EKYP tertibatı 1980'lerin başında çalıştırılmıştır. Ketelaar ve Broers, elektrot olarak metal tülü ile kaplanmış ince tabakalar halinde metal tozu kullanmıştır. Katot (O_2, CO_2) olarak gümüş ve anot (yakıt) olarak nikel kullanılmıştır. Elektrolit olarak Li_2-K_2CO_3 veya Li_2-Na_2-K_2CO_3 karışımına batırılmış porlu sinterli MgO diskleri kullanılmıştır. Destek olarak ise delikli paslanmaz çelik diskler kullanılmıştır [33].

EKYP'ler, diğer tüm yakıt pilleri arasında en yüksek verimi sağlayan ve yüksek sıcaklıkla ilgili malzeme problemlerine konu olmayan yakıt pilleridir. Hali hazırda üzerinde çalışılan erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP) doğal gaz ve kömür bazlı enerji tesislerinde elektrik, endüstriyel ve askeri uygulamalar için geliştirilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarından anot ve katotta katalizör olarak değerli olmayan metaller kullanılabilmektedir ki bu durum maliyetleri önemli ölçüde azaltmaktadır [34, 35].

Hidrojen ve karbon monoksitin elektrokimyasal olarak yanmasından dolayı EKYP performansını sağlamak üzere işletim koşullarını karşılayan tek elektrolit malzemesi karbonatlardır. Tekniğin bilinen durumunda mevcut malzemeler porlu Ni anot, porlu Li-ikameli NiO katot ve erimiş karbonat (% 62 Li_2CO_3- % 38 K_2CO_3) elektrolittir. EKYP için kullanılan yakıt H_2 ve CO'dur. Yükseltgeyici ise O_2 ve CO_2'nin bir karışımıdır.

Anot:	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	(1.4)
	$CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	(1.5)
Katot:	$0.5O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	(1.6)
Bütün pil reaksiyonu:	$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O + DC + Isı$	(1.7)
	$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2 + DC + Isı$	(1.8)

Şekil 1.2. EKYP' de meydana gelen reaksiyonları değişik bölümler üzerinde akış yönleri ile beraber şematik olarak göstermektedir.



Şekil 1.2. EKYP çalışma prensibi [33].

EKYP'lerin FAYP'lere kıyasla önemli maliyet avantajı sağlamasının bir diğer nedeni de bu pillerin sahip olduğu yüksek verimliliktir. Zira erimiş karbonat yakıt pilleri yüzde 60'a varan verim değerlerine ulaşabilmektedir. Fazla ısı tutularak kullanılabildiğinde bu oran yüzde 85'e kadar çıkabilmektedir.

Alkali, fosforik asit ve elektrolit membran yakıt pillerinin aksine EKYP' ler yakıtların hidrojene dönüştürülmesi için bir dış iyileştiriciye ihtiyaç duymamaktadır. EKYP' lerin yüksek işletim sıcaklığından dolayı bu yakıtlar içi iyileştirme olarak anılan bir prosesle pilin kendisi tarafından hidrojene dönüştürülmekte ve bu durumda maliyetlerin düşmesine neden olmaktadır.

EKYP'leri karbon monoksit ve karbon dioksit zehirlenmesine karşı dayanıklıdır ve hatta karbon oksitleri yakıt olarak kullanabilmektedir. Bu yüzden söz konusu piller kömürden üretilen gaz yakıtlar için çekici hal almıştır. EKYP'ler kömürün dönüştürülmesi ile ortaya çıkan kükürt gibi safsızlıklara dirençli hale getirildikleri varsayıldığında kömür gibi kirli fosil yakıtların hidrojen oluşturmak üzere iç iyileştirilmesinin yapılabileceğine inanılmaktadır. Bu ise diğer yakıt pili tiplerine kıyasla safsızlıklara karşı daha dirençli olduklarından kaynaklanmaktadır. EKYP teknolojisinin başlıca dezavantajı dayanıklılıkla ilgili problemlerdir. Bu pillerin işletildikleri yüksek sıcaklıklar ve kullanılan korozif elektrolit, bileşenlerin bozulmasını ve korozyonunu hızlandırmakta ve pil ömrünü kısaltmaktadır.

1.2.3. Alkali Yakıt Pili (AYP)

Alkali yakıt pilleri (AYP) düşük sıcaklıkta (50 °C~90 °C) çalışmaktadır. Bu pillerin geliştirilmesi sırasında esas sıçrayış Francis T. Bacon'ın çalışmasıyla gerçekleştirilmiştir [33]. Bacon, elektrolit olarak değişik konsantrasyonlarda KOP, anot olarak çift poroziteli sinterlenmiş nikel metali ve katot olarak lityumlanmış nikel oksit kullanmıştır. Elektrolit olarak %30'luk KOP kullanılan Bacon'a ait bir pilde 200°C sıcaklık ve 45atm basınçta 800 mA/cm^2'de 0.78 V pil voltajı elde edilmiştir. Anot ve katot için malzemenin seçimi genel olarak katalizörün seçimine bağlıdır. AYP, değerli metalleri (Pt) veya normal metal katalizörleri (Ni veya Ag) kullanabilir. Bu durumların her birinde iyi elektrik iletkenliği, uygun porozite, yeterli mekanik, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığın sağlanması şarttır.

AYP' deki yarı pil reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

Anot: $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ (1.9)

Katot: $0.5O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ (1.10)

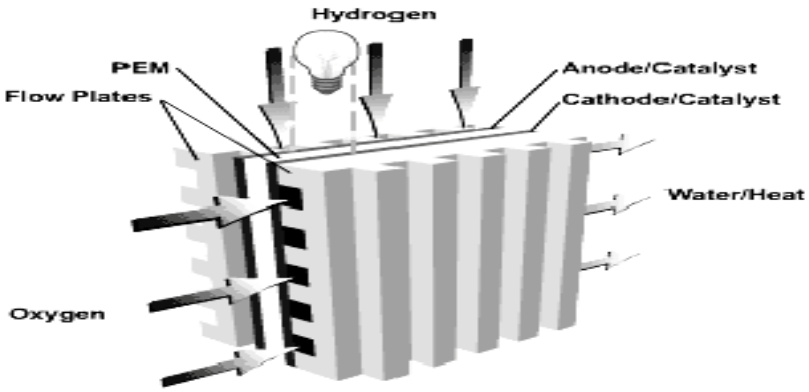
Bütün pil reaksiyonu: $H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O + DC + Isı$ (1.11)

Hidroksil iyonları elektrolite iletkenliği sağlamaktadır. Anotta su oluşmaktadır. Katoda doğru olan su hareketi elektroliti seyreltebilmekte ve bu durum pil iletkenliğini azaltarak

performansının düşmesine yol açmaktadır. Bu problemi çözmek için iki farklı yöntem mevcuttur. Söz konusu yöntemlerden biri, suyun buharlaştırılan kısmının uzaklaştırılmasını sağlayacak şekilde elektrolitin sirküle edilmesidir. Diğer yöntem ise su buharının taşınabilmesini sağlayacak biçimde hidrojen gazının sirküle edilmesidir. Bu ikinci durumda ısı, soğutucunun sirküle edilmesi suretiyle uzaklaştırılmaktadır. Bu prosesler oldukça pahalı olduğundan AYP teknolojisi üzerinde sürekli bir gelişme sağlanamamıştır. Fakat AYP'ler yine de üretilebilecek en ucuz yakıt pilleridir. Elektrotlar için gerekli katalizörler, diğer tip yakıt pilleri için gerekli olanlardan nispeten daha ucuzdur. AYP 'ler ile ticari beklentiler son zamanlarda geliştirilen bi- polar tabaka versiyonu teknoloji ile büyümektedir, bu teknoloji önceki mono-tabaka versiyonlardan çok daha üstün bir performansa sahiptir. Bir diğer ilginç gelişme ise, sıvı yerine anyon-değişim membranlarının kullanıldığı katı-faz alkali yakıt pilleridir [34, 35].

1.2.4. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEM)

Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEM), tasarım ve işletim bakımından en zarif yakıt pilidir. İlk PEM General Electric tarafından 1960'larda NASA için geliştirilmiştir. Burada bir katı polimer elektrolit membran iki platin katalizörlü porlu elektrolit arasına yerleştirilmektedir [33]. Böyle bir yakıt piline ait yapı Şekil 1.3.'de gösterilmiştir. Çalışmanın gerçekleşmesi açısından adı geçen membran hidrojen iyonlarını (protonlar) iletmelidir, zira elektronları iletmesi durumunda yakıt pilinde "kısa devre" durumu doğmaktadır. Membran ayrıca herhangi bir gazın pilin diğer tarafına geçmesine izin vermemelidir. Son olarak söz konusu membran katottaki indirgeyici ortamın yanı sıra anodun sert yükseltgeyici ortamına da dirençli olmalıdır.



Şekil 1.3. PEM yakıt pilinin şematik görünüşü [33].

Maalesef hidrojen molekülünün ayrılması bir platin katalizörün kullanılmasıyla nispeten kolay olurken, daha kuvvetli oksijen molekülünün ayrılması daha güç olmaktadır, bu da önemli elektrik kayıplarına neden olmaktadır. Bu işlem için uygun bir katalizör malzeme henüz keşfedilmemiştir ve platin şimdilik en iyi seçimdir. Bir diğer önemli kayıp nedeni membranın proton akışına direncidir, bu durum 50μm mertebesinde mümkün olduğunca ince membran kullanılmasıyla minimize edilmektedir.

PEM yakıt pilleri, kompakt yapılarından dolayı taşıtlar ve cep telefonlarına kadar diğer mobil uygulamalar için başlıca aday olarak görülmektedir. Fakat su yönetimi performans açısından hayati önem arz etmektedir. Çok fazla su membranı ıslatırken çok azı kurutmaktadır, her iki durumda da güç çıkışı düşmektedir. PEM sistemlerinde su yönetimi çok zordur. Su yönetimi için elektroozmotik pompaların entegrasyonu gibi değişik çözümler mevcuttur. Ayrıca membran üzerindeki platin katalizör karbonmonoksit ile kolayca zehirlenmektedir ve membran, metalik bipolar levhaların korozyonundan kaynaklanan metal iyonları gibi maddelere karşı hassastır.

Metanol kullanan PEM sistemlerinde metanolün hidrojen elde etmek üzere reaksiyona sokulması oldukça komplike bir prosestir ve reaksiyon ürünlerinin karbon monoksit gazından arındırılmasını gerektirmektedir. Bir miktar karbon monoksit kaçınılmaz olarak membrana ulaştığından bir platin-rutenyum katalizörünün kullanılması gereklidir. Karbon monoksit düzeyi 10 ppm' yi geçmemelidir. Ayrıca bu tür bir işleme reaktörünün başlatma zamanı yaklaşık yarım saattir. Alternatif olarak metanol ve diğer biyo-yakıtlar PEM yakıt piline işlenmeden direkt olarak beslenerek direkt metanol yakıt pilleri (DMYP) yapılabilmektedir. Bu tür tertibatların işletimi oldukça sınırlıdır.

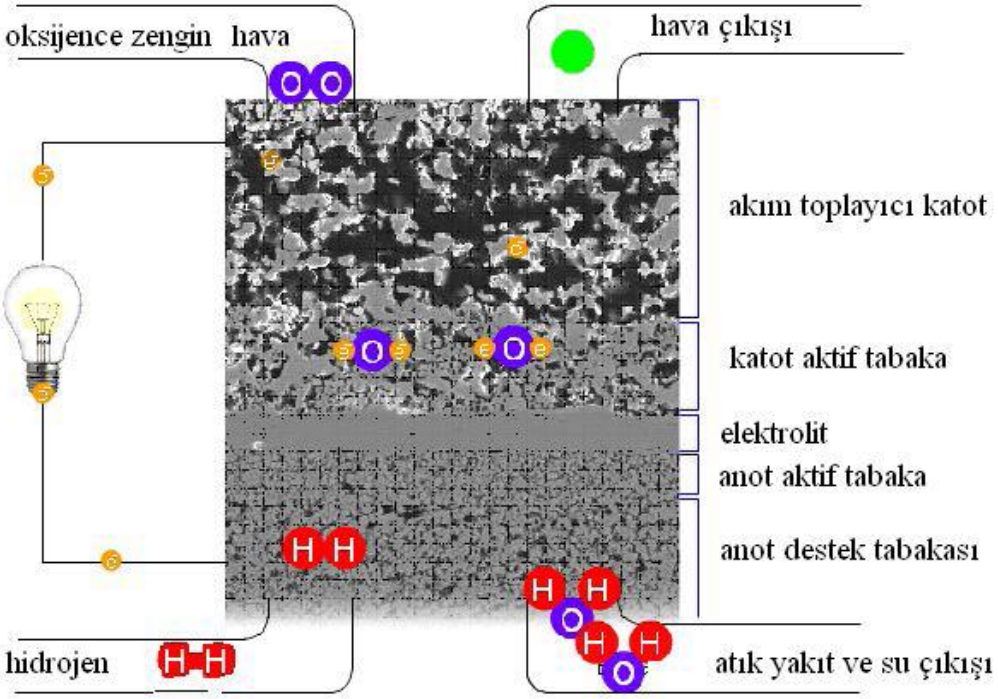
En çok kullanılan membran, protonların aktarılması için membranın sıvı su nemlendirmesi prensibine dayanan ve DuPont tarafından üretilen Nafion' dur. Bu durumda membran kuruyacağı için 80-90°C' nin üzerindeki sıcaklıklar uygun olmamaktadır. Diğer son zamanlarda ortaya çıkan membran tipleri Polibenzimidazol (PBI) veya fosforik asit bazlı olup herhangi bir su yönetimine ihtiyaç duymaksızın 220°C' ye kadar çıkabilmektedirler. Bu membranların belli başlı avantajlarının arasında yüksek sıcaklığın daha iyi verim, güç yoğunluğu, kolay soğuma (büyük sıcaklık farklarından dolayı) sağlaması, karbon monoksit zehirlenmesine karşı düşük duyarlılık

ve daha iyi kontrol (membranda su yönetimi işleminin yokluğundan dolayı) bulunmaktadır. Fakat bu son tip membranlar çok fazla yaygın değildir ve araştırma laboratuarları hala Nafion kullanmaktadır. PBI membranları üreten şirketler arasında Celanese ve PEMEAS bulunmaktadır. PEM'lerin verimi %50-60 aralığında değişmektedir [34, 35].

1.2.5. Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP), genellikle büyük güç üretim sistemlerinde kullanılan yakıt pili türüdür. Katı oksit yakıt pilleri çalışma mekanizması şu şekildedir; anot elektrotuna gönderilen H_2 katı elektrolitin yapısında bulunan O^{2-} iyonları ile reaksiyona girerek su buharı ve elektron açığa çıkmaktadır. Elektronlar dış devreyi dolaşarak katot elektrotuna ulaşır. Elektronları dış devredeki hareketleri ile enerji üretimi sağlanmaktadır. Bu elektronlar katot elektrotuna gönderilen O_2 gazı ile reaksiyona girerek O^{2-} iyonlarına dönüşürler. Oluşan bu iyonlar katı elektrolitten geçer ve anot elektrotuna ulaşırlar. Katı elektrolitten oksit iyonlarının hareketleri şöyle gerçekleşir; katı oksit yakıt pillerinde kullanılan katı elektrolitin yapısında oksijen boşlukları bulunur. Oksit iyonları bu boşluklardan sıcaklığın etkisi ile hareket ederler ve anot elektrolitine ulaşırlar. Yakıt ve oksitleyici gazların pile sürekli gönderilmesi ile elektrik enerjisi üretimi sağlanmış olur.

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



Şekil 1.4. Katı oksit yakıt pilinin (KOYP) çalışma mekanizması.

KOYP'de üretilen elektriksel akım tepkimeye giren reaktiflerin elektrot ve elektrolitin birleştiği yüzey alanıyla (reaksiyon alanı) orantılıdır. Yakıt pilinin aktif yüzey alanı iki katına çıkarıldığında, üretilen akım da yaklaşık olarak iki kat artış gösterebilmektedir. Bu dönüşüm sürecinde sürekli olarak dış devre üzerinden enerji aktarımı gerçekleşmektedir (Şekil 1.4.). Bu transfer ise pilde kullanılan yakıtın O^{2-} iyonları ile elektrokimyasal tepkimesi sonucu oluşan elektronların anot ve katot elektrotları arasındaki akışıyla sağlanmaktadır [36-38].

KOYP'lerin enerji üretim verimliğinin daha yüksek oluşu, endüstriyel uygulamasının daha kolay olması, katı elektrolit olarak kullanılan seramik pilin mekanik dayanımlılığının ve termal stabilizasyonun daha yüksek olması, sanayide daha fazla uygulama alanlarına sahip v.b. özellikleri nedeniyle KOYP'ler yaygın kullanım alanlarına sahiptirler. Ayrıca diğer ülkelerde yapılan endüstriyel uygulamalara bakıldığında, tüm yakıt pili yerine KOYP tipi pillerin kullanımlarının daha yaygın olduğu, özellikle elektrik üretim santrallerinde KOYP'nin tercihen kullanıldığı da anlaşılmaktadır. Gelişmiş ülkelerde, KOYP tipi enerji üreten sistemlerin hızla teknolojik uygulamalarına başlanmış olup, gün geçtikçe bu enerjinin günlük hayatta kullanımlarının yaygın olarak arttığı görülmektedir. Gelecek 10 yıl içerisinde de bilinen enerji kaynakları yerine KOYP sistemlerinin büyük oranda geçeceğini de tahmin

edilmektedir. KOYP tipi sistemler diğer yakıt pili sistemlerine göre daha verimli sistemlerdir. PEM tipi sistemlerde enerji üretim verimi %50-60 düzeyindeyken KOYP tipi sistemlerde bu oran katı elektrolitin tipine bağlı olarak, %55-70 düzeylerine kadar çıkabilmektedir. KOYP sistemlerinin diğer üstün olan bazı yönleri, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları, sürekli yüksek güç yoğunluğu gösterebilmeleri, zamanla deşarj olmamaları, şarj tekrarı ile kapasite kaybı olmaması, hacimlerinin ve ağırlıklarının düşük olması gibi özellikleri örnek olarak verilebilir.

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

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

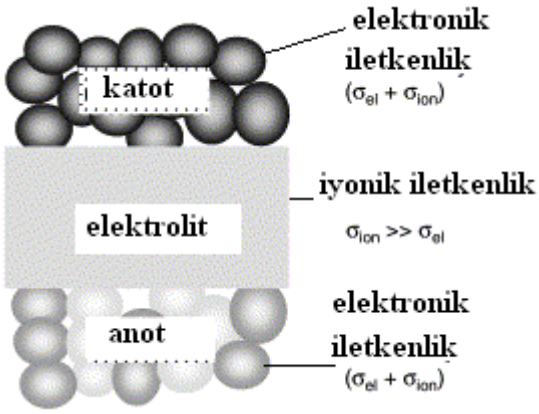
Katı oksit yakıt pillerinde yakıt esnekliği oldukça fazladır. H_2, doğal gaz, CH_4 v.b. yüksek miktarda hidrojen bağı içeren yapıların gaz formu yakıt olarak kullanılabilmektedir. Özellikle sistemin çevreye zararlı olabilecek atıklar üretmemesi, hatta zararlı olabilecek atıkları da yok edebilmesi nedeniyle, KOYP sistemleri yoğunca araştırılan bir alan haline gelmiştir. Genel kullanım alanlarını ana başlıklar halinde inceleyecek olursak; uzay çalışmaları, askeri ve ev hayatı içindeki uygulamalar, sabit güç sistemleri, taşınabilir güç kaynakları, atık/atık su uygulamaları, taşıt uygulamaları v.b. şekildedir. Gelişmiş ülkelerde KOYP sistemleriyle enerji üretimi ve kullanımı artık iyice yaygınlaşmaya başlamıştır. En çarpıcı uygulama alanı da çevre dostu taşıt araçlarının (otomobil, otobüs, toplu taşıma araçları v.b) ve enerji üretim santrallerinde kullanılmalarıdır.

Katı oksit yakıt pillerinin diğer yakıt pillerine göre avantajları:

- ✓ Tüm yakıt pillerine göre daha yüksek verimlidir. (%50-60). 40.000- 80.000 saat potansiyel uzun ömürlüdürler.
- ✓ Platin gibi değerli maddelerden ziyade kolayca elde edilebilen seramik malzemelerden üretilirler.
- ✓ Elektrolitlerin çalışmalarında az problemler ile karşılaşılır. (örneğin sıvı elektrolitlerin korrosif ve yapımında zorluklar ile karşılaşılır)
- ✓ Yüksek dönüşümlü atık üretirler, sıcaklık ve güç işbirliği uygulamalarında %80'in üzerinde toplam etkiye sahip olup bu etkiyi arttırırlar.
- ✓ Yakıt esnekliği sağlarlar (hidrokarbonların kullanımı) [39].

1.2.5.1. Katı Oksit Yakıt Pilinde Kullanılan Pil Bileşenleri

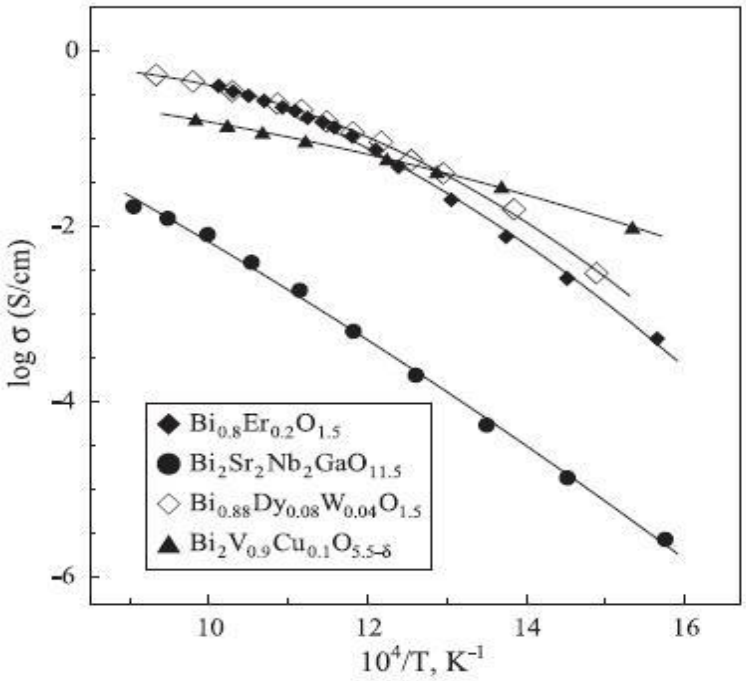
Katı oksit yakıt pillerinin yapımında kullanılan temel bileşenler üç sınıfta toplanabilir. Bunlar; katı elektrolit, anot ve katot elektrotlarıdır (Şekil 1.5). Temel olarak bir yakıt pilinde, gaz halindeki yakıtların anottan devamlı olarak beslenmesi esnasında, oksitleyici gazlar da katottan sürekli olarak gönderilir. Katı oksit yakıt pillerinde kullanılan anot, katot elektrotlarının elektronik ve iyonik iletkenlikten oluşan karma iletkenlik özelliği gösterirken, katı elektrolit için kullanılan malzemeler özellikle yüksek sıcaklıklarda baskın olarak O^{2-} iyonik iletkenliğine sahip oldukları belirtilmektedir[40]. Şekil 1.5.'de katı oksit yakıt pillerinde kullanılan pil birleşenlerinin iletkenlik özellikleri görülmektedir.



Şekil 1.5. KOYP'ne ait tabakaların elektriksel iletkenlik özellikleri.

1.2.5.2 Katı Oksit Yakıt Pilinde Kullanılan Katı Elektrolitler

Katı oksit yakıt pillerinde katı elektrolit olarak genellikle ZrO_2, CeO_2, Bi_2O_3, $LaGaO_3$ gibi maddeler kullanılır. En yaygın kullanılan katı elektrolit madde ZrO_2 olup, yüksek sıcaklıkta (~1000^oC ve üzeri) yüksek oksijen iyonik özelliğe sahiptir. Buna karşın Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler daha düşük sıcaklıklarda (~700 ^oC ile 800 ^oC arasında) kullanılır ve bu sıcaklık aralığında daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliği gösterirler. Aynı zamanda Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler diğer elektolitlere göre %5-15 oranında daha fazla verim özelliğine sahiptirler. Bu özelliklerden dolayı; örneğin, ZrO_2 tabanlı katı elektrolitten oluşan bir KOYP sisteminde verim oranı maksimum %60 düzeyinde kalırken, Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitten oluşan KOYP sisteminde bu oran %70, ek iyileştirmelerle ve sistem dizaynları ile %70'in üstüne de ulaşabilmektedir. Bu ek iyileştirmeler, düşük sıcaklıkta yüksek iletkenlik özelliği gösterebilen katı elektrolitin üretimi, verimi artırıcı katot ve anot elektrotlarının üretilmesi, piller arası iç bağlantılar (interconnection), ağırlık, elektrolit plaka kalınlığı ve boyut tasarrufu gibi değişkenlerdir. Buna karşın, bir dezavantaj olarak Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin ısısal kararlılıklarının zayıf olduğu bilinmektedir. Bu nedenle Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin belirtilen dezavantajını giderici yöndeki bilimsel çalışmaların son zamanlarda yoğunluk kazandığı görülmektedir. Bu doğrultuda, Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin diğer katı elektrolitlere göre düşük sıcaklıklarda yüksek oksijen iyonik iletkenlik göstermeleri nedeniyle, son yıllarda özellikle δ-Bi_2O_3 tabanlı malzemeler katı elektrolit olarak kullanılmaya başlanmıştır [41]. Ayrıca bu malzemeler katot elektrotu içerisine katkılanarak düşük sıcaklıklarda iletkenlik derecelerinin arttırılması için de kullanılmaktadırlar. Şekil 1.6.'da katı oksit yakıt pillerinde kullanılan çeşitli katı elektrolitlerin sıcaklığa bağlı olarak ölçülen iletkenlik değerleri karşılaştırılmaktadır [42, 43].



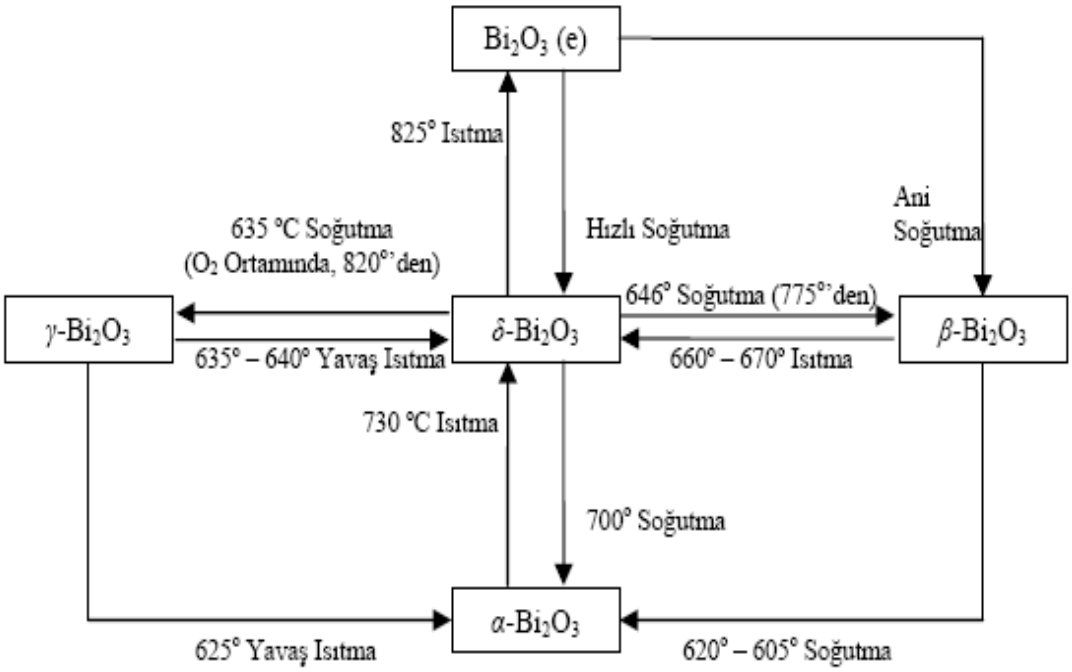
Şekil 1.6. Bi_2O_3 içerisine çeşitli katkılamalar sonucu oluşan farklı fazlarına ait elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi [42].

Son yıllarda bizmut trioksit (Bi_2O_3) tabanlı katı elektrolit sistemlerinin sentezleri, kristallografik özellikleri, elektriksel iletkenlikleri, termal özellikleri araştırmacılar tarafından yoğunca çalışılmakta ve tartışılmaktadır. BiO tipi katı elektrolitlerin en çarpıcı özelliği oldukça iyi bir O^{2-} iyonu elektriksel iletkenliği gösterebilmesidir. Bu özelliğinden dolayı Bi_2O_3 katı elektrolitleri geniş bilimsel, endüstriyel ve teknolojik uygulama alanlarına sahiptirler. En önemli uygulama alanı ise elektrokimyasal enerji üretiminde, katı oksit yakıt pilinde katı elektrolit olarak kullanılmasıdır [44-52]. Diğer taraftan, yüksek oksijen iyonik elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olan Bi_2O_3 tipi elektrolitler; foto iletkenlik, foto lüminesans, küçük band gap enerjisi, dielektriksel geçirgenlik, magneto optik, piezoelektrik, negatif sıcaklık katsayısı (NTC), yüksek sıcaklıkta ısısal kararlılık gibi özelliklerinden dolayı da modern katı hal teknolojisinde, elektronik ve seramik endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadırlar [44-47, 51-54]. Katı elektrolitler aynı zamanda; optik kaplamalarda, fiber yükseltici ve fotovoltaik pil yapımında, oksidasyon tepkimelerinin katalizlenmesinde, katalitik zar reaktörü olarak, yalıtkan-yarı iletken kapasitörlerin ve seramik ışık kırıcıları üretiminde, boya pigmentlerinin yapımında, hidrokarbonların kısmi oksidasyonlarında ve aktivasyonlarında, oksijen pompası, oksijen dedektörü (oxygen sensor) ve sıcaklık

sensörü yapımında, doğal gazın elektrokimyasal dönüşüm reaksiyonlarında, fiber amplifier yapımında, süper iletken seramik toz yapımında, enerji üretim santrallerinde ve katı elektrokimyasal pil (yakıt pili) yapımında kullanım alanlarına sahiptirler [44-48].

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

Saf Bi_2O_3 bileşiğinin erime noktası 825 ^oC ve yoğunluğu 8,9 g/ml'dir. Bi_2O_3'ün şimdiye kadar bilinen altı farklı kristallografik faz yapısı vardır (Şekil 1.7). Bunlar; monoklinik (α- Bi_2O_3) fazı, tetragonal (β- Bi_2O_3) fazı, yüzey merkezli kübik (δ- Bi_2O_3) (*fcc*), iç merkezli kübik (γ- Bi_2O_3) (*bcc*), triklinik (ω- Bi_2O_3), ortorombik (ε- Bi_2O_3) fazlarıdır [44, 50, 55-60].



Şekil 1.7. Bi_2O_3 için faz dönüşüm sıcaklıkları diyagramı.

Bu fazlardan α-fazı oda sıcaklığı kararlı fazı iken, δ-BiO fazı yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazıdır. Diğer fazlar (β ve γ) ise ara sıcaklıklarda oluşan, ancak düşük sıcaklıklarda tekrar α-fazına dönüşen kararsız (metastable) fazlardır. Şayet saf α-Bi_2O_3 730 ^oC'ye kadar ısıtılırsa bu sıcaklıkta bir faz dönüşümü ile α– Bi_2O_3 yüksek sıcaklık fazı olan δ– Bi_2O_3 fazına dönüşür. Oluşan bu faz fırında kendi halinde soğutulacak olursa histerisiz etkisinden dolayı tekrar kararsız olan diğer fazlara dönüşebilir [50, 55-57, 60-62].

Erime sıcaklığı 824 ^oC olan saf α-Bi_2O_3 yaklaşık 729 °C' ye kadar ısıtılacak olursa yüksek sıcaklıkta kararlı olan δ-Bi_2O_3 fazına dönüşür ve bu faz erime noktasına kadar kararlıdır. 729 °C'de meydana gelen δ-Bi_2O_3 fazı oda sıcaklığına soğutulurken 650 °C civarında β-fazına ve yaklaşık 639 °C civarında ise γ-Bi_2O_3 fazına dönüşmektedir. β ve γ fazları daha da düşük sıcaklıklara kadar soğutulacak olursa, yaklaşık 500°C civarında tekrar α-Bi_2O_3fazına dönüşmektedirler. Saf Bi_2O_3 bileşiğine ait diğer iki faz hakkında daha az bilgi bulunmaktadır. Bunlar; ortorombik ve triklinik fazlardır. Ortorombik ε-fazı 240 ^oC sıcaklıkta, triklinik ω-fazı 800^oC sıcaklıkta oldukça özel sentezleme reaksiyonları ve hidrotermal ısıl işlemlerle elde edilmektedir [55, 56, 63].

Bi_2O_3 birleşiğine ait polimorfların safsızlık katkılanması ile kararlı hale getirildikten sonra elektriksel iletkenlik davranışları incelenebilir. Literatür bilgileri sonucu; Bi_2O_3 polimorflarının düşük sıcaklıklıklarda (200-500 ^oC) hem elektronik, hemde iyonik iletkenliğin olduğu yüksek sıcaklıklarda (500-820^oC) oksijen iyonik iletkenliğin elektronik iletkenliğe göre çok büyük olması nedeniyle, yüksek sıcaklıkta bu malzemelerde oksijen iyonik iletken malzemeler denir. Bi_2O_3 maddesinin kristal örgüsünde oksijen iyon boşluğu bulunması nedeniyle, bu maddenin iletkenlik tipinin oksijen iyonik iletkenlik tipinde olduğundan bahsedilmektedir. Bizmut trioksit maddesinin iletkenliğini etkileyen en önemli faktörler, sıcaklık ve safsızlık konsantrasyonudur. Bizmut trioksit'in yüzey merkezli kübik formu olan δ-fazı yüksek sıcaklıkta kararlı olan faz olup, 730 ^oC ile 825 ^oC sıcaklık aralığında var olabilmektedir. Yüksek sıcaklık kararlı olan δ-fazı, katı hal reaksiyonları ile yüksek sıcaklıklarda katkılama (doping) yapılarak oda sıcaklığında da kararlı hale getirilebilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu Bi_2O_3 polimorfları arasında δ- Bi_2O_3 fazı en yüksek oksijen iyonik iletkenlik değerlerine sahip olan fazıdır.

1.3. Saf Bi_2O_3 Fazlarında Örgü Yapısı ve Örgü Kusuru

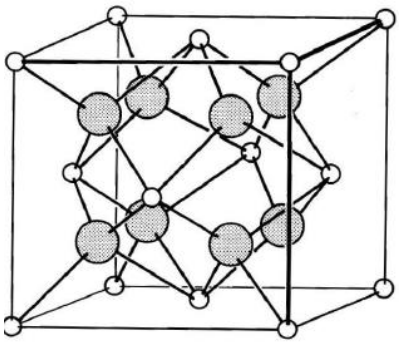
Bi_2O_3 yüksek sıcaklığa bağlı kararsız fazlarından fcc δ-Bi_2O_3 yapısı örgü kusuru içeren florit (CaF_2) yapı ile, tetragonal β-Bi_2O_3 yapı ise yine örgü kusurlu florit yapının kristal yapısı bozulmuş biçimi ile aynıdır [64-70]. Bu iki faz birbirine benzer kristal düzenine sahiptir [71, 72]. δ-Bi_2O_3 florit yapısındaki örgü kusuru, altörgü olarak adlandırılan oksijen iyonlarının yerleştiği iç örgüdeki boşluklarıdır [64, 66, 71]. Tetragonal β-Bi_2O_3 bileşiğinin kristalindeki bizmut ve oksijen iyonlarının örgüdeki yerleşim düzenleri δ-Bi_2O_3 kristalindeki düzen ile benzer olduğu bildirilmiştir [64, 66, 71-74].

Çok az incelenmiş olmasına karşılık tetragonal β-Bi_2O_3 yapısının atomlarının hücre düzeni fcc δ-Bi_2O_3 benzerliğinden yararlanılarak açıklanır. Sitokiyometrik olmayan β-Bi_2O_3 örgüsü oksijen iyonu boşluğu şeklinde örgü kusuru içerir [64-67, 72-74]. Yüksek sıcaklıkta kararlı olan saf β-Bi_2O_3 yapısı, ileriki konularda da açıklanacak olan, Frenkel tipi örgü kusuruna sahiptir ve örgü kusuru yine örgüdeki oksijen iyon boşluklarından oluşur [65]. Frenkel örgü kusuru tipi, örgü kusurunu meydana getiren boş iyon noktalarının konumları ve hareketliliği hakkında tanımlamada bulunur.

Sıcaklığın kristal yapı üzerindeki etkisi "intrinsic" etki, safsızlığın kristal yapı üzerindeki etkisi ise "extrinsic" etki olarak tanımlanır. Örgü düzensizliği sadece yüksek sıcaklıklarda kararlı olan β, γ, δ-fazlarda intrinsic'tir [65]. α-fazda ise sıcaklığın yükselmesiyle extrinsic etki hızla artarak var olan instrinsic etkiden daha baskın hale gelir. Yaklaşık 729 ^{o}C'de δ–faza geçene kadar etki extrinsic olur ve sıcaklık etkisi bunun yanında ihmal edilebilir [65]. Saf Bi_2O_3 bileşiğinde yüksek ısılarda oluşan bu yarı-kararlı ara fazlardaki örgü kusurları oksijen iyonu boşluklarıdır ve yaklaşık 650-729 ^{o}C arasında O^{2-} iyonları boşluğu hızla artmaya başlar [65]. Yani bu sıcaklıkta meydana gelen fcc δ-Bi_2O_3 yapı karışık tip örgü kusur içerir. β-Bi_2O_3 bileşiği, ince tabakalı erimiş Bi_2O_3 bileşiğinin hızlı soğutulması sırasında da meydana getirilebilir. Eğer Bi ya da Bi_2O_3 hava ortamında grafit kroze içerisinde 800 ^{o}C sıcaklığın üzerinde oksijen ile reaksiyona sokulursa, yüksek miktarda $BiO_{1,50-1,75}$ içerikli β-Bi_2O_3 meydana gelir. Bileşik formülünde de görüldüğü gibi yapı oksijen eksikliği içerir ve örgü düzensizliği extrinsic'dir. Yapı analizi bu yapının kristal düzeninin yüksek sıcaklık florit yapıya sahip monoklinik δ-Bi_2O_3 fazının 2-boyutlu süperyapısı olduğunu göstermiştir [73, 74].

1.3.1. Florit Yapı

Bazı kristal yapılar doğada çok bulunur. Bu yapılara sahip olan bileşiklerin ortak isimlendirilmesi amacıyla doğada en yaygın olarak bulanan bileşiğinin ismi ile adlandırılırlar. Florit (CaF_2) bileşiğinin kristal yapısı böyle bir yapıdır. Florit yapı oksit elektrolit sınıfının en fazla çalışılan ve bilinen yapısıdır [68]. Örgü kusurlu florit yapıda, yapının altörgüsündeki bazı noktalar boştur ve örgüde iyon eksikliğinden ileri gelen kusur vardır. Bozulmuş florit yapıda ise örgü parametrelerinin hepsi birbirine eşit değildir. Şekil 1.8.'te görüldüğü gibi yapıda köşelerde ve yüzeylerde toplam 4 adet Ca atomu, dörtgen prizma biçimindeki alt-örgüde ise 8 adet F atomu dizilidir.



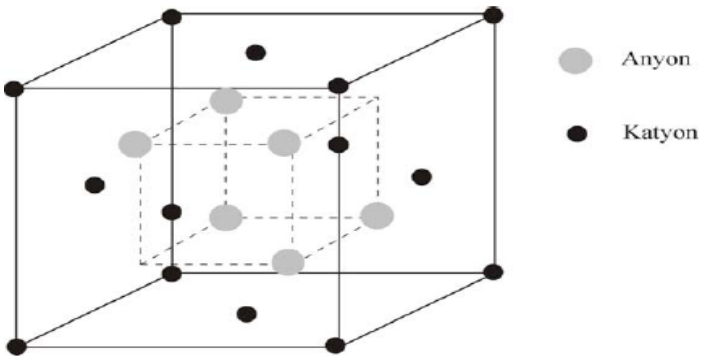
Şekil 1.8. Florit (CaF_2) yapı modeli.

Bu yapı kübik ($\alpha=\beta=\gamma=90^o$, $a=b=c$) δ-Bi_2O_3 için düşünüldüğünde bu yapının yine köşelerinde toplam 8 adet bizmut atomuna karşılık alt-örgüye 6 adet oksijen atomu yerleşmiştir ve 2 anyonik örgü noktası boştur. Bu halde basit formülü $2Bi_2O_3$ (Bi_4O_6) yani birim hücrede 4 adet bizmut, 6 adet oksijen atomu vardır. Bu yapı *örgü kusurlu florit yapı* olarak adlandırılır. Florit yapıyı tetragonal ($\alpha=\beta=\gamma=90^o$, $a=b\neq c$) β-Bi_2O_3 için düşündüğümüzde örgü parametreleri $a=b\neq c$ olan *bozuk florit yapı* şekline dönüşür. Bu durumda tetragonal β-Bi_2O_3 kristalinin yapısı örgü kusurlu (defect) bozuk florit yapıdır. Örgü kusuru alt örgüdeki oksijen anyonu eksikliği, bozuk yapı ise kübik olan florit yapının c örgü parametresindeki genişlemeye bağlı tetragonal yapı olmasıdır.

1.3.2. δ-Faz İçin Kristal Örgü Yapı Modeli

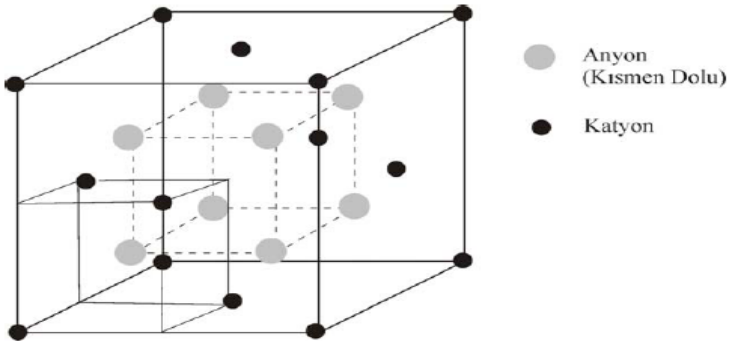
Alt-örgüdeki sekiz köşede yer alan altı adet oksijen atomunun tam yerleri bakımından kristal örgü yapısını açıklayan birkaç model şu günlerde de hala tartışılmaktadır.

Bunlardan önemli bazıları; Sillen, Gattow ve Willis modelleridir [71,73,75-78]. Bu modellerden hangisinin en geçerli olduğu ile ilgili herhangi bir bilgiye ulaşılamamıştır. Bu modellerde Bi^{3+} katyonlarının kristal örgüye yerleşimleri bakımından bir fark yoktur. Buna karşın O^{2-} anyonlarının yerleşimleri bakımından görüş ayrılıkları vardır. Sillen modelinde O^{2-} iyonlarının yer aldığı altörgü köşelerindeki 8c olarak adlandırılan her bir tetrahedral anyon altörgü noktalarının rastgele değil de sabit ve belirli noktalarda bulunduğu, oksijen altörgüsünün <111> doğrultusunda ve düzenli olduğunu belirtir (Şekil 1.9). Ancak bu durumun, yüksek sıcaklıkta düzensiz örgü haline geçişi ve iyonik iletkenliğin artışını açıklamada yetersiz kaldığı rapor edilmiştir [69, 79].



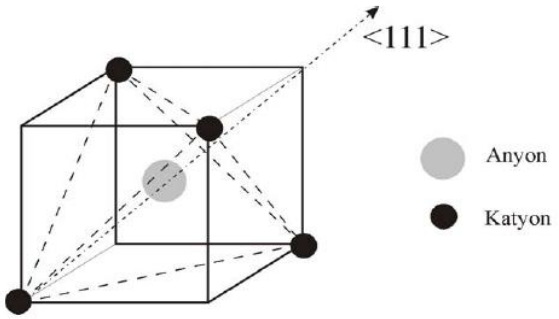
Şekil 1.9. Sillen modelinin önerdiği kristal hücre modeli.

Gattow modelinde ise altörgüdeki O^{2-} iyonlarının yer aldığı her bir tetrahedral anyon noktalarının %75'i (6 tanesi) eşdeğer olasılıkla ve rastgele olarak O^{2-} iyonları tarafından işgal edilmiş, %25'i (2 tanesi) ise boş O^{2-} iyon noktalarıdır [69, 70, 79, 80]. Bu nedenle, yapıda 8c tetrahedral örgü noktalarında boş anyon noktalarından oluşan örgü kusuru bulunur. Bu model oksijen altörgüsünün düzensiz olduğunu belirtir ve yüksek iyonik iletkenliğin de açıklanmasını sağlar (Şekil 1.10)[69].



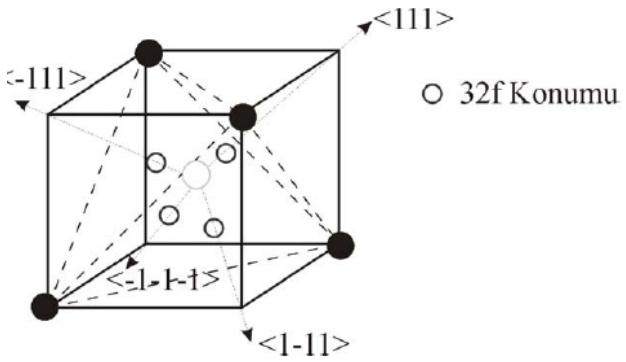
Şekil 1.10. Gattow modelinin önerdiği kristal hücre modeli.

Willis modeli ise Gattow modeli ile yaklaşık aynı olmakla birlikte altörgüdeki boş anyon noktasının konumu hakkında farklı bir bilgi verir. Willis modeline göre Şekil 1.11'da görülen <111> doğrultusundaki 8c tetrahedral noktadaki anyon boşluğu biraz sapma ile 32f olarak adlandırılan dört farklı konumdan birinde bulunur [69, 70, 79]. Yani O^{2-} anyonları <111> doğrultusundaki düzenli tetrahedral boşluklar ile merkezi oktahedral boşluk (48i) arasındaki dört farklı konum arasında yer değiştirebilme özelliğine sahiptir. Bu durumda altörgüdeki 8 adet tetrahedral noktanın her birinin dört farklı konumda bulunma olasılığı vardır. Bu rastgele seçilen dört farklı konumdan her birine 32f noktası adı verilir. 32f noktaları örgüdeki atomlar arasında herhangi bir örgü noktasına denk gelmeyen, *interstiyel* olarak adlandırılan atomlar arası konumlardır. Böyle bir düzende iyonların, interstitial 32f konumlarına eşdeğer yerleşebilme olasılığından dolayı, 3/16 (6/32) doldurulma oranına karşılık gelmektedir (Şekil 1.11-12).



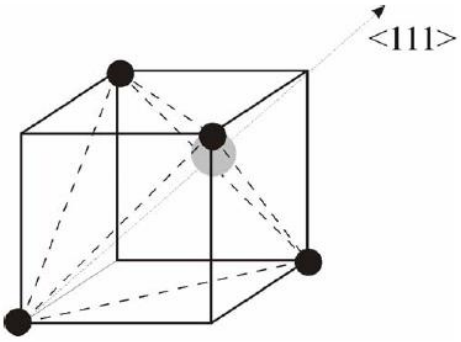
Şekil 1.11. 8c Tetrahedral noktadaki anyon.

Bildirilen çalışmalar incelendiğinde kübik yapıdaki Bi_2O_3 kristal yapısı için son olarak Gattow ve Willis modellerinin birleşimi önerilmiştir. Boyapati ve ark. nötron toz difraksiyonu analizi ile yaptıkları bir çalışmada, iyonik iletkenlik gösteren kübik δ-Bi_2O_3 florit yapısındaki oksijen altörgüsünde iyonlar 8c noktasından 32f noktasına hareket ederek iyon aktarımını sağladığını ve oksijen iyonlarının interstitial pozisyonlar boyunca aktarımı mekanizması söz konusu olduğunu gösterdi [70]. Bu durumda yüksek sıcaklıktaki bu düzensiz yapı Gattow ve Willis modellerinin birleşimi ile açıklanabileceğini, oksijen iyonlarının 8c noktalarından 32f noktalarına aktarımının Bi_2O_3 iletkenlik mekanizmasında rol oynadığını gösterdiler.



Şekil 1.12. Altörgüde 8c noktasındaki anyon boşluğunun az sapma ile bulunabileceği dört farklı 32f noktası.

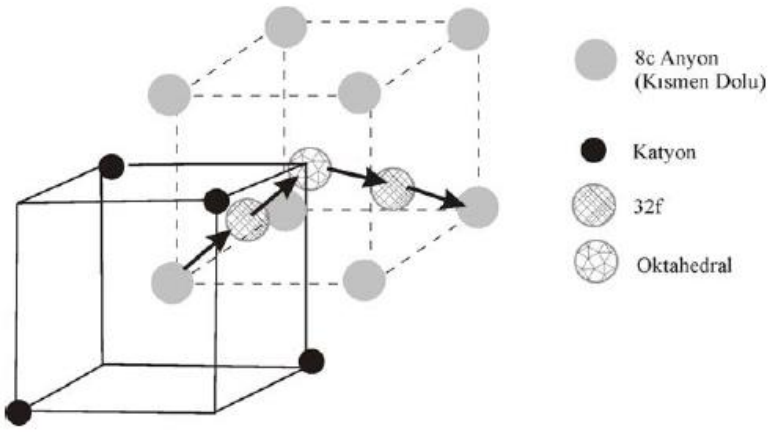
Yine Boyapati ve ark. aynı yıl içinde yaptıkları bir diğer çalışmada, nötron toz difraksiyon analizi kullanarak Rietveld metodu ile $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3)_x$ (*Ln*= Yb, Er, Y, Ho, Dy) ikili sistemlerini incelediler [69]. Bu çalışma ile altörgüdeki boş oksijen anyonu boşluklarının 8c ve 32f noktaları arasında değiştiğini, iyon iletiminin 8c noktasından 32f noktalarına doğru olduğunu gösterdiler (Şekil 1.13). Sillenin belirttiği gibi <111> doğrultusunda yüksek sıcaklıkta düzenli bir yapı olmadığı ve bu durumda kristal yapının Gattow ve Willis modellerinin birleşimi olduğu ortaya koyuldu.



Şekil 1.13. 32f Noktadaki anyon.

Yashima ve Ishimura (2003) tarafından yine nötron toz difraksiyonu kullanılarak, Rietveld metodu ile birlikte Maksimum Entropi Metodu (MEM) yöntemiyle yaptıkları çalışmada kübik δ- Bi_2O_3 yapısının ideal 8c noktasından <111> doğrultusunda <110> 32f konumuna atlama yaptığını ve örgü kusurunun geniş bir alan üzerinde rastgele dağıldığını, bu durumun yüksek oksijen iyonik iletkenliğini de açıkladığını bildirdi [81].

Bu bilgiler ışığında kübik Bi_2O_3 için iyon iletim mekanizması da Şekil 1.14'de görüldüğü gibi, altörgüdeki sekiz adet noktaya rastgele yerleşmiş bulunan altı adet oksijen anyonundan biri, bulunduğu 8c noktasından ayrılarak 32f noktalarından birine, oradan merkezi oktahedral noktaya (48i) doğru atlayacaktır. Konumundan ayrılan bu anyon tersi bir hareketle boş olan başka bir 8c noktasına doğru olmak üzere rastgele olarak önce 32f noktasına ardından da 8c noktasına atlayarak yerleşecektir. Bu köşeye yerleşen anyon buradan da komşu birim hücreye aynı mekanizma ile yol alacaktır.



Şekil 1.14. Alt örgüde mümkün iyon aktarımı mekanizması.

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

Şimdiye kadar saf Bi_2O_3 bileşiği üzerinde yapılan çalışmalarda, bileşiğin oda sıcaklığında ve saf halde iken kararsız olan kristal modifikasyonlarını kararlı hale getirmek mümkün olamamıştır. Ancak diğer bazı oksit bileşiklerin çeşitli reaksiyonlar ile saf Bi_2O_3 içerisine katkılanmasıyla bu fazlar oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilmektedir. Örneğin saf Bi_2O_3 içerisine MoO_3, ZrO_2, Y_2O_3, CoO, WO_3, SrO, CaO, La_2O_3, SeO_2, V_2O_5, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Sb_2O_3, Dy_2O_3, Sm_2O_3, Ho_2O_3 gibi oksitler katkılanacak olursa, Bi_2O_3 yukarıda belirtilen fazları oda sıcaklığında kararlı hale gelebilmektedir. *M*xOy katkılama yoluyla Bi_2O_3 fazlarının oda sıcaklığında kararlı hale getirilme çalışmalarında en çok incelenen katkı maddesi *Lantanit* grubu elementlerin Ln_2O_3 oksit bileşikleridir. Bütün bu oksit bileşiklerin saf Bi_2O_3 ile verdikleri katı hal reaksiyonları ile ilgili daha önceden yapılan çalışmalara göre, Bi_2O_3 fazlarının sentezlenmesinde katkı maddesinin cinsi, katkı oranı, ısıl işlem süresi, ısıl işlem sıcaklığı, soğutma hızı (kendi halinde soğuma veya ani soğutma), öğütme süresi ve sıklığı, tanecik boyutları v.b. parametreler etkili olmaktadır. Bu değişkenler birim hücre

sabitleri, sitokiyometrik bileşimi, yüzey özellikleri gibi yapısal özellikleri etkilemektedir [71, 77, 80, 82-104].

Sitokiyometrik bileşikler genelde yalıtkandır ve Bi_2O_3 sitokiyometrik fazları için tüm katyon ve anyon örgü noktaları doludur [105]. Oda sıcaklığında katkılama yoluyla kararlı hale getirilmiş ve sitokiyometrik olmayan δ-Bi_2O_3, γ-Bi_2O_3 ve β-Bi_2O_3 fazları kristal örgülerinde örgü kusurları içermekte olup, literatürde bu kusurların katkı miktarının artışıyla artan, O^{2-} iyonu eksikliğinden kaynaklanan kusurlar olduğu belirtilmektedir. Diğer taraftan katkı miktarı arttıkça birim hücreye ait örgü parametresi de değişir [64, 65, 70, 77, 79, 80, 83, 94, 97, 98, 100, 101, 106-108]. Örgü parametresindeki bu değişmenin sebebi, katkılanan *M*xOy oksit bileşiğinin (aliovalent katkının) My^+ katyonu ile Bi^{3+} katyonlarının yer değiştirerek örgüye yerleşmesi, yer değiştirme sırasında meydana gelen katkı katyonlarındaki yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları ve yer değiştiren katyonlar arasındaki efektif iyon yarıçapları arasındaki farktır [71, 80, 83, 87, 97-101]. İyonik yarıçapların farklılığı aynı zamanda elektrik iletkenliği de etkiler [79,109]. Katkı katyonlarının örgü içine difüzyon hızı oldukça yavaştır ve sentezlenmenin gerçekleşmesi için uzun ısıl işlem süresi gerekir [71, 83, 95, 97-101]. Bu da difüzyon ile meydana gelen katyonlar arası yer değiştirme işleminin yavaş olmasından kaynaklanır. Katkının cinsi de sentezlenen fazın türünü belirler. Kullandığımız katkı bileşiklerindeki katyonların Shannon ve Prewitt ve Jia tarafından bildirilen iyonik yarıçapları aşağıdaki tabloda yer almaktadır (Tablo 1.2.) [110,111].

Tablo 1.2. Bazı iyonların iyonik yarıçapları.

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

Bi_2O_3 içerisine oksit bileşik katkılamak numunede renk değişikliği de meydana getirmektedir. Renkler katkı miktarına bağlı olarak düzenli bir şekilde değişir. Saf Bi_2O_3 açık sarı renktedir. Çok az miktarda katkılanan katkı (dopant) maddeleri homojen karışım sonrasında, katkının rengine de bağlı olarak, yine açık sarı renktedir. Ancak ısıl işlem uygulandıkça renklerde koyu renklere, kızıl kahverengiye doğru bir koyulaşma gözlenir. Bu renk koyulaşması katkı miktarı arttıkça artmaktadır. Oluşan O^{2-} boşlukları renk değişimine katkı yapar. Renk farkları, ışık absorbsiyon mekanizması yoluyla deşik noktalarındaki (renk noktaları) elektronlar tarafından oluşturulur [66, 83, 94, 101].

1.5. Saf Bi_2O_3 ve Fazlarının İletkenlik Türü

α- Bi_2O_3 oda sıcaklığında p-tipi elektronik iletkenlik gösterir. Faz dönüşümü ile birlikte, yaklaşık olarak 550 ^oC sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı $1,3x10^{-5}$ atm altında ya da 650 ^oC üzerinde n-tipi iletkenliğe geçer. α-fazı baskın olarak 400-729 ^oC arasında elektronik iletkenlik gösterir. Bu iletkenlik mekanizmasında yüklü boşluklar (holler) ana yük taşıyıcılarıdır [65]. 650-729 ^oC arasında O^{2-} iyonları boşluğu hızla artmaya başlar. 730 ^oC civarında δ-kübik faza geçince yalnızca iyonik iletkenlik göstermeye başlar. Erimiş Bi_2O_3 için de iletkenlik mekanizması baskın olarak iyoniktir [65, 79, 94, 109, 112-114].

1.5.1. Saf Bi_2O_3

Saf Bi_2O_3'e ait kararsız yüksek sıcaklık β, γ, δ fazlarındaki iletkenlik baskın olarak iyoniktir. Oksijen iyonları hareketli yük taşıyıcılarıdır. Oksijen örgü kusuru içeren δ-fazdaki iyonik iletkenlik diğer üç fazdan daha yüksektir. Karışık tip iletkenlik gösteren δ-Bi_2O_3 iyonik ve elektronik iletkenliği bir arada gösterir, fakat yüksek sıcaklıkta oksijen iyonları en büyük yük taşıyıcılarıdır [65]. δ-Bi_2O_3 ortalama bir basınç altında elektron yoğunluğu, deşik yoğunluğundan daha küçüktür ve ayrıca bu fazda p-tip iletkenlik n-tip iletkenliğin üzerinde baskındır [115]. Saf β-Bi_2O_3 yüksek sıcaklıkta hızlı iyonik iletkenlik olarak adlandırılan yüksek iletkenlik gösterdiği daha önce Harwig ve Gerards tarafından bildirilmiştir [116]. β-Bi_2O_3 düşük oksijen basıncı altında ana yük taşıyıcısı olan oksijen iyonu ortamda azalacağından dolayı karışık tip iletkenlik gösterir [87].

1.5.2. Katkılı Bi_2O_3

Bi_2O_3 içerisine yapılan katkıdan dolayı kristal yapıda meydana getirilen oksijen kusurları, kararlı hale getirilmiş β, γ, δ fazlarında oksijen iyon iletkenliğine yol açar [83, 94, 95, 97-101, 106]. Katkılama yoluyla oda sıcaklığında kararlı hale getirilmiş tetragonal (β-Bi_2O_3) faz O^{2-} iyonu iletkenliği gösterir. Kararlı hale getirilmiş kübik fcc (δ-Bi_2O_3) O^{2-} iyonu iletkenliği ve elektronik iletkenliği (karışık iletkenlik) birlikte gösterir. Kararlı hale getirilmiş kübik bcc (γ-Bi_2O_3) faz ise yüksek O^{2-} iyonu iletkenliği gösterir. Bu malzemeler oksijen iyonik iletkenliklerinin ölçümü ile karakterize edilebilir. Katkılı Bi_2O_3 için iletkenlik miktarı, zirkonya'ların aynı sıcaklık değerine ait iletkenlikleri ile kıyaslandığında birkaç kat daha büyüktür. Elektrik iletkenlik, kristal yapıdaki O^{2-} anyonu boşluk miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Anyon boşluk miktarını ise katkı maddesinin cinsi ve miktarı belirler. Katkı maddesinin miktarı arttıkça kristaldeki örgü kusuru ve deşik miktarı artacağından iletkenliğin de artması beklenir. Aynı zamanda tanecik boyutları ve ortamın O_2 kısmi basıncı da elektrik iletkenlik üzerinde rol oynamaktadır. Bu malzemelerin dezavantajları, düşük oksijen kısmi basıncı altında iletkenliklerinin azalıyor olması ve bununla birlikte elektronik iletkenlik göstermeye başlıyor olmalarıdır [71, 79-82, 84, 85, 87, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 112, 115].

Tek fazlı kristal yapıda, katkılı Bi_2O_3 içindeki oksijen boşlukları sıcaklığın artması ile artan oranda komşu oksijen iyonları tarafından doldurulurlar. Altörgüdeki boş anyon örgü noktalarına dolu noktalardan atlayan oksijen iyonlarının ayrıldıkları eski örgü yerlerinde yeni oksijen boşlukları oluşur. Bu süreç rastgeledir. Sıcaklık artışıyla bu rastgele hareket yönlenir ve ölçülebilir iletkenlik gözlenir. Bu durum iletkenlik grafiklerinde düşük sıcaklık bölgelerinde dalgalanmalar ile kendini gösterir. Sıcaklığın artmasıyla iletkenliğin artması iyonik hareketliliğin artması ile ilişkilidir. İletkenliğin yüksek olduğu yüksek sıcaklıklarda, iyonların ısısal titreşim enerjisinin artışı daha yüksek sayıda oksijen iyonunun boş konumlara atlamasına yol açar. Düşük sıcaklıkta kristal yapıda oksijen boşluklarının var olmasına rağmen (200 ^oC altında) anyonların ısıl enerjisi anyonlardan daha düşük enerji durumlarının dışına atlamaları için yeterince yüksek değildir. Isısal titreşimler iletkenliğe katkıda bulunan iyonların zıplama sürecine veya zıplama uzaklığının kısaltılması yoluyla kısa süreli etkilerde bulunurlar [83]. Bi_2O_3

dışında başka yalıtkanlarda da benzer katkılama yolu ile kararlı hale getirilmiş ve iyonik iletkenlik gösteren bileşikler de araştırılmıştır [117, 118]. Bütün bu çalışmalar içinde daha düşük sıcaklıkta daha yüksek iletkenlik gösteren malzemelerin geliştirilmesi başlıca amaç olmuştur. Ayrıca Bi_2O_3 fazlarının aynı amaç için kullanılan diğer malzemelere oranla daha yüksek elektrik iletkenlik gösteriyor olması Bi_2O_3 üzerine yapılan çalışmaların öneminin gün geçtikçe artmasına sebep olmuştur. Katkılama yoluyla oda sıcaklığında kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 fazlarına ait literatürde ölçülmüş bazı iyonik iletkenlik değerleri Tablo 1.3'de verilmiştir.

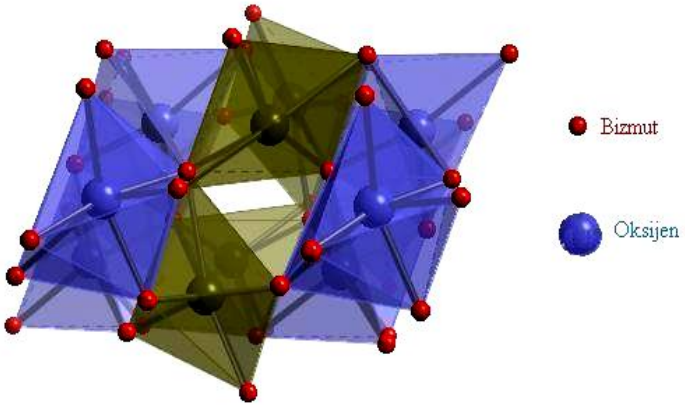
Tablo 1.3. Bazı katkılı Bi_2O_3 temelli sistemlerin bildirilen iletkenlik değerleri.

Bileşik Madde	T (°C)	σ ($ohm^{-1}cm^{-1}$)
$Bi_2O_3 - \delta$	800	2,3
$Bi_2O_3 - \beta$	600	$1x10^{-3}$
$Bi_2O_3 - \beta$	650	$2x10^{-3}$
$(Bi_2O_3)_{0,84}(Ba_2O_3)_{0,16}$	600	$8,8x10^{-2}$
$(Bi_2O_3)_{0,43}(Te_2O_3)_{0,57}$	600	$1,1x10^{-3}$
$(Bi_2O_3)_{0,33}(Ti_2O_3)_{0,67}$	600	$4x10^{-5}$
$(Bi_2O_3)_{0,33}(Sn_2O_3)_{0,67}$	600	$1,7x10^{-4}$
$(Bi_2O_3)_{0,33}(Zr_2O_3)_{0,67}$	600	$3x10^{-4}$
$Bi_{23}P_4O_{44,5}$	600	$1x10^{-2}$
$(Bi_2O_3)_{1-x}(Nb_2O_5)_x$	700	$1,9x10^{-1}$
$(Bi_2O_3)_{1-x}(Sb_2O_3)_x - \beta$	500	$2,5x10^{-4}$
$(Bi_2O_3)_{1-x}(MoO_3)_x - \beta$	600	$9,0x10^{-3}$
$(Bi_2O_3)_{50}(MoO_3)_{50}$	750	$1,0x10^{-4}$
$(Bi_2O_3)_{0,875}(MoO_3)_{0,125} - \delta$	700	$1,0x10^{-2}$
$(Bi_2O_3)_{1-x}(MoO_3)_x - \delta$ (x=0,125)	500	$1,0x10^{-3}$
$(Bi_2O_3)_{1-x}(V_2O_5)_x - \gamma$	700	$8,3x10^{-2}$
$(Bi_2O_3)_{1-x}(Sb_2O_3)_x - \gamma$	500	$1,8x10^{-3}$
$(Bi_2O_3)_{1-x}(SrO)_x$	700	$2,2x10^{-1}$
$(Bi_2O_3)_{1-x}(SrO)_x$	500	$6,0x10^{-3}$
(Bi_2O_3)-(Tb_2O_3)-(V_2O_3) - δ	700	$5,0x10^{-1}$
$Bi_{0.775}La_{0.225}O_{1.5}$	400	$1,0x10^{-3}$
$Sm_{10}Si_6O_{27}$	700	$3,90x10^{-4}$
$Dy_{10}Si_6O_{27}$	700	$1,86x10^{-6}$
$Bi_2VO_5 - \beta$	700	$5x10^{-2}$
$Bi_2VO_5 - \gamma$	700	$2,5x10^{-1}$
$Bi_3W_2O_{10,5}$	600	$2,91x10^{-5}$
$Bi_{0,75}Dy_{0,25}O_{1,5} - \delta$	500	$1,35x10^{-2}$
$Bi_{0,75}Dy_{0,25}O_{1,5} - \delta$	650	$1,2x10^{-1}$
$Bi_{0,75}Dy_{0,25}O_{1,5} - \delta$	880	$4,6x10^{-1}$
$Bi_{0,80}Sm_{0,20}O_{1,5} - \delta$	500	$2,3x10^{-3}$
$Bi_{0,80}Sm_{0,20}O_{1,5} - \delta$	650	$2x10^{-2}$
$Bi_{0,80}Sm_{0,20}O_{1,5} - \delta$	880	$1,5x10^{-1}$
$(Bi_2O_3)_{0,715}(Dy_2O_3)_{0,285} - \delta$	500	$7,1x10^{-3}$
$(Bi_2O_3)_{0,715}(Dy_2O_3)_{0,285} - \delta$	700	$1,4x10^{-1}$
$(CeO_2)_{0,8}(GdO_{1,5})_{0,2}$	750	$2,2x10^{-1}$

1.6.Kullanılan Kimyasallar

1.6.1 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; $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ olan bu element metalik özellik göstermektedir. Elementin erime noktası 271.5 ^{0}C ve kaynama noktası 1564 ^{0}C 'dır. Oda sıcaklığında yoğunluğu yaklaşık 9.80 g/cm^{3}dür. Bizmut; bileşiklerinde +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunmaktadırlar. Diğer metaller içinde en fazla diamanyetik özelliğe sahip olan ve civadan sonra termal iletkenliği en az olan metaldir. Kristal yapısı rombohedraldir [119,120].



Şekil 1.15. 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 trioksitpolimorf yapıda ve sarımsı bir tozdur. Zayıf bazik karakterlidir ve asitlerde iyi çözünmektedir. Bileşiğin erime noktası 825 ^{o}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 Şekil 1.15. Bu faz α-Bi_2O_3 olarak ifade edilmektedir. Bi_2O_3 'e ait diğer fazlar oda sıcaklığında kararlı olmayıp yüksek sıcaklıklarda kararlı halde bulunan fazlardır. Monoklinik α-Bi_2O_3 içersine başka oksitlerin belli durumlar altında katı hal reaksiyonlarıyla katkılanmasıyla bu fazlar oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilir.

Formülü Bi_2O_3, molar kütlesi 465,96 g/mol ‘dür (Bi = 89.70%, O = 10.30%). Fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından görünümü sarı kristaller veya toz, yoğunluğu 8.9 g/cm3 (katı), erime noktası 824 ° C, kaynama noktası 1890 °C, diğer solventler içerisinde çözünmezdir, kristal yapısı bakımından monoklinik, koordinasyon geometri olarak ise class oktahedraldir [121].

1.6.2 Samaryum trioksit (Sm_2O_3)

Şekil 1.16. Sm_2O_3 ‘ün toz haldeki görünümü

Samaryum (III) oksit, emici olduğundan kızıl ötesi ışımayı soğurmak için, optik te kullanılır. Ayrıca, nükleer güç reaktörleri için kontrol çubukları bir nötron soğurucu olarak kullanılır. Oksit aldehit ve ketonlarla asiklik primer alkollerin dehidrasyonu katalize eder. Başka bir kullanım için diğer samaryum tuzlarının hazırlanmasına da yardımcı olur.

Formülü Sm_2O_3, molar kütlesi 348.72 g/mol’dür. Fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından görünüm olarak sarı-beyaz kristaller veya toz Şekil 1.16, yoğunluğu 8.347 g/cm^3 (katı), erime noktası 2,335 °C, diğer solventler içerisinde çözünmezdir ve kristal yapısı kübiktir [122].

1.6.3 Seryum trioksit (CeO_2)

Şekil 1.17. CeO_2 ‘ün toz haldeki görünümü

Seryum trioksit, nadir toprak metallerindendir. Seryum trioksit, seryum oksalat veya seryum hidroksit kalsinasyonu ile oluşturulmaktadır. Toz haline getirilmiş seryum trioksit hafif higroskopiktir ve aynı zamanda atmosferden karbondioksit az miktarda emer. Seryumun başka bir formu olan Ce_2O_3, sabit sıcaklık ve basınç için standart şartlar altında kararsız bir bileşik olan CeO_2 oluşturur.

Formülü CeO_2, molar kütlesi 172.115 g/mol’dür. Fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından görünümü açık sarı beyaz kristaller veya toz Şekil 1.17, yoğunluğu 7.215 g/cm3 (katı), erime noktası 2,400 °C, kaynama noktası 3,500 °C, diğer solventler içerisinde çözünmezdir ve kristal yapısı kübiktir (florit) [123].

1.6.4 İterbiyum trioksit (Yb_2O_3)

Şekil 1.18 Yb_2O_3 ‘ün toz haldeki görünümü

Iterbiyum trioksit, formül Yb_2O_3 olan kimyasal bir bileşiktir. Bu bileşik iterbiyumun daha belirgin olarak bilinen bileşiklerinden biridir. "Ender toprak C-tipi seskioksit " bir yapıya sahiptir.

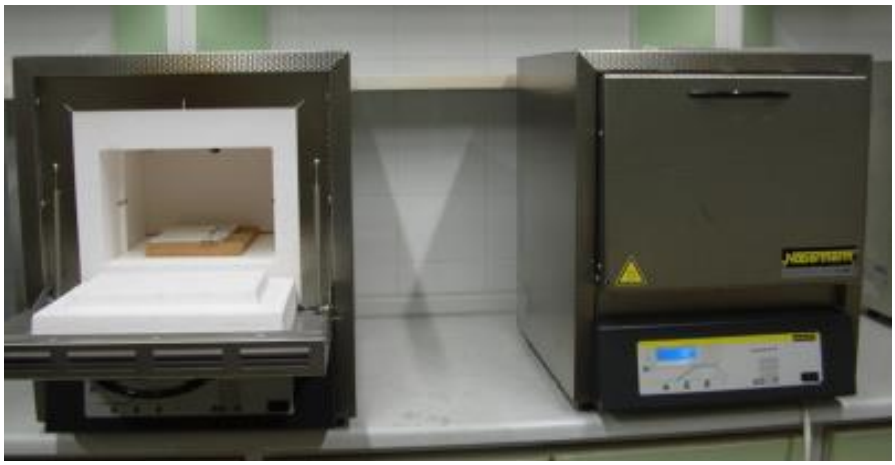
Formülü Yb_2O_3, molar kütlesi 394.08 g/mol’dür. Fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından görünümü beyaz katı kristaller veya toz Şekil 1.18, yoğunluğu 9.17 g/cm3 (katı), erime noktası 2,355 °C, kaynama noktası: 4,070 °C, diğer solventler içerisinde çözünmezdir ve kristal yapısı olarak kübiktir (oktohedral) [124].

2. BÖLÜM
MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

2.1.1 Dijital Yüksek Sıcaklık Kül Fırınları ve Alümina Krozeler

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



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

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

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

Devamında ölçüme alınan toz numuneler preslenip tabletler haline getirilerek ölçüme hazırlandı. Presleme işlemi Specac marka pres makinesi ile yapıldı (Şekil 2.2.). 13 mm çapındaki kalıp içine yerleştirilen numuneler 5 ton basınç altında preslendi. Yine Şekil 2.2.'te görüldüğü gibi oluşturulan bütün tabletlerin en az 1 mm kalınlığında olmasına özen gösterildi. Daha sonra tabletlerin iletkenlik ölçümlerine başlandı.

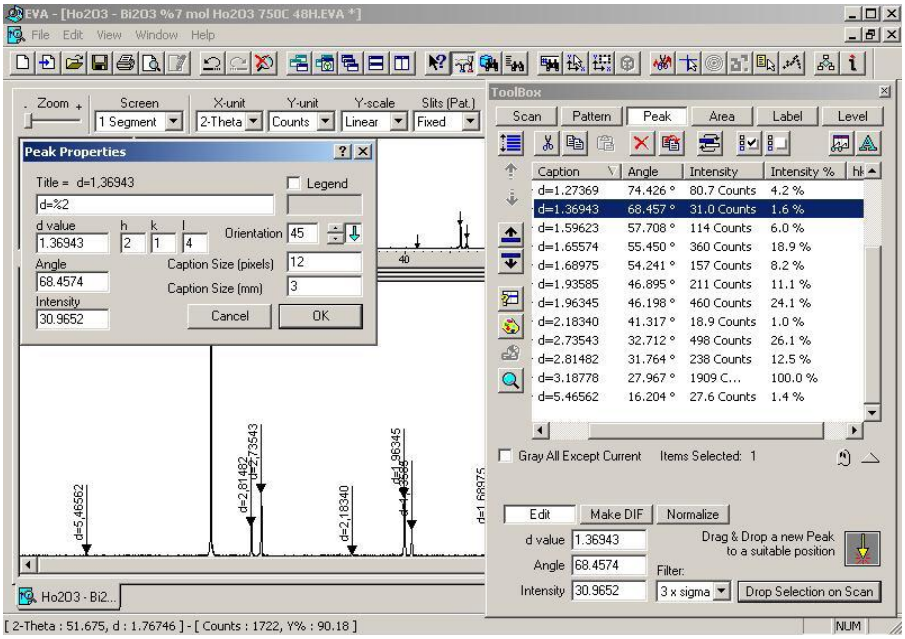
Şekil 2.2. Manuel hidrolik pres makinesi ve paletlendikten sonra sinterlenmiş bazı katı elektrolitlerin görüntüleri.

2.1.2. X-Işınları Toz Difraktometresi

X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri; Erciyes Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezinde mevcut olan Bruker AXS Marka D8 Advanced tipi XRD sistemi (Şekil 2.3) ile yapıldı.

Şekil 2.3. Bruker AXS D8 Advanced tipi
XRD sisteminin görüntüsü.

Bilgisayar kontrollü olan XRD sistemi Bragg-Brentano geometrisine göre çalışan difraktometre sistemi olup, ölçümlerde 40 kV ve 40 mA'de, grafit monokromatör ile elde edilen CuKα ışıması kullanıldı. Ölçümler 1 mm'lik giriş, 0.1 mm'lik çıkış silitleri ile $10^o \leq 2\theta \leq 90^o$ açı aralığında ve $0.002^o(2\theta)$'lik açı taramaları ile gerçekleştirildi. Sistemden elde edilen toz desenleri ve verilerinin; değerlendirilmeleri, yorumlanmaları, literatür verileri ile karşılaştırılmaları, indislemeleri, birim hücre tiplerinin belirlenmesi, birim hücre sabitlerinin hesaplanması gibi çalışmalar, laboratuarımızda bulunan Bruker Topas-2 ve Bruker Diffrac Plus Eva, hazır paket programları kullanılarak yapıldı (Şekil 2.4.)



Şekil 2.4. XRD sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan paket programlarından alınan bazı görüntüler: Bruker Diffrac Plus Eva programı.

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

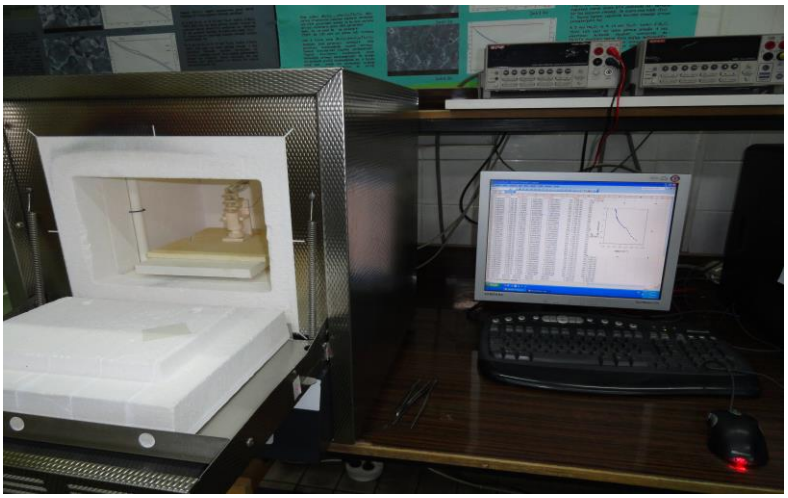
2.1.3. Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri (DTA/TG) Ölçüm Sistemi

Özellikle tek faz olarak sentezlenen malzemelerin faz dönüşüm sıcaklıkları, termal kararlılıkları ve diğer ilgili termal özellikleri, DTA/TG sisteminde ölçümler yapılarak belirlenmeye çalışıldı. Bu ölçümlerde, eş zamanlı (simultan) olarak çalışabilen Perkin Elmer marka DTA/TG sisteminden (Şekil 2.5.) faydalanıldı. Analizler, 10 ^{o}C/dakika ısıtma hızı ile oda sıcaklığından itibaren, ~800-900 ^{o}C sıcaklıklara kadar, dinamik inert gaz atmosferinde, platin numune kapları içerisinde, α-Al2O3 inert referansı ve yaklaşık 11-12 mg'lık örnek miktarları ile yapıldı.

Şekil 2.5. Perkin Elmer DTA/TG ölçüm sisteminin görüntüsü [125].

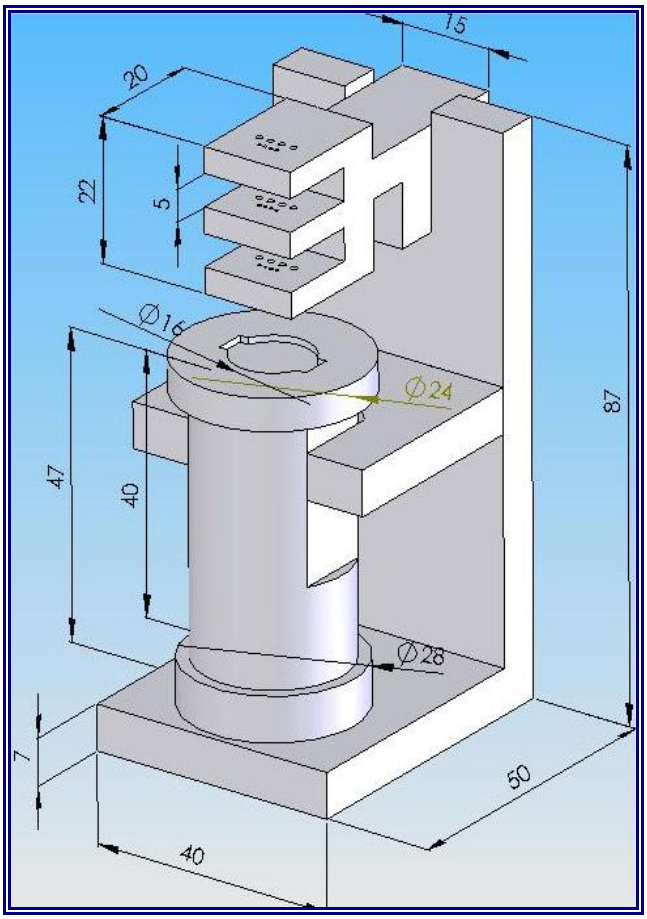
2.1.4. Dört Nokta d.c. İletkenlik Ölçüm Sistemi

Bu tez çalışması sırasında üretilen paletlerin maddelerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri, dört nokta d.c. sistemi ile yapıldı. Ölçüm sistemi; PC, IEEE-488.2 Bus, Interface kart, scanner kartlı multimetre (Keithley marka 2700 model), programlanabilir akım kaynağı (Keithley marka 2400 model) ve bu amaç için özel olarak hazırlanmış paket programlardan oluşmaktadır. Bütün ölçümler DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Katı elektrolitlerin elektriksel iletkenlikleri (toz ve ince tabaka) iletkenlik ölçümleri sıcaklığa ve doping konsantrasyonuna bağlı olarak bilgisayar kontrollü olarak yapıldı. İletkenliği ölçülen örneğin gerçek sıcaklığını belirlemek amacıyla örneğe 2-3 mm mesafede olacak şekilde termal çift yerleştirildi (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Bilgisayar kontrollü elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi

Her ölçüm sıcaklığında 10 verinin ortalaması alınarak, numunenin o sıcaklıktaki iletkenlik değeri belirlendi. İletkenlik ölçümleri için araştırma grubumuzca özel olarak tasarlanan ve üretilen seramik iletkenlik ölçüm kiti (Şekil 2.7) kullanıldı.



Şekil 2.7. Alümina iletkenlik ölçüm kiti.

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

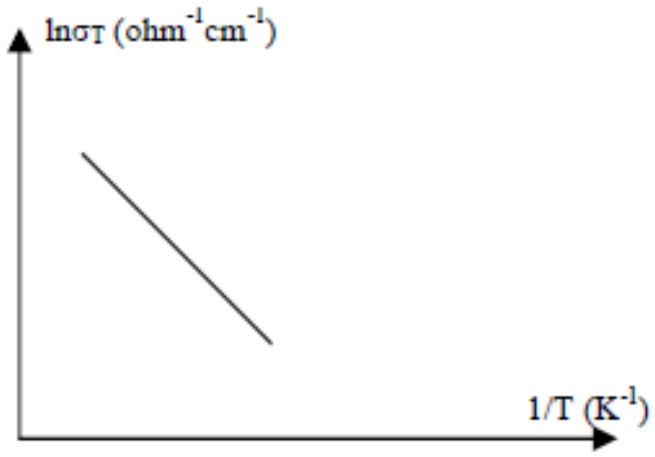
Ayrıca en yüksek iletkenliğe sahip olan numune belirlenmeye çalışıldı. En yüksek iletkenliğe sahip numune, yapılmış malzeme karakterizasyonlardan biri olan elektriksel iletkenlik değerlerinin tespiti yapılarak aktivasyon enerjileri hesaplandı.

2.1.4.1. Aktivasyon Enerjisi

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

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

Bu denklemdeki sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi deneysel metotlarla elde edilir. Elde edilecek veriler ile çizilecek $\ln(\sigma_T) - (1/T)$ grafiği Şekil 2.8.'da görüldüğü gibidir.



Şekil 2.8. İletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi.

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

Aktivasyon enerjilerini ölçmek, üretilen bileşikleri karakterize etmede önemli bir değerlendirme yöntemidir. Ayrıca aktivasyon enerjisinin sabit olması, sabit olduğu sıcaklık aralığında iletkenlik mekanizmasının aynı kaldığını gösterir. İletkenlik mekanizması değişince enerji değeri de değişiklik gösterir. İletkenlik mekanizmasının

değişimi numunelerde kristal yapının ve taşıyıcı yüklerinin cinsinin değişmesi gibi olgulara işaret eder.

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

$$k \,\&\, e^{-E_a/R.T} \qquad (2.2)$$

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

$$k = k_0 \,.\, e^{-E_a/R.T} \qquad (2.3)$$

(2.3) denklemine *Arrhenius Denklemi* denir. Teorik olarak Arrhenius bağıntısındaki k_0 (frekans faktörü, ön-üstel faktör) sabitini açıklamak için farklı kuramlar öne sürülür ve bunlardan biri yukarıda da değinilen Aktiflenmiş Kompleks kuramıdır. Frekans faktörü sıcaklığa çok zayıf bağlı olmakla beraber, sıcaklık değişimi ile çok az değişir. Küçük değişimlerde sabit kabul edilir. Denklemin her iki tarafının logaritması alınmasıyla oluşacak $y=-ax+b$ fonksiyonunun grafiği çizilebilir.

$$\ln k = \ln k_0 \,.-(E_a/R).(1/T) \qquad (2.4)$$

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

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

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

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

2.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sistemi

Tez çalışması kapsamında, mikro yapısal, tanecik boyutları, porözlükler belirlenmesine yönelik çalışmalar, LEO 440 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sistemi ile yapıldı (Şekil 2.9). SEM görüntüleri tablet yüzeylerinden ölçümler alınarak elde edildi.

Şekil 2.9.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sisteminin görüntüsü.

3. BÖLÜM
BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Nano- $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(CeO_2)_y$ Üçlü Sistemi

İlk olarak, Nano-$(Bi_2O_3)_{1-x-y}$-$(Sm_2O_3)_x$-$(CeO_2)_y$ üçlü sistemi çalışıldı. Üçlü sistemin x=10 mol ve y=5,10,15,20 mol ile x=15 mol ve y=5,10,15,20 mol katkı oranında örnek numuneler 100 saat süreyle 750 ^oC' de ısıl işleme tabi tutularak katı hal reaksiyonu ile hazırlandı (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Nano-Sm_2O_3, CeO_2 katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri (%)

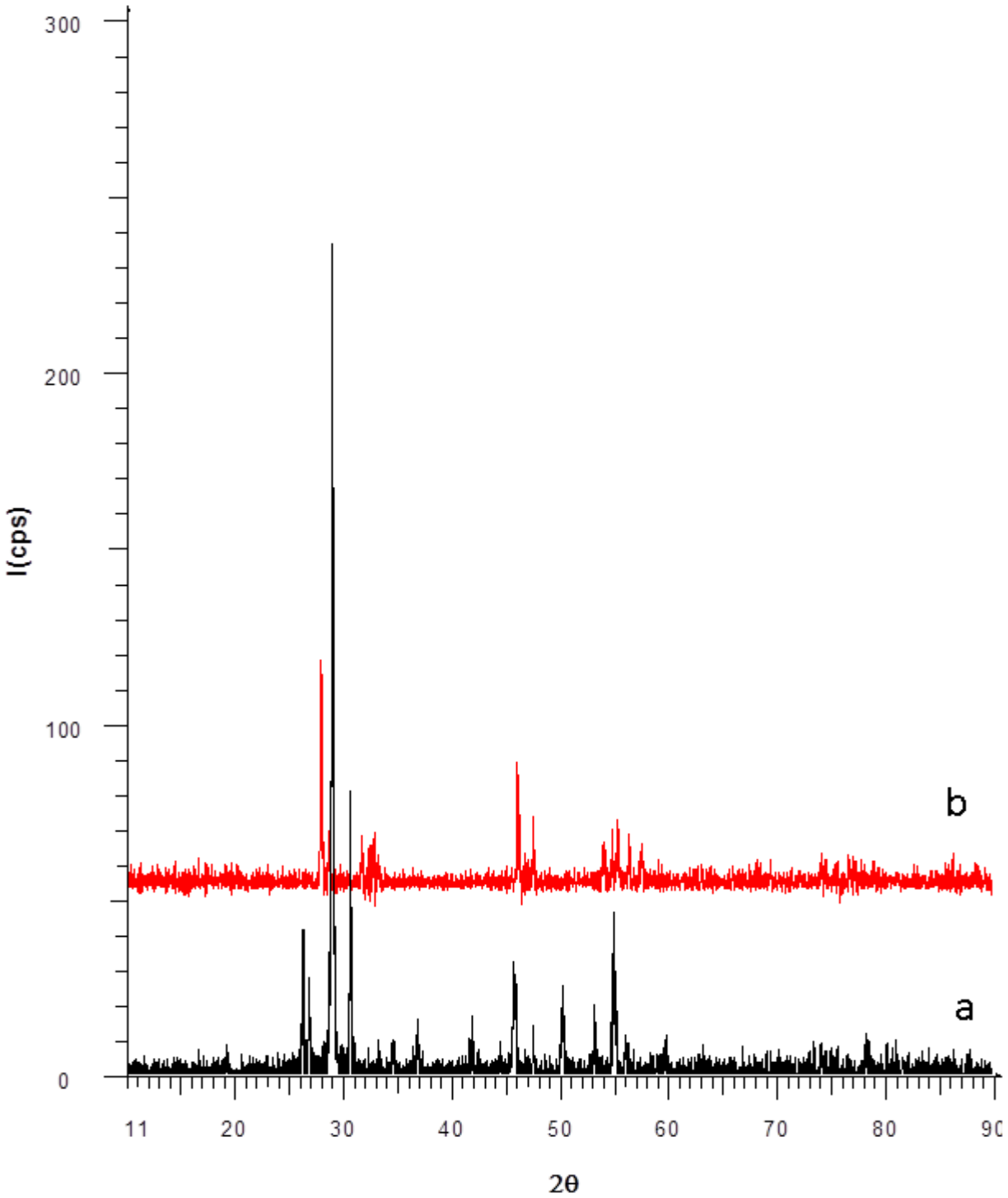
Numune	Sm_2O_3	CeO_2	Bi_2O_3
A1	10	5	85
A2	10	10	80
A3	10	15	75
A4	10	20	70
A5	15	5	80
A6	15	10	75
A7	15	15	70
A8	15	20	65

Katı oksit yakıt hücresi (KOYP) örnekleri için geliştirilen bu elektrolitlerin yapısal özellikleri X-ışınları toz difraksiyonu yöntemi ve Termal Analiz Yöntemiyle karakterize edildi. Yine bu elektrolitlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi için dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçümleri yapıldı. Açık atmosferde yürütülen tepkimelerde elde edilen ürünler X-ışınları toz difraksiyon sistemi ile alınan toz desenlerinin indekslemeleri yapılarak birim hücre parametreleri saptandı.

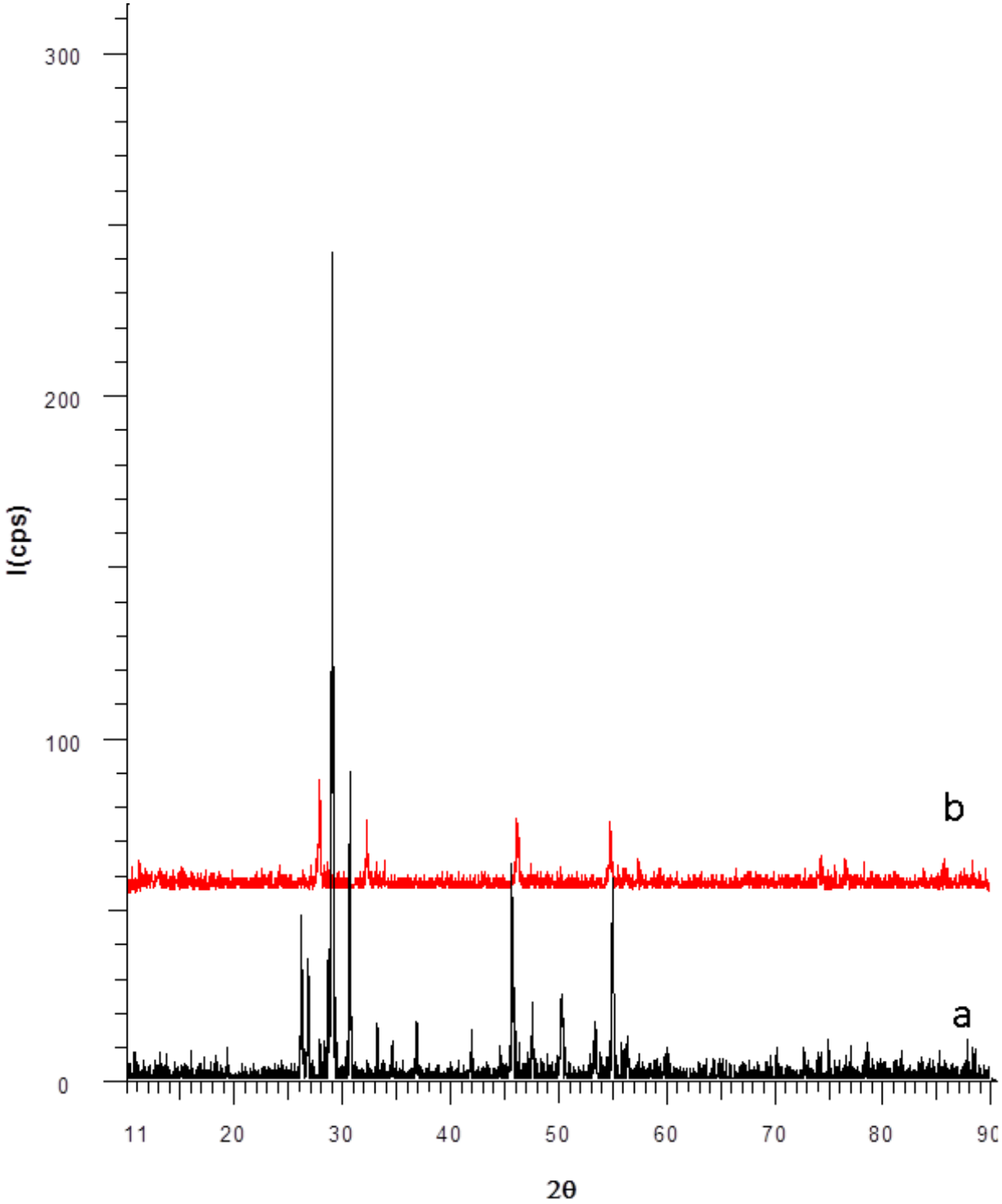
3.1.1 XRD Ölçümlerinin Sonuçları

Üretilen örneklerin kararlı bir yapıya sahip olup olmadıklarını ve kristal yapılarını incelemek için yapılan XRD ölçümleri Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma Merkezi Labaratuvarlarında Bruker AXS D8 Advance tipi difraktometre ile belirlendi. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işlem sonrasında karışımlar agat havanda öğütüldükten sonra örneklerden uygun miktarlarda numuneler alınarak XRD ölçümleri yapıldı ve $2\Theta = 10^{o}$–90° tarama açısıyla $0{,}002^{o}$/dak. adım aralığında XRD toz desenleri alındı. Elde edilen toz desenlerini analiz etmek için Diffrac Plus Eva paket programı kullanılarak karışımlara ait her toz deseni incelenip, kristal sistemi, birim hücre parametreleri (a, b, c , α, β, γ), Miller indisleri (h, k, l) ve düzlemler arası uzaklık (d) değerleri belirlenmeye çalışıldı.

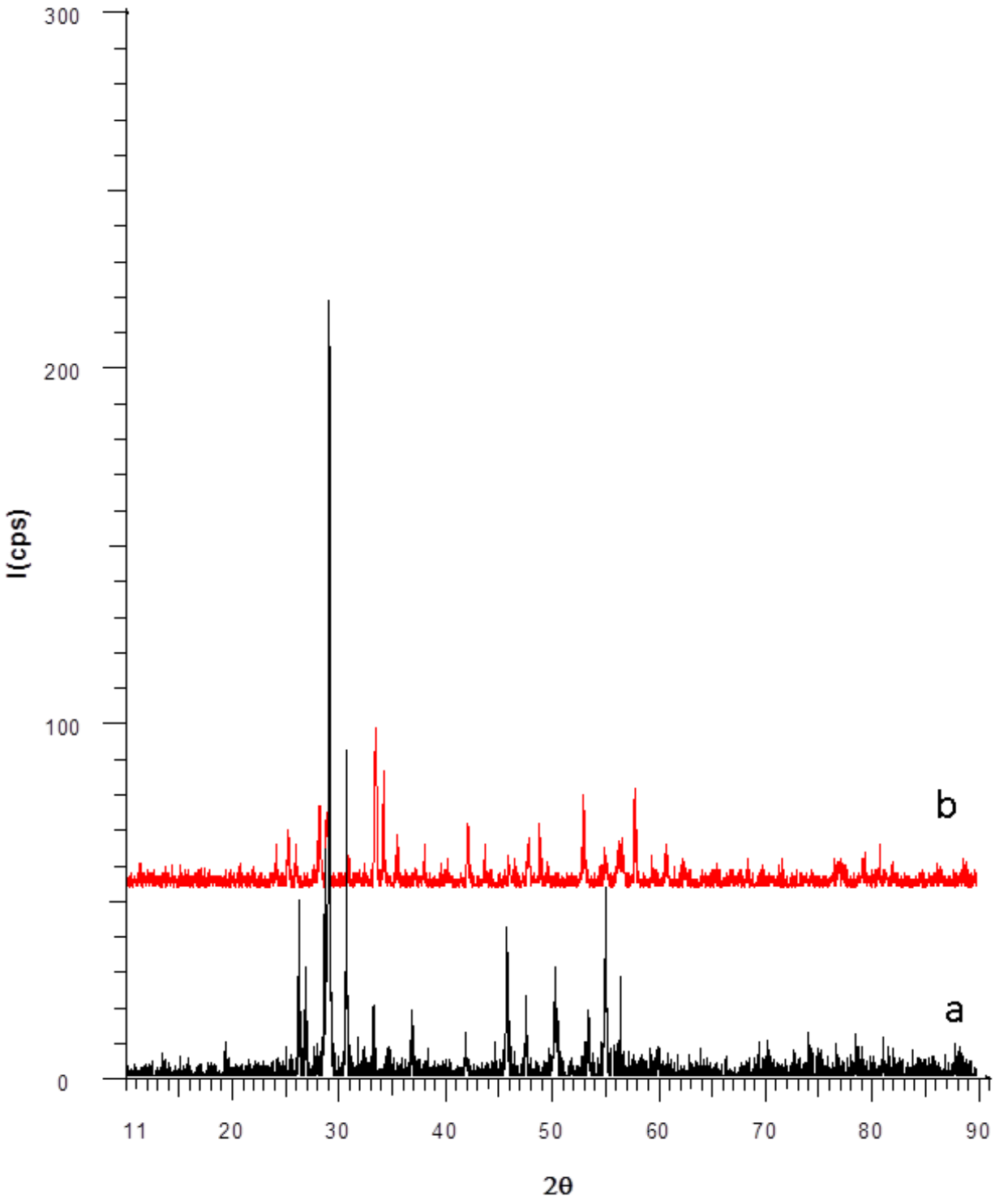
Bu ölçüm sonuçları Şekil 3.1 - Şekil 3.8 'de gösterilmiştir. Sonuç olarak, numuneler başlangıçta (şekillerin a ile gösterilen durumu) kararsız halde iken 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu (şekillerin b ile gösterilen durumu) kararlı yapıya geçiş söz konusudur. Bu şekillerin içerisindeki gürültülerin yok edilememesinden dolayı sonuçlar açıkça görülememektedir. Diğer ölçümlerle beraber (elektriksel iletkenlik ölçümleri, DTA/TG ölçümleri ve SEM ölçümleri) düşünüldüğünde A2, A4, A6, A7, A8 numuneleri başlangıçta kararsız faz olmalarına rağmen 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu Bi_2O_3'ün yüksek iletkenlik mertebesine sahip olan δ-Bi_2O_3 kararlı fazına dönüşmüştür. Böylelikle elde etmeyi amaçladığımız kararlı ve geçirgenliği en yüksek kararlı fazı elde etmiş bulunuyoruz. Buna karşılık A1, A3, A5 numunelerinde böyle bir kararlılık gözükmemektedir. Bunun nedeni olarak katkı oranlarının miktarı arttırıldığında sistemde kararlılık meydana gelmektedir.



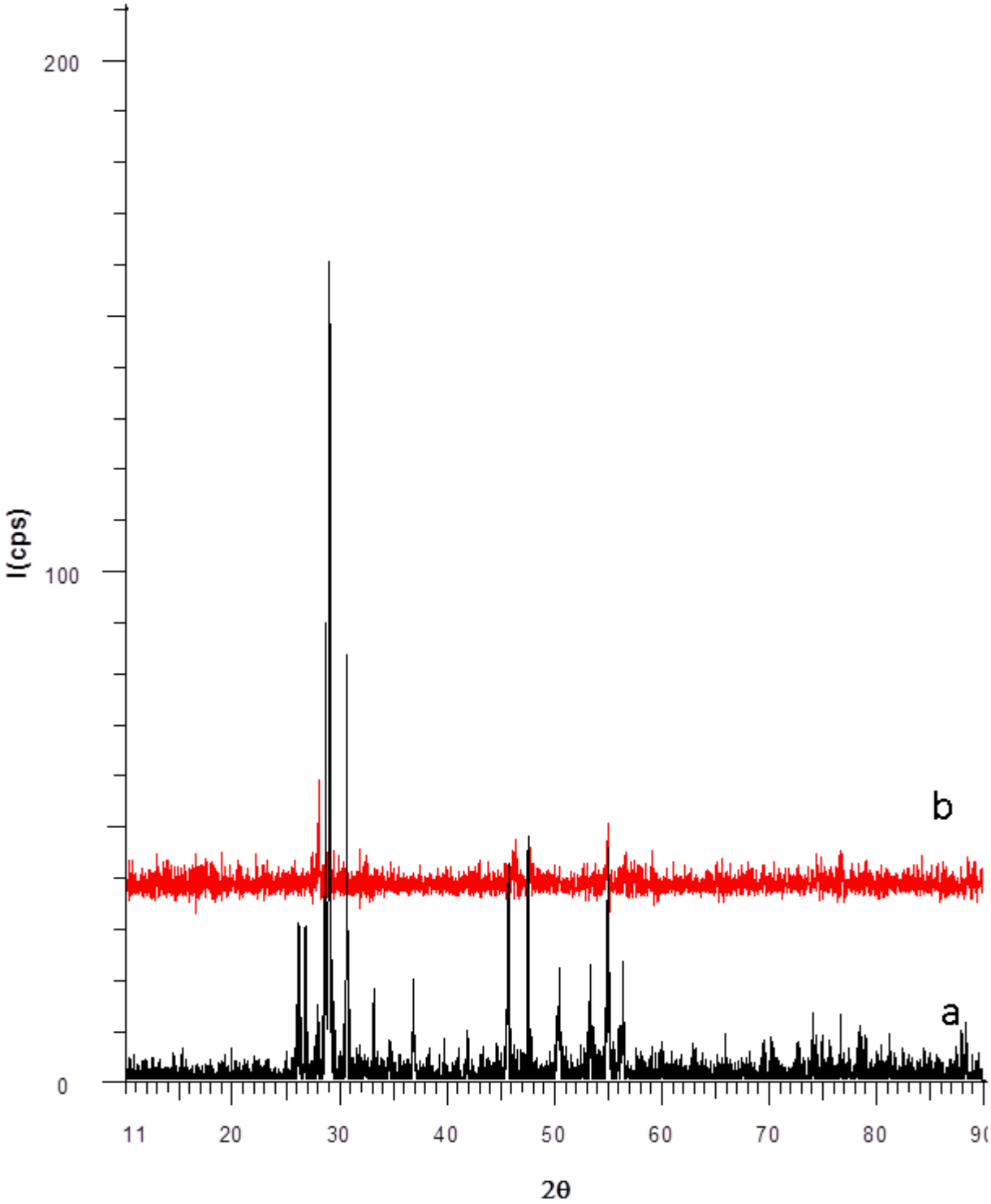
Şekil 3.1 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A1 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) A1 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) A1 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.



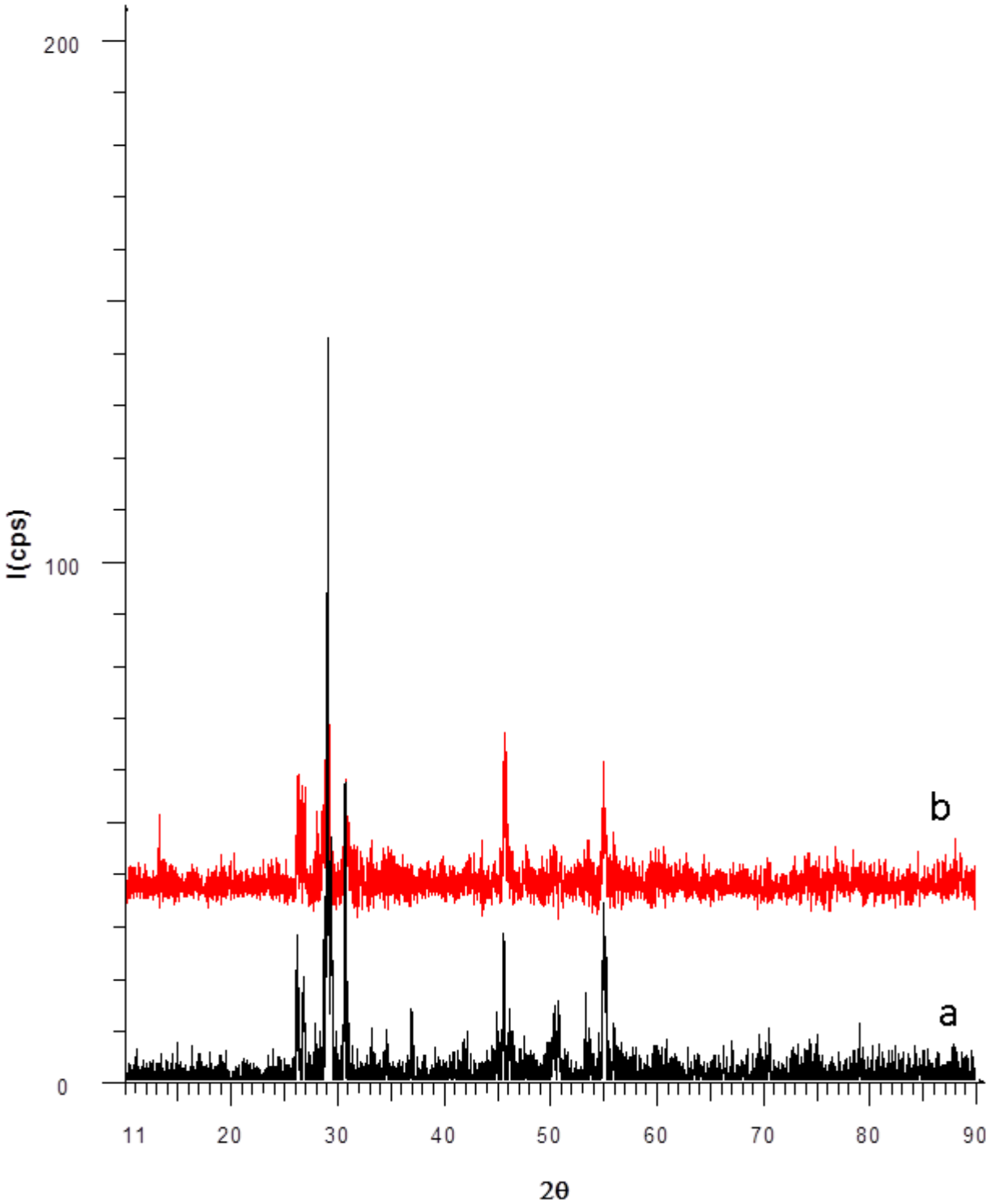
Şekil 3.2 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A2 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) A2 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) A2 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.



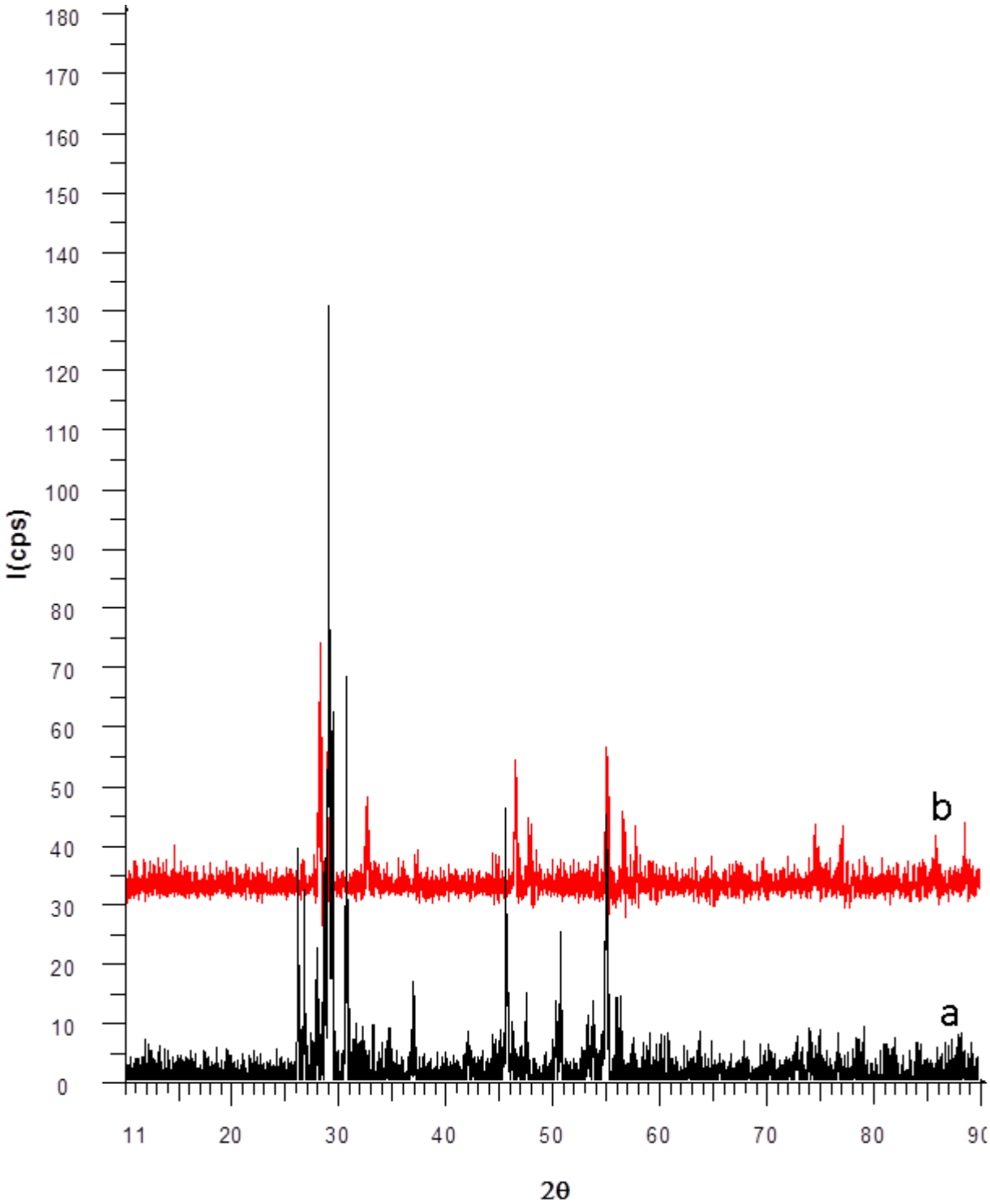
Şekil 3.3 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A3 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) A3 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) A3 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.



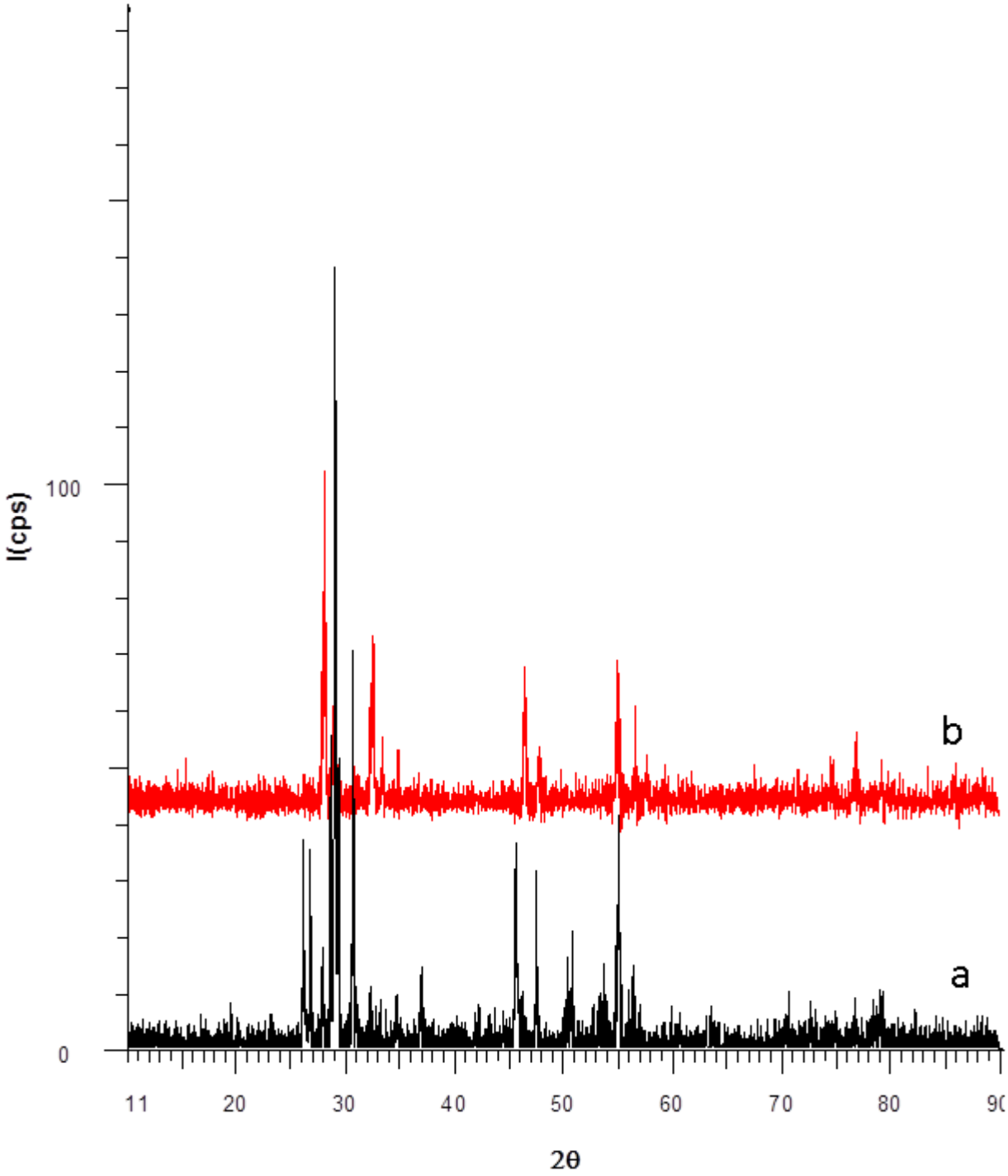
Şekil 3.4 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A4 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) A4 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) A4 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.



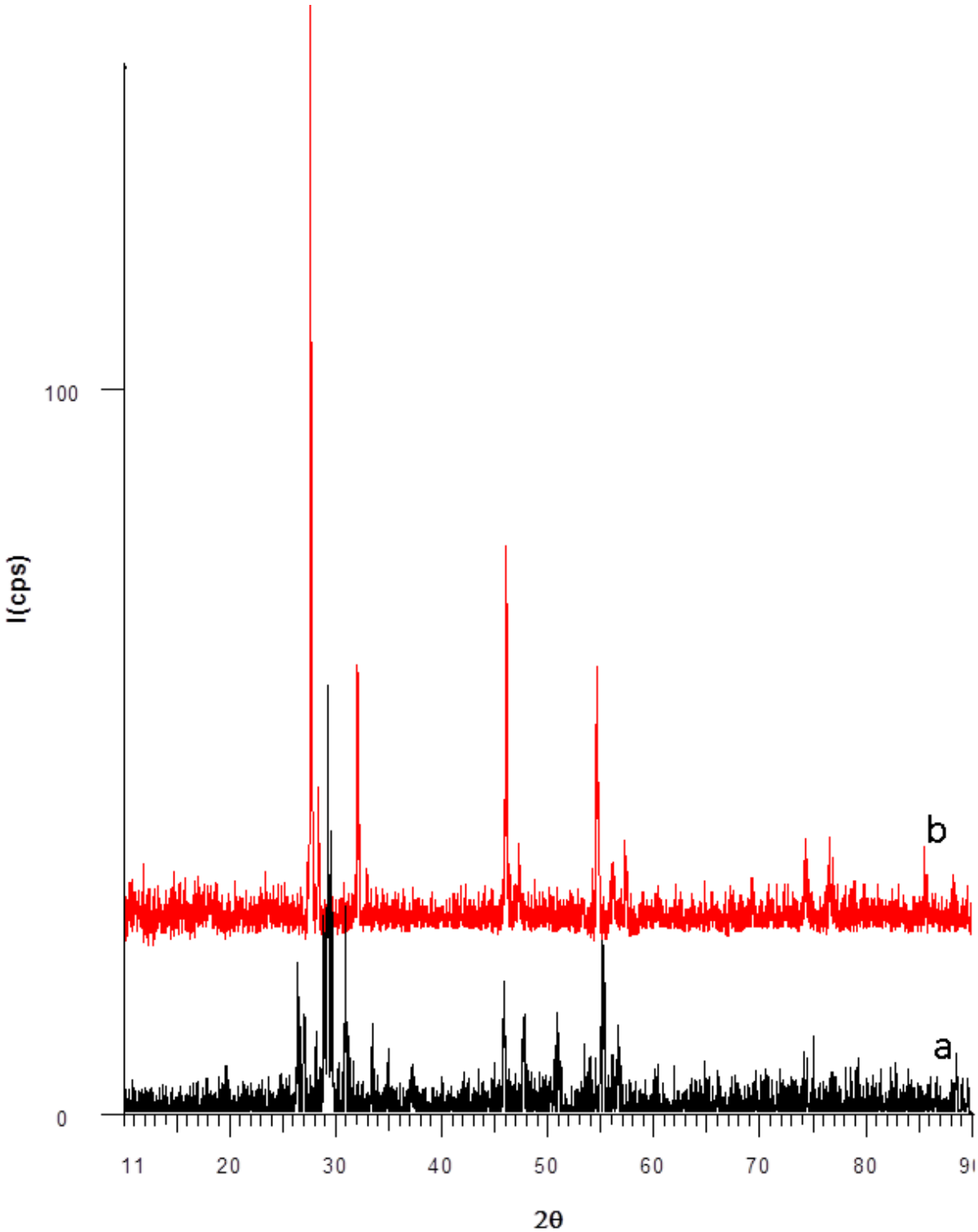
Şekil 3.5 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A5 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) A5 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) A5 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu



Şekil 3.6 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A6 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) A6 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) A6 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.



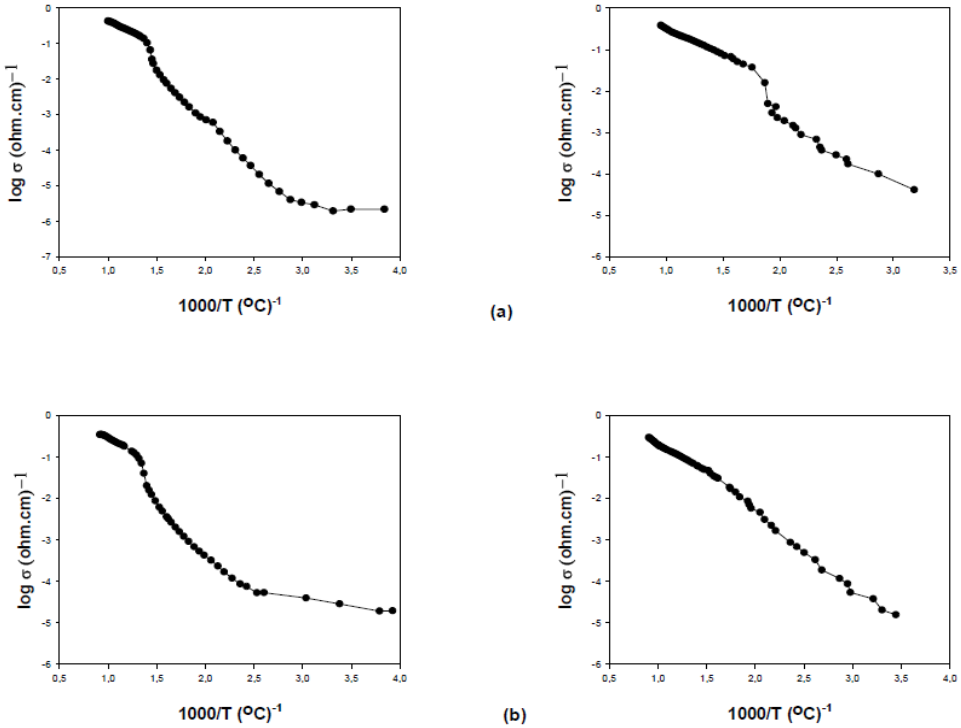
Şekil 3.7 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A7 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) A7 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) A7 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.



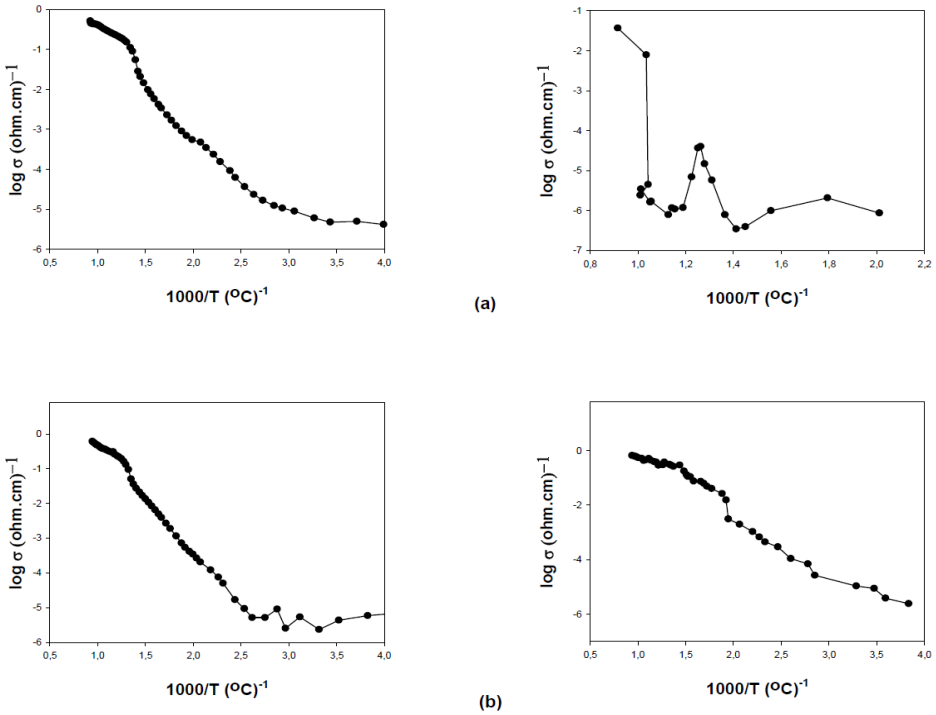
Şekil 3.8 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A8 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) A8 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) A8 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.

3.1.2 Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Sonuçları

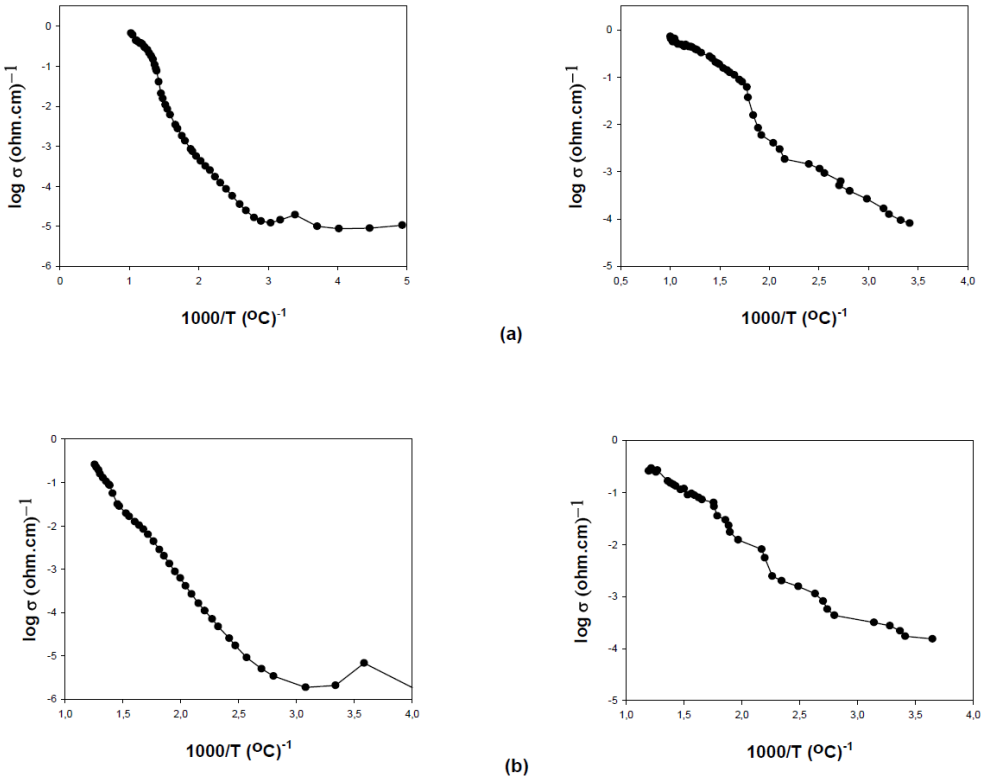
Sm_2O_3 ve CeO_2 katkılanarak elde edilmiş toz numunelerin elektriksel iletkenlikleri dört nokta metodu (literatürdeki adı Four-Probe DC) ile iletkenlik ölçüm tekniği ile ölçüldü. Bütün ölçüm DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Bu sistem PC, Interface kart, tarayıcı (scanner) kartlı multimetre, programlanabilir güç kaynağı ve bu amaç için yazılmış bilgisayar programlarından oluşmaktadır. Kontaklar 0.5 mm çaplı platin teller numune üzerine temas edecek şekilde yerleştirildi. Toz numuneler 13 mm çaplı tabletler şeklinde 5-6 ton (numune sertliği için yeterli olan) basınç altında ve yaklaşık 1mm kalınlığında çelik kalıpta preslendi. Bu işlem Specac marka pres makinası ile gerçekleştirildi. Paletler 100 saat ve 750°C sıcaklıkta kül fırında ısıl işleme tabi tutuldu. Bu tabletler daha sonra iletkenlik ölçümü için yüksek ısıya dayanıklı (1500°C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilerek iletkenlikleri ölçüldü. Sistemin sıcaklığını belirleyebilmek için numune yakınlarına (1-2cm) K tipi termal çift yerleştirildi ve sıcaklık değerleri multimetreden bilgisayar kontrollü olarak alındı. Bu ölçüm sonuçları, Şekil 3.9 - Şekil 3.16 ‘da gösterilmiştir. Sonuç olarak, numuneler 1. ısıtmada (şekillerin a ile gösterilen durumu) kararsız halde iken 2. ısıtma sonucu (şekillerin b ile gösterilen durumu) daha kararlı yapıya (faz geçişinin olmadığı) geçiş söz konusudur. Bu farklılığın nedeni, ısınma ve soğuma ile sistem daha kararlı hal almasından dolayıdır. XRD ölçüm sonuçları, DTA/TG ölçümleri ve SEM ölçümleri ile düşünüldüğünde A2, A4, A6, A7, A8 numuneleri Bi_2O_3’ün yüksek iletkenlik mertebesine sahip olan δ-Bi_2O_3 kararlı fazına dönüşmüştür. Böylelikle elde etmeyi amaçladığımız kararlı ve geçirgenliği en yüksek kararlı fazı veren malzemeleri elde etmiş bulunuyoruz. Buna karşılık A1, A3, A5 numunelerinde böyle bir kararlılık gözükmemektedir. Kararsız yapıda çoklu fazlar görülmektedir. Bunun nedeni olarak katkı oranlarının miktarı arttırıldığında sistemde kararlılık meydana gelmektedir. Şekil 3.9 - Şekil 3.16 ‘ya kadar olan şekillerde (a) 1.ısıtma ve soğutma için elektriksel iletkenlik grafiği, (b) 2. ısıtma ve soğutma için elektriksel iletkenlik grafiği olarak gösterilmiştir.



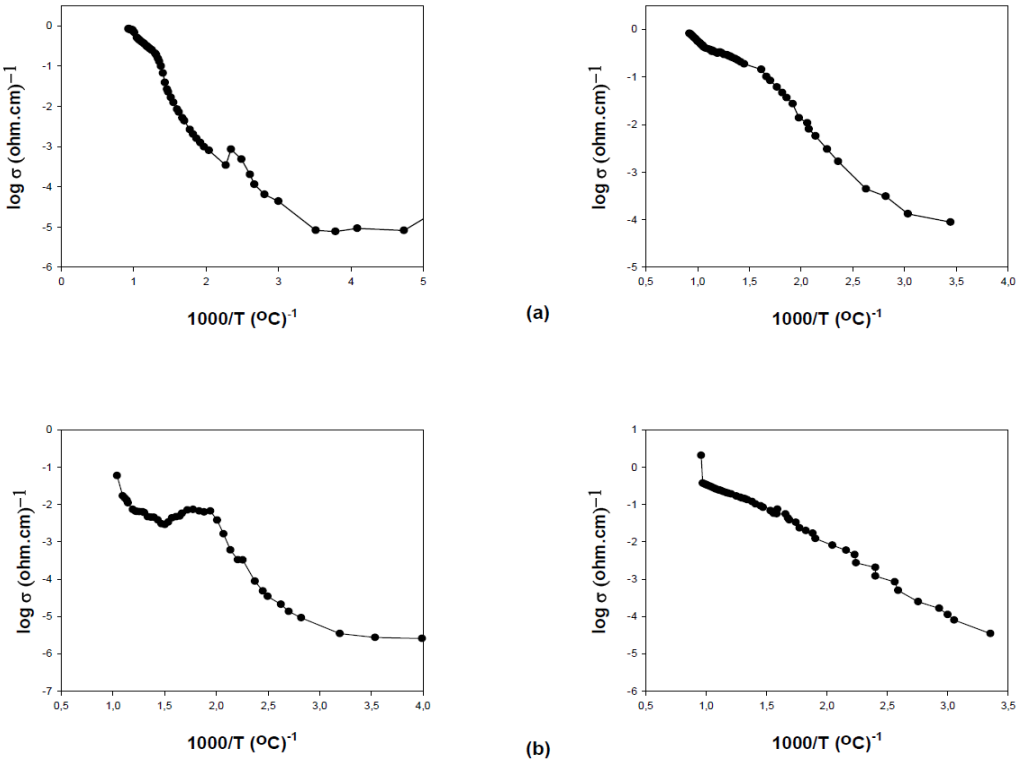
Şekil 3.9. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A1 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



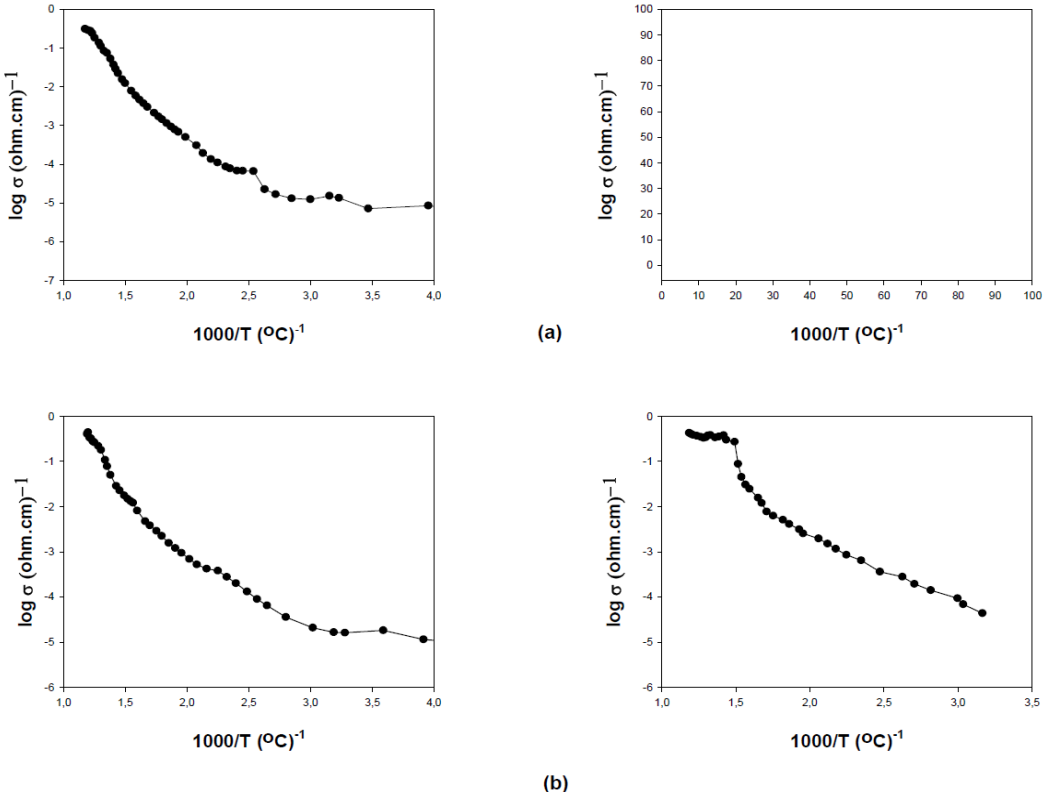
Şekil 3.10. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A2 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



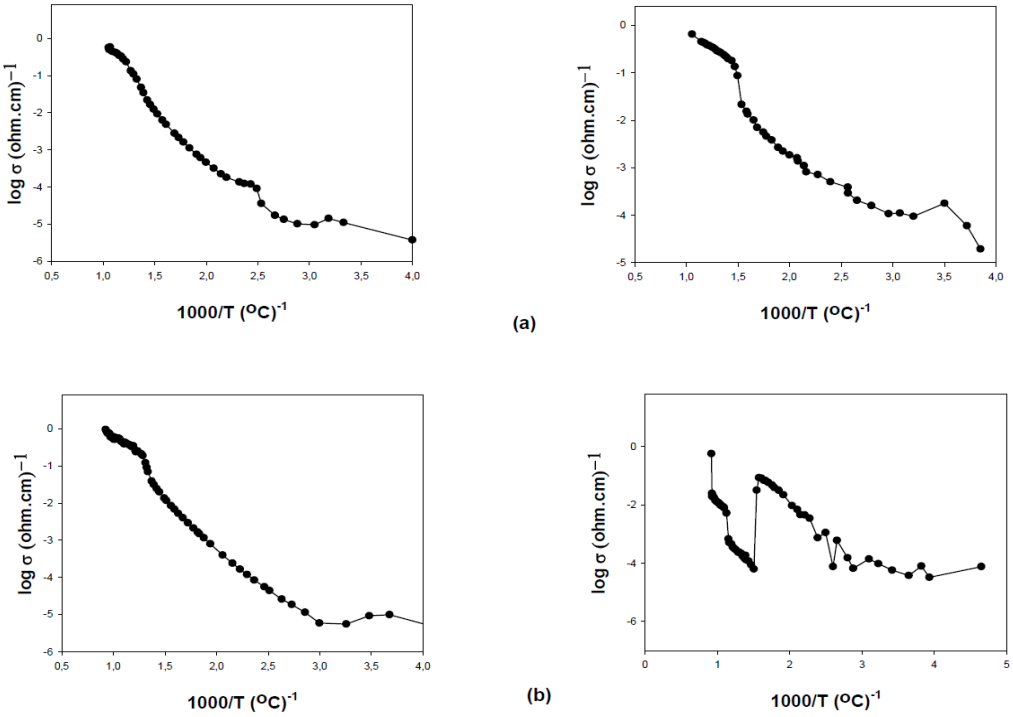
Şekil 3.11. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A3 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



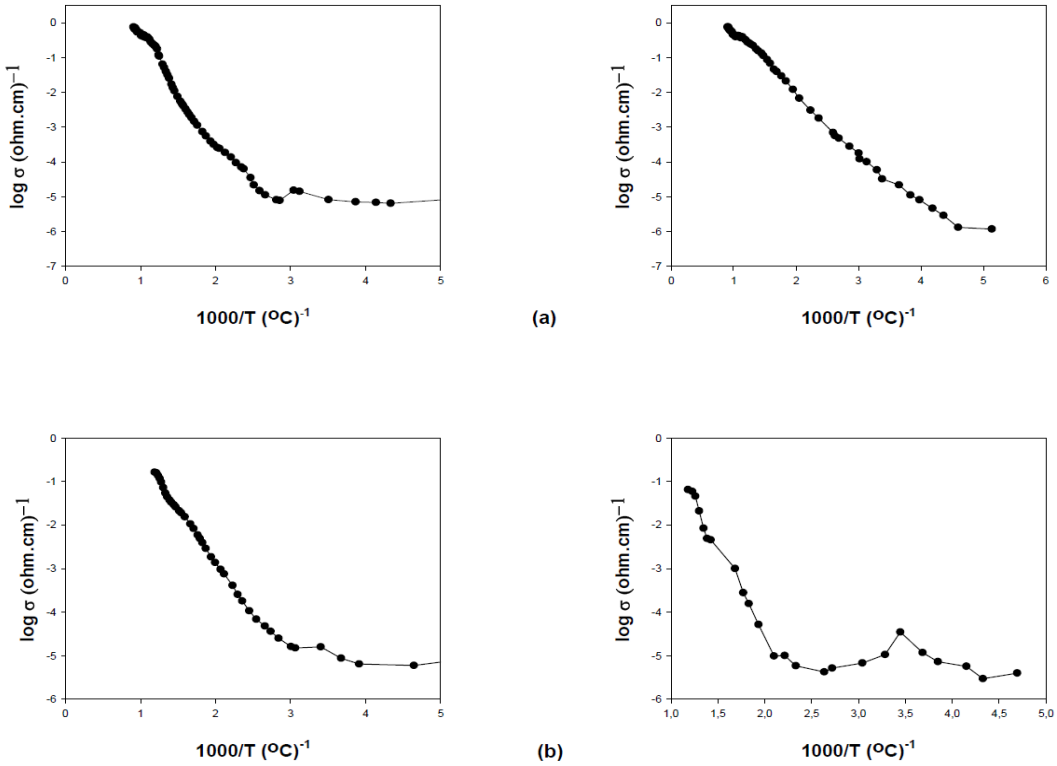
Şekil 3.12. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A4 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



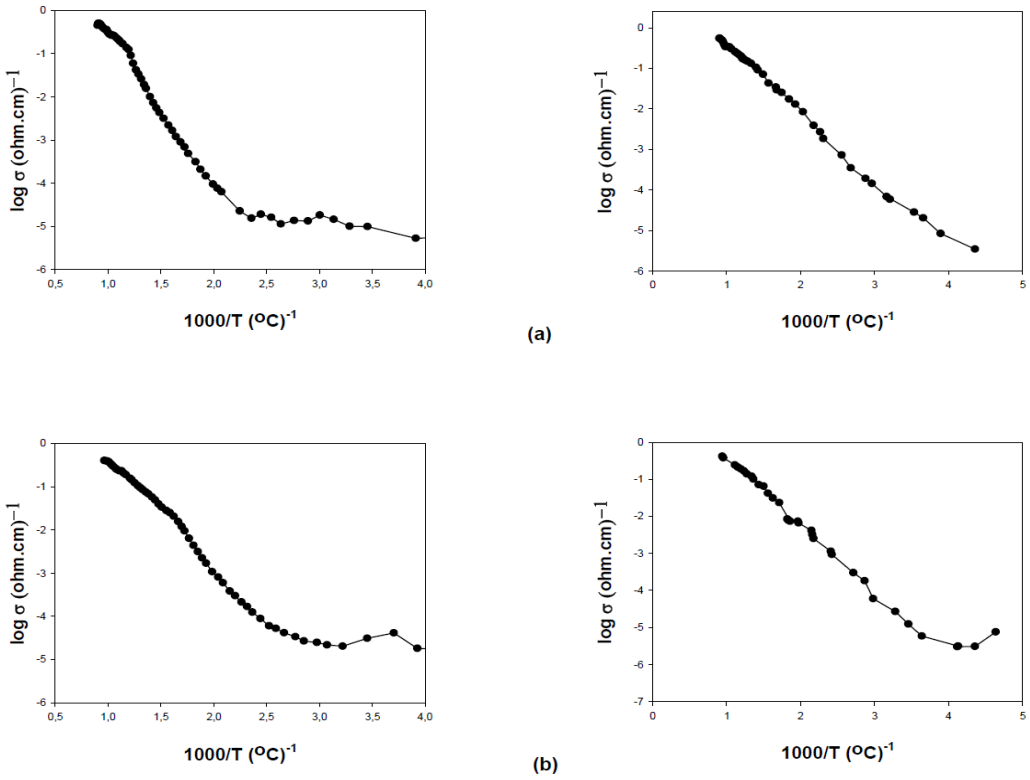
Şekil 3.13. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A5 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



Şekil 3.14. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A6 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



Şekil 3.15. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A7 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



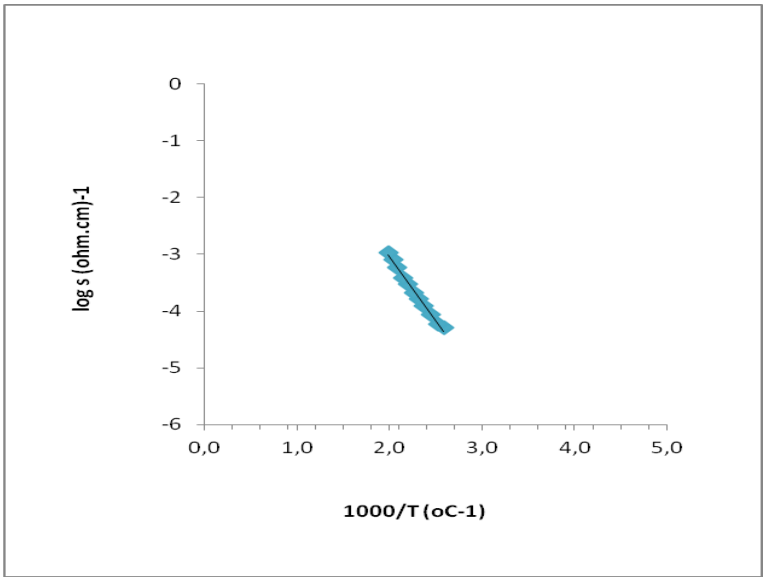
Şekil 3.16. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A8 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları

Tablo 3.2. Nano-Sm_2O_3 – CeO_2 - Bi_2O_3 üçlü sistemine ait elektriksel iletkenlik verilerinin karşılaştırılması.

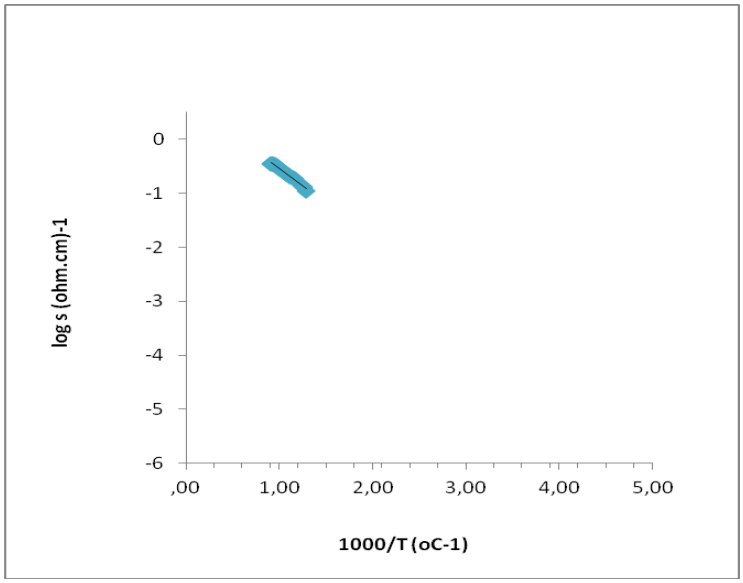
Numune	σ $(ohm.cm)^{-1}$ (iletkenlik)	Log σ $(ohm.cm)^{-1}$	Sıcaklık (^oC)
A1	2.29E-01	-0.64	820±5
A2	2.18E-01	-0.66	820±5
A3	4.29E-01	-0.36	820±5
A4	2.80E-01	-0.55	820±5
A5	2.72E-01	-0.56	820±5
A6	2.34E-01	-0.63	820±5
A7	1.76E-01	-0.75	820±5
A8	1.45E-01	-0.83	820±5

Tablo 3.2'de elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları karşılaştırılmıştır. Genel olarak elektriksel iletkenlik ölçümlerinin sonucunda Şekil 3. 9- 3. 16' da görüldüğü üzere elde edilen karakteristiklerde iletkenlik mekanizmasını üç bölgede açıklayabiliriz. Malzemeye bağlı olarak oda sıcaklığından yaklaşık 300-350 ^oC 'ye kadar iletkenlik mekanizmasının elektronik olup göreli olarak azaldığı ya da sabit kaldığı, 350-650 ^oC aralığında iletkenliğin oksijen anyonları tarafından gerçekleştirildiği ve üstel bir şekilde arttığı, 650 ^oC ve sonrası sıcaklıklarda ise gerek iyonik gerekse de elektronik iletkenliği birlikte en üst seviyeye ulaşmaktadır.

3.1.2.1. Aktivasyon enerjisi



Şekil 3.17. Nano-%10 mol Sm_2O_3-%5 mol CeO_2 katkılı δ-fazı Bi_2O_3(750 ^oC, 100 sa) sisteminin düşük sıcaklık bölgesi için Arrhenius eğrisi.



Şekil 3.18. Nano-%10 mol Sm_2O_3-%5 mol CeO_2 katkılı δ-fazı Bi_2O_3(750 ^oC, 100 sa) sisteminin yüksek sıcaklık bölgesi için Arrhenius eğrisi.

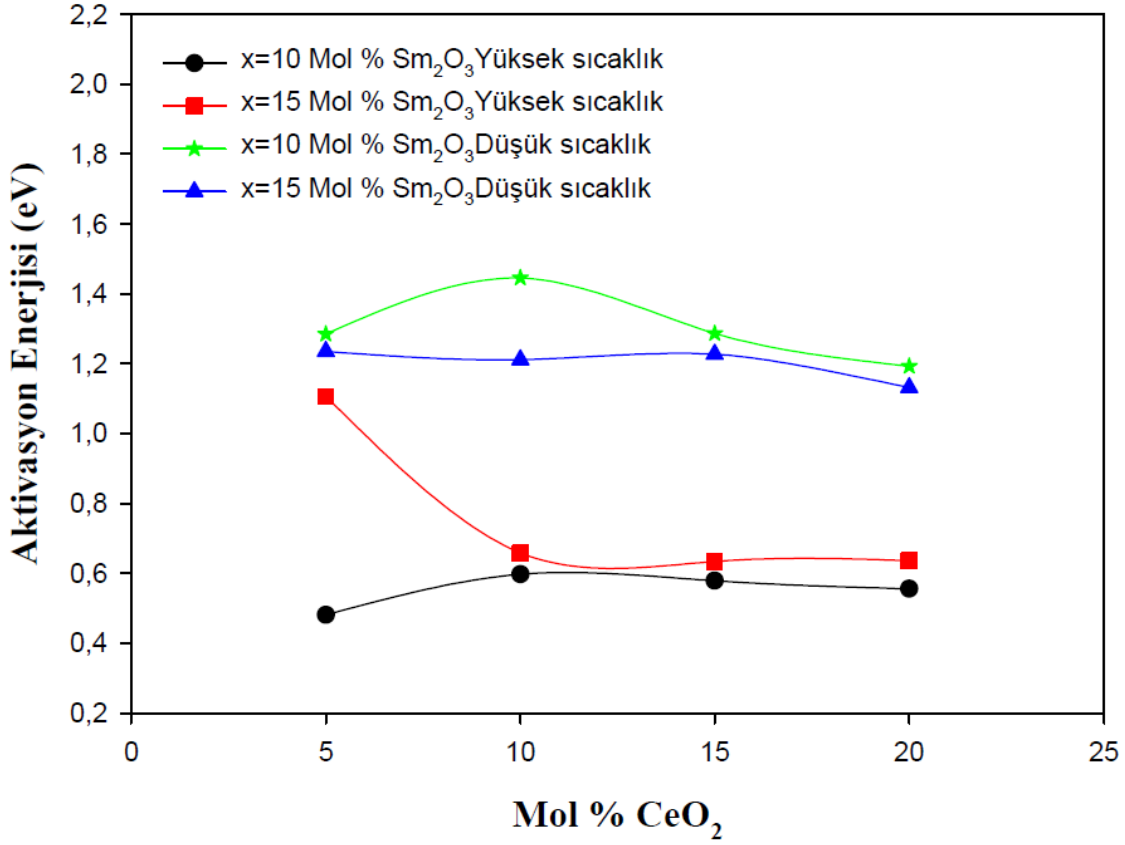
Şekil 3. 17, 3. 18' de Bölüm 2.1.4.1' de detaylı bir şekilde açıklanan Arrhenius eğrisi görülmektedir. Bu eğrilerden hareketle Tablo 3. 3 elde edilmiştir.

Tablo 3.3. Nano-Sm_2O_3, CeO_2 ve Bi_2O_3 katkılı üçlü bileşiklerin aktivasyon enerjileri

Sentez Sıcaklığı (^oC)	Numune	Düşük sıcaklık bölgesi E_a (eV)	Yüksek sıcaklık bölgesi E_a (eV)
750	A1	1,2853	0,4813
	A2	1,4460	0,5979
	A3	1,2870	0,5790
	A4	1,1930	0,5560
	A5	1,2356	1,1071
	A6	1,2119	0,6580
	A7	1,2279	0,6340
	A8	1,1325	0,6360

Tablo 3.3 incelendiğinde yüksek sıcaklık bölgesi için (650 ^oC ve sonrası) $0,4813 \leq E_a \leq 1,1071$ eV, düşük sıcaklık bölgesi için (350- 650 ^oC) $1,1325 \leq E_a \leq 1,4460$ eV

aralığında değişmektedir. Şekil 3.19 grafiklerinde δ-fazına sahip bileşiklerin aktivasyon enerjilerindeki değişim belirtilmiştir. Grafik; Sm_2O_3 – CeO_2 katkılı sistemde Sm_2O_3 katkı miktarının sabit tutulup CeO_2 katkı miktarının artışına göre incelendiğinde aktivasyon enerjileri genel olarak düşüş göstermiştir. %10 mol Sm_2O_3 düşük sıcaklığı ve yüksek sıcaklık bölgelerinde çok az bir artış görülmektedir. Bu artış ölçüm sonuçlarındaki faz geçişlerinin etkisinden olduğu düşünülmektedir.



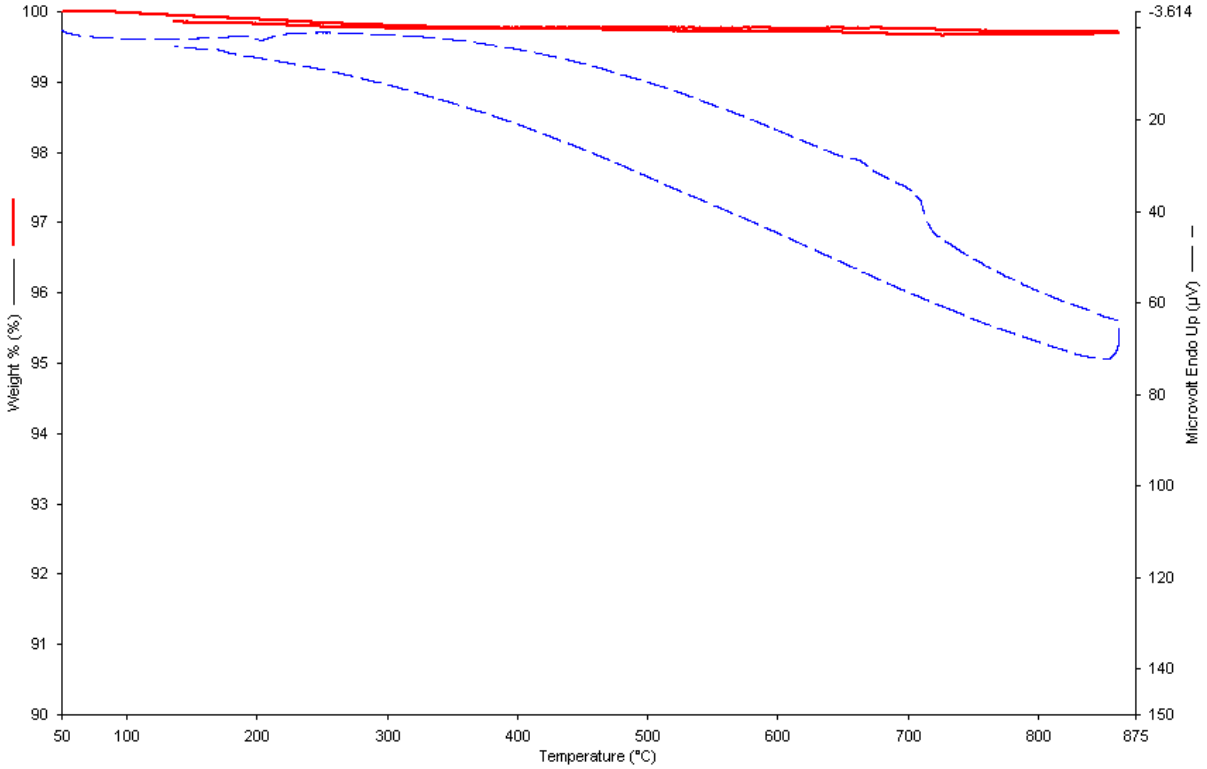
Şekil 3.19. Nano-Sm_2O_3 ve CeO_2, aktivasyon enerjilerinin katkı miktarına bağlı değişimi.

3.1.3. TG/DTA Ölçümlerinin Sonuçları

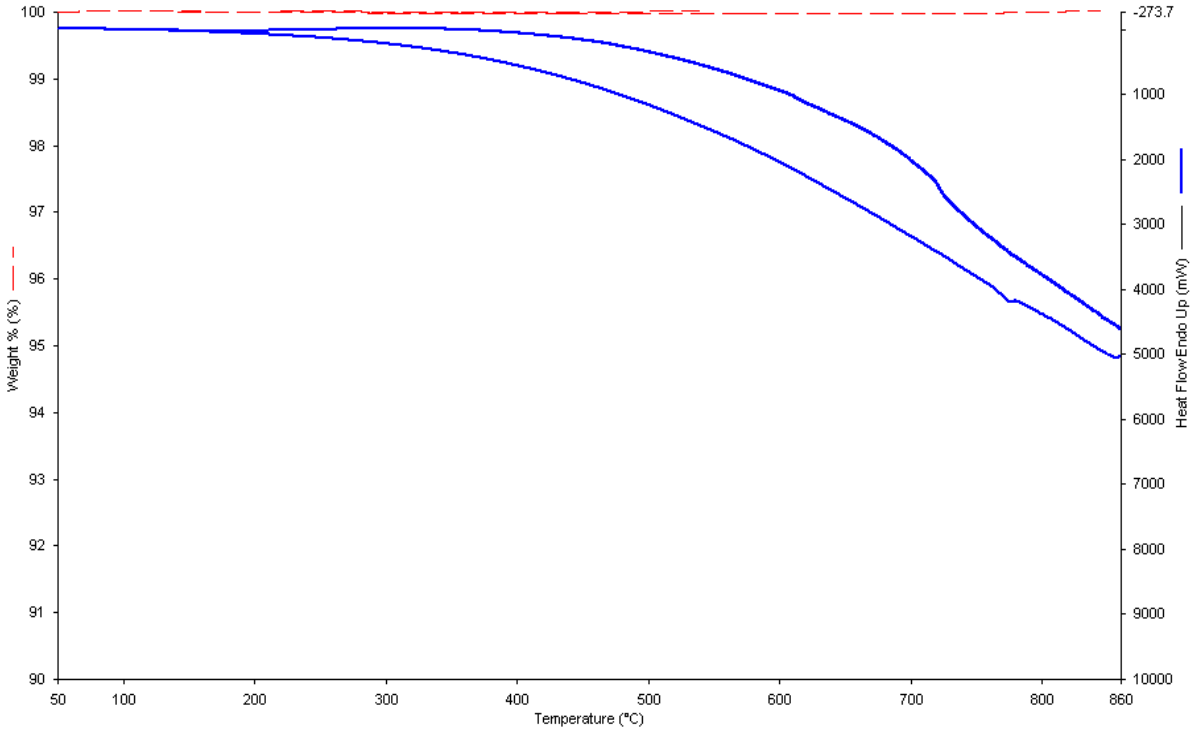
TG/DTA ölçümleri materyal biliminde, fizikte ve kimyada iyi şekilde uygulanan bir yöntemlerdir. Numunenin sürekli sıcaklık değişimine karşı sıcaklık farkı ve kütle değişimi ölçümleri örnek materyalin kimyasal reaksiyonları ve yapısal değişiklikleri hakkında bilgi verir. Bu nedenle, numunelerin termal davranışlarını veren TG/DTA ölçümleri yapılmış ve elde edilen veriler XRD sonuçları ile karşılaştırılarak örneğin kristal yapısının hangi faza sahip olduğunu belirlemekte kullanılmıştır.

Bunun için, bütün örneklerin TG/DTA ölçümleri yapılmış, bu ölçümler Şekil 3. 20- 3. 35' de verilmiştir. Aşağıdaki şekillerde 750°C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan ve yine aynı işleme tabi tutulan numunelerin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki numunelerin TG/DTA grafikleri görülmektedir. 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki δ-Bi_2O_3 fazına sahip olan A2, A4, A6, A7, A8 numunelerin DTA eğrisinde görüldüğü gibi ne bir egzotermik nede endotermik reaksiyon olgusu görülmemektedir. Buna karşılık A1, A3, A5 numunelerinde böyle bir kararlılık gözükmemektedir. Endotermik bir reaksiyon olduğu ve XRD sonuçlarında görülen dalgalanmaların gerçekten bu söz konusu numuneler için faz geçişi olduğu burada teyit edilmiştir. Diğer taraftan, bütün örneklerin TGA grafiklerine bakıldığı zaman önemsenmeyecek kadar (%0.05 gibi) bir kütle eksilişi ve artışı görülmektedir.

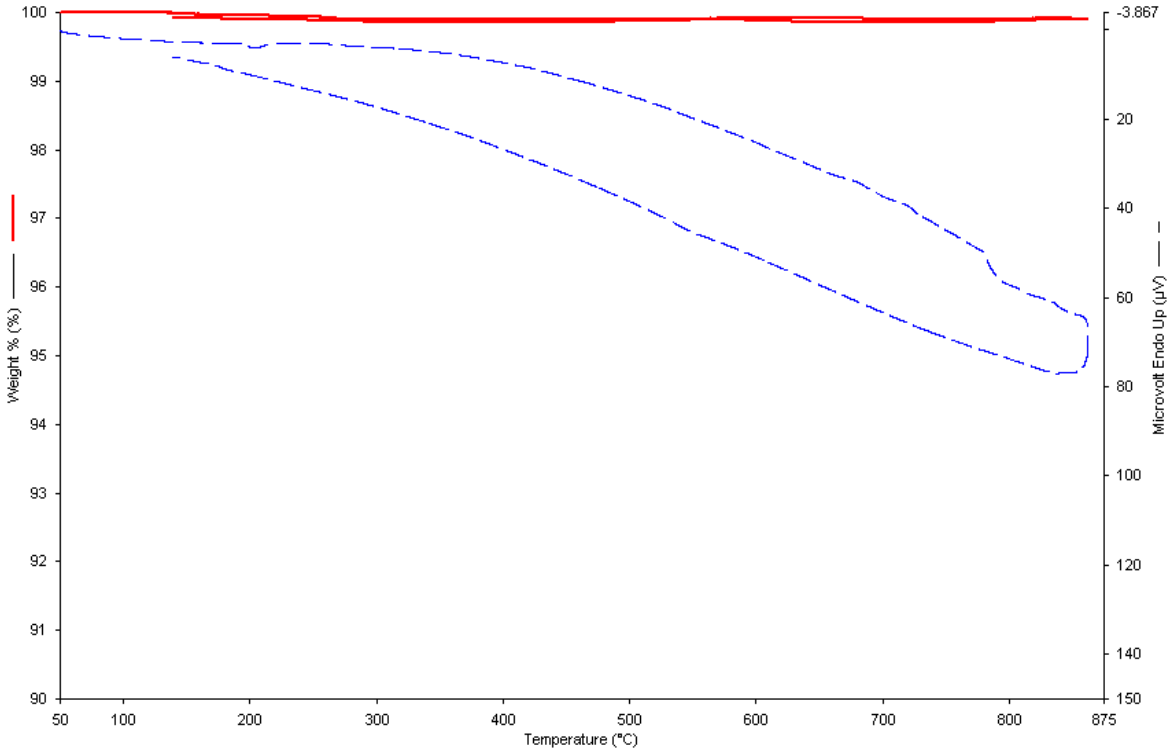
Bu sonuçlara göre, numunelerin kararlı δ-fazına sahip olduğunun kanıtı olan düzgün eğriler elde edilmiştir. Aynı numunenin iletkenlik ve XRD ölçümlerine bakıldığında her sıcaklıkla numunenin sahip olduğu fazın değişmediği görülmektedir. Böylece, daha önce elde edilen XRD, elektriksel ölçüm sonuçlarının TG/DTA ölçümleriyle de kanıtlandığı görülmektedir.



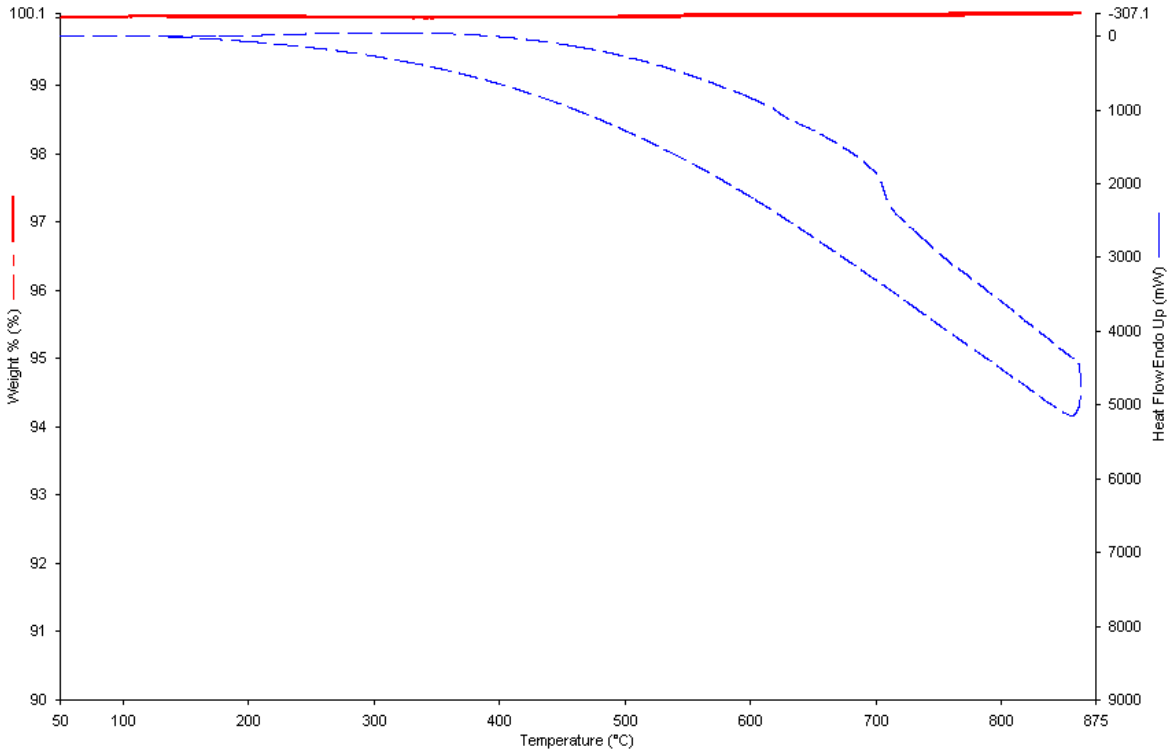
Şekil 3.20. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A1 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği



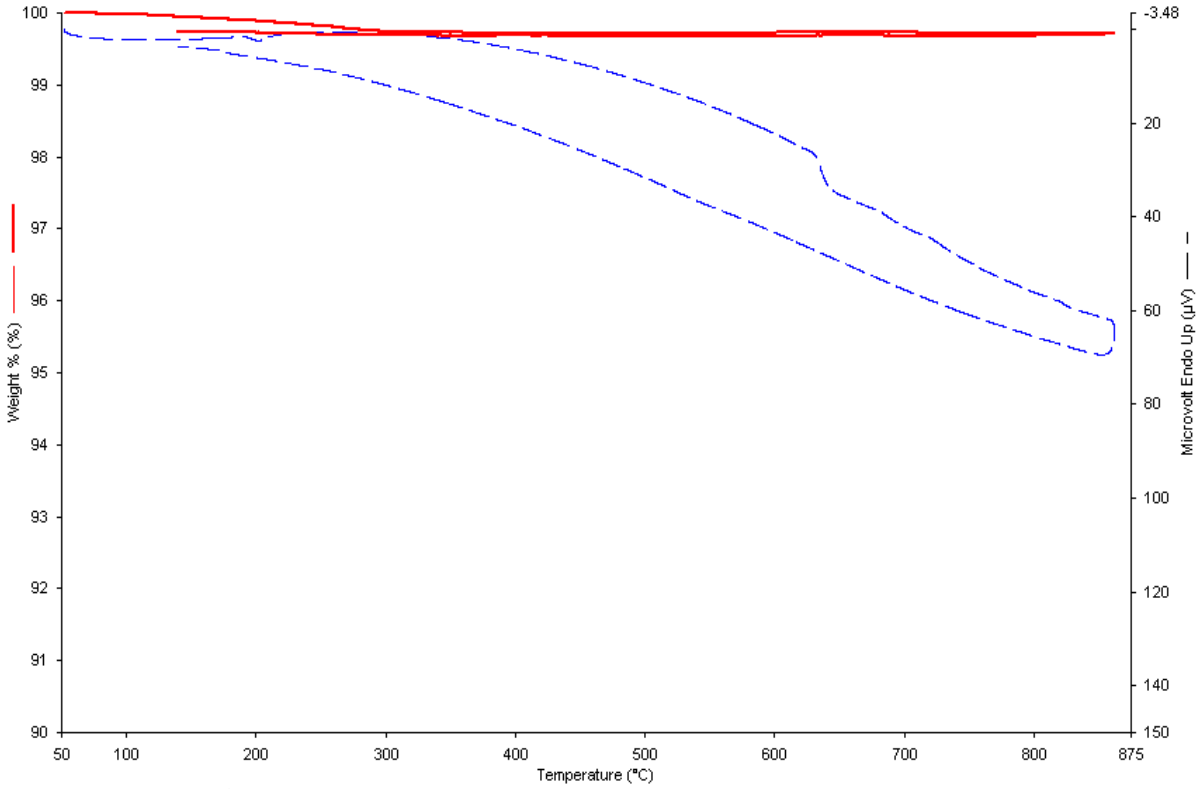
Şekil 3.21. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A1 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği.



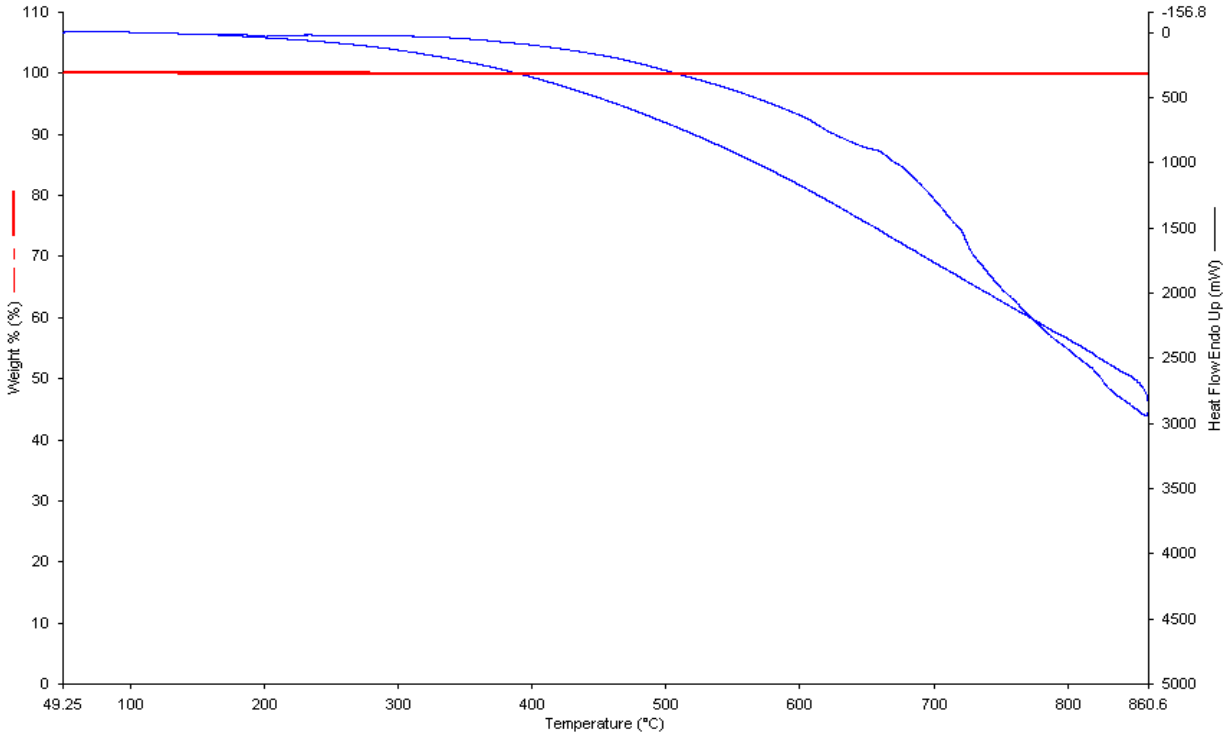
Şekil 3.22. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A2 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği



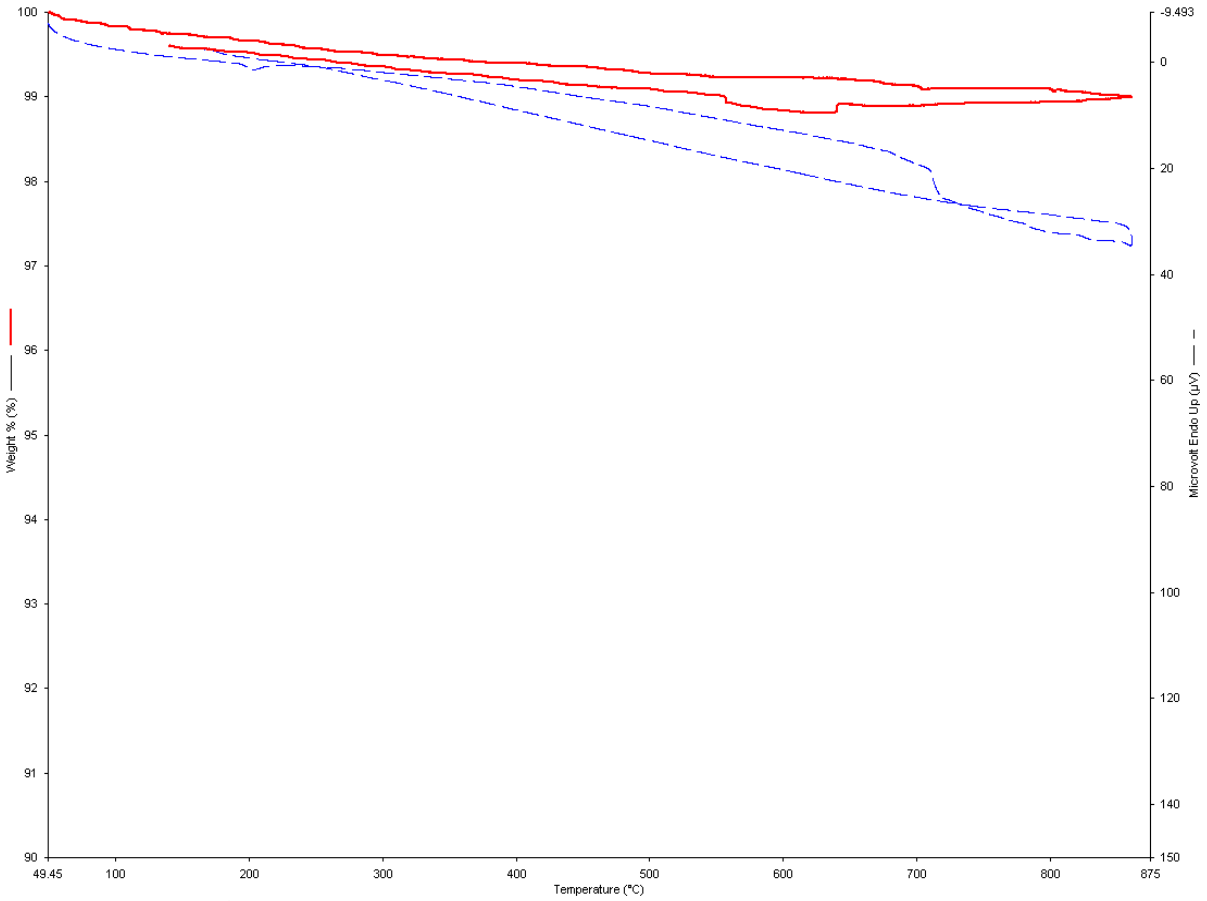
Şekil 3.23. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A2 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği.



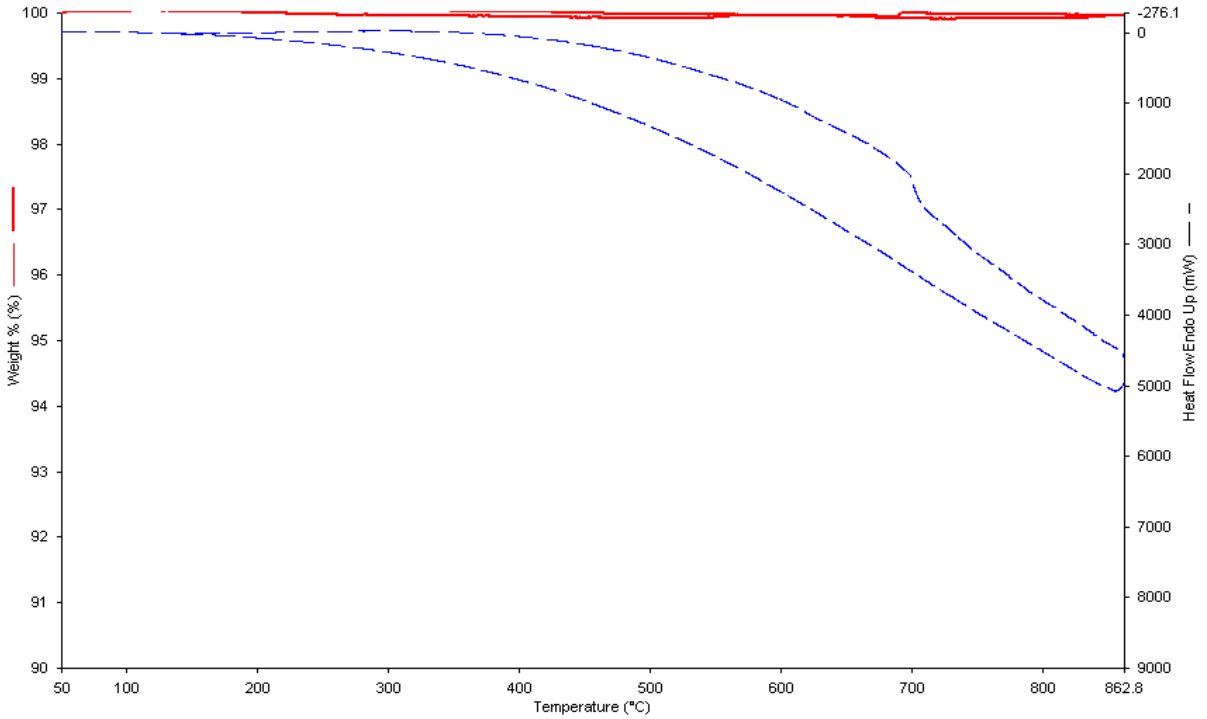
Şekil 3.24. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A3 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği.



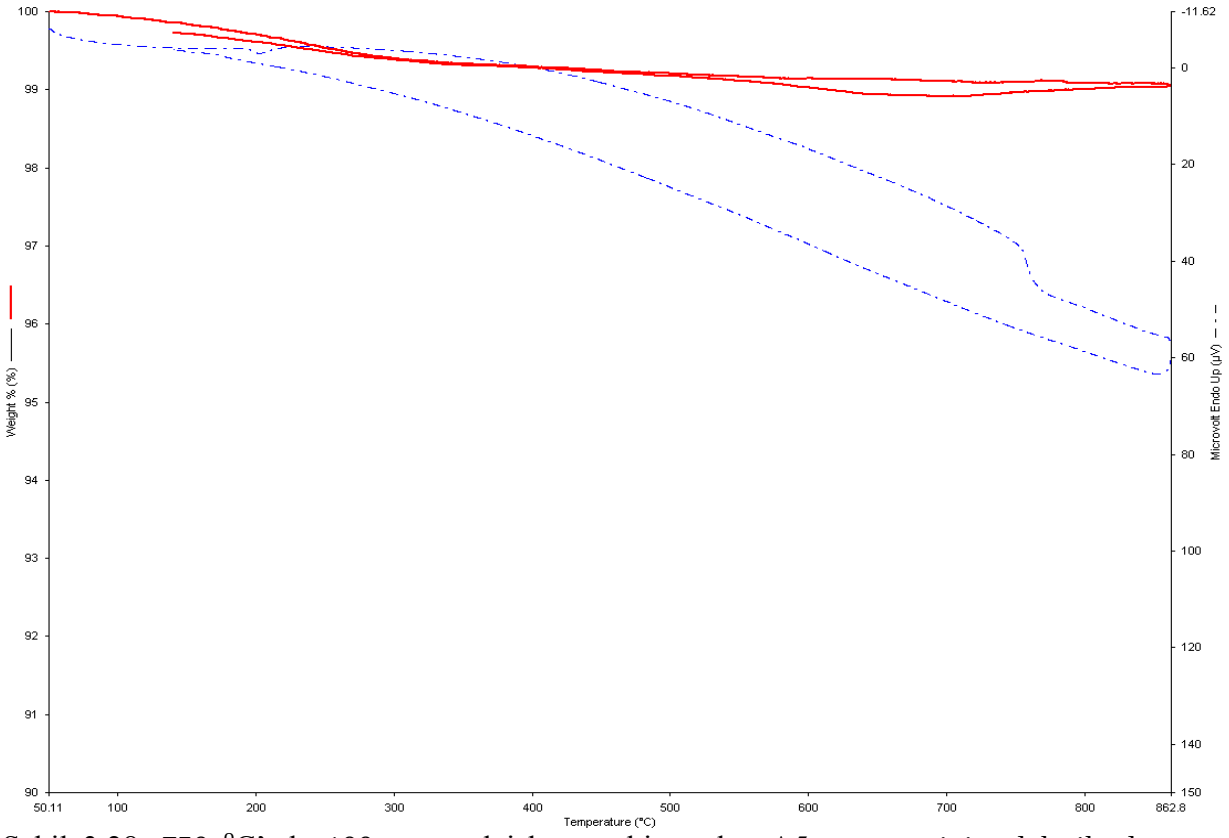
Şekil 3.25. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A3 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği.



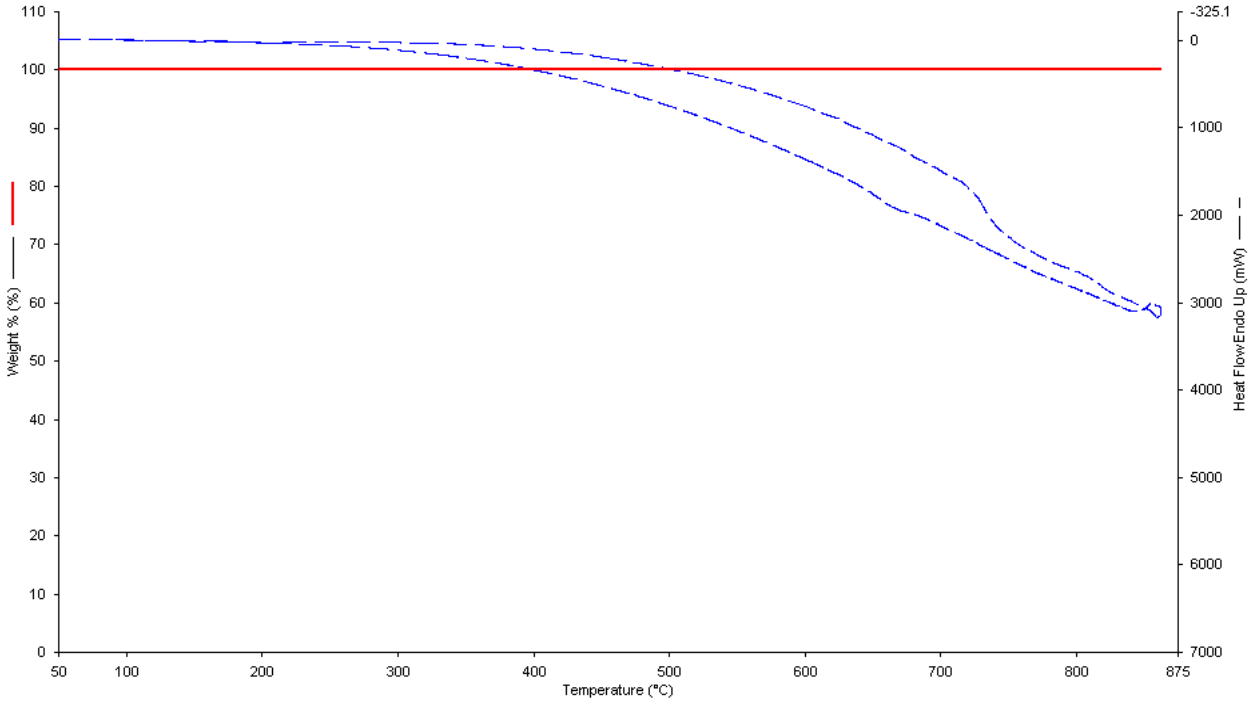
Şekil 3.26. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A4 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği.



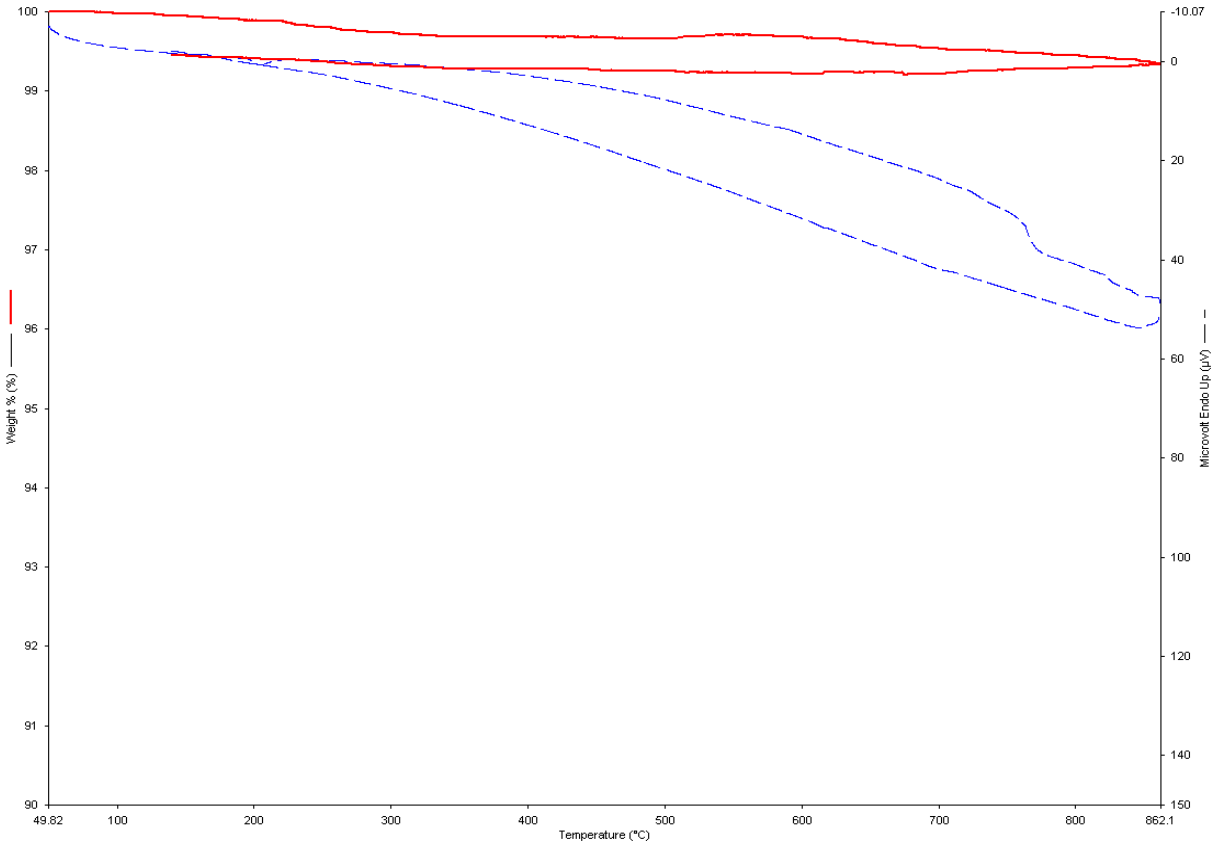
Şekil 3.27. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A4 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği.



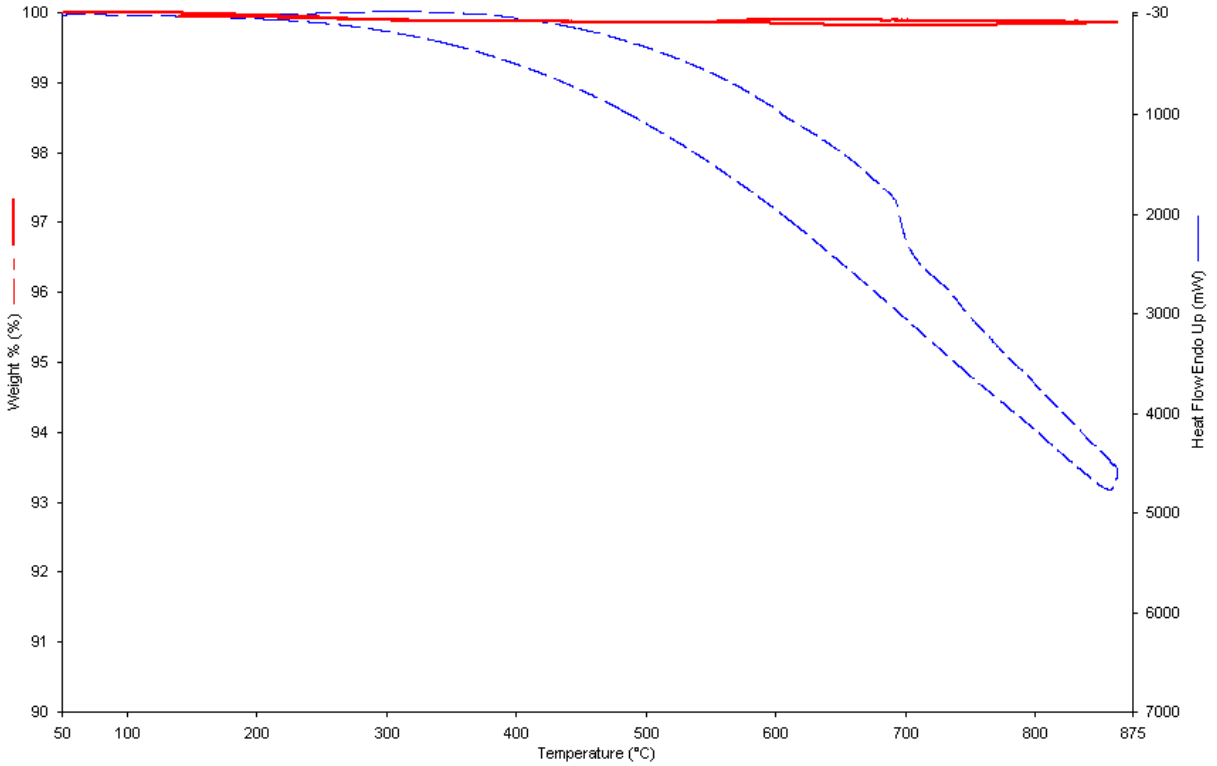
Şekil 3.28. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A5 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği.



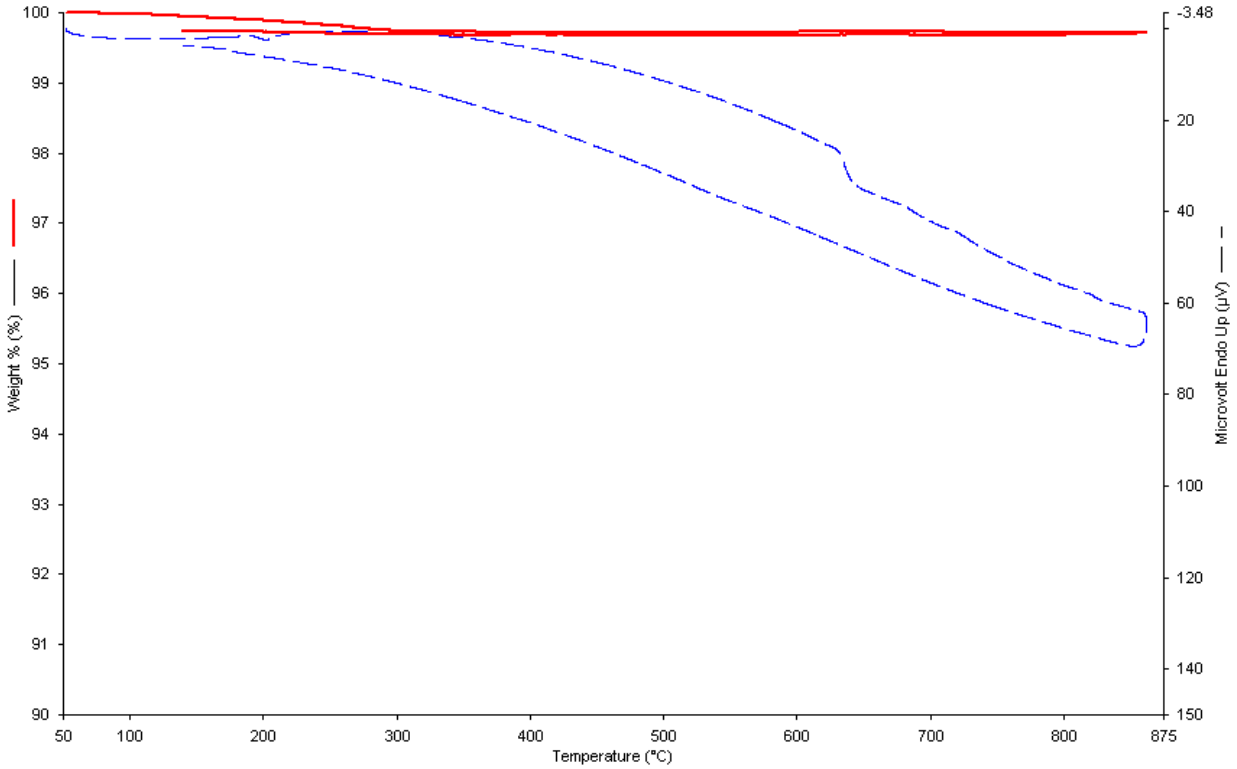
Şekil 3.29. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A5 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği.



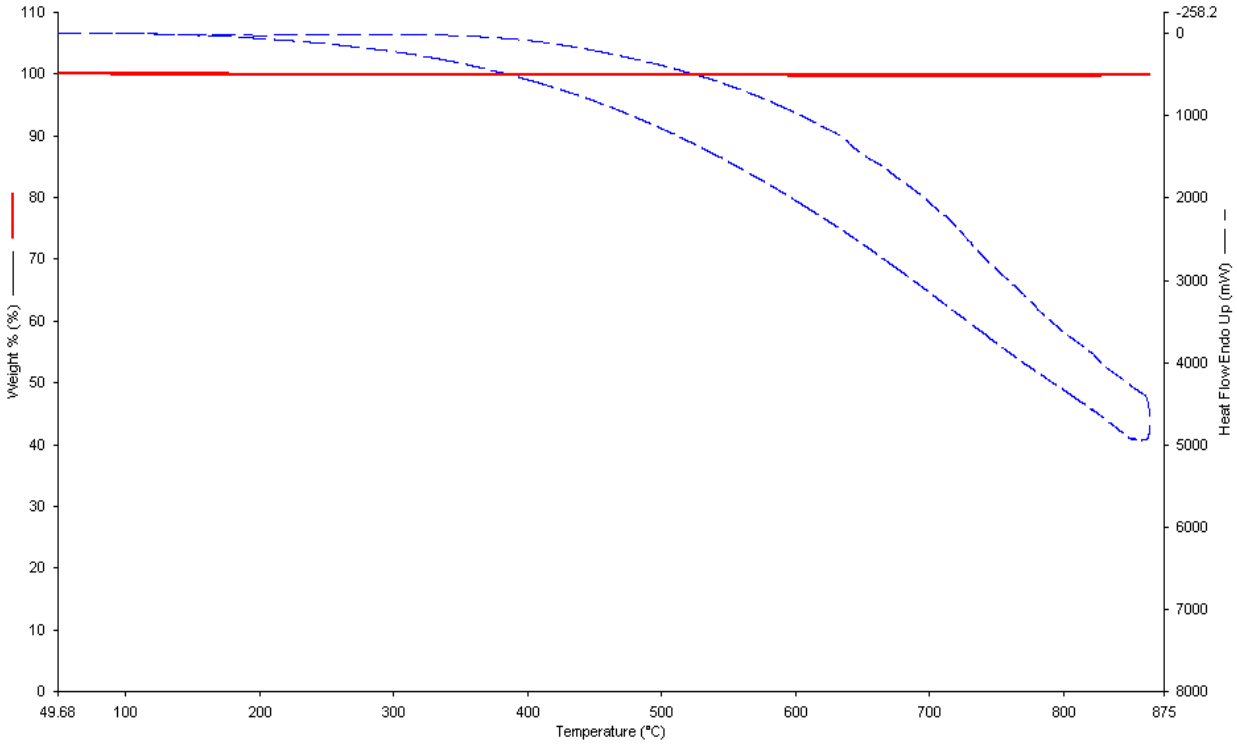
Şekil 3.30. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A6 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği.



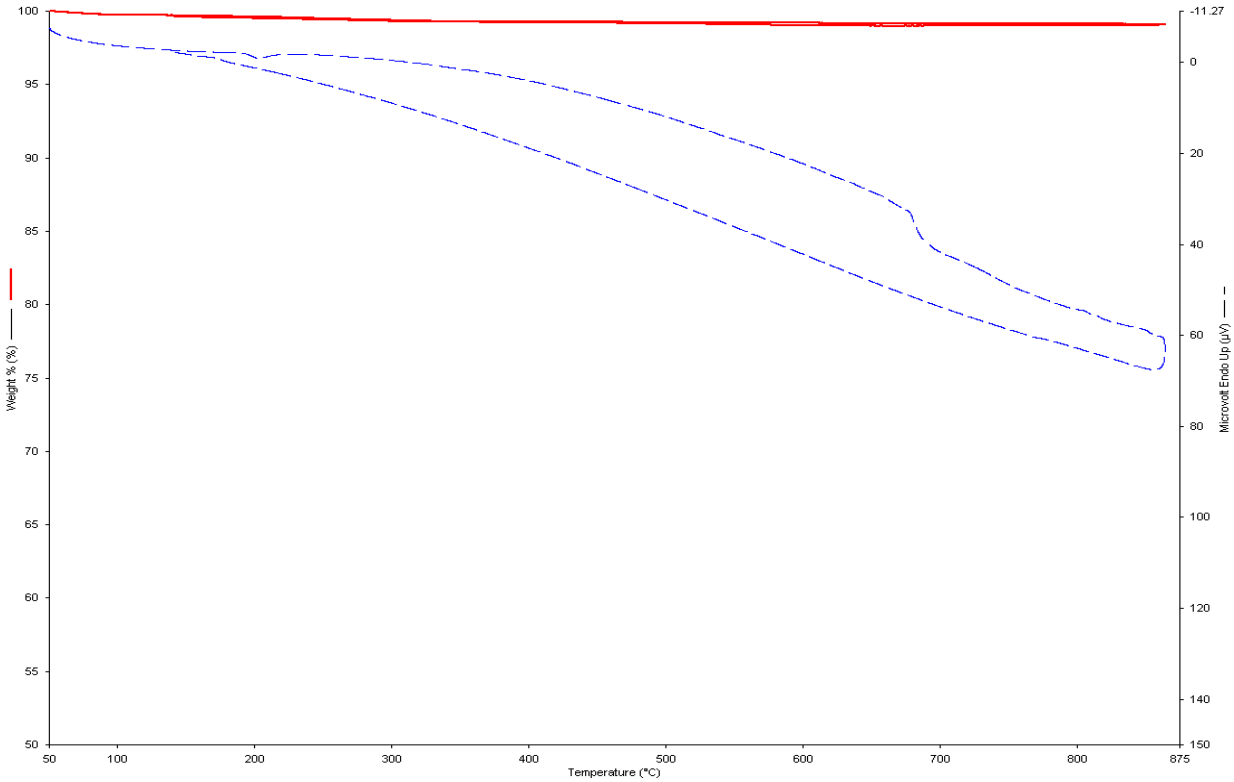
Şekil 3.31. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A6 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği.



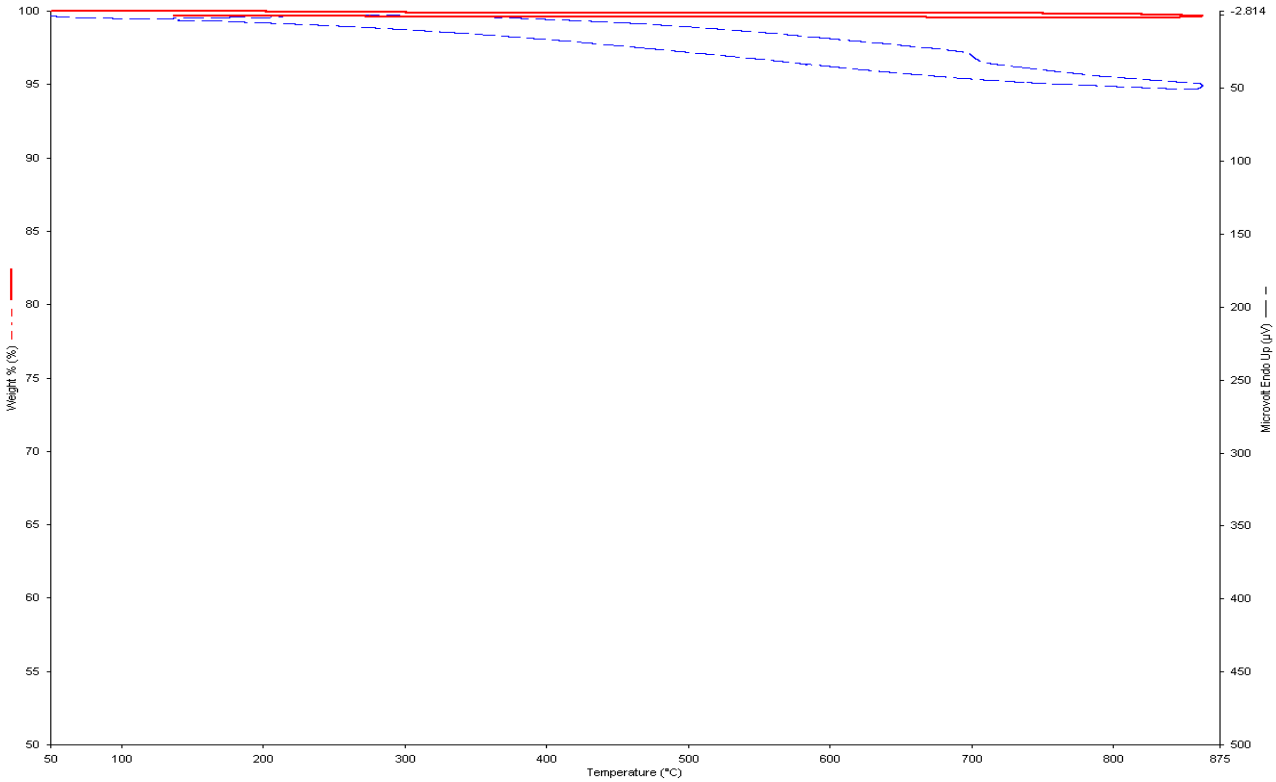
Şekil 3.32. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A7 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği.



Şekil 3.33. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A7 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği.



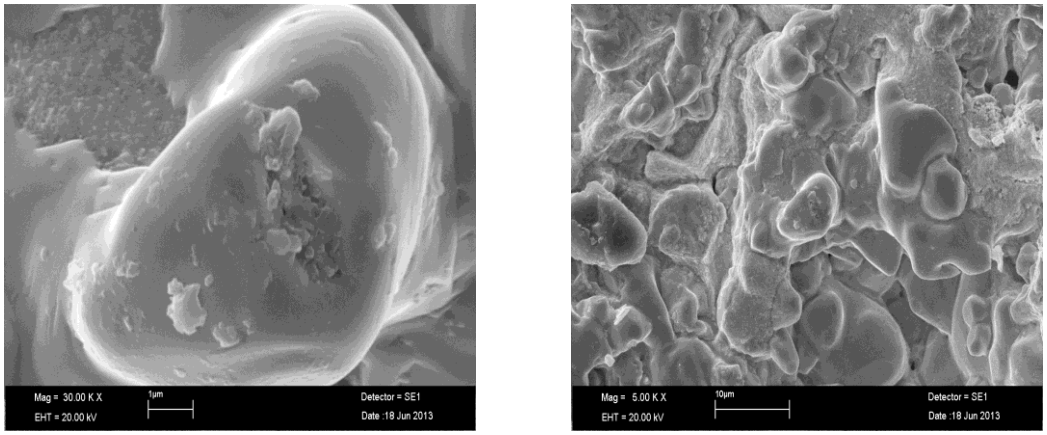
Şekil 3.34. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A8 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği.



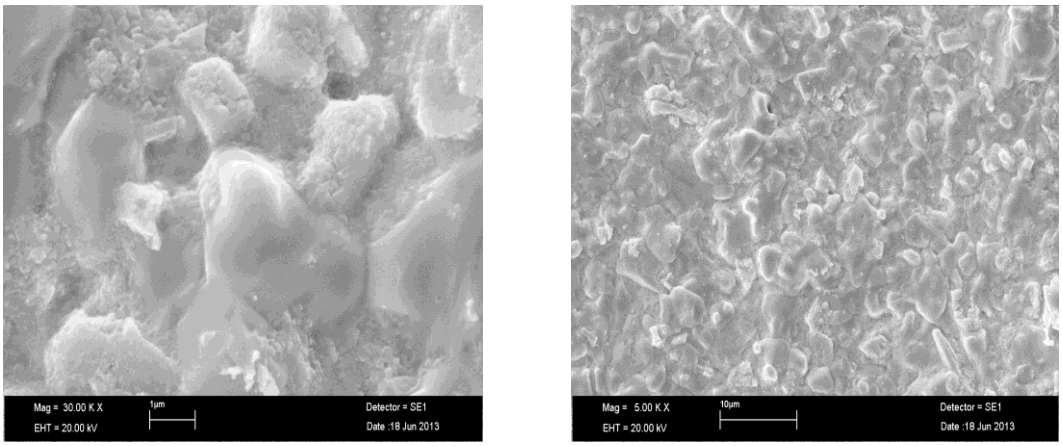
Şekil 3.35. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A8 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki TG/DTA grafiği.

3.1.4. SEM Ölçümlerinin Sonuçları

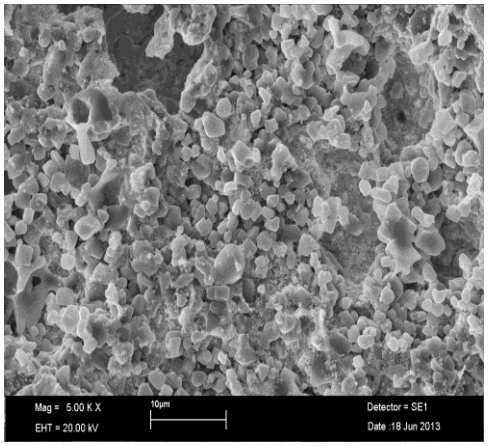
Elde edilen Nano-$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(CeO_2)_y$, üçlü-sistem örneklerinin yüzeysel yapılarını incelemek için SEM görüntüleri alınmış ve bu üçlü-sisteme ait bazı örneklerin SEM görüntüleri Şekil 3.36-3.38'de verilmiştir. Örneklerin görüntülerinde tanelerin birbiri ile temas halinde, düz bir yapı elde edildiği görülmektedir. Yapılarda birbirinden çok farklı bir görüntüye rastlanmadığından bazı örneklerin görüntüleri verilmiştir.

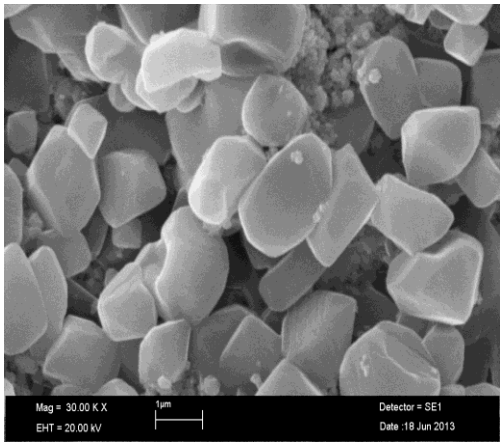


Şekil 3.36. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A1 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri.



Şekil 3.37. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A2 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri.





Şekil 3.38. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A3 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri.

3.2. Nano-$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$ Üçlü Sistemi

İkinci çalışmada, Nano-$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$ üçlü sistemi çalışıldı. Üçlü sistemin x=10 ve x=15 mol değerleri için y=5, 10, 15, 20 mol katkı oranında örnek numuneler 100 saat süreyle 750°C' de ısıl işleme tabi tutularak katı hal reaksiyonu ile hazırlandı (Tablo 3.4).

Tablo 3.4. Nano-Sm_2O_3, Yb_2O_3 katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri (%)

Numune	Sm_2O_3	Yb_2O_3	Bi_2O_3
B1	10	5	85
B2	10	10	80
B3	10	15	75
B4	10	20	70
B5	15	5	80
B6	15	10	75
B7	15	15	70
B8	15	20	65

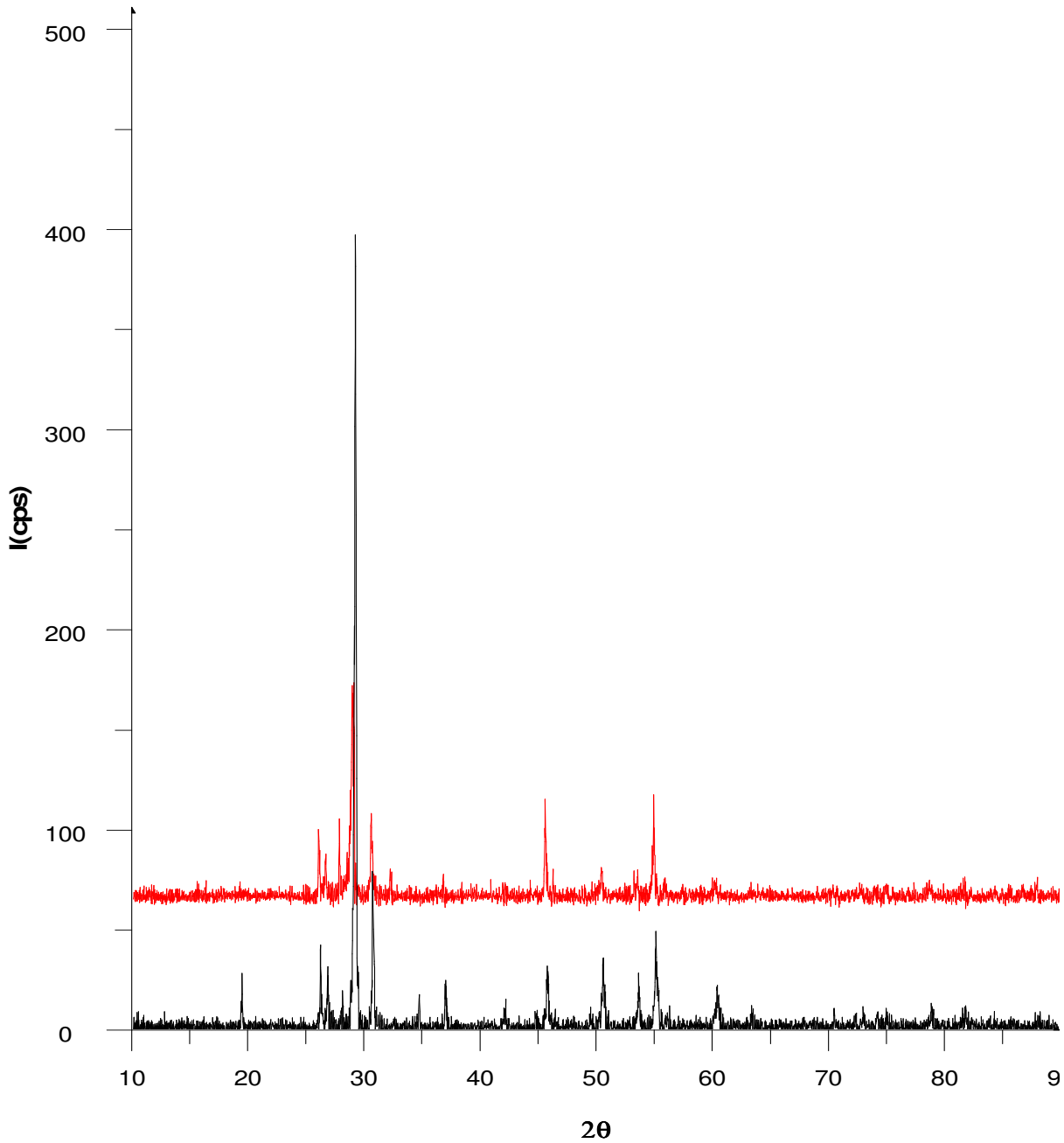
Katı oksit yakıt hücresi (KOYP) örnekleri için geliştirilen bu elektrolitlerin yapısal özellikleri X-ışınları toz difraksiyonu yöntemi ve Termal Analiz Yöntemiyle karakterize edildi. Yine bu elektrolitlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi için dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçümleri yapıldı. Açık atmosferde yürütülen tepkimelerde elde

edilen ürünler X-ışınları toz difraksiyon sistemi ile alınan toz desenlerinin indekslemeleri yapıldı.

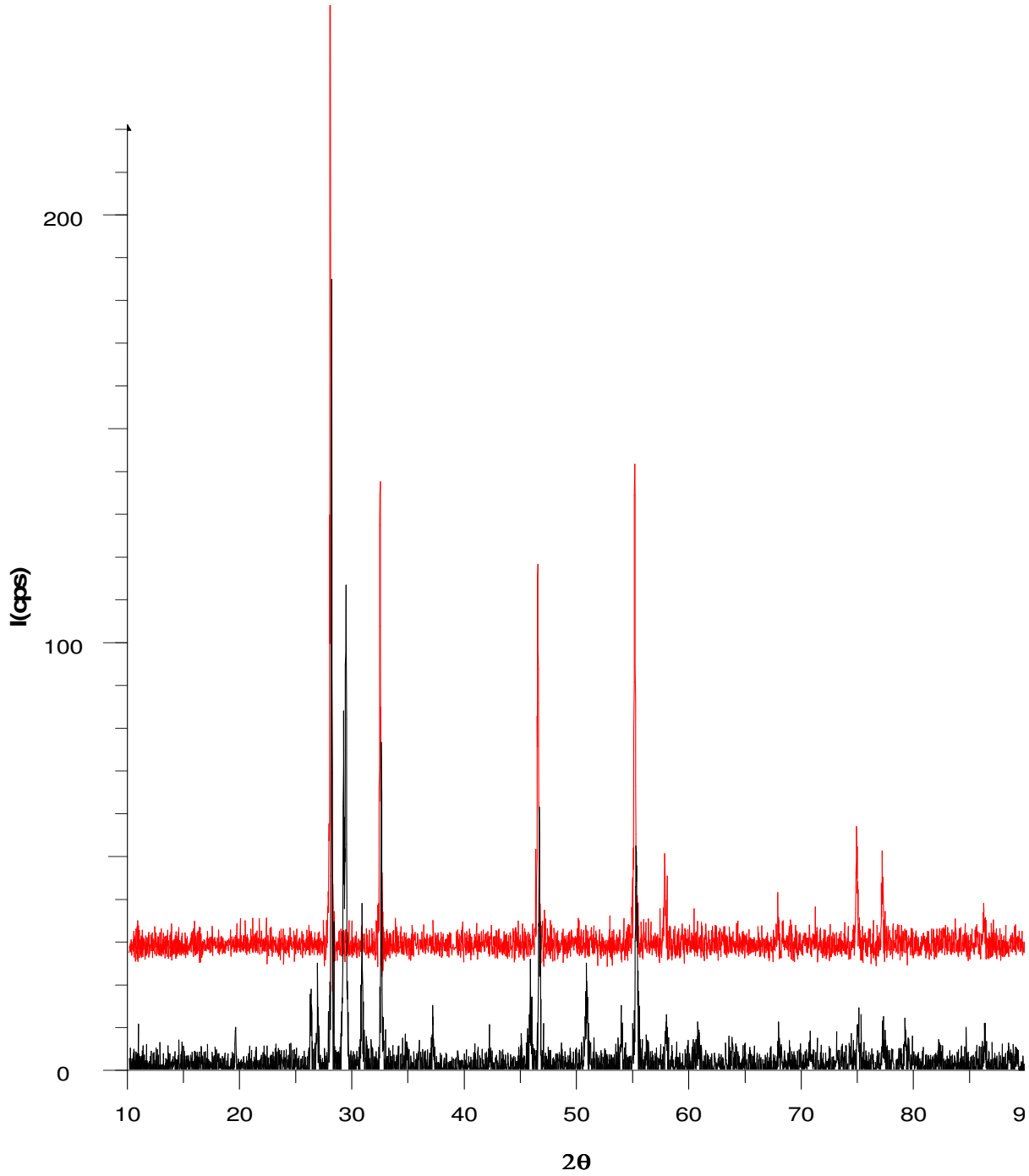
3.2.1. XRD Ölçümlerinin Sonuçları

Üretilen örneklerin kararlı bir yapıya sahip olup olmadıklarını ve kristal yapılarını incelemek için yapılan XRD ölçümleri Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma Merkezi Laboratuarlarında Bruker AXS D8 Advance tipi difraktometre ile belirlendi. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işlem sonrasında karışımlar agat havanda öğütüldükten sonra örneklerden uygun miktarlarda numuneler alınarak XRD ölçümleri yapıldı ve $2\Theta = 10^{o}$–90° tarama açısıyla $0{,}002^{o}$/dak. adım aralığında XRD toz desenleri alındı. Elde edilen toz desenlerini analiz etmek için Diffrac Plus Eva paket programı kullanılarak karışımlara ait her toz deseni incelenip, kristal sistemi, birim hücre parametreleri (a, b, c , α, β, γ), Miller indisleri (h, k, l) ve düzlemler arası uzaklık (d) değerleri belirlenmeye çalışıldı.

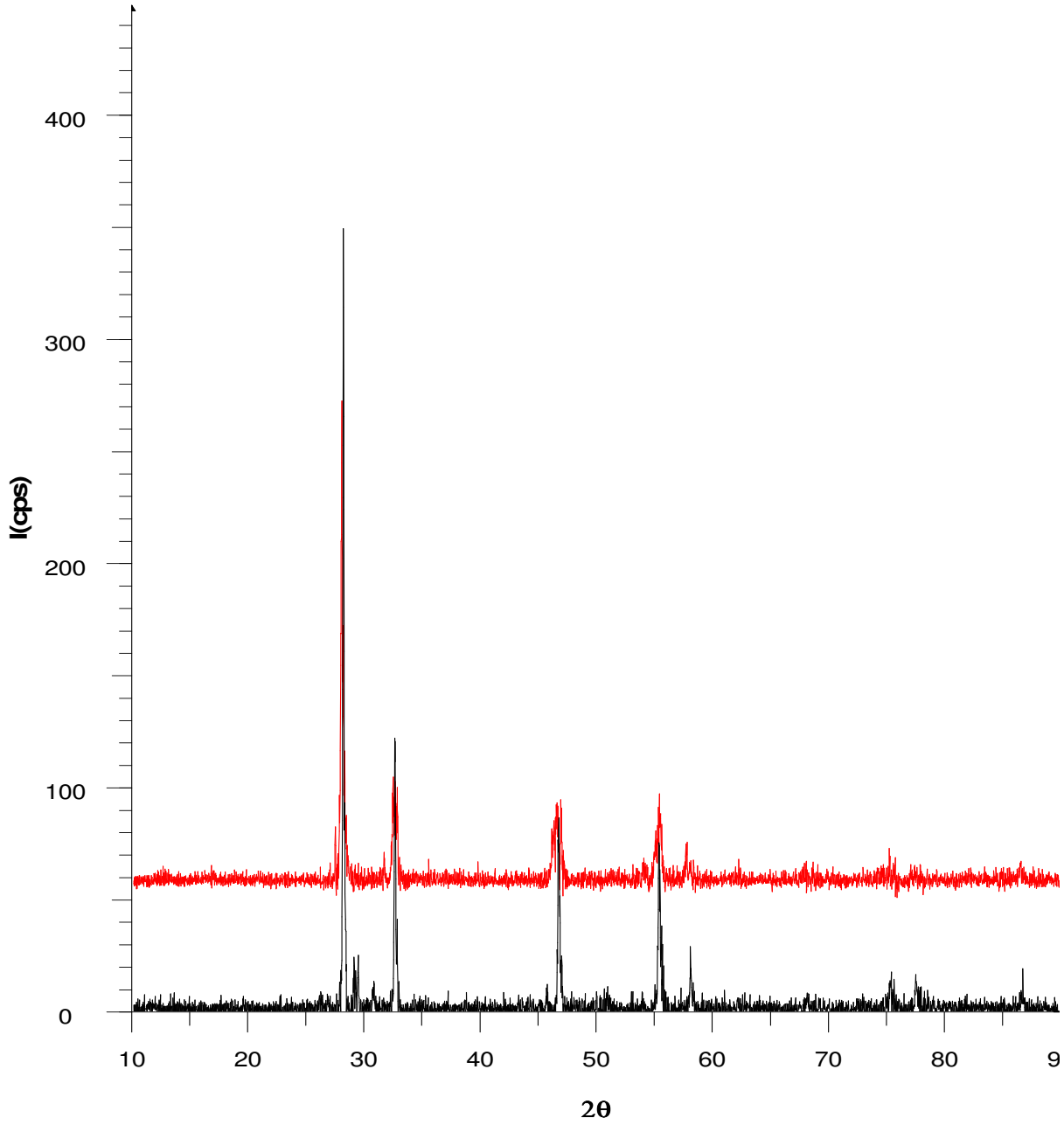
Bu ölçüm sonuçları Şekil 3.39 - Şekil 3.46 'de gösterilmiştir. Sonuç olarak, numuneler başlangıçta (şekillerin a ile gösterilen durumu) kararsız halde iken 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu (şekillerin b ile gösterilen durumu) kararlı yapıya geçiş söz konusudur. Bu şekillerin içerisindeki gürültülerin yok edilememesinden dolayı sonuçlar açıkça görülememektedir. Diğer ölçümlerle beraber (elektriksel iletkenlik ölçümleri, DTA/TG ölçümleri ve SEM ölçümleri) düşünüldüğünde B2, B4, B5, B6, B7, B8 numuneleri başlangıçta kararsız faz olmalarına rağmen 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu Bi_2O_3'ün yüksek iletkenlik mertebesine sahip olan δ-Bi_2O_3 kararlı fazına dönüşmüştür. Böylelikle elde etmeyi amaçladığımız kararlı ve geçirgenliği en yüksek kararlı fazı elde etmiş bulunuyoruz. Buna karşılık B1, B3, numunelerinde böyle bir kararlılık gözükmemektedir. Bunun nedeni olarak katkı oranlarının miktarı arttırıldığında sistemde kararlılık meydana gelmektedir.



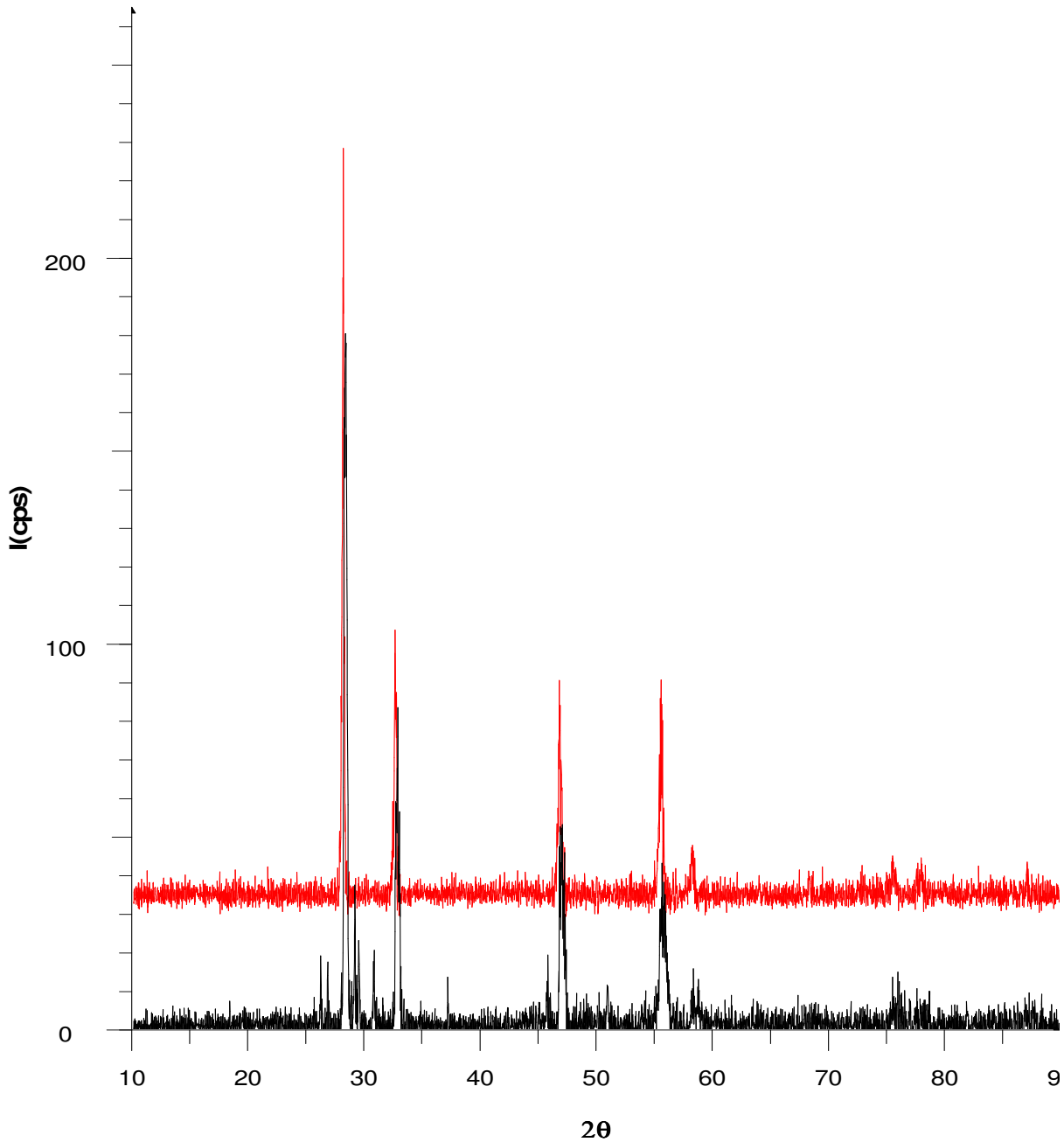
Şekil 3.39. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B1 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri B1 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri B1 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.



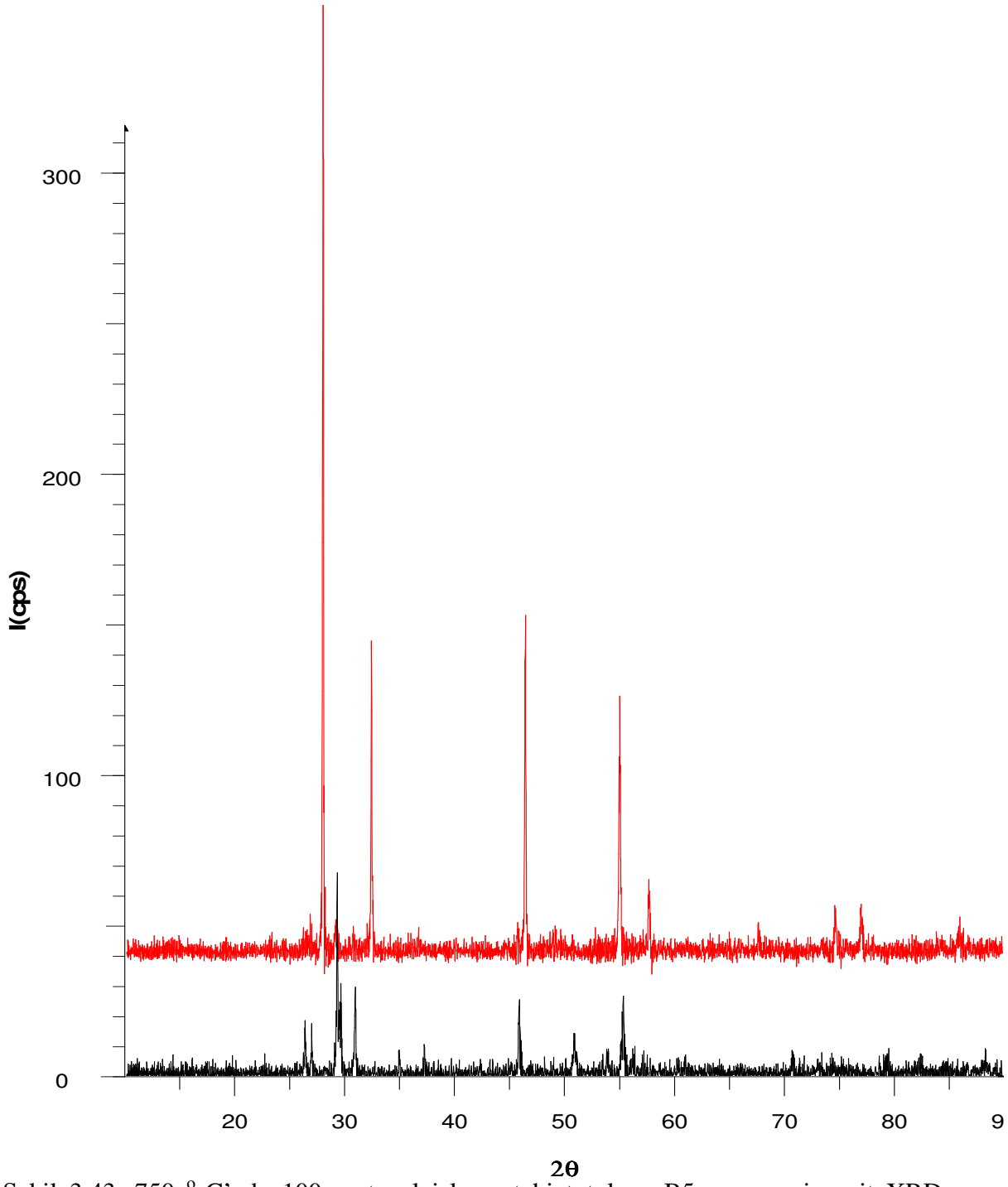
Şekil 3.40. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B2 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri B2 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri B2 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.



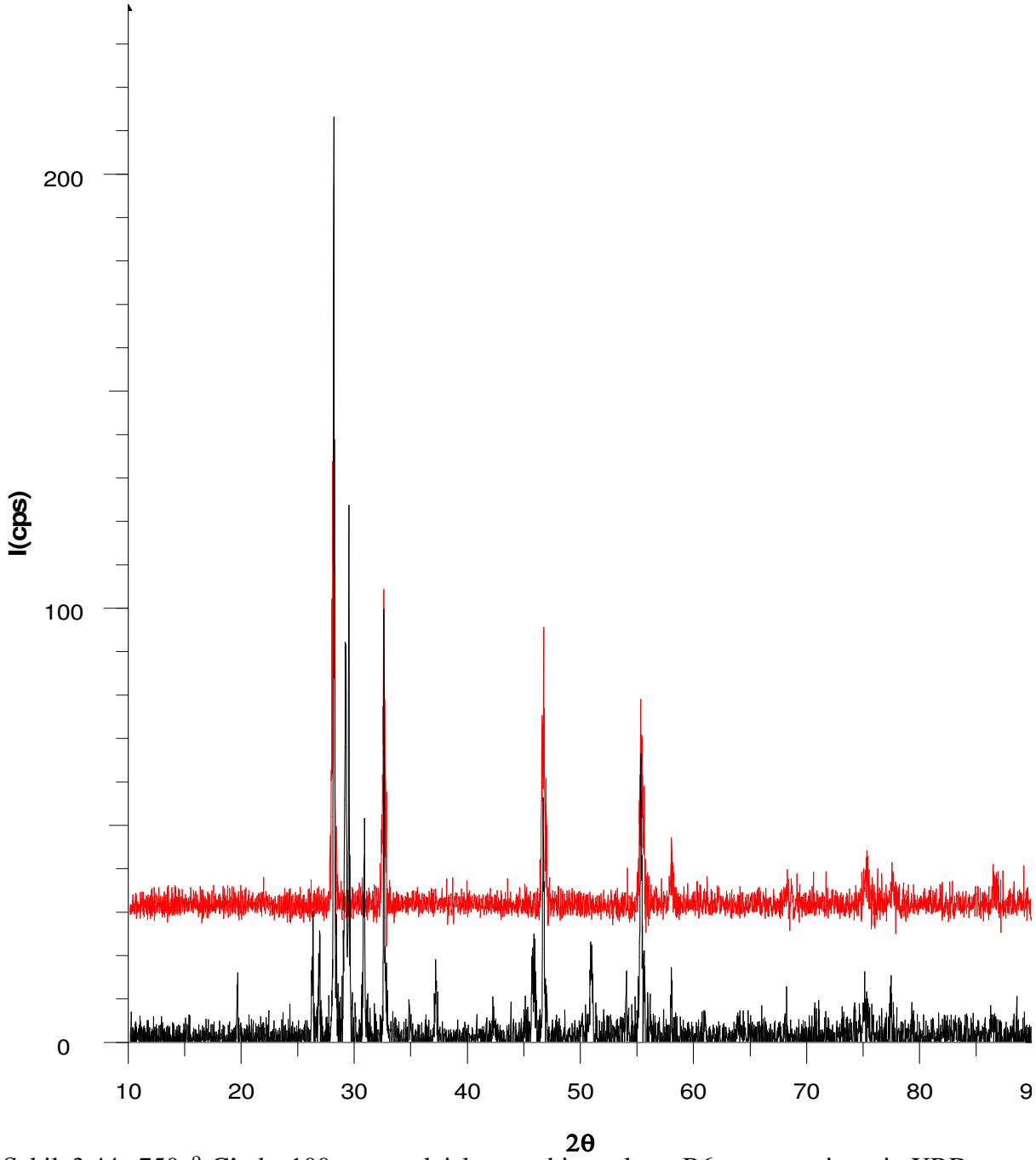
Şekil 3.41. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B3 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri B3 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri B3 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.



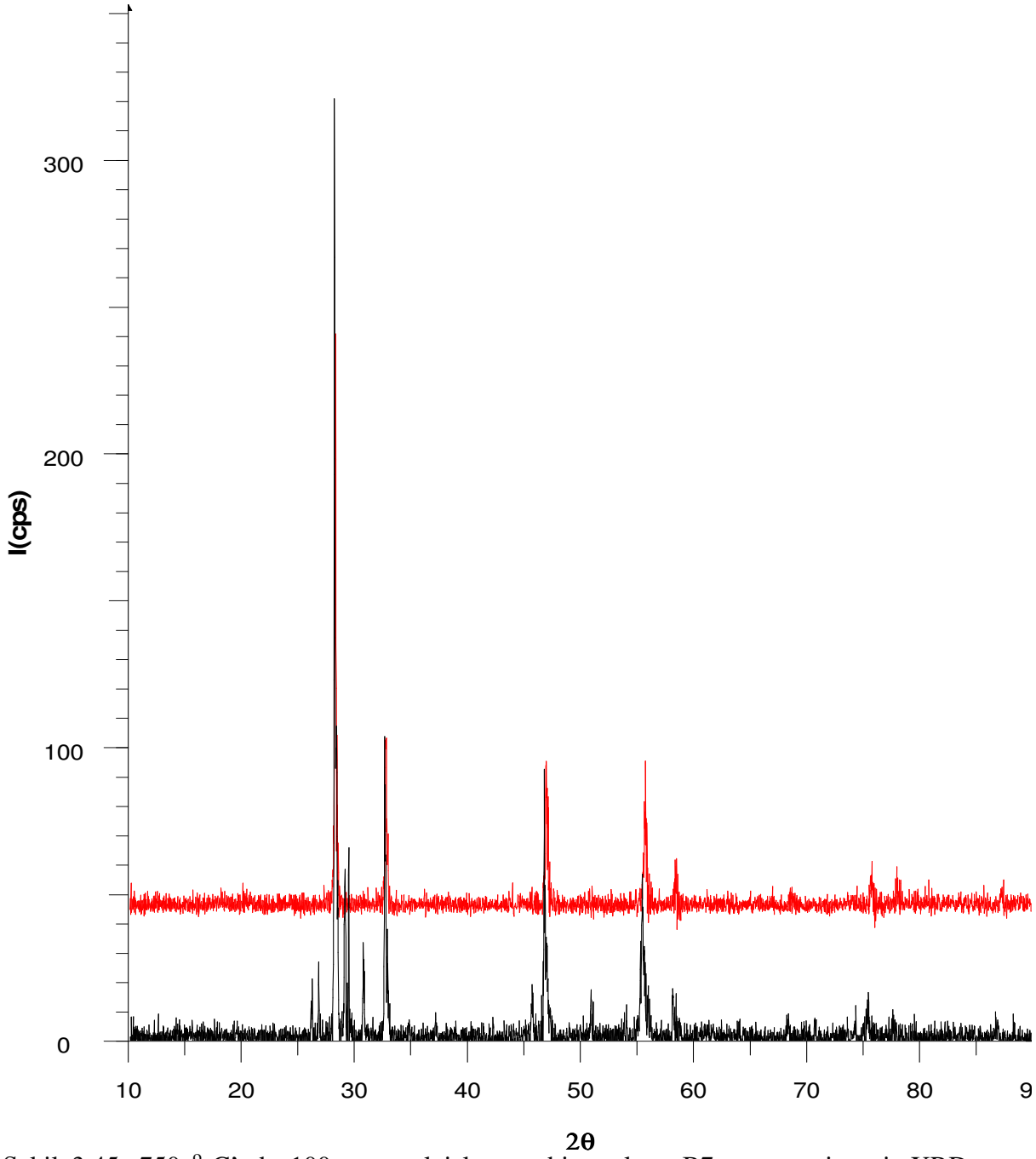
Şekil 3.42. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B4 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri B4 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri B4 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.



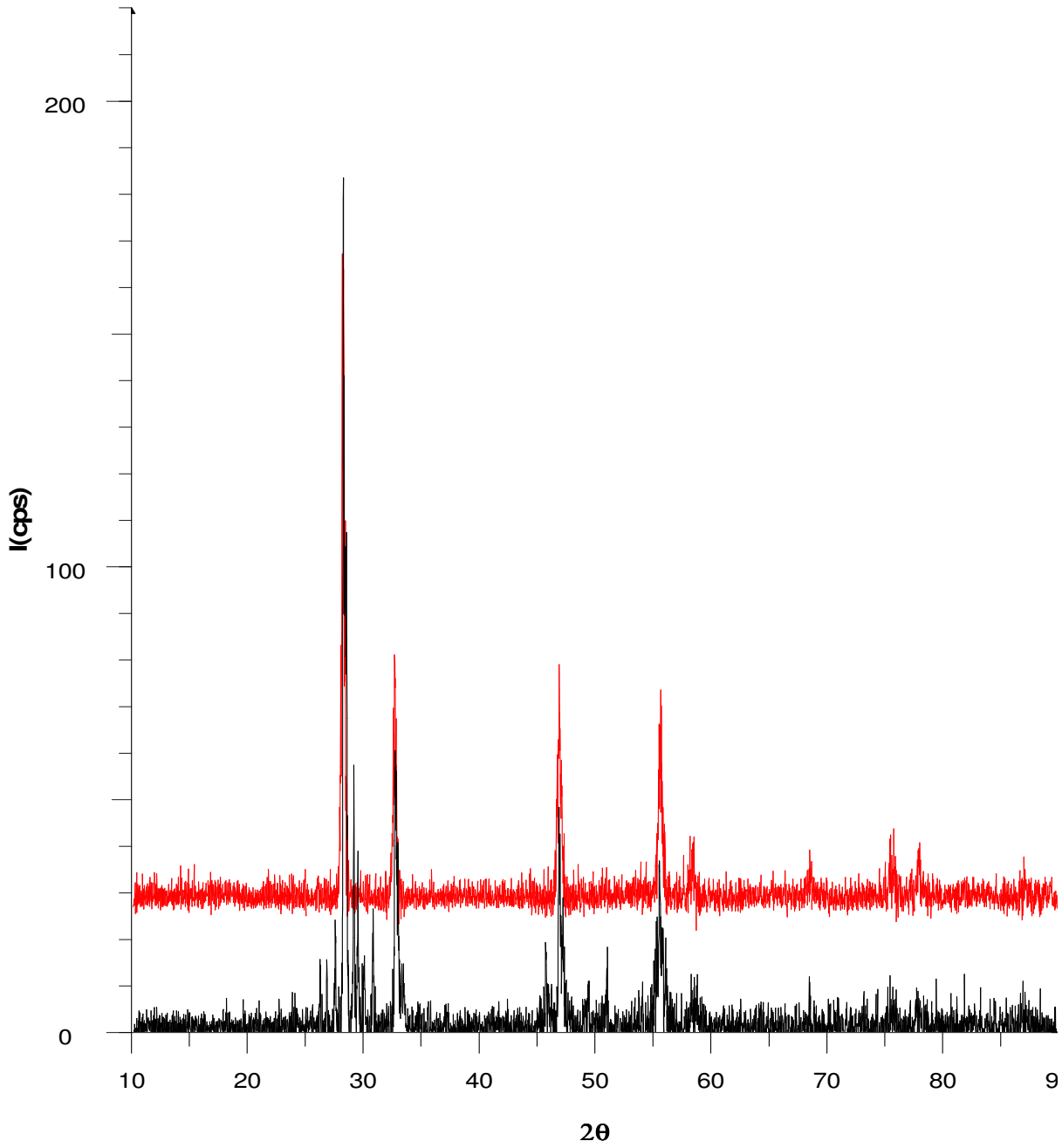
Şekil 3.43. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B5 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri B5 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri B5 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu



Şekil 3.44. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B6 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri B6 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri B6 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu



Şekil 3.45: 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B7 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri B7 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri B7 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu

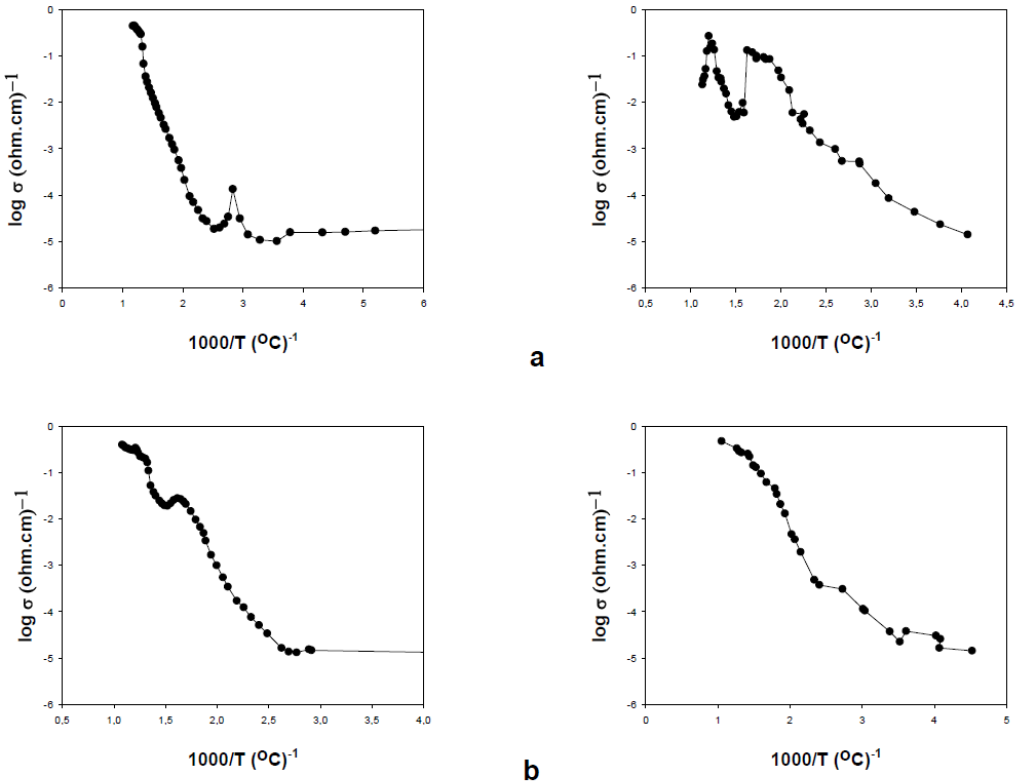


Şekil 3.46. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B8 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri B8 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri B8 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu

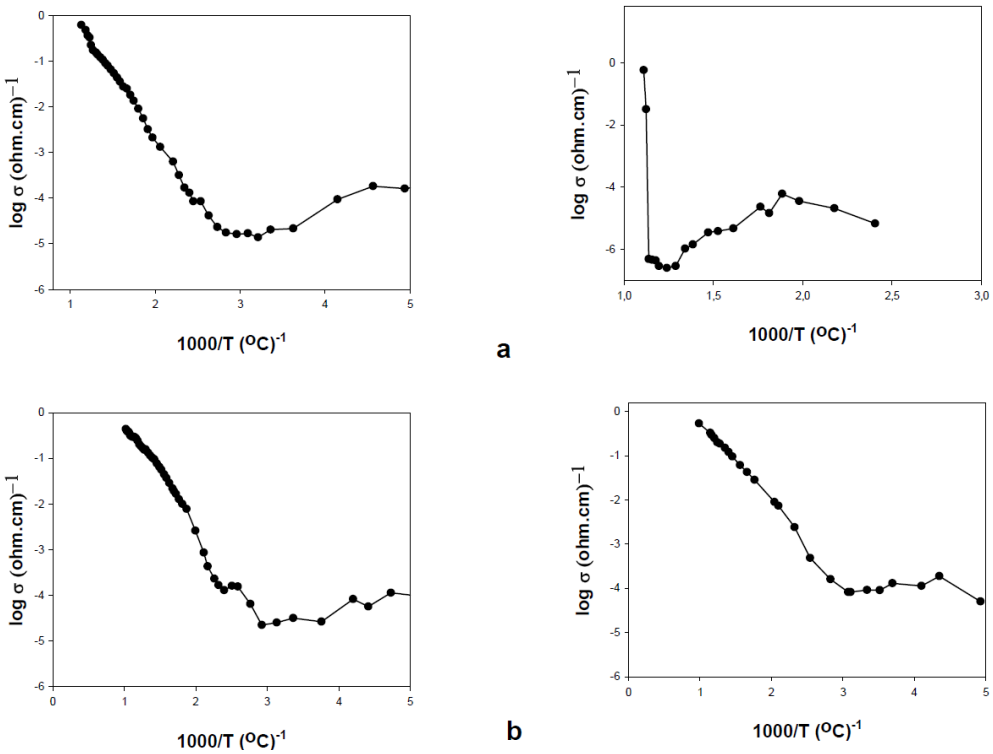
3.2.2. Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Sonuçları

Sm_2O_3 ve Yb_2O_3 katkılanarak elde edilmiş toz numunelerin elektriksel iletkenlikleri four-probe d.c. iletkenlik ölçüm tekniği ile ölçüldü. Bütün ölçüm DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Bu sistem PC, Interface kart, tarayıcı (scanner) kartlı multimetre, programlanabilir güç kaynağı ve bu amaç için yazılmış bilgisayar programlarından oluşmaktadır. Kontaklar 0.5 mm çaplı platin teller numune üzerine temas edecek şekilde yerleştirildi. Toz numuneler 13 mm çaplı tabletler şeklinde 7-8 ton basınç altında ve yaklaşık 1mm kalınlığında çelik kalıpta preslendi. Bu işlem Specac marka pres makinası ile gerçekleştirildi. Paletler 100 saat ve 750°C sıcaklıkta kül fırında ısıl işleme tabi tutuldu. Bu tabletler daha sonra iletkenlik ölçümü için yüksek ısıya dayanıklı (1500°C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilerek iletkenlikleri ölçüldü.
Sistemin sıcaklığını belirleyebilmek için numune yakınlarına (1-2cm) K tipi termal çift yerleştirildi ve sıcaklık değerleri multimetreden bilgisayar kontrollü olarak alındı.

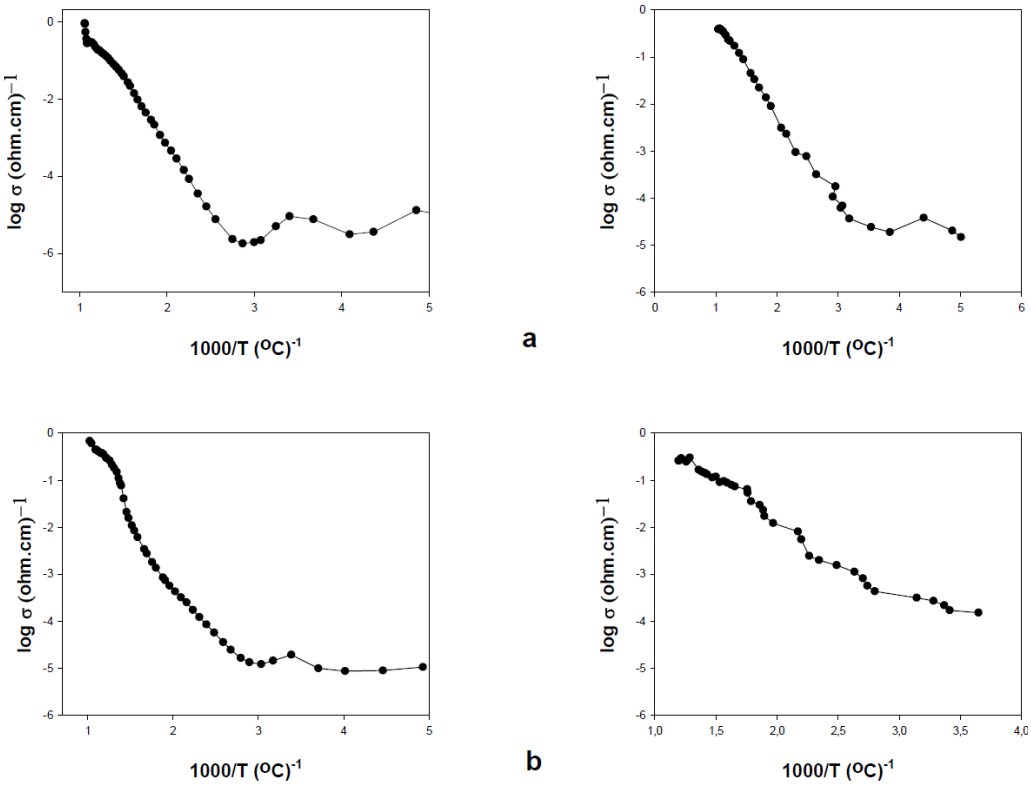
Bu ölçüm sonuçları, Şekil 3.47 - Şekil 3.54 ‘de gösterilmiştir. Sonuç olarak, numuneler 1. ısıtmada (şekillerin a ile gösterilen durumu) kararsız halde iken 2. ısıtma sonucu (şekillerin b ile gösterilen durumu) daha kararlı yapıya (faz geçişinin olmadığı) geçiş söz konusudur. Bu farklılığın nedeni, ısınma ve soğuma ile sistem daha kararlı hal almasından dolayıdır. XRD ölçüm sonuçları, DTA/TG ölçümleri ve SEM ölçümleri ile düşünüldüğünde B2, B4, B5, B6, B7, B8 numuneleri Bi_2O_3’ün yüksek iletkenlik mertebesine sahip olan δ-Bi_2O_3 kararlı fazına dönüşmüştür. Böylelikle elde etmeyi amaçladığımız kararlı ve geçirgenliği en yüksek kararlı fazı veren malzemeleri elde etmiş bulunuyoruz. Buna karşılık B1, B3, numunelerinde böyle bir kararlılık gözükmemektedir. Kararsız yapıda çoklu fazlar görülmektedir. Bunun nedeni olarak katkı oranlarının miktarı arttırıldığında sistemde kararlılık meydana gelmektedir. Şekillerde soğumalarda olan boşluklar ise kontak kesilmesinden dolayı ölçüm alınamadığından dolayıdır. Şekil 3.47 - Şekil 3.54 ‘e kadar olan şekillerde (a) 1.ısıtma ve soğutma için elektriksel iletkenlik grafiği, (b) 2. ısıtma ve soğutma için elektriksel iletkenlik grafiği olarak gösterilmiştir.



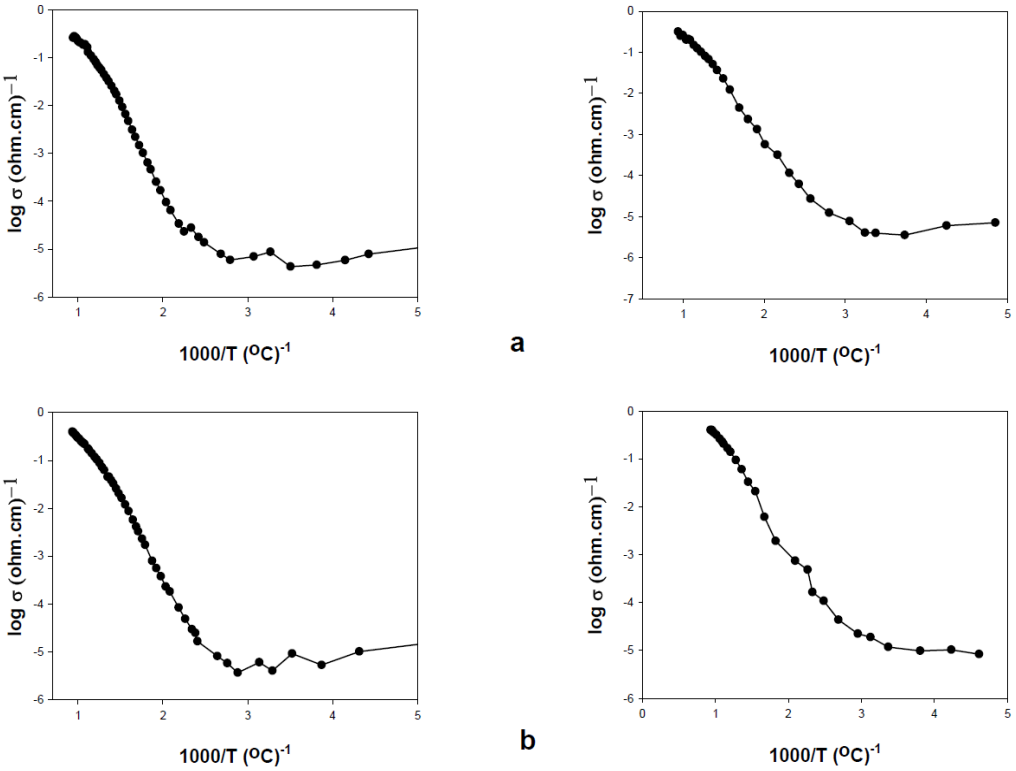
Şekil 3.47. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B1 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



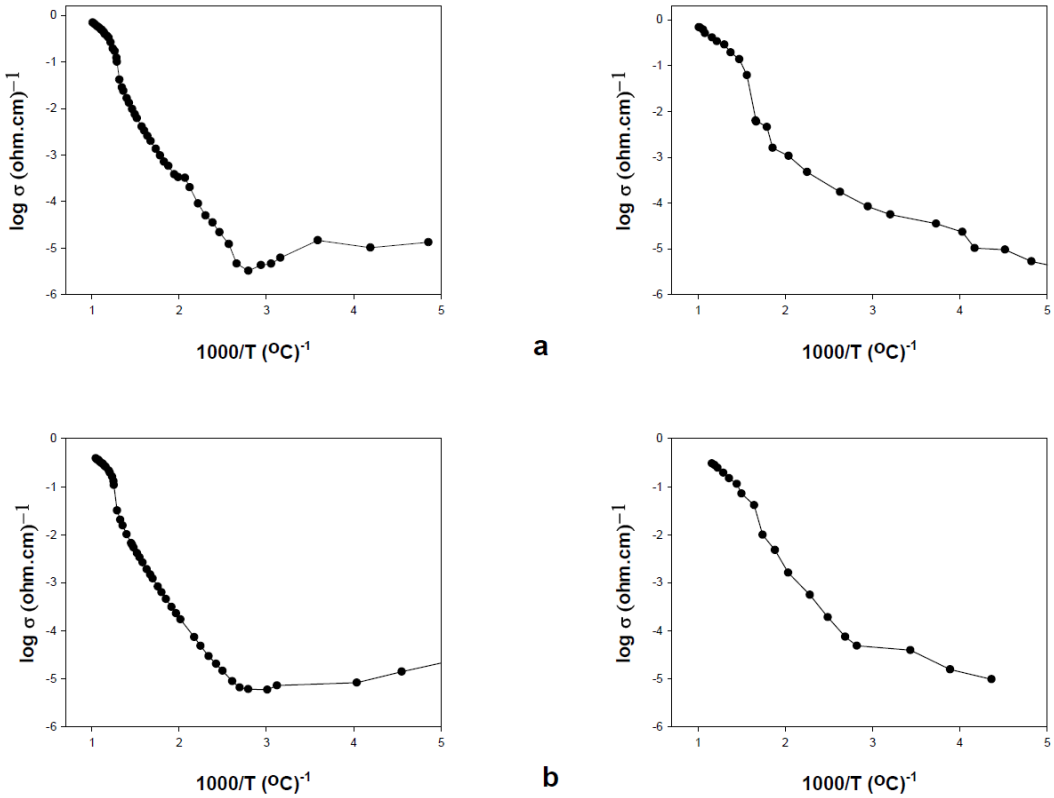
Şekil 3.48. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B2 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



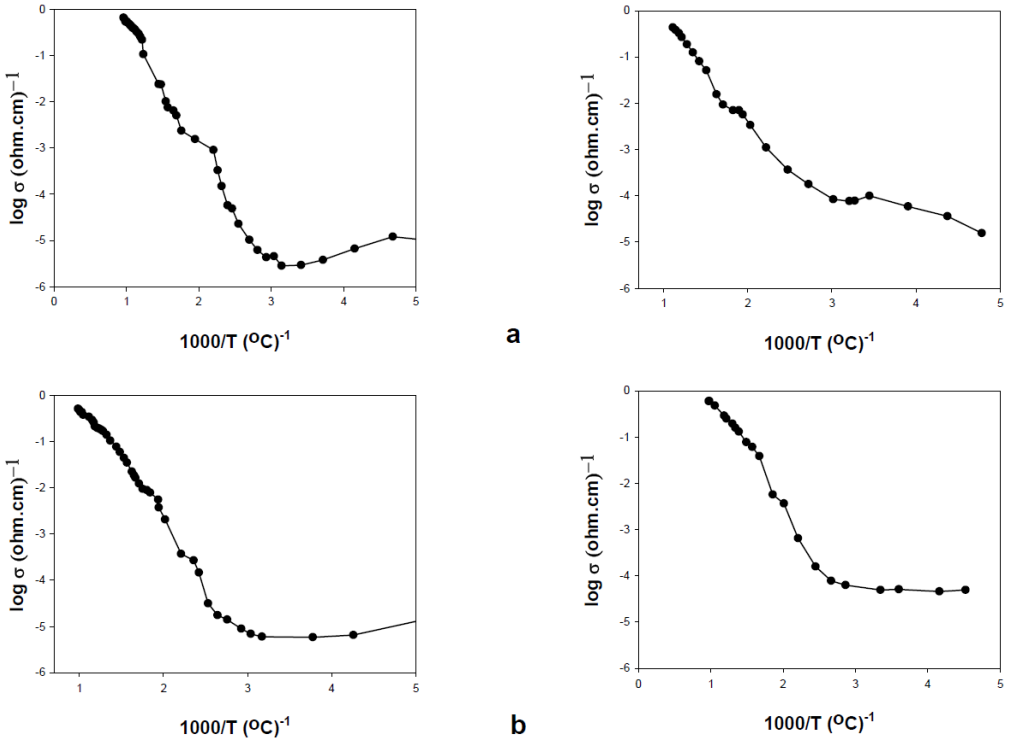
Şekil 3.49. 750 °C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B3 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



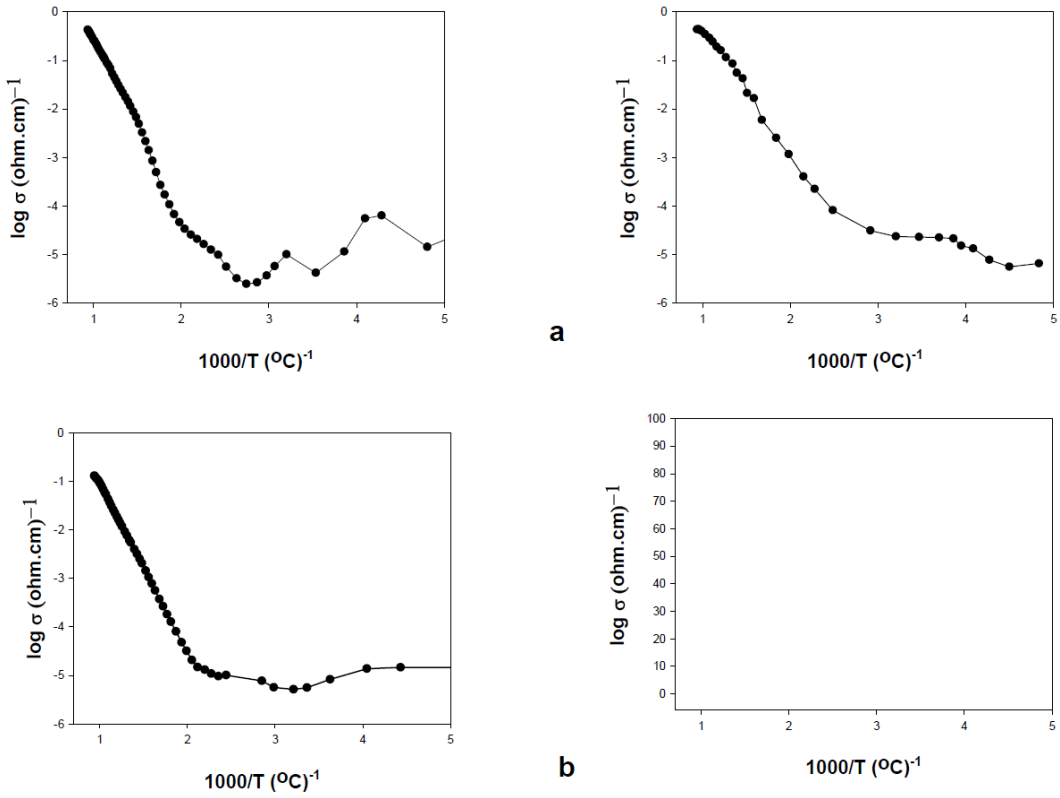
Şekil 3.50. 750 °C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B4 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



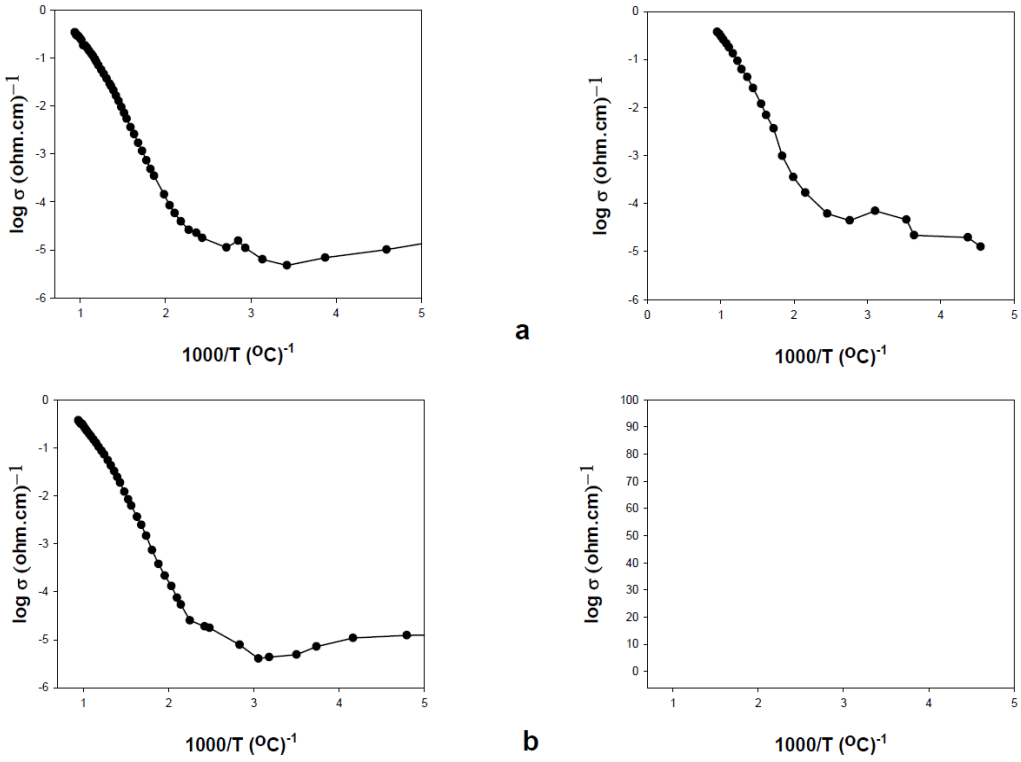
Şekil 3.51. 750 °C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B5 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



Şekil 3.52. 750 °C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B6 numunesine ait Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



Şekil 3.53. 750 ºC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B7 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



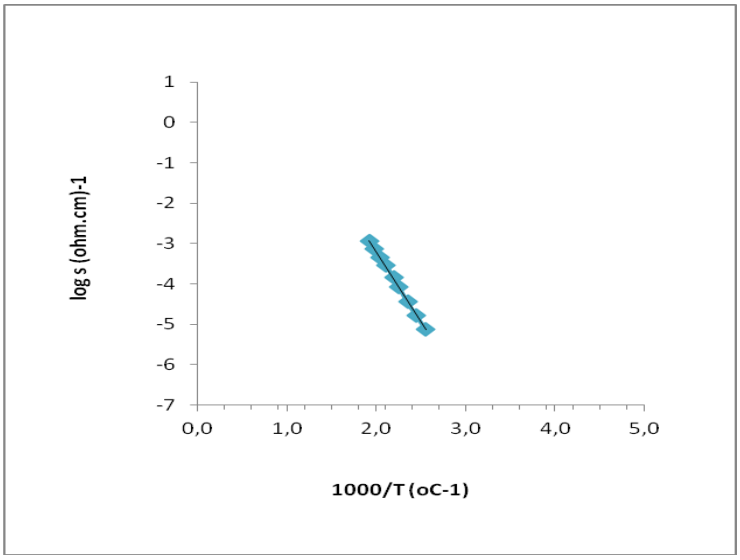
Şekil 3.54. 750 ºC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B8 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları

Tablo 3.5. Nano-Sm_2O_3 - Yb_2O_3 - Bi_2O_3 üçlü sistemine ait elektriksel iletkenlik verilerinin karşılaştırılması.

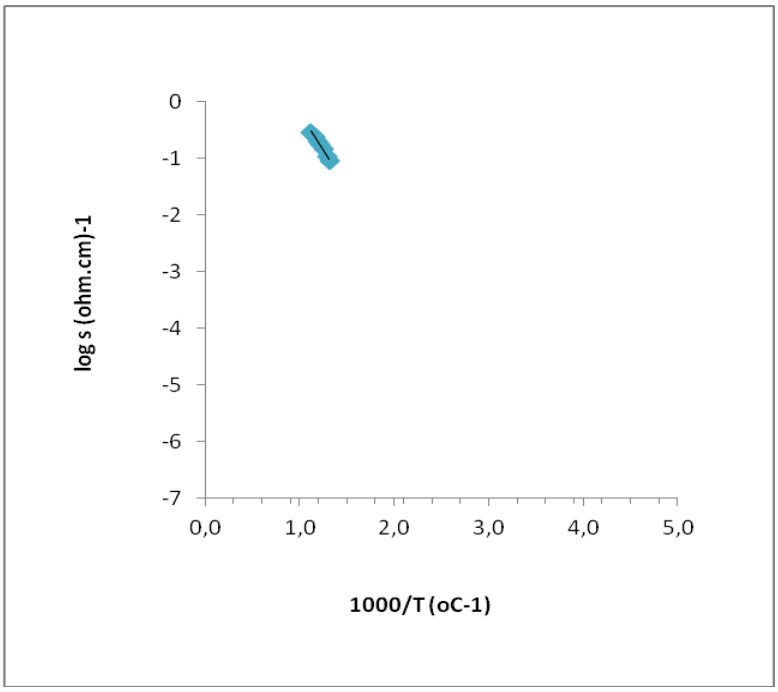
Numune	σ $(ohm.cm)^{-1}$ (iletkenlik)	Log σ $(ohm.cm)^{-1}$	Sıcaklık (^oC)
B1	1.71E-01	-0.76	820±5
B2	3.63E-01	-0.43	820±5
B3	3.05E-01	-0.51	820±5
B4	1.04E-01	-0.98	820±5
B5	2.65E-01	-0.57	820±5
B6	2.18E-01	-0.66	820±5
B7	5.38E-02	-1.26	820±5
B8	1.04E-01	-0.98	820±5

Tablo 3.5'de elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları karşılaştırılmıştır. Genel olarak elektriksel iletkenlik ölçümlerinin sonucunda görüldüğü üzere elde edilen karakteristiklerde iletkenlik mekanizmasını üç bölgede açıklayabiliriz. Malzemeye bağlı olarak oda sıcaklığından yaklaşık 300-350 ^oC 'ye kadar iletkenlik mekanizmasının elektronik olup göreli olarak azaldığı ya da sabit kaldığı, 350-650 ^oC aralığında iletkenliğin oksijen anyonları tarafından gerçekleştirildiği ve üstel bir şekilde arttığı, 650 ^oC ve sonrası sıcaklıklarda ise gerek iyonik gerekse de elektronik iletkenliği birlikte en üst seviyeye ulaşmaktadır.

3.2.2.1. Aktivasyon enerjisi



Şekil 3.55. Nano-%10 mol Sm_2O_3-%5 mol Sm_2O_3 katkılı δ-fazı Bi_2O_3(750 ^oC, 100 sa) sisteminin düşük sıcaklık bölgesi için Arrhenius eğrisi.



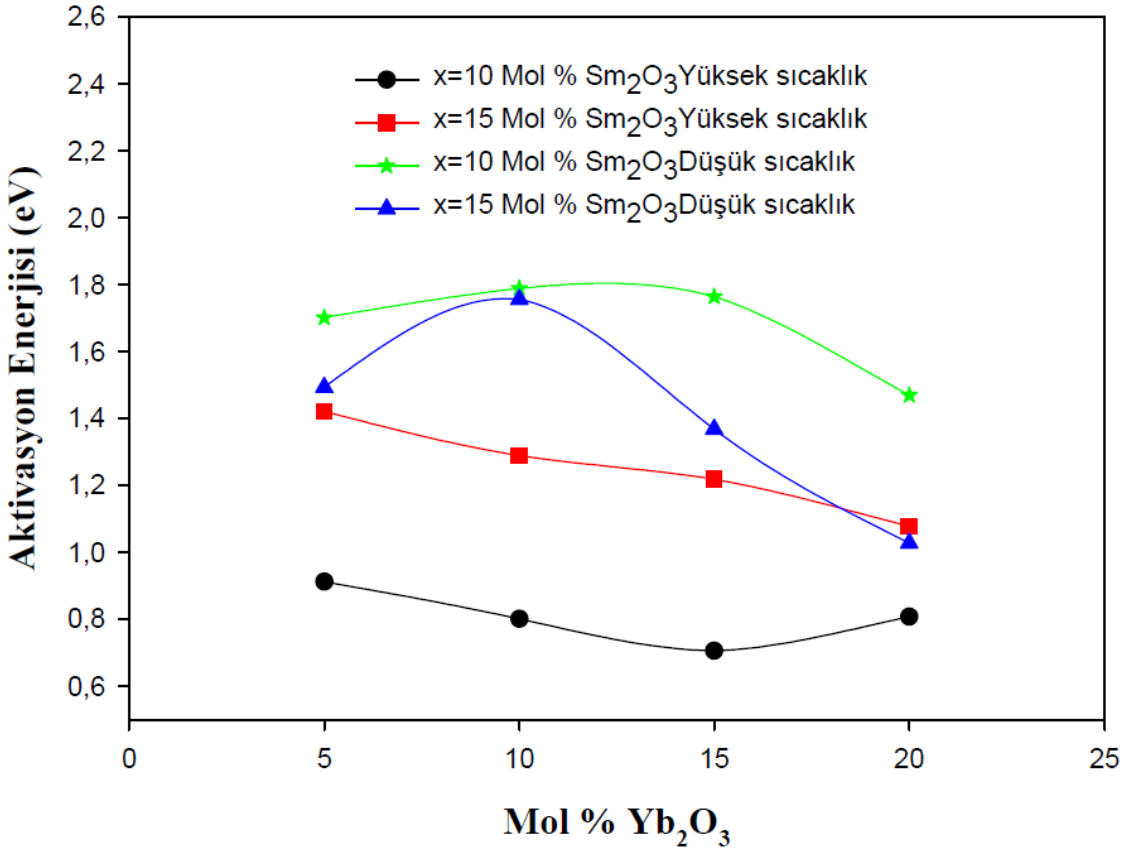
Şekil 3.56. Nano-%10 mol Sm_2O_3-%5 mol Yb_2O_3 katkılı δ-fazı Bi_2O_3(750 ^oC, 100 sa) sisteminin yüksek sıcaklık bölgesi için Arrhenius eğrisi.

Şekil 3. 55, 3. 56' da Bölüm 2.1.4.1' de detaylı bir şekilde açıklanan Arrhenius eğrisi görülmektedir. Bu eğrilerden hareketle Tablo 3. 6 elde edilmiştir.

Tablo 3.6. Nano-Sm_2O_3, Yb_2O_3 ve Bi_2O_3 katkılı üçlü bileşiklerin aktivasyon enerjileri

Sentez Sıcaklığı (^oC)	Numune	Düşük sıcaklık bölgesi E_a (eV)	Yüksek sıcaklık bölgesi E_a (eV)
750	B1	1,7020	0,9124
	B2	1,7892	0,8012
	B3	1,7648	0,7062
	B4	1,4697	0,8082
	B5	1,4938	1,4210
	B6	1,7563	1,2892
	B7	1,3678	1,2184
	B8	1,0276	1,0774

Tablo 3.6. incelendiğinde yüksek sıcaklık bölgesi için (650 ^{o}C ve sonrası) 0,9124 ≤ E_a ≤ 1,4210 eV, düşük sıcaklık bölgesi için (350- 650 ^{o}C) 1,0276 ≤ E_a ≤ 1,7892 eV aralığında değişmektedir. Şekil 3.57 grafiklerinde δ-fazına sahip bileşiklerin aktivasyon enerjilerindeki değişim belirtilmiştir. Grafik; Sm_2O_3 – Yb_2O_3 katkılı sistemde Sm_2O_3 katkı miktarının sabit tutulup Yb_2O_3 katkı miktarının artışına göre incelendiğinde aktivasyon enerjileri genel olarak düşüş göstermiştir. %15 mol Sm_2O_3 düşük sıcaklığı bölgesinde çok az bir artış görülmektedir. Bu artış ölçüm sonuçlarındaki faz geçişlerinin etkisinden ve düşük sıcaklıklardaki dalgalanmalardan olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.57. Nano-Sm_2O_3 ve Yb_2O_3, aktivasyon enerjilerinin katkı miktarına bağlı değişimi.

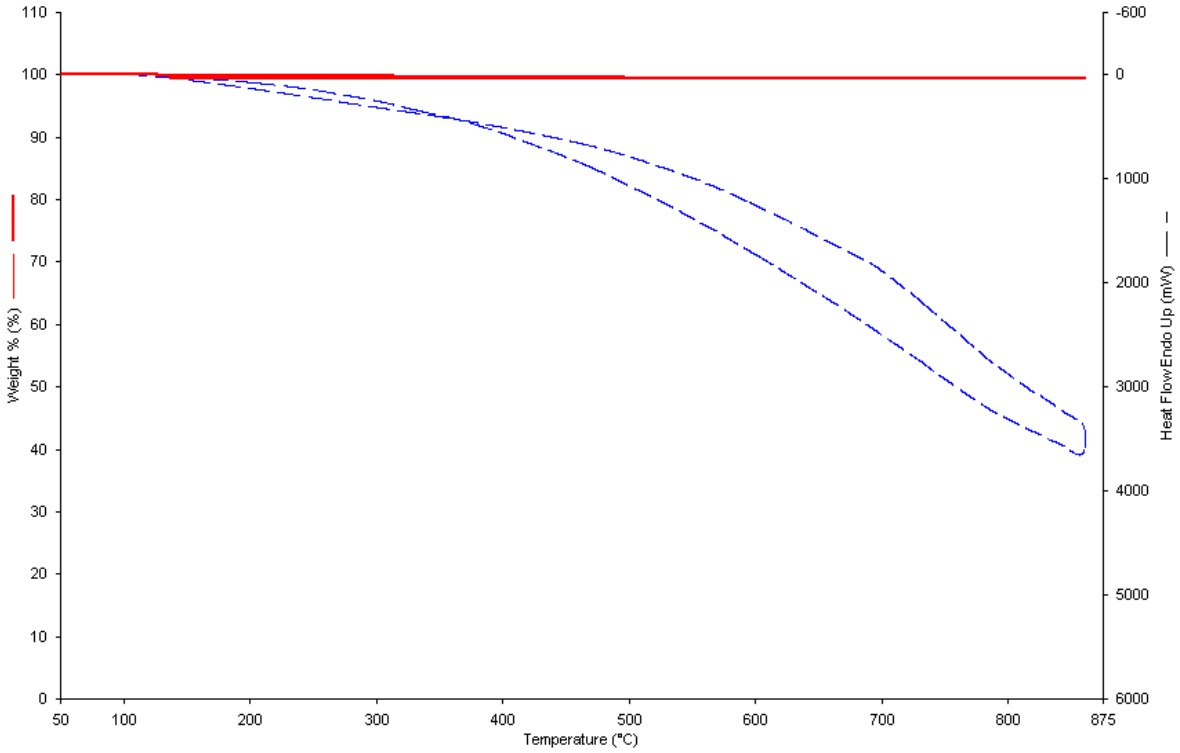
3.2.3. TG/DTA Ölçümlerinin Sonuçları

TG/DTA ölçümleri materyal biliminde, fizikte ve kimyada iyi şekilde uygulanan bir yöntemlerdir. Numunenin sürekli sıcaklık değişimine karşı sıcaklık farkı ve kütle değişimi ölçümleri örnek materyalin kimyasal reaksiyonları ve yapısal değişiklikleri hakkında bilgi verir. Bu nedenle, numunelerin termal davranışlarını veren TG/DTA

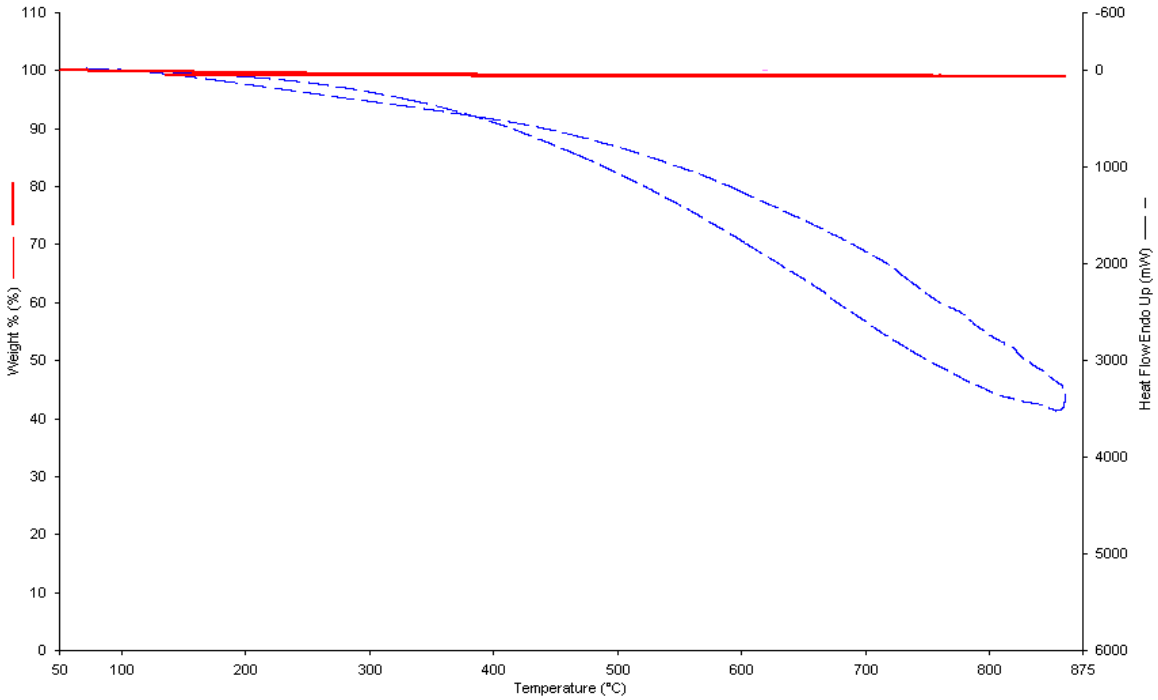
ölçümleri yapılmış ve elde edilen veriler XRD sonuçları ile karşılaştırılarak örneğin kristal yapısının hangi faza sahip olduğunu belirlemekte kullanılmıştır.

Bunun için, bütün örneklerin (B1-B8) TG/DTA ölçümleri yapılmış, fakat benzer özellik gösterdiğinden dolayı hepsi verilmemiştir, verilen bu ölçümler Şekil 3. 58- 3. 59' de gösterilmiştir. Şekillerde 750°C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan ve yine aynı işleme tabi tutulan numunelerin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki numunelerin TG/DTA grafikleri görülmektedir. 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki δ-Bi_2O_3 fazına sahip olan B2, B4, B5, B6, B7, B8 numunelerin DTA eğrisinde görüldüğü gibi ne bir egzotermik nede endotermik reaksiyon olgusu görülmemektedir. Buna karşılık B1, B3 numunelerinde böyle bir kararlılık gözükmemektedir. Endotermik bir reaksiyon olduğu ve XRD sonuçlarında görülen dalgalanmaların gerçekten bu söz konusu numuneler için faz geçişi olduğu burada teyit edilmiştir. Diğer taraftan, bütün örneklerin TGA grafiklerine bakıldığı zaman önemsenmeyecek kadar (%0.05 gibi) bir kütle eksilişi ve artışı görülmektedir.

Bu sonuçlara göre, numunelerin kararlı δ-fazına sahip olduğunun kanıtı olan düzgün eğriler elde edilmiştir. Aynı numunenin iletkenlik ve XRD ölçümlerine bakıldığında her sıcaklıkla numunenin sahip olduğu fazın değişmediği görülmektedir. Böylece, daha önce elde edilen bulguların TG/DTA ölçümleriyle de kanıtlandığı görülmektedir.



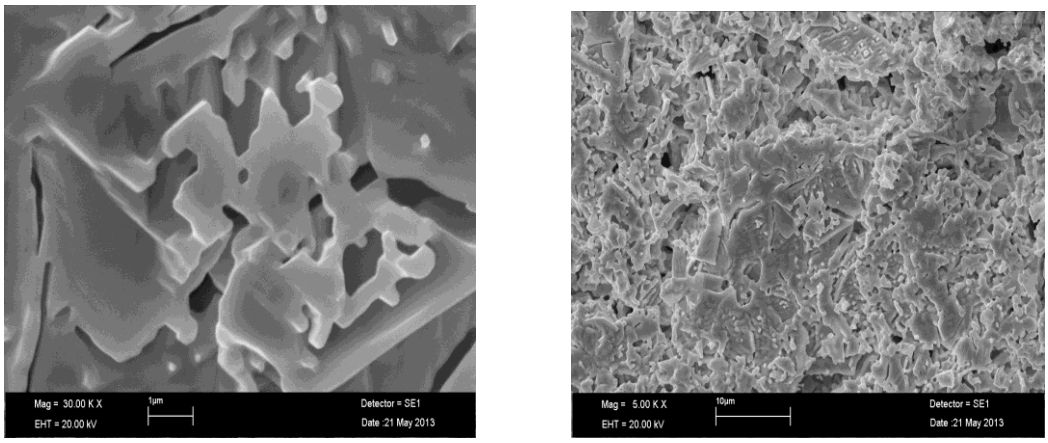
Şekil 3.58. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B4 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği



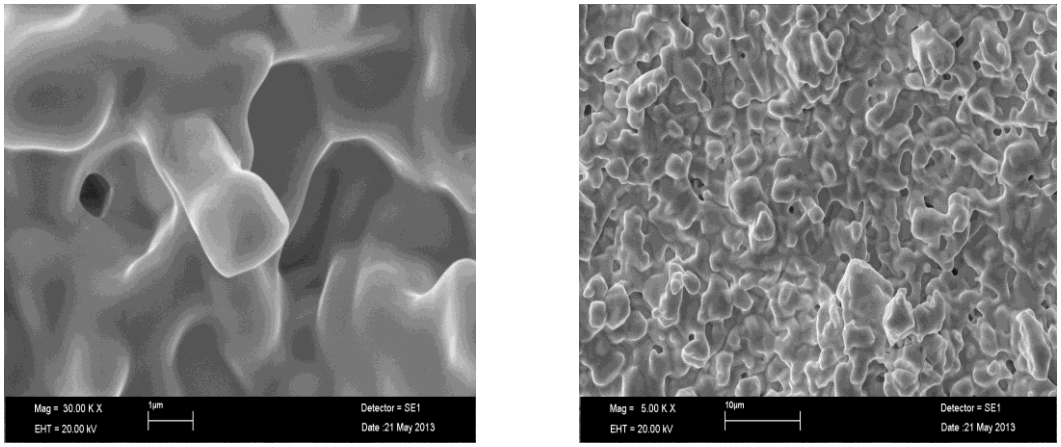
Şekil 3.59. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B5 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği

3.2.4. SEM Ölçümlerinin Sonuçları

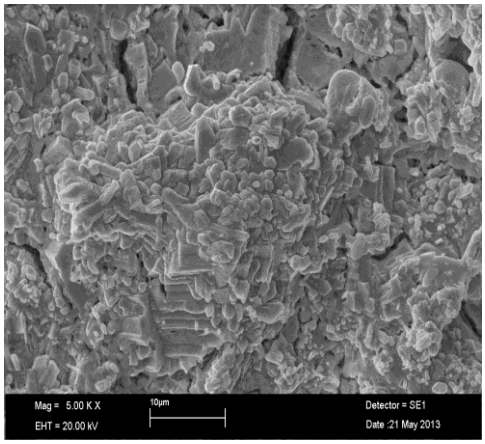
Elde edilen Nano-$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$ üçlü-sistem örneklerinin yüzeysel yapılarını incelemek için SEM görüntüleri alınmış ve bu üçlü-sisteme ait benzer karakter göstermesinden dolayı bazı örneklerin SEM görüntüleri Şekil 3.60-3.62'de verilmiştir. Örneklerin görüntülerinde olmasını beklediğimiz şekilde tanelerin birbiri ile temas halinde, düz bir yapı elde edildiği görülmektedir. Yapılarda birbirinden çok farklı bir görüntüye rastlanmadığından bazı örneklerin görüntüleri verilmiştir.

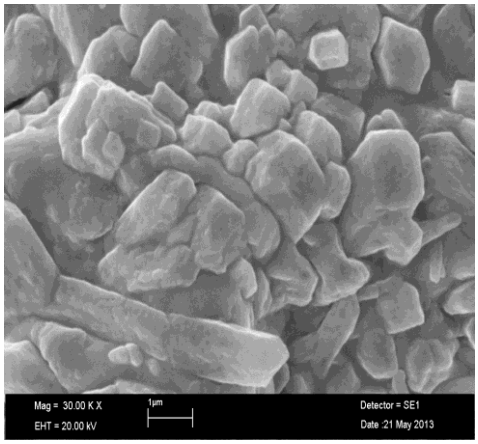


Şekil 3.60. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B1 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri.



Şekil 3.61. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B2 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri.





Şekil 3.62. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan B3 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri.

3.3. $(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ $(Sm_2O_3)_x$ $(CeO_2)_y$ ve CeO_2=Yb_2O_3 Üçlü Sistemleri

Bu bölümde, Nano yapıdaki üçlü sistemleri çalışılan ilk örneklerin Mikro yapıdaki $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(CeO_2)_y$ ve $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$ üçlü sistemleri çalışıldı. Üçlü sistemlerin x=10 mol ve y=5, 20 mol , x=15 mol ve y=5, 20 mol katkı oranında örnek numuneler 100 saat süreyle 750°C' de ısıl işleme tabi tutularak katı hal reaksiyonu ile hazırlandı.

Tablo 3.7. Sm_2O_3, Yb_2O_3, CeO_2 katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri (%)

Numune	Sm_2O_3	CeO_2	Bi_2O_3
C1	10	5	85
C2	10	20	70
C3	15	5	80
C4	15	20	65

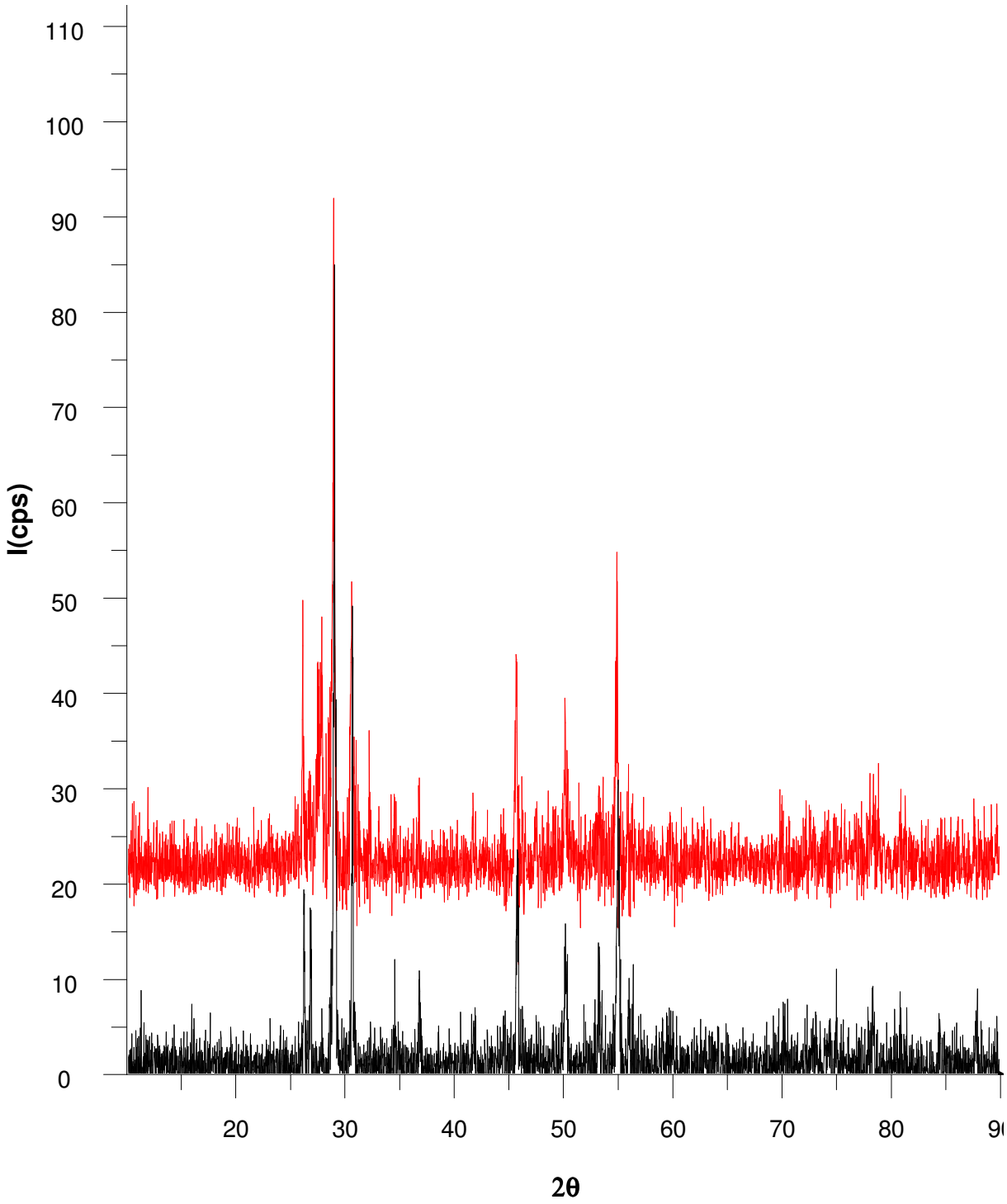
Numune	Sm_2O_3	Yb_2O_3	Bi_2O_3
D1	10	5	85
D2	10	20	70
D3	15	5	80
D4	15	20	65

Katı oksit yakıt hücresi (KOYP) örnekleri için geliştirilen bu elektrolitlerin yapısal özellikleri X-ışınları toz difraksiyonu yöntemi ve Termal Analiz Yöntemiyle karakterize edildi. Yine bu elektrolitlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi için dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçümleri yapıldı. Açık atmosferde yürütülen tepkimelerde elde edilen ürünler X-ışınları toz difraksiyon sistemi ile alınan toz desenlerinin indekslemeleri yapıldı.

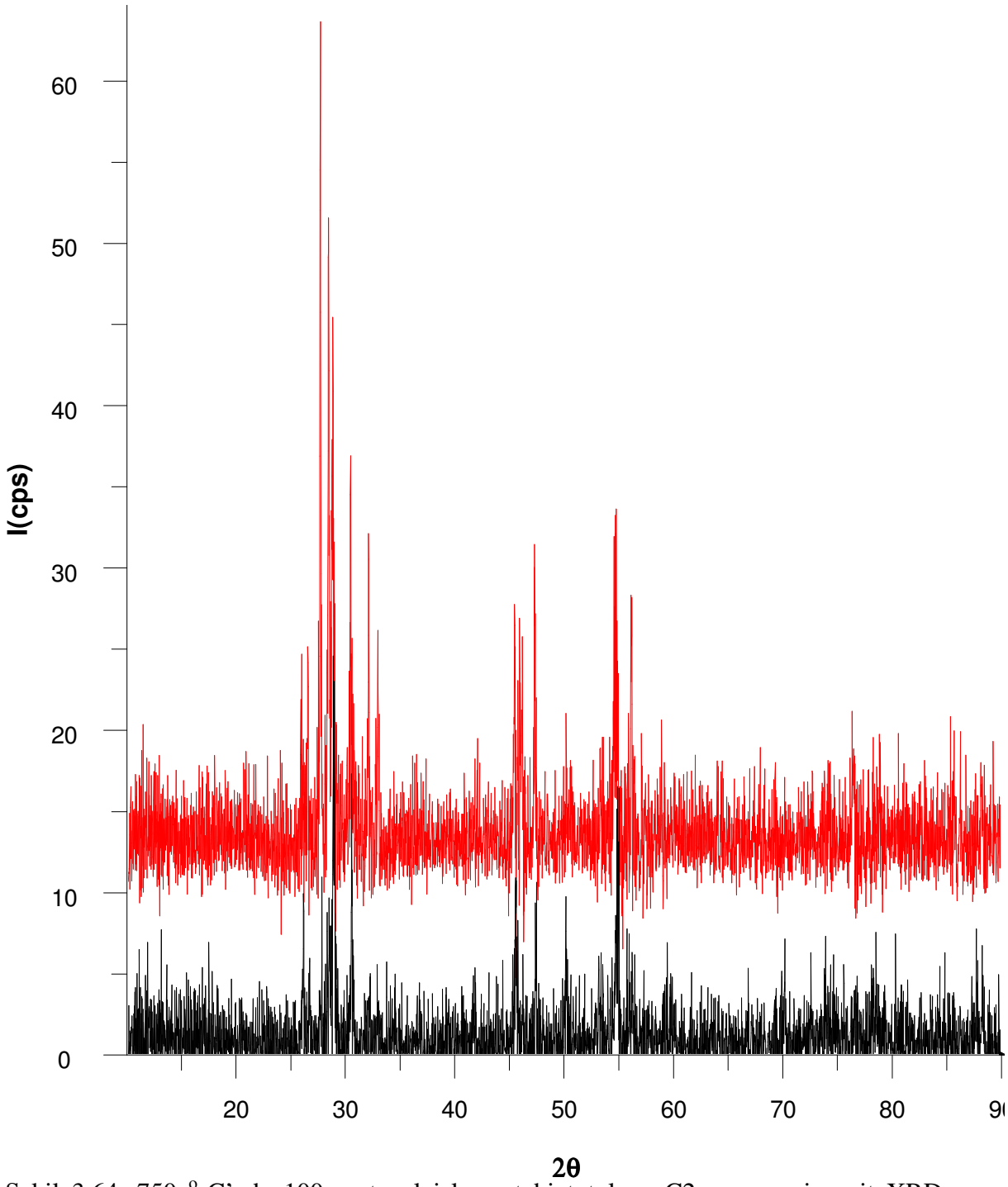
3.3.1. XRD Ölçümlerinin Sonuçları

750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işlem sonrasında karışımlar agat havanda öğütüldükten sonra örneklerden uygun miktarlarda numuneler alınarak XRD ölçümleri yapıldı ve $2\Theta = 10^{o}$–90° tarama açısıyla $0{,}002^{o}$/dak. adım aralığında XRD toz desenleri alındı. Elde edilen toz desenlerini analiz etmek için Diffrac Plus Eva paket programı kullanılarak karışımlara ait her toz deseni incelenip, kristal sistemi, birim hücre parametreleri (a, b, c , α, β, γ), Miller indisleri (h, k, l) ve düzlemler arası uzaklık (d) değerleri belirlenmeye çalışıldı.

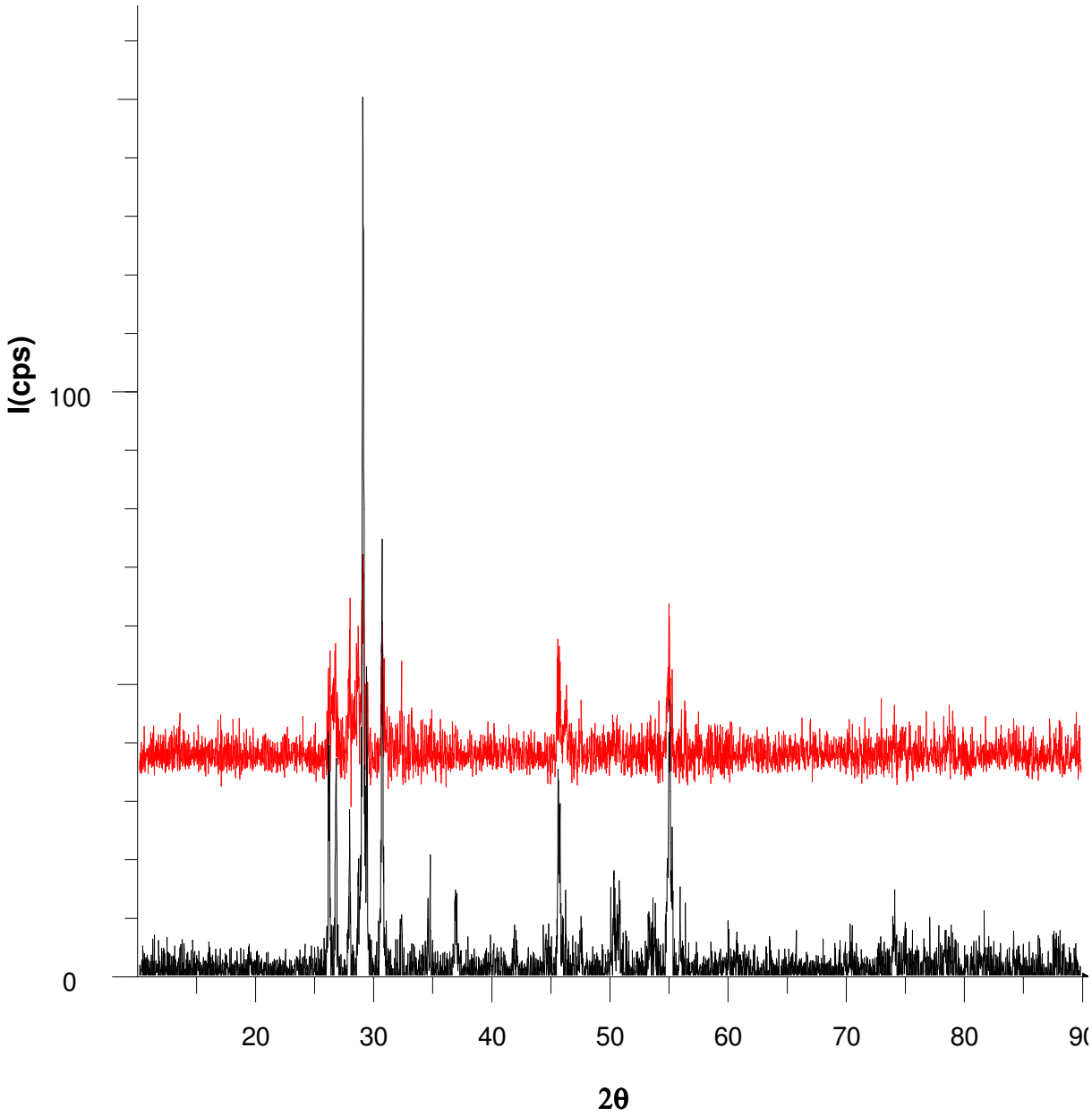
Bu ölçüm sonuçları Şekil 3.63 - Şekil 3.70 'de gösterilmiştir. Sonuç olarak, numuneler başlangıçta (şekillerin a ile gösterilen durumu) kararsız halde iken 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu (şekillerin b ile gösterilen durumu) kararlı yapıya geçiş söz konusudur. Bu şekillerin içerisindeki gürültülerin yok edilememesinden dolayı sonuçlar açıkça görülememektedir. Diğer ölçümlerle beraber (elektriksel iletkenlik ölçümleri, DTA/TG ölçümleri ve SEM ölçümleri) düşünüldüğünde C4, D2, D4 numuneleri başlangıçta kararsız faz olmalarına rağmen 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu Bi_2O_3'ün yüksek iletkenlik mertebesine sahip olan δ-Bi_2O_3 kararlı fazına dönüşmüştür. Böylelikle elde etmeyi amaçladığımız kararlı ve geçirgenliği en yüksek kararlı fazı elde etmiş bulunuyoruz. Buna karşılık C1, C2, C3, D1, D3 numunelerinde böyle bir kararlılık gözükmemektedir. Bunun nedeni olarak katkı oranlarının miktarı arttırıldığında sistemde kararlılık meydana gelmektedir.



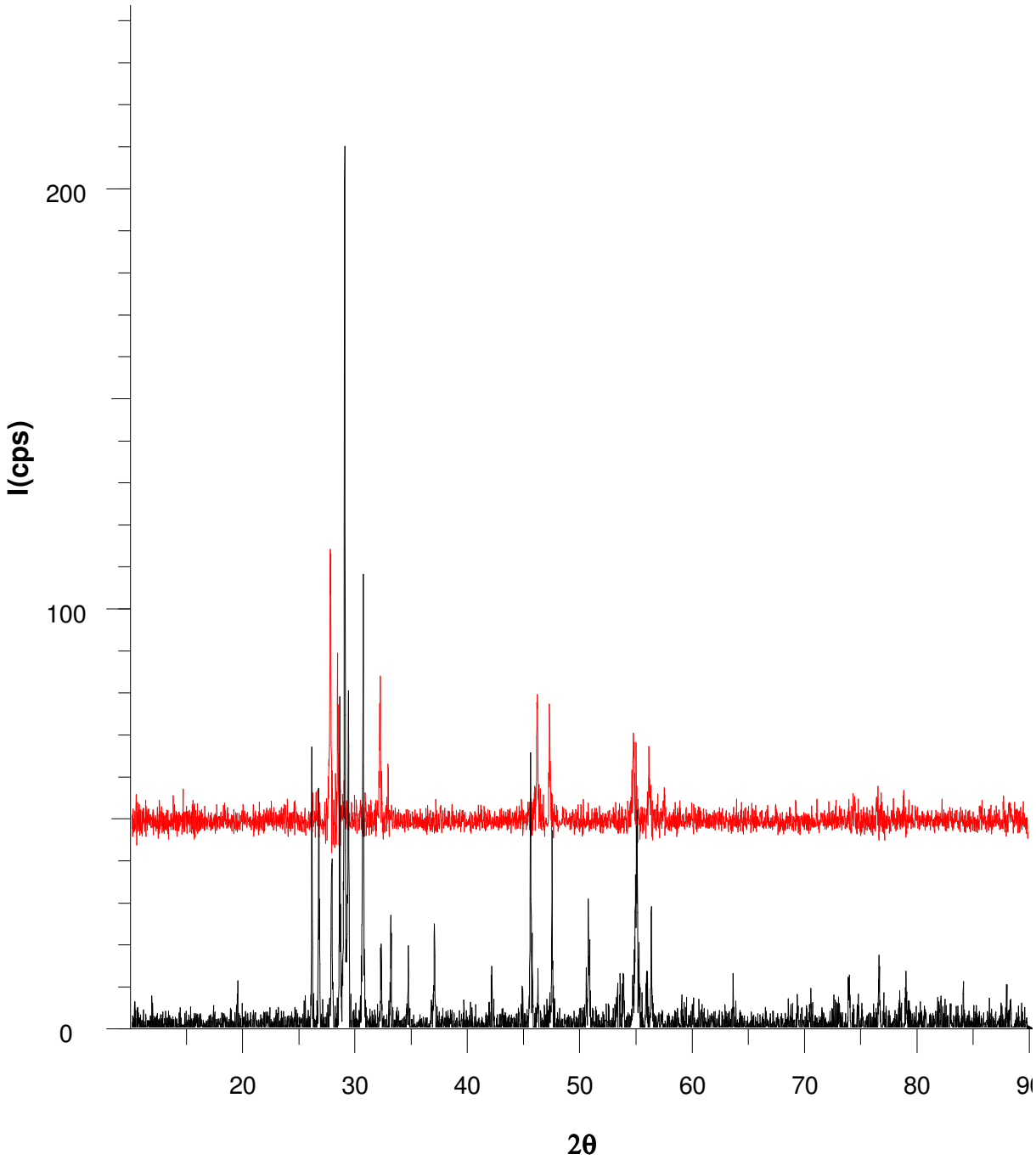
Şekil 3.63. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C1 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri C1 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri C1 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.



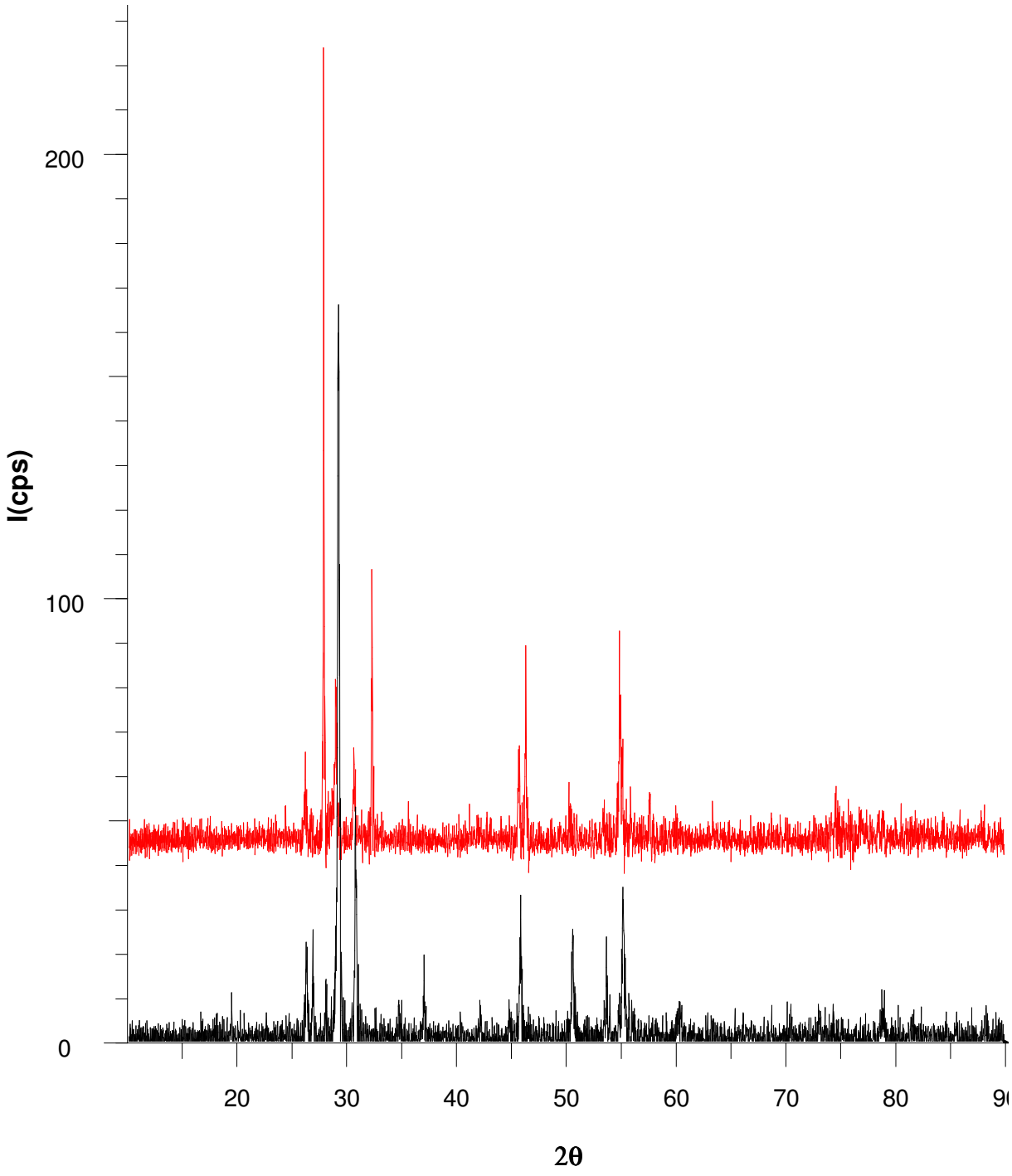
Şekil 3.64. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C2 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri C2 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri C2 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.



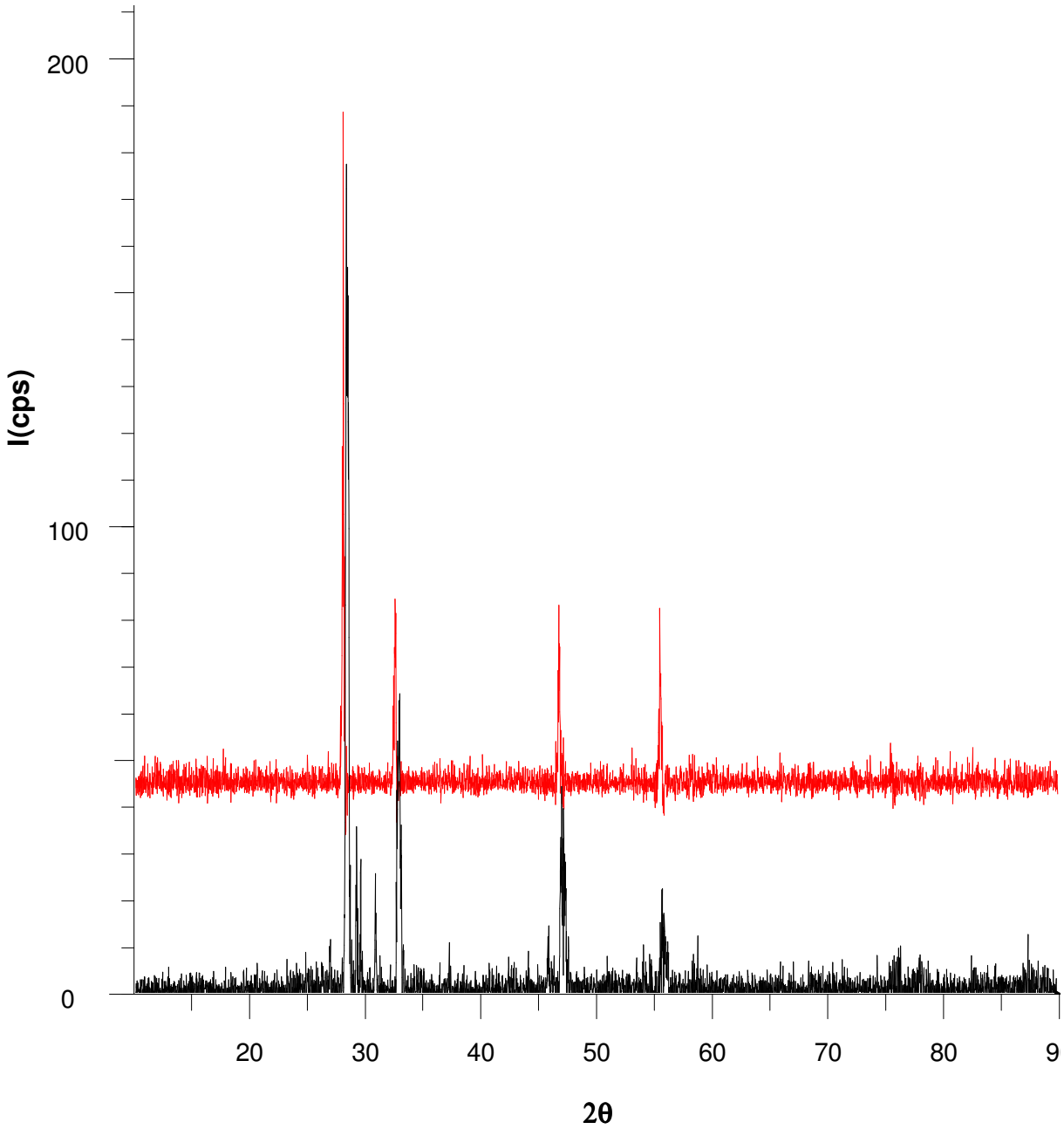
Şekil 3.65. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C3 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri C3 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri C3 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.



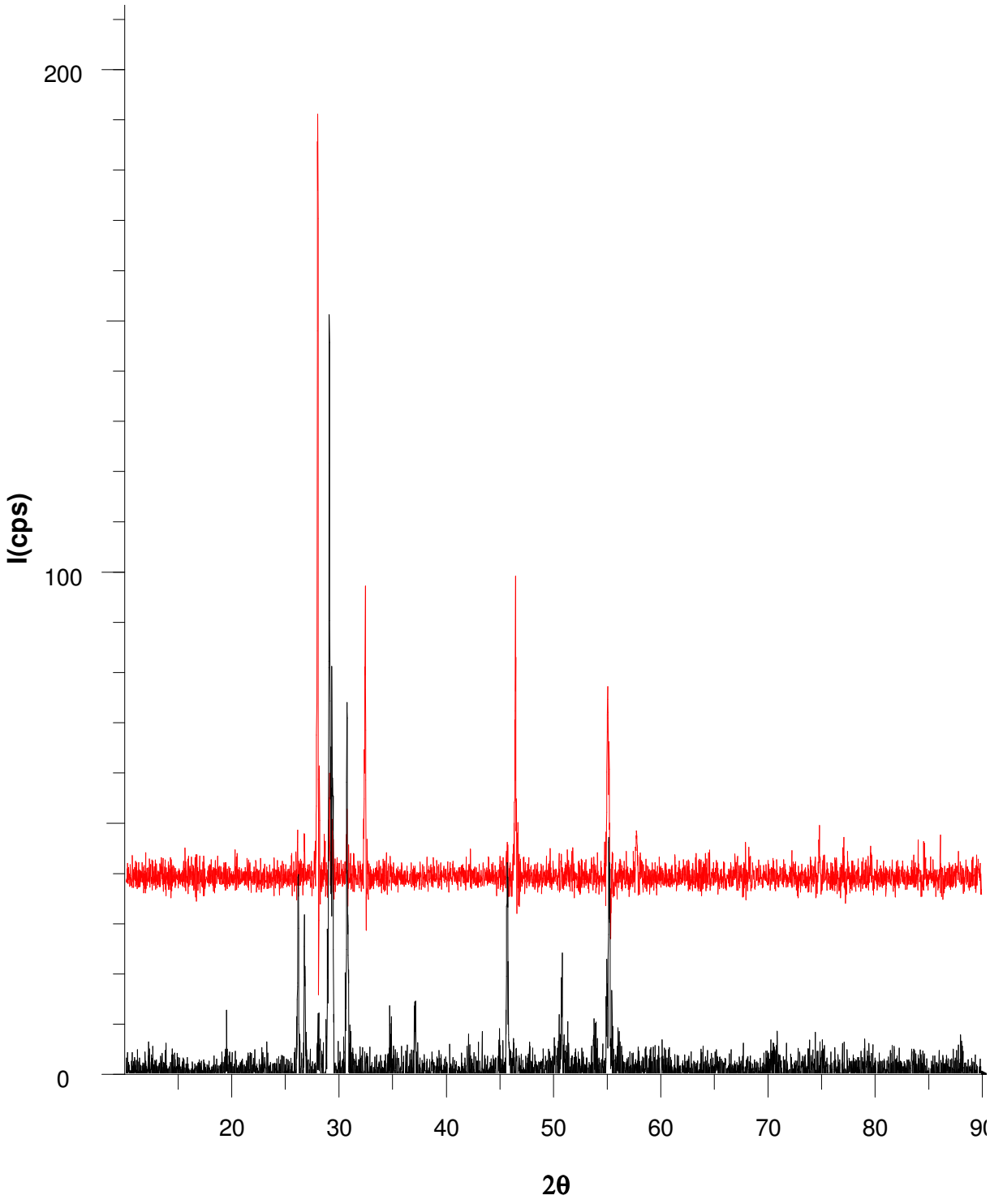
Şekil 3.66. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C4 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri C4 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri C4 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu.



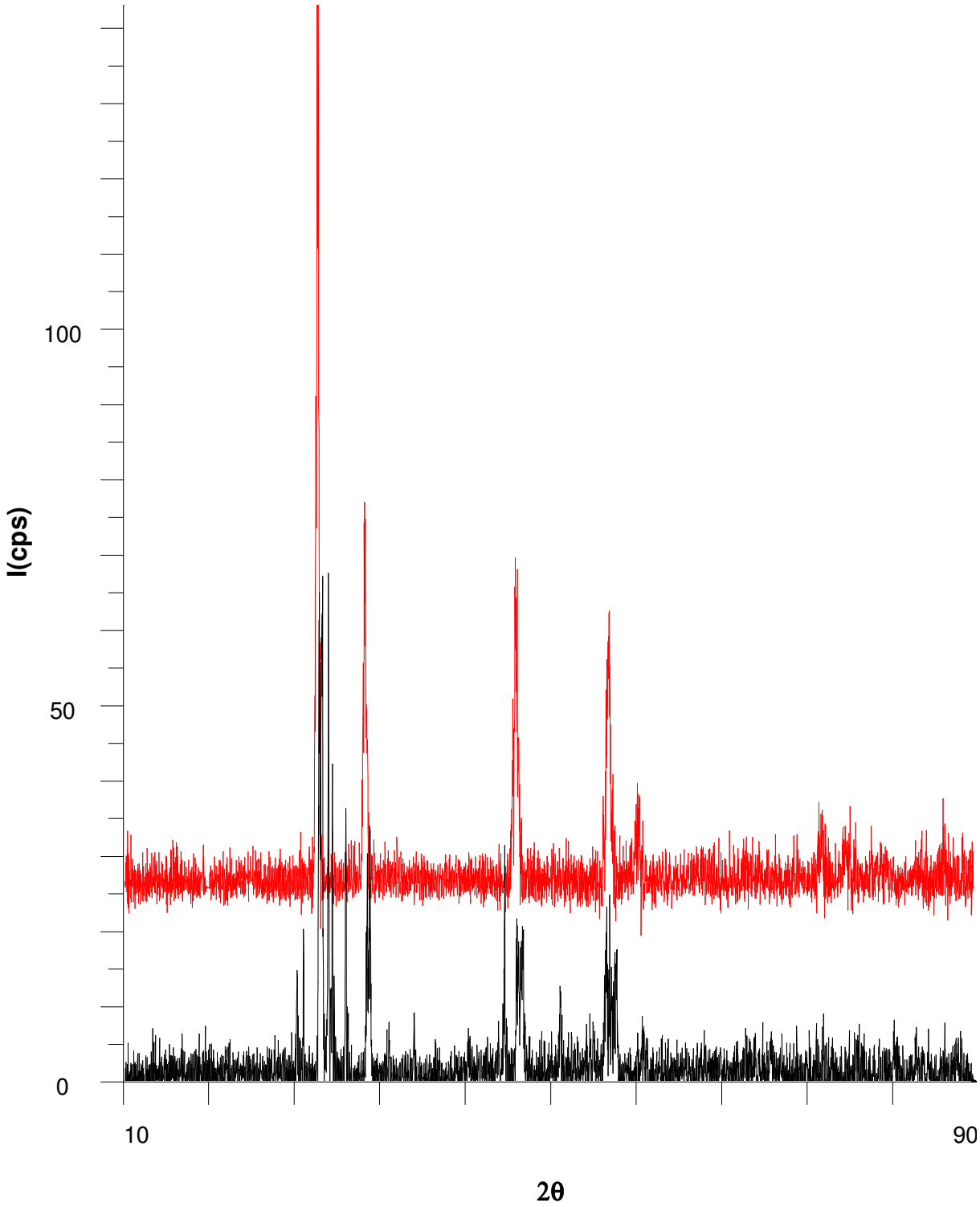
Şekil 3.67. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D1 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri D1 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri D1 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu



Şekil 3.68. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D2 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri D2 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri D2 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu



Şekil 3.69. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D3 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri D3 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri D3 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu

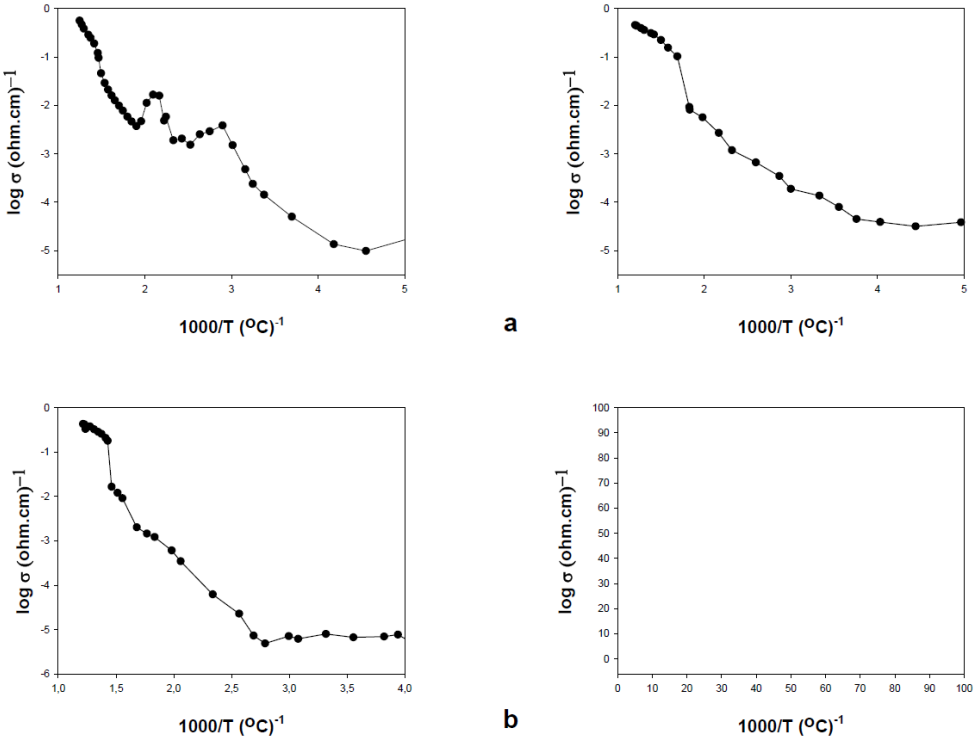


Şekil 3.70. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D4 numunesine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması; (a) Alttaki spektrum çizgileri D4 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki XRD spektrumu, (b) Üstteki spektrum çizgileri D4 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki XRD spektrumu

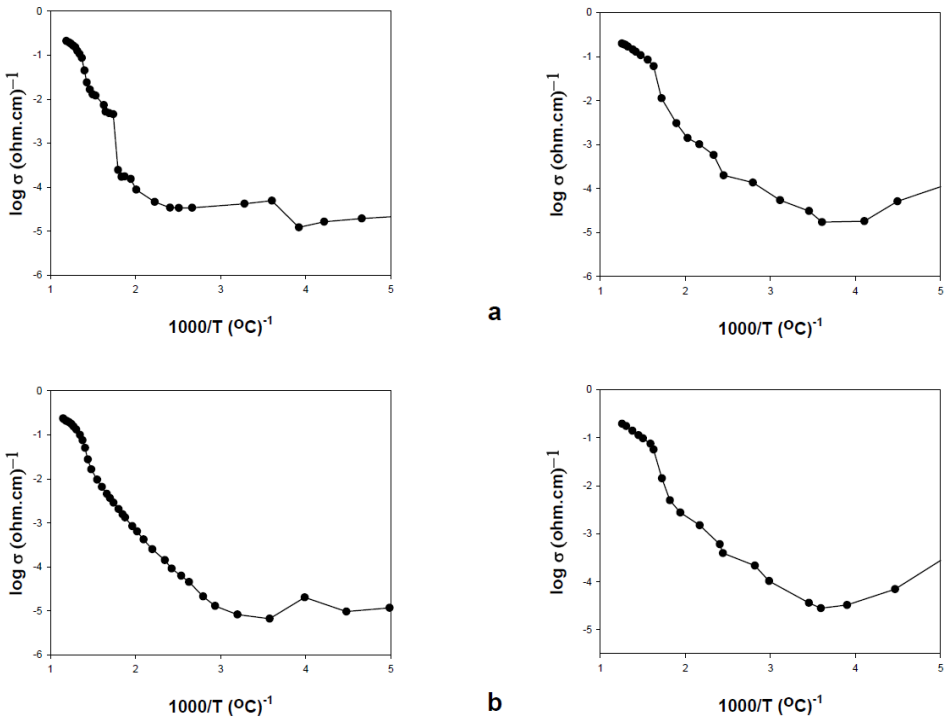
3.3.2. Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Sonuçları

Sm_2O_3 Yb_2O_3 ve CeO_2 katkılanarak elde edilmiş toz numunelerin elektriksel iletkenlikleri four-probe d.c. iletkenlik ölçüm tekniği ile ölçüldü. Bütün ölçüm DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Bu sistem PC, Interface kart, tarayıcı (scanner) kartlı multimetre, programlanabilir güç kaynağı ve bu amaç için yazılmış bilgisayar programlarından oluşmaktadır. Kontaklar 0.5 mm çaplı platin teller numune üzerine temas edecek şekilde yerleştirildi. Toz numuneler 13 mm çaplı tabletler şeklinde 7-8 ton basınç altında ve yaklaşık 1mm kalınlığında çelik kalıpta preslendi. Bu işlem Specac marka pres makinası ile gerçekleştirildi. Paletler 100 saat ve 750°C sıcaklıkta kül fırında ısıl işleme tabi tutuldu. Bu tabletler daha sonra iletkenlik ölçümü için yüksek ısıya dayanıklı (1500°C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilerek iletkenlikleri ölçüldü. Sistemin sıcaklığını belirleyebilmek için numune yakınlarına (1-2cm) K tipi termal çift yerleştirildi ve sıcaklık değerleri multimetreden bilgisayar kontrollü olarak alındı.

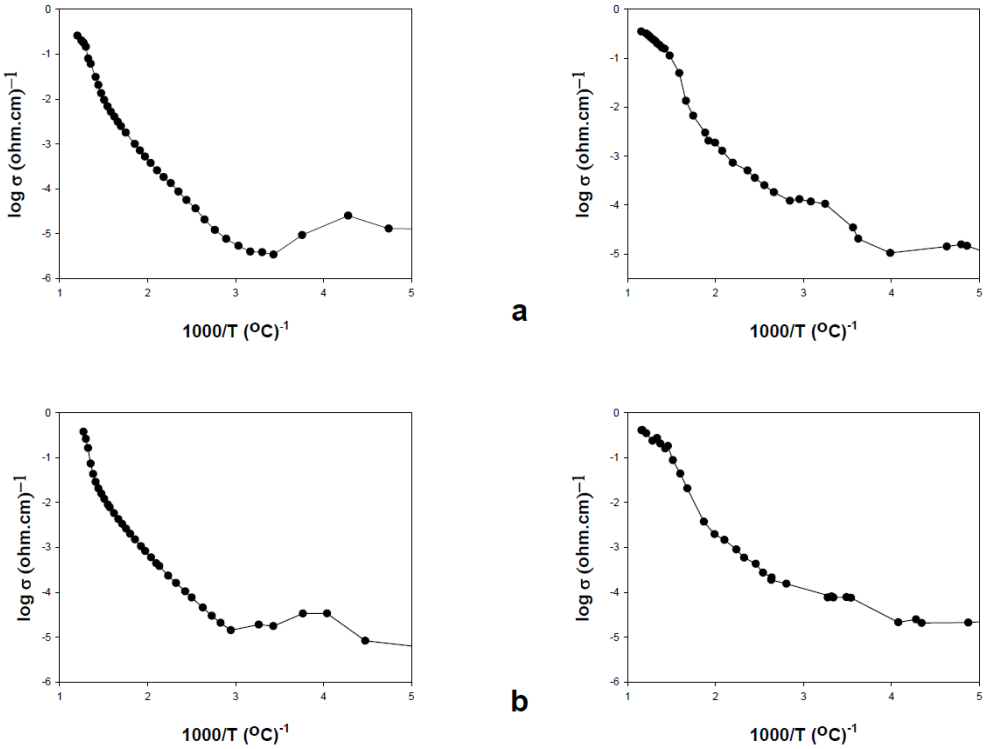
Bu ölçüm sonuçları, Şekil 3.71 - Şekil 3.78 ‘de gösterilmiştir. Sonuç olarak, numuneler 1. ısıtmada (şekillerin a ile gösterilen durumu) kararsız halde iken 2. ısıtma sonucu (şekillerin b ile gösterilen durumu) daha kararlı yapıya (faz geçişinin olmadığı) geçiş söz konusudur. Bu farklılığın nedeni, ısınma ve soğuma ile sistem daha kararlı hal almasından dolayıdır. XRD ölçüm sonuçları, DTA/TG ölçümleri ve SEM ölçümleri ile düşünüldüğünde C4, D2, D4 numuneleri Bi_2O_3’ün yüksek iletkenlik mertebesine sahip olan δ-Bi_2O_3 kararlı fazına dönüşmüştür. Böylelikle elde etmeyi amaçladığımız kararlı ve geçirgenliği en yüksek kararlı fazı veren malzemeleri elde etmiş bulunuyoruz. Buna karşılık C1, C2, C3, D1, D3 numunelerinde böyle bir kararlılık gözükmemektedir. Kararsız yapıda çoklu fazlar görülmektedir. Bunun nedeni olarak katkı oranlarının miktarı arttırıldığında sistemde kararlılık meydana gelmektedir. Bazı numunelerin soğumaları kontak kesilmesinden dolayı alınamamıştır. Şekil 3.71 - Şekil 3.78 ‘e kadar olan şekillerde (a) 1.ısıtma ve soğutma için elektriksel iletkenlik grafiği, (b) 2. ısıtma ve soğutma için elektriksel iletkenlik grafiği olarak gösterilmiştir.



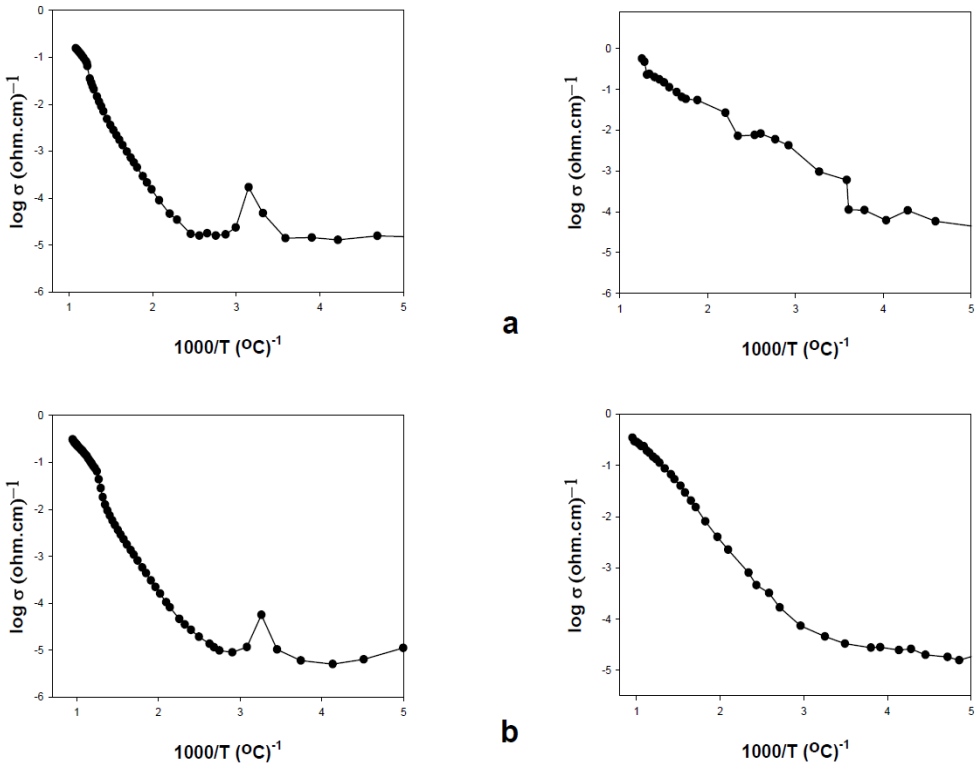
Şekil 3.71. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C1 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



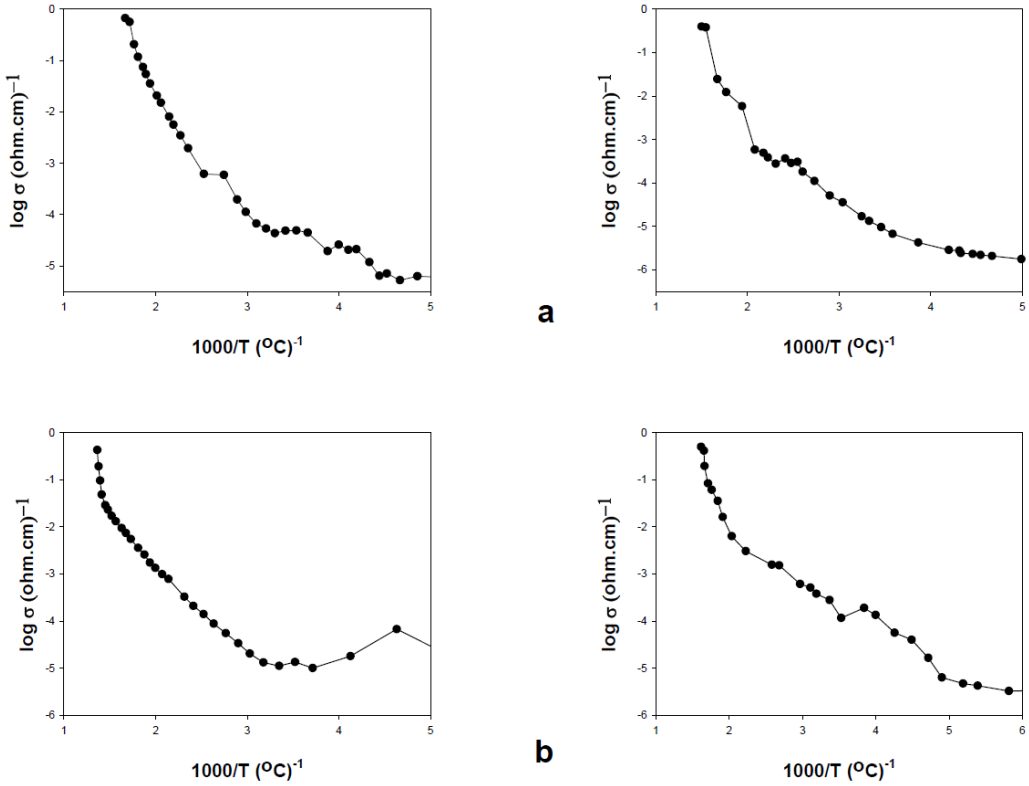
Şekil 3.72. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C2 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



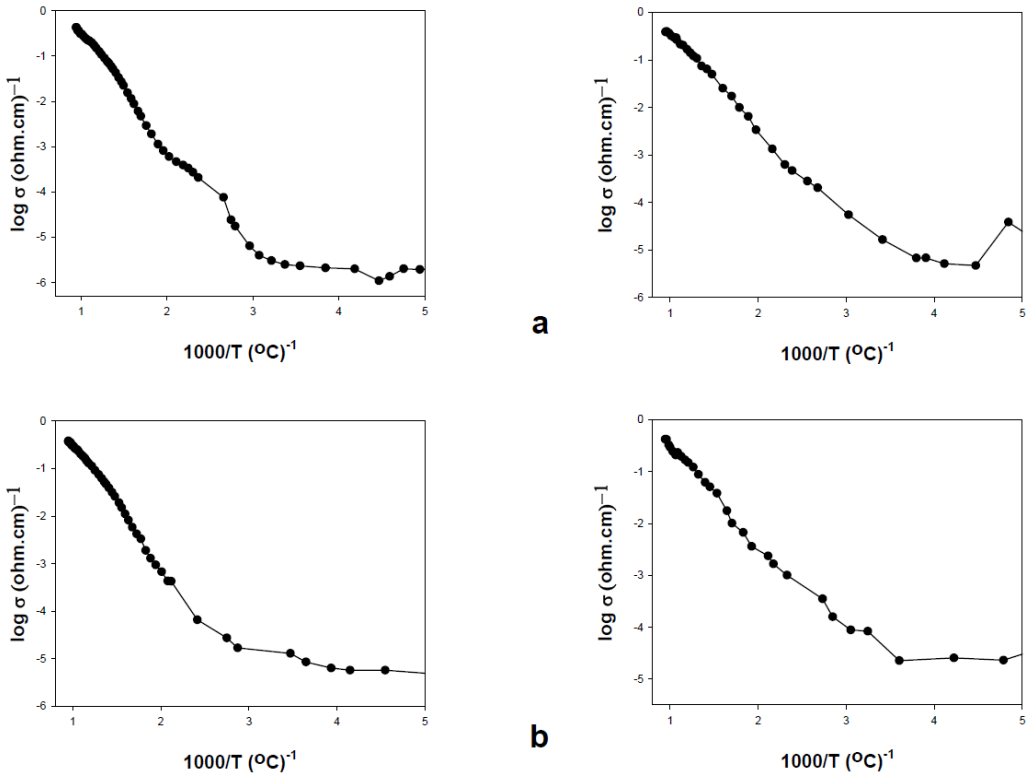
Şekil 2.73. 750 ºC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C3 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



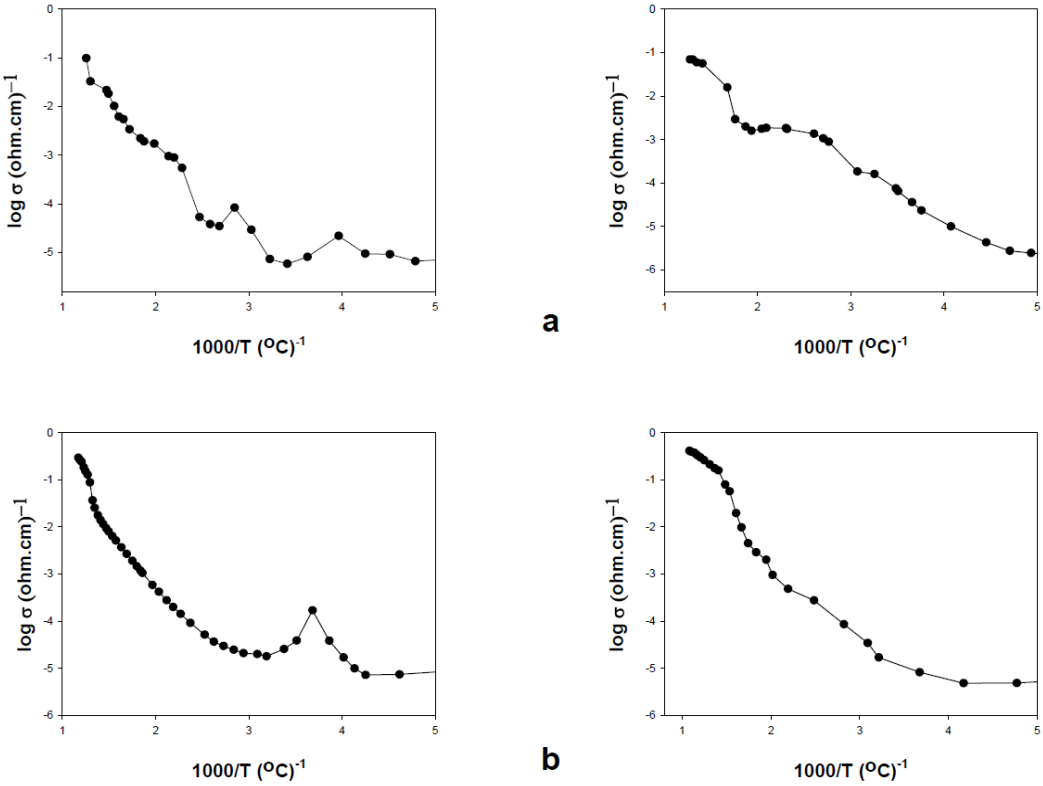
Şekil 3.74. 750 ºC' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C4 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



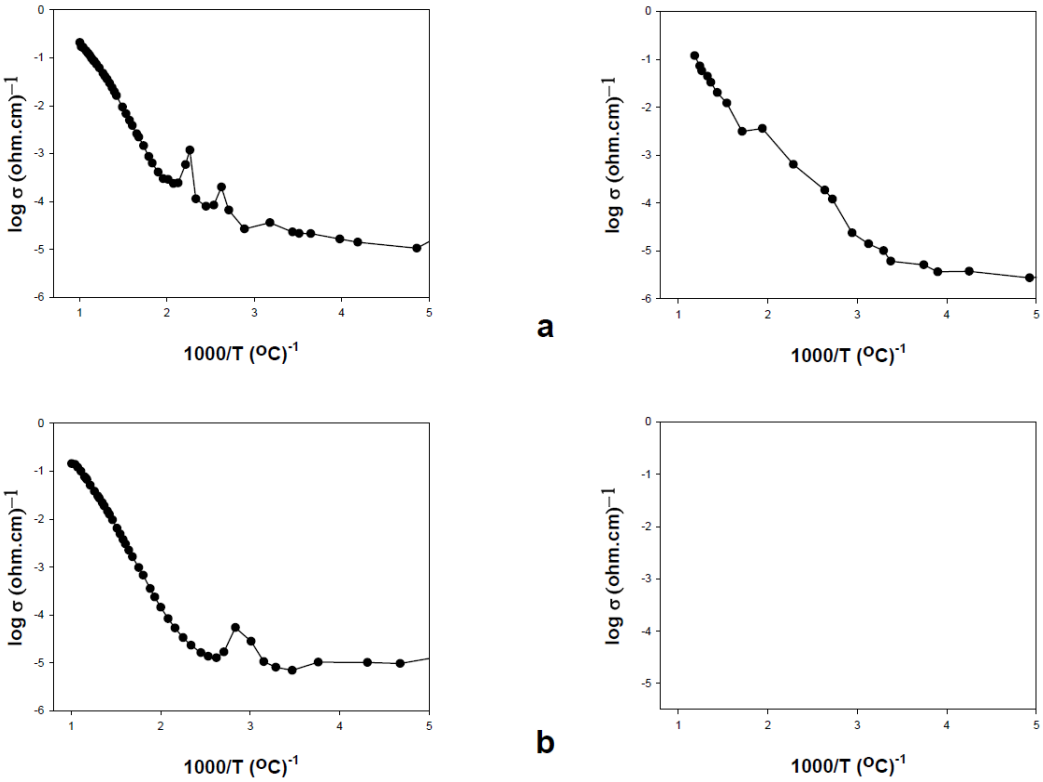
Şekil 3.75. 750 °C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D1 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



Şekil 3.76. 750 °C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D2 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



Şekil 3.77. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D3 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları



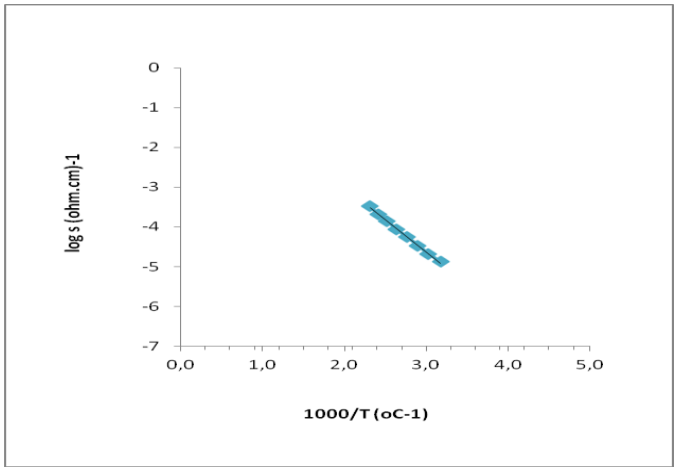
Şekil 3.78. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D4 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları

Tablo 3.8'de elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları karşılaştırılmıştır. Genel olarak elektriksel iletkenlik ölçümlerinin sonucunda Şekil 3. 71- 3. 78' de görüldüğü üzere elde edilen karakteristiklerde iletkenlik mekanizmasını üç bölgede açıklayabiliriz. Malzemeye bağlı olarak oda sıcaklığından yaklaşık 300-350 ^{o}C 'ye kadar iletkenlik mekanizmasının elektronik olup göreli olarak azaldığı ya da sabit kaldığı, 350-650 ^{o}C aralığında iletkenliğin oksijen anyonları tarafından gerçekleştirildiği ve üstel bir şekilde arttığı, 650 ^{o}C ve sonrası sıcaklıklarda ise gerek iyonik gerekse de elektronik iletkenliği birlikte en üst seviyeye ulaşmaktadır.

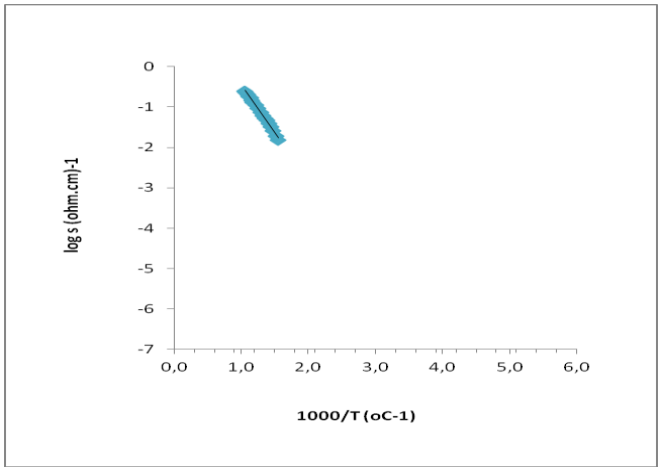
Tablo 3. 8. Sm_2O_3 - CeO_2 - Bi_2O_3 ; Sm_2O_3 - Yb_2O_3- Bi_2O_3 üçlü sistemlerine ait elektriksel iletkenlik verilerinin karşılaştırılması.

Numune	σ (ohm.cm)$^{-1}$ (iletkenlik)	Log σ (ohm.cm)$^{-1}$	Sıcaklık (^{o}C)
C1	4.12E-01	-0.38	820±5
C2	1.95E-01	-0.71	820±5
C3	2.64E-01	-0.57	820±5
C4	6.50E-01	-1.18	820±5
Numune	σ (ohm.cm)$^{-1}$ (iletkenlik)	Log σ (ohm.cm)$^{-1}$	Sıcaklık (^{o}C)
D1	3.41E-01	-0.46	820±5
D2	1.27E-01	-0.89	820±5
D3	1.84E-01	-0.73	820±5
D4	6.15E-01	-1.21	820±5

3.3.2.1. Aktivasyon enerjisi



Şekil 3.79. %10 mol Sm_2O_3-%5 mol Yb_2O_3 katkılı δ-fazı Bi_2O_3(750 ^{o}C, 100 sa) sisteminin düşük sıcaklık bölgesi için Arrhenius eğrisi.



Şekil 3.80. %10 mol Sm_2O_3-%20 mol Yb_2O_3 katkılı δ-fazı Bi_2O_3(750 ^oC, 100 sa) sisteminin yüksek sıcaklık bölgesi için Arrhenius eğrisi.

Şekil 3. 79, 3. 80' de Bölüm 2.1.4.1' de detaylı bir şekilde açıklanan Arrhenius eğrisi görülmektedir. Bu eğrilerden hareketle Tablo 3. 9 elde edilmiştir.

Tablo 3.9. Sm_2O_3, CeO_2 ve Yb_2O_3 katkılı üçlü bileşiklerin aktivasyon enerjileri

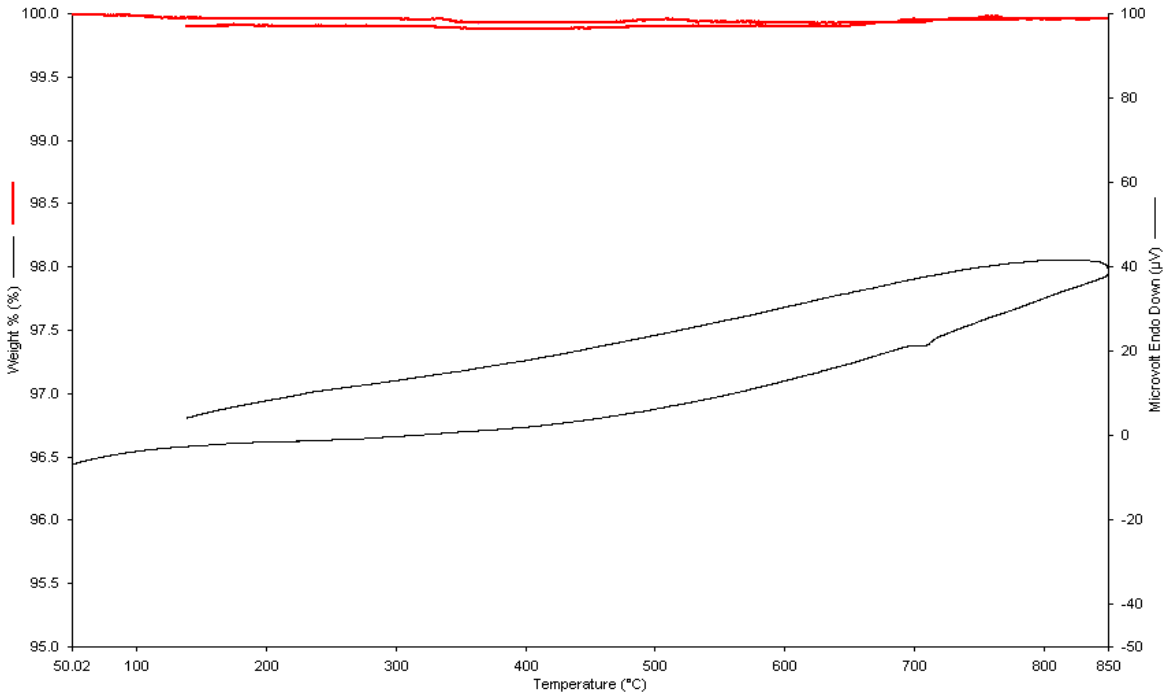
Sentez Sıcaklığı (^oC)	Numune	Düşük sıcaklık bölgesi E_a (eV)	Yüksek sıcaklık bölgesi E_a (eV)
750	C1	1,5051	1,1801
	C2	1,0015	0,9313
	C3	1,0509	0,8994
	C4	1,0403	0,9156

Sentez Sıcaklığı (^oC)	Numune	Düşük sıcaklık bölgesi E_a (eV)	Yüksek sıcaklık bölgesi E_a (eV)
750	D1	0,9754	1,0239
	D2	0,8670	0,9889
	D3	1,0171	1,2240
	D4	0,9580	0,9120

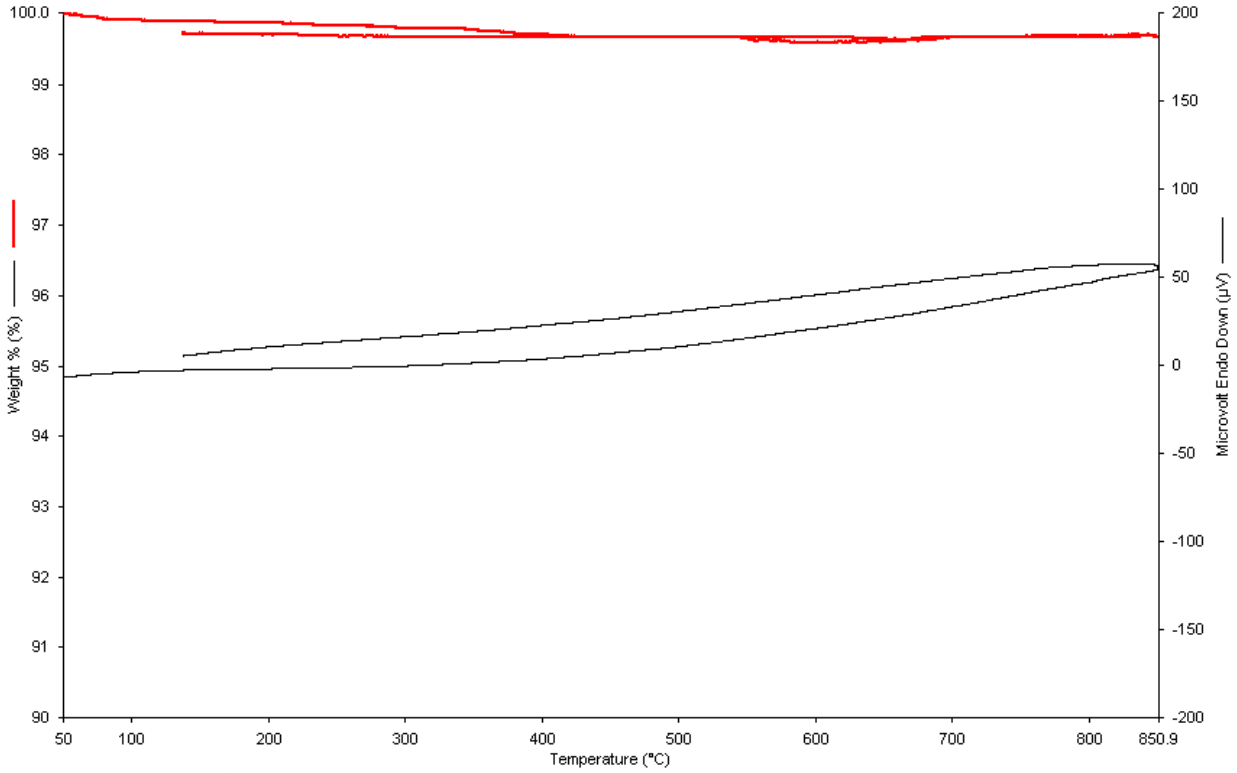
Tablo 3. 9. incelendiğinde; CeO_2 için, yüksek sıcaklık bölgesi (650 ^oC ve sonrası) için, 0,9156 ≤ Ea ≤ 1,1801 eV, düşük sıcaklık bölgesi (350- 650 ^oC) için 1,0015 ≤ Ea ≤ 1,5051 eV, Yb_2O_3 için, yüksek sıcaklık bölgesi (650 ^oC ve sonrası) için, 0,9120≤ Ea ≤ 1,2240 eV, düşük sıcaklık bölgesi (350- 650 ^oC) için 0,8670 ≤ Ea ≤ 1,0171 eV aralığında değişmektedir. Sm_2O_3 – CeO_2 -Yb_2O_3 katkılı sistemde Sm_2O_3 katkı miktarının sabit tutulup CeO_2 -Yb_2O_3 katkı miktarlarının artışına göre incelendiğinde genel olarak aktivasyon enerjileri düşüş göstermiştir. Bazı durumlarda artış da olmaktadır. Bu artış elektriksel ölçüm sonuçlarındaki faz geçişlerinin etkisinden olduğu düşünülmektedir.

3.3.3. TG/DTA Ölçümlerinin Sonuçları

Bütün örneklerin (C1- C4, D1- D4) TG/DTA ölçümleri yapılmış, fakat benzer özellik gösterdiğinden dolayı hepsi verilmemiştir, verilen bu ölçümler Şekil 3. 81- 3. 82' de gösterilmiştir. Şekillerde 750°C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan ve yine aynı işleme tabi tutulan numunelerin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki numunelerin TG/DTA grafikleri görülmektedir. 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki δ-Bi_2O_3 fazına sahip olan C4, D2, D4 numunelerin DTA eğrisinde görüldüğü gibi ne bir egzotermik nede endotermik reaksiyon olgusu görülmemektedir. Buna karşılık C1, C2, C3, D1, D3 numunelerinde böyle bir kararlılık gözükmemektedir. Endotermik bir reaksiyon olduğu ve XRD sonuçlarında görülen dalgalanmaların gerçekten bu söz konusu numuneler için faz geçişi olduğu burada teyit edilmiştir. Diğer taraftan, bütün örneklerin TGA grafiklerine bakıldığı zaman önemsenmeyecek kadar (%0.05 gibi) bir kütle eksilişi ve artışı görülmektedir. Böylece, daha önce elde edilen bulguların TG/DTA ölçümleriyle de kanıtlandığı görülmektedir.



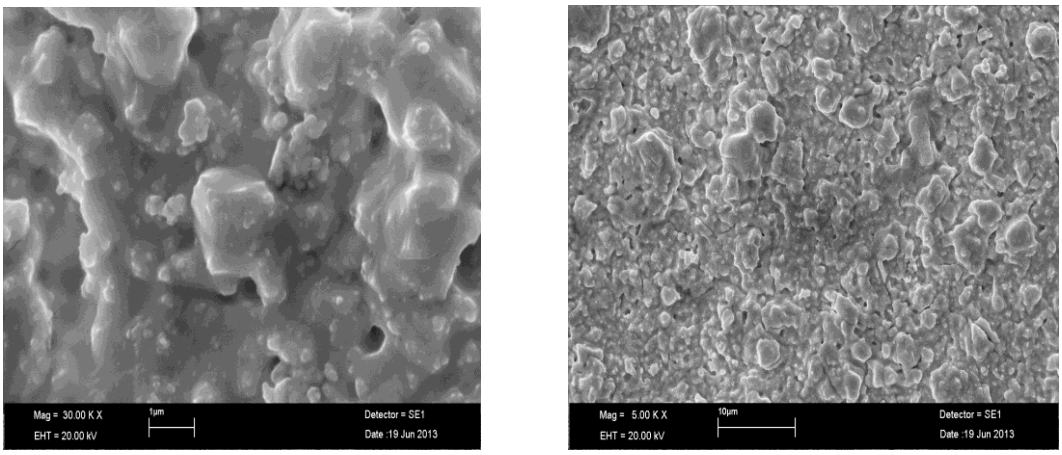
Şekil 3.81. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D1 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği



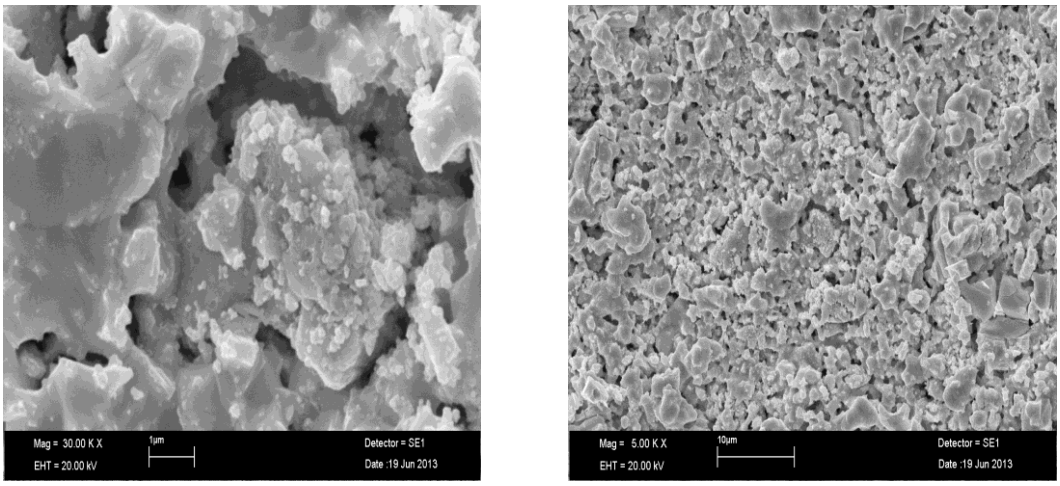
Şekil 3.82. 750 ^{o} C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D4 numunesinin elektriksel iletkenlik ölçümü alınmadan önceki TG/DTA grafiği

3. 3. 4. SEM Ölçümlerinin Sonuçları

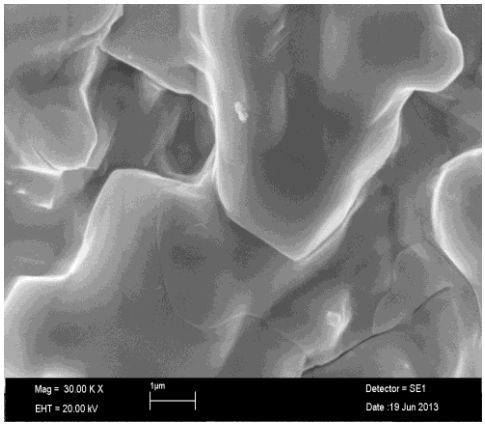
Elde edilen $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(CeO_2)_y$, ve $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$ üçlü-sistem örneklerinin ve bu sistemlerin mikro yapıdaki yüzeysel yapılarını incelemek için SEM görüntüleri alınmış ve bu üçlü-sisteme ait bazı örneklerin SEM görüntüleri Şekil 3.83-3.85'de verilmiştir. Örneklerin görüntülerinde tanelerin birbiri ile temas halinde, düz bir yapı elde edildiği görülmektedir. Yapılarda birbirinden çok farklı bir görüntüye rastlanmadığından bazı örneklerin görüntüleri verilmiştir.

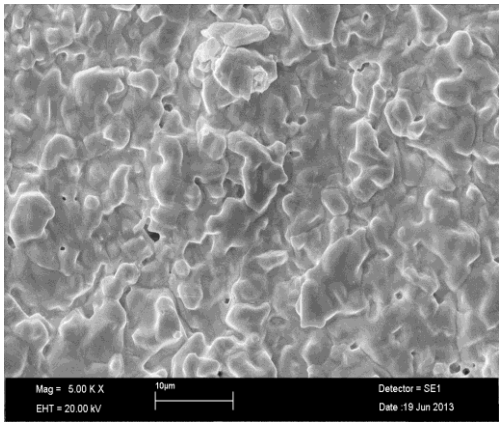


Şekil 3.83. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C1 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri.



Şekil 3.84. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan C4 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri.





Şekil 3.85. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan D1 numunesinin 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümü alındıktan sonraki SEM görüntüleri.

3.4. Nano ve Mikro yapı üçlü sistemlerin sonuçlarının karşılaştırılması

Tablo 3.10. Nano-Sm_2O_3 ve CeO_2, aktivasyon enerjilerinin katkı miktarına bağlı değişimi

Sentez Sıcaklığı (^{o}C)	Numune	Düşük sıcaklık bölgesi E_a (eV)	Yüksek sıcaklık bölgesi E_a (eV)
750	A1	1,2853	0,4813
	A4	1,1930	0,5560
	A5	1,2356	1,1071
	A8	1,1325	0,6360

Tablo 3.11. Sm_2O_3 ve CeO_2, aktivasyon enerjilerinin katkı miktarına bağlı değişimi

Sentez Sıcaklığı (^{o}C)	Numune	Düşük sıcaklık bölgesi E_a (eV)	Yüksek sıcaklık bölgesi E_a (eV)
750	C1	1,5051	1,1801
	C2	1,0015	0,9313
	C3	1,0509	0,8994
	C4	1,0403	0,9156

Tablo 3.12. Nano-Sm_2O_3 ve Yb_2O_3, aktivasyon enerjilerinin katkı miktarına bağlı değişimi

Sentez Sıcaklığı (^oC)	Numune	Düşük sıcaklık bölgesi E_a (eV)	Yüksek sıcaklık bölgesi E_a (eV)
750	B1	1,7020	0,9124
	B4	1,4697	0,8082
	B5	1,4938	1,4210
	B8	1,0276	1,0774

Tablo 3.13. Sm_2O_3 ve Yb_2O_3, aktivasyon enerjilerinin katkı miktarına bağlı değişimi

Sentez Sıcaklığı (^oC)	Numune	Düşük sıcaklık bölgesi E_a (eV)	Yüksek sıcaklık bölgesi E_a (eV)
750	D1	0,9754	1,0239
	D2	0,8670	0,9889
	D3	1,0171	1,2240
	D4	0,9580	0,9120

Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri (E_a) Tablo 3.10- 3.13'de verilmiştir. Burada genel olarak $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(CeO_2)_y$, ve $Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$ nano ve mikro boyuttaki üçlü sistemleri için aktivasyon enerjilerinde düşük sıcaklık bölgesi ve yüksek sıcaklık bölgesi için azalma görülmektedir.

Sm_2O_3 – CeO_2 katkılı nano malzemelerin kullanıldığı sistemde; Sm_2O_3 katkı miktarının sabit tutulup (%10 mol) CeO_2 katkı miktarlarının artışına göre incelendiğinde nano boyutta üçlü sistem için, yüksek sıcaklıkta, aktivasyon enerjileri çok az bir artış göstermiştir, fakat düşük sıcaklıkta normal bir azalma görülmektedir. Sm_2O_3 katkı

miktarının sabit tutulup (%15 mol) CeO_2 katkı miktarlarının artışına göre incelendiğinde nano boyutta üçlü sistem için, yüksek sıcaklıkta, aktivasyon enerjileri ani bir azalma göstermiştir, düşük sıcaklıkta normal azalma görülmektedir.

Sm_2O_3 – CeO_2 katkılı mikro boyutlu malzemelerin kullanıldığı sistemde; Sm_2O_3 katkı miktarının sabit tutulup (%10 mol) CeO_2 katkı miktarlarının artışına göre incelendiğinde üçlü sistem için, yüksek sıcaklıkta, aktivasyon enerjileri normal bir azalma göstermiştir, fakat düşük sıcaklıkta daha fazla düşüş görülmektedir. Sm_2O_3 katkı miktarının sabit tutulup (%15 mol) CeO_2 katkı miktarlarının artışına göre incelendiğinde söz konusu üçlü sistem için, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta çok az bir artış görülmektedir.

Sm_2O_3 – Yb_2O_3 katkılı nano malzemelerin kullanıldığı sistemde; Sm_2O_3 katkı miktarının sabit tutulup (%10 mol) Yb_2O_3 katkı miktarlarının artışına göre incelendiğinde nano boyutta üçlü sistem için, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta, aktivasyon enerjileri normal bir azalma görülmektedir. Sm_2O_3 katkı miktarının sabit tutulup (%15 mol) Yb_2O_3 katkı miktarlarının artışına göre incelendiğinde nano boyutta üçlü sistem için, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta, aktivasyon enerjilerinde neredeyse benzer bir azalma görülmektedir.

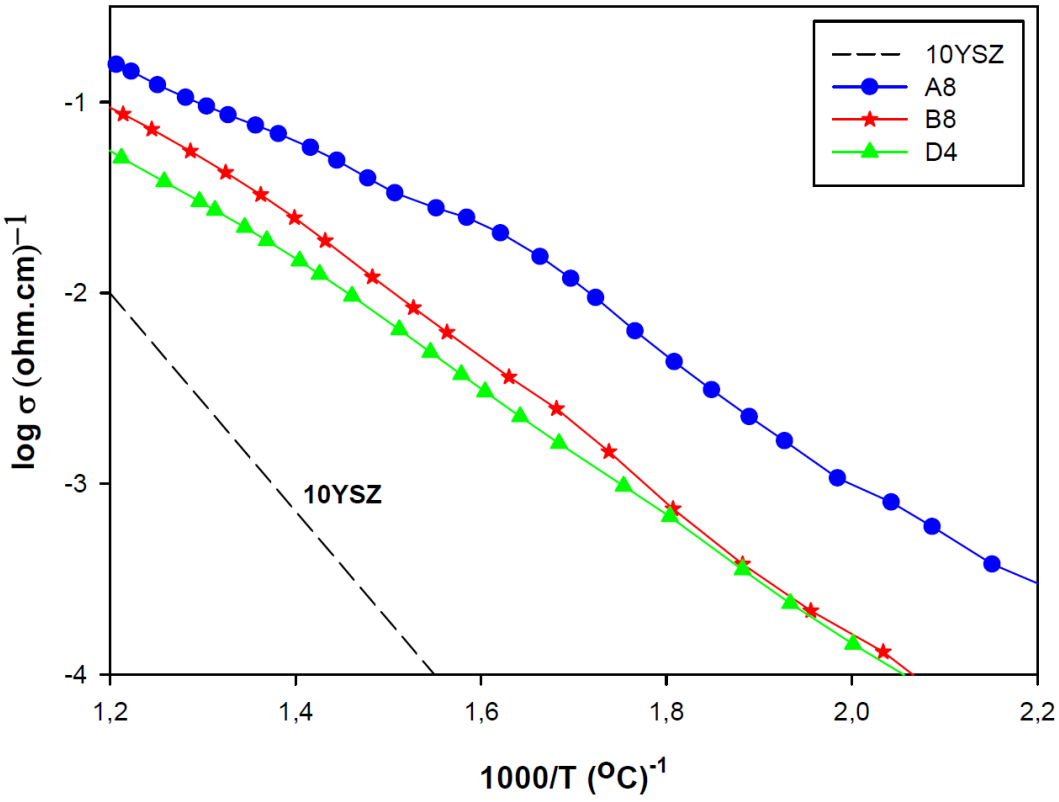
Sm_2O_3 – Yb_2O_3 katkılı mikro boyutlu malzemelerin kullanıldığı sistemde; Sm_2O_3 katkı miktarının sabit tutulup (%10 mol) Yb_2O_3 katkı miktarlarının artışına göre incelendiğinde üçlü sistem için, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta, aktivasyon enerjileri normal bir azalma göstermiştir, Sm_2O_3 katkı miktarının sabit tutulup (%15 mol) Yb_2O_3 katkı miktarlarının artışına göre incelendiğinde, yüksek sıcaklıkta ani bir azalma, düşük sıcaklıkta aktivasyon enerjilerinde çok az bir azalma görülmektedir.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalar, ZrO_2 tabanlı elektrolit olarak kullanılan, $(YO_{1.5})_{0.1}$ $(ZrO_2)_{0.9}$ (10YSZ)'nin [126] sonucu ile karşılaştırıldığında (Şekil 3.86), yaptığımız Bi_2O_3 tabanlı üçlü çalışmalarımızla elde edilen elektrolit malzemelerin iletkenliği ZrO_2 tabanlı malzemeler kullanıldığında elde edilen elektrolit malzemelerden daha yüksek bir elektriksel iletkenlik verdiği görülmüştür [8, 126]. Elektriksel iletkenlik verilerinin karşılaştırılması Tablo 3.14'de verilmektedir. ZrO_2 tabanlı malzemelerin yaklaşık 1000

^{o}C' de verdiği iletkenliği Bi_2O_3 tabanlı malzemeler 700 ^{o}C civarında verebilmektedir [8]. Ayrıca, Şekil 3.86 ve Tablo 3.14'den açıkça görüldüğü üzere, Nano-Bi_2O_3 tabanlı çalışılan numuneler, mikro boyutlu çalışılan Bi_2O_3'den yüksek elektriksel iletkenlik vermiştir.

Tablo 3.14. 10YSZ, A8, B8, D4 üçlü sistemlerine ait elektriksel iletkenlik verilerinin karşılaştırılması.

Numune	σ (ohm.cm)$^{-1}$ (iletkenlik)	Log σ (ohm.cm)$^{-1}$	Sıcaklık (^{o}C)
10YSZ	6.30E-03	-2.20	715±5
A8	5.78E-02	-1.23	715±5
B8	2.48E-02	-1.60	715±5
D4	1.47E-02	-1.83	715±5



Şekil 3.86. 750 ^{o}C' de 100 saat ısıl işleme tabi tutulan A8, B8, D4 numunesine ait elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları; kesikli çizgi ile gösterilen 10YSZ'nin iletkenlik ölçümü [8, 126]

4. BÖLÜM
SONUÇ VE TARTIŞMA

Nano- $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(CeO_2)_y$ Üçlü Sistemi ölçüm sonuçları A1- A8 numuneleri olarak gösterilmiştir. XRD sonuçlarının Bölüm 2.'de açıklanan Bruker Diffrac Plus Eva programı sayesinde çakıştırılması, TG/DTA termal analizleri ile elde edilen endotermik ve ekzotermik reaksiyonların varlığından dolayı numunelerin başlangıçta kararsız olduklarını tespit ettik. Söz konusu numunelerin 2 kez elektriksel iletkenlik ölçümleri alındığında, sistem 2 defa ısınıp soğumakta böylece sistemde meydana gelen değişikleri görmek için tekraren XRD ve TG/DTA ölçümleri alınmıştır. Alınan bu ölçümlerde sistemin δ-Bi_2O_3 kararlı fazına dönüştüğü XRD sonuçlarının çakıştırılması ile uyum gözlenememesi ve TG/DTA termal analizleri sonucu ne endotermik, nede ekzotermik bir reaksiyon görülmeyen A2, A4, A6, A7, A8 numuneleri karalı hale geldiği anlaşılmıştır. Sonuç olarak, numuneler başlangıçta kararsız halde iken 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu kararlı yapıya geçiş söz konusudur. Böylece elde etmeyi amaçladığımız kararlı ve geçirgenliği en yüksek kararlı fazı elde etmiş bulunuyoruz. Buna karşılık A1, A3, A5 numunelerinde böyle bir kararlılık gözükmemektedir. Bunun nedeni olarak, katkı oranlarının miktarı arttırıldığında sistemde meydana gelen atomların boyutlarındaki küçülme ile geçirgenliği maksimum düzeye geldiği görülmektedir.

Nano- $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$ Üçlü Sistemi ölçüm sonuçları B1- B8 numuneleri olarak gösterilmiştir. XRD, TG/DTA ve elektriksel ölçüm sonuçlarının birlikte değerlendirilmesi sonucu B2, B4, B5, B6, B7, B8 numuneleri başlangıçta kararsız faz olmalarına rağmen 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu kararlı faza dönüşmüştür. Sonuç olarak, numuneler başlangıçta kararsız halde iken 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu kararlı yapıya geçiş söz konusudur. Buna karşılık

B1, B3 numunelerinde böyle bir kararlılık gözükmemektedir. Bunun nedeni olarak, stokiyometrik katkı oranlarının B1 numunesinden B8 numunesine doğru miktarı arttırıldığında sistemde kararlılık meydana gelmektedir ayrıca atom yarıçapları azalmaktadır.

$(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(CeO_2)_y$ Üçlü Sistemi ölçüm sonuçları C1- C4, $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$ Üçlü Sistemi ölçüm sonuçları D1-D4 olarak gösterilmiştir. C4, D2, D4 numuneleri başlangıçta kararsız faz olmalarına rağmen 2 kez ardı ardına elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu kararlı faza dönüşmüştür. Fakat C1, C2, C3, D1, D3 numunelerinde yukarıda nedeni açıklandığı üzere kararlılık görülememiştir.

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

1. $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(CeO_2)_y$, $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Sm_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$ üçlü sistemleri üzerinde nano ve mikro yapıda numunelerle çalışılmış, oluşan tekli ve çoklu faz bölgeleri belirlenerek, kristallografik ve elektriksel iletkenlik özellikleri belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır.
2. Katı hal reaksiyonları ile Sm_2O_3, Yb_2O_3 ve CeO_2 saf Bi_2O_3 (α-Bi_2O_3) içerisine katkılanarak kararsız Bi_2O_3 polimorfları (oda sıcaklığında), kararlı hale getirilmeye çalışıldı.
3. Üçlü sistemlerde baskın olarak kübik tipi katı çözelti üretilmiştir.
4. Katı çözelti oldukça geniş bir stokiyometrik aralıkta sentezlenmiştir.
5. Faz sentezini sıcaklık, reaksiyon süresi doping konsantrasyonu etkilemektedir.
6. Kübik tipi katı çözelti kristallografik özellikleri bakımından karakterize edilmiştir.
7. Tüm üçlü sistemlerde var olan kübik tipi katı çözeltilerin, O^{2-} iyonu eksikliği içermelerinden dolayı (oksijen nonstokiyometrisi), kusurlu kristal örgüye sahip oldukları anlaşılmıştır.
8. O^{2-} iyonlarının kristal örgü noktalarına yerleşimlerinin büyük bir olasılıkla gelişigüzel (ortalama, disordered) olduğu tahmin edilmiştir.
9. İletkenlik sıcaklık ile artış göstermektedir. Sıcaklık artışı O^{2-} iyonlarının mobiletelerini artırmaktadır.

10. Doping miktarı arttıkça da iletkenlik artmaktadır. Safsızlık konsantrasyonu kristal örgüdeki O^{2-} iyonu boşluklarını artırmaktadır.

11. Sentezlenen katı çözeltilerin, oksijen iyonik iletkenlik özelliğine sahip olduğu bulunmuştur.

12. Gözlenen elektriksel iletkenliğin Arrehenius tipi elektriksel iletkenlik davranışı ve iletkenlik mekanizmasının da zıplama (hoping) iletkenlik mekanizması olduğu belirlenmiştir.

13. Yapılan çalışma ile Nano ölçekli malzemeler kullanılarak elde edilen katı elektrolit, iletkenlik derecesi ve çalışma verimi yükseltilmiş, olarak sentezi gerçekleştirilmiş, karakterizasyonu yapılmıştır.

Çalışılan üçlü sistemler düşünüldüğünde sentezlenen malzemeler katı oksit yakıt pili (KOYP) üretiminde kullanılabilir özelliktedirler. Bunlardan enerji üretim verimi açısından en uygun olanı yapılan ölçümlerin sonuçlarının karşılaştırılmasından, Nano % 10 mol (Sm_2O_3) ve % 20 mol (CeO_2) ; Nano % 15 mol (Sm_2O_3) ve % 20 mol (Yb_2O_3) dope edilmiş katı elektroliti olabilecektir. Son olarak; gelecekte, düşük sıcaklık olarak nitelendirilen ve yüksek iletkenliğe sahip olduğu gözlemlenen bu malzemelerin elektrolit olarak KOYP içerisine uygun anot ve katot bağlantısı ile verim ölçüm analizleri yapılarak KOYP için istenen uzun ömürlülük, yüksek verim ve iletkenlik değerlerine ulaşılması hedeflenmeli, üçlü katkılama ile Bi_2O_3 tabanlı elektrolit malzeme kullanılarak katı oksit yakıt pillerinin daha verimli olacağını ümit etmekteyiz.

KAYNAKLAR

1. Meibuhr S. G., 1966. Review of United States fuel-cell patents issued from 1860 to 1947. **Electrochimica Acta**, **11** (9)**:** 1301-1308.
2. http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/index.php
3. Eser, D., 2007. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri İçin Katot Üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 55 s.
4. Çetinkaya M., Karaosmanoglu F., 2003. Yakıt Pilleri, **Makine Mühendisleri Odası Bülteni, 11920:** 18-30.
5. Yamamoto, O., 2000. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochimica Acta**, **45:** 2423-2435.
6. Steele, B. C. H., 2001. Materials for fuel-cell technologies. **Journal of Materials Science, 36:** 1053-1068.
7. Ma Y., Wang X., Raza R., Muhammed M., Zhu B., 2010. Thermal stability study of SDC/Na2CO3 nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs. **International Journal of Hydrogen Energy**, **35** (7)**:** 2580-2585.
8. Jung, D., W., 2009. Conductivity and Stability of Bismuth Oxide- Based Electrolytes and Their Applications for IT-SOFC. University Of Florida, PHD Thesis, Florida, 188 s.
9. Arachi, Y., Sakai, H., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishai, N., 1999. Electrical conductivity of the ZrO_2–Ln_2O_3 (Ln=lanthanides) system. **Solid State Ionics, 121:** 133-139.
10. Skinner, S. J., Kinler, J. A., 2003. Oxygen ion conductors. **Materials Today 6:** 30.
11. Inaba, H. Tagawa, H., 1996. Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, **83:** 1-16.
12. Wang, Z. H., Sun, K. N., Shen, S. Y., Zhang, N. Q., Qiao, J. S., Xu, P., 2008. Improved SOFC performance with continuously graded anode functional layer. **Journal of Membrane Science, 320:** 500-504.
13. Souza, S. D., Visco, S. J., Jonghe, L. C. D., 1997. Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature. **Solid State Ionics 98:** 57-61.

14. Schoonman, J., Dekker, J. P. J., Broers, W., Kiwiet, N. J., 1991. Electrochemical vapor deposition of stabilized zirconia and interconnection materials for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics, 46** (3-4): 299-308.

15. Minh, N. Q., 1993. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. **Journal of the American Ceramic Society, 76:** 563.

16. Azad, A. M., Larose, S., Akbar, S. A., 1994. Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells. **Journal of Materials Science, 29:** 4135-4151.

17. Wachsman E. D., 2004. The Electrolytes for Solid-Oxide Fuel Cells. **Journal of the European Ceramic Society, 24**: 1281-1285.

18. Jiang, N., Wachsman E. D., Jung, S. 2002. A higher conductivity Bi_2O_3-based electrolyte. **Solid State Ionics, 150:** 347-353.

19. Boyapati, S., Wachsman, E. D., Jiang, N., 2001. Effect of oxygen sublattice ordering on interstitial transport mechanism and conductivity activation energies in phase-stabilized cubic bismuth oxides. **Solid State Ionics**, **140** (1-2)**:** 149-160.

20. Takahashi, T., Esaka, T., Iwahara, H., 1977. Conduction in Bi_2O_3-based oxide ion conductors under low oxygen pressure. I. Current blackening of the Bi_2O_3-Y_2O_3 electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry, 7:** 299.

21. Park, J. Y., Yoon, H., Wachsman, E. D., 2005. Stable and high conductivity ceria/bismuth oxide bilayer electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells. **Journal of the American Ceramic Society, 88:** 2402.

22. Kobayashi, K., Tsunoda, T., 2004. Oxygen permeation and electrical transport properties of 60 Vol. % $Bi_{1.6}Y_{0.4}O_3$ and 40 vol. % Ag composite prepared by the sol-gel method. **Solid State Ionics**, **175,** 405-408.

23. Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H., Aldinger, F., 1999. Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure and Ionic Conductivity. **Journal of the European Ceramic Society, 19,** 1801- 1826,

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

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

26. Kharton, V.V., Marques, F.M.B., 2001. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements I. The e.m.f. method. **Solid State Ionics**, **140:** 381-394.

27. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C.M., Jitianu, M., 2004. Phases investigation in the antimony doped Bi_2O_3 system., **Journal of Europan Ceramic Society, 24:** 1295- 1299.

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

29. Jiang N., Wachsman E.D., Jung S.H., 2002. A higher conductivity Bi203-based electrolyte, **Solid State ionics**, **150**(3-4)**:** 347-353.

30. Durmuş S., Bozoklu M., Gokkoyun M., Erat S., Braun A., Metin H., Ari M., 2009. Electrical properties and crystallographic characterization of Gd_2O_3 doped Bi_2O_3 polymorphs. pp.R5-24, **CA:Materials Research Scociety.** 17-21 Temmuz, San Francisco, ABD.

31. Durmus S., Ari M., 2012. Investigation of electrical, structural and thermal stability properties of cubic (Bi2O3)1-x-y(Dy2O3)x(Ho2O3)y ternary system. **Erciyes Üniversitesi Fen Filimler Enstitüsü Dergisi, 28**(1)**:** 6-10.

32. Acaroğlu, M., 2003. Alternatif Enerji Kaynakları, Atlas Yayın Dağıtım, İstanbul, Temmuz.

33. ZHENG F., 2000, Phase Stabilityand Processing of Sr and Mg Doped Lanthanum Gallate, Thesis (PhD). University of Washington, 203s.

34. Mutlu A., 2007. Yakıt hücresi sistemleri için katı oksit elektrolitlerin hazırlanması, İstanbul Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 68 s.

35. http://www.answers.com/topic/fuel-cell

36. Joo, J. H., Man Choi, G, 2008. Thick-film electrolyte (thickness <20_m)-supported solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources, 180:** 195–198.

37. Zhe, Y.D., Tok, A.I.Y., Jiang, S.P., Boey, F.Y.C., 2008. Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources, 178:** 69–74.

38. Fergus, J. W., 2006. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, **162:** 30–40.

39. Tu, H., Stimming U., 2004. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, **127** (1-2): 284–293.

40. Bove R., 2007. Solid oxide fuel cells: principles, designs and state-of-the-art in İndustries. **Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, 11:** 276-285.

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

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

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

44. Leontie, L., Caraman, M., Delibaş, M., Rusu, G.I., 2001. Optical properties of bismuth trioxide thin films, **Material Research Bullettin**, **36** (9)**:** 1629-1637.

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

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

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

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

49. Kobayashi, K., Tsunoda, T., 2004. Oxygen permeation and electrical transport properties of 60 vol. % Bi1.6Y0.4O3 and 40 vol. % Ag composite prepared by the solgel method. **Solid State Ionics**, **175** (1-4)**:** 405-408.

50. Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H., Aldinger, F., 1999. Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity. **Journal of European Ceramic Society**, **19** (10)**:** 1801- 1826.

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

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

53. Kharton, V.V., Marques, F.M.B., 2001. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements I. the e.m.f. method. **Solid State Ionics**, **140** (3-4)**:** 381-394.

54. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C.M., Jitianu, M., 2004. Phases investigation in the antimony doped Bi_2O_3 system. **Journal of European Ceramic Society**, **24** (6)**:** 1295- 1299.

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

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

57. Medernach, J.W., Snyder, R.L., 1978. Powder diffraction patterns and structures of the bismuth oxides. **Journal of American Ceramic Society**, **61** (11-12)**:** 494-497.

58. Chehab, S., Conflant, P., Drache, M., Boivin, J-C., Mcdonald, G., 2003. Solid-state reaction pathways of sillenite-phase formation studied by high-temperature X-ray diffractometry and differential thermal analysis. **Material Research Bullettin**, **38** (5)**:** 875-897.

59. Dos Santos, T.O., Carvalho, J.F., Hernandes, A.C., 2004. Synthesis and crystal growth of sillenite phases in the Bi_2O_3-TiO_2-Nb_2O_5 system. **Crystal Research Technology, 39** (10)**:** 868-872.

60. Turkoglu, O., Arı, M., Soylak, M., Belenli, I., 2005. Synthesis and properties of β type $Bi(III)_{2-2x}$ $Dy(II)_{2x}O_3$-solid solution. **Journal of Material Science, 40:** 2951-2957.

61. Crumpton, T.E., Francesconi, M.G., Greaves, C., 2003. The structural chemistry of $Bi_{14}MO_{24}$ (M = Cr, Mo, W) phases: bismuth oxides containing discrete MO4 tetrahedral. **Journal of Solid State Chemistry**, **175** (2)**:** 197-206.

62. Turkoglu, O., Belenli, I., 2003. Electrical conductivity of γ-Bi_2O_3-V_2O_5 solid solution. **Journal of Thermal Analaysis and Calorimetry**, **73** (2)**:** 1001-1012.

63. Drache, M., 2007. Structures, oxide mobility in Bi-Ln-O materials: heritage of Bi_2O_3. **Chemical Reviews, 107** (1): 80-96.

64. Harwig, H. A., 1978. On the structure of Bismuthsesquioxide: the α, β, γ and δ-phase. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, **444:** 151-166.

65. Harwig, H. A., Gerards, A. G., 1978. Electrical properties of the α, β, γ and δ phases of Bismuth Sesquioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, **26:** 265-274.

66. Harwig, H. A., Weenk, J. W., 1978. Phase relations in Bismuthsesquioxide. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, **444:** 167-177.

67. Blower, S. K., Greaves, C., 1988. The structure of β-Bi_2O_3 from powder neutron diffraction data. **Acta Crystallographica**, **C44:** 587-589.

68. Boivin, J. C., 2001. Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors. **International Journal of Inorganic Materials**, **3:** 1261-1266.

69. Boyapati, S., Wachsman, E. D., Chakoumakos, B. C., 2001. Neutron diffraction study of occupancy and positional order of Oxygen ions in phase stabilized cubic Bismuth oxide. **Solid State Ionics**, **138:** 293-304.

70. Boyapati, S., Wachsman, E. D., Jiang, N., 2001. Effect of oxygen sublattice ordering on intersitial transport mechanism and conductivity activation energies in phase-stabilized cubic Bismuth oxides. **Solid State Ionics**, **140:** 149-160.

71. Miyayama, M., Katsuta, S., Suenaga, Y., Yanagida, H., 1983. Electrical conduction in β-Bi_2O_3 doped with Sb_2O_3. **Journal of the American Ceramic Society**, **66:** 585.

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

73. Gattow, G., Schütze, D., 1964. Über Wismutoxide. VI. uberein Wismut (III)-oxid mit höherem sauerstoffgehalt (β-modifikation). **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, **328** (1-2): 44-68.

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

75. Shomaker, E. L., Kim, C., Vogt, M. C., 2005. CO_2 sensing mechanism of an electrocatalytic sensor based on a Tungsten-stabilized Bismuth oxide solid electrolyte and cyclic voltammetry measurements techniques. **Sensors and Actuators B**, **110:** 89-100.

76. Yamashita, M., 1987. Resistivity correction factor for the four-probe method. **Journal of Physics E: Scientific Instruments, 20:** 1454-1456.

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

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

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

80. Miyayama, M., Yanagida, H.,1986. Oxygen ion conduction in γ-Bi_2O_3 doped with Sb_2O_3. **Journal of Materials Science**, **21:** 1233-1236.

81. Yashima, M., Ishimura, D., 2003. Crystal structure and disorder of the fast oxide-ion conductor cubic Bi_2O_3. **Chemical Physics Letter**, **378:** 395-399.

82. Cahen, H. T., Van Den Belt, T. G. M., De Wit, J. H. W., Broers, G. H. J.,1980. The electrical conductivity of δ-Bi_2O_3 stabilized by isovalent rare-earth oxides R_2O_3. **Solid State Ionics**, **1:** 411−423.

83. Turkoglu, O., Belenli, I., 2003. Electrical conductivity of γ-Bi_2O_3-V_2O_5 solid solution. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, **73:** 1001-1012.

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

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

86. Chiodelli, G., Magistris, A, Spinolo, G., Tomasi, C., Antonucci, V., Giordano, N., 1994. Electrical properties in the Bi-rich part of the Bi, Mo/O system. **Solid State Ionics**, **74:** 37-45.

87. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C. M., Jitianu, M., 2004. Phases investigation in the Antimony doped Bi_2O_3 system. **Journal of European Ceramic Society, 24:** 1295-1299.

88. Kostogloudis, G. C., Ftikos, C., 1998. Thermal expansion an electrical conductivity of $(Bi_2O_3)_{1-x}(Pr_2O_3)_x$ solid electrolytes. **Journal of European Ceramic Society, 18:** 1711-1715.

89. Millan, P., Rojo, J. M., Castro, A., 2000. Structural and electrical behavior of Bi_2VO_5 with temperature. stabilization at room temperature of the high temperature polymorphs. **Material Research Bulletin**, **35:** 835-845.

90. Muktha, B., Guru Row, T. N., 2006 .Crystal structure and ionic conductivity of a new Bismuth Tungstate, $Bi_3W_2O_{10,5}$. **Journal of Chemical Sciences**, **118** (1)**:** 43-46.

91. Nedil'ko, S. A., Sych, A. M., 1976. Bismuth orthostibate. **Neorganicheskie Materaly**, **12:** 2014-2016.

92. Portefaix, N., Conflant, P., Boivin, J. C., Wignacourt, J. P., Drache, M., 1997.

New Bi-Ln-V-O anionic conductors with δ-Bi_2O_3 Fluorite type structure (Ln=Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb). **Journal of Solid State Chemistry**, **134:** 219-226.

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

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

95. Takashi, T., Esaka, T., Iwahara, H., 1977. Oxide ion conduction in the sintered oxides of MoO_3-doped Bi_2O_3. **Journal of Applied Electrochemistry**, **7:** 31-35.

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

97. Turkoglu, O., Altiparmak, F., Belenli, I., 2003. Stabilization of Bi_2O_3 polymorphs with Sm_2O_3 doping. **Chemical Papers, 57** (5)**:** 304-308.

98. Turkoglu, O., Ari, M., Soylak, M., Belenli, I., 2005 .Synthesis and properties of β type $Bi(III)_{2-2x}Dy(II)_{2x}O_{3-x}$ x solid solution. **Journal of Materials Science**, **40:** 2951-2957.

99. Turkoglu, O., Gumus, A., Belenli, I., 1998. Synthesis of Bi_2O_3 polymorhps doped with V_2O_5. **Balkan Physics Letters**, **6:** 34-40.

100. Turkoglu, O., Soylak, M., 2002. Synthesis of the β and δ phases of Bi_2O_3 stabilized by Gd_2O_3. **Asian Journal of Chemistry**, **14:** 3-4.

101. Turkoglu, O., Soylak, M., Belenli, I., 2002. Synthesis and characterization of β type solid solution in the binary system of Bi_2O_3-Eu_2O_3. **Bulletin Material Science, 25:** 583-588.

102. Turkoglu, O., Soylak, M., Kulcu, N., 1999. The investigation of the phase diagram of the binary system of Bi_2O_3-Sb_2O_3. **Kuwait Journal of Science & Engineering**, **2** (26)**:** 289-300.

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

104.Zhereb, V. P., Skorikov, V. M., 2003. Metasables states in Bismuth-containing oxide system. **Inorganic Materials**, **39:** 121-145.

105.Goodenough, J. B., 1997. Ceramic solid electrolytes. **Solid State Ionics, 94:** 17-25.

106.Yashima, M., Ishimura, D., 2003. Crystal structure and disorder of the fast oxide-ion conductor cubic Bi_2O_3. **Chemical Physics Letter**, **378:** 395-399.

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

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

109.Verkerk, M. J., Burggraaf, A. J., 1981. High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi_2O_3-Dy_2O_3. **Journal of The Electrochemical Society, 128** (1)**:** 75-82.

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

111.Shannon, R. D., Prewitt, C. D., 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica**, **B25:** 925-946.

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

113.Yaremchenko, A. A., Kharton, V. V., Naumovich, E. N., Tonoyan, A. A., 2000. Stability of δ-Bi_2O_3-based solid electrolytes. **Material Research Bulletin**, **35:** 515-520.

114.Jiang, N., Wachsman, E. D., Jung, S. H., 2002. A higher conductivity Bi_2O_3-based electrolyte. **Solid State Ionics, 150:** 347-353.

115.Medvedeva, N. I., Zhukov, V. P., Gubanov, V. A., 1990. Electronic structure and properties of δ-Bi_2O_3. **Fiz. Tverd. Tela, 32:** 1865-1867.

116.Harwig, H. A., Gerards, A. G., 1979. The polymorphism of Bismuth sesquioxide. **Thermochemica Acta**, **28:** 121-131.

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

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

119.Nakayama, S., Sakamoto, M., 1998. Electrical properties of new type high oxide ionic conductor RE10Si6O27 (RE= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). **Journal of the European Ceramic Society**, **18:** 1413-1418.

120.http://www.webelements.com/webelements/elements/text/ky.html

121.http://tr.swewe.net/word_show.htm/?79118_1&Bizmut_oksit

122.https://en.wikipedia.org/wiki/Samarium(III)_oxide

123.https://en.wikipedia.org/wiki/Cerium(IV)_oxide

124.https://en.wikipedia.org/wiki/Ytterbium(III)_oxide

125.https://taum.erciyes.edu.tr/tgan.html

126. Steele, B. C. H., 1989. High Conductivity Solid Ionic Conductors, World Scientific, Singapore.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Yasin Polat
Uyruğu: Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: 09 Mayıs 1985, Nevşehir
Medeni Durumu: Bekâr
Tel: +90 384 213 55 82
Cep: +90 536 955 72 99
email: yasinpolat2001@hotmail.com
Yazışma Adresi: Nar Kasabası Yeni Mah. Möhter Yolu 4. Sok. No:5 Nevşehir

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü	2010
Lisans	EÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik	2007
Lise	2000 Evler Süper Lisesi, Ankara	2003

Projelerde Yaptığı Görevler :

1) **TÜBİTAK, Proje No:107T533, Burslu Yüksek Lisans Öğrencisi**
"Kinetik karma-spin (Yarım tamsayılı-tamsayılı, yarım tamsayılı-yarım tamsayılı ve tamsayılı-tamsayılı) sistemlerde dinamik faz geçişleri: Sıcaklık-manyetik alan genliği ve sıcaklık-etkileşim parametreleri düzlemlerinde dinamik faz diyagramları".

   Yürütücü: Prof. Dr. Mustafa Keskin, Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, KAYSERİ

2) **Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu, Proje No: FBA-06-01, Yardımcı Araştırmacı**
"Zamana bağlı salınımlı dış bir manyetik alan altında spin-1 ve spin 3/2 kinetik Ising sistemlerinin dinamik faz dönüşümleri".

   Yürütücü: Prof. Dr. Mustafa Keskin, Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, KAYSERİ

3) **Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu, Proje No: FBA-11-3562, Yardımcı Araştırmacı**
"Katı Oksit Yakıt Hücre Elektrolitlerinin İnce Filmler Şeklinde Elde Edilmesi Ve Karekterizasyonu".

   Yürütücü: Prof. Dr. Yılmaz Dağdemir, Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, KAYSERİ

4) **Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu, Doktora Tez Projesi, Proje No: FBD-12-4109, Yardımcı Araştırmacı**
"Nano-Bi_2O_3'e Sm_2O_3, CeO_2 ve Yb_2O_3 katkılanarak elektrolit malzeme sentezi ve karakterizasyonu".

Yürütücü: Prof. Dr. Yılmaz Dağdemir, Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, KAYSERİ

5) **Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu, Proje No: FBA-2015-5321, Yardımcı Araştırmacı**
"Bi2O3 maddesine Eu2O3, Er2O3, Ho2O3, Gd2O3 Oksitlerin Katkılanması İle Elde Edilen Dörtlü Sistemlerin İnce Filmlerinin Elde Edilmesi Ve Karekterizasyonu".

Yürütücü: Prof. Dr. Yılmaz Dağdemir, Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, KAYSERİ

Burslar ve Ödüller :

1- **2007-2009 /** TÜBİTAK tarafından 2 yıllık Araştırma Projesi Bursu, Proje No: 107T533
2- **01-03 Temmuz 2010 /** TÜBİTAK tarafından 17. İstatistik Fizik Kongresi Katılım, Konaklama, Ulaşım Bursu
3- **28-30 Haziran 2012 /** TÜBİTAK tarafından 19. İstatistik Fizik Kongresi Katılım, Konaklama, Ulaşım Bursu
4- **25-29 Haziran 2012 /** TÜBİTAK tarafından 8. Nano Bilim ve Nano teknoloji kongresi Katılım, Konaklama, Ulaşım Bursu
5- **05-08 Eylül 2012 /** TÜBİTAK tarafından Türk Fizik Derneği 29. Fizik kongresi Katılım, Konaklama, Ulaşım Bursu
6- **24-28 Haziran 2013 /** TÜBİTAK tarafından 9. Nano Bilim ve Nano teknoloji kongresi Katılım, Konaklama, Ulaşım Bursu
7- **02 - 05 Eylül 2013 /** TÜBİTAK tarafından Türk Fizik Derneği 30. Fizik Kongresi Katılım, Konaklama, Ulaşım Bursu
8- **20-29 Eylül 2013 /** TÜBİTAK tarafından II. European Workshop on Renewable Energy Systems (EWRES) Kongresi Katılım, Konaklama Bursu
9- **13-15 Ocak 2014 /** TÜBİTAK tarafından Uluslararası Yarıiletken Bilim ve Teknoloji (ISSTC-2014) Konferansı Katılım, Konaklama, Ulaşım Bursu
10- **21-25 Ocak 2014 /** TÜBİTAK tarafından 2. Yenilenebilir Enerji Sistemi Kış Okulu etkinliği "Özel Konular" temalı Kış Okulu Katılım, Konaklama, Ulaşım Bursu
11- **2013-2015 /** TÜBİTAK tarafından Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı kapsamında yürütülen 2211-C kodlu Yurt İçi Öncelikli Alanlara Yönelik Türkiye

geneli 21 kişiye; tez konusu T.C. Yurtiçi Öncelikli Güncel desteklenecek alanlar kapsamında olmasından dolayı verilen Doktora Teşvik Bursu

ESERLER

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

A1. M. Keskin, O. Canko, **Y. Polat**, "*Dynamic phase transitions in the kinetic mixed spin-1/2 and spin-1 Ising ferrimagneitic system under a time-dependent magnetic field*", **JOURNAL OF THE KOREAN PHYSICAL SOCIETY, 53** 497-504 (2008).

A2. M. Keskin, **Y. Polat**, "*Phase diagrams of a nonequilibrium mixed spin-3/2 and spin-2 Ising system in an oscillating magnetic field*", **JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, 321** 3905-3912 (2009).

A3. B. Deviren, **Y. Polat**, M. Keskin, "*Phase diagrams in the mixed spin-3/2 and spin-2 Ising system with two alternative layers within the effective-field theory*", **CHINESE PHYSICS B, 20** 060507, 1-13 (2011).

A4. N. Şarlı, S. Akbudak, **Y. Polat,** M. R. Ellialtıoğlu, "*Effective distance of a ferromagnetic trilayer Ising nanostructure with an ABA stacking sequence*", **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 434** 194-200 (September 2015).

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (*Proceedings*) basılan bildiriler :

B1. Y. Polat, B. Deviren, M. Keskin, "*Karma Spin (3/2, 2) Ising Sisteminin İkili Alternatif Tabakalı Örgüde Etkin Alan Teorisi ile İncelenmesi*" 17. İstatistiksel Fizik Günleri (01-03 Temmuz 2010) **İstanbul Sabancı Üniversitesi**, Page: 31**. (Kısa Konuşmacı)**

B2. Y. Polat, N. Şarlı, M. Batı, "*Binary coercive field points" of the mixed core/shell Ising nanotube for the weak interaction between the core and the shell*" 8. Nano Bilim ve Nano teknoloji kongresi 25-29 Haziran 2012, **Ankara Hacettepe Üniversitesi**, Page:264. **(Poster Sunum)**

B3. Y. Polat, M. Keskin, "*Phase Diagrams of a Nonequilibrium Mixed Spin-3/2 and Spin-2 Ising System In an Oscillating Magnetic Field*" 19. İstatistiksel Fizik Günleri (28-30 Haziran 2012) **İstanbul Sabancı Üniversitesi**, Page: 59. **(Kısa Konuşmacı)**

B4. Y. Polat, Y. Dağdemir, M. Arı, S. Durmuş, V. Çorumlu, T. Çifci, "*Synthesis and Characterization of Sm2O3 and CeO2 Doped Nano-Bi2O3 Ternary Solid Solution*" 29. Uluslararası Fizik Kongresi (05-08 Eylül 2012) Bodrum Belediyesi Nurol Kültür Merkezi, **Oasis / Bodrum**, Page: 509. **(Poster Sunum)**

B5. Y. Polat, Y. Dağdemir, M. Arı, S. Durmuş, T. Çifci, B. Erdoğan, "*Thermo-electrical and structure stability properties of Sm2O3 and CeO2 doped nano-Bi2O3 ternary solid solutions*" Uluslararası Katılımlı **VIII. Seramik Kongresi** (22-24 Kasım 2012) Korel Thermal Convention and Congress Center, **Afyonkarahisar** Page: 92. **(Kısa Konuşmacı)**

B6. Y. Polat, M. Arı, Y. Dağdemir, "*Nano-Bi_2O_3 Katkılanmış Sm_2O_3 ve Yb_2O_3 Sisteminin Yapısal ve Termo-Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*" Yoğun Madde Fiziği – **İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü** Toplantısı, 5 Nisan 2013, **Urla/ İzmir** Page: 33. **(Poster Sunum)**

B7. Y. Polat, Y. Dağdemir, M. Arı, "*Electrical and Structural Properties Compare Nanoceramic $(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ $(Sm_2O_3)_x$ $(CeO_2)_y$ with $(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ $(Sm_2O_3)_x$ $(CeO_2)_y$ Ternary Systems*" Kapadokya Serileri: Uluslararası Enerji Ekonomisi ve Politikası, **16-18 Mayıs 2013,** Kapadokya/Dedeman, **Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi,** Page: 3. **(Kısa Konuşmacı)**

B8. Y. Polat, Y. Dağdemir, M. Arı, "*Electrical Properties and Characterisation of Nano-(Bi2O3), (Sm2O3) and (Yb2O3) Ternary System*" The international Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST'2013) 18- 21 Haziran 2013, Urgup Belediyesi, Turgut Ozal Cultural Center, **Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi,** Page: 471-472. **(Poster Sunum)**

B9. Y. Polat, Y. Dağdemir, M. Arı, "*Characterization and Synthesis of Sm2O3 and CeO2 Doped Bi2O3 Ternary Solid Solution*" 20. İstatistiksel Fizik Günleri (27-29 Haziran 2013) **Erciyes Üniversitesi** Turizm İşletmeciliği ve Otelcilik Yüksekokulu, **Kayseri,** Page: 29. **(Kısa Konuşmacı)**

B10. Y. Polat, M. Arı, Y. Dağdemir, "*The Comparison of Characterization Before and After Electrical Conductivity Measurements of Nanoceramic-(Bi2O3)1-x-y (Sm2O3)x (Yb2O3)y Ternary System*" 9. Nano Bilim ve Nano teknoloji konferansı (24-28 Haziran 2013) **Atatürk Üniversitesi, Erzurum** Page: 33. **(Poster Sunum)**

B11. Y. Polat, M. Arı, Y. Dağdemir, "*The Comparison of Nano and Micro Structures of $(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ $(Sm_2O_3)_x$ $(Yb_2O_3)_y$ Ternary composites*" 30. Uluslararası Fizik Kongresi 2 - 5 Eylül 2013, **İstanbul Üniversitesi**, Fen Fakültesi Page: 446. **(Poster Sunum)**

B12. Y. Polat, F. Ekici, C. A. Billur, B. Saatçi, M. Ari, E. Gerçekçioğlu, "*Pb-Sn İkili Metalik Alaşımında Bileşime Bağlı Olarak Mikro yapı, Mikro sertlik, Kristal Yapı ve Elektriksel Özelliklerin Belirlenmesi*" 30. Uluslararası Fizik Kongresi 2 - 5 Eylül 2013, **İstanbul Üniversitesi,** Fen Fakültesi, Page: 428. **(Poster Sunum)**

B13. Y. Polat, Y. Dağdemir, M. Arı, "*Structural And Electrical Properties of Sm_2O_3 And Yb_2O_3 Doped Bi_2O_3 Ternary Solid Solution*" Balkan Fizik Birliği 10. Uluslararası Öğrenci Konferansı, (ISCBPU-10), 3 - 5 Eylül 2013, **İstanbul Üniversitesi**, Fen Fakültesi Page: 84. **(Poster Sunum)**

B14. Y. Polat, F. Ekici, C. A. Billur, B. Saatçi, M. Ari, F. Nair, "*Determınation of Microstructure, Microhardness, Crystal Structure And Electrical Properties Depending on theCompositiıon in Pb-Sn Binary Alloy*" Balkan Fizik Birliği 10. Uluslararası Öğrenci Konferansı, (ISCBPU-10), 3 - 5 Eylül 2013, **İstanbul Üniversitesi**, Fen Fakültesi, Page: 90. **(Poster Sunum)**

B15. Y. Polat, M. Ari, Y. Dağdemir, "*The Comparison of Heating And Cooling Curves Of Electrical Property*" II-European Workshop on Renewable Energy Systems (**EWRES**), 20-29 Eylül 2013, Porto Bello Hotel, **Antalya,** Page: 27. **(İngilizce Sözlü Sunum)**

B16. Y. Polat, Y. Dağdemir, M. Ari "*Electrical and Structural Properties of Solid Electrolyte Systems*" International Conferance on Energy Systems Engineering and Technology (ICESET 2013), 28-29 Kasım 2013, **WASET Salles Hotel, Malaga, İspanya**, Issue 83, Article 271, Page: 1402. **(İngilizce Sözlü Sunum)**

B17. Y. Polat, Y. Dağdemir, M. Arı, " *Oxigen Ion Conductivity and Structure Properties of Bi - Based Ternary System* " Uluslararası Yarıiletken Bilim ve Teknoloji Konferansı (ISSTC-2014) (13-15 Ocak 2014) **İstanbul Medeniyet Üniversitesi**, Cevahir Asya Hotel, İstanbul, Page: 80. **(Poster Sunum)**

B18. Y. Polat, Y. Dağdemir, M. Arı, "*Bor Oksit Katkılı Bi_2O_3 Elektrolit Malzemelerin Sentezlenmesi Ve Özelliklerinin Araştırılması*" 1. Ar-Ge Proje Pazarı Proje Yarışması, 13 Mayıs 2014, **Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak,** Page: 54.

B19. Y. Polat, Y. Dağdemir, M. Arı, "*Electrical Properties and Characterization of (Bi_2O_3), (Eu_2O_3) and (Er_2O_3) Ternary System*" The international Conference on Environmental Science and Technology (**ICOEST'2014**), 14-17 Mayıs 2014, Lake&River Side Hotel, **Antalya**, Page: 413-414. **(Poster Sunum)**

B20. Y. Polat, M. Bozoklu, Y. E. Gönen, Y. Dağdemir, M. Arı, "*Mikro ve Nano $(Bi_2O_3)_{1-X-Y}$ $(Eu_2O_3)_X$ $(Er_2O_3)_Y$ Üçlü Sistemlerinin Termo-Elektriksel Özelliklerinin Karşılaştırılması*" IV. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, 22-23 Mayıs 2014, **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi**, Fizik Bölümü, **Eskişehir,** Page: 50. **(Poster Sunum)**

B21. Y. Polat, M. Bozoklu, M. Arı, Y. Dağdemir, "*La_2O_3 ve Tb_4O_7 Katkılı Bi_2O_3 Nano Yapılı Elektrolit Malzeme Sentezi ve Karaterizasyonu*" IV. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, 22-23 Mayıs 2014, **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi**, Fizik Bölümü, **Eskişehir**, Page: 53. (Poster Sunum)

B22. Y. Polat, Y. Dağdemir, M. Arı, "The Comparison of Characterization Before and After Electrical Conductivity Measurements of Nanoceramic Ternary Solid Solution" 10. Nano Bilim ve Nano teknoloji konferansı (17-21 Haziran 2014) **Yeditepe Üniversitesi**, **İstanbul**, Page:479. (Poster Sunum)

B23. Y. Polat, Y. Dağdemir, M. Arı, "Thermo-Electrical and Structure Stability Properties of Eu2O3 and Er2O3 Doped Nano-Bi2O3 Ternary Solid Solutions" 21. İstatistiksel Fizik Günleri (19-21 Haziran 2014) **Erciyes Üniversitesi** Turizm İşletmeciliği ve Otelcilik Yüksekokulu, **Kayseri,** Page: 33. (Kısa Konuşmacı)

B24. Y. Polat, Y. Dağdemir, M. Arı, "Thermo-Electrical, Structural and Stability Properties of $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Eu_2O_3)_x(Er_2O_3)_y$ Nanoparticles for Solid Oxide Fuel Cells " 3. Uluslar arası Nano teknoloji konferansı (20-24 Ekim 2014) **Gürcistan Teknoloji Üniversitesi**, **Tiflis**, **Gürcistan** Page:93-94. **(İngilizce Sözlü Sunum)**

C. <u>Katıldığı Yaz/Kış Okulları ve Kurslar:</u>

C1. Renormalizasyon Group Theory, Prof. Dr. A. Nihat BERKER tarafından verilen 21 saat hızlandırılmış kurs, **Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye, 9-12 Mart 2007**

C2. Phase Transitions, Renormalization Group Theory, Prof. Dr. A. Nihat BERKER tarafından verilen yaz okulu, **TÜBİTAK Feza Gürsey Enstitüsü, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 8–19 Temmuz 2007**

C3. Enerji Hukuku Eğitim Programı Kursu, **Uluslararası Enerji Kongresi ve Fuarı, Congresium, ATO Uluslararası Kongre ve Sergi Sarayı, Ankara, Türkiye, 04-05 Ekim 2012**

C4. TÜBİTAK - 2237 PROJE EĞİTİMİ - Doç. Dr. Mustafa Böyükata, Prof. Dr. Uğur Çevik, Prof. Dr. Sait Eren San, Doç. Dr. M. Nureddin Türkan tarafından verilen Akademik Düzeyde Araştırma Projesi Hazırlama Eğitimi, **Grand Ser Hotel, Yozgat, Türkiye, 26 Mayıs -01 Haziran 2013**

C5. Güneş Enerjisinin Fizik ve Kimya Üzerine Uluslararası Yaz Okulu ve Çalıştayı, Teorik ve Uygulamalı Fizik Enstitüsü, (Institute of Theoretical and Applied Physics - ITAP) tarafından Nobel fizik ödüllü Walter Kohn'un katılımıyla, ayrıca Türkiye'de ve Dünya'da Güneş pilleri alanında çığır açmış kişiler tarafından verilen yaz okulu, **ITAP, Dereözü Kampüsü, Turunç, Marmaris, Muğla, Türkiye, 24 - 30 Ağustos 2013**

C6. Yenilenebilir Enerji Sistemlerinde II-Avrupa Çalıştayı (European Workshop on Renewable Energy Systems - EWRES), **Porto Bello Hotel, Antalya, 20-29 Eylül 2013**

C7. ESLI Türkiye (English as a Second Language International) ve Spoken English, dil öğretme okulu tarafından verilen Yurtdışı (İspanya) Leonardo da Vinci Projesi ön hazırlık eğitimini 160 saatlik İngilizce kursu ESLI seviyesi Upper-Intermediate olarak üstün başarılı bir şekilde tamamlamıştır. **Beyoğlu, İstanbul, 01 Ekim-08 Kasım 2013**

C8. Leonardo da Vinci (LDV) 'Doğada Radyoaktivite' projesi kapsamında 'Radyasyondan Korunma Yolları ve Malzemeler' ile ilgili seminerlere ve 'LDV Hareketlilik Projesi Ön Eğitimi' ne katılmıştır. **Medeniyet Üniversitesi, İstanbul, 04-10 Kasım 2013**

C9. Avrupa Birliği Hayat boyu öğrenme programı (Lifelong Learning Programme) doğada radyoaktivite projesi kapsamı altında 'Radyasyondan Korunma' seminerine katılmıştır. **Cordoba Üniversitesi, Cordoba, İspanya, Kasım 2013**

C10. LDV hareketlilik projesi kapsamı altında 'Radyasyon güvenliği ve korunma' konulu eğitimi Eva Noguero Cubero ENRESA şirketi tarafından verilmiştir. **ENRESA, Cordoba, İspanya, Kasım 2013**

C11. LDV hareketlilik projesi kapsamı altında 'Temiz Enerji ve Çevre' konulu eğitimi Termosolar La Africana ve Sadeco şirketleri tarafından verilmiştir. **La Africana ve Sadeco, Cordoba, İspanya, Kasım 2013**

C12. LDV Avrupa birliği projelerinden, proje numarası 2013-1-TR1-LEO02-49322 olan 'Doğada Radyoaktivite' projesini 11.11.2013 - 01.12.2013 tarihleri arasında başarı ile tamamlamıştır. **LDV Avrupa projeleri müdürü Hector Bernal Trujillo, Cordoba, İspanya, Kasım 2013**

C13. Yenilenebilir enerji teknolojilerinin uygulamaları ve gelişen teknolojik ve ekonomik enerji teknolojileri detaylı bir şekilde ele alınmıştır. **3. Yenilenebilir Enerji Sistemi Kış Okulu "Verimlilik ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları", Afyonkarahisar, 21- 25 Ocak 2014**

C14. 10. Nano Bilim ve Nano teknoloji konferansında Hacettepe Üniversitesi Öğretim üyelerinden Prof. Dr. Emir Baki Denkbaş tarafından verilen **"Boru şeklindeki Nanoyapılar veya Nanotüplerin Biyomedikal uygulamaları"** başlıklı tutorial oturumuna katılmıştır. **Yeditepe Üniversitesi, İstanbul, 17-21 Haziran 2014**

D. <u>Araştırma Alanları:</u>

Manyetik malzemelerde faz geçişleri ve Ising modeli, Ising medelinin dengedeki davranışının incelenmesi, Ising modelinin dinamik davranışının incelenmesi (Ortalama-Alan teorisi (OAY), Etkin-Alan teorisi (EAT), Monte-Carlo simülasyonu (MC), Renormalizasyon Grubu (RG) v.b yaklaşım yöntemleri), Dağılım Fonksiyonları, Katıhal Fiziği, Alternatif ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Hidrojen Enerjisi, İnce Filmler, Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC), SEM- XRD- TG/DTA ölçümlerinin yorumlanması, 4 nokta metodu ölçümü ve yorumlanması, RADYASYON ve RADYASYON'un ÇEVRE ile ilgisi

E. <u>Kişisel Yetenekleri:</u>

Mathematica, Fortran, gibi sembolik programlama dilleri kullanımına hâkim, SigmaPlot, Word, Excel, Powerpoint, Nümerik yöntemler üzerine tecrübeli