

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CeO₂ VE Eu₂O₃ KATKILANMIŞ Bi₂O₃ ELEKTROLİTLERİNİN
MALZEME SENTEZİ VE TERMOELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tezi Hazırlayan
Ahmet ÇETİNKAYA

Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE

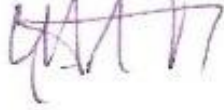
Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Koordinasyon Birimi tarafından FBY-12-3850 kodlu Yüksek Lisans
Projesi olarak desteklenmiştir.

Ağustos 2016
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.

Adı-Soyadı: Ahmet ÇETİNKAYA

İmza : 

“CeO₂ ve Eu₂O₃ katkılanmış Bi₂O₃ elektrolitlerinin malzeme sentezi ve termoelektriksel özelliklerinin incelenmesi” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Tezi Hazırlayan

Ahmet ÇETİNKAYA



Danışman

Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE



Fizik ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE danışmanlığında Ahmet ÇETİNKAYA tarafından hazırlanan “ CeO_2 ve Eu_2O_3 katkılanmış Bi_2O_3 elektrolitlerinin malzeme sentezi ve termoelektriksel özelliklerinin incelenmesi” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

26/08/2016

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr. Mehmet AKKURT (M.A.K.)

Üye : Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE (A.G.)

Üye : Doç. Dr. Ercan KARAKÖSE (E.K.)

Üye :

Üye :

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 05/09/2016 tarih ve 2016/39-16. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

05/09/2016
Mehmet Akkurt
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Mehmet AKKURT

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, sayın hocam Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmamda ilk günden itibaren teorik ve laboratuvar çalışmalarına her türlü desteği veren doktora öğrencisi sayın Mehmet BOZOKLU'ya teşekkür ederim.

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

Ahmet ÇETİNKAYA

Kayseri, Ağustos 2016

CeO₂ VE Eu₂O₃ KATKILANMIŞ Bi₂O₃ ELEKTROLİTLERİNİN MALZEME SENTEZİ VE TERMOELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ahmet ÇETİNKAYA

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2016

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE

ÖZET

Bu çalışmada katı yakıt pilleri için Bi₂O₃ tabanlı elektrolit hazırlamak için CeO₂ ve Eu₂O₃ farklı oranlarda Bi₂O₃ içine katıldı. Tüm numuneler havada ısıtılma işlemine tabi tutularak katı hal reaksiyonu ile sentezlendi. Numunelerin yapısal özellikleri X-Işınları toz difraksiyonu tekniği ile belirlendi. Elektriksel iletkenliğin sıcaklık bağımlılığı standart dört-nokta kontak tekniğini kullanarak ölçüldü.

(Bi₂O₃)_{1-x-y} (CeO₂)_x (Eu₂O₃)_y (formülde mol olarak x=15-20 % ve y=5-10-15-20 %) üçlü sisteminin kristalografik incelemesi sentezlenmiş tüm numunelerin kararlı δ (kübik)-fazına sahip olduğunu gösterdi. Bu üçlü sistemdeki elektriksel iletkenlik ölçümleri ise; CeO₂, 15-20% civarında iken Eu₂O₃'ün artması ile elektriksel iletkenliğin azaldığını gösterdi

Anahtar Kelimeler: Bi₂O₃, CeO₂, Eu₂O₃, Katı oksit elektrolit, X-Işınları toz difraksiyonu (XRD), Oksijen iyonik iletkenlik

**SYNTHESIS OF CeO₂ AND Eu₂O₃ DOPED Bi₂O₃
ELECTROLYTES AND INVESTIGATION OF
THERMOELECTRICAL PROPERTIES**

Ahmet ÇETİNKAYA

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, August 2016

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE

ABSTRACT

In this work, in order to prepare the electrolyte based the Bi₂O₃ for solid oxide fuel cells, CeO₂ and Eu₂O₃ has been doped in to the Bi₂O₃ at different ratio. All samples were synthesized with solid state reaction by subjecting to heat treatment in air. Structural characteristics of the samples have been determined by using X-Ray Diffraction Technique (XRD). Temperature dependence of the electrical conductivity was measured by using the standard four-point contact technique.

Crystallographic investigation of (Bi₂O₃)_{1-x-y} (CeO₂)_x (Eu₂O₃)_y (in the formula x=15-20% and y=5-10-15-20% in the mole range) triple system showed that all samples synthesized has stable δ (cubic) phase. Electrical conductivity measurements in this triple system indicated that electrical conductivity decreases with increasing Eu₂O₃ when CeO₂ was about 15-20%

Keywords: Bismuth trioxide, Bi₂O₃, Solid oxide electrolyte, XRD, Cerium dioxide, CeO₂, Europium trioxide, Eu₂O₃

İÇİNDEKİLER

CeO₂ VE Eu₂O₃ KATKILANMIŞ Bi₂O₃ ELEKTROLİTLERİNİN MALZEME SENTEZİ VE TERMOELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI.....	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
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	3
1.2. Yakıt Pili Çeşitleri	4
1.2.1. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)	5
1.2.2. Proton Değişim Membranı Yakıt Hücresi (PEM)	6
1.2.3. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)	8
1.2.4. Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)	9
1.2.5. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	11

1.2.6. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)	12
1.3. Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Hücre Bileşenleri	16
1.4. Saf Bi_2O_3 Fazlarında Örgü Yapısı ve Örgü Kusuru	20
1.4.1. Florit Yapı	21
1.4.2. δ -Faz İçin Kristal Örgü Yapı Modeli	22
1.5. Saf Bi_2O_3 'ün Fazlarını Sentezleme ve Kararlı Hale Getirme Çalışmaları	26
1.6. Saf Bi_2O_3 ve Fazlarının İletkenlik Türü	28
1.6.1. Saf Bi_2O_3	28
1.6.2. Katkılı Bi_2O_3	28

2.BÖLÜM

MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Başlangıç malzemeleri	31
2.1.1. Bizmut Trioksit (Bi_2O_3)	31
2.1.2. Europium oksit (Eu_2O_3)	34
2.1.3. Seryum Oksit (CeO_2)	39
2.2. Kullanılan cihaz ve ekipmanlar	40
2.2.1. Agat havan	41
2.2.2. Analitik terazi	41
2.2.3. Yüksek sıcaklığa dayanıklı alumina krozeler	41
2.2.4. Manuel hidrolik pres makinesi	42
2.2.5. Dijital yüksek sıcaklık kül fırınları	42
2.2.6. X-ışınları toz difraktometresi (XRD)	43
2.2.7. Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi	44
2.2.7.1. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması	46

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{CeO}_2)_x(\text{Eu}_2\text{O}_3)_y$ Üçlü Sistemi	47
3.1.1. XRD Ölçüm Sonuçları	47
3.1.2. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri ve Sonuçları	58
3.2. Aktivasyon Enerjileri	64

4. BÖLÜM**TARTIŞMA VE SONUÇ**

4.1. Tartışma ve Sonuç	69
Özgeçmiş	79

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri	5
Tablo 1.2. Bazı iyonların iyonik yarıçapları.	27
Tablo 1.3. Bazı katkılı Bi_2O_3 temelli sistemlerin bildirilen iletkenlik değerleri.	30
Tablo 2.1. Saf $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in XRD Toz Deseni Verileri	32
Tablo 2.2. Eu_2O_3 'ün toz desenine ait veriler	35
Tablo 2.3. CeO_2 'nin toz desenine ait veriler	40
Tablo 3.1. CeO_2 , Eu_2O_3 katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri.	47
Tablo 3.2. A1-A4 örneklerinin belli sıcaklıklara($^{\circ}\text{C}$) karşılık $\log\sigma(\Omega.\text{cm})^{-1}$ değerleri ...	63
Tablo 3.3. A5-A8 örneklerinin belli sıcaklıklara($^{\circ}\text{C}$) karşılık $\log\sigma(\Omega.\text{cm})^{-1}$ değerleri ...	63
Tablo 3.4. Numunelerin Aktivasyon Enerjileri (E_a)	69
Tablo 4.1. Numunelerin elektriksel ölçümleri sonucunda elde edilen en iyi iletkenlik değerleri.....	71
Tablo 4.2. Numuneler için belirlenen kristalografik örgüler.	71

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Bir alkali yakıt pilinin genel işletim prensipleri.....	6
Şekil 1.2. Proton değişim membranı yakıt pilinin genel çalışma prensipleri	7
Şekil 1.3. Doğrudan metanol yakıt pili genel işletim prensipleri	9
Şekil 1.4. Fosforik asit yakıt pili genel işletim prensipleri	10
Şekil 1.5. Erimiş karbonat yakıt pili genel işletim prensipleri	12
Şekil 1.6. Katı oksit yakıt pili genel işletim prensipleri	13
Şekil 1.7. Bi_2O_3 içerisine çeşitli katkılamalar sonucu oluşan farklı fazlarına ait elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi.....	17
Şekil 1.8. Bi_2O_3 için faz dönüşüm sıcaklıkları diyagramı	19
Şekil 1.9. Florit (CaF_2) yapı modeli	21
Şekil 1.10. Sillen modelinin önerdiği kristal hücre modeli.....	22
Şekil 1.11. Gattow modelinin önerdiği kristal hücre modeli	23
Şekil 1.12. 8c Tetrahedral noktadaki anyon.....	24
Şekil 1.13. Alt örgüde 8c noktasındaki anyon boşluğunun az sapma ile bulunabileceği dört farklı 32f noktası	24
Şekil 1.14. 32f noktadaki anyon	25
Şekil 1.15. Alt örgüde mümkün iyon aktarımı mekanizması.....	25
Şekil 2.1. Bi_2O_3 'ün Kristal Yapısı.	31
Şekil 2.2. Saf Bi_2O_3 'ün XRD Toz Deseni.	32
Şekil 2.3. Eu_2O_3 'ün Kristal Yapısı.	34
Şekil 2.4. Eu_2O_3 'ün XRD Toz Deseni.	34
Şekil 2.5. CeO_2 'nin Kristal Yapısı.	39
Şekil 2.6. CeO_2 'nin XRD Toz Deseni.	40
Şekil 2.7. Agat havan	41
Şekil 2.8. AND HR202 marka analitik terazi.....	41
Şekil 2.9. Yüksek sıcaklığa dayanıklı alumina kayık krezeller.....	42
Şekil 2.10. Manuel hidrolik pres makinesi	42

Şekil 2.11. Katı hal reaksiyonları için kullanılan dijital yüksek sıcaklık kül fırınlarından bazıları.....	43
Şekil 2.12. Bruker AXS D8 Advanced tipi XRD sisteminin görüntüsü	43
Şekil 2.13. Bilgisayar kontrollü dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi	44
Şekil 2.14. İletkenlik ölçüm kiti	45
Şekil 2.15. Dört nokta d.c. iletkenlik ölçümü.....	45
Şekil 2.16. $\ln\sigma - 1/T$ değişimi grafiği.....	46
Şekil 3.1. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A1 numunesine ait XRD spektrumu...	48
Şekil 3.2. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A1 numunesine literatürdeki bizmut trioksit deseninin karşılaştırılmış hali.	48
Şekil 3.3. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A2 numunesine ait XRD spektrumu ..	49
Şekil 3.4. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A2 numunesine literatürdeki bizmut trioksit deseninin karşılaştırılmış hali	49
Şekil 3.5. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A3 numunesine ait XRD spektrumu ..	50
Şekil 3.6. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A3 numunesine literatürdeki bizmut trioksit deseninin karşılaştırılmış hali	50
Şekil 3.7. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A4 numunesine ait XRD spektrumu...	51
Şekil 3.8. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A4 numunesine literatürdeki bizmut trioksit deseninin karşılaştırılmış hali	51
Şekil 3.9. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A1,A2,A3 ve A4 numunelerinin karşılaştırılmış desenleri.....	52
Şekil 3.10. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A5 numunesine ait XRD spektrumu.	53
Şekil 3.11. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A5 numunesine literatürdeki bizmut trioksit deseninin karşılaştırılmış hali	53
Şekil 3.12. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A6 numunesine ait XRD spektrumu.	54
Şekil 3.13. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A6 numunesine literatürdeki bizmut trioksit deseninin karşılaştırılmış hali	54
Şekil 3.14. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A7 numunesine ait XRD spektrumu.	55
Şekil 3.15. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A7 numunesine literatürdeki bizmut trioksit deseninin karşılaştırılmış hali	55

Şekil 3.16. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A8 numunesine ait XRD spektrumu.	56
Şekil 3.17. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A8 numunesine literatürdeki bizmut trioksit deseninin karşılaştırılmış hali	56
Şekil 3.18. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A5,A6,A7 ve A8 numunelerinin karşılaştırılmış desenleri.....	57
Şekil 3.19. A1 numunesinin ısıtılma elektriksel iletkenlik grafiği	58
Şekil 3.20. A2 numunesinin ısıtılma elektriksel iletkenlik grafiği	59
Şekil 3.21. A3 numunesinin ısıtılma elektriksel iletkenlik grafiği	59
Şekil 3.22. A4 numunesinin ısıtılma elektriksel iletkenlik grafiği	60
Şekil 3.23. A5 numunesinin ısıtılma elektriksel iletkenlik grafiği.	60
Şekil 3.24. A6 numunesinin ısıtılma elektriksel iletkenlik grafiği	61
Şekil 3.25. A7 numunesinin ısıtılma elektriksel iletkenlik grafiği	61
Şekil 3.26. A8 numunesinin ısıtılma elektriksel iletkenlik grafiği	62
Şekil 3.27. A1-A4 numunelerinin karşılaştırılmış elektriksel iletkenlik grafiği	62
Şekil 3.28. A5-A8 numunelerinin karşılaştırılmış elektriksel iletkenlik grafiği	63
Şekil 3.29. A1-A4 örneklerinin belli sıcaklıklara(°C) karşılık $\log \square (\square .cm)^{-1}$ değişim grafiği	64
Şekil 3.30. A5-A8 örneklerinin belli sıcaklıklara(°C) karşılık $\log \square (\square .cm)^{-1}$ değişim grafiği	64
Şekil 3.31. 750 °C’de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A1 numunesine ait Arrhenius eğrileri (a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık.	65
Şekil 3.32. 750 °C’de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A2 numunesine ait Arrhenius eğrileri. (a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık.	65
Şekil 3.33. 750 °C’de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A3 numunesine ait Arrhenius eğrileri. (a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık.	66
Şekil 3.34. 750 °C’de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A4 numunesine ait Arrhenius eğrileri. (a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık.	66
Şekil 3.35. 750 °C’de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A5 numunesine ait Arrhenius eğrileri. (a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık..	67

Şekil 3.36. 750 °C’de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A6 numunesine ait Arrhenius eğrileri.

(a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık. 67

Şekil 3.37. 750 °C’de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A7 numunesine ait Arrhenius eğrileri.

(a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık. 68

Şekil 3.38. 750 °C’de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A8 numunesine ait Arrhenius eğrileri.

(a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık. 68

GİRİŞ

Elektrik üretim sistemleri genel olarak, yakıtın içindeki enerjiyi elektriğe dönüştürmek için ilk olarak yanma reaksiyonunu kullanır. Yanma reaksiyonunun verimli bir şekilde gerçekleşmesi için yakıtın ve oksitleyicinin (oksijen) tam olarak karışması gerekir. Bundan sonra elektrik enerjisi üretilene kadar bir dizi ara işlem gereklidir. Her ara işlem enerji kaybına yol açar ve dolayısıyla verimi düşürür [1].

Yakıt pilleri, özellikle dünya fosil yakıt kaynaklarının azalması ve bunların kullanımının çevreye olan zararları nedeniyle son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Yakıt pili sistemleri içten yanmalı motorlar gibi Carnot verimi ile sınırlı olmayıp enerji dönüşüm verimleri %50-80'e kadar çıkabilmektedir. Yakıt pillerinin taşınabilir elektronik aygıtlardan, otomotiv sektörüne ve büyük güç santrallerine kadar her alanda uygulaması vardır.

Anottaki hidrojenin katalitik oksidasyonu ve katottaki oksijenin indirgenmesi elektrotlar arasında potansiyel fark oluşturur. Eğer elektrotlar arasında yalıtım sağlayan elektrolit, iyonik kütle ve şarj aktarımına izin verirse, bu potansiyel dış bir devrede kullanılabilir ve ürün olarak su elde edilir ve bu reaksiyonun kimyasal enerjisi, kutuplaşma ve direnç kayıpları dolayısıyla, elektrik ve ısı olarak serbest bırakılır. Bu işlem "Carnot" ilkesine ve getirdiği sınırlamalara tabi değildir. Bunun sonucu olarak sadece toplam verim değil bunun yanı sıra elektriksel verimde yüksek olabilir.

Yakıt pilleri; temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip dönüşüm teknolojileridir. Hidrojen ve oksijen arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elektrik enerjisi elde edilen ve yüksek verimlere ulaşabilen yakıt hücreleri, elektrokimyasal piller olarak da bilinirler. Yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisini elektrolit sistemde devamlı olarak elektrik enerjisine çevirirler. Bir buhar kazanı veya türbin kullanılmadan, sadece kimyasal madde kullanılarak elektrik enerjisi üretilir. Atık olarak

su ve ısı elde edilmesi ve özellikle minimum seviyedeki emisyonlar yakıt hücrelerini avantajlı kılar [2].

Yakıt pillerinde yakıt olarak hidrojen gazı, doğal gaz, metanol veya etanol oksitleyici olarak oksijen gazı yada hava kullanılabilir. Eğer hidrojen ve oksijen gazları yakıt-oksitleyici çifti olarak kullanılırsa, atık ürün olarak saf su elde edilir. Yakıt pillerinde, hidrojen içeren herhangi bir gaz karışımından üretilebilen yakıt kullanılabilir. Bununla birlikte hidrojene dönüşüm bazı verim kayıplarına sebebiyet vermektedir. Bu yolla elde edilen yakıtın temizlenmesi gerekebilir [3].

Bizmut oksit temelli yeni elektrolitler geliştirerek en yüksek iyonik iletkenliğe ulaşmak için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Tek katkılı sistemler başlıca δ - Bi_2O_3 kübik florite yapının kararlılığı için geliştirilmiştir. Son zamanlarda, literatürde çift katkılı sistemlerin tek katkılı sistemler ile karşılaştırıldığında bizmut oksit temelli elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin artırabilir olduğu bulunmuştur. Ancak önceki çalışmalarda katkıları seçmek için sistematik kriterler çok iyi saptanamamıştır.

Bu çalışmada üretilen 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. Yapılan bu araştırmada, Bi_2O_3 tabanlı yüksek iyonik iletkenliğe sahip katı elektrolitlerin sentezi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Normalde oda sıcaklığında ve saf halde kararsız olan Bi_2O_3 fazının oda sıcaklığındaki kararlı yüksek iletkenlik kübik δ -fazı, Bi_2O_3 bileşiği temel alınarak, CeO_2 ve Eu_2O_3 bileşikleri katı hal reaksiyonlarıyla Bi_2O_3 'e katkılanarak, farklı özelliklere sahip elektriksel iletkenliği iyileştirilmiş ve kararlı kristal yapıya sahip katı elektrolitlerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın temel amacı, oksijen iyonik iletkenliği yüksek olan katı elektrolit malzemelerin üretimi ve daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek elektriksel iletkenlik gösterebilecek elektrolitlerin elde edilmesidir.

Üretilen katı elektrolitlerin elektrik iletkenlikleri ölçülmüş, iletkenliğin belirlenebilmesi için 4-nokta iletkenlik ölçümü tekniği kullanılmış ve öz direnç hesaplanmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Yakıt Pilleri

Kömür ve petrol gibi fosil yakıtlar sanayi toplumunun refah ve zenginlik seviyesinin artmasında en önemli faktör olmuştur. Ağır sanayinin kömür ve petrol öncesi yakıtlarla oluşturulmasının güçlüğü malumdur. Bu bakımdan ağır sanayi, makineleşme ve fabrikasyonda bu yakıtların etkinliği tartışılmazdır. Ancak tüm bu gelişmeler bir takım problemleri de beraberinde getirmiştir. Ancak bu problemler sürekli arka plana itile gelmiştir. Bu problemlerin başında petrol türevli yakıtların ekolojik dengeye verdikleri zararlar gelmektedir. Hemen hemen tümü karbon içerikli bu yakıtların yanması ile açığa çıkan emisyonların zehirli olması, atmosferde bu emisyonların derişimindeki artış; asit yağmurları ve sera etkisini de beraberinde getirmektedir. Bu etkiler günümüzde daha da hissedilir bir boyuta ulaşmıştır. Küresel bazdaki en önemli etkisi sera etkisi olarak görülmektedir. Bu etki özellikle CO₂'in yol açtığı ve atmosferdeki derişiminin artması ile bir doğal sera örtüsü gibi güneş ışınlarını yerküreye hapsederek, yerkürenin ısınmasına ve sıcaklık artışına yol açmasıdır. Her ne kadar bu sıcaklık artışı küçük değerlerde gerçekleşse de, yerküre için önemli sonuçlar doğurmaktadır. Özellikle yerkürede ısı anlamında pek çok fonksiyonlar taşıdığı düşünülen kutup bölgelerindeki buzulların erimesi, o bölgedeki ekolojik dengeyi bozmakta ve iklimde anormal gelişmelere (aşırı yağış, kuraklık, fırtına, kasırga vb.) yol açmaktadır.

Petrolün kullanımı sonrası ortaya çıkan bir diğer temel problem ise fosil kökenli oluşu ve bu nedenle tükenebilirliğidir. Bugün dünya enerji ihtiyacının %88'i fosil yakıtlardan (kömür, petrol ve doğalgaz) sağlanmaktadır. Bunun %38'ini petrol, %30'unu kömür ve %20'sini ise doğalgaz oluşturmaktadır. Tüketim hızının dünya nüfus artışı ile fazlaşması mevcut petrol rezervlerini her geçen gün azaltmaktadır. Bazı araştırmalarda bu rezervlere 50-60 yıllık bir ömür biçilmektedir. Bu süre ise aslında yeni bir enerji

sisteminin kurulması ve yaygınlaşması için hiçte uzun değildir. Yani bu rezervlerin tükenmesi halinde ortaya alternatif bir yakıt ve enerji sisteminin kurulmasının gerekliliği ortadadır. Bu gerekliliğe rezerv sınırlılığı ile beraber çevresel faktörlerde eklendiğinde alternatif bir yakıtta duyulan ihtiyaç daha da fazlalaşmaktadır.

Alternatif bir yakıttan istenen temel karakteristikler özetle; yüksek ısı değeri, zehirli olmama, çevreyle uyumlu olma, farklı enerji dönüştürücülerinde kullanılabilme ve ekonomik olmasıdır. Bu bakımdan hidrojen yakıtı da önemli niteliklere sahip ve sınırsız olarak tanımlanabilecek bir alternatiftir [4].

Yakıt hücreleri, konvansiyonel güç üretim sistemlerine göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir.

- Çevresel kirlilik oranı düşüktür.
- Enerji üretim verimi oldukça yüksektir.
- Farklı yakıtlarla çalışabilir. (Doğal gaz, LPG, Borhidrür, Metanol, Etanol)
- Egzoz ısısı (atık ısı-waste heat) yeniden kazanılabilir.
- Modüler yapıdadır.
- Montaj süresi kısadır.
- Çok yüksek miktarda soğutma suyu (deniz suyu gibi) gerektirmez.
- Güvenilir bir sistemdir.
- İşletim özellikleri uygulamada kolaylıklar sağlamaktadır.
- Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyeli oldukça yüksektir.
- Katı atık ve gürültü problemi yoktur.

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 yakıt" 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. Kullanılan elektrolitin farklılığına göre yakıt pilleri sınıflandırılmaktadır [5].

Tablo 1.1.'de yaygın olarak bilinen yakıt pili türleri özellikleri ile birlikte verilmiştir.

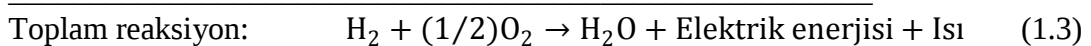
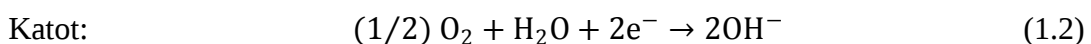
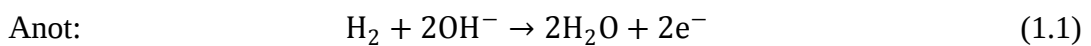
Tablo 1.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri

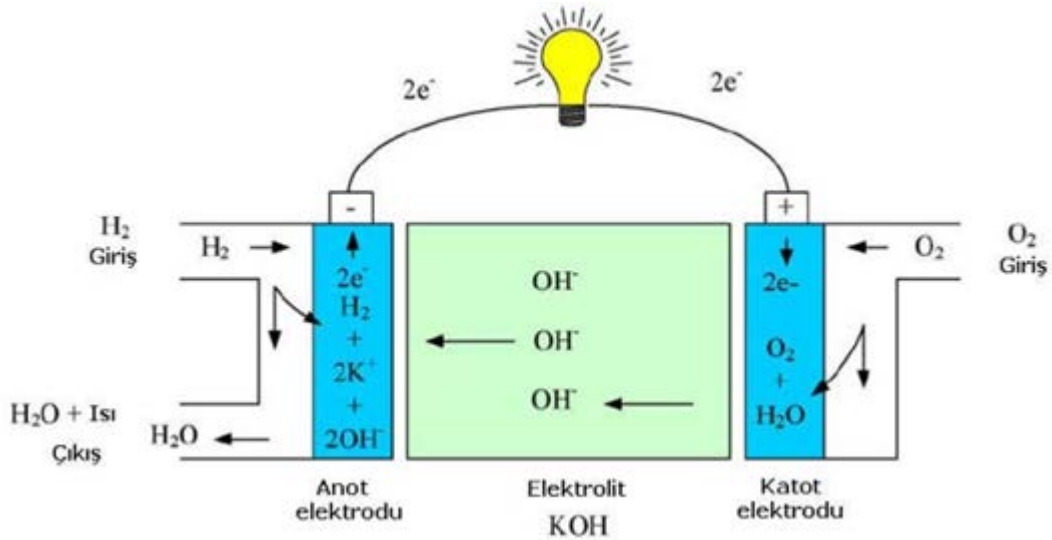
Yakıt Pili	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Elektriksel Verim	Yakıt/Oksitleyici
Alkali	Potasyum Hidroksit çözeltisi	Oda sıcaklığı-250 °C	% 60–70	H ₂ /O ₂
PEM	Proton iletken elektrolit membran	Oda sıcaklığı-80 °C	% 40	60 % H ₂ /O ₂ , hava
Direkt Metanol	Polimer iletken membran	Oda sıcaklığı-130 °C	% 20–30	CH ₃ OH/O ₂ , hava
Fosforik Asit	Sıvı fosforik asit	160–220 °C	% 55	Doğalgaz, biyogaz, H ₂ /O ₂ , hava
Erimiş Karbonat	Alkali karbonatlar	620–660 °C	% 65	Doğalgaz, biyogaz, kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava
Katı Oksit	Erimiş alkali metal karışımı	800–1000 °C	% 60–65	Doğalgaz, biyogaz, kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava

1.2.1. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)

Alkali yakıt hücreleri (AYH) düşük sıcaklıkta (65°C ~ 100°C ile 220°C) çalışmaktadır. Bu hücrelerin geliştirilmesi sırasında esas ilerleme Francis T. Bacon'ın çalışmasıyla gerçekleştirilmiştir [6]. Bacon, elektrolit olarak değişik konsantrasyonlarda KOH, anot olarak çift poroziteli sinterlenmiş nikel metali ve katot olarak lityumlanmış nikel oksit kullanmıştır. Elektrolit olarak %30'luk KOH kullanılan Bacon' a ait bir hücrede 200 °C sıcaklık ve 45 atm basınçta 800 mA/cm²'de 0.78 V hücre voltajı elde edilmiştir. Anot ve katot için malzemenin seçimi genel olarak katalizörün seçimine bağlıdır. AYH, 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.

Şekil 1.1 'de AYH yakıt pili ve aşağıda verilen reaksiyon denklemlerinde AYH yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar görülmektedir.





Şekil 1.1. Bir alkali yakıt pilinin genel işletim prensipleri

Hidroksil iyonları elektrolitte iletkenliği sağlamaktadır. Anotta su oluşmaktadır. Katoda doğru olan su hareketi elektroliti seyreltebilmekte, ve bu durum hücre iletkenliğini azaltarak performansının düşmesine yol açmaktadır.

Bu problemi çözmek için iki farklı yöntem mevcuttur. Söz konusu yöntemlerden biri, suyun buharlaştırılarak ısıнын uzaklaştırılmasını sağlayacak şekilde içinde hidrojen gazının sirküle edilmesidir. İkinci durumda ısı, soğutucunun sirküle edilmesi suretiyle uzaklaştırılmaktadır.

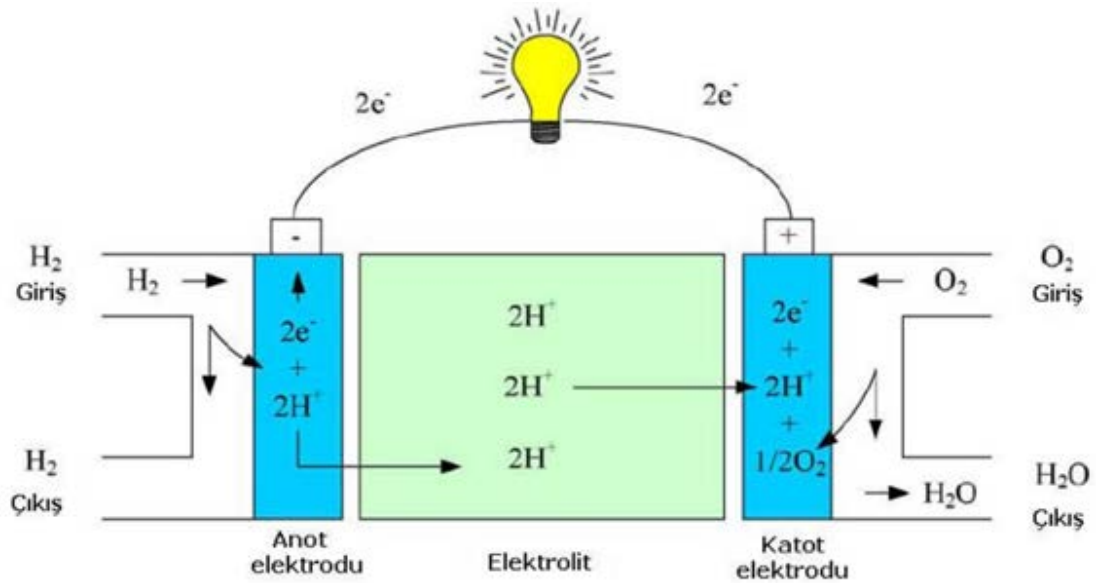
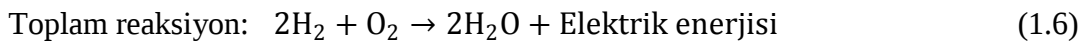
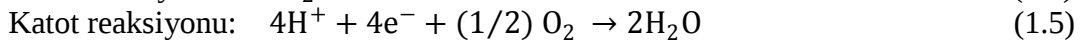
Bu üretim süreçleri oldukça pahalı olduğundan AYH teknolojisi üzerinde sürekli bir gelişme sağlanamamıştır. Fakat AYH' ler yine de üretilebilecek en ucuz yakıt hücreleridir. Elektrotlar için gerekli katalizörler, diğer tip yakıt hücreleri için gerekli olanlardan nispeten daha ucuzdur. AYH' ler ile ilgili ticari beklentiler son zamanlarda geliştirilen bi-polar tabaka versiyonu teknoloji ile artmaktadır. 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 hücreleridir [7, 8].

1.2.2. Proton Değişim Membranı Yakıt Hücresi (PEM)

Proton değişim membranı yakıt hücresi (PEM), tasarım ve işletim bakımından en zarif yakıt hücresidir. İlk PEM General Electric tarafından 1960'larda NASA için geliştirilmiştir [6]. Böyle bir yakıt hücresine ait yapı Şekil 1.2' de gösterilmiştir.

Çalışmanın gerçekleşmesi açısından adı geçen membran hidrojen iyonlarını (protonlar) iletmelidir, zira elektronları iletmesi durumunda yakıt hücresinde “kısa devre” durumu doğmaktadır. Membran ayrıca herhangi bir gazın hücrenin diğer tarafına geçmesine izin vermemelidir. Son olarak söz konusu membran katottaki indirgeyici ortamın yanı sıra anodun sert yükseltgeyici ortamına da dirençli olmalıdır.

Şekil 1.2’ de PEM yakıt pili ve aşağıda verilen reaksiyon denklemlerinde, PEM yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar görülmektedir.



Şekil 1.2. Proton değişim membranı yakıt pilinin genel çalışma prensipleri

PEM yakıt hücreleri, kompakt yapılarından dolayı taşıtlardan cep telefonlarına kadar birçok mobil uygulama 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 karbon monoksit ile kolayca zehirlenmektedir ve membran, metalik bipolar levhaların korozyonundan kaynaklanan metal iyonları gibi maddelere karşı hassastır.

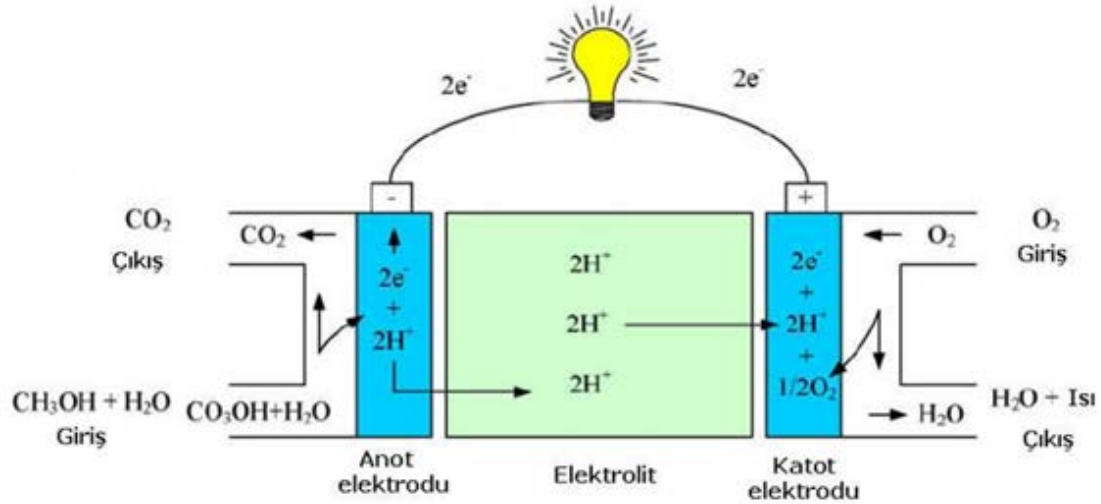
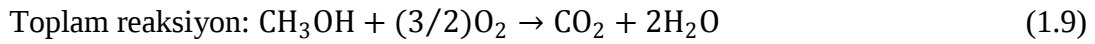
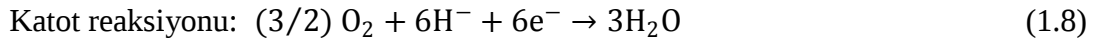
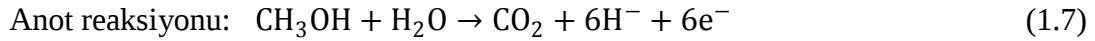
En çok kullanılan membran, protonların aktarılması için membranın sıvı su nemlendirmesi prensibine dayanan ve DuPont tarafından üretilen Nafion' dur. Bu durumda membran kuruyacağı için 80 – 90°C' nin üzerindeki sıcaklıklar uygun olmamaktadır. Son zamanlarda ortaya çıkan diğer membran tipleri Polibenzimidazol (PBI) veya fosforik asit bazlı olup herhangi bir su yönetimine ihtiyaç duymaksızın 220 °C' ye kadar çıkabilmektedirler. Bu membranların belli başlı avantajlarının arasında yüksek sıcaklıklarda daha iyi verim, güç yoğunluğu, kolay soğuma (büyük sıcaklık farklarından dolayı) sağlaması, karbonmonoksit zehirlenmesine karşı düşük duyarlılık ve daha iyi kontrol edilebilir olması sayılabilir. (membranda su yönetimi işleminin yokluğundan dolayı.) Fakat bu son tip membranlar çok fazla yaygın değildir ve araştırma laboratuvarları hala Nafion kullanmaktadır. PEM membranları üreten şirketler arasında Celanese ve PEMEAS bulunmaktadır. PEM 'lerin verimi % 40 – 50 aralığında değişmektedir [7, 8].

1.2.3. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)

Çalışma prensibi olarak PEM yakıt piline benzerlik gösteren direkt metanol yakıt pilinde, sıvı yakıt kullanılmakta olup, yakıt işleme ünitesi yoktur. Elektrolit olarak katı polimer membranın kullanıldığı bu tip yakıt pilinde, temel olarak tüm organik moleküller enerji dönüşümünde kullanılabilir. Bu özelliklerden birisi ise (hidrojen ile karşılaştırıldığında düşük olsa da) yüksek dönüşüm hızıdır. PEM yakıt pilinden temel farklılığı, dönüştürücü gerektirmeksizin metanolün yakıt olarak kullanılabilmesidir. Genellikle sisteme metanol su karışımı gönderilir ve böylelikle hem membranın nemlendirilmesi hem de soğutulması aynı anda gerçekleştirilir. Çalışma sıcaklığı PEM yakıt piline göre biraz yüksektir, 80– 130°C aralığındadır. Verimleri ise % 40 seviyesindedir. PEM yakıt piline göre daha fazla katalizör kullanımı gerekliliği vardır. Metanol (CH_3OH) herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın doğrudan beslenmektedir. Metanol doğrudan beslendiği için komplike katalitik işlemlere ihtiyaç duyulmamakta ve hidrojene kıyasla metanolün depolanması daha kolay olmaktadır. Metanolün birim hacim başına verdiği enerji yüksek derecede sıkıştırılmış hidrojenin bile birkaç katı olabilmektedir.

Fakat doğrudan metanol yakıt hücrelerinin verimi, metanolün membrandan fazla miktarda geçmesi ve dinamik davranışının ağır olmasından dolayı düşüktür. Diğer problemler arasında anottan salınan karbondioksit de bulunmaktadır. Teknolojinin mevcut halinde DMYP'ler üretebildikleri enerji bakımından sınırlı olmakla beraber yine de küçük bir hacimde fazla enerji tutabilmektedir. Bu durum söz konusu yakıt hücrelerinin az miktarda enerjiyi uzun süre sağlayabilmeleri anlamına gelmektedir ve bu yüzden taşıtlar için pek uygun görülmeyp genellikle cep telefonları, dijital kameralar veya dizüstü bilgisayarlar gibi cihazlar için uygun oldukları düşünülmektedir. Metanol toksik ve yanıcı özelliğinden dolayı dezavantaja sahiptir [4].

Şekil 1.3'te doğrudan metanol yakıt pili ve aşağıda verilen reaksiyon denklemlerinde, doğrudan metanol yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar görülmektedir.



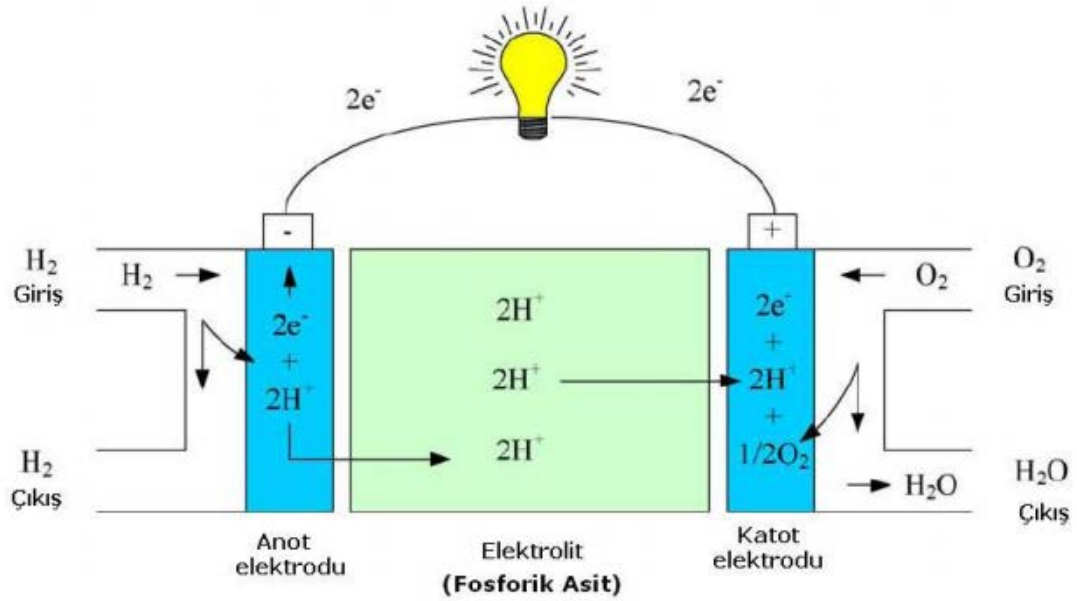
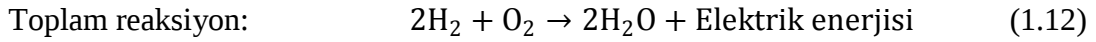
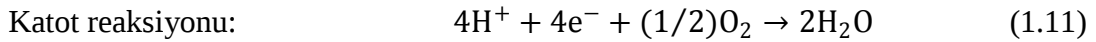
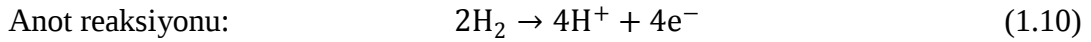
Şekil 1.3. Doğrudan metanol yakıt pili genel işletim prensipleri

1.2.4. Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)

Elektrolit olarak sıvı fosforik asit çözeltisi, katalizör olarak ise genellikle platinyum kullanılır. Bazı taşıt uygulamalarında da kullanımı söz konusudur. PAFC' ler fosil yakıtlardaki safsızlıklara ve CO_2 gibi atık gazlara karşı oldukça toleranslıdır. Tipik

çalışma sıcaklığı $150^{\circ}\text{C} - 220^{\circ}\text{C}$ aralığındadır. Normal çalışma durumunda verimleri sadece elektrik üretimi söz konusu olduğunda %37–42 aralığındaki bu yakıt pilinde, kojeneratif uygulamalar ile verim elektrik ve ısı birlikte üretildiğinde % 85 'lere kadar çıkabilmektedir. Fosforik asit yakıt pilinde güç yoğunluğu diğer yakıt pili tiplerine göre daha azdır. Bu ise daha ağır olmalarına ve daha fazla hacim kaplamalarına yol açar. Fosforik asit yakıt pili karbondioksitten etkilenmediği için, kullanılan yakıtta karbondioksitin bulunması sorun çıkarmaz. Çalışmasında anoda gönderilen hidrojen moleküllerinden elektronların ayrılması ile oluşan hidrojen iyonları fosforik asit elektrolitten, elektronlar ise dış devreden katoda ulaşır. Burada oksijen ile bir araya gelen hidrojen iyonları ve elektronların reaksiyonu ile devre tamamlanır [4].

Şekil 1.4' te fosforik asit yakıt pili ve aşağıda verilen reaksiyon denklemlerinde, fosforik asit yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar görülmektedir.



Phosphoric acid fuel cell principles of operation.

Şekil 1.4. Fosforik asit yakıt pili genel işletim prensipleri

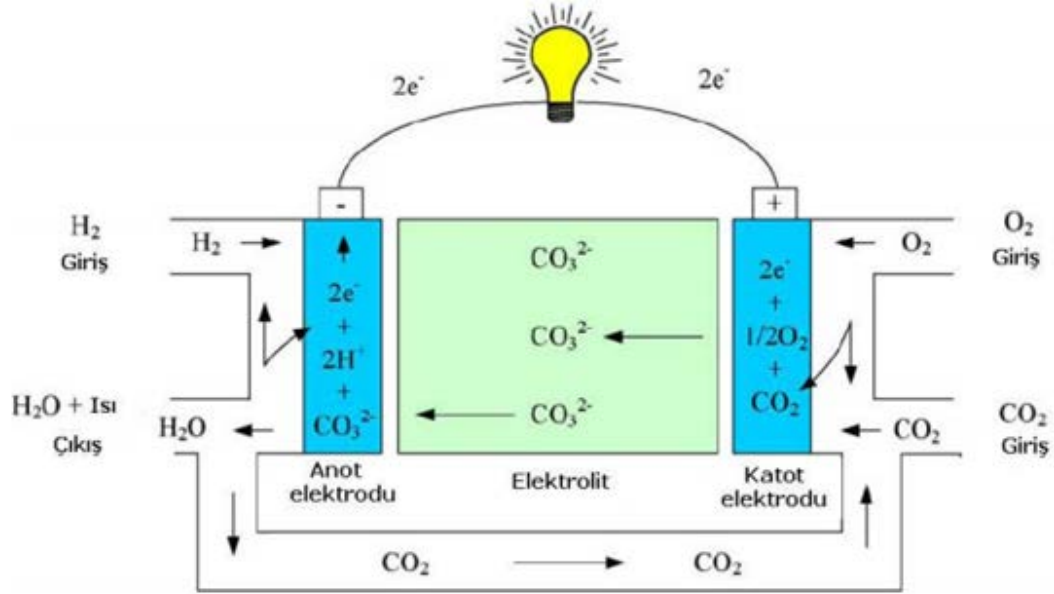
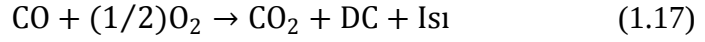
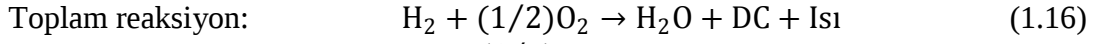
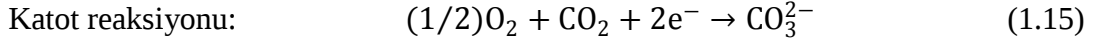
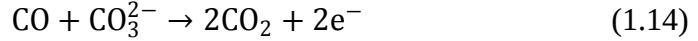
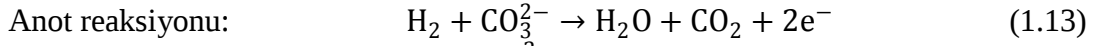
1.2.5. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)

Bu tip yakıt pilinin elektroliti; lityum, sodyum ve potasyum karbonatların kombinasyonundan oluşur. Daha çok yakıt olarak doğal gaz kullanılır ve özellikle enerji santrali, endüstriyel ve askeri uygulamalarda tercih edilir. Çalışma sıcaklığı 600°C – 700°C aralığındadır ve bu seviyede elektrolitin iyonik iletkenliği oldukça yüksektir. Yüksek çalışma sıcaklıkları nedeni ile katalist olarak soy metallerle ihtiyaç duyulmaz. Verimleri normal koşullarda % 60' lara ulaşmaktadır. Kojeneratif uygulamalar halinde ise bu % 80' lere çıkabilmektedir.

Erimiş karbonat yakıt pilinin önemli bir özelliği ise diğer yakıt pillerinde ihtiyaç duyulan harici yakıt işlemcisine ihtiyaç duyulmamasıdır. Çünkü yüksek sıcaklıkta bu işlem yakıt pili içinde yapılmakta, yakıttan hidrojen ayrışmaktadır. Bu ise prosesleri ve maliyetleri olumlu yönde etkilemektedir. Erimiş karbonat yakıt pili karbonmonoksit ve karbondioksit duyarlı değildir ve yakıtta bu gazların bulunmasından etkilenmez. Bu tür kirliliğe karşı oldukça dirençlidir. En önemli dezavantajları ise dayanıksızlıklarıdır. Yüksek sıcaklıkta çalışıyor olması korozyon elektrolitleri nedeni ile performansı düşürür ve korozyon oluşumu yakıt pili ömrünü azaltır.

Hidrojen ve karbonmonoksitin elektrokimyasal olarak yanmasından dolayı EKYH performansını sağlamak üzere işletim koşullarını karşılayan tek elektrolit malzemesi karbonatlardır. Tekniğin bilinen durumunda mevcut malzemeler gözenekli Ni anot, gözenekli Li-katkılı NiO katot, ve erimiş karbonat (%62 Li_2CO_3 %38 K_2CO_3) elektrolittir ve bu elektrolit ve gözenekli alüminyum oksit ($\gamma - \text{LiAlO}_2 / \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) yapısının içerisine tutturulmuştur. Bu tabaka yarı-geçirgen yapıdadır ve sadece karbonat iyonlarının (CO_3^{2-}) bu tabakadan geçmesine izin verir. İyonik olmayan çözünmüş gazlar gibi diğer maddeler bu tabakadan geçemezler. Erimiş karbonat yakıt pillerinde elektrolitteki karbonat konsantrasyonunu sabit tutmak için katotta bir miktar CO_2 gereklidir. Bundan dolayı CO_2 anotta üretilir ve katotta tüketilir. EKYH için kullanılan yakıt H_2 ve CO_2 'dur. Yükseltgeyici ise O_2 ve CO_2 'nin bir karışımıdır [4].

Şekil 1.5' te erimiş karbonat yakıt pili ve aşağıda verilen reaksiyon denklemlerinde, erimiş karbonat yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar görülmektedir.



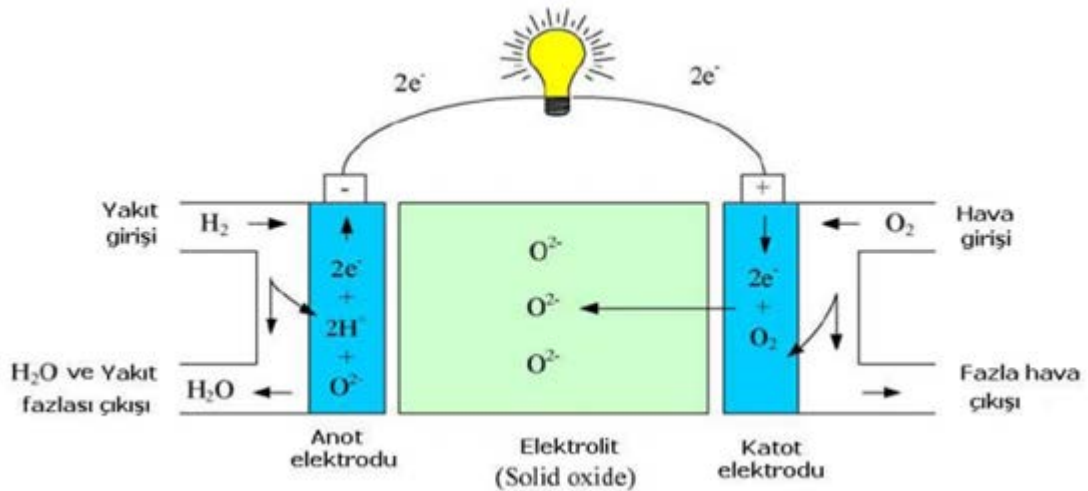
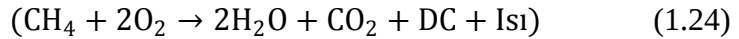
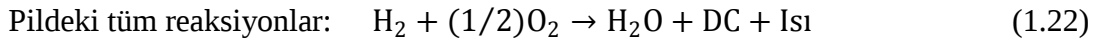
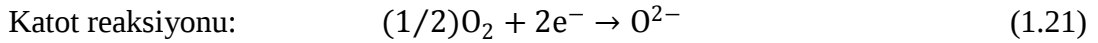
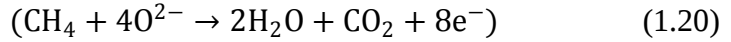
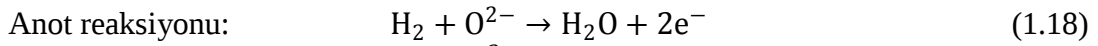
Şekil 1.5. Erimiş karbonat yakıt pili genel işletim prensipleri

1.2.6. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)

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

Katı oksit yakıt pillerinde enerji oluşumu katı elektrokimyasal hücreler vasıtasıyla gerçekleşir. Sistem, oksijen iyonlarının katı elektrolit içerisinde hareketli (mobil) olmasına ve hareketi esnasında da elektriksel yükün taşınmasına dayalı bir sistem olup, bu hareket sayesinde de elektrodun 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 , doğalgaz, alkol vs...) kullanılması durumunda kimyasal enerji de oluşabilmektedir [9].

Şekil 1.6' da katı oksit yakıt pili ve aşağıda verilen reaksiyon denklemlerinde, katı oksit yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar görülmektedir.



Şekil 1.6. Katı oksit yakıt pili genel işletim prensipleri

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

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

KOYH 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 olmasıdır.

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

Katı elektrolit, oksijen anyonik elektriksel iletkenlik sağlayan metal oksit bileşenlerden oluşan seramik tabakadır. Bu tür yakıt hücrelerinde elektrotlar arasında kullanılan katı elektrolit kararlı, zirkonyum oksit, seryum oksit, bizmut oksit gibi katı oksit bileşimini

içeren seramik bir materyalden yapılmıştır. Sistemlerin çalışma sıcaklığı genellikle $600^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$ aralığındadır.

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

Özellikle sistemin çevreye zararlı olabilecek atıklar üretmemesi, hatta zararlı olabilecek atıkları da yok edebilmesi nedeniyle, KOYH sistemleri yoğun olarak araştırılan bir alan haline gelmiştir.

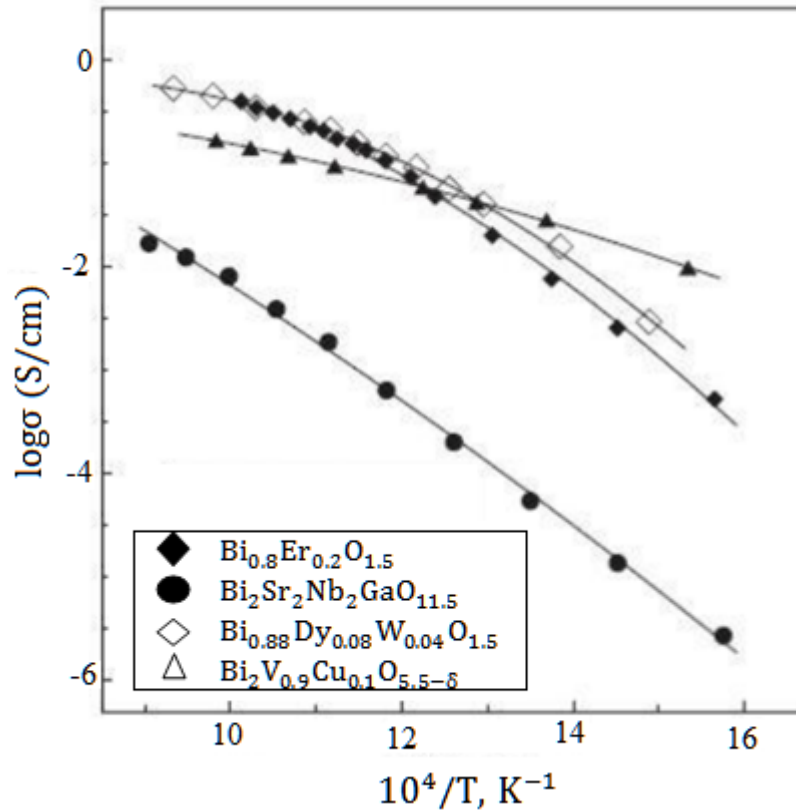
Genel kullanım alanlarını ana başlıklar halinde inceleyecek olursak; uzay çalışmaları, askeri ve ev hayatı içindeki uygulamalar, sabit güç sistemleri, taşınabilir güç kaynaklarında, atık/atık su uygulamaları, taşıt uygulamaları sayılabilir. Gelişmiş ülkelerde KOYH sistemleriyle enerji üretimi ve kullanımı artık iyice yaygınlaşmaya başlamıştır. En çarpıcı uygulama alanı da çevre dostu taşıt araçlarında (otomobil, otobüs, toplu taşıma araçları v.b...) ve enerji üretim santralleridir. Örneğin, Japonya'da Tokyo şehrinin elektrik ihtiyacının 40.000 kW'lık bölümünün ve Rokko adasının elektrik enerjisinin 11 MW'lık bölümünün KOYH sistemleri tarafından karşılandığı bilinmektedir.

Katı oksit yakıt pillerinin diğer yakıt pillerine göre avantajları:

- ✓ Tüm yakıt pillerine göre daha yüksek verime sahiptirler. (%50 – 60). 40.000-80.000 saat potansiyel uzun ömürlüdürler.
- ✓ Platin gibi değerli metallere ziyade seramik malzemelerden üretilirler.
- ✓ Elektrolitlerin çalışmalarında daha az problemler ile karşılaşılır. (Örneğin sıvı elektrolitlerin korrosif ve yapımı daha zordur.)
- ✓ Yüksek dönüşümlü atık üretirler, sıcaklık ve güç işbirliği uygulamalarında %80' in üzerinde toplam etkiye sahip olup bu etkiyi arttırırlar.
- ✓ Yakıt esnekliği sağlarlar (hidrokarbonların kullanımı) [9].

1.3. Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Hücre Bileşenleri

Katı oksit yakıt hücrelerinde katı elektrolit olarak genellikle ZrO_2 , CeO_2 , Bi_2O_3 , $LaGaO_3$ gibi maddeler kullanılır. En yaygın kullanılan katı elektrolit madde ZrO_2 olup, yüksek sıcaklıkta ($\sim 1000^\circ C$ ve üzeri) yüksek oksijen iyonik özelliğe sahiptir. Buna karşın Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler daha düşük sıcaklıklarda ($\sim 700^\circ C$ ile $800^\circ C$) arasında kullanılır ve bu sıcaklık aralığında daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliği gösterirler. Aynı zamanda Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler diğer elektrolitlere göre %5 – 15 oranında daha yüksek verim özelliğine sahiptirler. Bu özelliklerden dolayı; örneğin, ZrO_2 tabanlı katı elektrolitten oluşan bir KOYH sisteminde verim oranı maksimum % 60 düzeyinde kalırken, Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitten oluşan KOYH sisteminde bu oran %70, ek iyileştirmelerle ve sistem dizaynları ile %70' in üstüne de ulaşabilmektedir. Bu ek iyileştirmeler, düşük sıcaklıkta yüksek iletkenlik özelliği gösterebilen katı elektrolitin üretimi, verimi artırıcı katot ve anot elektrotlarının üretilmesi, hücreler arası iç bağlantılar (interconnection), ağırlık, elektrolit plaka kalınlığı ve boyut tasarrufu gibi değişkenlerdir. Buna karşın, bir dezavantaj olarak Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin ısısal kararlılıklarının zayıf olduğu bilinmektedir. Bu nedenle Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin belirtilen dezavantajını giderici yöndeki bilimsel çalışmaların son zamanlarda yoğunluk kazandığı görülmektedir. Bu doğrultuda, Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin diğer katı elektrolitlere göre düşük sıcaklıklarda yüksek oksijen iyonik iletkenlik göstermeleri nedeniyle, son yıllarda özellikle $\delta - Bi_2O_3$ tabanlı malzemeler katı elektrolit olarak kullanılmaya başlanmıştır [10]. Ayrıca bu malzemeler katot elektrodu içerisine katkılanarak düşük sıcaklıklarda iletkenlik derecelerinin artırılması için de kullanılmaktadırlar. Şekil 1.7' de katı oksit yakıt pillerinde kullanılan çeşitli katı elektrolitlerin sıcaklığa bağlı olarak ölçülen iletkenlik değerlerinin karşılaştırmaları verilmiştir [11, 12].



Şekil 1.7. Bi_2O_3 içerisine çeşitli katkılamalar sonucu oluşan farklı fazlarına ait elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi [11].

Son yıllarda bizmut trioksit (Bi_2O_3) tabanlı katı elektrolit sistemlerinin sentezleri, kristallografik özellikleri, elektriksel iletkenlikleri, termal v.b. özellikleri araştırmacılar tarafından yoğun olarak incelenmektedir. BiO tipi katı elektrolitlerin en çarpıcı özelliği oldukça iyi bir O^{2-} iyonu elektriksel iletkenliği gösterebilmesidir. Bu özelliğinden dolayı Bi_2O_3 katı elektrolitleri geniş bilimsel, endüstriyel ve teknolojik uygulama alanlarına sahiptirler. En önemli uygulama alanı ise elektrokimyasal enerji üretiminde, katı oksit yakıt hücresinde katı elektrolit olarak kullanılmasıdır [13-14]. 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 [13-15, 16-17].

Katı elektrolitler aynı zamanda; optik kaplamalarda, fiber yükseltici ve fotovoltaiik hücre yapımında, oksidasyon tepkimelerinin katalizlenmesinde, katalitik zar reaktörü (CDMR) olarak, yalıtkan-yarı iletken (MIS) kapasitörlerin ve seramik ışık kırıcıları

üretiminde, boya pigmentlerinin yapımında, hidrokarbonların kısmi oksidasyonlarında ve aktivasyonlarında, oksijen pompası, oksijen dedektörü (oxygen sensor) ve sıcaklık sensörü yapımında, doğal gazın elektrokimyasal dönüşüm reaksiyonlarında, fiber amplifier yapımında, süper iletken seramik (BSCCO) toz yapımında, enerji üretim santrallerinde ve katı elektrokimyasal hücre (yakıt pili) yapımında kullanılmaktadır. [13-18]. KOYH üretiminde ise yaygın olarak kullanıldığı bilinen CeO_2 ve ZrO_2 tabanlı katı elektrolitlerden zamanla vazgeçilmekte olup, bunun yerine düşük sıcaklıklarda daha yüksek elektriksel iletkenlik özelliği gösterebilen Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin kullanımlarının arttığı göze çarpmaktadır. ZrO_2 ve CeO_2 tipi katı elektrolitler genel olarak yüksek sıcaklıklarda iletkenlik özelliği gösterebilmekte, bu da hem hücre verimini düşürmekte hem de enerji üretim maliyetinin artmasına neden olmaktadır.

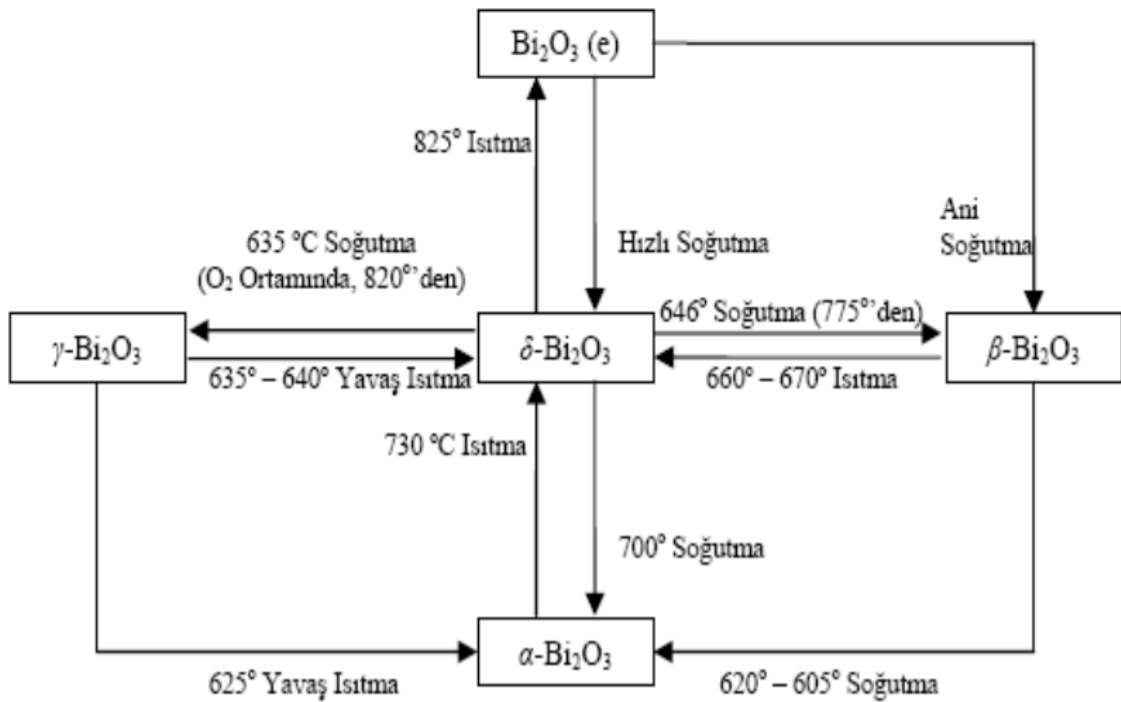
Saf Bi_2O_3 bileşiğinin erime noktası 825°C ve yoğunluğu $8,9 \text{ g/ml}$ ' dir. Bi_2O_3 ' ün şimdiye kadar bilinen altı farklı kristallografik yapısı vardır (Şekil 1.10). Bunlar; monoklinik ($\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$) fazı, tetragonal ($\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$) fazı, yüzey merkezli kübik ($\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$) (*fcc*), cisim merkezli kübik ($\gamma - \text{Bi}_2\text{O}_3$) (*bcc*), triklinik ($\omega - \text{Bi}_2\text{O}_3$), ortorombik ($\epsilon - \text{Bi}_2\text{O}_3$) fazlarıdır [13, 19, 20-25].

Bu fazlardan α –fazı oda sıcaklığında kararlı bir faz iken, $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ fazı yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazdır. Diğer fazlar (β ve γ) ise ara sıcaklıklarda oluşan, ancak düşük sıcaklıklarda tekrar α –fazına dönüşen kararsız (metastable) fazlardır. Şayet saf $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 730°C ' ye kadar ısıtılırsa bu sıcaklıkta bir faz dönüşümü ile $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ yüksek sıcaklık fazı olan $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ fazına dönüşür. Oluşan bu faz fırında kendi halinde soğutulacak olursa histerisiz etkisinden dolayı tekrar kararsız olan diğer fazlara dönüşebilir [19, 20-22, 25-27].

Erime sıcaklığı 824°C olan saf $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ yaklaşık 729°C ye kadar ısıtılacak olursa yüksek sıcaklıkta kararlı olan $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ fazına dönüşür ve bu faz erime noktasına kadar kararlıdır. 729°C ' de meydana gelen $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ fazı oda sıcaklığına soğutulurken 650°C civarında β –fazına ve yaklaşık 639°C civarında ise $\gamma - \text{Bi}_2\text{O}_3$ fazına dönüşmektedir. β ve γ fazları daha da düşük sıcaklıklara kadar soğutulacak olursa, yaklaşık 500°C civarında tekrar $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ fazına dönüşmektedirler. Saf Bi_2O_3 bileşiğine ait diğer iki faz hakkında daha az bilgi bulunmaktadır. Bunlar; ortorombik ve

triklinik fazlardır. Ortorombik ε –fazı 240 °C sıcaklıkta, triklinik ω –fazı 800 °C sıcaklıkta oldukça özel sentezleme reaksiyonları ve hidrotermal ısı işlemlerle elde edilmektedir [20, 21, 23].

Bi_2O_3 birleşimine ait farklı bazların safsızlık katkılanması ile kararlı hale getirildikten sonra elektriksel iletkenlik davranışları incelenebilir. Bi_2O_3 polimorflarının düşük sıcaklıklıklarda (200 – 500 °C) hem elektronik hemde iyonik iletkenliğinin olduğu bilinmektedir. Yüksek sıcaklıklarda (500 – 820 °C) oksijen iyonik iletkenliği elektronik iletkenliğe göre çok daha büyüktür. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta bu malzemelere oksijen iyonik iletken malzemeler denir. Bi_2O_3 bileşiğinin kristal örgüsünde oksijen iyon boşluğu bulunması nedeniyle bu maddenin iletkenlik tipinin oksijen iyonik iletkenlik tipinde olduğundan bahsedilmektedir. Bi_2O_3 bileşiğinin iletkenliğini etkileyen en önemli faktörler sıcaklık ve safsızlık konsantrasyonlarıdır. Bi_2O_3 ’ in yüzey merkezli kübik formu olan δ –fazı, 730 °C ile 825 °C sıcaklık aralığında kararlı bir fazdır. Yüksek sıcaklık kararlı olan δ –fazı, katı hal reaksiyonları ile yüksek sıcaklıklarda katkılama (doping) yapılarak oda sıcaklığında da kararlı hale getirilebilmektedir. Yapılan çalışmalar Bi_2O_3 polimorfları arasında δ – Bi_2O_3 fazının en yüksek oksijen iyonik iletkenlik değerine sahip olan fazı olduğu tespit edilmiştir. Şekil 1.8’de Bi_2O_3 için faz dönüşüm sıcaklıkları diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Bi_2O_3 için faz dönüşüm sıcaklıkları diyagramı.

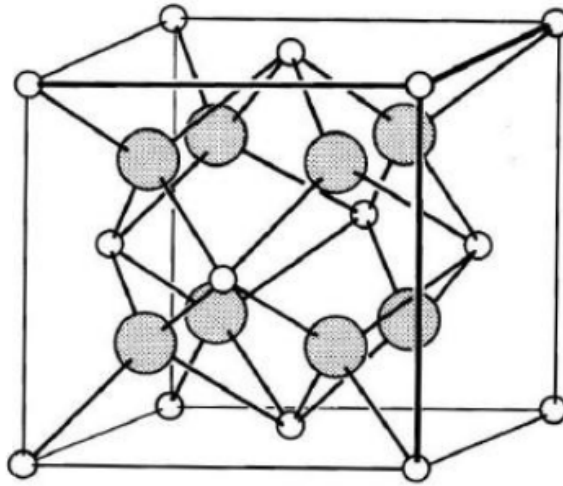
1.4. Saf Bi_2O_3 Fazlarında Örgü Yapısı ve Örgü Kusuru

Bi_2O_3 ’ in 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 [24-32]. Bu iki faz birbirine benzer kristal düzenine sahiptir [33,34]. δ - Bi_2O_3 florit yapısındaki örgü kusuru, alt örgü olarak adlandırılan oksijen iyonlarının yerleştiği iç örgüdeki boşluklarıdır [24,28,33]. Tetragonal β - Bi_2O_3 bileşiğinin kristalindeki bizmut ve oksijen iyonlarının örgüdeki yerleşim düzenleri δ - Bi_2O_3 ’ in kristal yapısındaki düzen ile benzer olduğu rapor edilmiştir. [24,28,33-36].

Çok az incelenmiş olmasına karşılık tetragonal β - Bi_2O_3 ’ in kristal yapısındaki atomların birim hücre düzeni fcc δ - Bi_2O_3 benzerliğinden yararlanılarak açıklanır. Sitokiyometrik olmayan β - Bi_2O_3 kristal örgüsü oksijen iyonu boşluğu şeklinde örgü kusuru içerir [24,28,29,34-36]. Yüksek sıcaklıkta kararlı olan saf β - Bi_2O_3 yapısı, ileride açıklanacak olan, Frenkel tipi örgü kusuruna sahiptir ve örgü kusuru yine boşluklarından oluşur [73]. Frenkel örgü kusuru tipi, örgü kusurunu meydana getiren boş örgü noktalarının konumları ve hareketliliğini tanımlar. Sıcaklığın kristal yapı üzerindeki etkisi “içsel” etki, safsızlığın kristal yapı üzerindeki etkisi ise “dışsal” etki olarak tanımlanır. Örgü düzensizliği sadece yüksek sıcaklıklarda kararlı olan β , γ , δ -fazlarında intrinsic’ tir [54]. α -fazında ise sıcaklığın yükselmesiyle dışsal etki hızla artarak var olan instrinsic etkiden daha baskın hale gelir, yaklaşık 729°C ’de δ -fazına geçene kadar etki dışsal olur ve sıcaklık etkisi bunun yanında ihmal edilebilir [73]. Saf Bi_2O_3 bileşiğinde yüksek ısılarda oluşan bu yarı-kararlı ara fazlardaki örgü kusurları oksijen iyonu boşluklarıdır ve yaklaşık $650 - 729^\circ\text{C}$ arasında O^{2-} iyonları boşluğu hızla artmaya başlar [73]. Yani bu sıcaklıkta meydana gelen fcc δ - Bi_2O_3 yapı karışık tip örgü kusuru içerir. β - Bi_2O_3 bileşiği, ince tabakalı erimiş Bi_2O_3 bileşiğinin hızlı soğutulması sırasında da oluşur. Eğer Bi ya da Bi_2O_3 hava ortamında grafit kroze içerisinde 800°C sıcaklığın üzerinde oksijen ile reaksiyona sokulursa, yüksek miktarda $\text{BiO}_{1,50-1,75}$ içerikli β - Bi_2O_3 meydana gelir. Bileşik formülünde de görüldüğü gibi yapı oksijen eksikliği içerir ve örgü düzensizliği dışsal’ dır. Yapı analizi bu yapının kristal düzeninin yüksek sıcaklık florit yapıya sahip monoklinik δ - Bi_2O_3 fazının 2-boyutlu süperyapısı olduğunu göstermiştir [35,36].

1.4.1. Florit Yapı

Bazı kristal yapılar doğada çok bulunur. Bu yapılara sahip olan bileşiklerin ortak isimlendirilmesi amacıyla doğada en yaygın olarak bulunan bileşiğinin ismi ile adlandırılırlar. Florit CaF_2 bileşiğinin kristal yapısı böyle bir yapıdır. Florit yapı oksit elektrolit sınıfının en fazla çalışılan ve bilinen yapısıdır [30]. Florit yapıda tüm örgü noktaları doludur ve kübiktir. Örgü kusurlu florit yapıda, yapının alt örgüsündeki bazı noktalar boştur ve örgüde iyon eksikliğinden ileri gelen kusur vardır. Bozulmuş florit yapıda ise örgü parametrelerinin hepsi birbirine eşit değildir. Şekil 1.8’ de görüldüğü gibi yapıda köşelerde ve yüzeylerde toplam 4 adet Ca atomu, dörtgen prizma biçimindeki alt-örgüde ise 8 adet F atomu dizilidir.



Şekil 1.9. Florit (CaF_2) yapı modeli.

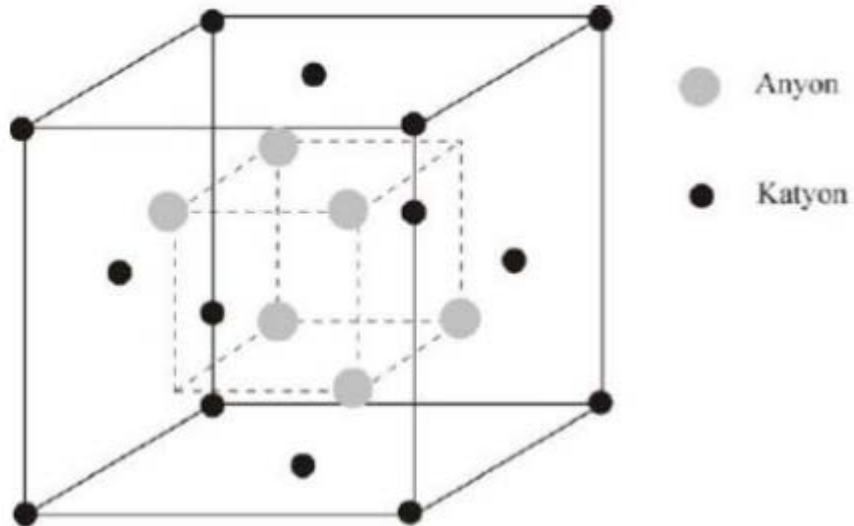
Bu yapı kübik ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = c$) $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazı için düşünüldüğünde bu yapının yine köşelerinde toplam 8 adet bizmut atomuna karşılık alt-örgüye 6 adet oksijen atomu yerleşmiştir ve 2 anyonik örgü noktası boştur. Bu halde basit formülü $2\text{Bi}_2\text{O}_3$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

eksikliği, bozuk yapı ise kübik olan florit yapının c örgü parametresindeki genişlemeye bağlı tetragonal yapı olmasıdır.

1.4.2. 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 günümüzde de hala tartışılmaktadır. Bunlardan önemli bazıları; Sillen, Gattow ve Willis modelleridir [33,35,37-40]. Bu modellerden hangisinin en geçerli olduğu ile ilgili herhangi bir bilgi yoktur. Bu modellerde Bi^{3+} katyonlarının kristal örgüye yerleşimleri bakımından bir fark yoktur. Buna karşın O^{2-} anyonlarının yerleşimleri bakımından görüş ayrılıkları vardır.

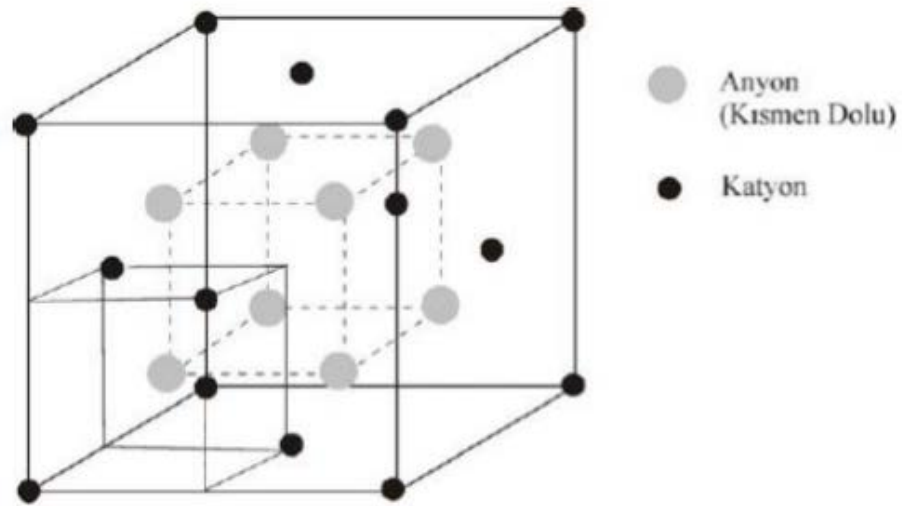
Sillen modelinde O^{2-} iyonlarının yer aldığı altörgü köşelerindeki 8c olarak adlandırılan her bir tetrahedral anyon altörgü noktalarının rastgele değil de sabit ve belirli noktalarda bulunduğu, oksijen altörgüsünün $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda ve düzenli olduğunu belirtir (Şekil 1.9). Ancak bu durumun, yüksek sıcaklıkta düzensiz örgü haline geçişi ve iyonik iletkenliğin artışı açıklamada yetersiz kaldığı bildirilmiştir [31,41].



Şekil 1.10. Sillen modelinin önerdiği kristal hücre modeli.

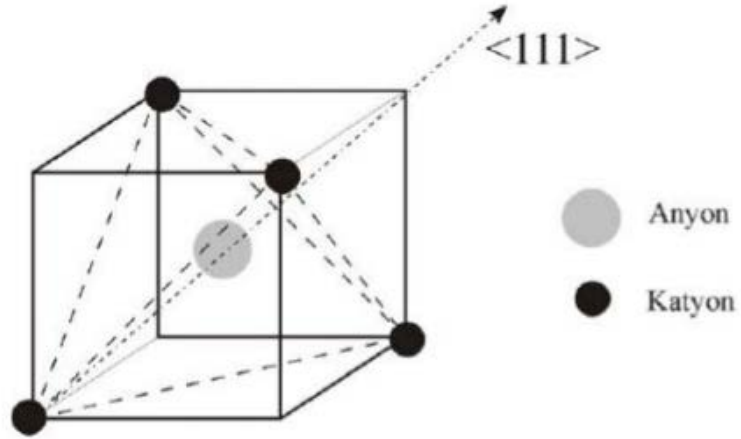
Gattow modelinde ise altörgüdeki O^{2-} iyonlarının yer aldığı her bir tetrahedral anyon noktalarının %75' i (6 tanesi) eşdeğer olasılıkla ve rastgele olarak O^{2-} iyonları

tarafından işgal edilmiş, %25' i (2 tanesi) ise boş O^{2-} iyon noktalarıdır [31, 32, 41, 42]. 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) [31].



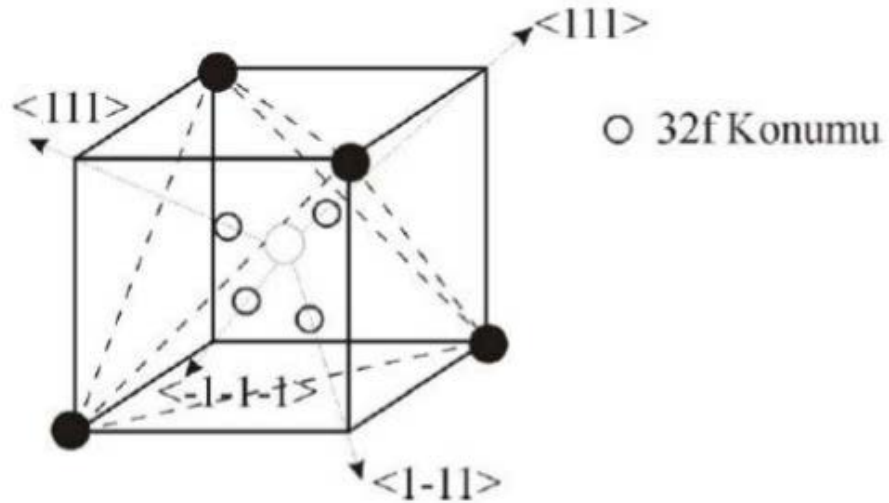
Şekil 1.11. Gattow modelinin önerdiği kristal hücre modeli.

Willis modeli ise Gattow modeli ile yaklaşık aynı olmakla birlikte altörgüdeki boş anyon noktasının konumu hakkında farklı bir bilgi verir. Willis modeline göre Şekil 1.10' da görülen $\langle 111 \rangle$ doğrultusundaki 8c tetrahedral noktadaki anyon boşluğu biraz sapma ile 32f olarak adlandırılan dört farklı konumdan birinde bulunur [31, 32, 41]. Yani O^{2-} anyonları $\langle 111 \rangle$ doğrultusundaki düzenli tetrahedral boşluklar ile merkezi oktahedral boşluk (48i) arasındaki dört farklı konum arasında yer değiştirebilme özelliğine sahiptir. Bu durumda altörgüdeki 8 adet tetrahedral noktanın her birinin dört farklı konumda bulunma olasılığı vardır. Bu rastgele seçilen dört farklı konumdan her birine 32f noktası adı verilir. 32f noktaları örgüdeki atomlar arasında herhangi bir örgü noktasına denk gelmeyen, interstiyel olarak adlandırılan atomlar arası konumlardır. Böyle bir düzende iyonların, interstitial 32f konumlarına eşdeğer yerleşebilme olasılığından dolayı, 3/16 (6/32) doldurulma oranına karşılık gelmektedir (Şekil 1.11).

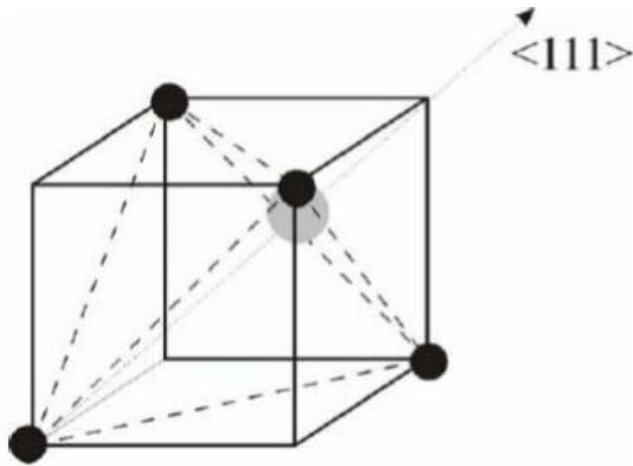


Şekil 1.12. 8c Tetrahedral noktadaki anyon.

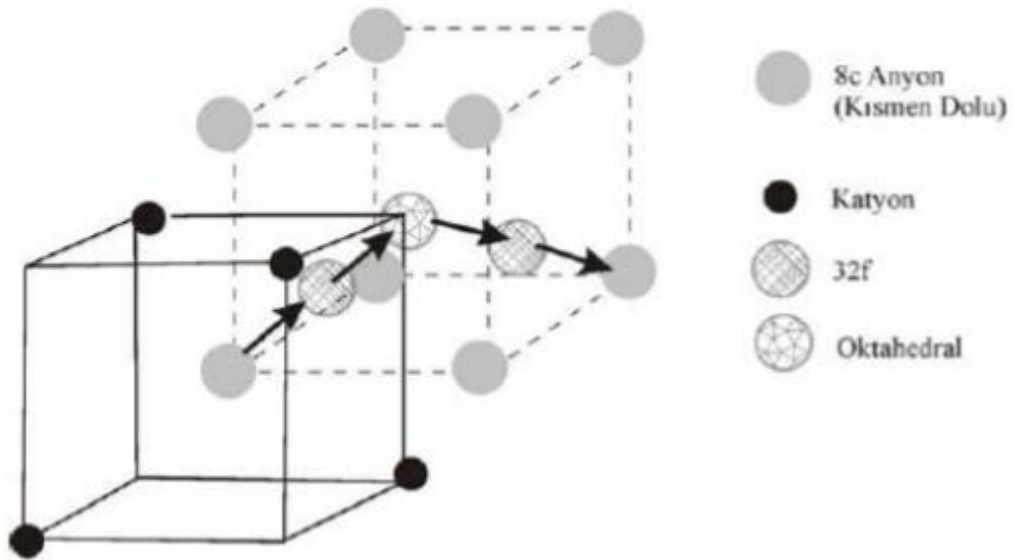
Kübik yapıdaki Bi_2O_3 kristal yapısı için son olarak Gattow ve Willis modellerinin birleşimi önerilmiştir. Boyapati ve ark. (2001) nötron toz difraksiyonu analizi ile yaptıkları bir çalışmada, iyonik iletkenlik gösteren kübik δ - Bi_2O_3 florit yapısındaki oksijen altörgüsünde iyonların 8c noktasından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



Şekil 1.13. Alt örgüde 8c noktasındaki anyon boşluğunun az sapma ile bulunabileceği dört farklı 32f noktası.



Şekil 1.14. 32f noktadaki anyon.



Şekil 1.15. Alt örgüde mümkün iyon aktarımı mekanizması.

Yine Boyapati ve ark. (2001) aynı yıl içinde yaptıkları bir diğer çalışmada, nötron toz difraksiyon analizi kullanarak Rietveld metodu ile $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}$) ikili sistemlerini incelediler [31]. Bu çalışma ile altörgüdeki boş oksijen anyonu boşluklarının 8c ve 32f noktaları arasında değiştiğini, iyon iletiminin 8c noktasından 32f noktalarına doğru olduğunu gösterdiler (Şekil 2.12). Sillen'in belirttiği gibi $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda yüksek sıcaklıkta düzenli bir yapı olmadığı ve bu durumda kristal yapının Gattow ve Willis modellerinin birleşimi olduğunu ortaya kondu.

Yashima ve Ishimura (2003) yine nötron toz difraksiyonu kullanılarak, Rietveld metodu ile birlikte Maksimum Entropi Metodu (MEM) yöntemiyle yaptıkları çalışmada kübik δ - Bi_2O_3 yapısının ideal 8c noktasından $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda $\langle 110 \rangle$ 32f konumuna atlama yaptığını ve örgü kusurunun geniş bir alan üzerinde rastgele dağıldığını, bu durumun yüksek oksijen iyonik iletkenliğini de açıkladığını bildirmişlerdir [94]. Bu bilgiler ışığında kübik Bi_2O_3 için iyon iletim mekanizması da Şekil 1.14’ te görüldüğü gibi, altörgüdeki sekiz adet noktaya rastgele yerleşmiş bulunan altı adet oksijen anyonundan biri, bulunduğu 8c noktasından ayrılarak 32f noktalarından birine, oradan merkezi oktahedral noktaya (48i) doğru atlayacaktır. Konumundan ayrılan bu anyon tersi bir hareketle boş olan başka bir 8c noktasına doğru olmak üzere rastgele olarak önce 32f noktasına ardından da 8c noktasına atlayarak yerleşecektir. Bu köşeye yerleşen anyon buradan da komşu birim hücreye aynı mekanizma ile yol alacaktır.

1.5. 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_xO_y 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, ısı işlem süresi, ısı 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 [33, 39, 42-65].

Sitokiyometrik bileşikler genelde yalıtkandır ve Bi_2O_3 sitokiyometrik fazları için tüm katyon ve anyon örgü noktaları doludur [66]. Oda sıcaklığında katkılama yoluyla kararlı hale getirilmiş ve sitokiyometrik olmayan $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ve $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazları kristal örgülerinde örgü kusurları içermekte olup, literatürde bu kusurların katkı miktarının artışıyla artan, O^{2-} iyonu eksikliğinden kaynaklanan kusurlar olduğu belirtilmektedir. Diğer taraftan katkı miktarı arttıkça birim hücreye ait örgü parametresi de değişir [25, 73, 32, 39, 41, 42, 44, 67-69, 55, 58, 59, 61, 62]. Örgü parametresindeki bu değişimin sebebi, katkılanan M_xO_y oksit bileşiğinin (aliovalent katkının) M_y^+ 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 [33, 42, 44, 48, 58-62]. İyonik yarıçapların farklılığı aynı zamanda elektrik iletkenliği de etkiler [31, 60]. Katkı katyonlarının örgü içine difüzyon hızı oldukça yavaştır difüzyon ile meydana gelen katyonlar arası yer değiştirme işleminin yavaş olması yüzünden istenen sentezin gerçekleşmesi için uzun ısıtma işlem süresi gerekir [33, 44, 56, 58-62]. Katkının cinsi de sentezlenen fazın türünü belirler. Kullandığımız katkı bileşiklerindeki katyonların Shannon ve Prewitt (1969) ve Jia (1991) tarafından bildirilen iyonik yarıçapları aşağıdaki tabloda yer almaktadır (Tablo 1.2) [71, 72].

Tablo 1.2. Bazı iyonların iyonik yarıçapları.

İyon	$R(\text{\AA})$	Ref
Bi^{3+}	1,02	[88]
O^{2-}	1,40	[88]
Dy^{3+}	0,91	[88]
Dy^{2+}	1,07	[88]
Eu^{3+}	0,95	[88]
Eu^{2+}	1,17	[88]

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 ısıt

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 absorpsiyon mekanizması yoluyla değişik noktalarındaki (renk noktaları) elektronlar tarafından oluşturulur [23, 44, 55, 62].

1.6. Saf Bi_2O_3 ve Fazlarının İletkenlik Türü

1.6.1. Saf Bi_2O_3

α - Bi_2O_3 oda sıcaklığında p-tipi elektronik iletkenlik gösterir. Faz dönüşümü ile birlikte, yaklaşık olarak 550°C sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı $1,3 \times 10^{-5}$ atm altında ya da 650°C üzerinde n-tipi iletkenliğe geçer. α -fazı baskın olarak 400-729 °C arasında elektronik iletkenlik gösterir. Bu iletkenlik mekanizmasında yüklü boşluklar (holler) ana yük taşıyıcılarıdır [20]. 650-729 °C arasında O^{2-} iyonları boşluğu hızla artmaya başlar. 730 °C civarında δ -kübik faza geçince yalnızca iyonik iletkenlik göstermeye başlar. Erimiş Bi_2O_3 için de iletkenlik mekanizması baskın olarak iyoniktir [73, 41, 55, 68, 74-76]. 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 -fazındaki 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 [73]. δ - Bi_2O_3 ortalama bir basınç altında elektron yoğunluğu, boşluk yoğunluğundan daha küçüktür ve ayrıca bu fazda p-tipi iletkenlik n-tipi iletkenliğin üzerinde baskındır [77]. Saf β - Bi_2O_3 yüksek sıcaklıkta hızlı iyonik iletkenlik olarak adlandırılan yüksek iletkenlik gösterdiği daha önce Harwig ve Gerards (1979) tarafından bildirilmiştir [78]. β - Bi_2O_3 düşük oksijen basıncı altında ana yük taşıyıcısı olan oksijen iyonu ortamda azaldığından karışık tip iletkenlik gösterir [79].

1.6.2. 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 [44, 55, 56, 58-62, 67]. 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 boşluk 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 [33, 41-44, 46, 47, 49, 55, 56, 58, 59, 61, 62, 74, 77].

Tek fazlı kristal yapıda, katkılı Bi_2O_3 içindeki oksijen boşlukları sıcaklığın artması ile artan oranda komşu oksijen iyonları tarafından doldurulurlar. Altrgdeki 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 °C altında) anyonların ısısal 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 [71]. Bi_2O_3 dışında başka yalıtkanlarda da benzer katkılama yolu ile kararlı hale getirilmiş ve iyonik iletkenlik gösteren bileşikler de araştırılmıştır [79-83]. Katkılama yoluyla oda sıcaklığında kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 fazlarına ait literatürde ölçülmüş bazı iyonik iletkenlik değerleri Tablo 2.3' te verilmiştir.

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

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

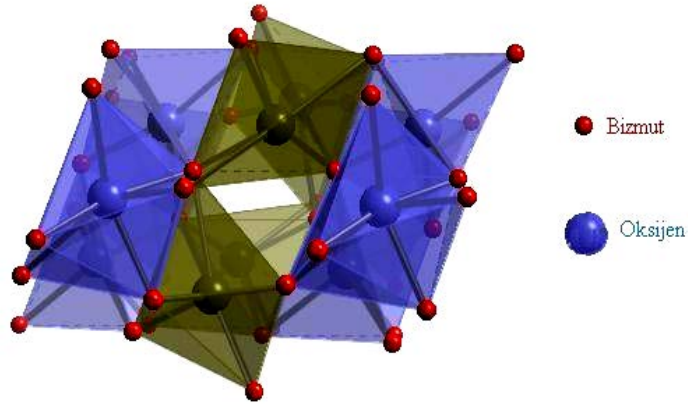
2. BÖLÜM

MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Başlangıç Malzemeleri

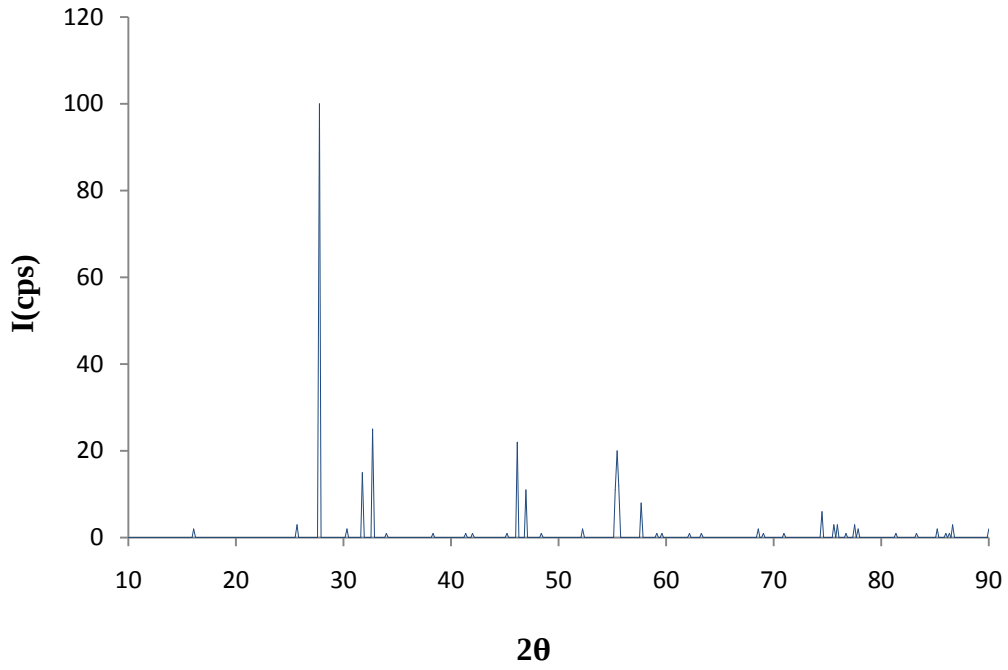
2.1.1. Bizmut Trioksit (Bi_2O_3)

5A grubu olan bizmutun atom numarası 83 ve kütle numarası 208.980 birimdir. 6. periyotta bulunur. Metalik özellik göstermektedir. Metalik bizmut rombohedral kristaller oluşturur. Bu metal açık gri renkli, sert ve kırılgan olup, ısıyı çok az iletir. Erime noktası $544.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, kaynama noktası $1560\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki yoğunluğu 9.80 g/cm^3 tür. Saf Bi_2O_3 ' ün monoklinik oda sıcaklığındaki kristal yapısı Şekil 3.1' de görüldüğü gibidir [83].



Şekil 2.1. Bi_2O_3 'ün Kristal Yapısı.

Saf Bi_2O_3 'ün XRD toz difraksiyon deseni Şekil 2.2' de verilmiştir. Toz difraksiyon deseninden elde edilen her bir düzleme ait d , 2θ ve bağlı pik şiddetleri Tablo 2.1' dir



Şekil 2.2. Saf Bi_2O_3 ' in XRD Toz Difraksiyon Deseni.

Tablo 2.1. Saf $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in XRD Toz Difraksiyon Deseni Verileri

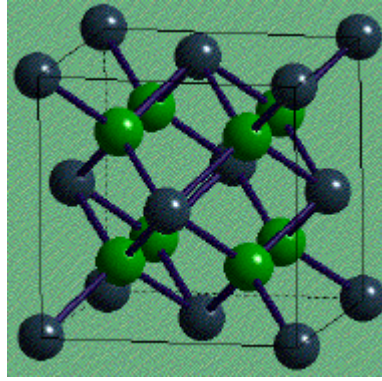
No	h	k	l	d	2θ	I/I_0
1	-1	1	1	4.5160	19.64	2
2	0	2	0	4.0960	21.68	4
3	-1	0	2	3.6340	24.48	3
4	0	0	2	3.4670	25.68	4
5	1	1	1	3.3170	26.84	9
6	-1	2	0	3.2630	27.34	100
7	0	1	2	3.1920	27.92	6
8	-2	1	1	2.7590	32.42	5
9	1	2	1	2.7130	32.88	16
10	2	0	0	2.6980	33.18	8
11	0	2	2	2.6450	33.86	3
12	-2	1	2	2.5650	34.96	8
13	0	3	1	2.5380	35.34	3
14	1	0	2	2.5030	35.84	2
15	1	3	0	2.4340	36.94	7
16	1	1	2	2.1394	37.54	5

Tablo 2.1.' in devamı

No	h	k	l	d	2Θ	I/I_0
17	-2	2	0	2.2510	40.02	3
18	-1	3	0	2.1790	41.38	3
19	1	2	2	2.1340	42.32	3
20	0	2	3	2.0100	45.08	3
21	0	4	1	1.9610	46.26	27
22	0	4	1	1.9120	47.52	4
23	-1	0	4	1.8750	48.52	5
24	1	1	3	1.8250	49.92	1
25	2	1	2	1.7670	51.68	3
26	3	2	-2	1.7480	52.32	8
27	2	3	1	1.7270	52.96	6
28	2	4	-1	1.6760	54.74	18
29	2	2	2	1.6550	55.46	3
30	3	2	0	1.6440	55.86	4
31	0	2	4	1.5930	57.84	4
32	3	1	1	1.5640	59.02	3
33	3	4	-3	1.5090	61.42	3
34	3	3	-3	1.5010	61.76	3
35	1	5	1	1.4900	62.24	3
36	2	1	3	1.4640	63.51	3
37	4	1	-1	1.4100	66.24	3
38	2	2	3	1.3980	66.86	4
39	1	5	-3	1.3690	68.48	5
40	0	6	0	1.3620	68.86	5
41	3	4	0	1.3490	69.64	4
42	1	6	-1	1.3210	71.36	7
43	1	6	-2	1.2750	74.34	3
44	1	1	5	1.2160	78.64	4
45	3	5	-3	1.2100	79.12	1
46	1	6	-3	1.1960	80.16	2
47	4	4	-3	1.1730	82.14	5

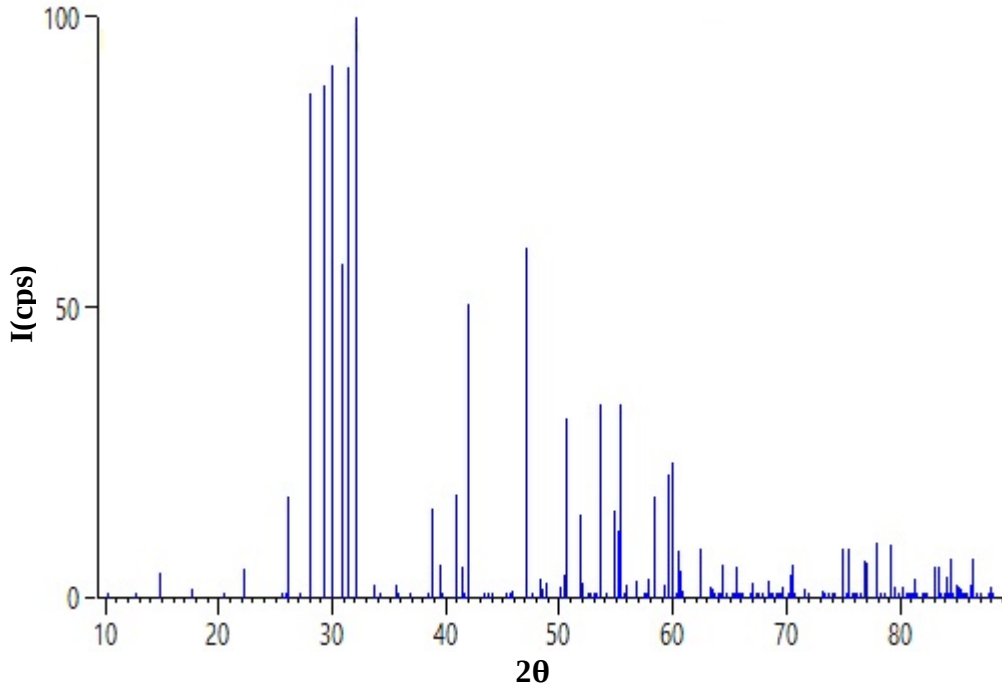
2.1.2. Europium oksit (Eu_2O_3)

% 99.99 analitik saflıktaki beyaz toz görünümlüdür. Molar kütlesi 351,926 g/mol, erime noktası 2350 °C, Kaynama noktası 3450 °C, yoğunluğu 7,4 g/cm³’dür. Sudaki çözünürlüğü ihmal edilebilecek seviyededir. Saf Eu_2O_3 ’nin oda sıcaklığındaki kristal yapısı Şekil 2.3.’ de gösterilmektedir [84].



Şekil 2.3. Eu_2O_3 ’ün Kristal Yapısı.

Eu_2O_3 ’ e ait XRD toz difraksiyon deseni ve toz difraksiyon deseni verileri Şekil 2.4 ve Tablo 2.2’ de verilmiştir.



Şekil 2.4. Eu_2O_3 ’ün XRD Toz Difraksiyon Deseni.

Tablo 2.2. Eu_2O_3 ün toz difraksiyon desenine ait veriler

No	h	k	l	d	2Θ	I/I ₀
1	0	0	1	8,67320	10,191	0,2
2	2	0	0	6,94752	12,731	0,0
3	2	0	-1	5,95211	14,872	4,5
4	2	0	1	5,01281	17,679	1,7
5	0	0	2	4,33660	20,463	0,6
6	2	0	-2	4,00569	22,174	5,0
7	1	1	0	3,48675	25,526	0,1
8	4	0	0	3,47376	25,623	0,7
9	4	0	-1	3,43818	25,893	0,9
10	2	0	2	3,42070	26,028	17,5
11	1	1	-1	3,28522	27,121	0,7
12	1	1	1	3,18723	27,972	87,1
13	4	0	1	3,04666	29,291	88,3
14	4	0	-2	2,97606	30,002	91,7
15	0	0	3	2,89107	30,905	57,5
16	2	0	-3	2,85126	31,348	2,5
17	3	1	0	2,84337	31,437	91,5
18	3	1	-1	2,79175	32,034	0,1
19	1	1	-2	2,77731	32,205	100,0
20	1	1	2	2,66111	33,652	2,4
21	3	1	1	2,62017	34,194	0,2
22	2	0	3	2,51805	35,626	2,3
23	4	0	2	2,50640	35,797	0,2
24	3	1	-2	2,50384	35,835	0,0
25	4	0	-3	2,44117	36,787	0,2
26	6	0	-1	2,34147	38,414	1,0
27	6	0	0	2,31584	38,856	15,6
28	1	1	-3	2,27497	39,583	5,9
29	3	1	2	2,26911	39,689	0,3
30	6	0	-2	2,20903	40,816	2,4
31	5	1	-1	2,20652	40,865	17,8
32	5	1	0	2,20027	40,986	0,0
33	2	0	-4	2,18075	41,370	1,2
34	1	1	3	2,17921	41,400	5,3
35	0	0	4	2,16830	41,618	0,0
36	6	0	1	2,14617	42,068	3,1
37	3	1	-3	2,14521	42,087	50,6
38	5	1	-2	2,08148	43,440	0,1
39	5	1	1	2,06585	43,786	0,7
40	4	0	3	2,05316	44,071	1,0
41	4	0	-4	2,00284	45,238	0,0
42	6	0	-3	1,98404	45,691	0,8
43	2	0	4	1,97429	45,930	1,4
44	3	1	3	1,92678	47,130	60,4
45	6	0	2	1,90921	47,590	0,1

Tablo 2.2.' nin devamı

No	h	k	l	d	2Θ	I/ I ₀
46	5	1	-3	1,88039	48,366	3,4
47	1	1	-4	1,87851	48,417	1,5
48	5	1	2	1,86127	48,895	2,7
49	3	1	-4	1,82066	50,060	1,9
50	1	1	4	1,80622	50,488	4,2
51	0	2	0	1,80100	50,644	30,9
52	8	0	-1	1,76326	51,808	14,3
53	7	1	-1	1,75706	52,004	0,4
54	2	0	-5	1,75646	52,023	2,7
55	2	2	0	1,74338	52,443	0,0
56	6	0	-4	1,74146	52,505	1,0
57	7	1	0	1,73850	52,602	1,0
58	8	0	0	1,73688	52,654	0,2
59	0	0	5	1,73464	52,728	0,3
60	2	2	-1	1,72382	53,084	0,3
61	8	0	-2	1,71909	53,242	0,0
62	4	0	4	1,71035	53,536	10,9
63	7	1	-2	1,70611	53,679	33,6
64	2	2	1	1,69493	54,062	0,2
65	4	0	-5	1,67280	54,837	15,1
66	6	0	3	1,67094	54,903	5,4
67	5	1	-4	1,66341	55,173	11,6
68	0	2	-2	1,66327	55,178	0,0
69	7	1	1	1,65656	55,420	33,3
70	8	0	1	1,64864	55,710	0,6
71	5	1	3	1,64491	55,847	2,5
72	2	2	-2	1,64261	55,932	0,7
73	3	1	4	1,64156	55,971	2,2
74	8	0	-3	1,61858	56,837	0,6
75	2	0	5	1,61800	56,859	3,0
76	7	1	-3	1,60176	57,490	0,4
77	4	2	0	1,59889	57,603	0,1
78	4	2	-1	1,59537	57,741	0,2
79	2	2	2	1,59362	57,811	3,3
80	1	1	-5	1,58088	58,321	17,5
81	3	1	-5	1,55673	59,316	2,5
82	4	2	1	1,55037	59,583	21,4
83	4	2	-2	1,54082	59,990	23,3
84	7	1	2	1,53477	60,251	0,5
85	0	2	-3	1,52865	60,518	8,3
86	1	1	5	1,52666	60,605	2,3
87	8	0	2	1,52333	60,751	4,9
88	2	2	-3	1,52268	60,780	0,8
89	6	0	-5	1,52140	60,837	1,2
90	8	0	-4	1,48803	62,352	8,7
91	7	1	-4	1,47031	63,189	0,1
92	2	0	-6	1,46714	63,341	1,9

Tablo 2.2.' nin devamı

No	h	k	l	d	2Θ	I/I₀
93	2	2	3	1,46488	63,450	0,9
94	5	1	-5	1,46397	63,494	1,7
95	4	2	2	1,46257	63,562	0,0
96	6	0	4	1,46087	63,645	1,0
97	4	0	5	1,45393	63,985	0,3
98	4	2	-3	1,44927	64,215	0,0
99	5	1	4	1,44775	64,290	0,9
100	0	0	6	1,44553	64,401	5,9
101	9	1	-1	1,43759	64,800	0,0
102	6	2	-1	1,42756	65,312	0,3
103	4	0	-6	1,42563	65,411	0,1
104	6	2	0	1,42169	65,615	5,5
105	9	1	0	1,41904	65,753	0,1
106	9	1	-2	1,41745	65,836	0,1
107	3	1	5	1,41504	65,963	0,0
108	10	0	-1	1,41096	66,178	0,0
109	7	1	3	1,39857	66,841	0,4
110	10	0	-2	1,39581	66,990	2,7
111	10	0	0	1,38950	67,335	0,1
112	2	2	-4	1,38865	67,381	0,5
113	8	0	3	1,38603	67,526	0,1
114	0	2	-4	1,38542	67,560	0,0
115	6	2	1	1,37960	67,884	1,1
116	2	0	6	1,36846	68,513	2,9
117	9	1	1	1,36598	68,654	0,0
118	9	1	-3	1,36316	68,816	1,1
119	1	1	-6	1,35648	69,203	0,6
120	4	2	3	1,35393	69,352	0,5
121	8	0	-5	1,35070	69,542	0,0
122	3	1	-6	1,34816	69,692	2,0
123	10	0	-3	1,34740	69,737	0,3
124	4	2	-4	1,33919	70,227	0,0
125	10	0	1	1,33612	70,412	4,0
126	6	0	-6	1,33523	70,466	0,0
127	7	1	-5	1,33396	70,543	5,7
128	6	2	-3	1,33353	70,570	0,5
129	2	2	4	1,33055	70,751	0,7
130	1	1	6	1,31513	71,708	1,6
131	6	2	2	1,31009	72,027	0,0
132	5	1	-6	1,29276	73,147	1,2
133	9	1	2	1,28902	73,395	0,2
134	9	1	-4	1,28546	73,631	0,4
135	6	0	5	1,28505	73,659	0,0
136	5	1	5	1,27910	74,058	0,1
137	10	0	-4	1,27521	74,322	0,2
138	7	1	4	1,26537	74,999	8,5
139	10	0	2	1,26092	75,310	0,5

Tablo 2.2.' nin devamı

No	h	k	l	d	2Θ	I/ I ₀
140	8	2	-1	1,25995	75,378	8,5
141	4	0	6	1,25903	75,443	0,6
142	2	0	-7	1,25828	75,496	0,8
143	2	2	-5	1,25746	75,553	1,6
144	8	0	4	1,25320	75,855	0,6
145	6	2	-4	1,25192	75,947	0,6
146	8	2	0	1,25021	76,069	0,1
147	0	2	-5	1,24938	76,129	0,1
148	8	2	-2	1,24353	76,552	0,0
149	4	2	4	1,24021	76,794	6,6
150	0	0	7	1,23903	76,880	0,1
151	4	0	-7	1,23724	77,012	0,0
152	3	1	6	1,23625	77,085	6,3
153	4	2	-5	1,22567	77,875	9,5
154	6	2	3	1,22493	77,931	3,6
155	8	0	-6	1,22058	78,261	0,2
156	8	2	1	1,21607	78,608	0,4
157	11	1	-1	1,20801	79,235	9,3
158	7	1	-6	1,20565	79,421	0,6
159	8	2	-3	1,20385	79,563	0,4
160	2	2	5	1,20361	79,582	2,1
161	11	1	-2	1,20097	79,793	0,6
162	9	1	3	1,20009	79,863	0,4
163	9	1	-5	1,19626	80,170	2,0
164	11	1	0	1,19201	80,514	0,4
165	10	0	-5	1,19042	80,644	0,9
166	1	3	-1	1,18741	80,891	0,0
167	2	0	7	1,18462	81,121	0,3
168	1	1	-7	1,18396	81,176	0,2
169	3	1	-7	1,18317	81,241	1,2
170	1	3	1	1,18259	81,289	3,5
171	6	0	-7	1,18150	81,381	0,8
172	12	0	-1	1,17491	81,934	0,1
173	11	1	-3	1,17204	82,178	0,1
174	12	0	-2	1,17074	82,289	0,4
175	8	2	2	1,16308	82,950	3,7
176	3	3	0	1,16225	83,022	5,5
177	3	3	-1	1,15864	83,338	0,0
178	12	0	0	1,15792	83,402	1,4
179	1	3	-2	1,15760	83,430	5,4
180	11	1	1	1,15555	83,611	0,5
181	1	1	7	1,15172	83,953	0,1
182	5	1	-7	1,14957	84,146	3,6
183	1	3	2	1,14873	84,221	0,1
184	8	2	-4	1,14714	84,366	6,9
185	12	0	-3	1,14606	84,463	2,0
186	3	3	1	1,14538	84,525	0,0

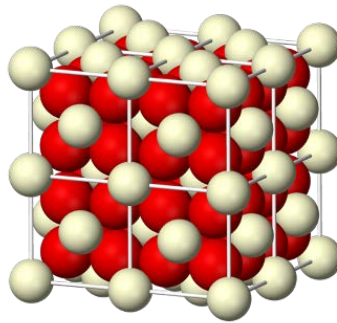
Tablo 2.2.' nin devamı

No	h	k	l	d	2 θ	I/ I ₀
187	7	1	5	1,14374	84,674	0,2
188	6	0	6	1,14023	84,996	2,2
189	5	1	6	1,13820	85,183	1,9
190	2	2	-6	1,13748	85,250	1,5
191	3	3	-2	1,13511	85,470	0,0
192	6	2	4	1,13455	85,522	0,9
193	8	0	5	1,13263	85,703	0,8
194	4	2	5	1,13129	85,828	0,2
195	0	2	-6	1,12733	86,204	2,4
196	11	1	-4	1,12565	86,364	6,7
197	12	0	1	1,12237	86,679	0,0
198	4	2	-6	1,11781	87,120	0,1
199	1	3	-3	1,11124	87,767	0,4
200	10	2	-1	1,11069	87,821	0,0
201	3	3	2	1,11055	87,835	0,0
202	9	1	4	1,10877	88,012	2,0
203	4	0	7	1,10753	88,136	0,6

2.1.3. Seryum Oksit (CeO₂)

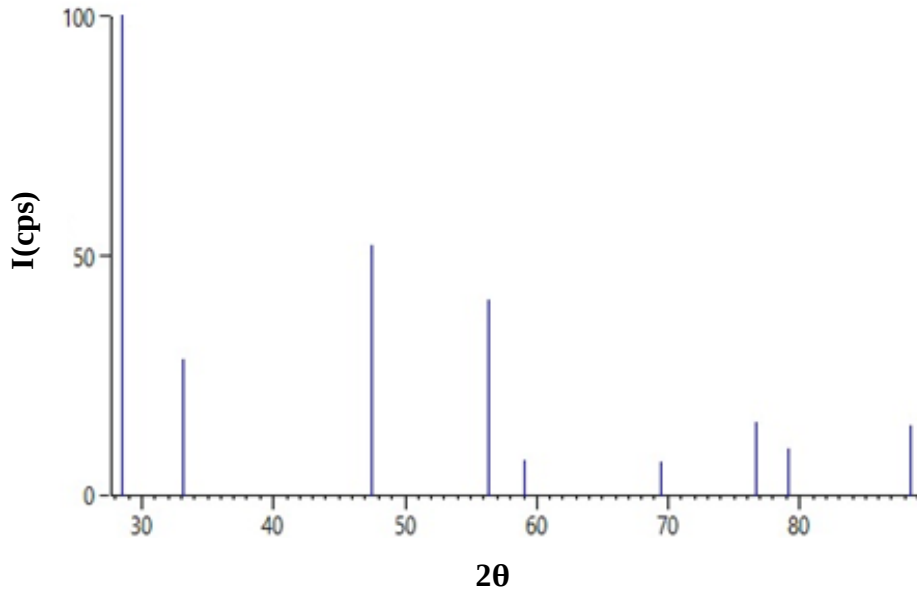
Seryum oksitin yüksek oksijen iyon iletkenliği, katı oksit yakıt hücreleri ve KOYP için ilgi çekici bir malzemedir. Görünümü beyaz veya soluk sarı katı şeklindedir. Molar kütlesi 172,12 g/mol, erime noktası 2400 °C, kaynama noktası 3500 °C, yoğunluğu 7,3 g/cm³'dür, suda çözünmez [85].

Saf CeO₂'nin oda sıcaklığındaki kristal yapısı Şekil 2.5.'teki gibidir.



Şekil 2.5. CeO₂'nin Kristal Yapısı.

CeO₂'e ait XRD toz difraksiyon deseni ve toz difraksiyon deseni verileri Şekil 2.6 ve Tablo 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.6. CeO₂'nin XRD Toz Difraksiyon Deseni.

Tablo 2.3. CeO₂'nin toz difraksiyon desenine ait veriler

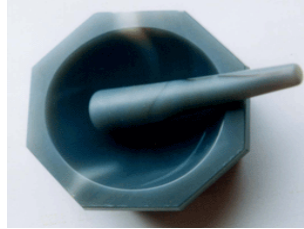
No	h	k	l	d	2θ	I/ I ₀
1	1	1	1	3,12347	28,555	100,0
2	0	0	2	2,70500	33,090	28,5
3	0	2	2	1,91272	47,497	52,6
4	1	1	3	1,63118	56,359	41,0
5	2	2	2	1,56173	59,107	7,6
6	0	0	4	1,35250	69,436	7,3
7	1	3	3	1,24114	76,726	15,6
8	0	2	4	1,20971	79,102	10,0
9	2	2	4	1,10431	88,460	14,7

2.2. Kullanılan cihaz ve ekipmanlar

Bu kısımda, katı oksit yakıt hücresinde yer alan katı elektrolitlerin sentezi, numune üretimleri ve karakterizasyonları için kullanılan cihazlar ve yapılan ölçümler kısaca belirtilmiştir.

2.2.1. Agat havan

Agat havan yardımıyla numune sentezinde kullanılacak düşük miktarlardaki katı elektrolitlerin, sentez öncesinde ve sonrasında homojen öğütülmesi yapılmıştır.



Şekil 2.7. Agat havan

2.2.2. Analitik terazi

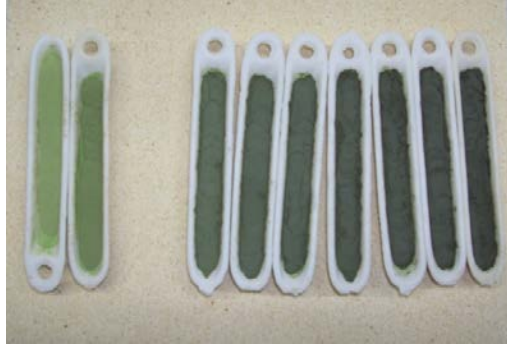
Erciyes Üniversitesi Elektrik ve Manyetik Özellikler Ölçüm Laboratuvarında mevcut AND HR202 marka analitik hassas terazi (5 dijit) ile tartım işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılacak olan numunelerin kütleleri, 10^{-5} gr hassasiyetli terazi ile ölçüldü. Isıl işlem öncesinde ve sonrasında numuneler tartılarak kütle değişimleri izlendi.



Şekil 2.8. AND HR202 marka analitik terazi

2.2.3. Yüksek sıcaklığa dayanıklı alumina krozeler

Hazırlanan katı karışımların katı hal reaksiyonları, yüksek sıcaklığa dayanıklı ($\sim 1600^{\circ}\text{C}$) alumina krozeler içerisinde açık atmosferde çalışan kül fırınlarda gerçekleştirildi.



Şekil 2.9. Yüksek sıcaklığa dayanıklı alumina kayık krezeler

2.2.4. Manuel hidrolik pres makinesi

Toz numuneleri presleyip tabletler haline getirmek için Specac marka pres makinesi kullanıldı. 13 mm çapındaki kalıp içine yerleştirilen numuneler 5 ton basınç altında preslendi.



Şekil 2.10. Manuel hidrolik pres makinesi

2.2.5. Dijital yüksek sıcaklık kül fırınları

Erciyes Üniversitesi Elektrik ve Manyetik Özellikler Ölçüm Laboratuvarında mevcut Nabertherm marka açık atmosferde çalışabilen yüksek sıcaklık kül fırınlarında (Şekil 2.5) , katı hal reaksiyonları yardımıyla katı elektrolitlerin sentezleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.11. Katı hal reaksiyonları için kullanılan dijital yüksek sıcaklık kül fırınları

2.2.6. X-ışınları toz difraktometresi (XRD)

X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri; Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (Şekil 2.12) Bruker AXS Marka D8 Advanced tipi XRD sistemi ile yapılmıştır. Bilgisayar kontrollü olan XRD sistemi Bragg-Brentano geometrisine göre çalışan difraktometre sistemi olup, ölçümlerde 40 kV ve 40 mA'de, grafit monokromatör ile elde edilen $\text{CuK}\alpha$ ışınması kullanılmıştır. Ölçümler 1 mm' lik giriş, 0.1 mm' lik çıkış silitleri ile $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ açı aralığında ve $0.002^\circ (2\theta)$ ' lik açı taramaları ile gerçekleştirilmiştir. Sistemden elde edilen toz desenleri ve verilerinin; değerlendirilmeleri, yorumlanmaları, literatür verileri ile karşılaştırılmaları, indislemeleri, birim hücre tiplerinin belirlenmesi, birim hücre sabitlerinin (a , b , c , α , β , γ), miller indisleri (h , k , l) ve düzlemler arası uzaklık (d) değerleri hesaplanması gibi çalışmalar, Bruker Diffrac Plus Eva, hazır paket programları kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 2.12. Bruker AXS D8 Advanced tipi XRD sisteminin görüntüsü.

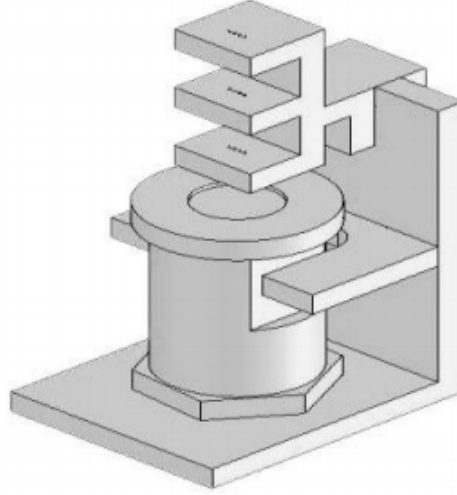
2.2.7. Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi

Bu tez çalışmasında üretilen paletlerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri Erciyes Üniversitesi Elektrik ve Manyetik Özellikler Ölçüm Laboratuvarında (Şekil 2.13) dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi ile gerçekleştirildi. Ölçüm sistemi; PC, Keithley marka 2400 model programlanabilir güç kaynağı, data eldesi için de Keithley 7700-2 scan kart içeren Keithley marka 2700 model multimetre, dataların bilgisayara aktarılması ve cihazların bilgisayar üzerinden kontrolü için ise Keithley marka EEE-488.2 Bus Interface kart, bu amaç için özel olarak hazırlanmış paket programlardan oluşmaktadır. Bütün cihazlar GPIB protokolünü destekleyen uygun portlara sahiptir. Bütün ölçümler DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapılmıştır.



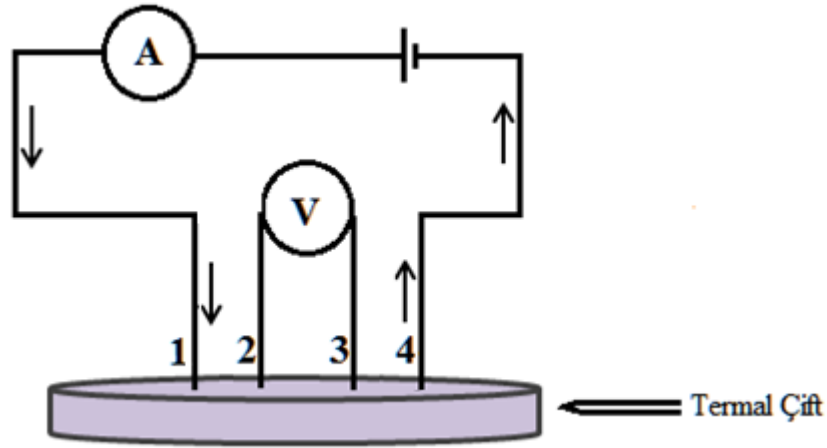
Şekil 2.13. Bilgisayar kontrollü dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi

Her ölçüm sıcaklığında 10 verinin ortalaması alınarak, numunenin o sıcaklıktaki iletkenlik değeri belirlendi. Numune iletkenlik ölçümlerinin yapılabilmesi için özel olarak tasarlanan ve üretilen seramik iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilmiştir (Şekil 2.9). İletkenliği ölçülen örneğin gerçek sıcaklığını belirlemek amacıyla örneğe 2-3 mm mesafede olacak şekilde termal çift yerleştirildi.



Şekil 2.14. İletkenlik ölçüm kiti.

Dört nokta D.C. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği çalışma prensibi Şekil 2.15’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Dört nokta D.C. iletkenlik ölçümü.

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. Burada 1 ve 4 noktaları akım (I) ölçülen kontak noktaları, 2 ve 3 noktaları ise gerilim (V) ölçülen kontak noktalarıdır.

Elektriksel iletkenlik aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$\sigma_T = \frac{I}{V} \cdot \frac{1}{G} \quad (2.1)$$

Burada I; Numuneden geçen akım (A),

V; Numune üzerindeki potansiyel fark (V),

G; Geometrik düzeltme faktörüdür. (cm),

2.2.7.1. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

Kimyasal bağlanmalarda değerlik elektronlarının alınıp verilmesiyle reaksiyon oluşur. Bu sebepten dolayı bir reaksiyonun oluşabilmesi için iki atomun değerlik elektronlarının birbirleri ile etkileşmeleri gerekir. Bu etkileşme, iki atomun elektronları arasında oluşan itme kuvvetini yenerek çarpışmayı sağlayacak bir enerjinin oluşması ile mümkündür. Çarpışmayı sağlayacak yeterli en küçük enerji miktarına aktivasyon enerjisi adı verilir ve E_a ile gösterilir.

İletkenlik ve aktivasyon enerjisi arasındaki ilişki Arrhenius denklemiyle verilir.

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (2.2)$$

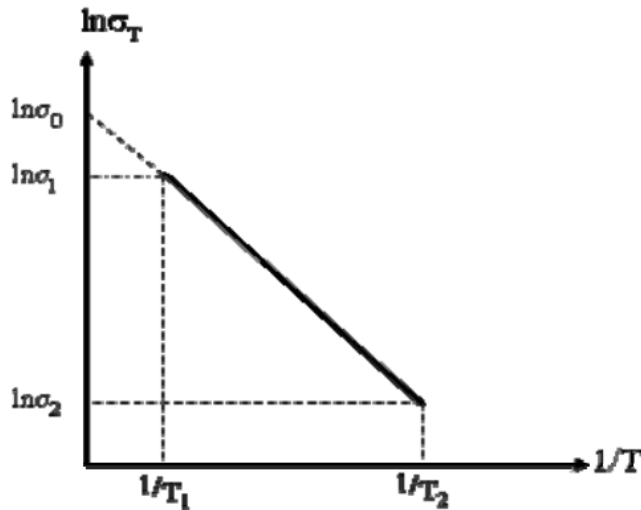
Burada σ iletkenlik, σ_0 ise sıfır Kelvin'deki iletkenlik değeridir. İletkenlik denklemindeki R ideal gaz sabiti olup değeri $8,63 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ 'dir.

Denklemin logaritması alınarak;

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (2.3)$$

elde edilir.

Bu denklemdeki iletkenlik değişimi deneysel metotlarla elde edilir. Sıcaklıktaki artışa bağlı olarak iletkenlikte meydana gelen değişim Arrhenius eğrisi ile verilir. Elde edilecek verilerle çizilecek $\ln \sigma - 1/T$ grafiği Şekil 2.16' daki gibidir.



Şekil 2.16. $\ln \sigma - 1/T$ değişimi grafiği.

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

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

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{CeO}_2)_x(\text{Eu}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminde $x = 15$ mol ; $y = 5, 10, 15, 20$ mol oranlarında, $x = 20$ mol ; $y = 5, 10, 15, 20$ mol oranlarında (Tablo 3.1), 8 farklı örnek numune hazırlandı. Hazırlanan numuneler ilk önce 800 °C' de 12 saat ve daha sonra katıhal reaksiyonu için 750°C 'de 100 saat süreyle ısıtılma tabi tutuldu. Hazırlanan numunelerin dört nokta d.c. iletkenlik ölçümleri ve XRD analizleri yapıldı. Aşağıda her bir numune için yapılan analizlerin ve elektriksel iletkenlik ölçümlerinin sonuçları verilmiştir.

Tablo 3.1 CeO_2 , Eu_2O_3 katkı maddelerinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri.

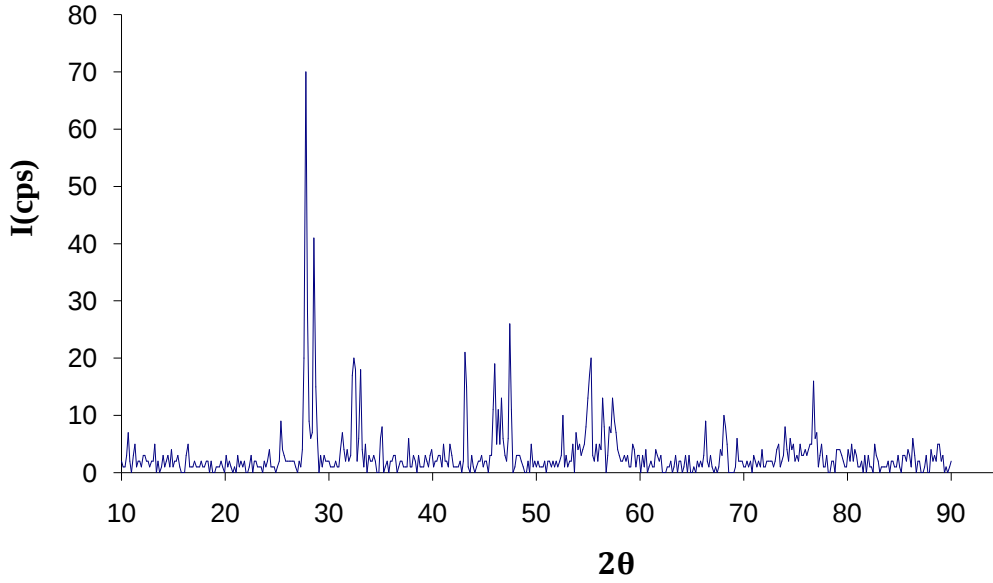
Numune	CeO_2 (mol)	Eu_2O_3 (mol)	Bi_2O_3 (mol)
A1	% 15	% 5	% 80
A2	% 15	% 10	% 75
A3	% 15	% 15	% 70
A4	% 15	% 20	% 65
A5	% 20	% 5	% 75
A6	% 20	% 10	% 70
A7	% 20	% 15	% 65
A8	% 20	% 20	% 60

3.1.1. XRD Ölçüm Sonuçları

Numunelerin kristal yapılarını incelemek için XRD ölçümleri yapıldı. Bu ölçümler Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında Bruker AXS D8 Advance tipi difraktometre ile oda sıcaklığında gerçekleştirildi. 750 °C' de 100 saat ısıtılma işlem gören karışımlar agat havanda öğütüldükten sonra örneklerden uygun miktarlarda numuneler alınarak XRD toz difraksiyon desenleri elde edildi. Diffrac Plus Eva paket programı kullanılarak numunelere ait toz desenleri incelendi. Elde edilen toz desenleri

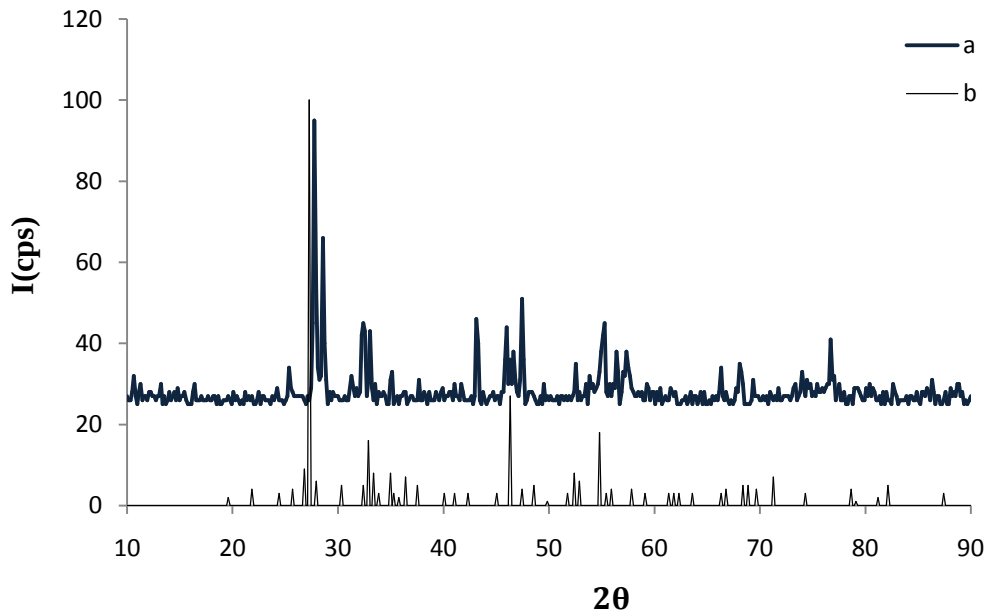
çakıştırılarak katkı oranına bağlı olarak değişimler belirlenmeye çalışıldı. Literatürdeki bizmut trioksite ait belli başlı kristal örgüleri ile karşılaştırılıp değerlendirildi.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{CeO}_2)_{0.15}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.5}$ sisteminin $x=15$ mol - $y=5$ mol katkılı numuneye ait XRD ölçüm sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.1. 750 °C’ de 100 saat ısıtma işlemine tabi tutulan A1 numunesine ait XRD spektrumu.

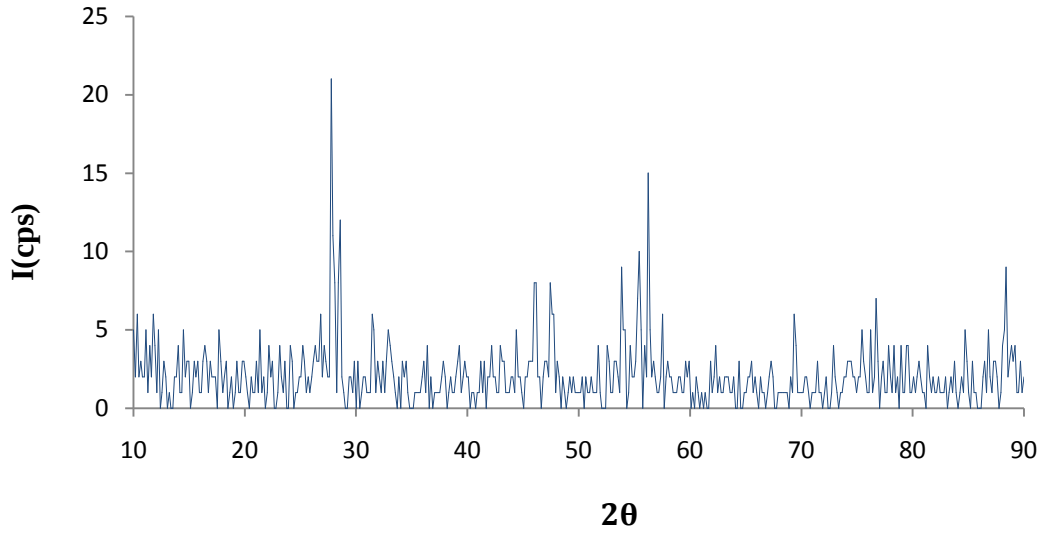
A1 numunesinin XRD spektrumunu gösteren Şekil 3.1 incelendiğinde kristal yapının $\alpha + \beta$ şeklinde ikili faza sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.2. 750 °C’ de 100 saat ısıtma işlemine tabi tutulan A1 numunesine literatürdeki bizmut trioksit deseninin çakıştırılmış hali. (a: A1 Numunesi, b: Bi_2O_3)

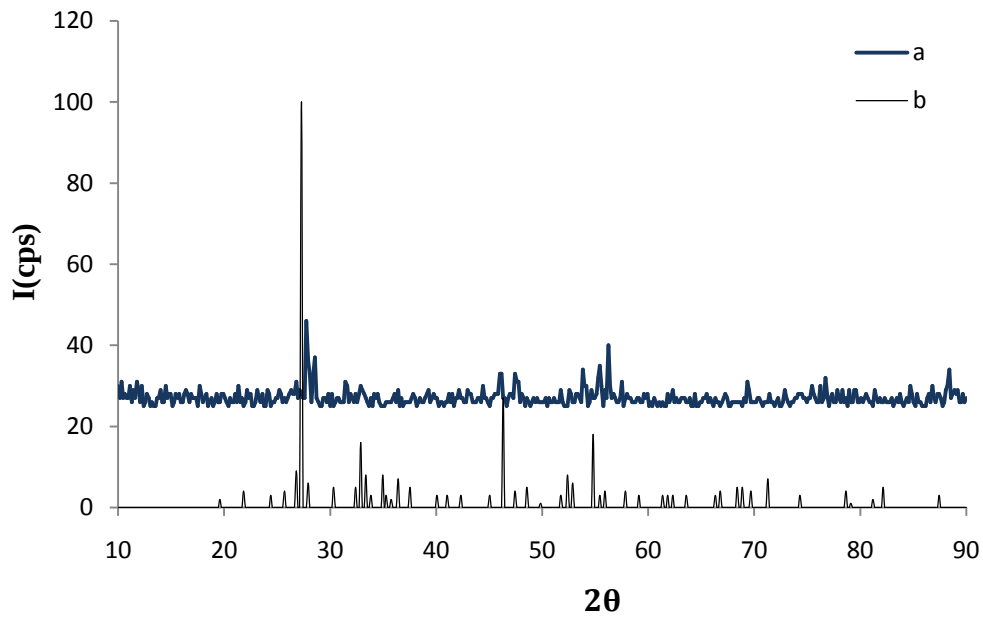
Şekil 3.2 incelendiğinde çakıştırılmış desen, Bi_2O_3 'ün literatürdeki tekli fazları ile büyük ölçüde uyuşmaktadır.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{CeO}_2)_{0.15}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.10}$ sisteminin $x=15$ mol - $y=10$ mol katkılı numuneye ait XRD ölçüm sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.3. 750 °C' de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A2 numunesine ait XRD spektrumu

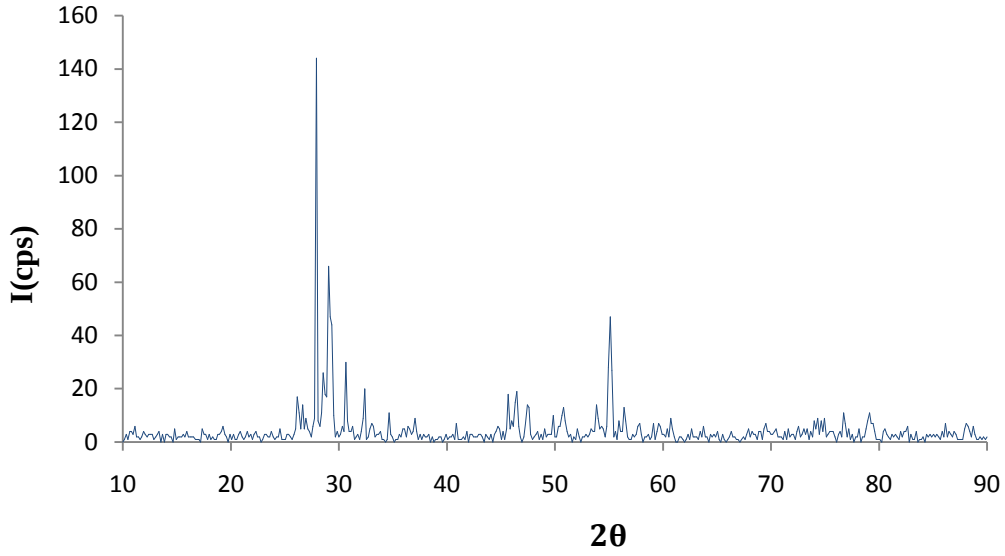
A2 numunesinin XRD spektrumunu gösteren Şekil 3.3 incelendiğinde kristal yapının $\alpha + \gamma$ şeklinde ikili faza sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.4. 750 °C' de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A2 numunesine literatürdeki bizmut trioksit deseniyle karşılaştırılmış hali. (a: A2 Numunesi, b: Bi_2O_3)

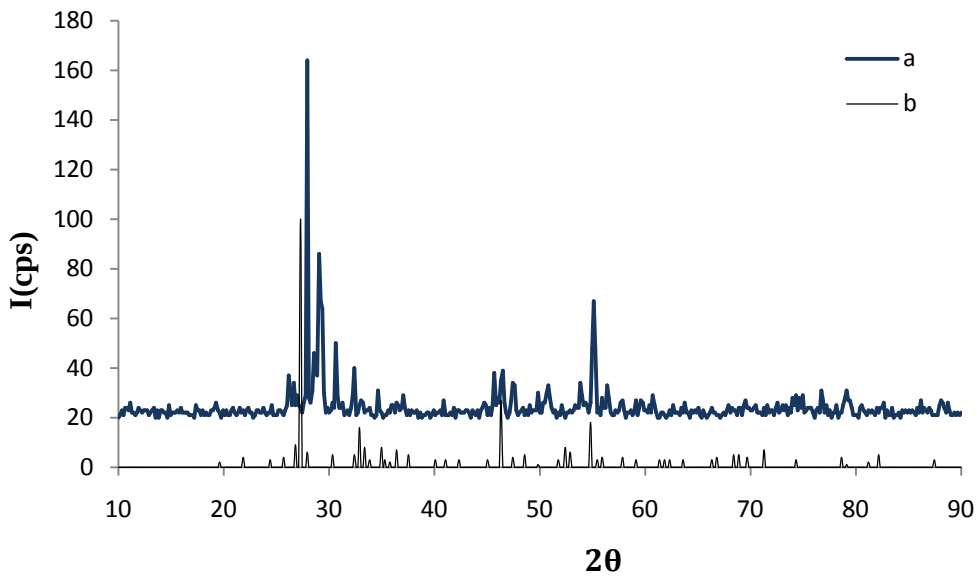
Şekil 3.4 incelendiğinde çakıştırılmış desen, Bi_2O_3 ' ün literatürdeki tekli fazları ile büyük ölçüde uyuşmaktadır.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{CeO}_2)_{0.15}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.15}$ sisteminin $x=15$ mol - $y=15$ mol katkılı numuneye ait XRD ölçüm sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.5. 750 °C' de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A3 numunesine ait XRD spektrumu

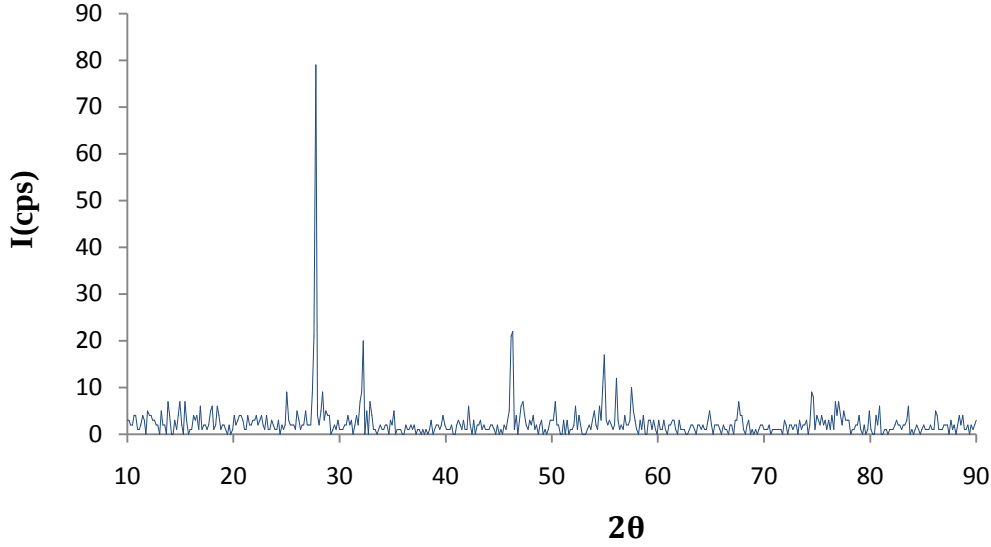
A3 numunesinin XRD spektrumunu gösteren Şekil 3.5 incelendiğinde kristal yapının $\alpha + \gamma$ şeklinde ikili faza sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.6. 750 °C' de 100 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan A3 numunesine literatürdeki bizmut trioksit deseni ile karşılaştırılmış halidir. (a: A3 Numunesi, b: Bi_2O_3)

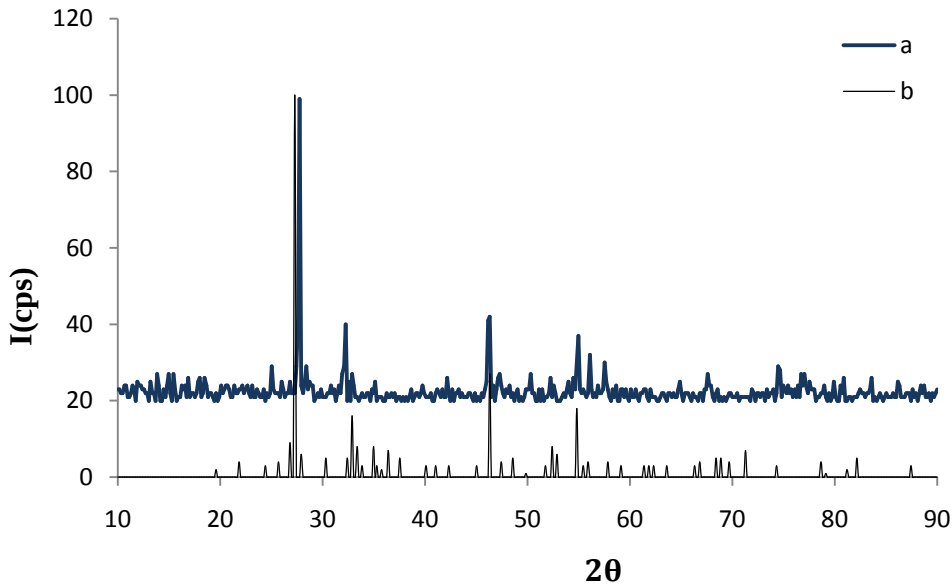
Şekil 3.6 incelendiğinde çakıştırılmış desen, Bi_2O_3 ' ün literatürdeki tekli fazları ile büyük ölçüde uyuşmaktadır.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{CeO}_2)_{0.15}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.20}$ sisteminin $x=15$ mol - $y=20$ mol katkılı numuneye ait XRD ölçüm sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.7. 750 °C' de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A4 numunesine ait XRD spektrumu

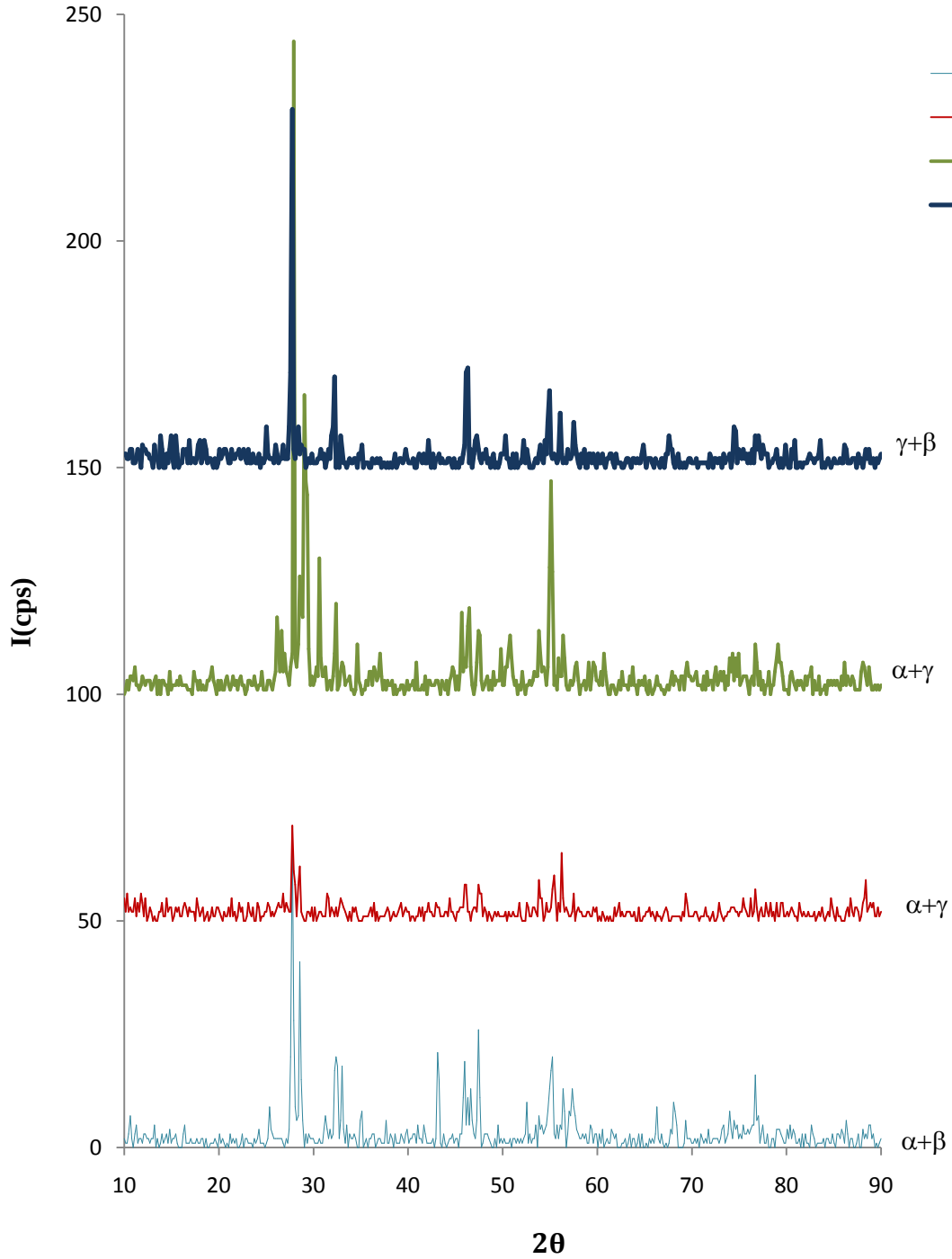
A4 numunesinin XRD spektrumunu gösteren Şekil 3.7 incelendiğinde kristal yapının $\gamma + \beta$ şeklinde ikili faza sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.8. 750 °C' de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A4 numunesine literatürdeki bizmut trioksit desenin çakıştırılmış hali. (a: A4 Numunesi, b: Bi_2O_3)

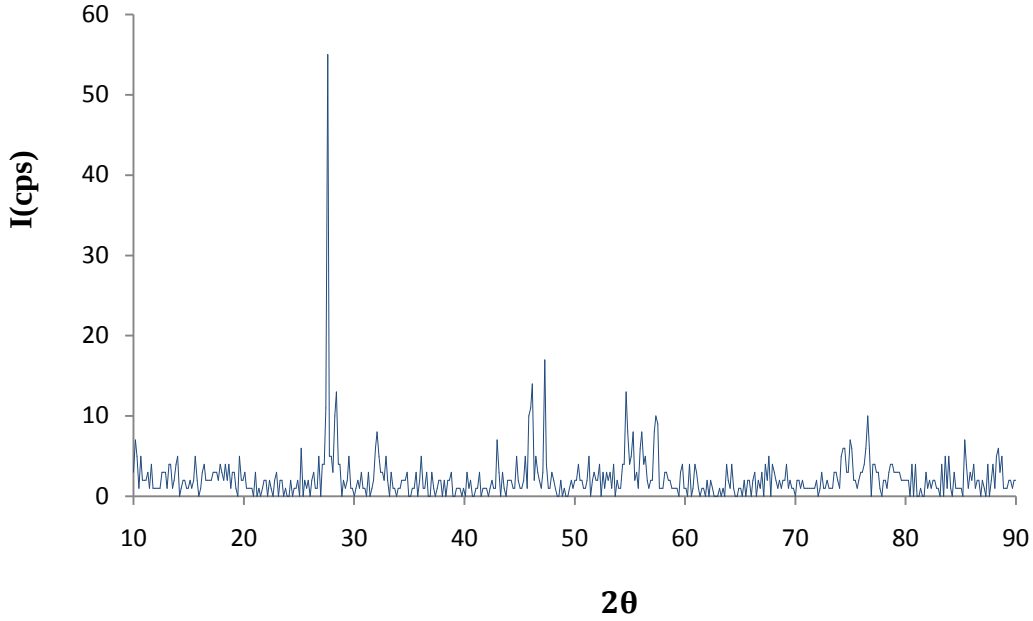
Şekil 3.8 incelendiğinde çakıştırılmış desen, Bi_2O_3 'ün literatürdeki tekli fazları ile büyük ölçüde uyuşmaktadır.

A1, A2, A3 ve A4 numunelerinin 750°C 'de 100 saat ısıtıl işlem sonrası elde edilen çakıştırılmış toz desenleri ise aşağıdaki gibidir.



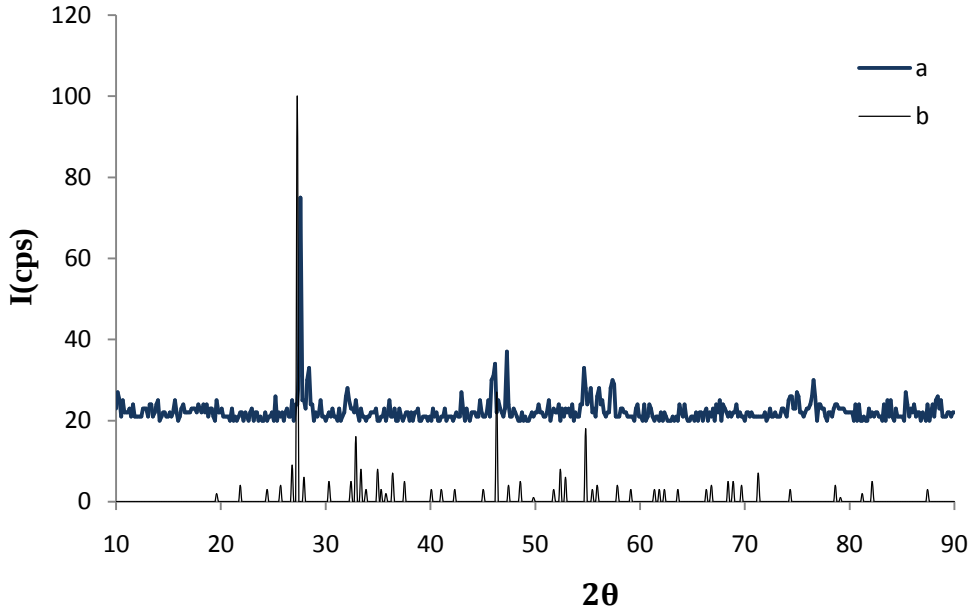
Şekil 3.9. 750°C 'de 100 saat ısıtıl işlemine tabi tutulan A1, A2, A3 ve A4 numunelerinin çakıştırılmış desenleri.

%15 CeO_2 ve % 5-20 Eu_2O_3 katkısı tekli faz elde etmek için yeterli olmamıştır. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{CeO}_2)_{0.20}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.5}$ sisteminin $x=20$ mol - $y=5$ mol katkılı numuneye ait XRD ölçüm sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.10. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A5 numunesine ait XRD spektrumu.

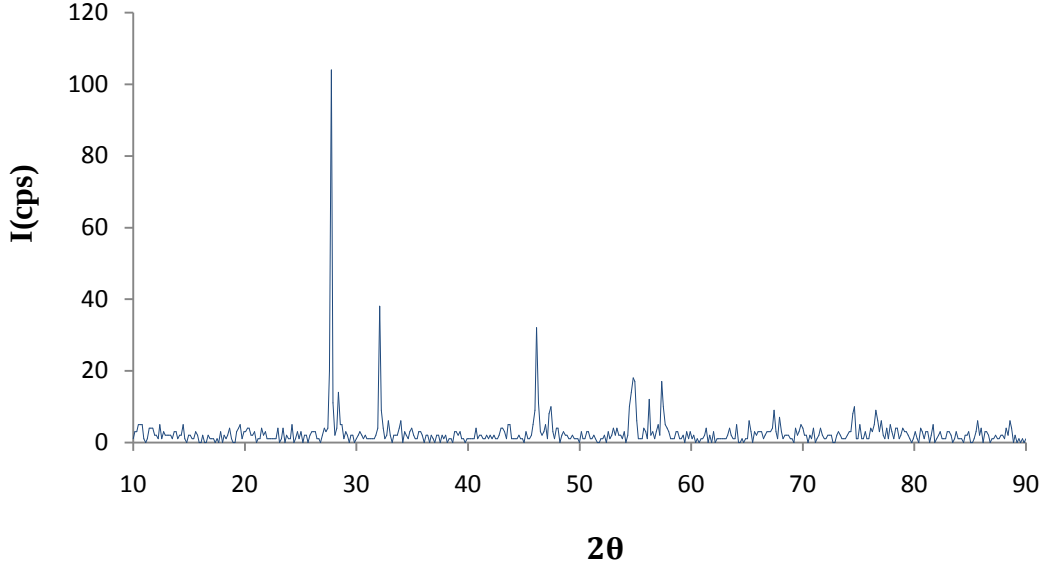
A5 numunesinin XRD spektrumunu gösteren Şekil 3.10 incelendiğinde kristal yapının $\beta + \delta$ şeklinde ikili faza sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.11. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A5 numunesine literatürdeki bizmut trioksit deseninin karşılaştırılmış hali. (a: A5 Numunesi, b: Bi_2O_3)

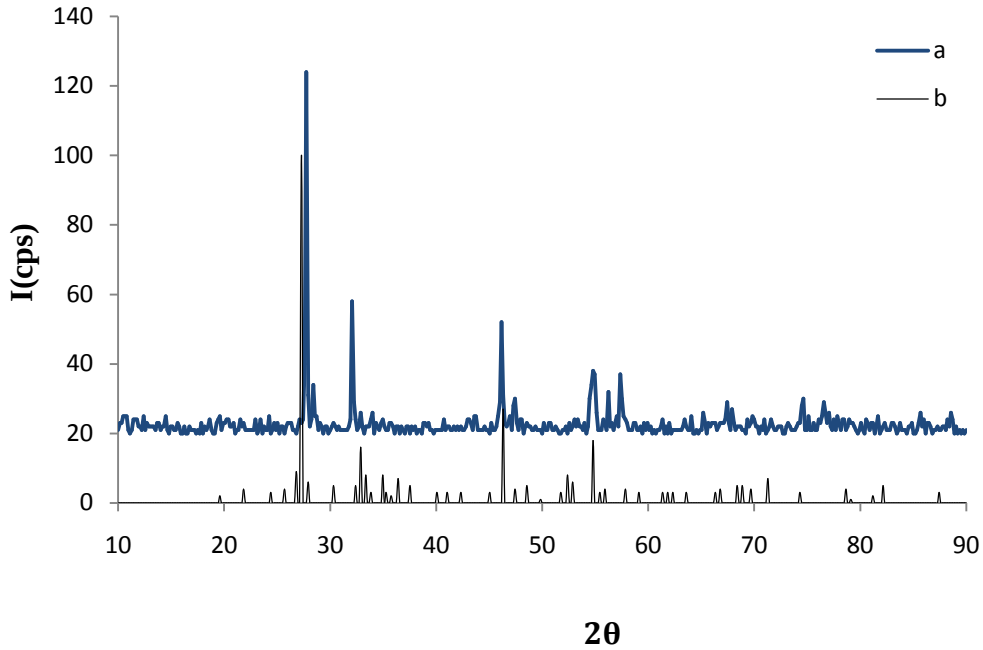
Şekil 3.11 incelendiğinde çakıştırılmış desen, Bi_2O_3 ’ün literatürdeki tekli fazları ile büyük ölçüde uyuşmaktadır.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{CeO}_2)_{0.20}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.10}$ sisteminin $x=20$ mol - $y=10$ mol katkılı numuneye ait XRD ölçüm sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.12. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A6 numunesine ait XRD spektrumu.

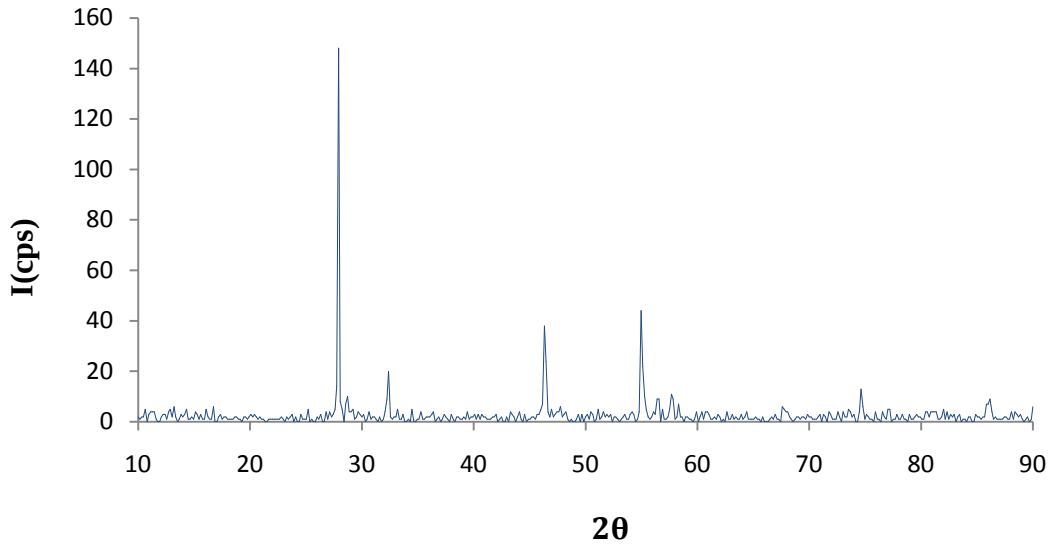
A6 numunesinin XRD spektrumunu gösteren Şekil 3.12 incelendiğinde kristal yapının δ şeklinde tek faza sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.13. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A6 numunesine literatürdeki bizmut trioksit deseni çakıştırılmış hali. (a: A6 Numunesi, b: Bi_2O_3)

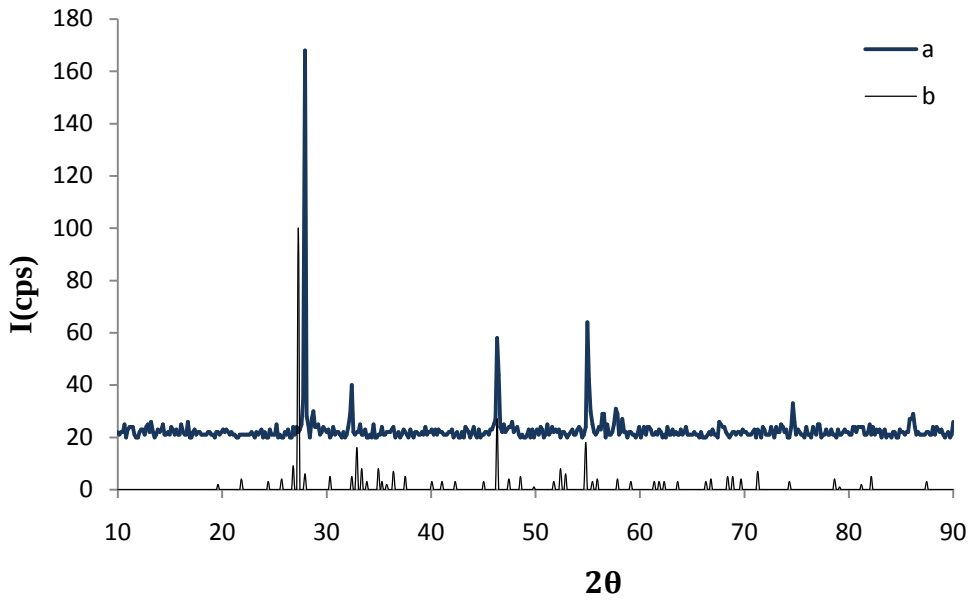
Şekil 3.13 incelendiğinde çakıştırılmış desen, Bi_2O_3 'ün literatürdeki tekli fazları ile büyük ölçüde uyuşmaktadır.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{CeO}_2)_{0.20}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.15}$ sisteminin $x=20$ mol - $y=15$ mol katkılı numuneye ait XRD ölçüm sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.14. 750 °C' de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A7 numunesine ait XRD spektrumu.

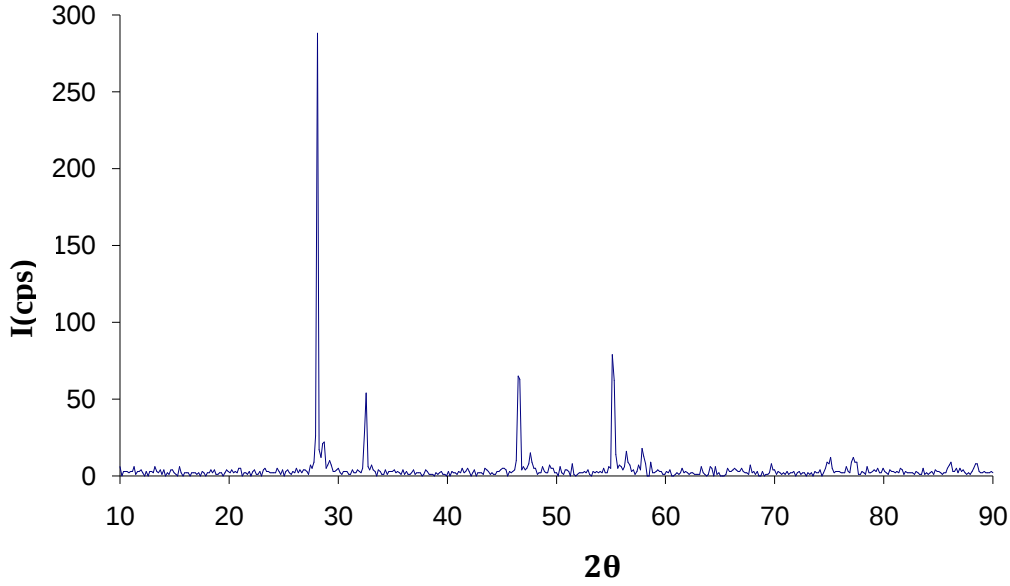
A7 numunesinin XRD spektrumunu gösteren Şekil 3.14 incelendiğinde kristal yapının δ şeklinde tek faza sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.15. 750 °C' de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A7 numunesine literatürdeki bizmut trioksit deseniyle çakıştırılmış hali. (a: A7 Numunesi, b: Bi_2O_3)

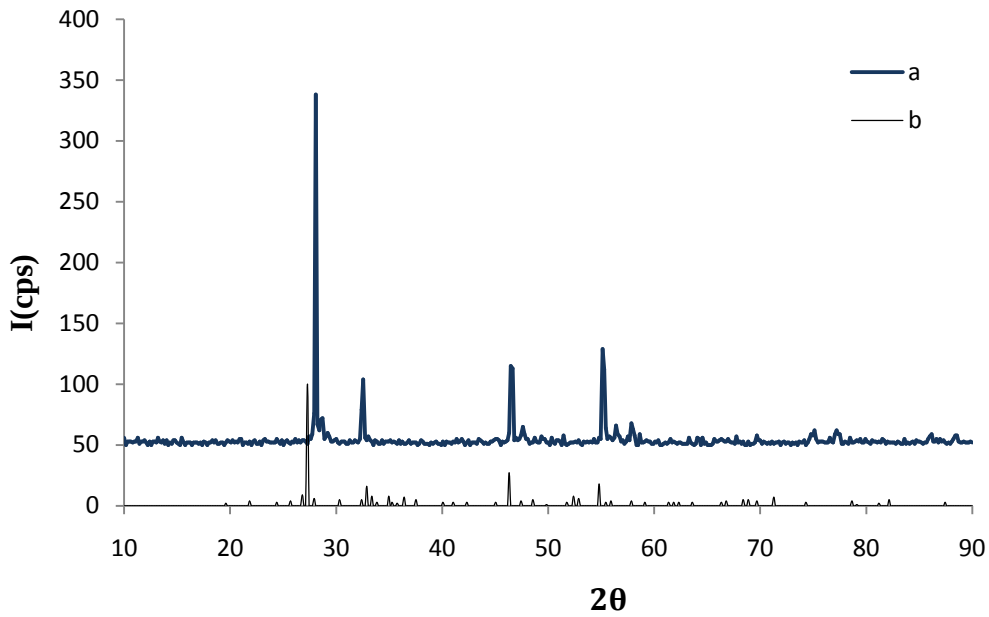
Şekil 3.15 incelendiğinde çakıştırılmış desen, Bi_2O_3 'ün literatürdeki tekli fazları ile büyük ölçüde uyuşmaktadır.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.60}(\text{CeO}_2)_{0.20}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.20}$ sisteminin $x=20$ mol - $y=20$ mol katkılı numuneye ait XRD ölçüm sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



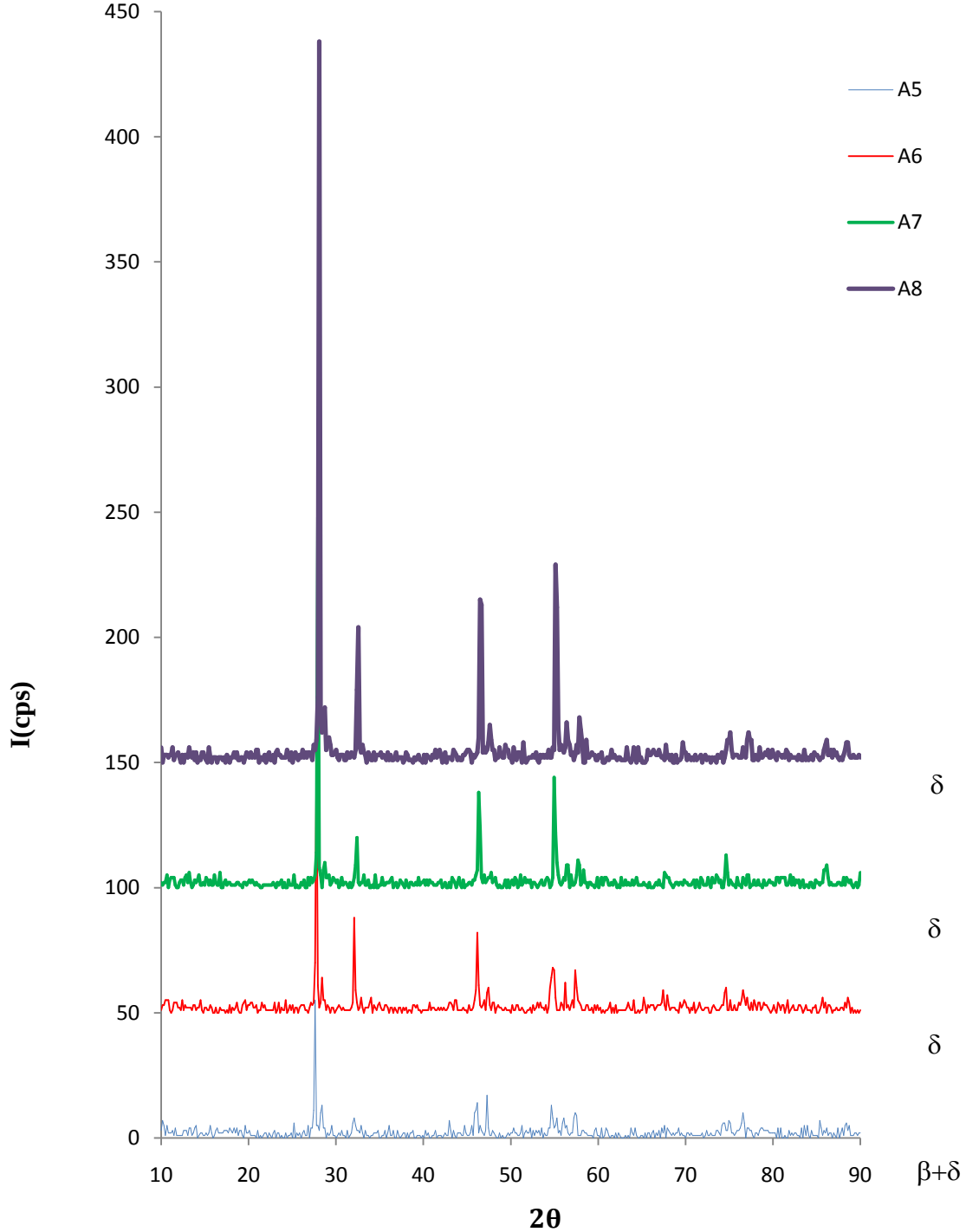
Şekil 3.16. 750 °C' de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A8 numunesine ait XRD spektrumu.

A8 numunesinin XRD spektrumunu gösteren Şekil 3.16 incelendiğinde kristal yapının δ şeklinde tek faza sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.17. 750 °C' de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A8 numunesine literatürdeki bizmut trioksit desenin çakıştırılmış hali. (a: A8 Numunesi, b: Bi_2O_3)

Şekil 3.17 incelendiğinde çakıştırılmış desen, Bi_2O_3 'ün literatürdeki tekli fazları ile büyük ölçüde uyuşmaktadır.



Şekil 3.18. 750 °C' de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A5, A6, A7 ve A8 numunelerinin çakıştırılmış desenleri.

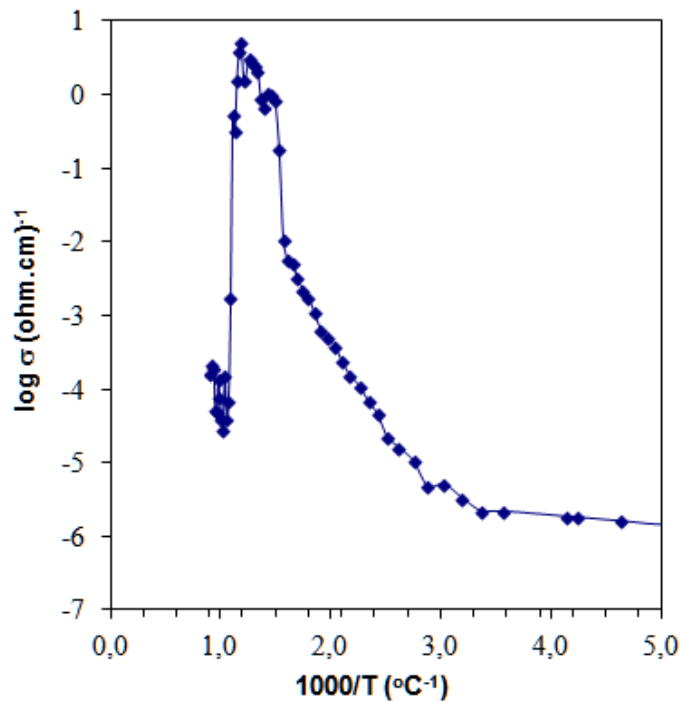
Şekil 3.18 incelendiğinde katkı oranlarındaki artış ile birlikte δ fazında artış görülmüştür. % 20 CeO_2 katkı oranı için % Eu_2O_3 katkısı arttıkça tek fazlı numuneler elde edilmiştir.

3.1.2. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri ve Sonuçları

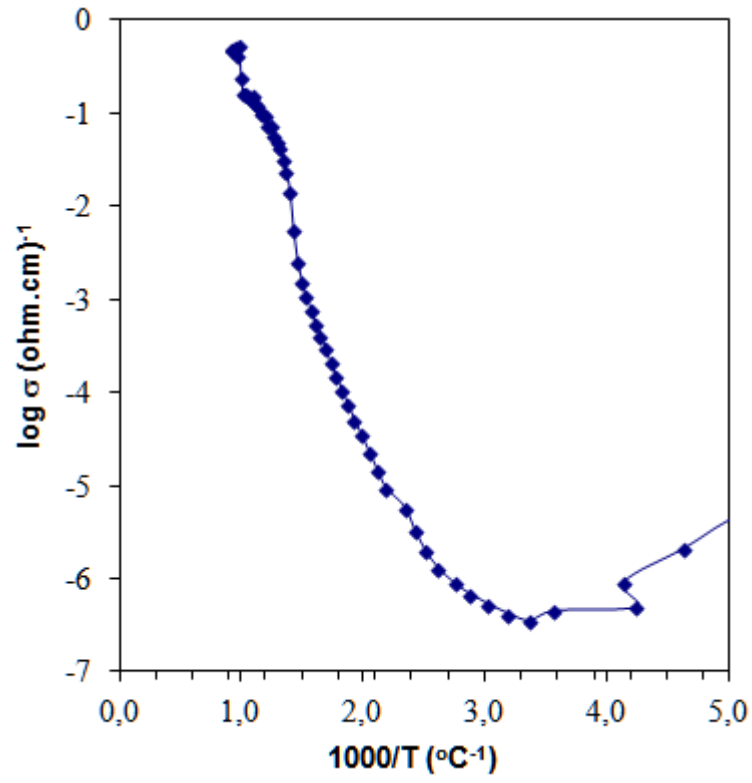
Elektriksel iletkenlik ölçümü yapılacak toz numuneler 13 mm çapında ve yaklaşık 1 mm kalınlığında paletler olacak şekilde 3 ton basınç altında çelik kaptı preslendi. Bu işlem Specac marka pres makinesi ile gerçekleştirildi. Paletler 100 saat süre ile 750°C sıcaklıktaki kül fırınında ısıtılma işlemine tabi tutuldu. Daha sonra bu paletler iletkenlik ölçümü için yüksek sıcaklığa dayanıklı (1500°C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik özelliği göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilerek iletkenlikleri ölçüldü. Numunelerin elektriksel iletkenlikleri four-probe DC iletkenlik ölçüm tekniği ile ölçüldü. Bütün ölçüm DAQ(Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı.

Elektriksel iletkenlik ölçümleri oda sıcaklığından başlanarak yaklaşık 1100 °C sıcaklığa kadar yapılmıştır. Sıcaklık aralığı gerek ölçümlerde gerekse literatürde belirlenen kritik noktalar civarında düşük tutuldu ve yaklaşık 60 farklı sıcaklıkta ölçüm yapıldı. Veriler tek tek kontrol edildi ve grafik haline getirildi. Sistemin sıcaklığını belirleyebilmek için numune yakınlarına (1-2cm) K tipi termal çift yerleştirildi ve sıcaklık değerleri multimetreden bilgisayar kontrollü olarak alındı.

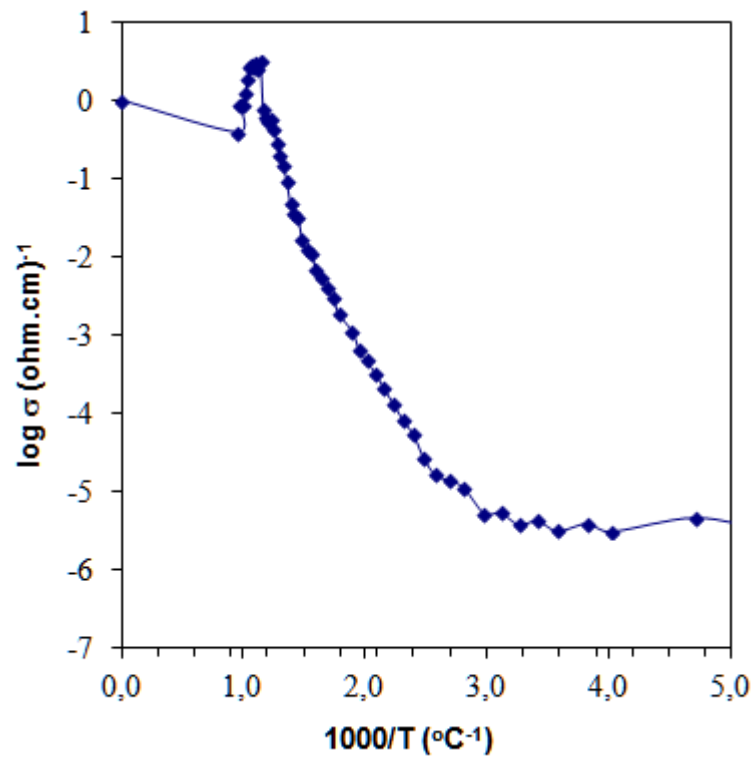
İletkenlik ölçüm sonuçları Şekil 3.19' dan Şekil 3.26' ya kadar verilmiştir.



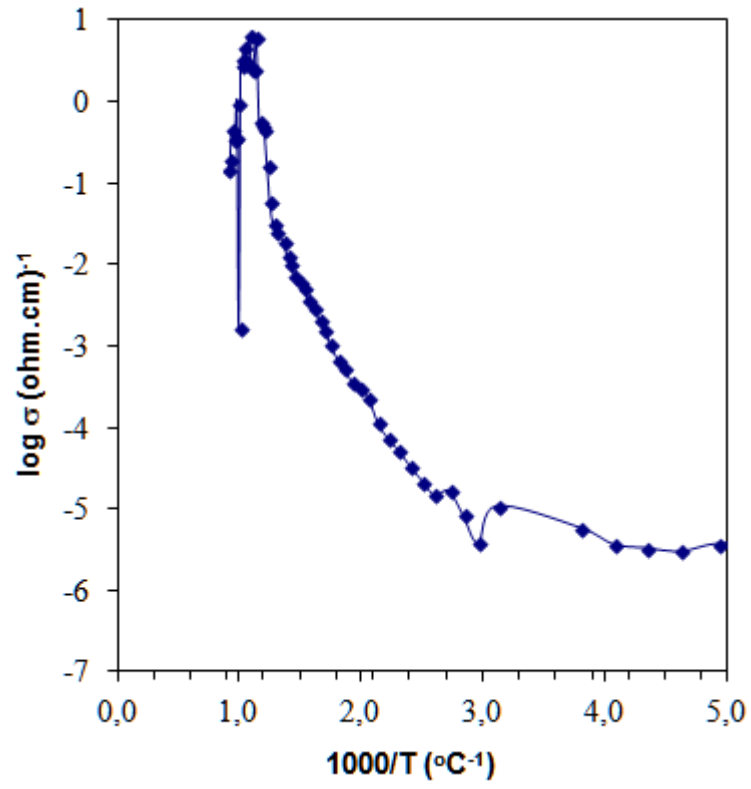
Şekil 3.19. A1 numunesinin ısıtma elektriksel iletkenlik grafiği.



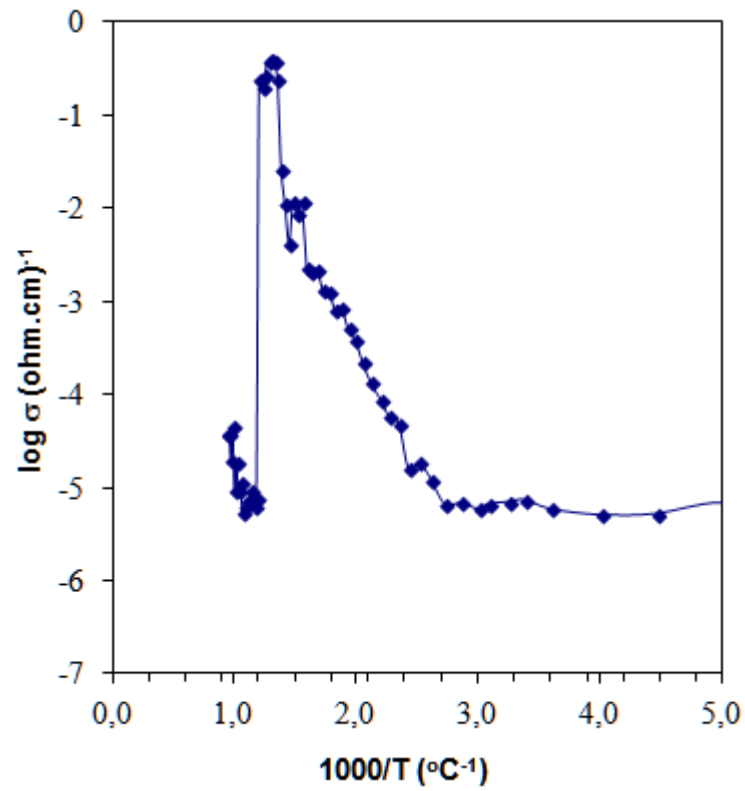
Şekil 3.20. A2 numunesinin ısıtma elektriksel iletkenlik grafiği.



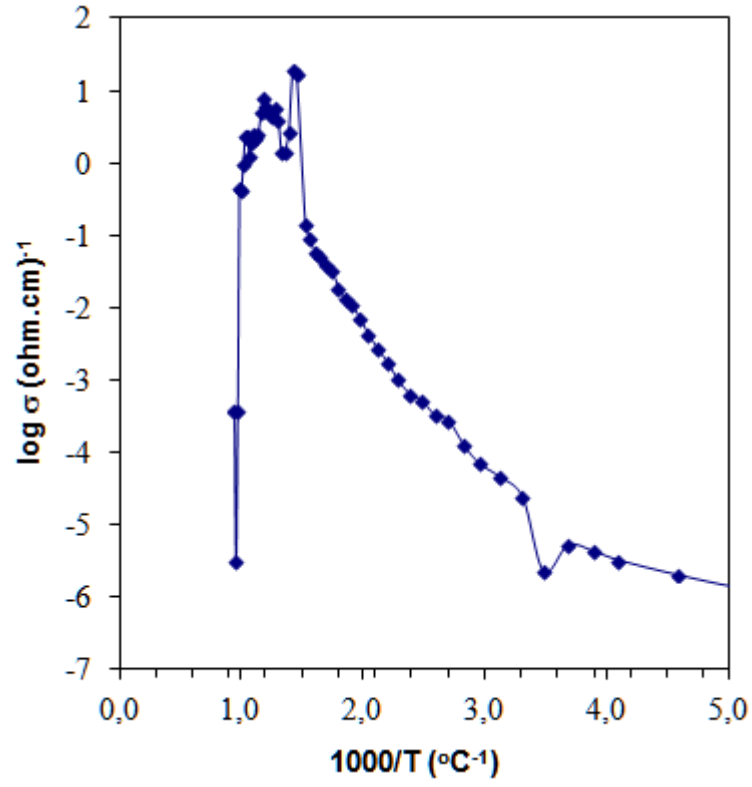
Şekil 3.21. A3 numunesinin ısıtma elektriksel iletkenlik grafiği.



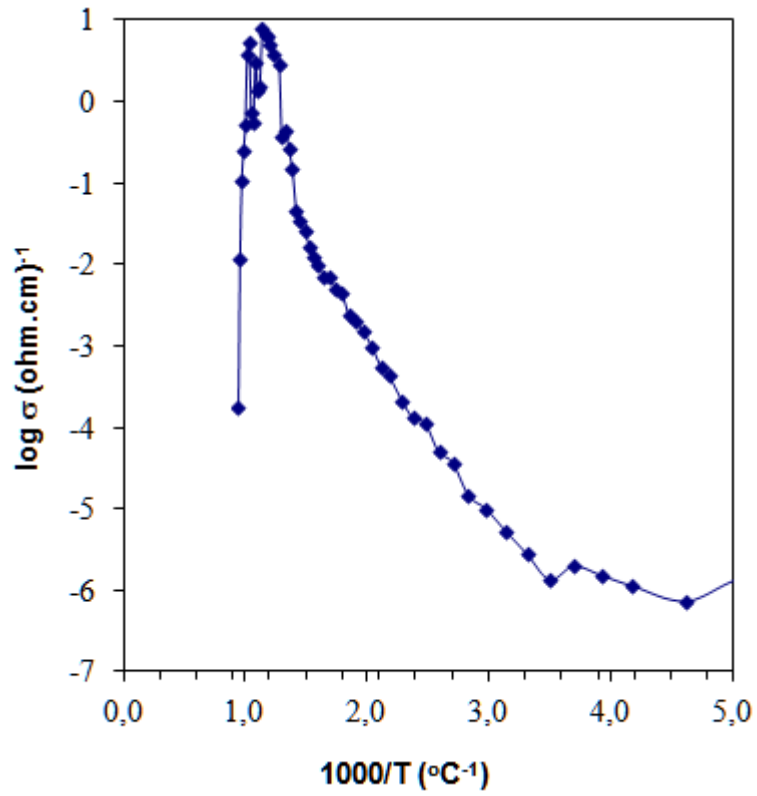
Şekil 3.22. A4 numunesinin ısıtma elektriksel iletkenlik grafiği.



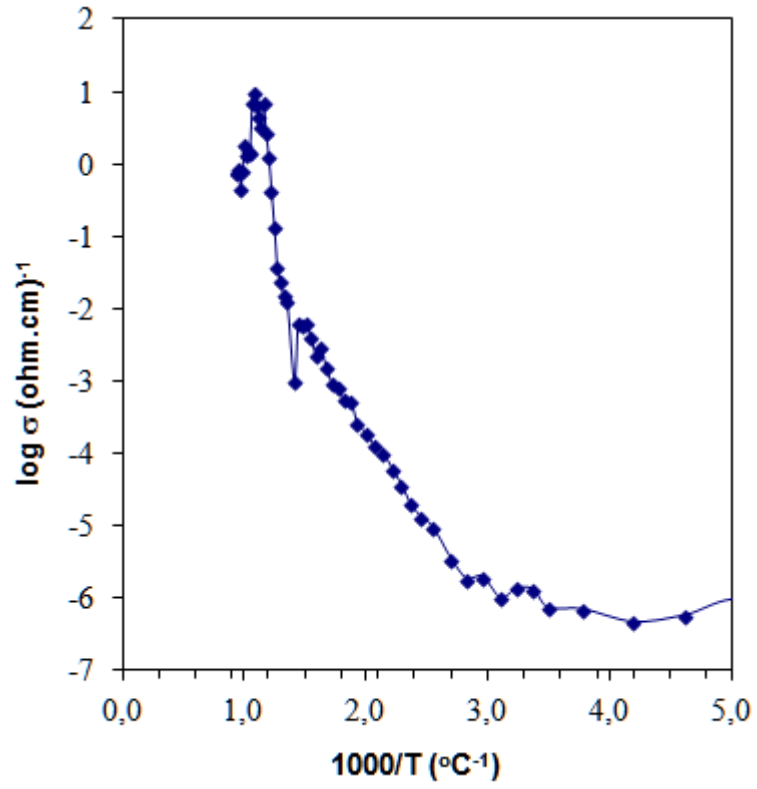
Şekil 3.23. A5 numunesinin ısıtma elektriksel iletkenlik grafiği.



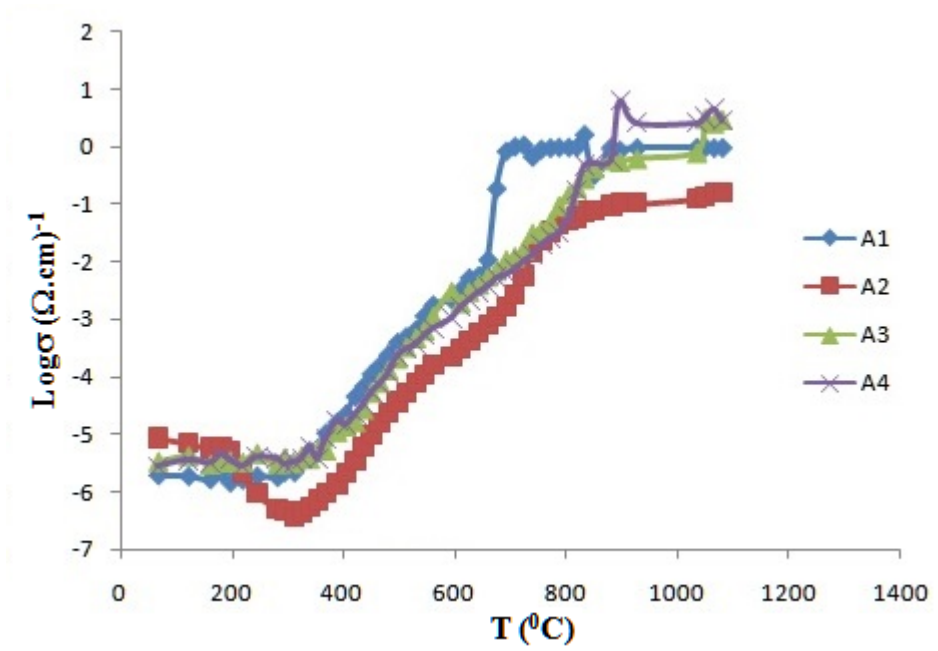
Şekil 3.24. A6 numunesinin ısıtma elektriksel iletkenlik grafiği.



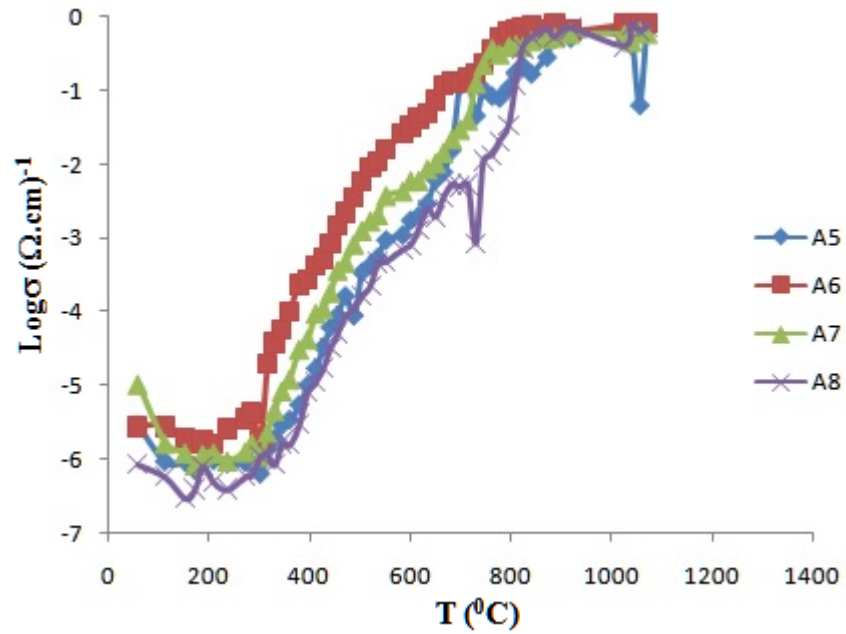
Şekil 3.25. A7 numunesinin ısıtma elektriksel iletkenlik grafiği.



Şekil 3.26. A8 numunesinin ısıtma elektriksel iletkenlik grafiği.



Şekil 3.27. A1-A4 numunelerinin çakıştırılmış elektriksel iletkenlik grafiği



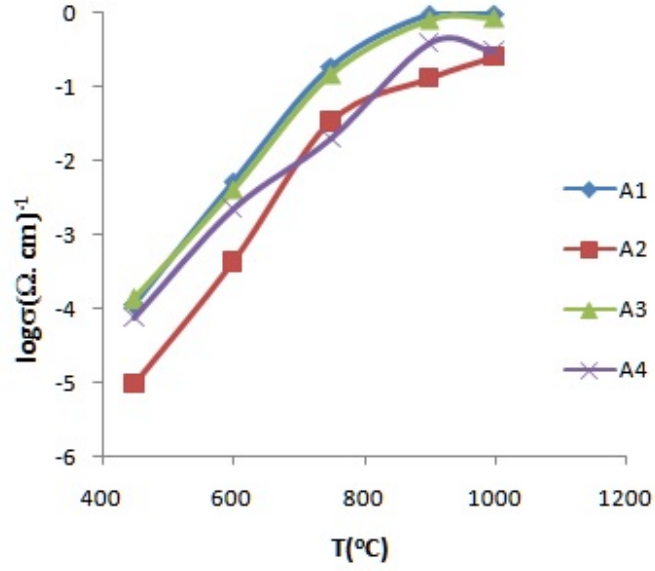
Şekil 3.28. A5-A8 numunelerinin çakıştırılmış elektriksel iletkenlik grafiği

Tablo 3.2. A1-A4 örneklerinin belli sıcaklıklara(°C) karşılık $\log\sigma(\Omega.cm)^{-1}$ değerleri

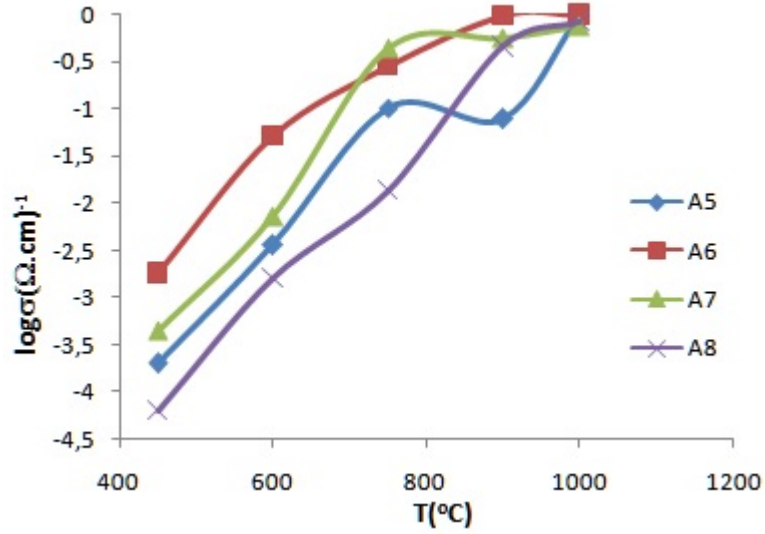
T (°C)	$\log\sigma(\Omega.cm)^{-1}$			
	A1	A2	A3	A4
450	-3,955234995	-5,019576109	-3,879289225	-4,125332242
600	-2,286411587	-3,380224658	-2,393512661	-2,659207431
750	-0,732401808	-1,477555576	-0,835745917	-1,697751115
900	-0,025285885	-0,882061389	-0,09931492	-0,416973734
1000	-0,011514583	-0,601951877	-0,067087017	-0,523948014

Tablo 3.3. A5-A8 örneklerinin belli sıcaklıklara(°C) karşılık $\log\sigma(\Omega.cm)^{-1}$ değerleri

T (°C)	$\log\sigma(\Omega.cm)^{-1}$			
	A5	A6	A7	A8
450	-3,701073517	-2,744273869	-3,352411465	-4,201879641
600	-2,447102961	-1,295502547	-2,139645774	-2,800122223
750	-0,987145828	-0,548527485	-0,352222869	-1,869422837
900	-1,111438621	-0,012574585	-0,245781828	-0,344759499
1000	-0,021458217	-0,002517258	-0,117071999	-0,079596597



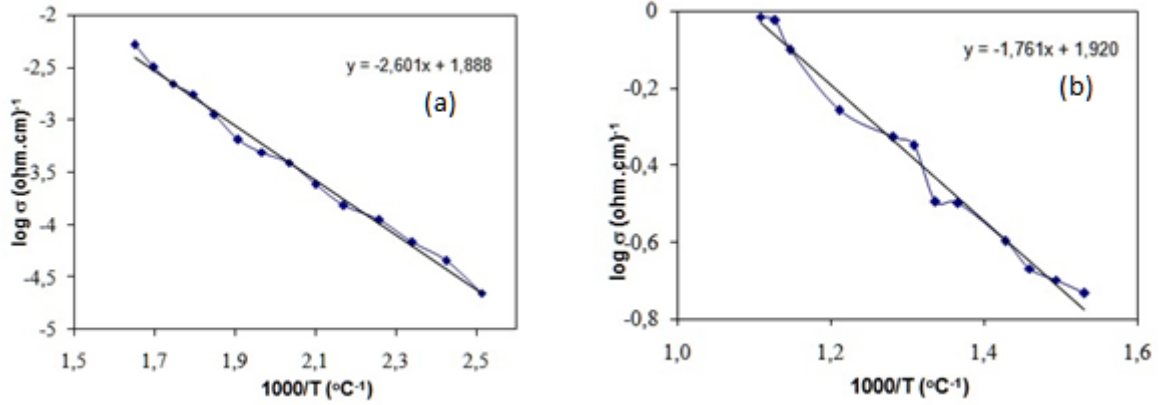
Şekil 3.29. A1-A4 örneklerinin belli sıcaklıklara(°C) karşılık $\log \sigma (\Omega.cm)^{-1}$ değişim grafiği



Şekil 3.30. A5-A8 örneklerinin belli sıcaklıklara(°C) karşılık $\log \sigma (\Omega.cm)^{-1}$ değişim grafiği

3.2. Aktivasyon Enerjileri

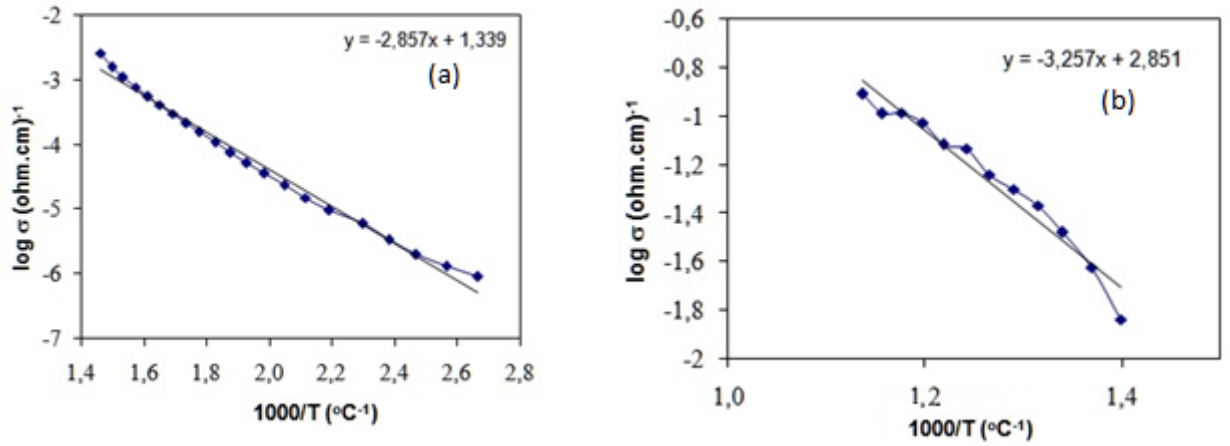
$(Bi_2O_3)_{0.80}(CeO_2)_{0.15}(Eu_2O_3)_{0.5}$ sisteminin $x=15$ mol - $y=5$ mol katkılı numuneye ait düşük ve yüksek sıcaklıkta aktivasyon denklemine göre iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



Şekil 3.31. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A1 numunesine ait Arrhenius eğrileri; (a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık.

Şekil 3.31 (a) Düşük sıcaklık(400-590 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-4} - 10^{-3} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığında, (b) Yüksek sıcaklık (660-900 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-2} - 10^{-1} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir.

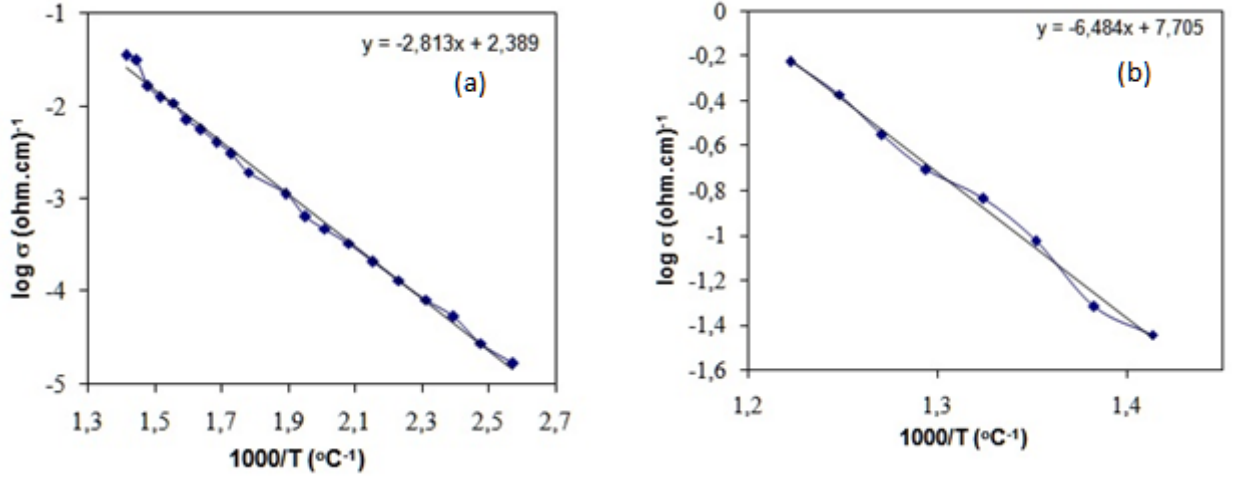
$(Bi_2O_3)_{0.75}(CeO_2)_{0.15}(Eu_2O_3)_{0.10}$ sisteminin x=15 mol - y=10 mol katkılı numuneye ait düşük ve yüksek sıcaklıkta aktivasyon denklemleri aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



Şekil 3.32. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A2 numunesine ait Arrhenius eğrileri; (a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık.

Şekil 3.32 (a) Düşük sıcaklık(400-590 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-6} - 10^{-3} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığında, (b) Yüksek sıcaklık (710-900 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-2} - 10^{-1} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir.

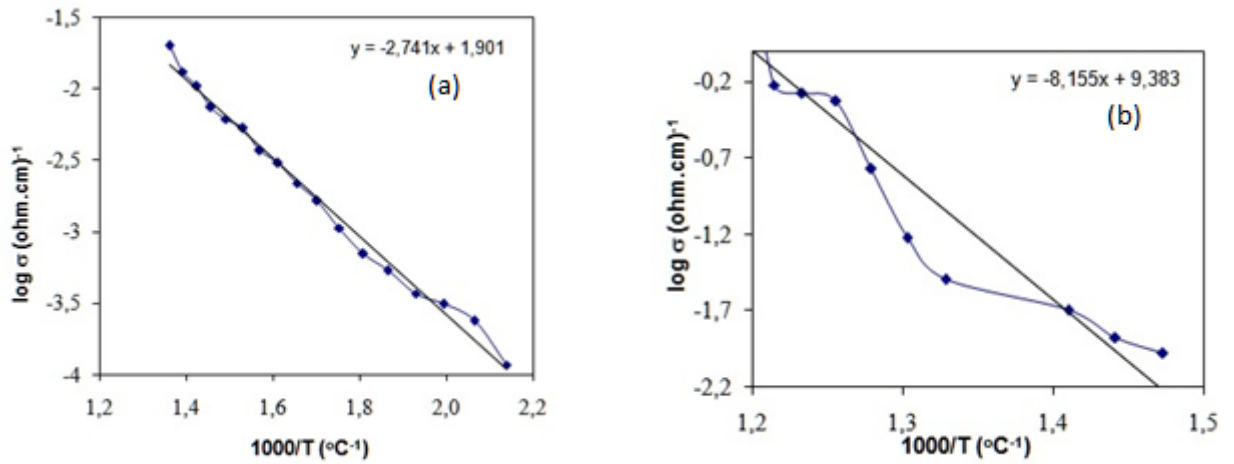
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{CeO}_2)_{0.15}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.15}$ sisteminin $x=15$ mol - $y=15$ mol katkılı numuneye ait düşük ve yüksek sıcaklıkta aktivasyon denklemleri aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



Şekil 3.33. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A3 numunesine ait Arrhenius eğrileri; (a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık.

Şekil 3.33 (a) Düşük sıcaklık (400-650 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-4} - 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ aralığında, (b) Yüksek sıcaklık (660-900 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-2} - 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir.

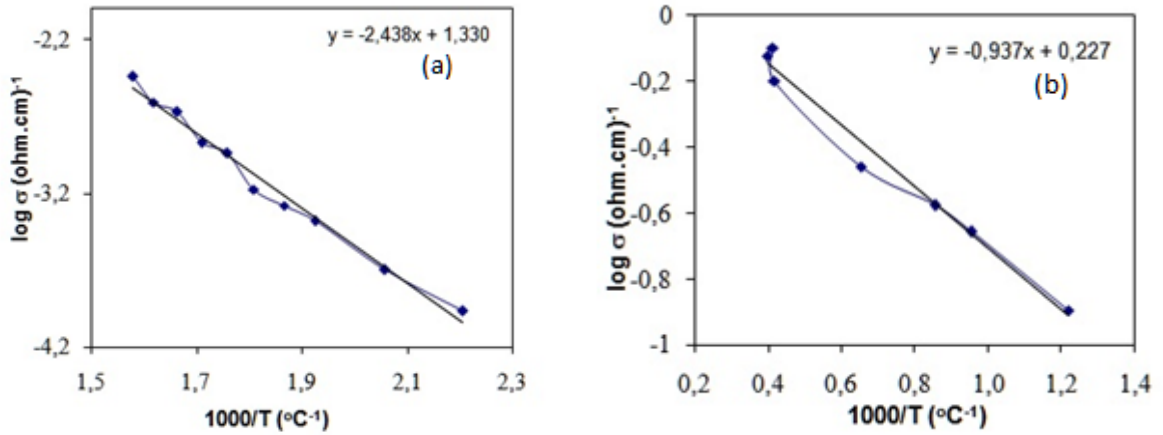
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{CeO}_2)_{0.15}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.20}$ sisteminin $x=15$ mol - $y=20$ mol katkılı numuneye ait düşük ve yüksek sıcaklıkta aktivasyon denklemleri aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



Şekil 3.34. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A4 numunesine ait Arrhenius eğrileri; (a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık.

Şekil 3.34 (a) Düşük sıcaklık(475-710 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-4} - 10^{-2} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığında, (b) Yüksek sıcaklık (710-910 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-2} - 10^{-1} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir.

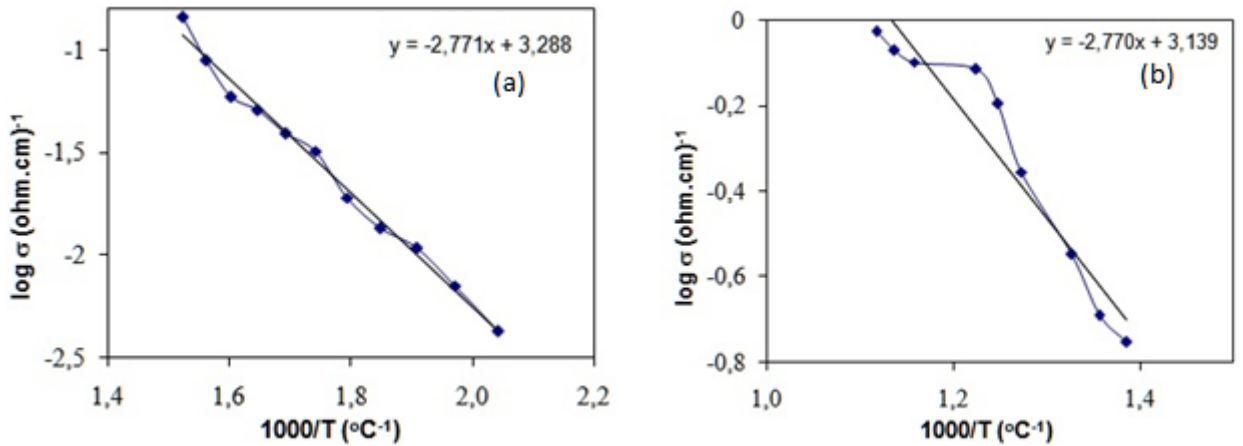
$(Bi_2O_3)_{0.75}(CeO_2)_{0.20}(Eu_2O_3)_{0.5}$ sisteminin x=20 mol - y=5 mol katkılı numuneye ait düşük ve yüksek sıcaklıkta aktivasyon denklemleri aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



Şekil 3.35. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A5 numunesine ait Arrhenius eğrileri; (a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık.

Şekil 3.35 (a) Düşük sıcaklık(450-625 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-4} - 10^{-3} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığında, (b) Yüksek sıcaklık (800-900 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-2} - 10^{-1} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir.

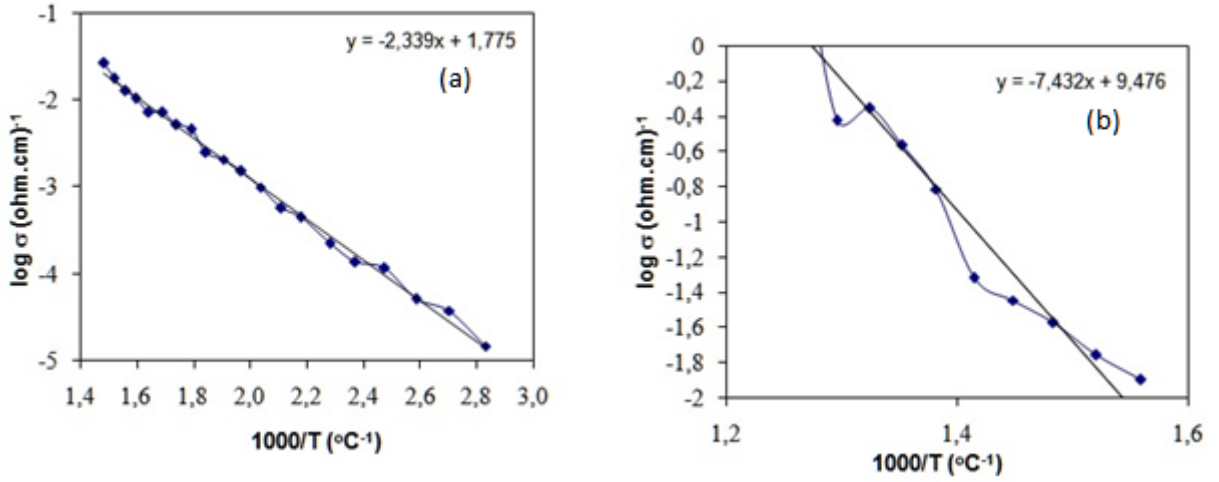
$(Bi_2O_3)_{0.70}(CeO_2)_{0.20}(Eu_2O_3)_{0.10}$ sisteminin x=20 mol - y=10 mol katkılı numuneye ait düşük ve yüksek sıcaklıkta aktivasyon denklemleri aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



Şekil 3.36. 750 °C’ de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A6 numunesine ait Arrhenius eğrileri; (a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık.

Şekil 3.36 (a) Düşük sıcaklık(475-660 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-3} - 10^{-2} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığında, (b) Yüksek sıcaklık (715-910 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-2} - 10^{-1} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir.

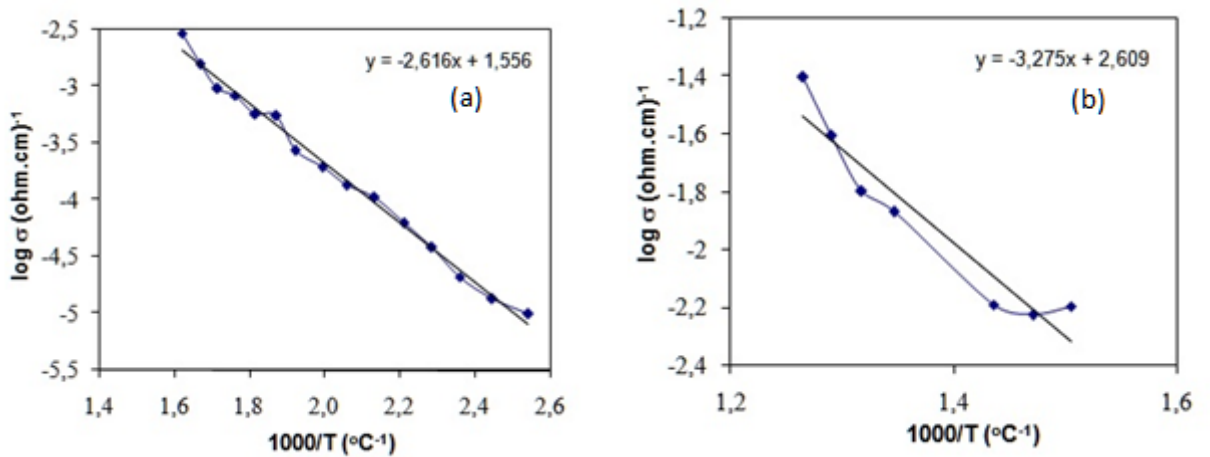
$(Bi_2O_3)_{0.65}(CeO_2)_{0.20}(Eu_2O_3)_{0.15}$ sisteminin x=20 mol - y=15 mol katkılı numuneye ait düşük ve yüksek sıcaklıkta aktivasyon denklemleri aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



Şekil 3.37. 750 °C' de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A7 numunesine ait Arrhenius eğrileri; (a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık.

Şekil 3.37 (a) Düşük sıcaklık(360-625°C) bölgesinde iletkenlik $10^{-5} - 10^{-2} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığında, (b) Yüksek sıcaklık (670-770 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-2} - 10^{-1} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir.

$(Bi_2O_3)_{0.60}(CeO_2)_{0.20}(Eu_2O_3)_{0.20}$ sisteminin x=20 mol - y=20 mol katkılı numuneye ait düşük ve yüksek sıcaklıkta aktivasyon denklemleri aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



Şekil 3.38. 750 °C' de 100 saat ısıtılma tabi tutulan A8 numunesine ait Arrhenius eğrileri; (a) Düşük sıcaklık (b) Yüksek sıcaklık.

Şekil 3.38 (a) Düşük sıcaklık(400-590 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-5} - 10^{-3} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığında, (b) Yüksek sıcaklık (670-910 °C) bölgesinde iletkenlik $10^{-2} - 10^{-1} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Yüksek sıcaklık bölgesinde tüm numunelerde iletkenlik $10^{-2} - 10^{-1} \Omega \cdot cm^{-1}$ aralığındadır. Bu bölgede farklı oranlarda yapılan katkılamamanın etkili olmadığı görülmüştür. Grafikler incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla birlikte iletkenlikte de bir artışın olduğu görülmektedir.

Yukarıdaki grafiklerden elde edilen verilerin (2.3) eşitliğinde yerine konulmasıyla numunelerin aktivasyon enerjileri (E_a) Tablo 3.4’ deki gibi hesaplanmıştır.

Tablo 3.4. Numunelerin Aktivasyon Enerjileri (E_a).

Numune	CeO ₂	Eu ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	E _a (eV)	
				Düşük Sıcaklık Bölgesi	Yüksek Sıcaklık Bölgesi
A1	% 15	% 5	% 80	1,286110	0,307324
A2	% 15	% 10	% 75	1,379099	1,010544
A3	% 15	% 15	% 70	1,299905	2,338544
A4	% 15	% 20	% 65	1,189430	2,904456
A5	% 20	% 5	% 75	1,185639	0,206360
A6	% 20	% 10	% 70	1,167524	1,184711
A7	% 20	% 15	% 65	1,168175	2,316502
A8	% 20	% 20	% 60	1,282001	2,505030

Tablo 3.4 incelendiğinde düşük sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjisinin $1,17 \leq E_a \leq 1,38$ eV aralığında, yüksek sıcaklık bölgesinde $0,20 \leq E_a \leq 2,90$ eV aralığında değiştiği görülmektedir. İncelenen δ -faz üçlü sistemlerinde en düşük aktivasyon enerjisi düşük sıcaklık bölgesi için % 20 mol CeO₂ %10 mol Eu₂O₃ katkılı A6 numunesinde, yüksek sıcaklık bölgesi için % 20 mol CeO₂ % 5 mol Eu₂O₃ katkılı A5 numunesinde gözlenmiştir.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

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

- 1- $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{CeO}_2)_x(\text{Eu}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemi üzerinde çalışılmış, oluşan tekli ve çoklu faz bölgeleri belirlenerek, elektriksel iletkenlik özellikleri belirlenmiştir.
- 2- Üçlü sistemde baskın olarak ikili faz tipi katı çözelti üretilmiştir.
- 3- Tüm üçlü sistemlerde var olan delta tipi katı çözeltilerin, O^{2-} iyonu eksikliğinden dolayı, kusurlu kristal örgüye sahip oldukları anlaşılmıştır.
- 4- O^{2-} iyonlarının kristal örgü noktalarına (tetrahedral boşluklar) yerleşimlerinin büyük bir olasılıkla gelişigüzel olduğu tahmin edilmiştir.
- 5- Gözlenen elektriksel iletkenliğin Arrhenius tipi elektriksel iletkenlik davranışı ve iletkenlik mekanizmasının da zıplama (hopping) iletkenlik mekanizması olduğu belirlenmiştir.
- 6- % 15 mol ve % 20 mol CeO_2 katkı konsantrasyonu sabit olmak üzere Eu_2O_3 katkı konsantrasyonunun artması ile birlikte elektriksel iletkenlikte genel olarak bir azalmanın olduğu gözlenmiştir.
- 7- $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{CeO}_2)_x(\text{Eu}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sisteminde elde tüm katı elektrolitlerin, diğer bilinen katı elektrolitler gibi endüstriyel uygulamalarda (KOYP) kullanılabileceği, bilinen katı elektrolitlere alternatif olabilecekleri sonucuna varılmıştır.
- 8- Söz konusu üçlü sistemlerde 750 °C' de en iyi elektriksel iletkenlik % 15 CeO_2 , % 10 Eu_2O_3 ve % 75 Bi_2O_3 katkılı A2 numunesinde gözlenmiştir.
- 9- Sistemde gözlenen iletkenlik değerleri, literatürde bilinen sistemlerle karşılaştırıldığında Bizmut tabanlı elektrolitlere yakın hatta aynı fazdaki

elektrolitlerden birkaç kat daha iyi olduğu gözlenmiştir. Elde edilen elektrotlar için ölçülen en iyi iletkenlik verileri Tablo 4.1.'de görülmektedir.

Tablo 4.1. Numunelerin 750 °C' de elektriksel iletkenlik değerleri

Numune	CeO ₂	Eu ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	İletkenlik (Ω.cm) ⁻¹
A1	% 15	% 5	% 80	2,05x10 ⁰
A2	% 15	% 10	% 75	3,00x10 ¹
A3	% 15	% 15	% 70	1,46x10 ⁻¹
A4	% 15	% 20	% 65	2,01x10 ⁻²
A5	% 20	% 5	% 75	1,03x10 ⁻¹
A6	% 20	% 10	% 70	1,38x10 ⁰
A7	% 20	% 15	% 65	4,44x10 ⁻¹
A8	% 20	% 20	% 60	1,35x10 ⁻²

10- Tablo 4.2.'de görüldüğü gibi üçlü sistemde baskın olarak ikili faz katı çözelti üretilmiştir.

Tablo 4.2. Numuneler için belirlenen kristalografik örgüler.

Numune	CeO ₂	Eu ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Faz
A1	% 15	% 5	% 80	$\alpha + \beta$
A2	% 15	% 10	% 75	$\alpha + \gamma$
A3	% 15	% 15	% 70	$\alpha + \gamma$
A4	% 15	% 20	% 65	$\gamma + \beta$
A5	% 20	% 5	% 75	$\beta + \delta$
A6	% 20	% 10	% 70	δ
A7	% 20	% 15	% 65	δ
A8	% 20	% 20	% 60	δ

KAYNAKLAR

1. S. G. Meibuhr, (1966), **Electrochimica Acta**, 11, 1301
2. Şenol, O.İ., Polimer Elektrolit Mebran Yakıt Hücresi İçin Dowex Reçinesinin ve HZSM5 Zeolitinin Elektrolit Olarak Denenmesi.
3. A. Bıyıkoglu, Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu
4. Yıldırım Y. Yakıt Pilleri Ders Notları, 2011.
5. Acaroğlu, M., 2003. Alternatif Enerji Kaynakları, Atlas Yayın Dağıtım, İstanbul, Temmuz.
6. ZHENG, Fheng, 2000, Phase Stability and Processing of Sr and Mg Doped Lanthanum Gallate, Thesis (PhD). University of Washington.
7. Aydın Mutlu, Yakıt hücresi sistemleri için katı oksit elektrolitlerin hazırlanması, 2007.
8. Nakayama, S., Sakamoto, M., 1998. Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $RE_{10}Si_6O_{27}$ (RE= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). **Journal of the European Ceramic Society**, 18: 1413-1418.
9. Tu, H., Stimming U., 2004. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cell, **Journal of Power Sources**, 127 (1-2) :284–293.
10. 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.
11. 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.
12. Molenda, J., Swierczek, K., Zajac, W., 2007. Functional materials for the IT-SOFC, **Journal of Power Sources**, 173, (2): 657-670.
13. Leontie, L., Caraman, M., Delibaş, M. and Rusu, G.I., 2001. Optical properties of bismuth trioxide thin films, **Material Research .Bulletin**, 36, (9): 1629-1637.
14. Kharton, V.V., Marques, F.M.B., Tsipis, E.V., Viskup, A.P., Vyshatko, N.P., Patrakeevev, M.V., Naumovich, E.N. and Frade, J.R., 2004. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements, **Solid State Ionics**, 168, (1-2):137-151

15. Leontie, L., Caraman, M., Visinoiu, A. and Rusu, G.I., 2005. On the optical properties of bismuth oxide thin films prepared by pulsed laser deposition, **Thin Solid Films**, 473,(2): 230-235.
16. Löfberg, A., Boujmaï, S., Capoen, E., Steil, M.C., Pirovano, C., Vannier, R.N., Mairesse, G., Bordes-Richard, E., 2004. Oxygen permeation versus catalytic properties of bismuth-based oxide ion conductors used for propene oxidation in a catalytic dense membrane reactor, **Catalysis Today**, 91-92: 79-83.
17. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C.M. and Jitianu, M., 2004. Phases investigation in the antimony doped Bi_2O_3 system, **Journal of European Ceramic Society**, 24, (6):1295- 1299.
18. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J. and Morante, J.R., 2004. Bi_2O_3 as a selective sensing material for NO detection, **Sensors and Actuators B: Chemical.**, 99, (1): 74-89.
19. Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H. and Aldinger, F., 1999. Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity, **Journal of European Ceramic Society**, 19, (10): 1801- 1826.
20. 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.
21. Harwig, H.A. and Gerards, A.G., 1978. Electrical properties of the α, β, γ and δ –phases of bismuth sesquioxide, **Journal of Solid State Chemistry**, 26, (3): 265-274.
22. Medernach, J.W. and Snyder, R.L., 1978. Powder diffraction patterns and structures of the bismuth oxides, **Journal of American Ceramic Society**, 61, (11-12): 494-497.
23. Drache, M., 2007. Structures, oxide mobility in Bi – Ln – O materials: heritage of Bi_2O_3 , **Chemical Reviews**, 107, (1): 80-96.
24. 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.
25. Turkoglu, O., Ari, M., Soylak, M. and Belenli, I., 2005. Synthesis and properties of β type $\text{Bi(III)}_{2-2x} \text{Dy(II)}_{2x} \text{O}_{3-}$ solid solution, **Journal of Material Science**, 40, 2951-2957.

26. Crumpton, T.E., Francesconi, M.G. and Greaves, C., 2003. The structural chemistry of $\text{Bi}_{14}\text{MO}_{24}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) phases: bismuth oxides containing discrete MO_4 tetrahedral, **Journal of Solid State Chemistry**, 175, (2): 197-206.
27. Turkoglu, O. and Belenli, I., 2003. Electrical conductivity of $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ solid solution, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 73, (2): 1001-1012.
28. Harwig, H. A., Weenk, J. W., 1978. Phase relations in Bismuthsesquioxide. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, 444: 167-177.
29. Blower, S. K., Greaves, C., 1988. The structure of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ from powder neutron diffraction data. **Acta Crystallographica**, C44: 587-589.
30. Boivin, J. C., 2001. Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors. **International Journal of Inorganic Materials**, 3: 1261-1266.
31. 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.
32. Boyapati, S., Wachsman, E. D., Jiang, N., 2001. Effect of oxygen sublattice ordering on interstitial transport mechanism and conductivity activation energies in phase-stabilized cubic Bismuth oxides. **Solid State Ionics**, 140: 149-160.
33. Miyayama, M., Katsuta, S., Suenaga, Y., Yanagida, H., 1983. Electrical conduction in $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ doped with Sb_2O_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, 66: 585.
34. 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.
35. Gattow, G., Schütze, D., 1964. Über Wismutoxide. VI. überein Wismut (III)-oxid mit höherem sauerstoffgehalt (β -modifikation). **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, 328 (1-2): 44-68.
36. 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.
37. 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.

38. Yamashita, M., 1987. Resistivity correction factor for the four-probe method. **J. Physicis. E: Science Instrum.** 20: 1454-1456
39. Turkoglu, O., Ari, M., Yilmaz, S., Soylak, M., Belenli, I., 2005. Synthesis and crystallographics properties of the tetragonal type $\text{Bi(III)}_{2-2x}\text{Ho(II)}_{2x}\text{O}_{3-x}$ solid solution. **The 10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield**, 70.
40. 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.
41. 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.
42. Miyayama, M., Yanagida, H., 1986. Oxygen ion conduction in $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ doped with Sb_2O_3 . **Journal of Materials Science**, 21: 1233-1236.
43. Cahen, H. T., Van Den Belt, T. G. M., De Wit, J. H. W., Broers, G. H. J., 1980. The electrical conductivity of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ stabilized by isovalent rare-earth oxides R_2O_3 . **Solid State Ionics**, 1: 411-423.
44. Turkoglu, O., Belenli, I., 2003. Electrical conductivity of $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ solid solution. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 73: 1001-1012.
45. 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.
46. Nakayama S., 2002. Electrical properties of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{RE}_2\text{O}_3)_{0.25}$ ceramics (RE= Dy, Y, Ho, Er and Yb). **Ceramcis International**, 28: 907-910.
47. 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.
48. 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.

49. Kostogloudis, G. C., Ftikos, C., 1998. Thermal expansion and electrical conductivity of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_x$ solid electrolytes. *Journal of European Ceramic Society*, 18: 1711-1715.
50. 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.
51. Muktha, B., Guru Row, T. N., 2006. Crystal structure and ionic conductivity of a new Bismuth Tungstate, $\text{Bi}_3\text{W}_2\text{O}_{10.5}$. **Journal of Chemical Sciences**, 118 (1): 43-46.
52. Nedil'ko, S. A., Sych, A. M., 1976. Bismuth orthostibate. **Neorganicheskie Materialy**, 12: 2014-2016.
53. Portefaix, N., Conflant, P., Boivin, J. C., Wignacourt, J. P., Drache, M., 1997. New Bi-Ln-V-O anionic conductors with $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fluorite type structure (Ln=Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb). **Journal of Solid State Chemistry**, 134: 219-226.
54. Punni, R., Feteira, A. M., Sinclair, D. C., Greaves, C., 2005. Stabilisation of the high oxide anion conducting $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase. The **10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield**, 49
55. 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.
56. 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.
57. 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.
58. Turkoglu, O., Altiparmak, F., Belenli, I., 2003. Stabilization of Bi_2O_3 polymorphs with Sm_2O_3 doping", **Chem. Pap.**, 57 (5): 304-308.
59. Turkoglu, O., Ari, M., Soylak, M., Belenli, I., 2005. Synthesis and properties of β type $\text{Bi(III)}_{2-2x}\text{Dy(II)}_{2x}\text{O}_{3-x}$ solid solution. **Journal of Materials Science**, 40: 2951-2957.
60. Turkoglu, O., Gumus, A., Belenli, I., 1998. Synthesis of Bi_2O_3 polymorphs doped with V_2O_5 . **Balkan Physics Letters**, 6: 34-40.
61. 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.

62. 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.
63. 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.
64. 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.
65. Zhreb, V. P., Skorikov, V. M., 2003. Metastable states in Bismuth-containing oxide system. **Inorganic Materials**, 39: 121-145.
66. Goodenough, J. B., 1997. Ceramic solid electrolytes. **Solid State Ionics**, 94: 17-25.
67. 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.
68. 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.
69. Oniyama, E., Wahlbeck, P. G., 1998. Phase equilibria in the Bismuth-Oxygen system. **Journal of Physical Chemistry**, 102: 4418-4425.
70. Verkerk, M. J., Burggraaf, A. J., 1981. High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi_2O_3 - Dy_2O_3 . **J. Electrochem. Soc.**, 128 (1): 75-82.
71. Jia, Y. Q., 1991. Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions. **Journal of Solid State Chemistry**, 95 (1): 184-187.
72. Shannon, R. D., Prewitt, C. D., 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica**, B25: 925-946.
73. 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.
74. 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.
75. 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.
76. Jiang, N., Wachsman, E. D., Jung, S. H., 2002. A higher conductivity Bi_2O_3 -based electrolyte. **Solid State Ionics**, 150: 347-353.

77. Medvedeva, N. I., Zhukov, V. P., Gubanov, V. A., 1990. Electronic structure and properties of δ -Bi₂O₃. **Fiz. Tverd. Tela**, 32: 1865-1867.
78. Harwig, H. A., Gerards, A. G., 1979. The polymorphism of Bismuth sesquioxide. **Thermochemica Acta**, 28: 121-131.
79. Cho, S. K., Park, S. H., Kim, K. H., Choi, J. S., 1988. Electrical conductivity of the system ThO₂–Ho₂O₃. **Bulletin Korean Chemistry Soc.**, 9 (1): 21-23.
80. Gutierrez, D., Pena, O., Duran, P., Moure, C., 2002. Crystal structure, electrical conductivity and Seeback coefficient of Y(Mn,Ni)O₃ solution. **Journal of the European Ceramic Society**, 22: 567-572.
81. Kakinuma, K., Yamamura, H., Haneda, H., Atake, T., 2001. Oxide-Ion conductivity of (Ba_{1-x}La_x)₂In₂O_{5+x} system based on Brownmillerite structure. **Solid State Ionics**, 140: 301-306.
82. Lee, S. H., Lee, J. H., Kim, K. H., 1989. Electrical properties of pure and Cadmium-doped Indium sesquioxide. **Buletin Korean Chemistry Soc.**, 10 (5): 418-422.
83. <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/ky.html> (Ocak 2016)
84. [https://en.wikipedia.org/wiki/Europium\(III\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Europium(III)_oxide) (Ocak 2016)
85. [https://en.wikipedia.org/wiki/Cerium\(IV\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Cerium(IV)_oxide) (Ocak 2016)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Ahmet ÇETİNKAYA

Uyruğu: Türkiye (T.C.)

Doğum Tarihi ve Yeri: 20 Şubat 1979, Çayıralan

Medeni Durumu: Evli

Tel: 0 505 597 82 52

E-Mail: cetinkaya38@gmail.com

Yazışma Adresi: Atatürk Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi
Kocasinan/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	ERÜ Fen-Edebiyat Fakültesi	2001
Lise	Aydınlıkevler Lisesi, KAYSERİ	1996

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2008	Atatürk MTAL, KAYSERİ	Öğretmen
2005	Boğazlıyan Lisesi, YOZGAT	Öğretmen
2002	Bulanık Lisesi, MUŞ	Öğretmen

YABANCI DİL

İngilizce