



T.C.
Niğde Üniversitesi
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Sm₂O₃ KATKILANMIŞ BİZMUT OKSİT POLİMORFOSUN ELEKTRİKSEL VE
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ELİF ÖZBAKİ

Şubat 2012

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

Sm₂O₃ KATKILANMIŞ BİZMUT OKSİT POLİMORFOSUN ELEKTRİKSEL VE
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ELİF ÖZBAKİ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Prof. Dr. Refik KAYALI

Şubat 2012

Elif ÖZBAKİ tarafından **Prof. Dr. Refik KAYALI** danışmanlığında hazırlanan “**Sm₂O₃ Katkılanmış Bizmut Oksit Polimorfusun Elektriksel ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Mehmet ARI (Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü)



Üye : Doç. Dr. Orhan YALÇIN (Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü)



Üye : Prof. Dr. Refik KAYALI (Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü)



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından .../.../20... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun .../.../20... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA
MÜDÜR

ÖZET

Sm₂O₃ KATKILANMIŞ BİZMUT OKSİT POLİMORFOSUN ELEKTRİKSEL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZBAKİ, Elif

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Refik KAYALI

Şubat 2012, 50 sayfa

Bu çalışmada, (Bi₂O₃)_{1-x}(Sm₂O₃)_x ikili sistemi (x= % 5, 10, 15, 20, 25 mol) örnek materyalleri (A1, A2, A3, A4 ve A5) 48 saat süreyle 700, 750 ve 800 °C' de ısıl işleme tabi tutularak katı hal reaksiyonu ile elde edildi. Katı oksit yakıt pili (KOYP) için geliştirilen bu elektrolitlerin yapısal ve elektriksel özellikleri sırasıyla XRD ve dört-nokta d.c. yöntemleri ile incelendi.

Bu örneklerin XRD ölçümleri hazırlanan örneklerin homojen bir yapıya sahip olmadıklarını, bütün örneklerin α , β , δ ve γ karışık fazlarına sahip olduklarını gösterdi. Bu yüzden 700 ve 800 °C' de 48 saat ısıl işleme tabi tutularak oluşturulan A1 ve A5 örneklerinin elektriksel özellikleri çalışıldı. Dört-nokta d.c. metodu ile yapılan elektriksel ölçümler bu örneklerin $3,71 \times 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$ ve $9,97 \times 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$ aralığında değişen elektriksel iletkenlik değerlerine sahip olduklarını gösterdi. Bunlara ilaveten bu değerler literatürde elde edilen değerlerle karşılaştırıldı ve onların beklenildiği gibi 10^{-1} mertebesinde değil, 10^{-3} mertebelerine ulaştıkları görüldü.

Sonuç olarak bu örneklerin iyi bir oksijen iyonik iletkenlik özelliğine sahip olmadıkları anlaşıldı.

Anahtar Sözcükler: Elektrolit, katı hal reaksiyonu, yakıt hücresi, elektriksel iletkenlik, aktivasyon enerjisi, XRD, dört nokta d.c. metodu

SUMMARY

INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF Sm₂O₃ DOPED BISMUTH OXIDE POLYMORPHOUS

ÖZBAKİ, Elif

Nigde University

Graduate School of Natural Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Refik KAYALI

February 2012, 50 pages

In this study, Samples of (Bi₂O₃)_{1-x}(Sm₂O₃)_x binary system (x= 5, 10, 15, 20, 25 mol %) have been developed using solid state reaction method sintering at 700, 750 and 800 °C and for 48 h. Structural and electrical properties of these electrolytes developed for solid oxide fuel cells (SOFCs) have been characterized by means of XRD and four-point probe methods, respectively.

XRD measurements of these prepared samples showed that they do not have an homogenous structure, all of them have mixed phases such, α , β , δ and γ phases. So, only the electrical properties of the samples A1 and A5 fabricated sintering at 700, 800 °C and for 48 h. have been studied. The measurements performed by using four-point probe method showed that these samples have the conductivity values varying in range of $3,71 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ and $9,97 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. In addition, these values were compared the results obtained from literature. It was seen that they do not have a value in order of 10^{-1} as expected, but have a value in order of 10^{-3} .

Finally, it can be said that these electrolytes can not be used in SOFCs since they do not have a good crystal structures and ionic oxygen electrical conductivity properties.

Keywords: Electrolyte, solid state reaction, fuel cell, electrical conductivity, activation energy, XRD, four-point probe method.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamda tez danışmanlığımı üstlenen, değerli yardımlarını esirgemeyen ve katkılarıyla beni yönlendiren danışmanım Prof. Dr. Refik KAYALI' ya en içten saygı ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Elektrik ve Manyetik Özellikler Laboratuvarı' nda çalışmamı sağlayan Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Mehmet ARI' ya ilgi ve alakasından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalar esnasında ilgi ve yardımını esirgemeyen Mürivet KAŐIKCI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezi Müdürlüğü çalışanlarına XRD ölçümlerinde gösterdikleri yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tezimdeki deneysel çalışmalarım boyunca maddi katkılarda bulunan ve destekleyen Bap' a (Proje No: FEB 2011/ 04) teşekkür ederim.

Her zaman maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen, tüm hoşgörü ve yardımlarıyla bu çalışmamın ortaya çıkmasında bana güç veren aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMA VE SİMGELER	xi
BÖLÜM I. GİRİŞ	1
BÖLÜM II	3
2.1 Önceki Çalışmalar.....	3
BÖLÜM III. TEORİ	16
3.1 Giriş	16
3.2 Yakıt Pilleri.....	16
3.2.1 Yakıt pili çeşitleri.....	16
3.3 Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP).....	17
3.3.1 Katı oksit yakıt pillerinde kullanılan elektrolitler	19
3.4 Saf Bi_2O_3 ve Katkılanmış Bi_2O_3 Fazlarının İletkenliği.....	20
3.4.1 Saf Bi_2O_3 kristal modifikasyonları.....	21
3.5 Elektriksel İletkenlik	23
3.5.1 Aktivasyon enerjisi	24
3.6 Kullanılan Kimyasallar	25
3.6.1 Bizmut trioksit (Bi_2O_3)	25
3.6.2 Samaryum trioksit (Sm_2O_3)	27
BÖLÜM IV. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
4.1 Bi_2O_3 Tabanlı Sm_2O_3 Katkılı Karışımların Hazırlanması.....	28

4.1.1 Karışımların hazırlanması	28
4.2 Fazların Sentezlenmesi	30
4.3 Ölçümler	30
4.3.1 X-ışınları toz difraktometresi ölçümleri.....	31
4.3.2 Elektriksel iletkenlik ölçümleri.....	31
BÖLÜM V. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
5.1 XRD Ölçüm Sonuçları.....	33
5.1.1 Karışık fazlara ait veriler	34
5.2 Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	41
5.2.1 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemi için alınan elektriksel iletkenlik ölçümleri	41
BÖLÜM VI. SONUÇ	47
KAYNAKLAR	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Yakıt pili çeşitleri	17
Çizelge 3.2 Farklı sıcaklıklarda Bi_2O_3 bileşiğine ait fazlar.....	22
Çizelge 3.3 Bi_2O_3 fazlarına ait kristal hücre parametreleri	23
Çizelge 4.1 A1...A5 örneklerinde kullanılan Sm_2O_3 katkı maddesinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri	28
Çizelge 4.2 Değişik oranlarda Bi_2O_3 bileşimi ile değişik oranlardaki Sm_2O_3 maddesi alınarak hazırlanan örneklerdeki maddelerin teorik miktarları ...	29
Çizelge 4.3 Değişik oranlardaki Bi_2O_3 bileşimi ile değişik oranlardaki Sm_2O_3 maddesi alınarak hazırlanan örneklerdeki ölçülen deneysel madde miktarları ve hesaplanan kütle kaybı	29
Çizelge 5.1 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sisteminde gözlenen fazlar.....	33
Çizelge 5.2 700 °C' de 48 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen örneklerin XRD spektrumlarını kullanarak elde edilen belirli piklere ait açı değerleri, pik şiddeti, piklere tekabül eden tabakalar arasındaki uzaklık değerleri	35
Çizelge 5.3 750 °C' de 48 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen örneklerin XRD spektrumlarını kullanarak elde edilen belirli piklere ait açı değerleri, pik şiddeti, piklere tekabül eden tabakalar arasındaki uzaklık değerleri	38
Çizelge 5.4 800 °C' de 48 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen örneklerin XRD spektrumlarını kullanarak elde edilen belirli piklere ait açı değerleri, pik şiddeti, piklere tekabül eden tabakalar arasındaki uzaklık değerleri	40
Çizelge 5.5 700 °C' de 48 saat sentezlenen örneklerin sıcaklık, iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri.....	43
Çizelge 5.6 700 °C' de 48 saat sentezlenen örneklerin iletkenlik değerleri	43
Çizelge 5.7 800 °C' de 48 saat sentezlenen örneklerin sıcaklık, iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri.....	45

Çizelge 5.8 800 °C' de 48 saat sentezlenen örneklerin iletkenlik değerleri 46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Katı oksit yakıt pilinin yapısı.....	17
Şekil 3.2 $(\ln(\sigma)-1/T)$ Grafiği.....	24
Şekil 3.3 Bizmut kristalinin görünümü.....	26
Şekil 3.4 Bi_2O_3 ' in monoklinik kristal yapısı	26
Şekil 3.5 Samaryum kristalinin görünümü	27
Şekil 5.1 700 °C' de 48 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması (a)A1, (b)A2, (c)A3, (d)A4 ve (e)A5	34
Şekil 5.2 700 °C' de 48 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen $\alpha+\beta+\delta+\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına sahip örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması (a)A1, (b)A2, (c)A3, (d)A4 ve (e)A5	36
Şekil 5.3 750 °C' de 48 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen $\alpha+\beta+\delta+\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına sahip örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması (a)A1, (b)A2, (c)A3, (d)A4 ve (e)A5	37
Şekil 5.4 800 °C' de 48 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen $\alpha+\beta+\delta+\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına sahip örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması (a)A1, (b)A2, (c)A3, (d)A4 ve (e)A5	39
Şekil 5.5 700 °C' de 48 saat süreyle sentezlenerek elde edilen örneklerin iletkenlik grafikleri (a)A1, (b)A5	41
Şekil 5.6 700 °C' de 48 saat süreyle sentezlenerek elde edilen ve karışık fazlara ait olan örneklerin belli sıcaklık aralıklarında seçilen bölgelerde iletkenlik grafikleri (a)A1, (b)A5	42
Şekil 5.7 800 °C' de 48 saat süreyle sentezlenerek elde edilen örneklerin iletkenlik grafikleri (a)A1, (b)A5	44
Şekil 5.8 800 °C' de 48 saat süreyle sentezlenerek elde edilen ve karışık fazlara ait olan örneklerin belli sıcaklık aralıklarında seçilen bölgelerde iletkenlik grafikleri (a)A1, (b)A5	45

KISALTMA VE SİMGELER DİZİNİ

Bi	Bizmut
Sm	Samaryum
O	Oksijen
H	Hidrojen
$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \omega, \varepsilon$	Bi ₂ O ₃ fazları
ρ	Özdirenç
σ	İletkenlik
a, b, c	Kristal örgü parametreleri
R	Ohmik direnç
E_a	Aktivasyon enerjisi
R	İdeal gaz sabiti
T	Sıcaklık
G	Geometrik yapı faktörü
V	Voltaj
I	Akım
XRD	X-ışınları difraksiyonu
KOYP (SOFC)	Katı oksit yakıt pili

BÖLÜM I

GİRİŞ

Günümüzde enerji ihtiyacını karşılayacak fosil yakıtlarının gün geçtikçe tükenmesi bizi alternatif enerji kaynakları arayışına yöneltmiştir. Enerji ihtiyacını karşılayacak fosil yakıtlarının tükenmesi, teknolojinin gün geçtikçe hızla ilerlemesi fazla enerji tüketimini de beraberinde getirmektedir. Termik santrallerde kullanılan fosil yakıtlarından açığa çıkan kirletici ve zararlı gazların yayılımlarını azaltma çalışmalarının yetersiz kalması, doğadaki canlı varlıkların yaşamını tehdit etmektedir. Bu yayılımları azaltmak, çevrenin kirlenmesini önlemek için ekonomik olarak günümüzde ulaşım sektörleri ve termik santrallerde en uygun alternatif enerji kaynaklarını kullanmanın en akılcı bir yol olduğu görülmektedir.

Diğer taraftan, fosil yakıtlar içinde en fazla tüketilen petrolün ise ömrünün fazla olmadığı ve 50-100 sene gibi bir zaman aralığında tükeneceği tahmin edilmektedir. Araştırmacılar bu enerji kaynağının yerine alternatif yeni bir enerji kaynağının bulunması için yoğun bir şekilde araştırmalara devam etmektedirler. Bu alternatif enerji kaynakları içinde de iki tanesi öne çıkmaktadır. Bunlar güneş enerjisi ve hidrojenidir. Güneş enerjisi hem temiz bir enerjidir ve hem de ömrü en uzun olandır. Ya doğrudan veya güneş pilleriyle elektrik enerjisine çevrilerek kullanılır. Hidrojen ise yine güneş enerjisi gibi en bol bulunan alternatif enerji kaynağıdır. Bunun nedeni, yeryüzünün dörtte üçünün su olması ve hidrojenin elektroliz yoluyla sudan elde edilmesidir. Elde edilecek hidrojenin maliyetinin düşük olması için de güneş pillerinin kullanılması planlanmaktadır.

Hidrojenin yukarıda anlatıldığı şekilde elde edilmesi durumunda, bu yakıtı kullanacak sistemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bunların başında 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen elektrokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren katı oksit yakıt pilleri (KOYP' ler) gelmektedir. Metan gibi birçok değişik gazın yakıt olarak kullanıldığı bu sistemler bugüne kadar birçok değişik alanda kullanılmıştır. Bunlar denizaltılar, uçaklar, uzay araçları, bilgisayarlar, çiftlikler, evler ve taşıma gibi alanlardır. Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde elektrolit olarak proton geçirgen zarlar (PEM' ler) kullanılır. Fakat bu elektrolitlerin elde edilmesi oldukça zordur ve

bunun sonucu olarak maliyetleri büyüktür. Yüksek sıcaklıkta çalışan KOYP' ler ise maliyetlerinin ucuz olmasının yanında kullanışlı olup doğada bol miktarda bulunan ve üretimi de oldukça kolay olan hidrojeni ve hidrojenin yanı sıra doğal gaz ve metanolü de yakıt olarak kullanırlar. KOYP' lerinin çalışma sıcaklığı 500-1000 °C aralığındadır ve sıvı bir elektrolit yerine sert, seramik bir elektrolit kullanılır. Katı elektrolitin her iki tarafı geçirgen özel elektrot madde ile kaplanmıştır. Sessiz çalışmaları, atık problemlerinin olmaması, tasarımı basit, imalatı ve kullanımı kolay olması nedeniyle bilim adamları bu sistemlerin geliştirilmesi amacıyla çalışmalar yapmaktadırlar. Diğer taraftan araştırmacılar % 60 seviyesinde olan KOYP' lerin verimini daha yüksek seviyelere ulaştırmak için de sentezleme yoluyla düşük sıcaklıkta yüksek iyonik iletkenlik özelliğine sahip farklı katı elektrolit elde etme yoluna gitmişlerdir. Bu zamana kadar KOYP için elde edilen katı elektrolitler seryum çoğunlukla da zirkonyum tabanlıdır. Ancak iyi bir O²⁻ iyonu elektriksel iletkenlik özelliği göstermesinden dolayı Bi₂O₃ tabanlı katı elektrolit sistemlerinin son zamanlarda kristalografik ve elektrik iletkenlikleri araştırılmakta ve tartışılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, (Bi₂O₃)_{1-x}(Sm₂O₃)_x ikili-sisteminde Sm₂O₃ (0.05 ≤ x ≤ 0.25 mol) olacak şekilde katkılanarak hazırlanan karışımlar 700 °C, 750 °C ve 800 °C' de her biri 48 saat ısıtma işlemine tabi tutularak 5 örnek elde edildi. Elde edilen bu örneklerin kararlı bir yapıya sahip olup olmadıkları ve kristal yapıları XRD ve örneklerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla nasıl değiştiği dört-nokta d.c. metodu ile tespit edildi. Çalışmanın birinci bölümünde kısaca yakıt pillerinin önemi ve yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolitlerle ilgili yapılan çalışmalardan bahsedilmiştir. İkinci bölümde, KOYP konusunda geçmişten bugüne kadar yapılan çalışmalardan bazıları taranmış ve kısaca içerikleri verilmiştir. Üçüncü bölümde, çalışılan konunun teorisi, deneyde kullanılan materyallerin fiziksel özellikleri ve ölçüm sistemleri hakkında detaylı bilgi verilmiştir. Dördüncü bölümde, (Bi₂O₃)_{1-x}(Sm₂O₃)_x ikili-sisteminin sentezlenmesi boyunca yapılan işlemler, hazırlanan örneklerin yapısal, ısıl ve elektriksel iletkenlik ölçümlerinin nasıl yapıldığı anlatılmıştır. Beşinci bölümde, elde edilen bulgular ve bunların fiziksel yorumları detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Altıncı bölüm olan son bölümde ise, yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

BÖLÜM II

2.1 Önceki Çalışmalar

Bu bölümde, üzerinde çalışılan konu ile bu konuya benzerlik gösteren farklı araştırma grupları ve araştırmacılar tarafından daha önce yapılmış olan çalışmalar hakkında kısa bilgiler verilecektir.

Durmuş “Gadelenyum Trioksit Katkılanmış Bizmut Trioksit Polimorflarının Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi” adlı çalışmasında, bizmut trioksit-gadelenyum trioksit ikili sisteminde bilinmeyen yeni fazların elde edilmesi ve sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik özelliklerinin belirlenmesini amaçlamıştır. Açık atmosferde yürütülen katı hal tepkimelerde elde edilen ürünler X-ışınları toz difraksiyonu yöntemi ile karakterize edilmiş ve birim hücre parametreleri saptanmıştır. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ sisteminde β ve δ fazlarının olduğu gözlenmiştir. $750\text{ }^\circ\text{C}$ ’ de $0,02 \leq \% \text{Gd}_2\text{O}_3 \leq 0,07$ aralığında ve $760\text{ }^\circ\text{C}$ ’ de ani soğutma işleminde $0,05 \leq \% \text{Gd}_2\text{O}_3 \leq 0,08$ aralığında $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazları tespit edilmiştir. Ayrıca $810\text{ }^\circ\text{C}$ ’ de ani soğutma işleminde de $0,09 \leq \% \text{Gd}_2\text{O}_3 \leq 0,15$ aralığında $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazı bulunmuştur. Deneyde elde edilen homojen fazlar dört nokta d.c. metodu ile elektriksel iletkenlik ölçümü ve DTA/TG sonuçları ile birlikte değerlendirilmiştir. En yüksek aktivasyon enerjisi $750\text{ }^\circ\text{C}$ ’ de $\%5\text{-}7$ mol Gd_2O_3 katkılanması ile $0,37\text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. Elektriksel iletkenliğin O^{2-} iyonları hareketinden kaynaklanan bir elektriksel iletkenliğin olduğu belirlenmiştir. Buna göre sıcaklık artışının oksijen iyonlarının hareket hızlarını artırmasından dolayı da elektriksel iletkenliklerde de artış gözlemlendiği tespit edilmiştir [1].

Bulut yapmış olduğu deneysel çalışmasında, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x(\text{Eu}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemin polimorflarının faz geçişlerini, kristallografik yapılarını ve elektriksel özelliklerini incelemeyi amaçlamıştır. Yapısal ve termoelektriksel geçiş özelliklerinin belirlenmesi için SEM, XRD, TG/DTA ve elektriksel iletkenlik ölçümleri kullanılmıştır. Elektriksel iletkenlik ölçümü ve yapısal ölçüm sonuçlarına göre, sistemin oksijen iyonik iletkenlik mekanizması belirlenmiştir. $700\text{ }^\circ\text{C}$ ’ de β -fazı gözlemlenmiş ve Gd_2O_3 oranı arttıkça sistemin birim hücre parametrelerinin de arttığı bulunmuştur.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x(\text{Eu}_2\text{O}_3)_y$ üçlü sistemde, elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarının uyum içinde olduğu belirlenmiştir. En yüksek iletkenlik değeri $681\text{ }^\circ\text{C}$ ' de $\sigma=4,64\times 10^{-3}\text{ }(\Omega.\text{cm})^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, katı elektrolitin yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliğinden dolayı, katı hal elektrokimyasal cihazlarında özellikle katı oksit yakıt pillerinin temel bileşeni olarak kullanılabilmesi öngörülmüştür [2].

Yılmaz ve ark. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ' in ikili sistemdeki tetragonal β fazını, monoklinik $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ içerisine, $0.01 < x < 0.10$ aralığında Sm_2O_3 ' in katkılayarak katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlemişlerdir. $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtma işlemi tabii tutulan $0.03 \leq x \leq 0.07$ mol aralığında Sm_2O_3 katkılanarak elde edilen örneklerin bazılarının β -fazına sahip oldukları görülmüştür. % 7 mol Sm_2O_3 katkılı örneğin elektriksel iletkenliğinin en yüksek değeri $670\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında $\sigma=0.029\text{ }(\Omega.\text{cm})^{-1}$ olarak bulunmuştur. Çalışılan örneklerin elektriksel iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerjileri için Arrhenius eşitliği kullanılmış ve grafiklerin incelenmesiyle sıcaklığın düzenli artış gösterdiği belirtilmiştir. Bütün örnekler için aktivasyon enerjilerinin 1 eV ' dan düşük olduğu yaklaşık olarak 0.9 eV değerinde olduğu gözlemlenmiştir. İletkenlik ölçümlerinde ise elektriksel iletkenliğin, sıcaklık ve katkı miktarının artışı ile arttığı gözlemlenmiştir. Araştırmacılar tarafından yüksek sıcaklıkta elde edilen tetragonal tipi katı çözeltilerin ayrıca, kristal örgülerinde O^{2-} iyonu boşlukları içermelerinden dolayı stokiometrik olmayan karaktere sahip oldukları belirtilmiştir [3].

Türkoğlu ve ark. bu çalışmada saf $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ içine az miktarlarda Sm_2O_3 eklenmesi ile $0.01 \leq x \leq 0.1$ aralığında $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemde bizmut trioksit polimorflarının sentezini incelemişlerdir. Katı hal reaksiyonları tarafından Bi_2O_3 polimorflarının kararlılığı incelenmiş ve örgü parametreleri tespit edilmiştir. Elde edilen fazların çözülebilirlik sınırları, renk değişiklikleri ve stokiometrik olmayan yapıları araştırılmıştır. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ikili sistemdeki Sm_2O_3 katkı oranı ve ısıtma işlem sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. Gözlenen β ve δ fazlarının örgü parametrelerinin polimorfik değişiklikleri, kristalografik özellikleri incelenmiştir. Saf monoklinik $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ içine Sm_2O_3 katkılanarak kararlı fazlar elde edilmiştir. Oksijen boşlukları nedeniyle bu malzemelerin oksijen iyonik iletkenliğine sahip olduğu ve endüstriyel uygulamalarda katı elektrolitlerin kullanılabilirliği vurgulanmıştır [4].

Türkoğlu ve ark. yaptıkları çalışmada γ -Bi₂O₃-V₂O₅ katı çözeltilisinin elektriksel iletkenlik özelliklerini incelemeyi amaçlamışlardır. α -Bi₂O₃ içerisine %1-7 mol aralığında V₂O₅ katkılayarak elde edilen örnekler katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda katkı miktarlarına bağlı olarak kristal yapıları XRD ve DTA/TG sonuçlarına göre yaklaşık olarak 720 °C’ de bcc tipli γ -fazına sahip katı çözeltisi olduğu gözlemlenmiştir. Bu sistem bir oksit iyonik iletkenliği göstermiştir. V₂O₅ miktarı arttıkça oksijen iyonu iletimi arttığı ve en yüksek iletkenliği 700 °C’ de % 5 mol katkılı örnekte $8.318 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur [5].

Watanabe ve ark. yaptıkları çalışmada Bi₂O₃-Er₂O₃-WO₃ üçlü sistemindeki kararlı δ -Bi₂O₃ fazını ve bu sistemin oksit-iyon iletkenliğini araştırmışlardır. Tamamen kararlı δ -Bi₂O₃ tipli fcc fazına sahip olan Bi₂O₃-Er₂O₃-WO₃ üçlü sistemi sınırlı bir katı çözelti bölgesinde hazırlanmıştır. δ -fazı iyi oksit-iyon iletkenliği göstermesinden dolayı 550 °C’ de (Bi₂O₃)_{0.735}(Er₂O₃)_{0.21}(WO₃)_{0.055} üçlü sistemde aktivasyon enerjisi 0.9 eV ile elektriksel iletkenlik $\sigma=0.05 \text{ Scm}^{-1}$ ve oksit iyon taşıma sayısı 0.94 ile iyi bir oksit-iyon iletkenliği gösterdiği sonucuna varılmıştır. Kararlı δ fazının aksine, Bi₂O₃-Ln₂O₃ ikili sistemde Ln, Y içeren bir lantan elementi olduğu belirtilmiş ve kararlılığın gerçekleşmesi nedeniyle bu δ -fazın elektriksel iletkenliğin bozunmasının zamana bağlı olmadığını bu elektrolit madde için gösterdiği vurgulanmıştır. 600 °C’ de (Bi₂O₃)_{0.705}(Er₂O₃)_{0.245}(WO₃)_{0.05} 1100 saat kadar hiçbir bozunma göstermemiştir. Ayrıca yok denecek kadar az % 1’ lik ağırlık kaybıyla beraber erime sıcaklığının yaklaşık 1015 °C olması nedeniyle mevcut δ fazının ısıl olarak yaklaşık 1000 °C’ nin üstünde olduğu görülmüştür [6].

Bozoklu ve ark. yaptıkları çalışmada (Bi₂O₃)_{1-x}(Ho₂O₃)_x ikili sisteminin oksit iyonik iletkenliğini ve kristal özelliklerini araştırmışlardır. Tetragonal tipi katı çözeltilisini dengelemek için Ho₂O₃ 0.01 < x < 0.1 stokiyometrik oranlarda monoklinik α -Bi₂O₃ içine katılanmıştır. Oluşan katı çözeltinin kristal formülü olan Bi(III)_{4-4x}Ho(II)_{4x}O_{6-2x}Vo_(2+2x) (buradaki Vo, oksit iyon boşluğu) XRD ve SEM sonuçlarına göre belirlenmiştir. Bu çalışma sisteminde bir oksit iyonik tipi elektriksel iletkenlik davranışını, katkı maddesinin artışı, sıcaklık artışı ve dört-nokta d.c. metodu ile incelenmiştir. 620 °C’ de % 9 mol katkılı Ho₂O₃ için en yüksek iletkenlik değeri $\sigma=5.172 \times 10^{-3} (\Omega \text{cm})^{-1}$ ve aktivasyon enerjisi 0.975 eV olarak hesaplanmıştır. Elde edilen katı elektrolit sisteminin stokiyometrik olmayan özelliğe sahip olduğu ve O²⁻ boşlukları içerdiği gözlemlenmiştir.

Ho₂O₃ katkı miktarındaki ve sıcaklıktaki artışın oksijen boşluklarının düzensizliğinin giderek artmasına ve aktivasyon enerjisinin azalmasına sebep oldukları görülmüştür. Sonuç olarak; bu örneklerin özellikle de % 9 mol katkılı Ho₂O₃ örneğinin, oldukça düşük sıcaklıklarda oksijen ayrılması için oksijen sensörlerinin veya seramik zarların üretimi gibi bazı katı elektrolitik, endüstriyel uygulamalarda kullanabilir olduğunu göstermişlerdir [7].

Ekhelikar ve ark. bu çalışmada, (Bi₂O₃)_{1-x}(Y₂O₃)_x ve (Bi₂O₃)_{1-x}(Gd₂O₃)_x katı çözeltilerin yapısal karakterizasyonu ve sentezlenmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu sistem seramik tekniği ile sentezlenmiştir. Yapısal faz karakterizasyonu XRD tekniği kullanılarak elde edilmiştir. (Bi₂O₃)_{1-x}(Y₂O₃)_x sisteminin %20-40 mol içeren katı çözeltisi, yüzey merkezli kübik yapıya sahip olduğu, (Bi₂O₃)_{1-x}(Gd₂O₃)_x sisteminin ise %20-40 mol içeren katı çözeltisi tek fazlı rombohedral yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Rombohedral fazı gösteren katkılı örneklerin (Bi₂O₃)_{1-x}(Gd₂O₃)_x için birim hücre parametreleri elde edilmiştir. Vegard yöntemi uygulanarak Y₂O₃ katkılı sistem için katkı konsantrasyonunun artmasıyla örgü sabitinin giderek azaldığı belirtilmiştir [8].

Türkoğlu ve ark. yapılan deneysel çalışmada β tipli Bi(III)_{2-2x}Dy(II)_{2x}O_{3-x} katı çözeltilerinin özelliklerini ve sentezlenmesini incelemişlerdir. Mevcut çalışmada tetragonal β tipli Bi(III)_{2-2x}Dy(II)_{2x}O_{3-x} katı çözeltiler 750 °C' de 0.06 ≤ x ≤ 0.08 aralığında ve 800 °C' de 0.05 ≤ x ≤ 0.09 aralığında Dy₂O₃' nin katılanması ile sentezlenmiştir. Birim hücre parametrelerinin hesaplanmasında ve Dy₂O₃ katkı tozunun karakteristik özelliklerini tespit etmede X-ışını toz difraksiyonu kullanılmıştır. Sistemin poliformik faz dönüşümleri, kristalografik özellikleri, parçacık boyutları, örneklerin SEM görüntü analizleri ve gözlenen β fazının örgü parametrelerinin Dy₂O₃ katkı maddesi ile ilişkisi araştırılmıştır. Elde edilen katı çözeltilerin stokiyometrik olmayan bir karaktere ve Dy₂O₃ katkı miktarının artması ile stokiyometrik olmayan bir artışa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, Dy₂O₃ katkılı β tipli katı çözeltilerin kristal yapısında oksijen boşlukları mevcut olduğu da görülmüştür [9].

Türkoğlu ve ark. bu deneysel çalışmada, Bi₂O₃-Eu₂O₃ ikili sistemindeki β tipli katı çözeltilerinin sentezi ve karakterizasyonunu araştırmışlardır. Bi₂O₃-Eu₂O₃ ikili

sisteminde α -Bi₂O₃ içerisine %1-10 mol aralığında Eu₂O₃ katkılayarak elde edilen örnekler katı hal reaksiyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığının, ısıl işlem süresinin ve Eu₂O₃ miktarının β -Bi₂O₃ polimorfosunun sentezinde etkili bir faktör olduğu belirtilmiştir. β -Bi₂O₃ polimorfosunun kararlılığı ısıl işlem sıcaklığından etkilenmiştir. 800 °C’ de %2-7 mol aralığında ve 750 °C’ de %3-6 mol aralığında Eu₂O₃’ nin eklenmesi ile tetragonal β fazlı katı çözeltisi elde edilmiştir. Her katkılı oran için β tipi katı çözeltisinin örgü parametreleri, mikroyapısal özellikleri ve elementel bileşimleri incelenmiştir. Örgü parametreleri Eu₂O₃ eklenen miktarı ile artmıştır. Türkoğlu ve ark. deneysel gözlemlerinde stokiometrik olmayan oksijen boşluk tipinin β tipi katkılı katı çözeltilerde geçerli olduğunu güçlü bir şekilde önermişlerdir [10].

Jung ve ark. yaptıkları bu çalışmada (DyO_{1.5})_x-(WO₃)_y-(BiO_{1.5})_{1-x-y} (DWSB) sisteminin iletkenlik davranışındaki katkı konsantrasyonunu ve tavlama sıcaklığı etkilerini araştırmışlardır. Kübik kararlılıktaki (DyO_{1.5})_x-(WO₃)_y-(BiO_{1.5})_{1-x-y} sisteminin, (ErO_{1.5})_{0.2}(BiO_{1.5})_{0.8} sisteminden daha yüksek iletkenlikli elektrolitlere sahip olduğunu bulmuşlardır. Bununla beraber bu DWSB bileşimi 500-700 °C gibi orta sıcaklık (IT) oranlarında diğer kübik kararlılıktaki bizmut oksitler gibi bir iletkenlik indirgenmesini de tecrübe etmiştir. 2:1 (Dy:W) katkılı oranına sahip olan benzer DWSB bileşimleri zamanla orta sıcaklıktaki iletkenlik davranışını belirlemek için tavlansmıştır. Bütün DWSB bileşimlerinin, 700 °C’ de iletkenliği korunmuştur. Fakat 600 °C’ de iletkenlikte düşüş olmuştur. İletkenliğin düşme davranışının toplam katkı konsantrasyonuna etkisi 600 °C ve 500 °C’ de incelenmiştir. En yüksek iletkenlik 8D4WSB sisteminde 0.544 eV olarak bulunmuştur. Sonuç olarak 400 °C altında ya da 650 °C üzerinde izotermal bir işlemde bir elektrolitin gelecek vaat edeceği vurgulanmıştır [11].

Jovalekic ve ark. yapılan çalışmada 2Bi₂O₃.3ZrO₂ sisteminin yapısal ve elektriksel özelliklerini araştırmışlardır. 2:3 molar oranında monoklinik m-ZrO ve α -Bi₂O₃ toz karışımlarının fazlarını incelemek için mekanik kimyasal ve termal işlem yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin yapısal, kimyasal ve elektriksel özellikleri x-ışını toz kırınımı metodu, diferansiyel taramalı kalorimetresi (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Mekanik kimyasal reaksiyonda bir nanokristal fazın kademeli oluşumu yüksek bir sıcaklıkta Bi₂O₃ polimorfosunun δ -Bi₂O₃ benzerliği göstermesine yol açmıştır. Sinterlenmiş ve tavllanmış örnekler birinci zaman için saptanmış olan ferroelektrik özelliklere sahip olan

ZrO₂ katkılı β -Bi₂O₃ fazını gösteren dielektrik değişiminin bir histerezis bağımlılığını ortaya koymuş olduğu belirtilmiştir. İlk kez ferroelektrik özelliklere sahip ZrO₂ katkılı β -Bi₂O₃ fazının görüldüğü tespit edilmiştir. β -Bi₂O₃/m-ZrO₂ karışımının Rietveld arıtma ile birlikte nötron toz difraksiyon verileri de görülmüştür. Bu ZrO₂ katkılı β -Bi₂O₃ gerçek alan grubu olan P42₁ ile sentrosimetrik bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir ve ZrO₂ içerikli β -Bi₂O₃ ve m-ZrO₂' nin eklenmesi ile β -Bi₂O₃ fazının kararlılığı için kristal kimyasal nedenler tartışılmıştır [12].

Alizadeh ve ark. bu deneysel çalışmada Y₂O₃ katkılı Bi₂O₃ seramiklerinin ısıl işlem davranışını incelemiştir. Bu doğrultuda % 25 mol Y₂O₃ katkılı Bi₂O₃ örneklerinin yoğunlaşması üzerine ısıl işleme muamele etme sıcaklığı ve suda kalma zamanının etkisi, büzülme ve bağıl yoğunluk ölçümüyle incelenmiştir. Örnekler 24 saat 800-1000 °C aralığında farklı sıcaklıklarda hava içinde sentezlenmiştir. Maksimum bağıl yoğunluğa sahip 950 °C' de sinterlenmiş örneklerin uygun sonuçları gösterdiği görülmüştür. Birkaç örnek 950 °C' de 0-36 saat süresince örneklerin yoğunlaşması üzerine suda kalma zamanının etkisini değerlendirmek için ısıl işleme tabii tutulmuştur. 36 saat 950 °C' de daha yüksek bağıl yoğunluğa sahip örnekler sentezlenmiştir. Sistemin yapısal özellikleri XRD analizi ile tespit edilmiştir ve tüm örneklerin kararlı δ -Bi₂O₃ fazına sahip olduğu görülmüştür. Örneklerin çatlamış yüzeyi, sentezleme sıcaklığının artması ile gözeneklerde azalma ve sıcaklığın daha da artması ile yüzeydeki büyüme taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir [13].

Katı elektrolitler çok önemlidir ve elektriği elde etmek için kullanılan yakıtlardan biri olan hidrojenin kullanıldığı bir katı oksit yakıt hücresinin vazgeçilmez bir parçasıdır. Bunu amaçlayarak Kant ve ark. yaptıkları çalışmalarında farklı iki ve üç değerlikli metal iyonlarını Bi₂O₃ içine katkılayıp KOYP' de elektrolit olarak kullanmışlardır. Daha yüksek bir iyonik iletkenlik sergileyen bizmut vanadyum yüksek sıcaklıkta δ -fazını 600 °C ve 700 °C' de bakır, alüminyum ve titanyum gibi çeşitli katkı maddeleri ile oda sıcaklığında elde etmişler ve bu maddeye BIMEVOW (bizmut metal vanadyum oksit) adını vermişlerdir. Mevcut çalışmada Bi₄V_{2-x}Al_xO_{11- δ} (0 ≤ x ≤ 0,4) örneklerinin yeni bir serisini oksit bileşenlerinin uygun miktarlarını kullanarak hazırlamışlardır. Katılaştırılmış örnekler taramalı elektron mikroskobunda (SEM) ve X-ışını kırınım (XRD) yolu ile karakterize edilmiştir. 200-700 °C aralığındaki bütün örneklerin AC iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. İletkenlik ölçüm verileri x=0.2 bileşimi için

alüminyumla katkılanmış örnek ile aynı serinin diğer katkılanmış örnekleri kıyaslanarak yüksek bir iyonik iletkenlik sergilemişlerdir. İletkenliğin artış ve azalma göstermesi sistemin değişken aktivasyon değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak KOYP uygulamalarında, alüminyum katkılı örneklerin yapısal özellikleri ile iletkenlik davranışları detaylı bir şekilde incelenmiştir [14].

Fruth ve arkadaşları bu çalışmada, α - Bi_2O_3 içerisine Sb_2O_3 katkılanarak iyonların etkisini ve yüksek sıcaklıkta oksit polimorflarının yapısını araştırmışlardır. Farklı ısıl işlem sıcaklıklarında, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x= 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) sistemindeki bileşimler için α - Bi_2O_3 'in yapısal değişiklikleri, termal analiz, toz x-ışın kırınımı ve kızıl ötesi iletim spektroskopisi tarafından analiz edilmiştir. XRD sonuçlarına göre; 600 °C gibi düşük sıcaklıklarda monoklinik α - Bi_2O_3 fazından herhangi bir başka faza geçiş olmadığı fakat tetragonal fazın piklerinin oluşmaya başladığı, 850 °C' ye ulaşan sıcaklıklarda ise antimon katkısının artmasıyla yapısal değişimlerin olduğu gözlemlenmiştir. Bi_2O_3 oksit sistemi içindeki Sb_2O_3 ' in varlığı ile δ -fazının kararlılık alanının büyüdüğü ve oksitten bir oksijen salınımının kolaylaştığı belirtilmiştir [15].

Webster ve ark. yaptıkları bu çalışmada yeni florit tipli materyallerin sentezlenme sonucu yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemeyi amaçlamışlardır. Bi_2O_3 - Er_2O_3 - PbO sistemi katı hal reaksiyonu yoluyla sentezlenmiştir. Bu sistemde fcc florit tipi fazın baskın olduğu görülmüştür. Elektriksel iletkenlik değerleri 750 °C' de $(\text{BiO}_{1.5})_{0.80}(\text{ErO}_{1.5})_{0.11}(\text{PbO})_{0.09}$ sisteminde 0.49 Scm^{-1} , $(\text{BiO}_{1.5})_{0.85}(\text{ErO}_{1.5})_{0.12}(\text{PbO})_{0.03}$ sisteminde 0.72 Scm^{-1} hesaplanmıştır. İletkenlik, $(\text{Er}^{3+}+\text{Pb}^{2+})/\text{Bi}^{3+}$ oranının azalması ve $\text{Pb}^{2+}/\text{Er}^{3+}$ oranının artması ile arttığı görülmüştür. Oksit iyon alttabaka içindeki düzensizlik nötron toz kırınımı yoluyla karakterize edilmiştir. Oda sıcaklığında, oksit iyon alttabakasının sadece 32f ve 48i bölgelerinde tamamen bozulmuş olduğu da belirtilmiştir. 700°C' de, $(\text{BiO}_{1.5})_{0.80}(\text{ErO}_{1.5})_{0.11}(\text{PbO})_{0.09}$ materyali için 8c bölgelerindeki oksit iyonlarının olduğu gözlemlenmiştir [16].

Zhao ve ark. bu çalışmada orta sıcaklıkta KOYP için Bi_2O_3 ve Sm_2O_3 Co- CeO_2 katkılı CeO_2 elektrolitin işlenmesini ve karakterizasyonunu incelemişlerdir. Seryum tabanlı katı çözeltili elektrolitin bir serileri, Bi_2O_3 ve Sm_2O_3 Co- CeO_2 , $(\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$, $x=0,0.05, 0.10, 0.15, 0.20$), bir Pechini tipi jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Faz bileşimi XRD yöntemi ile analiz edilmiştir. Bu çalışmada $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ bütün sıcaklık

aralıklarında kararlı kübik bir faza sahip olduğu gözlemlenmiştir. Sentezleme yardımı ile bizmut oksit kullanılarak ve 23.057 m²/g 'ın spesifik yüzey alanında Sm_{0.2-x}Bi_xCe_{0.8}O_{1.9} tozunun sentezleme davranışının yapısı tespit edilmiştir. Bu Sm_{0.2-x}Bi_xCe_{0.8}O_{1.9} bileşiğin neredeyse 3 saatte 1300 °C' de teorik olarak yoğunluğunun artırılmış olabileceği düşünülmüştür. Çok düşük sentezleme sıcaklığında, aşırı tane büyümesi engellenmesi, mikrokristal seramiklerin elde edilmesinin çok önemli olduğu vurgulanmıştır. 500-800 °C sıcaklık aralığında, bu Sm_{0.2-x}Bi_xCe_{0.8}O_{1.9} bileşiğin empedans spektroskopisinin gösterilmesi, Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} bileşiğinden çok daha yüksek iyonik iletkenlik olduğu gözlemlenmiş ve en yüksek iletkenlik değeri 750 °C' de 3.982 S/m olarak hesaplanmıştır. Bi³⁺ ile ilişkili hücre hacminin ve polarizasyon etkisinin, iletkenliğin artması anlamına gelmesinden dolayı malzemelerin anyon taşınmasında önemli bir rol oynadığı vurgulanmıştır [17].

Nakayama yapmış olduğu çalışmada, kararlı bizmut oksit seramiklerinin beş çeşit nadir toprak elementini (RE=Dy, Y, Ho, Er ve Yb), Bi₂O₃ içerisine katkılayıp hazırlamıştır. (Bi₂O₃)_{0.75}(RE₂O₃)_{0.25} sistemi 900-1100 °C aralıklarında sentezlenmiştir. 1000 °C' de bütün örneklerde en yüksek yoğunlaşma gözlemlenmiştir. Örneklerin kristal yapıları için XRD metodu kullanılmış ve sistemin yapısının kübik olduğu belirlenmiştir. Yapılan bu deneyde Re³⁺ ün iyonik yarıçapının artması ile 300 °C' deki elektriksel iletkenlik çok az artmıştır. Re³⁺ ün iyonik yarıçapı ne olursa olsun 500 °C ve 700 °C' de ise elektriksel iletkenliğin değişmediği gözlemlenmiştir [18].

Koutcheiko ve ark. yaptıkları çalışmada (CeO₂)_{1-x}(Sm_{0.5}Ti_{0.5}O_{1.75})_x seramik bileşiğin elektriksel iletkenliğini, termal ve katalitik özelliklerini araştırmışlardır. 0 ≤ x ≤ 0.2 aralığında sentezlenmiş olan (CeO₂)_{1-x}(Sm_{0.5}Ti_{0.5}O_{1.75})_x seramik bileşiğin elektriksel iletkenliği (%8H₂+%92Ar) hava ve gaz oluşumunda incelenmiştir. Karmaşık empedans ölçümleri bu seramik bileşiklerdeki tane sınır iletimini etkileyen piroklor fazını belirlemiştir. Tane sınır direnci, artan katkı içeriği ile azalmıştır. İndirgenmiş koşullar altında bu seramiklerin termal davranışı ayrıca araştırılmıştır. Katalitik davranışın değerlendirilmesi, seryuma % 5 mol piroklor fazı eklenmesiyle metanın yeniden düzenlenmesi için katalitik aktivitesini geliştirdiği gösterilmiştir. Piroklor fazın Sm_{0.5}Ti_{0.5}O_{1.75} CeO₂'de birçok sınırlı çözünürlüğe sahip olduğu belirtilmiştir. (CeO₂)_{1-x}(-STO)_x seramiklerdeki STO'nin varlığı tane sınır etkisinin büyüklüğünü azaltmış bu nedenle 650-800 °C sıcaklık aralığında elektriksel iletkenlik geliştirilmiştir.

Aktivasyon enerjisi $x=0$ iken 1.86 eV ' dan $x=0.2$ iken 1.05 eV ' a düştüğü gözlemlenmiştir [19].

Zhong ve ark. yapılan çalışmada δ -fazlı Bi_2O_3 oksit iyonik iletkenliğindeki katkılama etkilerini araştırmışlardır. Katkılı δ -fazlı Bi_2O_3 içindeki yapısal kararlılığı ve oksijen iyonik hareketi tam potansiyel lineerleştirilmiş artırılmış düzlem dalga yöntemini kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisi açısından incelemiştirlerdir. Süper hücre $\text{Bi}_{16-x}\text{M}_x\text{O}_{24}$ içindeki safsızlık konsantrasyonunun çeşitleri ile durumların toplam enerjileri ve yoğunlukları farklı M safsızlıkları için hesaplanmıştır. Ca, Sr, La, Gd, Sm katkısı ile iyonik iletkenlikteki monoton azalışı ve Y, Tb, Dy, Er, Tm katkısı ile iyonik iletkenlik takibinde bir ilk artış gözlemlenmiştir. Kararlı δ -fazlı Bi_2O_3 , nadir toprak atomların katkısı ile elde edilmiştir. δ - Bi_2O_3 katkılı malzemelerin iyonik iletkenlik farklılıkları oksijen boşlukları etkisinin mekanizması ile açıklanmıştır. Bir maksimum iletkenlik, arttırıcı safsızlık konsantrasyonu (x) ile elde edilmiştir. Safsızlık konsantrasyonuna sahip olan aktivasyon enerji eğrisinin değişim eğiliminin sistematik olarak toplam enerji azaldığı için kristal düzensizlikten oldukça etkilendiğini vurgulamışlardır. La ile katkılı sistem için aktivasyon enerjisinin 0.018 eV ' dan 1.557 eV ' a kadar çok daha büyüdüğü gözlemlenmiştir [20].

Laurent ve ark. δ - Bi_2O_3 ' in ince filmlerin yapısı ve elektriksel davranışlarını incelemeyi amaçlamışlardır. Elektro depolanmış ince filmlerin alttabakaya mükemmel bağlanmasıyla iyi bir kaliteye sahip olduğu belirtilmiştir. δ - Bi_2O_3 ince filmi farklı iletken tabakaları üzerinde elektrodepolama yoluyla oda sıcaklığında kararlı olmuştur. XRD ölçümleri ve transmisyon elektron mikrosbu (TEM) incelemelerinde filmlerin nanokristal olduğu görülmüştür. TEM ölçümlerinde $10\text{-}15 \text{ nm}$ civarında bir kristal boyut göstermiştir ve ince filmlerin nano kristal yapıda olduğu saptanmıştır. XRD ölçümleri, ince filmin tavlanmasıyla sonra nanokristal boyutunda bir azalma olduğunu göstermiştir. Özdirenç ölçümleri; elektroliz yoluyla depolanan δ - Bi_2O_3 ince filmlerinin mükemmel iletkenlik sergilediğini göstermiş ve iletkenlik $440 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de yaklaşık 0.39 S/cm olarak hesaplanmıştır [21].

Bizmut oksitler, hem yüksek oksit iyon iletkenlik hem de O^{2-} iyonlarının ve O_2 moleküllerinin ara dönüşümü için elektrokatalitik aktivitesinin düşük sıcaklıklardaki ($300\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$) görünüm potansiyeli nedeniyle seramik oksijen üretici için önemli bir

potansiyeline sahiptir. Punn ve ark. yaptıkları bu çalışmada, kararlı δ - Bi_2O_3 ' in oksit iyon iletkenliğinin geliştirilmesini amaçlamışlardır. Kübik δ - Bi_2O_3 ile bazı yeni malzemelerin bizmut metal vanadyum oksit (BIMEVOX) iletkenlik ve yapısal verileri rapor edilmiştir. Düşük sıcaklıkta (<400 °C) oksit iyon iletkenliklerine sahip BIMEVOX malzemeler karşılaştırılmış ve δ - Bi_2O_3 fazları için 400 °C' den düşük sıcaklıkta daha yüksek iletkenlik görülmüştür. BIMEVOX' in iki boyutlu özelliklerinin aksine yeni fazlarının izotropik olduğu ve ısıl genişleme etkilerinin termal dönüşüm içeren uygulamaları belirtilmiştir. Gelecekteki çalışmalarda düşük sıcaklıklarda bu malzemelerin kararlılığının uzun vadeli olduğu görüşüne varılmıştır. En yüksek iletkenliğin lantanit içeren faz için olduğu bildirilmiştir. 250 - 400 °C sıcaklık aralığında elektriksel iletkenlik değeri $1.10 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ve aktivasyon enerjisi 0.81 eV hesaplanmıştır. Düşük sıcaklıktaki uygulamalar için bu malzemelerin mükemmel bir potansiyele sahip olduğu vurgulanmıştır [22].

Fruth ve ark. bu deneysel çalışmada α - Bi_2O_3 içerisine katkı maddesi olarak (Fe^{3+} , $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ ve Ta^{5+}) iyonlarına sahip (Fe_2O_3 , Sb_2O_3 veya Ta_2O_5 % 5 mol) oksit bileşikleri katkılayarak ve yüksek sıcaklıkta sentezleyip Bi_2O_3 tabanlı polimorfların kristal yapılarını ve katkı maddelerinin kristal yapı üzerine etkilerini incelemiştir. Örneklerin kristal yapılarını X-ışını toz kırınımlı spektrometre (XRD), yüzey yapılarını SEM/EDX ve kimyasal yapısını kızılötesi spektrometre (IR) ile analiz etmişlerdir. Sonuç olarak, termal işlem görmüş Bi_2O_3 ' in özellikleri ve üç tane katkı maddeli (Fe_2O_3 , Sb_2O_3 veya Ta_2O_5 % 5 mol) mikro yapısının etkilerini incelemişler ve bizmut tabanlı ve antinyum ve tantalyum katkılı poliformların oluşumlarındaki kararlılıkların arttığını gözlemişlerdir [23].

Jiang ve ark. yaptıkları çalışmada, kararlı kübik fazlı bizmut oksitlerin faz dönüşümünü ve sistemdeki yaşlandırma arasındaki farkı görmeyi, yaşlandırma sürecindeki katkı konsantrasyonunu ve farklı katkıların etkisini incelemeyi amaçlamışlardır. Ayrıca kübik faz içindeki bizmut oksitler için zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak iletkenliğinin sistematik bir değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu çalışmada hem katkı türlerinin hem de katkı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak yaşlandırma açısından düzensiz örgünün yapısal kararlılığı rapor edilmiştir. Yaşlandırma oranının hem artan katkı katyon yarıçapı hem de artan katkı konsantrasyonu ile azaldığı vurgulanmıştır. Ayrıca bizmut oksitin, lantanit katkılı yüzey merkezli kübik fazdaki kararlılığının bütün

katı oksit elektrolitler arasında en yüksek oksijen iyon iletkenliklerinden birine sahip olduğu da belirtilmiştir [24].

Bizmut oksit sistemleri yüksek oksit iletkenliğine sahip malzemeler oldukları için katı oksit yakıt hücreleri ve oksijen sensörleri gibi birçok uygulamada kullanılan bir elektrolit malzemedir. Sammes ve ark. yaptıkları çalışmada bizmut oksit tabanlı elektrolitlerin yapısını ve iletkenlik özelliklerini açıklamışlardır. Bunun yanı sıra, geliştirilen bu elektrolitleri zirkonyum katkılı elektrolitlerle karşılaştırmışlar ve her ikisinin de avantajlarını ve dezavantajlarını ortaya koymuşlardır. 900 °C üzerindeki sıcaklıklarda çalışılan elektrokimyasal çevrim cihazlarında kullanılan elektrolit malzemelerin zirkonyum katkılı sistemler olduğunu vurgulamışlardır. Zirkonyum tabanlı elektrolitler benzer sıcaklıklardaki bizmut oksit tabanlı elektrolitlere kıyasla düşük bir iyonik iletkenliğe sahip olduklarını belirtmişlerdir. YSZ' ye göre kararlı δ -Bi₂O₃'nin iletkenliğinin daha yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar ayrıca kapsamlı bir şekilde bizmut oksit ve katkılı bizmut oksitin kararlı yapılarını, termal genleşmelerini, faz geçişlerini ve elektriksel iletkenliklerini gözden geçirmişlerdir [25].

Boivin yaptığı çalışmada hızlı oksit iyon iletkenliklerin yapısal ve elektrokimyasal özelliklerini açıklamıştır. Yeni oksit iyon iletken tasarımı için BIMEVOX (bizmut metal vanadyum oksit) malzemeleri bir kılavuz olarak önerilmiştir ve bu çeşitli sınıfların ana yapısal özelliklerinin analizinden bahsedilmiştir. Son yıllarda düşük sıcaklıktaki uygulamalar (400-600 °C) için yeni hızlı oksit iyon iletkenleri geliştirilmiştir. BIMEVOX malzemelerin bilinen zirkonyum tabanlı elektrolitlerinden oldukça farklı yapısal özellikler gösterdiği belirtilmiştir. Birçok aktif elektrot sisteminde hızlı bir elektrolitin düşük sıcaklıktaki veriminin gelişmesi, yüksek akım yoğunluğundaki birleşmesi ve destekli oksijen molekülünün ayrılması ihtimalinden bahsedilmiştir. BIMEVOX malzemelerin birçok kimyasal ve mekanik sorunların üstesinden gelmesinin ve elektrolit ile elektrotlar için etkili olmasının eşsiz bir fırsat olduğu öngörülmüştür. Düşük sıcaklık uygulamaları için, bu yeni sınıf malzemelerin özenle dikkate alınması gerektiği vurgulanmıştır [26].

Katı oksit yakıt pillerinin oksijen sensörleri, oksit iyon iletkenliklerinin giderek artması, oksijen ayrılması için yoğun seramik zarları ve oksidatif kataliz için zar reaktörleri gibi

yüksek bir ekonomik etkiye sahip cihazlarda uygulanmaları sebebiyle yıllarca çalışılmıştır. Düşük sıcaklıktaki uygulamaları (400-600 °C) için yeni hızlı oksit iyon iletkenliği son yıllarda önerilmiştir. Fruth ve ark. bu deneysel çalışmada Bi₂O₃ tabanlı hızlı oksit iletkenliklerinin yapısal ve elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Bi₂O₃ yapılarında Sb₂O₃ ve Ta₂O₅' nin etkisi ve buna karşılık gelen elektriksel davranışları araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda sentezlenmiştir. Katı hal reaksiyonları ile elde edilen toz ürünler, XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir. Örneklerin elektriksel davranışları sıcaklığa göre kaydedilmiştir. Bizmut tabanlı oksitlerin elektriksel performansları ve yapılarındaki doğal katkılarının etkisi incelenmiştir [27].

KOYP' lerinin çalışma sıcaklığını düşürme çabaları dünya çapında büyük bir ilgi çekmiştir. Fakat KOYP' nin kullanılmasında büyük engellerden biride çalışma sıcaklığı azaldığında elektrolitin ohmik kaybıdır. Bilim adamları tarafından elektrolit iyonik iletkenliğinin literatürde geliştirilmesi için çok büyük çabalar sarf edilmiş ve bu yönde çalışmalar yapılmıştır. Hui ve ark. bu yönde yaptıkları çalışmada seçilen oksit elektrolitler için iyonik iletkenliğin artmasındaki gelişmelerin yeniden gözden geçirilmesi ile ilgili araştırmalar yapmışlardır. En üst düzeye çıkarılan elektrolit iyonik iletkenliği özellikle yeni elektrolit malzemelerin yokluğunda büyük önem taşımamasından bahsedilmiştir. Elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin birçok parametreden etkilenebileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca polikristal zirkonyum ve seryum oksit tabanlı elektrolitlerin mikroyapısının, bileşiminin ve işlem sürecinin etkilerinin iyonik iletkenliği artıracak çeşitli yaklaşımların olduğunu da belirtmişlerdir [28].

Stambouli ve ark. yaptıkları bu çalışmada katı oksit yakıt pillerini çevre temizliği ve verimli enerji kaynakları açısından incelemişlerdir. KOYP' nin kullanımının çevresel etkilerini ve aşırı küresel nüfus artışı ile artan enerji ihtiyacını açıklamışlardır. Temiz, verimli ve çevre dostu enerji üretiminin şu anda mühendisler ve bilim adamları için önemli sorunlardan biri olduğunu anlatmışlardır. Fosil yakıtların enerji sömürmesine karşın, sürekli artan dünya nüfusu tarafından ihtiyaç duyulan, uzun vadeli ve çevre dostu olan gerekli enerji kaynağı için çalışmaların olması gerektiğini vurgulamışlardır. Bunun için de yakıt hücrelerinin, ticari elektrik üretimi uygulamalarında yeterli boyutta gelişme potansiyeline sahip olduğu belirtilmiştir. Gelişmekte olan yakıt hücreleri teknolojisi kapsamlı olarak tartışılmıştır. Özellikle, malzemelerin gereksinimlerine

dayalı yakıt hücrelerinin özelliklerine göre KOYP' nin çalışmasına ve tasarımına dikkat edilmesi üzerinde durulmuştur. KOYP' nin yüksek verimliliği, çevre kirliliğine karşı bedava elektrik üretimi performansları dünya çapında enerji üretim sistemlerinin başarılı çalışmaları ile doğrulanmıştır. KOYP' nin % 70' inin elektrik üretim verimliliğindeki bir ısıyı geri kazanma olanağının günümüzde mümkün olduğu belirlenmiştir. KOYP' nin ortaya çıkmasıyla gelecekte yüksek verimlilikte çalışmalar için teknolojide önemli bir gelişme olacağı vurgulanmıştır [29].

Krok ve ark. bu çalışmalarda, katı oksit yakıt hücrelerinin yapımında kullanılan başlıca malzemeleri ele almışlar ve yakıt hücreleri için oksit iyon iletkenliklerini araştırmışlardır. Yüksek sıcaklık yakıt hücreleri (HT-SOFC) ile karşılaşılan problemlerin bazılarının orta sıcaklıktaki yakıt hücreleri (IT-SOFC) için uygun malzemelerin geliştirilmesi doğrultusunda 500 °C ile 700 °C aralığında çalışma sıcaklığını düşürerek üstesinden gelinebileceğini savunmuşlardır. Saf elektrolit malzemeleri seryum galyum oksit ve lantan stronsiyum galyum magnezyum oksit içeren katkılı bizmut oksit tabanlı elektrolitler tartışılmıştır. Sonuç olarak kararlı katkıları ihtiva eden elektrolitlerin dikkatli kimyasal tasarımı tarafından üstesinden gelinebilir olacağından bahsedilmiştir. Orta sıcaklıktaki KOYP' nin uygulamaları için potansiyel elektrolitlerin yeni çeşitleri geliştirilmeye devam edilmektedir. Yüksek iyonik iletkenliklerin, orta sıcaklıktaki bu malzemeler için de kolayca elde edildiği belirtilmiştir. İkili zirkonyum katkılı bizmut sistemleri tartışılmıştır. Elde edilen malzemelerin farklı yapıları sergilenmiştir. δ -Bi₂O₃ tipli Bi₃Nb_{1-x}Zr_xO_{7-x/2} ve diğeri ise Aurivillius tipinin katmanlı yapıya sahip Bi₄V_{2-2x}Zr_xO_{11-x} olduğu belirtilmiştir [30].

BÖLÜM III

TEORİ

3.1 Giriş

Tezin bu bölümünde öncelikle yakıt pilleri ve çeşitleri daha sonra katı oksit yakıt pillerinin yapısı ve çalışma prensibinden bahsedilecektir. Katı oksit yakıt pillerinde ve deneyde kullanılan elektrolitler ve kimyasal malzemeler ayrıca anlatılacaktır.

3.2 Yakıt Pilleri

Yakıt hücresi, fosil yakıtlarının yakılması yerine yakıtta depolanan kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren ve ısı formunda kullanılan donanımlı bir güç üretim aygıtlarıdır. Temiz olmaları doğa ile dost olmaları, yenilenebilir kaynak olmaları ve yüksek verimde enerji dönüşümü sağlamaları geliştirmekte olan teknoloji için en önemli avantajlarıdır.

3.2.1 Yakıt pili çeşitleri

Elektroliti dışında tüm yakıt pillerinin tasarımı neredeyse aynıdır. Kullanılan elektrolit malzemesinin çeşidine göre 6 çeşit yakıt pili tanımlayabiliriz.

- 1-Alkali yakıt pili
- 2-Proton değişim zarlı yakıt pili
- 3-Doğrudan metanol yakıt pili
- 4-Fosforik asit yakıt pili
- 5-Erimiş karbonat yakıt pili
- 6-Katı oksit yakıt pili

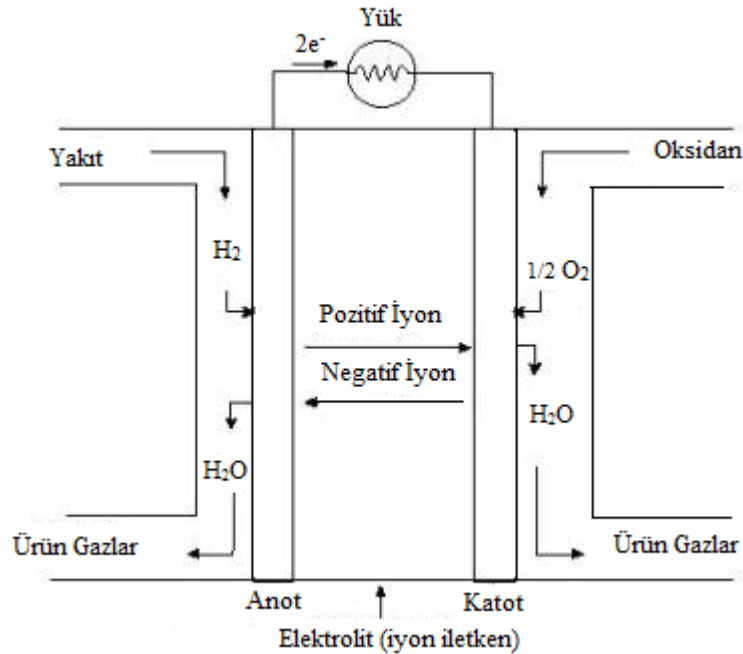
Yakıt pili çeşitleri ile ilgili temel bilgiler Çizelge 3.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Yakıt pili çeşitleri

Yakıt Pili Çeşitleri	Elektrolitteki Taşıyıcı	Çalıştırma Sıcaklığı	Uygulama Alanları
Alkali Yakıt Pili	OH^-	50-200 °C	Uzay Çalışmaları
Proton Değişim Zarlı Yakıt Pili	H^+	30-100 °C	Ulaşım Araçları Askeri Sistemler
Doğrudan Metanol Yakıt Pili	H^+	20-90 °C	Elektronik Sistemler
Fosforik Asit Yakıt Pili	H^+	220 °C	Ticari Uygulamalar
Erimiş Karbonat Yakıt Pili	CO_3^{2-}	650 °C	Elektrik Santralleri
Katı Oksit Yakıt Pili	O_2^{2-}	500-1000 °C	Ticari Uygulamalar Sanayi Uygulamaları Elektrik Santralleri

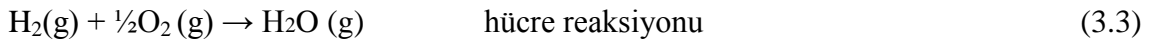
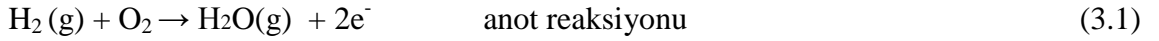
3.3 Katı Oksit Yakıt Pilleri

Katı oksit yakıt hücrelerin yapısının ana elemanları oksit iyonik iletkenliğe sahip seramik elektrolit ve bu elektrolitin her iki tarafında iyon geçişini sağlayan anot-katot elektrotlar bulunmaktadır. Yüksek çalışma sıcaklığı ise diğer yakıt hücrelerinden farklı olup 500-1000 °C arasında değişmektedir.



Şekil 3.1 Katı oksit yakıt pilinin yapısı

Şekil 3.1’ de görüldüğü gibi KOYP’ nin yapısı görülmektedir. Hücre elemanları, hücreleri seri ya da paralel olarak bağlanan elektriksel bağlantılardan meydana gelmektedir. Hücre, iki adet gözenekli elektrot arasında elektrolit olarak bulunmaktadır. Yakıt olan hidrojen iyonları anot tarafından verildiğinde katot tarafında bulunan oksijen iyonları elektrolit içinden geçerek anotta hidrojenle reaksiyona girer. Bu reaksiyon sonucunda elektronlar ayrılır ve anot-katot arasına bağlı dış devre iletkeninden geçerek elektrik enerjisini oluşturup katoda geri döner. Reaksiyona giren hidrojen ve oksijen çıkış ürünü olarak su üretir.



Katı oksit yakıt hücresi diğer yakıt hücrelerine göre daha basit yapıdadır. Çünkü elektrolit olarak katı seramik kullanılması ve hidrokarbon yakıtlarından elektrik üretmek için en çok tercih edilen yakıt hücresi olarak düşünülmektedir. Ayrıca KOYP için büyük avantajlardan biridir. Çalışma sıcaklıkları 500-1000 °C ve verimi %60-70 civarındadır. Çevre kirliliğine karşı toleranslıdır ve en azından hidrokarbon yakıtları (metanol, benzin, doğal gaz, vb.), diğer kirlenici maddeleri en aza indirebilir. Katı elektrolitin sınırlı iletkenliği için 1000 °C civarında yakıt hücresi çalışma sıcaklığı gerekirken, ince elektrolite sahip iyileştirilmiş katotlu hücreler ile 650-850 °C sıcaklık aralığına düşürülmüştür. İnce levhalar, düşük elektrik direncine ve yüksek verimliliklere sahip olduğu bilinmektedir. Birçok araştırmacının çabası bu sıcaklıkları daha da düşürebilmek için uğraş vermektedir.

KOYP’ de yakıt olarak hidrojenin yerine doğalgazda kullanılabilir. Çünkü yüksek çalışma sıcaklıklarında doğal gaz kolaylıkla hidrojene dönüşebilir. KOYP’ de birçok yaygın hidrokarbon yakıtlarının kullanılacağı ifade edilmektedir. Bu sebeple KOYP’ de yüksek çalışma sıcaklıklarında malzemenin dayanıklı olmasına özen gösterilmelidir. Hücrelerin kararlılığı ve sistemin uzun süreli çalışması bu yüzden çok önemlidir ve sessiz çalışmaları ile birlikte yüksek verimde sonuç alınabilmektedir.

En çok araştırma yapılan yakıt hücreleri PEM ve KOYP olarak yer almaktadır. Katı oksit yakıt hücreleri yüksek ısıda çalışıp (500-1000 °C) yüksek enerji kapasitelerine

sahiplerdir. Yüksek ısıda çalışmaları nedeniyle taşınabilir olmaları ve kullanılmaları mümkün olmamaktadır. Ancak hem çalışma sıcaklığından ısıtma amacıyla faydalanılabilmesi hem de doğalgazların hiçbir işleme tabi olmadan katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılmaları ev ve ofis uygulamaları için avantaj sağlamaktadır. Yüksek enerji kapasiteleri nedeniyle KOYP' nin yaygın bir kullanım alanı da elektrik santralleri olacağı tahmin edilmektedir.

3.3.1 Katı oksit yakıt pillerinde kullanılan elektrolitler

KOYP' nin herkes tarafından bilinen esas çalışma prensibi, oksijen iyonlarının iletilmesi ve yakıt molekülleriyle birleştirilmesinden meydana gelmektedir. Oksijen iyonları hava elektrotundan geçerek yakıt elektrotuna doğru bir yol izler ve bu izlediği yolu elektrolit üzerinden takip ederek; bizlere elektrolit olarak kullanılabilen çok çeşitli alternatif malzeme olanakları sunarlar.

Zirkonyum tabanlı kararlı İtiryum(YSZ) için % 3, % 5 ya da % 10 oranında itiryumoksit günümüzde gelişen teknolojinin ışığında KOYP' ler için tercih edilen ve en yaygın olarak kullanılan iletkenidir. YSZ, 700 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik göstermekte ve YSZ'nin bu sıcaklık değerlerin de elektronik iletkenliği ihmal edilebilecek kadar az olmaktadır (1500 °C' nin üzerine çıkıldığında elektronik iletken halini alır). 250 mA/cm² akım yoğunluğunda, 1000 °C' de 200 µm elektrolit kalınlığına sahip olarak çalışan bir yakıt pilinde elektrolitteki direnç kaybı 50 mV' dur. Ancak bu gibi durumlarda mekanik sebeplerle KOYP' lerin daha düşük sıcaklıklarda çalıştırılması tercih edilir. Düşük sıcaklıklarda, yüksek verim elde edebilmek için 800 °C' deki çalışmanın benzer bir şiddete sahip elektrolit ohmik kaybı elde edilmesi amacıyla elektrolit kalınlığı azaltılmalıdır. KOYP için elde edilen elektrolitin inceliğini düşürmek bir başka deyişle çalışma sıcaklığını düşürmek sistemin çalışmaya başlama zamanını da kısaltacaktır ve böylece düşük sıcaklıkla yüksek enerji elde edilmesi sağlanacaktır. Sadece elektrolitin kalınlığı değil elektrolitin kimyasal bileşimini değiştirmekte önemlidir. Bu değişim iyon iletim direncini düşürerek, çalışma sıcaklığının düşmesine yardımcı olmaktadır. Elektrolit olarak yitrium katkılı zirkonyum yerine gadalyum katkılı seryum kullanıldığında çalışma sıcaklığını 200 °C daha düşürmek mümkün olmaktadır ki bu sıcaklık 500-600 °C' ye eşdeğer gelir. Bu sıcaklıklarda da istenilen düşük maliyetli malzemelerin kullanımına imkan verdiği içinde önemlidir. Ayrıca

zirkonyum tabanlı elektrolitler benzer sıcaklıklarda bizmut tabanlı elektrolitlerle kıyaslandığında daha düşük iyonik iletkenlik gösterirler. Bu sebeple bizmut oksit sistemlerinin katı oksit yakıt pili gibi uygulamalar için iyi bir elektrolit olduğu düşünülmektedir. Bi_2O_3 sistemlerinde iletkenlik mekanizması ise oksijen iyonu iletimine bağlı olup oksijen iyonları da ana yük taşıyıcılarına sahiptir. Böylece, Bi_2O_3 katı elektrolitleri, KOYP uygulamalarının yanında geniş endüstriyel ve teknolojik uygulama alanında aktiftirler. Bizmut oksit ve bizmut tabanlı oksit elektrolitlerinin orta sıcaklıkta elverişli çalışmaları için araştırmalar uzun zamandır yürütülmektedir.

3.4 Saf Bi_2O_3 ve Katkılanmış Bi_2O_3 Fazlarının İletkenliği

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oda sıcaklığında p-tipi iletkenlik gösterir ve elektronik iletkenidir. Faz dönüşümü ile birlikte, yaklaşık olarak $550\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı 1.3×10^{-5} atm altında ya da $650\text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde n-tip iletkenliğe geçer. α -faz baskın olarak $400\text{-}729\text{ }^\circ\text{C}$ arasında elektronik iletkenlik gösterir. $650\text{-}729\text{ }^\circ\text{C}$ arasında O^{2-} iyonları boşluğu hızla artmaya başlar. $730\text{ }^\circ\text{C}$ civarında kübik faza geçince yalnızca iyonik iletkenlik göstermeye başlar. β , γ , δ fazlarında iletkenlik baskın olarak iyoniktir. Oksijen iyonları mobil yük taşıyıcılarıdır. Oksijen örgü kusuru içeren $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazının iyonik iletkenliği diğer üç fazdan daha yüksektir. α -fazı baskın olarak $400\text{-}729\text{ }^\circ\text{C}$ arasında elektronik iletkenlik gösterir ve yüklü boşluklar (holler) ana yük taşıyıcılarıdır. Saf $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazının yüksek sıcaklıkta hızlı iyonik iletkenlik gösterdiği daha önce Harwig ve Gerards (1979) tarafından belirlenmiştir. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ortalama bir basınç altında elektron yoğunluğu, boşluk (hole) yoğunluğundan daha küçüktür ve ayrıca bu fazda p-tipi elektronik iletkenlik daha baskındır. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ karışık iletkenlik gösterir ancak yüksek sıcaklıkta oksijen iyonları en büyük yük taşıyıcılarıdır. Bi_2O_3 içerisine yapılan katkıdan dolayı kristal yapıda meydana gelen oksijen kusurları, her üç faz da oksijen anyon iyonik elektriksel iletkenlik oluşumuna yol açar. Bundan dolayı Bi_2O_3 polimorfları olan $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal), $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (bcc) ve $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (fcc) fazları O^{2-} iyonik elektriksel iletkenliği gösterir. Polimorflarda gözlenen bu özellik iletkenlik ölçümü ile karakterize edilebilir. Elektriksel iletkenlik kristal yapıdaki O^{2-} anyonu boşluk konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. O^{2-} boşluk konsantrasyonunu ise katkı maddesinin cinsi ve stokiometrik katkı miktarı etkiler. Genellikle katkı maddesinin miktarı arttıkça kristaldeki örgü kusuru ve boşluk konsantrasyonu artacağından iletkenliğin artması

beklenir. Aynı zamanda tanecik boyutları ve ortamın O_2 kısmi basıncı da elektriksel iletkenlik üzerinde rol oynamaktadır.

O^{2-} iyonlarının örgü boşluklarına doğru göç etmeleri esnasında yeni O^{2-} boşlukları oluşur. Sıcaklık artışı kristal örgü boşluğunun konsantrasyonunu artırıcı yönde etkilemez. Bununla birlikte sıcaklık artışı O^{2-} iyonu mobilitesini artırıcı yönde etki yaptığından, gözlenen elektriksel iletkenliğin derecesi de artmaktadır. Sıcaklık artışı ile sisteme verilen termal enerji; O^{2-} iyonlarının harekete geçmeleri (termal titreşim yapmaları) ve aynı zamanda yanındaki bir örgü boşluğuna göç etmeleri için harcanmaktadır. Bi_2O_3 katı elektrolitler gibi başka elektrolitler ilgili bilimsel araştırma çalışmaları uzunca bir süreden beri devam etmektedir. Bu katı elektrolitlere örnek olarak ZrO_2 veya CeO_2 katı elektrolitler verilebilir. Ancak elektriksel iletkenlik derecesi bakımından, Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler diğer katı elektrolitlere göre üstün özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler üzerindeki çalışmalar sürekli devam etmektedir. Araştırmaların daha çok Bi_2O_3 ' in elektriksel iletkenliğini iyileştirmeye (düşük sıcaklıkta yüksek iyonik iletkenlik) doğrultusunda olduğu göze çarpmaktadır. Bunun temel nedeni ise yüksek verimli enerji üretilen KOYP sistemlerinin üretilmesi içindir.

3.4.1 Saf Bi_2O_3 kristal modifikasyonları

Bi_2O_3 ' in şimdiye kadar belirlenen altı kristalografik fazı vardır. Üzerinde yoğun olarak çalışılan önemli dört faz; monoklinik faz (α - Bi_2O_3), cisim merkezli kübik (bcc) faz (γ - Bi_2O_3), yüzey merkezli kübik (fcc) faz (δ - Bi_2O_3), tetragonal (β - Bi_2O_3) fazdır. Saf Bi_2O_3 için bu fazlardan oda sıcaklığında kararlı olan allotropu monoklinik α - Bi_2O_3 fazıdır. Diğer üç form β , γ ve δ fazları yüksek sıcaklıklarda oluşan kararsız kristal modifikasyonlardır. Bi_2O_3 bileşiğine ait bu fazlar Çizelge 3.2' de gösterilmektedir. δ -fazı, saf α - Bi_2O_3 ' in yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazı olarak bilinmektedir. Erime sıcaklığı $824\text{ }^\circ\text{C}$ olan saf α - Bi_2O_3 yaklaşık $729\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar ısıtılacak olursa yüksek sıcaklıkta kararlı olan δ - Bi_2O_3 fazına dönüşür ve bu faz erime noktasına kadar kararlıdır. $729\text{ }^\circ\text{C}$ ' de meydana gelen δ - Bi_2O_3 fazı oda sıcaklığında soğutulurken $650\text{ }^\circ\text{C}$ civarında ve yaklaşık $639\text{ }^\circ\text{C}$ civarında ise γ - Bi_2O_3 fazına dönüşmektedir ve fazları daha da düşük

sıcaklıklara kadar soğutulacak olursa, yaklaşık 500 °C civarında tekrar α - Bi_2O_3 fazına dönüşmektedirler.

Çizelge 3.2 Farklı sıcaklıklarda Bi_2O_3 bileşiğine ait fazlar

T(°C)	FAZLAR				
900-- 825--	SIVI	SIVI	SIVI	SIVI	δ -fazı
800--	δ -fazı	δ -fazı	δ -fazı	δ -fazı	ω -fazı
730--	fcc				triklinik
650-- 639--		β -fazı	γ -fazı		
500--		tetragonal	bcc		
400--			α -fazı	α -fazı	
330--			veya muhtemelen		
240--	α -fazı	α -fazı	γ -fazı	ε -fazı	
				ortorombik	

Saf Bi_2O_3 bileşiğine ait hakkında az bilgi bulunan diğer iki faz ise ortorombik faz (ε - Bi_2O_3) ve triklinik fazdır (ω - Bi_2O_3). Ortorombik tek kristal ε -fazı 240 °C sıcaklıkta, triklinik ω -fazı 800 °C sıcaklıkta oldukça özel kimyasal reaksiyonlar ve hidrotermal ısıtma işlemleriyle elde edilmiştir. Bütün fazların birim hücre parametreleri ile Çizelge 3.3.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 Bi₂O₃ fazlarına ait kristal hücre parametreleri

Bi ₂ O ₃ Fazı	Kristal hücre parametreleri					
	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	α (°)	β (°)	γ (°)
α-monoklinik	5.8444	8.1574	7.5032	90.000	112.97	90.000
β-tetragonal	7.741	7.741	5.634	90.000	90.000	120.00
δ-kübik	5.5313	5.5313	5.5313	90.000	90.000	90.000
γ-kübik	10.2501	10.2501	10.2501	90.000	90.000	90.000
ε-ortorombik	4.9555	5.5854	12.7299	90.000	90.000	90.000
ω-triklinik	7.2688	8.6390	11.9698	87.713	93.227	86.653

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda saf Bi₂O₃' in kararsız fazları oda sıcaklığında kararlı hale getirilememiştir. Birçok bilim adamı tarafından, katkı işlemi sonucunda elde edilen fazlardan elektriksel iletkenliği en yüksek olan faz belirlenmeye ve özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır. Çoğunlukla elde edilen fazın kristal yapısı ve kristal yapı ile ilgili değişimler, fazların elektriksel iletkenliğini büyük oranda etkilemektedir. Katkılama esnasında fazın kristal örgüsünde O²⁻ iyonu boşlukları oluşabilmesi durumunda, sentezi gerçekleştirilecek fazın, oksijen anyonlarının hareketliliğinden dolayı oldukça yüksek oksijen iyonik iletkenliği göstermesi olanaklı olabilecektir. Genel olarak yüksek sıcaklık ve yüksek katkı miktarı elektriksel iletkenliği artırıcı yönde etki yapmaktadır.

3.5 Elektriksel İletkenlik

Elektriksel yüklü taneciklerin herhangi bir etki ile bir yönde veya birden fazla yönde hareketi elektriksel iletkenlik olarak tanımlanır. Elektriksel iletkenlik hareketli yüklü parçacıkların ne tür bir parçacık olduğuna göre sınıflandırılmaktadır. Hareketli parçacıklar elektronlar ise elektronik iletkenlik, iyonlar ise iyonik iletkenlik, her iki sistemin bir arada olması durumuna da karma iletkenlik denilmektedir. İletkenlik ve öz direnç bir malzemenin karakteristik özellikleridir. Elektriksel iletkenlik σ ile gösterilir ve birimi $(\Omega\text{cm})^{-1}$ dir. Öz direnç ρ ile gösterilir ve birimi (Ωcm) dir. Elektriksel iletkenlik ile öz direnç arasındaki bağıntı aşağıdaki ifade ile verilir

$$\sigma=1/\rho \quad (3.4)$$

burada ρ öz dirençtir. Öz direnç ölçüm yapılan malzemede ki voltaj, akım ve geometrik yapı faktörü kullanılarak belirlenebilir ve bu durum aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$\rho = G(V/I) \quad (3.5)$$

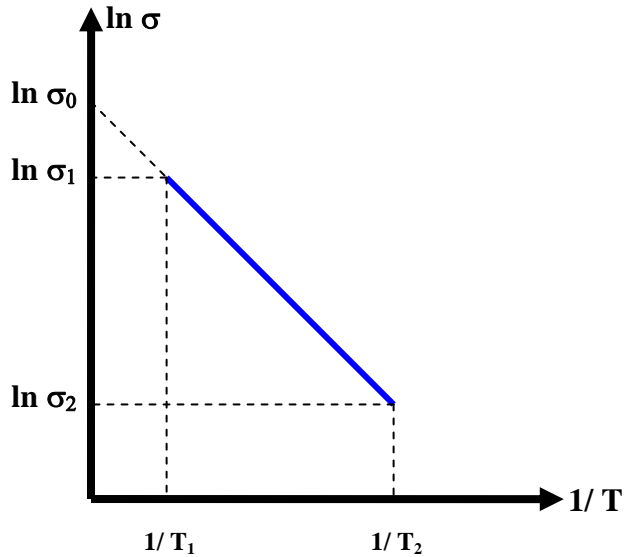
burada G geometrik yapı faktörüdür. Numunenin kalınlığına, geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir.

3.5.1 Aktivasyon enerjisi

Elektronlar ve anyonlar negatif yük, elektron boşlukları ve katyonlar ise pozitif yük taşıyıcılarıdır. Bu yük taşıyıcılarına ait iletkenlik denklemi Arrhenius eşitliği ile verilir,

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R.T}} \quad (3.6)$$

burada σ_0 0 Kelvin'deki iletkenlik değeridir. Bu iletkenlik denklemindeki R ideal gaz sabiti ($8,63 \times 10^{-5}$ eV. $K^{-1}atom^{-1}$) ve E_a aktivasyon enerjisidir. Şekil 3.2' de görülen Denk. 3.7' de verilen $\sigma(1/T)$ ' nin $1/T$ ' ye göre grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden elde edilir.



Şekil 3.2 $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T} \right)$ Grafiği

Buna göre bu doğrunun eğimi m

$$m = \frac{E_a}{R} = \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right) \quad (3.7)$$

Denk. 3.7' den de aktivasyon enerjisini veren ifade aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$E_a = \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right) R \quad (3.8)$$

Bu hesaplamada T_1 ve T_2 sıcaklıkları mutlak Kelvin sıcaklık (K) cinsinden ölçüm yapılan malzemenin sıcaklık aralığının başlangıç ve bitiş noktalarındaki sıcaklıklardır. Bu sıcaklık değerlerine karşılık gelen iletkenlik değerleri ise σ_1 ve σ_2 ' dir.

3.6 Kullanılan Kimyasallar

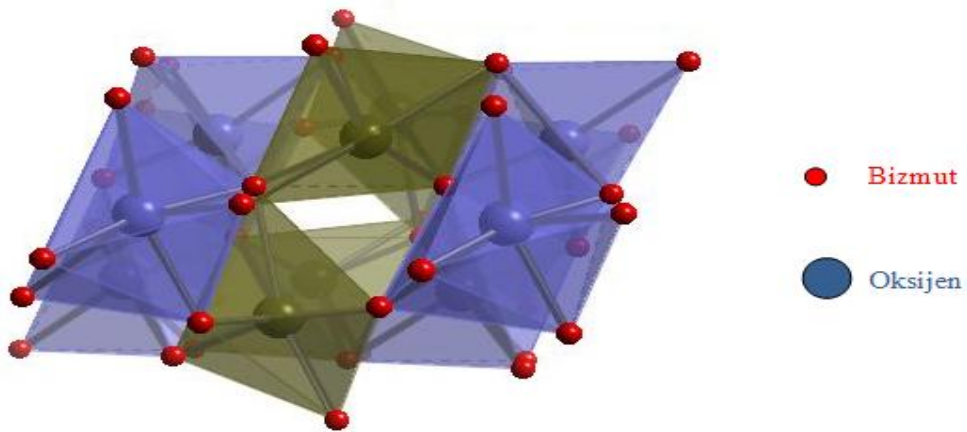
3.6.1 Bizmut trioksit (Bi_2O_3)

5A grubu olan bizmutun atom numarası 83 ve kütle numarası 208.980 birimdir. 6. periyotta bulunur. Metalik özellik göstermektedir. Elektronik konfigürasyonu $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ dir. Bizmut bileşiklerinde +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Metalik bizmut rombohedral kristaller oluşturur. Bu metal açık gri renkli, sert ve kırılğan olup, ısıyı çok az iletir. Erime noktası 544.5 °C, kaynama noktası 1560 °C ve oda sıcaklığındaki yoğunluğu 9.80 g/cm³ 'tür. Bizmut; beyaz, gümüş-pembe renk tonlarına sahip olan kırılğan bir metaldir. Bizmut kristalinin görünümü Şekil 3.3' de görülmektedir.



Şekil 3.3 Bizmut kristalinin görünümü

Bizmut trioksit ise bizmut ve oksijenin kimyasal bileşimiyle oluşan sanayi bakımından bizmutun en önemli bileşenidir. Çalışmada başlangıç maddesi olarak %99,9 saflıkta bizmut trioksit kullanılmıştır. Zayıf bazik karakterlidir ve asitlerde iyi çözünen bizmut trioksit polimorf yapıda ve sarımsı bir tozdur. Bileşiğin erime noktası 825 °C ve yoğunluğu 8,9 g/ml'dir. Saf Bi_2O_3 'in oda sıcaklığında kararlı halde bulunan yapısı monoklinik fazdır. Bu faz $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ olarak ifade edilmektedir. Saf Bi_2O_3 'in monoklinik oda sıcaklığındaki kristal yapısı Şekil 3.4' de görülmektedir. Bi_2O_3 'e ait diğer fazlar oda sıcaklığında kararlı olmayıp yüksek sıcaklıklarda kararlı halde bulunan fazlardır. Monoklinik $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ içerisine başka oksitlerin özel şartlarda katı hal reaksiyonlarıyla katılanmasıyla bu fazlar oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilir.



Şekil 3.4 Bi_2O_3 'in monoklinik kristal yapısı

3.6.2 Samaryum trioksit (Sm₂O₃)

Lantanit grubu olan samaryum; sembolü Sm, atom numarası 62, kütle numarası 150.36 g/mol 6. periyot, nadir toprak elementidir. Elektronik konfigürasyonu; [Xe] 4f⁶6s² olan bu element metalik özellik göstermektedir. Elementin erime noktası 1072 °C, kaynama noktası 1900 °C' dir. Oda sıcaklığında yoğunluğu yaklaşık 7.54 g/cm³' dür. Samaryum; bileşiklerinde +2 ve +3 yükseltgenme basamaklarında bulunmaktadır ve rombohedral kristal yapıya sahiptir. Samaryum, doğada az miktarda bulunmakla birlikte kullanım alanı çok çeşitlidir. Diğer nadir toprak elementleri gibi sinema endüstrisinde karbon yay lambalarında, optik lazer ya da lazerlerin yapımında gerekli olan kalsiyum florür kristallerinde kullanılır. Samaryum, parlak, kırılğan, gümüş, sarı-metal yapıda ve sertliği demire benzemektedir. Samaryum kristalinin görünümü Şekil 3.5' de görülmektedir.



Şekil 3.5 Samaryum kristalinin görünümü

Samaryum trioksit bileşiğin molekül ağırlığı 348,72 g/mol, erime noktası 2335 °C ve yoğunluğu 8,347 g/cm³' dür. Suda çözünmeyen açık sarı bir tozudur. Kristal yapısı kübik yapıdadır. Samaryum trioksit, kızılötesi ışınları soğuran optik camların yapımında ve etil alkolün hidrojenlenmesinde ya da hidrojenden arındırılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca nükleer reaktörlerde nötron soğurucu olarak işlev görmektedir.

BÖLÜM IV

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, taban madde olarak kullanılan, değişik mol yüzdelerdeki Bi_2O_3 'e değişik yüzdelerde Sm_2O_3 katkılanarak elde edilen karışımların değişik sıcaklıklarda ısı işlemlere tabi tutularak ve ısı işlemlerden sonra bu maddelerin kristal yapılarını, elektriksel yapılarını belirlemek için XRD ve elektriksel iletkenlik ölçümleri anlatılacaktır.

4.1 Bi_2O_3 Tabanlı Sm_2O_3 Katkılı Karışımların Hazırlanması

Bu kısımda, değişik mol yüzdelerde karışımları yapılacak olan Bi_2O_3 ve Sm_2O_3 maddelerinden oluşturulacak olan her bir örnek için mol yüzdeleri belirlendi ve kütle hesaplamaları yapıldı.

4.1.1 Karışımların hazırlanması

Bu çalışmada $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemi için bileşim oranı %75-95 mol aralığında değişen oranlarda Bi_2O_3 temel maddesine, bileşim oranı %5-25 mol aralığında değişen oranlarda Sm_2O_3 katkılama suretiyle, uygun stokiometrik miktarlarda tartarak ve agat havan içinde homojen bir karışım elde edilecek şekilde öğüterek Çizelge 4.1' de görüldüğü gibi A₁, A₂, A₃, A₄ ve A₅ olmak üzere 5 adet stok karışım örneği hazırlandı.

Çizelge 4.1 A₁...A₅ örneklerinde kullanılan Sm_2O_3 katkı maddesinin ve Bi_2O_3 temel maddesinin mol cinsinden yüzdeleri

Örnekler	Sm_2O_3 (% mol)	Bi_2O_3 (% mol)
A1	5	95
A2	10	90
A3	15	85
A4	20	80
A5	25	75

Çizelge 4.2' de hazırlanan örneklerin teorik madde miktarları verilmektedir.

Çizelge 4.2 Değişik oranlardaki Bi_2O_3 bileşimi ile değişik oranlardaki Sm_2O_3 maddesi alınarak hazırlanan örneklerdeki maddelerin teorik miktarları

Örnek No	Sm_2O_3		Bi_2O_3		Toplam (gr)
	%	gr	%	gr	
A1	5	0,1895	95	4,8105	5
A2	10	0,3839	90	4,6161	5
A3	15	0,5833	85	4,4167	5
A4	20	0,7880	80	4,2120	5
A5	25	0,9983	75	4,0017	5

Çizelge 4.3' de hazırlanan örneklerin laboratuvar ortamında ölçülen deneysel madde miktarları ve maddelerin kütle kayıpları verilmektedir.

Çizelge 4.3 Değişik oranlardaki Bi_2O_3 bileşimi ile değişik oranlardaki Sm_2O_3 maddesi alınarak hazırlanan örneklerdeki ölçülen deneysel madde miktarları ve hesaplanan kütle kaybı

Örnek No	Sm_2O_3		Bi_2O_3		Toplam (gr)	Kütle Kaybı (gr)
	%	gr	%	gr		
A1	5	0,1895	95	4,8105	5	0.0016
A2	10	0,3839	90	4,6161	5	0.0039
A3	15	0,5833	85	4,4167	5	0.0014
A4	20	0,7880	80	4,2120	5	0.0004
A5	25	0,9983	75	4,0017	5	0.0019

Örneklerin hazırlanmasında sırasıyla aşağıda verilen adımlar uygulandı:

1. Hassas terazi virgülden sonra 4 hane olacak şekilde ayarlandı ve işlemler sırasında terazi içerisinde toz kalmamasına dikkat edildi.
2. Hassas terazinin kefesine karışımı tartmak için bir alüminyum folyo konuldu.
3. Folyonun kütlesi tartılıp terazi sıfırlandı.
4. Daha sonra A₁ örneğini hazırlamak için alüminyum folyo üzerine bir miktar Sm_2O_3 numunesi dökülerek istenilen kütle değerine ulaşılmaya çalışıldı.
5. İstenilen kütle elde edilince folyo teraziden alındı.

6. Ağırlığı bulunan Sm_2O_3 numunesi boş, temiz ve darası alınmış başka bir folyo üzerine aktarılarak aynı şekilde 3 defa ölçüm tekrarlandı.
7. Yukarıdaki işlemler Bi_2O_3 numunesi için tekrar edilerek, her bir numune için 3 kez ölçüm yapıldı.
8. Ağırlıkları bulunan 2 ayrı folyo üzerindeki Sm_2O_3 ve Bi_2O_3 numuneleri darası alınmış diğer bir folyo üzerine aktarıldı.
9. Terazide ölçüm alındı ve böylece toplam kütle bulundu.
10. Bu ölçüm sonucunda bulunan toplam kütle ile başlangıçta hesaplanan toplam kütle karşılaştırılarak kütle kaybı hesaplandı.
11. Her öğütme öncesinde agat havan nitrik asit ve saf su ile temizlendi.
12. Elde edilen karışım ortalama 30 dakika öğütüldü ve öğütme sırasında agat havan kullanıldı.
13. Bu işlem sonrasında boş ve temiz bir folyo yardımıyla homojen hale getirilen A_1 örneği bir tüp içine konuldu. Böylece A_1 örneği hazırlanmış oldu. Aynı işlemler A_2 , A_3 , A_4 , A_5 örnekleri için de tekrarlandı.

4.2 Fazların Sentezlenmesi

Katı hal reaksiyonları Nabertherm model kül fırında gerçekleştirildi. Reaksiyon sırasında sıcaklığa dayanıklı ve bileşiklerle reaksiyon vermeyen porselen krozeler kullanıldı. Reaksiyonlar için uygun zaman (saat), sıcaklık (derece santigrat) ve bileşim (mol yüzdesi) parametreleri tespit edildi. Örneklerin her biri $650\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 24 saat ön ısıl işleme daha sonra sırasıyla $700\text{ }^\circ\text{C}$, $750\text{ }^\circ\text{C}$ ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda 48 saat ısıl işleme tabi tutuldular. Her ısıl işlem sonrasında öğütme işlemi yapılarak örneklerin bir taraftan daha homojen bir hale getirilmeleri diğer taraftan da taneciklerin küçülmesi sebebiyle toplam reaksiyon yüzey alanlarının artırılması sağlandı.

4.3 Ölçümler

Bu kısımda, katı oksit yakıt pili (KOYP) örnekleri için geliştirilen elektrolitlerin yapısal ve elektriksel özelliklerinde kullanılan XRD ve dört nokta d.c. ölçüm sistemleri kısaca tanımlanmış ve yapılan ölçümlerde hangi model sistemlerin kullanıldığı anlatılmıştır.

4.3.1 X-ışınları toz difraktometresi ölçümleri

Üretilen örneklerin kararlı bir yapıya sahip olup olmadıklarını ve kristal yapılarını incelemek için yapılan XRD ölçümleri Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında Bruker AXS D8 Advance tipi difraktometre ile belirlendi. Her ısıl işlem sonrasında karışımlar agat havanda öğütüldükten sonra örneklerden uygun miktarlarda numuneler alınarak XRD ölçümleri yapıldı ve $2\theta=10^{\circ}-90^{\circ}$ tarama açısıyla $0,002^{\circ}/\text{dak.}$ adım aralığında XRD toz desenleri alındı. Toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin indekslenmesi için Diffrac Plus Win-Index Professional Powder Indexing hazır paket programı kullanıldı.

4.3.2 Elektriksel iletkenlik ölçümleri

Örneklerin elektriksel öz dirençlerinin sıcaklıkla nasıl değiştiklerini tespit etmek için yapılan elektriksel iletkenlik ölçümleri Niğde Üniversitesi Yenilenebilir Enerji ve Materyal Bilimi Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi. Sm_2O_3 katkılanarak elde edilmiş toz numunelerin elektriksel iletkenlikleri dört nokta d.c. iletkenlik ölçüm tekniği ile ölçüldü. Bütün ölçüm DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Bu sistem PC, IEEE-488.2 Bus, Interface kart, tarayıcı (scanner) kartlı multimetre, programlanabilir güç kaynağı ve bu amaç için yazılmış bilgisayar programlarından oluşmaktadır. Bütün cihazlar GPIB protokolünü destekleyen uygun portlara sahiptir. Kontaklar 0.5 mm çaplı platin teller numune üzerine temas edecek şekilde yerleştirildi. Toz numuneler 13 mm çaplı tabletler şeklinde 7 ton basınç altında ve yaklaşık 1 mm kalınlığında çelik kalıpta preslendi. Bu işlem Specac marka pres makinası ile gerçekleştirildi. Paletler 12 saat ve 650°C sıcaklıkta kül fırında ısıl işleme tabi tutuldu. Isıl işlem sonucunda tabletler daha sert duruma getirilmiş, safsızlıklardan arındırılmış ve kümelerin oluşmaları sağlanmış oldu. Bu tabletler daha sonra iletkenlik ölçümü için yüksek ısıya dayanıklı (1800°C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilerek iletkenlikleri ölçüldü.

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

BÖLÜM V

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde üretilen örneklerin kararlı ve tek fazlı bir yapıya sahip olup olmadıklarını, kristal yapılarını ve elektriksel öz dirençlerinin sıcaklıkla nasıl değiştiklerini tespit etmek için XRD ve dört nokta d.c. ölçümlerinden elde edilen sonuçlar verilecek ve yorumları yapılacaktır.

5.1 XRD Ölçüm Sonuçları

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sisteminde her biri 700 °C, 750 °C ve 800 °C' de 48 saatlik ısısal işleme tabi tutularak elde edilen örneklerin XRD ölçümleri yapıldı ve Diffrac Plus Eva paket programı kullanılarak karışımlara ait her toz deseni incelendi.

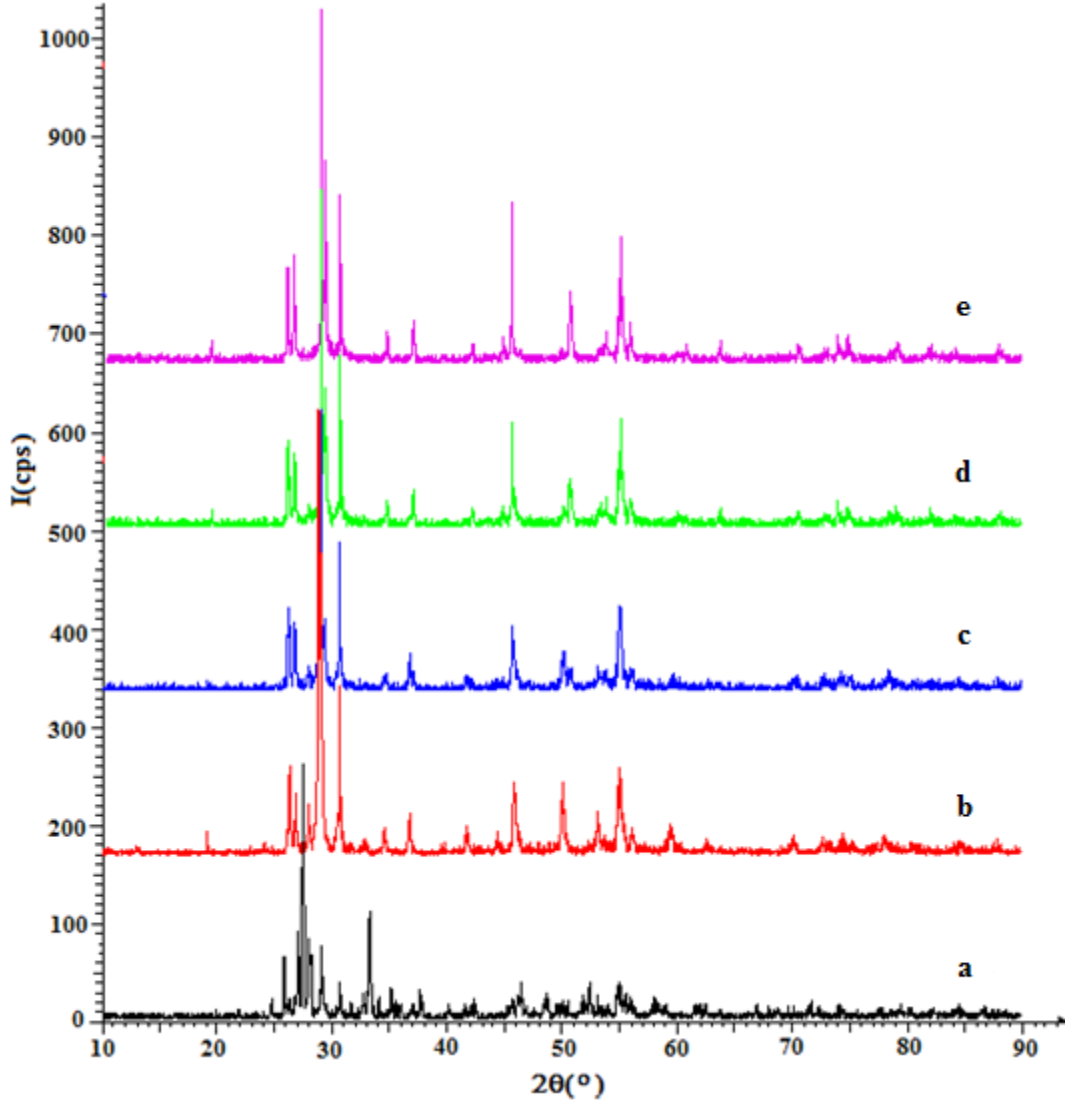
Çizelge 5.1 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sisteminde elde edilen fazları göstermektedir. XRD ölçümlerinden alınan sonuçlara göre 700 °C, 750 °C ve 800 °C' de 48 saatlik ısısal işleme tabi tutularak elde edilen örneklerin karışık fazlara sahip olduğunu yani kararlı bir fazın elde edilemediği görülmüştür.

Çizelge 5.1 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sisteminde gözlenen fazlar

Sentez sıcaklığı (°C)	Sentez Zamanı (saat)	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ (x = % mol)				
		x=5	x=10	x=15	x=20	x=25
700	48	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$
750	48	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$
800	48	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$

5.1.1 Karışık fazlara ait veriler

Şekil 5.1’ de 700 °C’ de 48 saatlik ısısal işleme tabi tutularak elde edilen bütün örneklerin oda sıcaklığında elde edilen XRD desenlerinin birbirleriyle karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 5.1 700 °C’ de 48 saat ısısal işleme tabi tutularak elde edilen örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması (a) A1, (b) A2, (c) A3, (d) A4 ve (e) A5

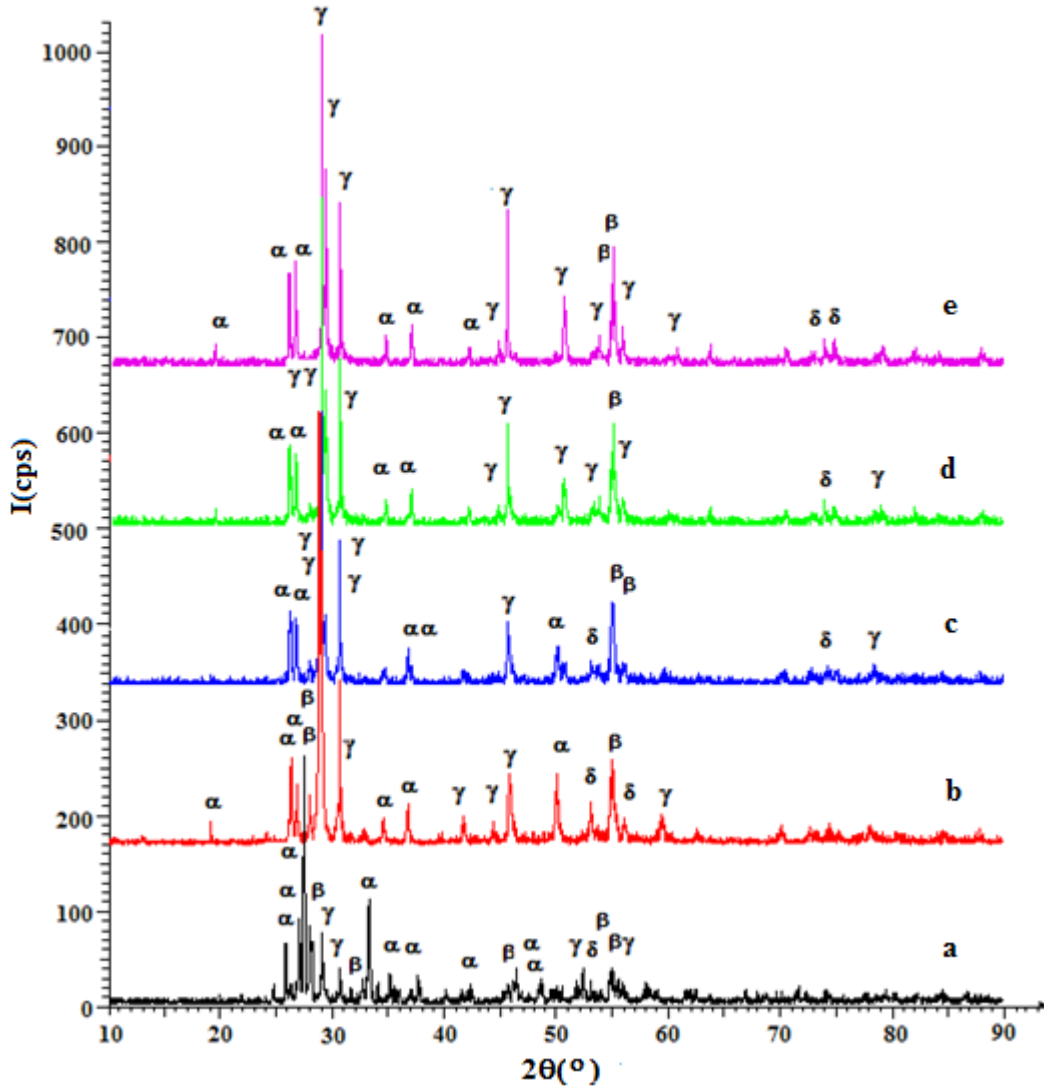
Yukarıda anlatıldığı gibi Diffrac Plus Eva ve Win-Index paket programı kullanılarak örneğe ait her toz kırınım deseni incelendi ve bu örneğin kristal sistemi, birim hücre parametreleri düzlemler arası uzaklık (d) değerleri, piklerin şiddeti ve şiddetin sahip olduğu açı değerleri belirlendi. Bu değerler Çizelge 5.2’ de verildi.

Çizelge 5.2 700 °C’ de 48 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen örneklerin XRD spektrumlarını kullanarak elde edilen belirli piklere ait açıl değerleri, pik şiddeti, piklere tekabül eden tabakalar arasındaki uzaklık değerleri

Örnekler	I	2θ	d	I %
A1	28.9	52.432	1.74372	13.7
	32.9	46.389	1.95581	15.6
	48.0	28.999	3.07662	22.8
	51.1	25.779	3.45317	24.3
	59.6	33.108	2.70360	28.3
	66.1	27.904	3.19481	31.4
	71.4	26.940	3.30690	33.9
	211	27.440	3.24783	100.0
A2	55.8	54.971	1.66903	15.3
	56.8	50.011	1.82231	15.5
	60.5	45.838	1.97802	16.5
	70.2	26.198	3.39889	19.2
	145	30.587	2.92043	39.6
	261	29.009	3.07557	71.4
	366	28.733	3.10450	100.0
A3	45.4	26.108	3.41038	19.1
	45.7	26.707	3.33526	19.2
	48.4	29.260	3.04977	20.3
	60.1	55.020	1.66766	25.2
	113	28.780	3.09954	47.4
	115	30.571	2.92186	48.4
	238	28.974	3.07924	100.0
A4	64.0	26.683	3.33812	22.1
	75.3	26.090	3.41267	26.0
	84.5	55.120	1.66488	29.1
	97.2	45.598	1.98788	33.5
	107	29.324	3.04324	36.9
	135	30.651	2.91445	46.5
	290	29.017	3.07475	100.0
A5	21.4	74.041	1.27935	6.7
	24.3	74.910	1.26665	7.6
	25.0	55.943	1.64232	7.8
	27.2	34.699	2.58318	8.5
	35.9	54.900	1.67103	11.2
	38.5	36.980	2.42891	12.0
	45.8	50.755	1.79735	14.3
	87.3	26.044	3.41856	27.2

Bu değerlendirmelere göre şekilde de görüldüğü gibi bütün örneklerin XRD spektrumlarına bakıldığında kararlı bir yapının oluşmadığı görülmektedir. Bu durum Şekil 5.2’ de daha iyi görülmektedir.

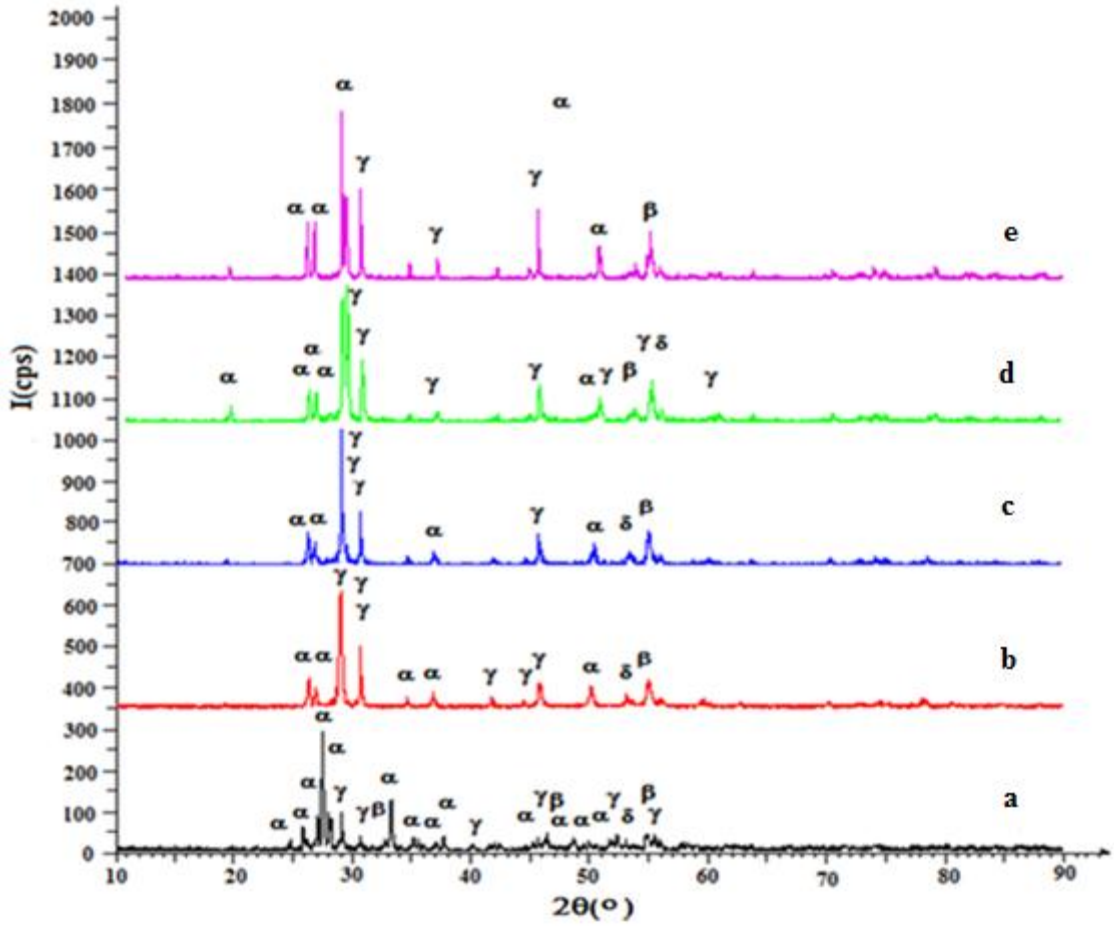
Şekil 5.2’ de 700 °C’ de 48 saat ısıtılma tabii tutularak elde edilen örneklerin karşılaştırmalı XRD spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.2 700 °C’ de 48 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen $\alpha+\beta+\delta+\gamma$ -Bi₂O₃ fazına sahip örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması (a) A1, (b) A2, (c) A3, (d) A4 ve (e) A5

Şekilde de görüldüğü gibi 700 °C’ de 48 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen örneklerin XRD spektrumlarına bakıldığında tamamen α fazına sahip olmadıkları diğer piklerden de görüleceği gibi β , γ ve δ -fazına da sahip oldukları görülmektedir. Sonuç olarak, 700 °C’ de 48 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen bütün örnekler kararlı olmayan karışık bir faza sahiptirler.

Şekil 5.3’ de karışık faza sahip olan 750 °C’ de 48 saat sentezlenerek elde edilen örneklerin karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 5.3 750 °C’ de 48 saat ısıl işleme tabi tutularak elde edilen $\alpha+\beta+\delta+\gamma$ -Bi₂O₃ fazına sahip örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması (a) A1, (b) A2, (c) A3, (d) A4 ve (e) A5

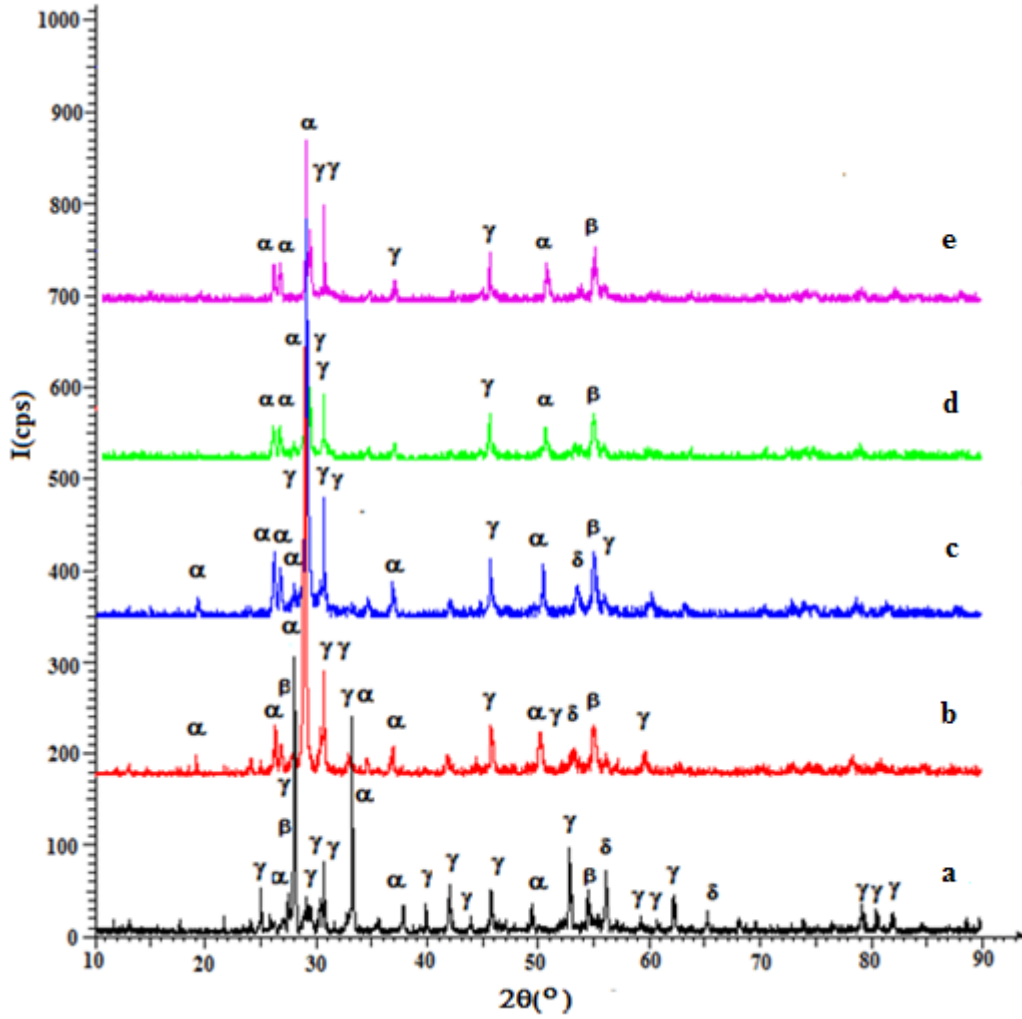
Çizelge 5.3’ de 750 °C’ de 48 saat ısıl işleme tabi tutularak elde edilen örneklerin XRD spektrumları kullanılarak elde edilen belirli piklere ait açı değerleri, pik şiddeti, piklere tekabül eden tabakalar arasındaki uzaklık değerleri görülmektedir.

Çizelge 5.3 750 °C’ de 48 saat ısıl işleme tabi tutularak elde edilen örneklerin XRD spektrumlarını kullanarak elde edilen belirli piklere ait açı değerleri, pik şiddeti, piklere tekabül eden tabakalar arasındaki uzaklık değerleri

Örnekler	I	2θ	d	I %
A1	33.3	54.809	1.67357	13.3
	41.4	46.351	1.95732	16.5
	51.4	25.751	3.45685	20.5
	65.1	28.930	3.08376	26.0
	66.4	26.922	3.30912	26.5
	79.3	27.869	3.19872	31.6
	96.6	33.194	2.69677	38.5
	251	27.389	3.25371	100.0
A2	36.1	50.083	1.81986	16.2
	47.2	45.771	1.98075	21.2
	50.0	26.165	3.40312	22.5
	52.6	54.975	1.66893	23.6
	123	30.561	2.92281	55.4
	193	28.949	3.08184	86.7
	223	28.790	3.09853	100.0
A3	38.7	26.692	3.33708	16.0
	40.0	50.326	1.81163	16.5
	60.3	26.080	3.41398	24.8
	60.6	45.652	1.98566	25.0
	68.0	54.989	1.66852	28.0
	99.6	30.594	2.91976	41.0
	243	28.969	3.07970	100.0
A4	50.2	50.860	1.79386	20.4
	51.2	26.792	3.32488	20.8
	67.7	45.700	1.98369	27.5
	75.9	55.196	1.66276	30.8
	114	30.746	2.90569	46.3
	242	29.104	3.06574	98.4
	246	29.439	3.03165	100.0
A5	32.0	26.654	3.34179	22.2
	32.3	26.047	3.41828	22.3
	35.6	50.775	1.79668	24.7
	40.2	55.097	1.66552	27.8
	45.5	45.570	1.98903	31.4
	57.3	29.315	3.04414	39.6
	89.3	30.618	2.91757	61.7
	145	28.971	3.07955	100.0

Şekil 5.3’ de ve Çizelge 5.3’ de görüldüğü gibi 750 °C’ de 48 saat sentezlenerek elde edilen bütün örnekler karışık faza sahiptirler. Bu nedenle katkı oranının değişiminin ya da sentezleme sıcaklığının değişiminin örneklerin kararlılığı üzerinde nasıl bir rol oynadığı konusunda yorum yapılamamaktadır.

Şekil 5.4' de karışık faza sahip olan 800 °C' de 48 saat sentezlenerek elde edilen örneklerin karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 5.4 800 °C' de 48 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen $\alpha+\beta+\delta+\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına sahip örneklerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması (a) A1, (b) A2, (c) A3, (d) A4 ve (e) A5

Çizelge 5.4' de 800 °C' de 48 saat ısıtılma tabi tutularak elde edilen örneklerin XRD spektrumları kullanılarak elde edilen belirli piklere ait açılarda pik şiddeti, piklere tekabül eden tabakalar arasındaki uzaklık değerleri görülmektedir.

Çizelge 5.4 800 °C’ de 48 saat ısıtma işlemine tabi tutularak elde edilen örneklerin XRD spektrumlarını kullanarak elde edilen belirli piklere ait açılarda değerleri, pik şiddeti, piklere tekabül eden tabakalar arasındaki uzaklık değerleri

Örnekler	I	2θ	d	I %
A1	43.9	54.424	1.68451	16.8
	45.8	41.909	2.15393	17.5
	53.3	24.922	3.56994	20.3
	60.5	56.046	1.63955	23.1
	73.5	30.627	2.91669	28.1
	81.8	52.762	1.73359	31.2
	216	33.160	2.69942	82.6
	262	27.897	3.19557	100.0
A2	37.9	30.291	2.94832	10.6
	40.6	45.758	1.98131	11.4
	40.9	26.150	3.40505	11.5
	41.0	54.976	1.66890	11.5
	43.4	50.097	1.81937	12.2
	82.3	30.586	2.92051	23.1
	356	28.788	3.09870	100.0
A3	43.5	50.404	1.80902	13.7
	49.4	26.668	3.34006	15.5
	51.7	55.010	1.66796	16.2
	52.0	45.617	1.98708	16.3
	55.1	26.094	3.41222	17.3
	102	30.580	2.92105	31.9
	318	29.033	3.07310	100.0
A4	25.9	26.018	3.42194	26.4
	26.1	50.681	1.79978	26.6
	34.6	54.973	1.66897	35.2
	39.1	45.555	1.98965	39.8
	49.2	29.294	3.04636	50.0
	54.5	30.589	2.92027	55.5
	98.3	28.930	3.08382	100.0
A5	32.0	26.654	3.34179	22.2
	32.3	26.047	3.41828	22.3
	35.6	50.775	1.79668	24.7
	40.2	55.097	1.66552	27.8
	45.5	45.570	1.98903	31.4
	57.3	29.315	3.04414	39.6
	89.3	30.618	2.91757	61.7
	145	28.971	3.07955	100.0

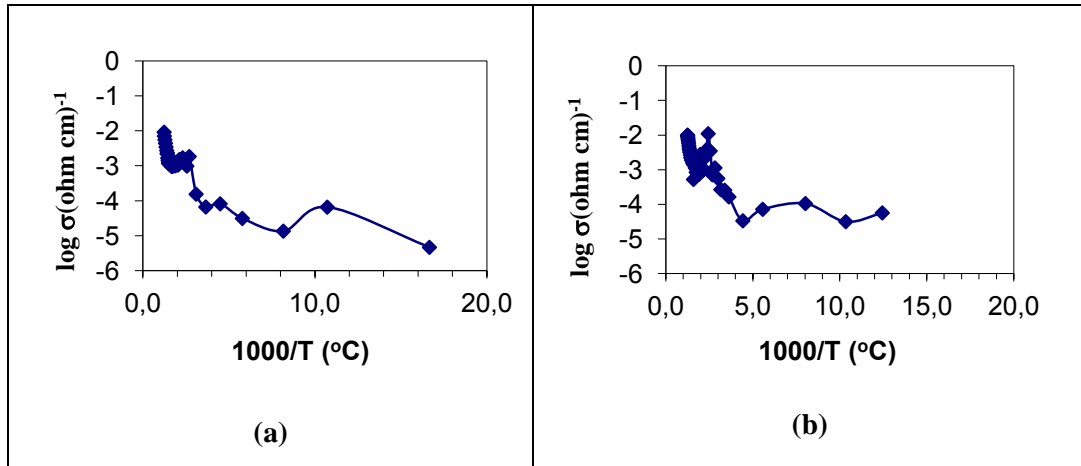
Şekil 5.4 ve Çizelge 5.4’ de görüldüğü gibi 800 °C’ de 48 saat sentezlenerek elde edilen bütün örnekler karışık faza sahiptirler. Bu nedenle katkı oranının değişiminin ya da sentezleme sıcaklığının değişiminin örneklerin kararlılığı üzerinde nasıl bir rol oynadığı konusunda yorum yapılamamaktadır.

5.2 Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemlerine ait örnekler için dört-nokta d.c. metodu ile alınan ölçüm verileri kullanılarak elde edilen grafikler ayrı ayrı verilip yorumları takip eden kısımlarda verilmiştir.

5.2.1 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemi için alınan elektriksel iletkenlik ölçümleri

Şekil 5.5’ de, 700 °C’ de sentezlenen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemi için karışık fazlara ait olan A1 ve A5 örneklerinin dört-nokta d.c. metodu ile alınan iletkenlik ölçüm verileri kullanılarak $\log \sigma$ ’ nın $1000/T$ ’ ye karşı çizilen grafikleri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi karışık fazlara sahip olan A1 ve A5 örneklerinin sıcaklık aralıkları ve aynı şekilde bu sıcaklıklara tekabül eden iletkenlik katsayılarının birbirinden farklıdır.

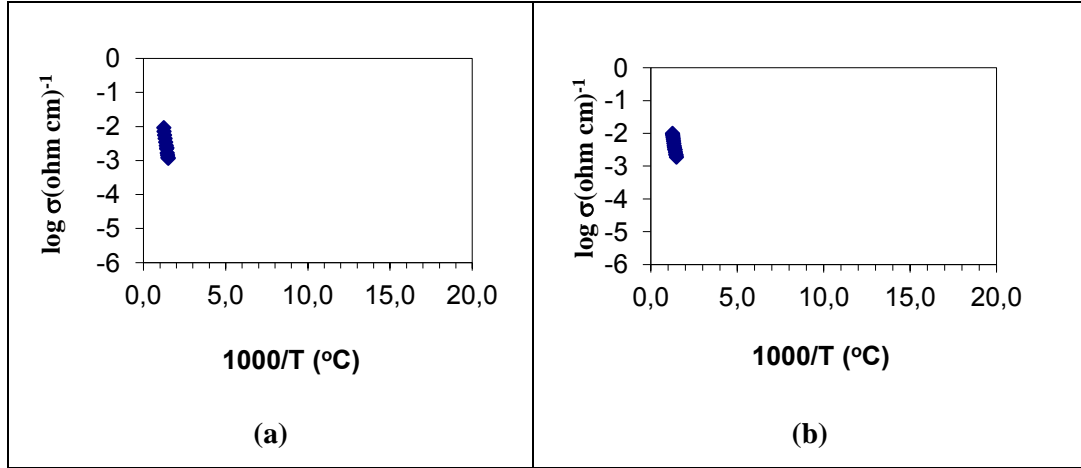


Şekil 5.5 700 °C’ de 48 saat süreyle sentezlenerek elde edilen örneklerin iletkenlik grafikleri (a) A1, (b) A5

Grafikteki değişimler incelendiğinde ~ 650 °C’ ye varan değerlerde heterojen fazlara ait örneklerin sıcaklıklarının artışı ile elektriksel iletkenliklerinin de arttığı gözlenmektedir. Buna bağlı olarak sıcaklık artışı ile oksijen iyonlarının hızları arttığı düşünülmüştür. Ayrıca oda sıcaklığında yalıtkan halde oldukları ve sıcaklığın artması ile örnekler iletken hale geçmiştir.

Şekil 5.6’ da 700 °C’ de 48 saat süreyle sentezlenerek elde edilen ve karışık fazlara ait olan A1 ve A5 örneklerinin belirli sıcaklık aralıklarında seçilen bölgelerdeki iletkenlik

grafikleri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi grafiklerde görülen, seçilmiş bölgelerdeki eğrilerin eğimlerinden faydalanarak karışık fazlara sahip olan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemin örneklerine ait $\log \sigma'$ nın $1000/T'$ ye karşı çizilen grafikleri çizilmiştir.



Şekil 5.6 700 °C' de 48 saat süreyle sentezlenerek elde edilen ve karışık fazlara ait olan örneklerin belli sıcaklık aralıklarında seçilen bölgelerde iletkenlik grafikleri (a) A1, (b) A5

Elde edilen grafiklerde görülen yüksek sıcaklık bölgelerindeki düzgün eğime sahip eğrilerden faydalanarak tespit edilen sıcaklık değerleri ve bu değerlere karşılık gelen iletkenlik katsayı değerleri daha önceki bölümde verilen ve aktivasyon enerjisi E_a' yı hesaplamak için kullanılan Denklem 3.8' de yerine konularak her bir örneğin aktivasyon enerji değerleri hesap edilmiştir.

Karışık fazlara sahip olmalarına rağmen bu eğrilere ait belirlenmiş olan sıcaklık aralıklarında sabit eğime sahip olmaları aktivasyon enerjilerini hesaplamamıza engel değildir. Seçilen sıcaklık bölgesine ait minimum ve maksimum sıcaklık değerleri, minimum ve maksimum iletkenlik değerleri ve bu sıcaklık aralıklarına tekabül eden aktivasyon enerji değerleri Çizelge 5.5' de verilmektedir.

Çizelge 5.5 700 °C’ de 48 saat sentezlenen örneklerin sıcaklık, iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri

	%x mol	$\sigma_1 (\Omega.cm)^{-1}$	$\sigma_2 (\Omega.cm)^{-1}$	T ₁ (K)	T ₂ (K)	E _a (eV)	Faz
A1	x=5	1,16×10 ⁻³	9,20×10 ⁻³	931	1075	1,24	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$
A5	x=25	1,89×10 ⁻³	9,97×10 ⁻³	950	1074	1,19	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$

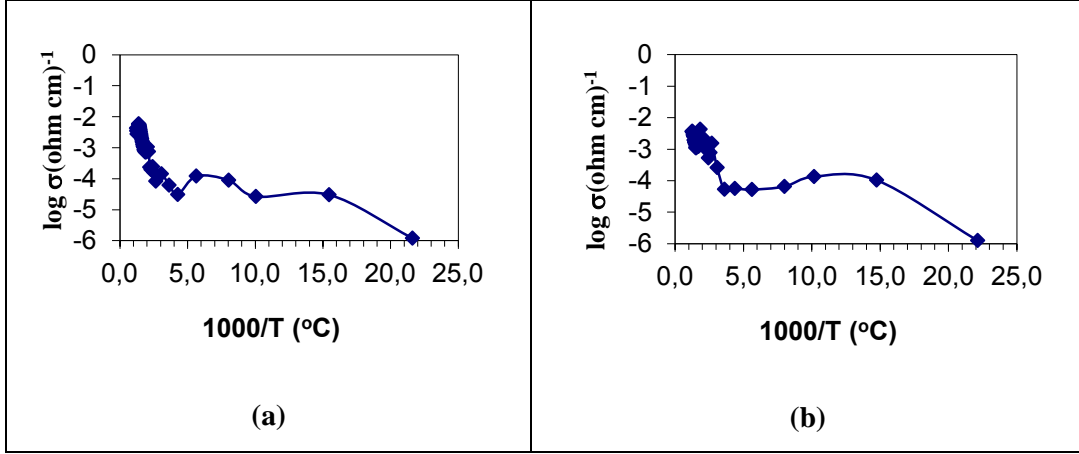
Çizelge 5.5’ de verilen 700 °C’ de 48 saat ısıtılma tabi tutulan örneklerin katkı mol yüzdelere bağlı olarak farklı sıcaklıktaki iletkenlikleri de görülmektedir. Karışık fazlara ait iletkenlik değerleri katkı madde miktarının artışı ile artmıştır. Ayrıca iletkenlik artarken aktivasyon enerjisinde düşme gözlenmiştir. A1 ve A5 örneklerin ölçüm sırasında çıkılan maksimum sıcaklıklardaki iletkenlikleri örneklere ait iletkenlik eğrilerinden doğrudan doğruya elde edilen değerleri de Çizelge 5.6’ da verilmektedir.

Çizelge 5.6 700 °C’ de 48 saat sentezlenen örneklerin iletkenlik değerleri

Örnekler	Sentezleme sıcaklığı (°C)	Faz	Ortam sıcaklığı (°C)	$\sigma_{max} (\Omega.cm)^{-1}$
A1	700	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	802	9,20×10 ⁻³
A5	700	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	801	9,97×10 ⁻³

Çizelgede görüldüğü gibi iletkenlik değerlerinin 10⁻³ mertebelerine ulaştığı görülmektedir. A1 örneğine ait 802 °C’ de ölçülen iletkenlik değeri $\sigma_{max} = 9,20 \times 10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$ dir. A5 örneğine ait 801 °C’ de ölçülen iletkenlik değeri $\sigma_{max} = 9,97 \times 10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$ dir

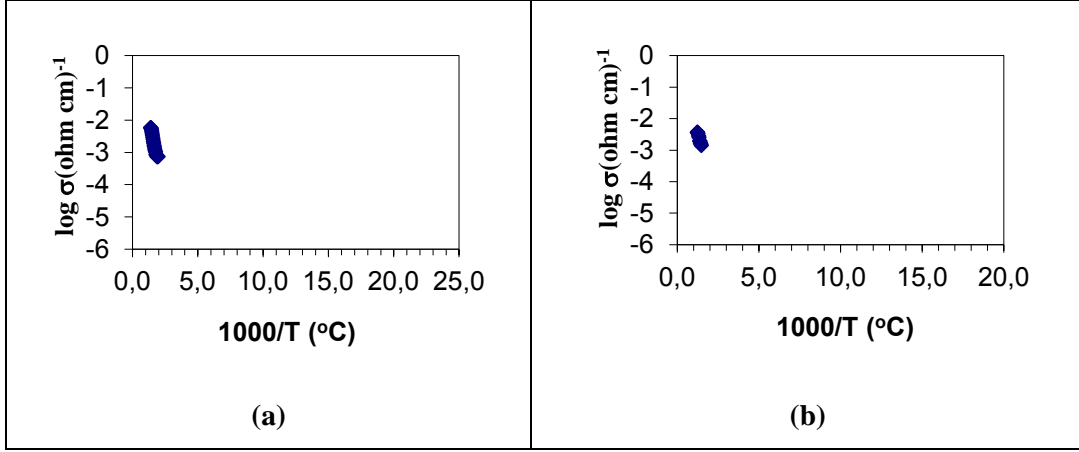
Şekil 5.7’ de, 800 °C’ de sentezlenen (Bi₂O₃)_{1-x}(Sm₂O₃)_x ikili sistemi için karışık fazlara ait olan A1 ve A5 örneklerinin dört-nokta d.c. metodu ile alınan iletkenlik ölçüm verileri kullanılarak log σ ’ nın 1000/T’ ye karşı çizilen grafikleri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi karışık fazlara sahip olan A1 ve A5 örneklerinin sıcaklık aralıkları ve aynı şekilde bu sıcaklıklara tekabül eden iletkenlik katsayıları birbirinden farklıdır.



Şekil 5.7 800 °C’de 48 saat süreyle sentezlenerek elde edilen örneklerin iletkenlik grafikleri (a) A1, (b) A5

Grafikteki değişimler incelendiğinde $\sim 500 \text{ °C}$ ’ye varan değerlerde heterojen fazlara ait örneklerin sıcaklıklarının artışı ile elektriksel iletkenliklerinin de arttığı gözlenmektedir. Buna bağlı olarak sıcaklık artışı ile oksijen iyonlarının hızları arttığı düşünülmektedir. Ayrıca oda sıcaklığında yalıtkan halde oldukları ve sıcaklığın artması ile örnekler iletken hale geçmiştir.

Şekil 5.8’de 800 °C ’de 48 saat süreyle sentezlenerek elde edilen ve karışık fazlara ait olan A1 ve A5 örneklerinin belirli sıcaklık aralıklarında seçilen bölgelerdeki iletkenlik grafikleri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi seçilmiş bölgelerdeki eğrilerin eğimlerinden faydalanarak karışık fazlara sahip olan $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemin örneklerine ait $\log \sigma$ ’nın $1000/T$ ’ye karşı çizilen grafikleri çizilmiştir.



Şekil 5.8 800 °C’ de 48 saat süreyle sentezlenerek elde edilen ve karışık fazlara ait olan örneklerin belli sıcaklık aralıklarında seçilen bölgelerde iletkenlik grafikleri (a) A1, (b) A5

(Bi₂O₃)_{1-x}(Sm₂O₃)_x ikili sisteminin 800 °C’ de sentezlenen örnekleri için eğimin sabit olduğu ve karışık fazlara sahip olması belirli sıcaklıklar arasındaki bölgelerde yukarıda anlatılan işlemler yapılmıştır. Elde edilen sıcaklık bölgesine ait minimum ve maksimum sıcaklık değerleri, minimum ve maksimum iletkenlik değerleri ve bu sıcaklık aralıklarına tekabül eden aktivasyon enerji değerleri Çizelge 5.7’ de verilmektedir.

Çizelge 5.7 800 °C’ de 48 saat sentezlenen örneklerin sıcaklık, iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri

	%x mol	$\sigma_1 (\Omega.cm)^{-1}$	$\sigma_2 (\Omega.cm)^{-1}$	T ₁ (K)	T ₂ (K)	E _a (eV)	Faz
A1	x=5	$7,33 \times 10^{-4}$	$5,77 \times 10^{-3}$	782	994	0,65	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$
A5	x=25	$1,40 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-3}$	944	1078	0,61	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$

Çizelge 5.7’ de verilen 800 °C’ de 48 saat ısıtılma tabi tutulan örneklerin katkı mol yüzdelere bağlı olarak farklı sıcaklıktaki iletkenlikler görülmektedir. Karışık fazlara ait iletkenlik değerleri katkı madde miktarının artışı ile artmıştır. Ayrıca iletkenlik artarken aktivasyon enerjisinde düşme gözlenmiştir. A1 ve A5 örneklerinin ölçüm sırasında çıkılan maksimum sıcaklıklardaki iletkenlikleri, örneklere ait iletkenlik eğrilerinden doğrudan doğruya elde edilen değerleri de Çizelge 5.8’ de verilmektedir.

Çizelge 5.8 800 °C' de 48 saat sentezlenen örneklerin iletkenlik değerleri

Örnekler	Sentezleme sıcaklığı (°C)	Faz	Ortam sıcaklığı (°C)	σ_{\max} ($\Omega.cm$) ⁻¹
A1	800	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	711	$5,82 \times 10^{-3}$
A5	800	$\alpha+\beta+\delta+\gamma$	797	$3,71 \times 10^{-3}$

Çizelgede görüldüğü gibi, iletkenlik değerlerinin 10^{-3} mertebelerine ulaştığı görülmektedir. A1 örneğine ait 711 °C' de ölçülen iletkenlik değeri $\sigma_{\max} = 5,82 \times 10^{-3}$ ($\Omega.cm$)⁻¹ dir. A5 örneği değerine ait 797 °C' de ölçülen iletkenlik değeri $\sigma_{\max} = 3,71 \times 10^{-3}$ ($\Omega.cm$)⁻¹ dir.

BÖLÜM VI

SONUÇ

Bu çalışmada, katı hal reaksiyonu yöntemiyle değişik sıcaklıklarda sentezlenerek üretilen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ($x = \% 5, 10, 15, 20, 25$ mol) ikili sistem örneklerinin XRD ve dört-nokta d.c. metodu ile elde edilen verilerin detaylı bir şekilde incelenmesi yapılmıştır ve elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir:

1. Elde edilen XRD sonuçlarına göre $700\text{ }^\circ\text{C}$, $750\text{ }^\circ\text{C}$ ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 48 saat ısıtılma tabi tutulan hiçbir örnekte homojen faz elde edilememiştir. Bütün örneklerin karışık fazlara sahip olduğu görülmüştür.
2. $700\text{ }^\circ\text{C}$ ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 48 saat süreyle sentezlenerek elde edilen ve karışık fazlara sahip olan A1 ve A5 örneklerinin iletkenlik değerlerine bakıldığında bu değerlerin beklenildiği gibi 10^{-1} mertebesinde değil, 10^{-3} mertebelerine ulaştıkları görülmektedir. Yani bu örneklerin iyi bir oksijen iyonik iletkenlik özelliğine sahip olmadıkları anlaşılmıştır.
3. $700\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 48 saat ısıtılma tabi tutulan A1 ve A5 örneklerine ait ölçülen iletkenlik değerleri sırasıyla $\sigma_{\max} = 9,20 \times 10^{-3} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ ve $\sigma_{\max} = 9,97 \times 10^{-3} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ dir.
4. $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 48 saat ısıtılma tabi tutulan A1 ve A5 örneklerine ait ölçülen iletkenlik değerleri sırasıyla $\sigma_{\max} = 5,82 \times 10^{-3} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ ve $\sigma_{\max} = 3,71 \times 10^{-3} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ dir.
5. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sisteminde $700\text{ }^\circ\text{C}$, $750\text{ }^\circ\text{C}$ ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 48 saat ısıtılma tabi tutulan bütün örneklerden elde edilen katı elektrolitlerin, katı oksit yakıt pillerinde (KOYP) kullanılamayacağı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Durmuş, S., Gadelenyum trioksit katkılanmış bizmut trioksit polimorflarının sentezlenmesi, karakterizasyonu ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2008.
- [2] Bulut, Ö. D., Gadelenyum ve evropiyum katkılanmış bizmut trioksit polimorflarının kristallografik ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, E. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2010.
- [3] Yılmaz, S., Turkoglu, O. and Belenli, I., Measurement and properties of the oxide ionic conductivity of β -phase in the binary system of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$, Materials Chemistry and Physics, 112, 472-477, 2008.
- [4] Turkoglu, O., Altıparmak, F., and Belenli, I., Stabilization of Bi_2O_3 Polymorphs with Sm_2O_3 Doping, Chem. Pap., 57(5), 304-308, 2003.
- [5] Turkoglu, O. and Belenli, I., Electrical conductivity of γ - Bi_2O_3 - V_2O_5 solid solution, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 73, 1001-1012, 2003.
- [6] Watanabe, A. and Sekita, M., Stabilized δ - Bi_2O_3 phase in the system Bi_2O_3 - Er_2O_3 - WO_3 and its oxide-ion conduction, Solid State Ionics, 176, 2429-2433, 2005.
- [7] Bozoklu, M., Turkoglu, O., Yılmaz, S., Arı, M. and Belenli, I., 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, 1239-1247, 2010.
- [8] Ekhekar, S. and Bichile, G.K., Synthesis and structural characterization of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ and $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ solid solutions, Bull. Mater. Sci., 27, 19-22, 2004.
- [9] Türkoğlu, O., Arı, M., Soylak, M. and Belenli, I., Synthesis and properties of β type $\text{Bi(III)}_{2-2x}\text{Dy(II)}_{2x}\text{O}_{3-x_x}$ solid solution, Journal of Materials, 40, 2951-2957, 2005.
- [10] Turkoglu, O., Soylak, M. and Belenli I., Synthesis and characterization of β type solid solution in the binary system of Bi_2O_3 - Eu_2O_3 , Bull. Mater. Sci., 25, 583-588, 2002.
- [11] Jung, D.W., Duncan, K.L., Camaratta, M.A., Lee, K.T., Nino, J.C. and Wachsman, E.D., Effect of Annealing Temperature and Dopant Concentration on the Conductivity Behavior in $(\text{DyO}_{1.5})_x$ - $(\text{WO}_3)_y$ - $(\text{BiO}_{1.5})_{1-x-y}$, The American Ceramic Society, 93, 1384-1391, 2010.

- [12] Jovalekic, C., Zdujic, M., Poleti, D., Karanovic, L. and Mitric, M., Structural and electrical properties of the $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZrO}_2$ system, *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 1321-1329, 2008.
- [13] Alizadeh, M., Maghsoudipour, A., Moztarzadeh, F., Ahmadi, K. and Saremi, M., Sintering Behavior of Y_2O_3 Doped Bi_2O_3 Ceramics, *Science of Sintering*, 39, 215-221, 2007.
- [14] Kant, R., Singh, K. and Pandey, O.P., Synthesis and characterization of bismuth vanadate electrolyte material with aluminium doping for SOFC application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 455-462, 2008.
- [15] Fruth, V., Popa, M., Bergerc, D., Ionica, C.M. and Jitianua, M., Phases investigation in the antimony doped Bi_2O_3 system, *Journal of the European Ceramic Society*, 2, 1295-1299, 2004.
- [16] Webster, N.A.S., Ling, C.D., Raston, C.L. and Lincoln, F.J., The structure and conductivity of new fluorite-type $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ materials, *Solid State Ionics*, 178, 1451-1457, 2007.
- [17] Zhao, W., An, S. and Ma, L., Processing and Characterization of Bi_2O_3 and Sm_2O_3 Co doped CeO_2 Electrolyte for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell, *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 1496-1502, 2011.
- [18] Nakayama, S., 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), *Ceramics International*, 28, 907-910, 2002.
- [19] Koutcheiko, S., Yoo, Y. and Davidson, I., Electrical, thermal and catalytic properties of $\text{CeO}_2\text{-Sm}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ ceramics, *Ceramics International*, 31, 965-971, 2005.
- [20] Zhong, G., Wang, J. and Zeng, Z., The doping effects in $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oxide ionic conductor, *physica status solidi*, 245, 2737-2742, 2008.
- [21] Laurent, K., Wang, G.Y., Nenez, S.T. and Wang, Y.L., Structure and conductivity studies of electrodeposited $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, *Solid State Ionics*, 178, 1735-1739, 2008.
- [22] Punn, R., Feteira, A.M., Sinclair, D.C. and Greaves, C., Enhanced Oxide Ion Conductivity in Stabilized $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, *Journal of American Chemical Society*, 128, 15386-15387, 2006.
- [23] Fruth, V., Ianculescu, A., Berger, D., Preda, S., Voicu, G., Tenea, E. and Popa, M., Synthesis, structure and properties of doped Bi_2O_3 , *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 3011-3016, 2006.

- [24] Jiang, N. and Wachsman, E.D., Structural Stability and Conductivity of Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides, *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 3057-64, 1999.
- [25] Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H. and Aldinger, F., Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure and Ionic Conductivity, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 1801-1826, 1999.
- [26] Boivin, J.C., Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors, *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 1261-1266, 2001.
- [27] Fruth, V., Dobrescu, G., Bratan, V., Hornoiu, C., Preda, S., Andronesco, C. and Popa M., Structural and electrochemical features of Bi₂O₃-based fast oxide ion conductors, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 4421-4424, 2007.
- [28] Hui, S.R., Roller, J., Yick, S., Zhang, X., Petit, C.D., Xie, Y., Maric, R. and Ghosh, D., A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes, *Journal of Power Sources*, 172, 493-502, 2007.
- [29] Stambouli, A.B. and Traversa, E., Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 433-455, 2002.
- [30] Krok, F., Abrahams, I., Wrobel, W., Szmigiel, A.K. and Dygas, J.R., Oxide-ion conductors for fuel cells, *Materials Science-Poland*, 24, 13-22, 2006.