

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

CeO₂, Pr₂O₃ VE Dy₂O₃ DOPE EDİLMİŞ Bi₂O₃ POLİMORFLARININ SENTEZİ,
KRİSTALLOGRAFİK VE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

ERSAY ERSOY

Eylül 2010

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

CeO₂, Pr₂O₃ VE Dy₂O₃ DOPE EDİLMİŞ Bi₂O₃ POLİMORFLARININ SENTEZİ,
KRİSTALLOGRAFİK VE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

ERSAY ERSOY

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Özlem SARIÖZ

Eylül 2010

Ersay Ersoy tarafından Yrd. Doç. Dr. Özlem SARIÖZ ve Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU danışmanlığında hazırlanan “CeO₂, Pr₂O₃ ve Dy₂O₃ Dope Edilmiş Bi₂O₃ Polimorflarının Sentezi, Kristallografik ve Elektriksel İletkenlik Özelliklerinin Araştırılması” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

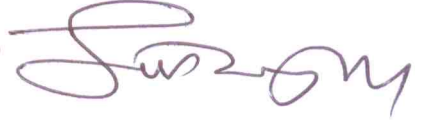
Başkan : Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ (Mersin Üniversitesi)



Üye : Prof. Dr. Osman SERİNDAG (Çukurova Üniversitesi)



Üye : Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU (Erciyes Üniversitesi)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Özlem SARIÖZ (Niğde Üniversitesi)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Gülşah KURT (Aksaray Üniversitesi)



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından 13/09/2010 tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

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

Doç. Dr. Nurettin ACIR
MÜDÜR

ÖZET

CeO₂, Pr₂O₃ VE Dy₂O₃ DOPE EDİLMİŞ Bi₂O₃ POLİMORFLARININ SENTEZİ, KRİSTALLOGRAFİK VE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ERSOY, Ersay

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Özlem SARIÖZ

İkinci Danışman : Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

Eylül 2010, 175 sayfa

Bu çalışmada; Bi₂O₃-CeO₂, Bi₂O₃-Pr₂O₃ ve Bi₂O₃-Dy₂O₃ ikili sistemlerinde bilinmeyen yeni fazların elde edilmesine çalışıldı. Çalışmalarda Bi₂O₃ içerisine CeO₂, Pr₂O₃, Dy₂O₃ metal oksit bileşikleri farklı katkı konsantrasyonlarında katkılanarak, karışımlar ayrı ayrı porselen kayıkçıklar içerisinde 48 saatlik sürelerde 600-800 °C arasında ısı işlem yapılarak katı hal reaksiyonları gerçekleştirildi. Açık atmosferde yürütülen tepkimelerde elde edilen ürünler X-ışınları toz difraksiyonu yöntemi ile karakterize edildi. X-ışınları toz difraksiyon sistemi ile alınan toz desenlerinin indekslemeleri yapılarak birim hücre parametreleri saptandı. Sonuç olarak, bazı katkı konsantrasyonlarında katı çözeltiler, bazı bölgelerde ise heterojen katı karışımlar olduğu tespit edildi. Bi₂O₃-CeO₂ ve Bi₂O₃-Pr₂O₃ ikili sistemlerinde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda tamamen heterojen katı karışım bölgelerine sahip olduğu görüldü. Bi₂O₃-Dy₂O₃ ikili sisteminde $0.10 \leq \% Dy_2O_3 \leq 0.25$ mol aralığında δ -Bi₂O₃ tipinde katı çözelti bölgesinin oluştuğu tespit edildi. Elde edilen tek fazlı örnekler çoğaltılarak dönerek kaplama sisteminde (spin coating) ince filmleri üretildi. İnce filmleri uygulanan katı elektrolitler dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçümü, SEM ve TG/DTA analizleri ile karakterize edildi. Karakterizasyonlar sonucunda katı oksit yakıt hücresi üretiminde kullanılabilir elektrolit için en uygun katkı konsantrasyonları belirlendi.

Anahtar sözcükler: Bi₂O₃, CeO₂, Pr₂O₃, Dy₂O₃, Katı çözelti, İnce film, Dönerek kaplama, X-ışınları toz difraksiyonu (XRD), SEM

SUMMARY

THE INVESTIGATION OF THE SYNTHESIZES, CRYSTALLOGRAPHIC AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY PROPERTIES OF Bi_2O_3 POLYMORPHS DOPED WITH CeO_2 , Pr_2O_3 AND Dy_2O_3

ERSOY, Ersay

Nigde University

Institute of Science

Department of Chemistry

Supervisor : Assistant Professor Dr. Özlem SARIÖZ

Co-Advisor : Professor Dr. Orhan TÜRKÖĞLU

September 2010, 175 pages

In this study; it was studied to obtain unknown new phases in $\text{Bi}_2\text{O}-\text{CeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Pr}_2\text{O}_3$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Dy}_2\text{O}_3$ dual systems. In the studies by doping CeO_2 , Pr_2O_3 , Dy_2O_3 metal oxide compounds into the Bi_2O_3 in different extender concentrations, the solid state reactions are implemented by doing heat treatment to the mixtures, which were in separate porcelain oval platters, between 600-800 °C in 48 hours periods. The products that are obtained from the reactions carried out in the open atmosphere were characterized by the method of X-ray powder diffraction. By doing the indexations of the powder patterns that were taken by the X-ray powder diffraction system, unit cell parameters were accounted. As a result, it was determined that in some of the extender concentrations there were solid solutions, and in some parts there were heterogeneous solid mixtures. At the end of the empirical studies that were done on the $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Pr}_2\text{O}_3$ dual systems, it was seen that they had heterogeneous solid mixture parts. In the $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Dy}_2\text{O}_3$ dual system, in the $0.10 \leq \% \text{Dy}_2\text{O}_3 \leq 0.25$ mole gap it was determined that a solid solution area had occurred in the type of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. By multiplying the simple phase samples that were obtained, thin films are produced in the spin coating system. Thin film applied solid electrolytes were characterized with the four points d.c. electrical conductivity measurement, SEM and TG/DTA analysis. As a result of the characterizations the most suitable extender concentrations have been determined for the electrolytes that can be used in the solid oxide fuel cell production.

Keywords: Bi_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Dy_2O_3 , Solid electrolyte, Thin film, Spin coating, X-ray diffraction (XRD), SEM

ÖNSÖZ

Bu çalışma, günümüzde oldukça popüler hale gelen ve alternatif enerji kaynaklarından birisi olan katı oksit yakıt pilleri ile ilgilidir. Katı oksit yakıt pillerinde kullanılacak üç farklı ikili sistemin sentez ve karakterizasyonları gerçekleştirilmeye çalışıldı. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda tek fazlı katı elektrolitlerin ayrı ayrı ince filmleri üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin karakterizasyonları yapıldıktan sonra katı oksit yakıt pili üretimine en uygun katı elektrolitler belirlenmiştir.

Bu çalışma ülkemizde katı oksit yakıt pillerinde kullanılacak Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin ince filmlerinin üretimi ve karakterizasyonları bakımından bilim dünyasına ve sanayiye yenilik kazandırmıştır. Aynı zamanda yenilenebilir ve alternatif enerjileri kaynakları ile ilgili araştırmalara da örnek teşkil etmektedir.

Ülkemiz, dışa bağımlı olduğumuz fosil yakıtların kullanılmasını önümüzdeki yıllarda azaltmalı, şimdiden yenilenebilir enerji kaynaklarına doğru yönelmeli, gerekli araştırma geliştirme çalışmalarını ve yatırımları yapmalıdır. Bu çalışmanın sanayimize ve üniversitelerimizde yakıt pilleri ile ilgili yapılan çalışmalara katkıda bulunmasını dilerim.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamda tez danışmanlığımı üstlenen, bu çalışmalar esnasında ilgi ve yardımını esirgemeyen Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Özlem SARIÖZ'e ve Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Hocam Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans çalışmam süresince destek veren Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Hocam Vefa MURADOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarımda ilgi, destek ve manevi yardımlarını esirgemeyen tez arkadaşlarım Handan ÖZLÜ'ye, Caner BİLİR'e ve Soner ÇAKAR'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi destekleri ile yanımda olan arkadaşlarım Mehmet BOZOKLU'ya, Semra DURMUŞ'a ve Fatih Mehmet KAYA'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda manevi desteklerinden dolayı Niğde Üniversitesi'nde yüksek lisans öğrenimi gören arkadaşlarım Sena ÖZNERGİZ'e ve Koray BUHURCU'ya teşekkür ederim.

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde gerçekleştirilen analiz çalışmalarında titizlik ve yakın ilgisinden dolayı Fatma KILIÇ'a, İhsan AKŞİT'e, Altınay BOYRAZ, Semiha AYDIN'a ve Mustafa KARSLI'ya teşekkür ederim.

Bütün eğitim ve öğretim hayatım boyunca her zaman maddi ve manevi yönden desteğim olan, beni yetiştiren annem Refika ERSOY'a, babam Ali ERSOY'a ve kardeşim Erbay ERSOY'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
SUMMARY.....	iv
ÖNSÖZ.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
FOTOĞRAF VB.MALZEMELER DİZİNİ.....	xvii
KISALTMA VE SİMGELER.....	xix
BÖLÜM I. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Yakıt Pilleri	4
2.1.1 Yakıt pilinde reaktantların aktarımı	6
2.1.2 Elektrokimyasal reaksiyon	6
2.1.3 Elektrolit aracılığıyla iyonik iletim ve dış devre aracılığıyla elektronik iletim.....	7
2.1.4 Yakıt pilinden ürünlerin aktarılması süreci.....	8
2.2 Yakıt Pili Çeşitleri	8
2.3 Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)	11
2.4 Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Bi ₂ O ₃ Tabanlı Katı Elektrolitler.....	16
BÖLÜM III. İNCE FİLM ÜRETİMİNDE VE KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN TEKNİKLER.....	29
3.1 Giriş	29
3.2 X-Işınları Difraksiyon Yöntemi (XRDS).....	29
3.2.1 X-ışını difraksiyonu (XRD).....	30
3.2.2 XRD ölçümü ile kristal yapı analizi.....	31
3.2.3 Difraksiyon desenlerinin yorumu.....	32
3.2.4 XRD paket programlarının kullanımı.....	33
3.2.4.1 CuK α_2 elimine edilmesi.....	33
3.2.4.2 Zemin düzeltilmesi.....	34
3.2.4.3 Difraksiyon piklerinin araştırılması ve değerlendirilmesi.....	35

3.2.4.4 XRD difraksiyon piklerinin indislenmesi ve birim hücre sabitlerinin hesaplanması.....	37
3.3 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Analizi.....	38
3.4 Termal Analiz.....	42
3.4.1 Termal analiz yöntemleri.....	42
3.4.2 Termogravimetri (TG).....	43
3.4.3 Diferansiyel termal analiz (DTA).....	46
3.5 Elektriksel İletkenlik.....	47
3.5.1 Elektriksel iletkenliğin açıklaması.....	47
3.5.2 Özdirencin ölçülmesi.....	52
3.5.3 Bi ₂ O ₃ ve polimorflarında iyonik iletkenlik özelliği.....	56
3.5.4 Aktivasyon enerjilerinin hesaplanması.....	60
3.6 Dönerek Kaplama (Spin Coating) Sistemi ile İnce Film Üretimi.....	62
BÖLÜM IV. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	65
BÖLÜM V. MATERYAL VE METOT.....	72
5.1 Materyal.....	72
5.1.1 Kullanılan cihaz ve ekipmanlar.....	72
5.1.1.1 Agat havan.....	72
5.1.1.2 Analitik terazi.....	72
5.1.1.3 Yüksek sıcaklığa dayanıklı alumina krozeler.....	73
5.1.1.4 Dijital yüksek sıcaklık kül fırınları.....	73
5.1.1.5 Yüksek sıcaklığa dayanıklı ince tabaka sinterleme tablaları.....	74
5.1.1.6 Otomatik agat öğütücü sistemi (ball mill).....	74
5.1.1.7 Isıtıcıly manyetik karıştırıcı	75
5.1.1.8 Bilyeli değirmen (jar mill)	75
5.1.1.9 Dönerek kaplama sistemi (spin coating).....	76
5.1.1.10 X-ışınları toz difraktometresi (XRD).....	76
5.1.1.11 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	77
5.1.1.12 Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi.....	78
5.1.1.13 DTA/TG ölçüm sistemi.....	78
5.1.2 Kullanılan kimyasallar.....	79
5.2 Metot.....	79

5.2.1 Toz katı elektrolitlerin sentezi.....	79
5.2.1.1 Stok katı karışımların hazırlanması.....	79
5.2.1.1.1 Bi ₂ O ₃ -CeO ₂ ikili sisteminin stokiyo­metrik oranları.....	80
5.2.1.1.2 Bi ₂ O ₃ -Pr ₂ O ₃ ikili sisteminin stokiyo­metrik oranları.....	80
5.2.1.1.3 Bi ₂ O ₃ -Dy ₂ O ₃ ikili sisteminin stokiyo­metrik oranları.....	81
5.2.1.2 Katı hal reaksiyonları ile sentez.....	82
5.2.1.3 Katı karışımların XRD ölçümleri.....	83
5.2.2 İnce tabaka katı elektrolitlerin üretimi.....	84
5.2.2.1 Katı elektrolitlerin çoğaltılması.....	84
5.2.2.2 Tanecik boyutlarının uygunlaştırılması.....	84
5.2.2.3 Kaplama karışımının oranlarının belirlenmesi ve hazırlanması.....	85
5.2.2.4 Toz katı elektrolitlerin ince tabaka uygulaması.....	88
5.2.2.5 Üretilen ince tabakaların boyutlandırılması ve sinterlenmesi.....	93
5.2.2.6 Optimizasyonlardan sonra belirlenen ince film üretim diyagramı.....	97
5.2.3 Toz ve ince tabaka katı elektrolitlerin XRD karakterizasyonu.....	99
5.2.3.1 XRD ile sistemdeki fazların analizi.....	99
5.2.4 İnce tabaka katı elektrolitlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümü.....	101
5.2.5 İnce tabaka katı elektrolitlerinin DTA/TG ölçümü.....	101
5.2.6 İnce tabaka katı elektrolitlerinin elektriksel iletkenliğinin ölçümü.....	101
BÖLÜM VI. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	104
6.1 Toz Katı Elektrolitlerin Sentez ve Karakterizasyonları.....	104
6.1.1 Bi ₂ O ₃ -CeO ₂ ikili sistemi.....	104
6.1.1.1 Bi ₂ O ₃ -CeO ₂ ikili katı elektrolit sisteminin sentezi.....	104
6.1.1.2 Bi ₂ O ₃ -CeO ₂ ikili sisteminin X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri.....	105
6.1.1.3 Bi ₂ O ₃ -CeO ₂ ikili sisteminin ölçüm sonuçlarının genel değerlendirmesi.....	111
6.1.2 Bi ₂ O ₃ - Pr ₂ O ₃ ikili sistemi.....	111
6.1.2.1 Bi ₂ O ₃ - Pr ₂ O ₃ ikili katı elektrolit sisteminin sentezi.....	111
6.1.2.2 Bi ₂ O ₃ -Pr ₂ O ₃ ikili sisteminin X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri.....	112

6.1.2.3 Bi ₂ O ₃ -Pr ₂ O ₃ ikili sisteminin ölçüm sonuçlarının genel değerlendirmesi.....	118
6.1.3 Bi ₂ O ₃ -Dy ₂ O ₃ ikili sistemi.....	118
6.1.3.1 Bi ₂ O ₃ -Dy ₂ O ₃ ikili katı elektrolit sisteminin sentezi.....	118
6.1.3.2 Bi ₂ O ₃ -Dy ₂ O ₃ ikili sisteminin X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri.....	119
6.1.3.3 δ-DSB fazına ait birim hücre sabitlerinin değişimi.....	126
6.1.3.4 Bi ₂ O ₃ -Dy ₂ O ₃ ikili sisteminin ölçüm sonuçlarının genel değerlendirmesi.....	127
6.2 İnce Tabaka Katı Elektrolitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonları.....	127
6.2.1 δ-DSB ince tabaka katı elektrolitleri.....	127
6.2.1.1 δ-DSB katı elektrolitlerinin çoğaltılması ve ince tabakalarının üretilmesi.....	127
6.2.1.2 δ-DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri.....	129
6.2.1.3 δ-DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin SEM ölçümleri.....	134
6.2.1.4 δ-DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin DTA/TG ölçümleri.....	138
6.2.1.5 δ-DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri.....	140
6.2.1.6 δ-DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin aktivasyon enerjileri.....	144
6.2.1.7 δ-DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin ölçüm sonuçlarının genel değerlendirmesi.....	145
BÖLÜM VII. SONUÇLAR.....	146
KAYNAKLAR.....	148
ÖZGEÇMİŞ.....	155

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Yakıt pili türlerinin özellikleri (karşılaştırmalı).....	10
Çizelge 2.2	Değişik sıcaklıklarda Bi_2O_3 bileşiğine ait fazlar.....	19
Çizelge 2.3	Bi_2O_3 fazlarına ait kristal hücre parametreleri.....	20
Çizelge 2.4	Saf $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in XRD toz deseni verileri.....	24
Çizelge 2.5	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in literatürden alınan XRD verileri	26
Çizelge 2.6	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in literatürden alınan XRD verileri.....	27
Çizelge 2.7	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in literatürden alınan XRD verileri	28
Çizelge 3.1	Termal analiz yöntemleri.....	43
Çizelge 3.2	Elektriksel iletkenliğin sınıflandırılması.....	48
Çizelge 3.3	Malzemelerin elektriksel iletkenlik değerleri.....	49
Çizelge 5.1	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ikili sistemindeki katı karışımların katkı oranları.....	80
Çizelge 5.2	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$ ikili sistemindeki katı karışımların katkı oranları.....	81
Çizelge 5.3	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ikili sistemindeki katı karışımların katkı oranları.....	82
Çizelge 5.4	Otomatik öğütücü sisteminde seçilen öğütme parametreleri.....	84
Çizelge 5.5	İnce film tabakalarının üretimlerinde kullanılan organik bağlayıcı sisteminin en uygun karışım oranları.....	87
Çizelge 5.6	Dönerek kaplama sisteminde optimize edilen parametreler ve değerleri.....	90
Çizelge 5.7	Substrat boyutlarına bağlı olarak yapılan enjeksiyon hacim taramaları.....	92
Çizelge 5.8	Optimizasyon sonucu elde edilen en uygun sinterleme ısıl işlem parametreleri.....	95
Çizelge 6.1	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x$ sisteminde gözlenen çoklu fazlar (x 'in değeri; $0.01 \leq x \leq 0.10$).....	105
Çizelge 6.2	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_x$ sisteminde gözlenen çoklu fazlar (x 'in değeri; $0.01 \leq x \leq 0.10$).....	112

Çizelge 6.3	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ sisteminde gözlenen tekli ve çoklu fazlar (x 'in değeri; $0.01 \leq x \leq 0.25$).....	119
Çizelge 6.4	DSB sisteminde ince tabaka çalışması yapılan toz katı elektrolitler...	128
Çizelge 6.5	δ -DSB ince film katı elektrolit sisteminde SEM kesit ölçümleri.....	138
Çizelge 6.6	δ -DSB ince film katı elektrolit sisteminde katkı konsantrasyonuna bağlı aktivasyon enerjileri (eV) değişimi.....	145

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Yakıt pillerinin avantajları.....	4
Şekil 2.2	Yakıt pilinin anot-elektrolit-katot yapısının basitleştirilmiş düzlemsel gösterimi.....	5
Şekil 2.3	Elektriğin elektrokimyasal üretiminde yer alan temel aşamaları gösteren yakıt pili kesiti.....	5
Şekil 2.4	Kristal örgüde hopping mekanizması.....	7
Şekil 2.5	SOFC çalışma sistemi.....	11
Şekil 2.6	Katı oksit yakıt hücresinin kısımları.....	14
Şekil 2.7	Katı oksit yakıt pili çalışma mekanizması.....	14
Şekil 2.8	SOFC'nin fabrikasyonu.....	15
Şekil 2.9	Bi_2O_3 'ün kristal yapısı	22
Şekil 2.10	Saf Bi_2O_3 'ün XRD toz deseni.....	23
Şekil 3.1	X-ışınları toz difraktometresinin bileşenleri.....	30
Şekil 3.2	X-ışınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu.....	32
Şekil 3.3	Taramalı elektron mikroskop blok diyagramı.....	42
Şekil 3.4	Termik terazi diyagramı.....	44
Şekil 3.5	DTA eğrisi.....	47
Şekil 3.6	Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEM).....	51
Şekil 3.7	Katı oksit yakıt hücresi (SOFC).....	51
Şekil 3.8	İki nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği.....	52
Şekil 3.9	Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği.....	54
Şekil 3.10	Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği çalışma prensibi.....	55
Şekil 3.11	Katı oksit yakıt hücresinde kullanılan katı elektrolit malzemelerinin sıcaklığa karşı iletkenlik derecelerinin karşılaştırılması.....	57
Şekil 3.12	Florit (CaF_2) yapı modeli.....	58
Şekil 3.13	Gattow Modeli'ne göre BiO 'ün bozuk florit (CaF_2) tipi kristal yapısı.....	59
Şekil 3.14	Sillen Modeli'ne göre BiO 'ün bozuk florit (CaF_2) tipi kristal yapısı.....	60
Şekil 3.15	Willis Modeli'ne göre BiO 'ün bozuk florit (CaF_2) tipi kristal yapısı.....	60

Şekil 3.16	$\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ grafiği.....	61
Şekil 3.17	İki bölgeli $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ grafiği.....	62
Şekil 3.18	Dönerek kaplama (spin coating) sistemi ile ince film üretimi.....	63
Şekil 4.1	Örnek çakıştırılmış XRD toz deseni	66
Şekil 4.2	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sisteminde 800 °C 48 saat ısıtılma sonrasında elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları.....	66
Şekil 4.3	Analizi yapılan numunelere ait örnek DTA/TG grafikleri.....	67
Şekil 4.4	Örnek SEM analiz görüntüleri.....	68
Şekil 5.1	Dönerek kaplama sisteminde optimize edilen dönme hızı ve dönme süresi grafiği.....	91
Şekil 5.2	İnce tabaka üretimlerinde kullanılan deneysel akış diyagramı.....	98
Şekil 5.3	Elektriksel iletkenlik ölçüm kiti.....	102
Şekil 6.1	Saf CeO_2 'in 700 °C'de ölçülen XRD toz deseni.....	106
Şekil 6.2	% 2 mol CeO_2 katkılanarak elde edilen $\alpha+\gamma$ çoklu fazına ait ölçülen XRD toz desenleri.....	107
Şekil 6.3	% 6 mol CeO_2 katkılanarak elde edilen $\alpha+\gamma$ çoklu fazına ait ölçülen XRD toz desenleri.....	108
Şekil 6.4	% 8 mol CeO_2 katkılanarak elde edilen $\alpha+\gamma$ çoklu fazına ait ölçülen XRD toz desenleri.....	109
Şekil 6.5	% 10 mol CeO_2 katkılanarak elde edilen $\alpha+\gamma$ çoklu fazına ait ölçülen XRD toz desenleri.....	110
Şekil 6.6	% 1 mol Pr_2O_3 dope edilmiş (750°C - 48 Saat) $\alpha+\delta$ heterojen fazına ait XRD toz deseni.....	113
Şekil 6.7	% 3 mol Pr_2O_3 dope edilmiş (750°C - 48 Saat) $\alpha+\delta$ heterojen fazına ait XRD toz deseni.....	114
Şekil 6.8	% 5 mol Pr_2O_3 dope edilmiş (750°C - 48 Saat) $\alpha+\delta$ heterojen fazına ait XRD toz deseni.....	115
Şekil 6.9	% 7 mol Pr_2O_3 dope edilmiş (750°C - 48 Saat) $\alpha+\delta$ heterojen fazına ait XRD toz deseni.....	116
Şekil 6.10	% 9 mol Pr_2O_3 dope edilmiş (750°C - 48 Saat) $\alpha+\delta$ heterojen fazına ait XRD toz deseni.....	117

Şekil 6.11	% 10 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri.....	120
Şekil 6.12	% 11 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri.....	121
Şekil 6.13	% 14 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri.....	122
Şekil 6.14	% 16 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri.....	123
Şekil 6.15	% 18 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri.....	124
Şekil 6.16	% 20 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri.....	125
Şekil 6.17	800 °C'de 24 saat ısıtılma işlemi sonrası sentezlenen δ -DSB örneklerinin birim hücre sabitlerinin katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi.....	126
Şekil 6.18	% 17 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri.....	130
Şekil 6.19	% 23 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri.....	131
Şekil 6.20	% 18 mol δ -DSB katı elektrolitinin ölçülen XRD toz desenleri.....	132
Şekil 6.21	% 25 mol δ -DSB katı elektrolitinin ölçülen XRD toz desenleri.....	133
Şekil 6.22	Sinterleme sonrası δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin ölçülen SEM yüzey görüntüleri.....	134
Şekil 6.23	Sinterleme sonrası δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin ölçülen SEM yüzey görüntüleri.....	135
Şekil 6.24	Sinterleme sonrası δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin ölçülen SEM kesit yüzey görüntüleri.....	136
Şekil 6.25	Sinterleme sonrası δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin ölçülen SEM kesit yüzey görüntüleri.....	137
Şekil 6.26	% 14 mol δ -DSB katı elektrolitinin ölçülen DTA/TG diyagramı	139
Şekil 6.27	% 11 mol δ -DSB ince tabaka katı elektrolitinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi.....	140
Şekil 6.28	% 12 mol δ -DSB ince tabaka katı elektrolitinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi.....	140
Şekil 6.29	% 14 mol δ -DSB ince tabaka katı elektrolitinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi.....	141
Şekil 6.30	% 16 mol δ -DSB ince tabaka katı elektrolitinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi.....	141
Şekil 6.31	% 19 mol δ -DSB ince tabaka katı elektrolitinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi.....	142

Şekil 6.32	% 23 mol δ -DSB ince tabaka katı elektrolitinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi.....	142
Şekil 6.33	% 25 mol δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi.....	143
Şekil 6.34	δ -DSB ince film katı elektrolitinin elektriksel iletkenliğinin Dy ₂ O ₃ katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi.....	144

FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ

Fotoğraf 2.1	Katı oksit yakıt pilinde yer alan gaz akış kanalları.....	6
Fotoğraf 2.2	İnce film haline getirilmiş örnek Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolit.....	8
Fotoğraf 2.3	SOFC ünitesi.....	12
Fotoğraf 2.4	SOFC vasıtasıyla elektrik enerjisini üretmek üzere kullanılan örnek bir santral.....	12
Fotoğraf 3.1	$\text{K}\alpha_2$ ışımalarının elemine edilmesi.....	34
Fotoğraf 3.2	Toz desenin zemin düzeltmesinin yapılması.....	35
Fotoğraf 3.3	Pik yerinin ve genişliğinin kontrol edilmesi.....	36
Fotoğraf 3.4	İndislemenin gerçekleştirilmesi.....	37
Fotoğraf 3.5	İndislemenin gerçekleştirilmesi ve birim hücre tipinin belirlenmesi.....	38
Fotoğraf 5.1	Agat havan.....	72
Fotoğraf 5.2	Deneysel çalışmalarda kullanılan analitik terazi.....	72
Fotoğraf 5.3	Yüksek sıcaklığa dayanıklı alumina kayık ve dikdörtgen krozeler.....	73
Fotoğraf 5.4	Katı hal reaksiyonları için kullanılan dijital yüksek sıcaklık kül fırınlarından bazıları.....	73
Fotoğraf 5.5	Özel olarak tasarlanan ve yaptırılan (6 cm x 6 cm) yüksek sıcaklığa dayanıklı alumina esaslı ince tabaka sinterleme tablası	74
Fotoğraf 5.6	Otomatik agat öğütücü sistemi (ball mill).....	74
Fotoğraf 5.7	Manyetik karıştırıcı üzerinde hazırlanan kaplama karışımı (çamuru).....	75
Fotoğraf 5.8	Kaplama karışımının homojenleştirilmesinde kullanılan bilyeli değirmen.....	75
Fotoğraf 5.9	Dönerek kaplama (spin coating) sistemi.....	76
Fotoğraf 5.10	X-ışınları toz difraksiyon ölçümleri (XRD) için kullanılan sistem.....	77
Fotoğraf 5.11	Ölçümlerde kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) sistemi.....	77

Fotoğraf 5.12	Bilgisayar kontrollü dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi.....	78
Fotoğraf 5.13	Bilgisayar kontrollü DTA/TG ölçüm sistemi.....	78
Fotoğraf 5.14	Kaplaması yapılan ince filmlerin karakterizasyonlar için boyutlandırılması.....	94
Fotoğraf 5.15	Katı elektrolit tabakalarının sinterleme öncesi ve sonrası.....	96

KISALTMA VE SİMGELER

KISALTMA/SİMGE

SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (Katı Oksit Yakıt Pili)
DSB	Dysprosium Stabilized Bismuth ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$)
σ_T	Toplam Elektriksel İletkenlik
α	Bi_2O_3 'in Monoklinik Fazı
β	Bi_2O_3 'in Tetragonal Fazı
δ	Bi_2O_3 'in Yüzey Merkezli Kübik Fazı
γ	Bi_2O_3 'in Hacim Merkezli Kübik Fazı
XRD	X-Işınları Toz Difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TG	Termal Gravimetri
BiO	Bi_2O_3 Bileşikleri
rpm	Birim Dakikadaki Devir Sayısı
g	Gram
mL	Mililitre
dk	Dakika
s	Saniye
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
FAYP	Fosforik Asit Yakıt Pili
PEMYP	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili
AYP	Alkali Yakıt Pili
EKYP	Eriyik Karbonat Yakıt Pili
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
d.c.	Doğrudan Akım

BÖLÜM I

GİRİŞ

Dünyada nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak enerji ihtiyacı hızla artmaktadır. Küresel ısınma sonucunda meydana gelen doğal afetlerin en büyük sebebi de fosil yakıtlardır. Fosil yakıtların kullanımı sonucu karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitler, metan ve kükürt dioksit gibi gazların doğaya salınımından dolayı küresel ısınma, iklim değişikliği, sera etkisi gibi çevre sorunları ortaya çıkmaktadır. Artan enerji talebinin yanı sıra fosil enerji kaynaklarının rezervleri de hızla azalmaktadır. Bu yakıtların yakın gelecekte tükeneceği gerçeği de varsayıldığından, alternatif enerji arayışları bilim çevrelerinde önem kazanmıştır.

İnsanlık, tarih boyunca sürekli olarak artan enerji ihtiyacını karşılamak için en verimli ve en ekonomik çözüm yollarını ararken, çağın ve geleceğin enerji kaynağının hidrojen kaynaklı yakıtlar olacağına dair inanç, her geçen gün artmaktadır. Araştırmalar, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olduğunu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir. Hidrojenin depolanarak enerjinin yaygın olarak kullanılabilmesi, örneğin toplu taşıma araçları için yakıt piline dayalı otomotiv teknolojilerinin geliştirilmesine bağlıdır [1].

Araçlarda ve uçaklarda tüketilen enerjinin yaklaşık olarak %97'si halen petrol kökenli kaynaklardan karşılanmaktadır [2]. Çevresel şartlar ve çevrimin durumu gibi parametreler taşıtın yakıt performansını etkilemektedir [3]. 21. yüzyılda hidrojen enerjili taşıtların ticarileştirilmesindeki yarış, Çin, Almanya, Kanada, Norveç, Japonya ve Amerika Birleşik Devletleri gibi ülkelerin arasında çok güçlü bir rekabet ortamını ortaya çıkarmıştır [4]. Otomobil üreticileri, çeşitli araçlar için çekiş gücü sağlayacak hidrojenle çalışan polimer ve katı oksit yakıt pillerini geliştirmeye devam etmektedirler [5].

Yakıt pili sistemleri, ihtiyaç duyulan enerji göz önünde bulundurularak tasarlanmaktadır. Yakıt pilindeki mekanik bileşenler, ani ve yavaş enerji üretim ihtiyacına karşı hızlı cevap verebilen bileşenlerden oluşmalıdır. Bu durum performansı

etkiler. Tipik bir yolcu taşıtının (1850 kg) 0 km'den 85 km hıza çıkabilmesi için yaklaşık 500 kJ veya 500 kW'lık bir enerjiye ihtiyacı vardır [6]. Yakıt pillerinin kontrolü, dizaynı ve optimum çalışma durumu için süreksiz hareket durumlarında akım, gerilim ve güç değişikliklerini tam olarak anlayabilmek gerekir. Bu dinamikler konut ve otomotiv uygulamaları için önemlidir. Süreksiz çalışma durumu; ani güç gereksiniminin olduğu durumların ya da taşıtın hızlanması veya yavaşlaması şartlarının bir sonucu olarak ortaya çıkabilir [7]. Yakıt pilleri, çeşitli endüstriyel, taşımacılık sektörlerine ve konut teknolojilerine uygulanmasında büyük bir potansiyele sahiptir. Bu uygulamaların çoğalmasıyla çevreye verilen zararlarında önüne geçilecektir [8].

Tipik bir yakıt pilinin güç yoğunluğu, günümüzde kullanılan standart akülerin güç yoğunluğunun yaklaşık 10 katıdır. Taşınabilir yakıt pilleri yüksek enerji üretimlerinden dolayı elektrikli araçlarda veya güç kaynaklarında kullanılabilir. Bu doğa dostu, yüksek verimli enerji kaynağı gelecek vaat etmekle birlikte yüksek maliyetlerinden dolayı yaygın kullanımını sınırlamaktadır [9]. Günümüzde dünya genelinde ulaşım, beyaz eşya, güç kaynağı üreticisi gibi birçok firma bu konuda araştırmaya ve uygulamaya geçmiştir. Yakın gelecekte günlük yaşantımızda bu tip uygulamalarla karşılaşmamız kaçınılmazdır.

Yakıt pilleri arasında en verimli ve en yüksek güç üretimine sahip olan katı oksit yakıt pilleridir (SOFC). Katı oksit yakıt pilleri yüksek güç üretiminden dolayı genelde endüstriyel sektörlerde, uzay çalışmalarında, enerji üretim santrallerinde kullanılmaktadır. Katı oksit yakıt hücrelerinde enerji üretim verimini etkileyen en önemli unsurlardan bir tanesi katı elektrolit malzemenin cinsidir. Son yıllarda düşük sıcaklıkta yüksek elektriksel iletkenlik özelliği gösteren Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler gündeme gelmiştir. Bu çalışmada da Bi_2O_3 tabanlı sentezlenen katı elektrolitlerin ince filmleri üretilerek karakterize edilmiştir. Karakterizasyonlar sonucunda SOFC uygulamaları için en uygun katı elektrolitler belirlenmiştir.

Yapılan bu tez çalışmasında; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x$ ikili sistemi $0.01 \leq x \leq 0.10$ mol katkı aralığında, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemi $0.01 \leq x \leq 0.10$ mol katkı aralığında ve $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemi $0.01 \leq x \leq 0.25$ mol katkı aralığında çalışılmıştır. İkili sistemlerde, Bi_2O_3 'ün oda sıcaklığında kararsız polimorfları (β -, γ -, δ -tipi), katı hal

reaksiyonları ile kararlı hale getirilmeye çalışılmıştır. Faz/fazların oluşabildiği uygun katkı oranı, reaksiyon sıcaklıkları ve süreleri incelenmiştir. Sırasıyla 650 °C, 700 °C ve 750 °C’de 48’er saat, 800 °C’de ise 24 saat ısıtılmalara tabi tutulmuştur. Gerek görülmesi halinde 800 °C’de 48 saat ısıtılmalara tabi tutularak katı hal reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Duruma göre ısıtılma süresi azaltılmış veya arttırılmıştır. Katı karışımların kristallografik özellikleri X-ışınları toz difraksiyon yöntemiyle (XRD), termal özellikleri diferansiyel termal analiz/termal gravimetri ölçümüyle (DTA/TG), yüzey morfolojileri ve tanecik boyutları taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) ve elektriksel iletkenlik özellikleri dört nokta d.c. iletkenlik ölçüm metodu ile incelenmiştir. Karakterizasyonlar sonucunda tek fazlı olarak sentezlenen katı elektrolitler çoğaltılarak dönerek kaplama sisteminde (spin coating sistemi) ince filmleri üretilmiştir. Üretilen ince filmler ısıtılmalara tabi sinterlenerek (seramikleştirilerek) karakterize edilmiştir. Karakterizasyonlar sonucunda SOFC’de kullanılacak en uygun katı elektrolitler belirlenmiştir.

Çalışmanın birinci bölümünde konu ve kapsam hakkında kısaca giriş yapılmış, ikinci bölümünde ise genel bilgiler başlığı altında kısaca yakıt pillerinin önemi ve yakıt hücrelerinde kullanılan katı elektrolitlerin özelliklerinden bahsedilmiştir. Üçüncü bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan ölçüm teknikleri hakkında teorik bilgilere yer verilmiştir. Dördüncü bölümde, katı elektrolit sentezi ve ince film üretimi ile ilgili geçmişten günümüze kadar yapılan bazı çalışmalar incelenip içerikleri hakkında bilgi verilmiştir. Beşinci bölümde, çalışma ile ilgili materyal ve metot anlatılmıştır. Altıncı bölümde ise elde edilen deneysel sonuçlar ve sonuçların değerlendirilmesi, bulgular ve tartışmalar başlığı altında verilmiştir. Yedinci ve son bölümde ise sonuçlar özetlenmiştir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1 Yakıt Pilleri

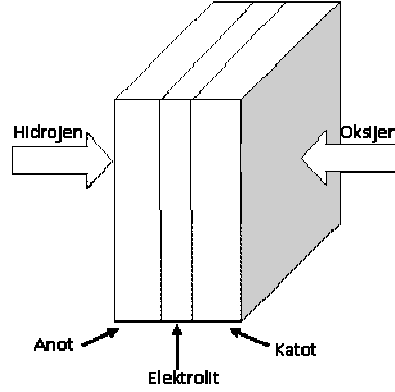
Yakıt pilleri elektro-kimyasal olarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirir. Dışarıdan sürekli yakıt verildiğinde elektrik üretimini devam ettiren böyle bir sistem konvansiyonel güç üretim sistem olarak düşünülebilir. Yakıt hücresi, yakıt (hidrojen) ve oksitleyicinin (hava) kimyasal enerjisini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



Şekil 2.1 Yakıt pillerinin avantajları

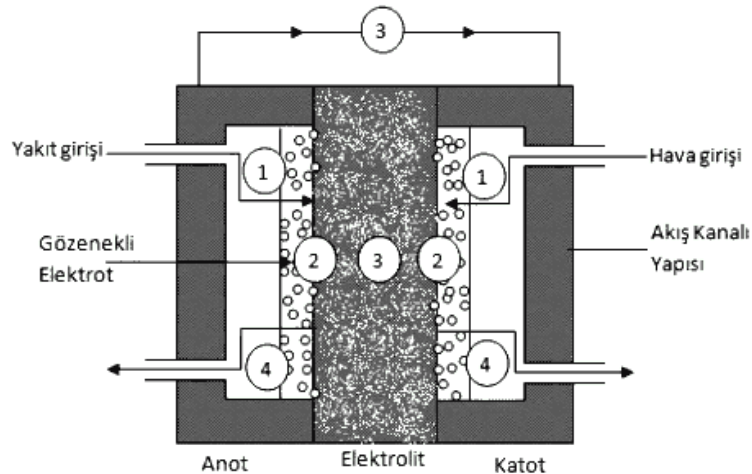
Yakıt pilinde üretilen güç (elektrik), tepkimeye giren gazların (hidrojen ve oksijen) difüze olduğu elektrotların (anot ve katot) yüzey alanları ve elektrolitin yüzey alanı ile orantılıdır. Yakıt pilinin aktif alanını iki katına çıkardığımızda üretilen akım da yaklaşık olarak iki katına çıkar. Yakıt pilleri birincil enerji kaynaklarını (yakıt) elektron akışına dönüştürerek elektrik üreten sistemlerdir. Bu dönüşüm sürecinde enerji aktarım aşaması olmaktadır ki bu da beslenen yakıtın elektrokimyasal tepkimesi sonucu oluşan elektronların akışıyla sağlanmaktadır. Bu aktarım sonlu bir hıza sahiptir ve bir arakesitte ya da reaksiyon yüzeyinde olmak zorundadır.

Böylece, üretilen elektrik miktarı reaksiyon yüzey alanı ya da ara yüzey alanı ile orantılıdır. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi yüzey alanını arttırarak daha fazla reaksiyon alanı sağlamak için genellikle yakıt pilleri ince ve düzlemsel olarak üretilmektedir [10].



Şekil 2.2 Yakıt pilinin anot-elektrolit-katot yapısının basitleştirilmiş düzlemsel gösterimi

Gaz geçişini iyi sağlamak ve reaksiyon yüzey alanını daha çok arttırmak için elektrotların çok gözenekli yapıda olması tercih edilir. Yakıt pilinin bir tarafından yakıt beslenirken (anot) diğer yüzeyden oksitleyici (katot) sisteme verilmektedir. Anot ve katotta gerçekleşen iki elektrokimyasal yarı tepkimenin yalıtılmış biçimde olması, yakıt ve oksitleyicinin birbirine karışmaması için elektrotlar arasına ince elektrolit yerleştirilmektedir [10]. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi örnek yakıt pilinin kesit alanında temel süreçler gösterilmiştir.

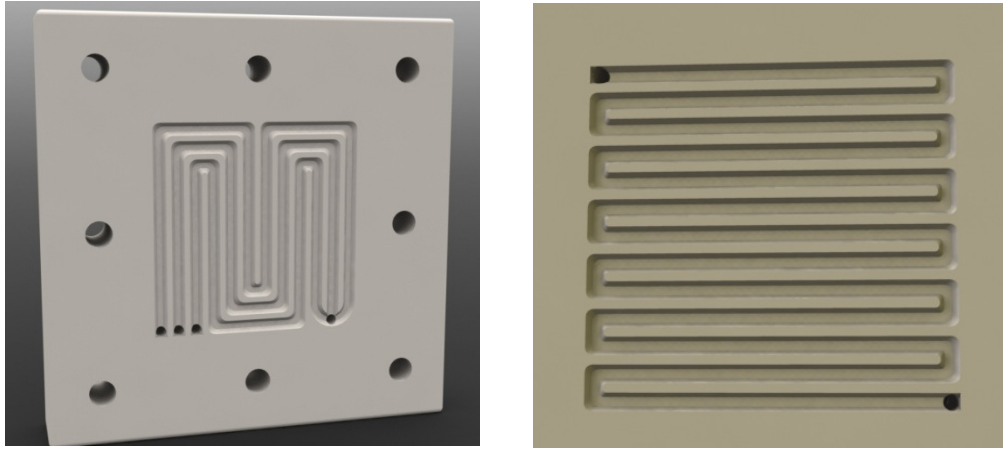


Şekil 2.3 Elektrığın elektrokimyasal üretiminde yer alan temel aşamaları gösteren yakıt pili kesiti;

- (1) Yakıt pilinde reaktantların (tepkimeye giren maddeler) aktarımı
- (2) Elektrokimyasal reaksiyon
- (3) Elektrolit aracılığıyla iyonik iletim ve dış devre aracılığıyla elektronik iletim
- (4) Yakıt pilinden ürünlerin aktarılması (uzaklaştırılması) süreci

2.1.1 Yakıt pilinde reaktantların aktarımı

Yakıt pilinin elektrik üretebilmesi için; sürekli yakıt ve oksitleyici, yakıt pili sistemini beslemelidir. Yakıt pilinden yüksek akım geçtiğinde çok fazla yakıt ve oksitleyiciye gereksinim olmaktadır. Reaktantlar yakıt pilini yeterince hızlı beslemezse, sistem yakıt ve oksitleyici açığı içerisinde olacaktır. Reaktantların verimli bir şekilde aktarılması akış kanalı yapısıyla ve gözenekli elektrotlar aracılığıyla sağlanmaktadır. Akış kanal yapısı pek çok kanal ya da oluk aracılığıyla gazları yakıt pili yüzeyine dağılımlı bir şekilde taşınmasını sağlar. Yakıt pili performansı kanal yapısı, biçimi ve sayısından dikkate değer oranda etkilenmektedir. Akış yapısı ve elektrotlarda kullanılan malzemeler ve özellikleri oldukça önemlidir [10].



Fotoğraf 2.1 Katı oksit yakıt pilinde yer alan gaz akış kanalları
(Tasarım tarafımda yapılmıştır)

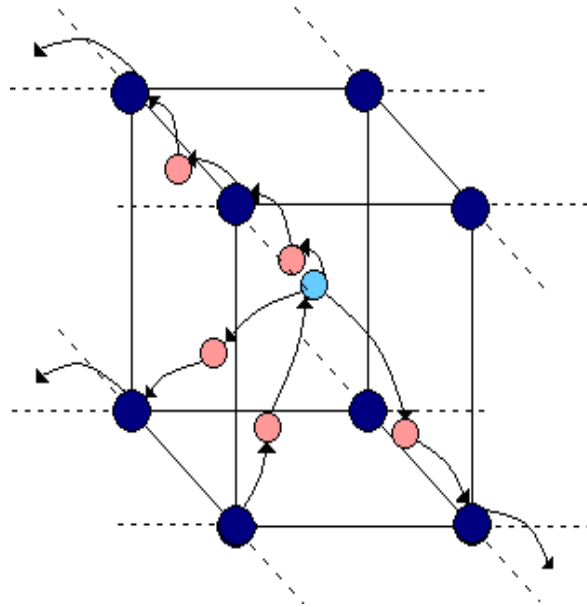
2.1.2 Elektrokimyasal reaksiyon

Reaktantlar elektrotlara taşındığında elektrokimyasal reaksiyon olmaktadır. Yakıt pilinde üretilen akım bu yarı elektrokimyasal reaksiyonların hızıyla doğrudan orantılıdır. Hızlı reaksiyonlar sonucu yakıt pilinden daha çok akım elde edilebilmektedir ve tersini de düşünürsek yavaş reaksiyon olursa yakıt pilinden elde edilen akım da düşük olacaktır. Elektrokimyasal reaksiyonları hızlandırmak ve verimini arttırmak için bazı yakıt pillerinde katalizörler kullanılmaktadır. Doğru katalizör seçimi ve reaksiyon bölgesinin tasarımı yakıt pili performansını kritik biçimde etkilemektedir. Genellikle, elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği, yakıt pili performans sınırlamasında en önemli etken olarak nitelendirilmektedir. Katı oksit yakıt pillerinde katalizör kullanılmamaktadır [10].

2.1.3 Elektrolit aracılığıyla iyonik iletim ve dış devre aracılığıyla elektronik iletim

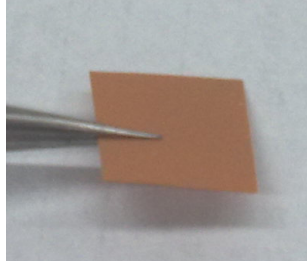
İkinci aşamada gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar, iyon ve elektronları ya üretmektedir ya da tüketmektedir. Bir elektrotta üretilen iyonlar diğer elektrotta tüketilmektedir. Bu elektronlar için de geçerlidir. Yük dengesini sağlayabilmek için iyonlar ve elektronlar üretildikleri yerden tüketildikleri yere aktarılmak zorundadır. Elektriksel olarak iletken bir yol olduğu sürece elektronlar bir elektrottan diğerine akabileceklerdir [10].

Şekil 2.3’de 3 nolu süreç olarak gösterilen ve elektrotlara dış devreden bağlanan iletken tel aracılığıyla elektronlar bir elektrottan diğerine akabilmektedir. İyonlar için bu aktarım süreci daha zordur. Bunun sebebi, temel olarak iyonların kütlece elektronlardan daha büyük olmasıdır. Katı oksit yakıt hücrelerinde iyonların aktarımının sağlanması için katı elektrolitler kullanılmaktadır. Katı elektrolitlerde iyonların kristal örgüde “hoplama mekanizması” şeklinde transfer edildiği düşünülmektedir.



Şekil 2.4 Kristal örgüde hopping mekanizması

İyon transferi, elektron transferi ile karşılaştırıldığında oldukça verimsizdir. Bu nedenle, yakıt pili performansını düşüren iyonik transferden kaynaklı önemli direnç kaybı olabilmektedir. Bu etkiyi giderebilmek için, iyonik iletim uzaklığının kısa olması gerekmektedir. Bundan dolayı katı elektrolit filmler olabildiğince ince yapılmalıdır.



Fotoğraf 2.2 İnce film haline getirilmiş örnek Bi₂O₃ tabanlı katı elektrolit

2.1.4 Yakıt pilinden ürünlerin aktarılması süreci

Oluşan elektriğin yanı sıra bütün yakıt pili reaksiyonları en azından bir ürün ortaya çıkarmaktadır. Yakıt olarak H₂ ve O₂ gazı yakıt hücrelerine gönderildiğinde ürün olarak su oluşturmaktadır. Hidrokarbon yakıt pilleri genelde su ve karbondioksit üretmektedir. Bu ürünler yakıt pilinden etkili bir biçimde uzaklaştırılmazsa zamanla birikip yakıt pilinin tıkanması yol açarak yeni yakıt ve oksijen gazının reaksiyona girmesine engel olurlar. Fakat reaktantların aktarım süreci aynı zamanda ürünlerin transferine de yardımcı olup süreci kolaylaştırmaktadır. Yakıt pillerinde reaktantların ve ürünlerin transferi gibi süreçler kütle aktarımı, difüzyon ve akışkanlar mekaniği gibi alanların temel ilkeleri ile açıklanmaktadır [10].

2.2 Yakıt Pili Çeşitleri

Günümüzde çok çeşitli yakıt pilleri farklı amaçlar için üretilmektedir. Beslenen yakıt ve oksitleyici bileşimi türüne göre ya da beslenen yakıt pilinin, pil dışında "kullanışlı yakıt" dönüştürülmesi ya da bu sürecin pilin içinde olmasına göre yakıt pillerini sınıflandırmak mümkündür. Bunların dışında, çalışma sıcaklıkları veya kullanılan elektrolitlerin farklılığı da bu ayrımın yapılmasında kullanılan değişkenlerdendir.

Yakıt pillerini üç ana grup altında sınıflandırmak mümkündür. Bunlar; çalışma sıcaklığı, kullanılan elektrolit çeşidi ve kullanılan hidrojenin elde edilme şeklidir [11].

Çalışma sıcaklığına göre yakıt pilleri;

- a) Düşük çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri (25-100 °C),
- b) Orta çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri (100-500 °C),
- c) Yüksek çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri (500-1000 °C),
- d) Çok yüksek çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri (1000 °C üzeri).

Kullanılan elektrolit çeşidine göre yakıt pilleri;

- a) Sıvı elektrolitler,
- b) Eriyik elektrolitler,
- c) Katı elektrolitler.

Kullanılan hidrojenin elde edilme şekline göre yakıt pilleri;

- a) Direkt sağlanan hidrojeni kullanan yakıt pilleri,
- b) Dolaylı olarak hidrojen sağlanan yakıt pilleri,
 - b.1)Biyokimyasal gazlardan elde edilen hidrojeni kullanan yakıt pilleri,
 - b.2)Reformer yoluyla elde edilen hidrojeni kullanan yakıt pilleri olarak sınıflandırılabilirler [11].

Kullanılan elektrolitlerin farklılığına bağlı olarak temelde 5 farklı yakıt pili vardır:

- Fosforik asit yakıt pili (FAYP)
- Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP)
- Alkali yakıt pili (AYP)
- Eriyik karbonat yakıt pili (EKYP)
- Katı oksit yakıt pili (KOYP)

Yakıt pilleri aynı elektrokimyasal prensiplere dayanarak çalışmasına karşın farklı sıcaklık aralıklarında, farklı maddeler kullanarak çalışırlar. Bu sebeple yakıt pili türüne bağlı olarak bu yakıt pillerinin performansları ve yakıt toleransları farklılık göstermektedir.

Eğer yakıt pili türlerini özelliklerine göre karşılaştıracak olursak genel gösterim Çizelge 2.1'deki gibi olacaktır.

Çizelge 2.1 Yakıt pili türlerinin özellikleri (karşılaştırmalı)

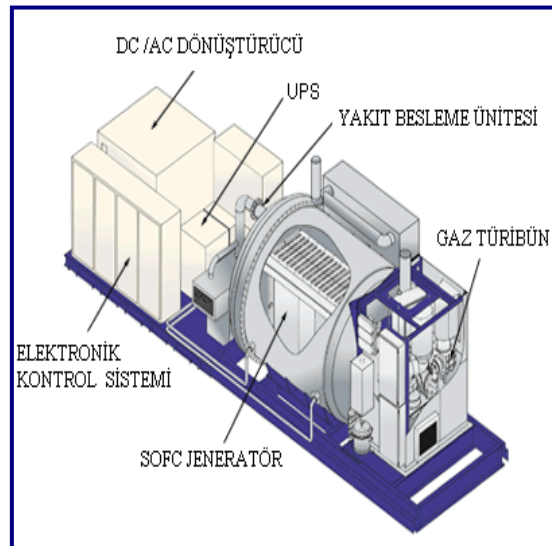
	Elektrolit	Taşınan Yük	T (İşletim) °C	Katalizör	Verim (%)	Pil Bileşenleri	Yakıt Çeşitleri	Uygulamalar
Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)	Fosforik Asit (H ₃ PO ₄)	H ⁺	150 220	Platin	37-42	Karbon Yapılı	H ₂ , Metanol	Kojenerasyon Sabit Güç, Taşıma
Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)	Eriyik Karbonat	CO ₃ ²⁻	600 700	Nikel	55-65	Paslanmaz Çelik Yapılı	H ₂ , Doğalgaz	Kojenerasyon Sabit Güç
Alkali Yakıt Pili (AYP)	Potasyum Hidroksit (Sıvı KOH)	OH ⁻	120 250	Platin v.b.	45-60	Karbon Yapılı	H ₂	Uzay, Sabit Güç
Polimer Elektrolit Yakıt Pili (PEMYP)	Polimer Membran	H ⁺	50 100	Platin	40-55	Karbon Yapılı	H ₂ , Metanol	Uzay, Taşıma
Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)	Seramik (ZrO ₂ , CeO ₂ , Bi ₂ O ₃ v.b.)	O ²⁻	650 1000	Perovzkit (Seramik)	55-70	Seramik Yapılı	H ₂ , CH ₄ , Doğalgaz	Sabit Güç, Kojenerasyon Ticari ve Sanayi Uygulama

2.3 Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)

Günümüzde alternatif enerji kaynaklarından birisi de katı elektrokimyasal hücreler vasıtasıyla enerji üretimidir. Buna örnek olarak katı oksit yakıt hücreleri (SOFC, solid oxide fuel cell) örnek verilebilir. SOFC tipi enerji kaynakları bilinen enerji kaynaklarına göre verimleri yüksek sistemler olarak bilinmektedir ve SOFC tipi hücreler günümüzde oldukça popüler sistemler haline gelmiştir. Birçok yönüyle SOFC tipi hücreler, diğer yakıt pili hücrelerine göre daha avantajlı sistemler olarak bilinmektedir [10].

SOFC'nin enerji üretim verimliliğinin daha yüksek oluşu, endüstriyel uygulamasının daha kolay olması, katı elektrolit olarak kullanılan seramik hücrenin mekanik dayanımlılığının ve termal stabilizasyonun daha yüksek olması, sanayide daha fazla uygulama alanlarına sahip olması gibi birçok üstün yönleri örnek olarak verilebilir [10].

Ayrıca diğer ülkelerde yapılan endüstriyel uygulamalara bakıldığında, tüm yakıt pilli hücreleri yerine SOFC tipi hücrelerin kullanımlarının daha yaygın olduğu, özellikle elektrik üretim santrallerinde SOFC'nin tercihen kullanıldığı da anlaşılmaktadır [3].

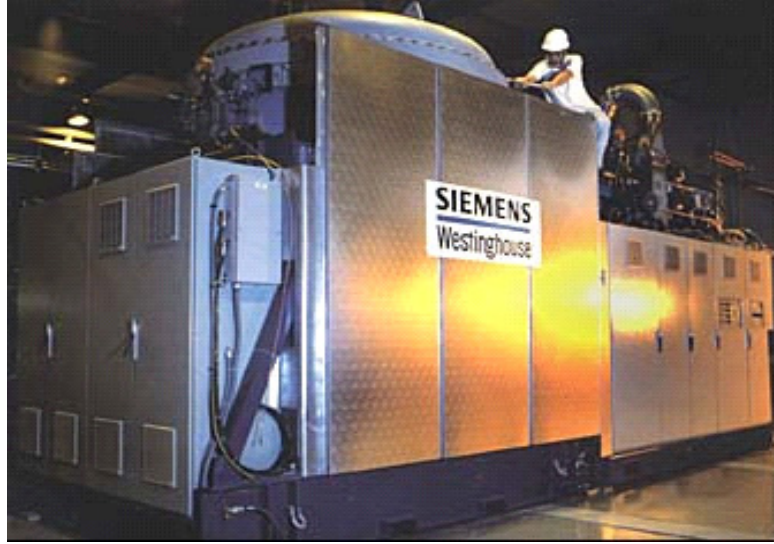


Şekil 2.5 SOFC çalışma sistemi



Fotoğraf 2.3 SOFC ünitesi

Gelişmiş ülkelerde, SOFC tipi enerji üreten sistemlerin hızla teknolojik uygulamalarına başlanmış olup, gün geçtikçe bu enerjinin günlük hayatta kullanımlarının yaygın olarak arttığı görülmektedir. Gelecek 10 yıl içerisinde de bilinen enerji kaynakları yerine SOFC sistemlerinin büyük oranda geçeceğini de tahmin edilmektedir [2].



Fotoğraf 2.4 SOFC vasıtasıyla elektrik enerjisini üretmek üzere kullanılan örnek bir santral

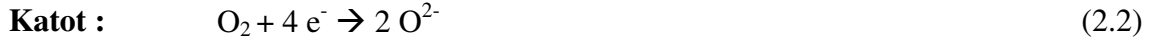
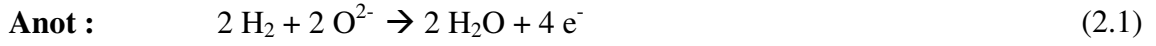
SOFC tipi sistemler diğer yakıt pili sistemlerine göre daha verimli sistemlerdir. PEM tipi sistemlerde enerji üretim verimi %45-55 düzeyindeyken SOFC tipi sistemlerde bu oran katı elektrolitin tipine bağlı olarak, %55-70 düzeylerine kadar çıkabilmektedir.

Diğer taraftan Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerde bu oran benzerlerine göre %5-15 oranında daha fazladır. SOFC sistemlerinin diğer üstün olan bazı yönleri; yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları, sürekli yüksek performans gösterebilmeleri, zamanla enerji kapasitelerinin azalmaması, şarj tekrarı ile kapasite kaybı olmaması, hacimlerinin ve ağırlıklarının düşük olması gibi özellikleri örnek olarak verilebilir [12].

Bu özelliklerden dolayı; örneğin, ZrO_2 tabanlı katı elektrolitten oluşan bir SOFC sisteminde verim oranı maksimum %60 düzeyinde kalırken, Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitten oluşan SOFC sisteminde bu oran %70, ek iyileştirmelerle ve sistem dizaynları ile %70'in üstüne de ulaşabilmektedir. Bu ek iyileştirmeler, düşük sıcaklıkta yüksek iletkenlik özelliği gösterebilen katı elektrolitin üretimi, verimi artırıcı katot ve anot elektrotlarının üretilmesi, hücreler arası iç bağlantılar (interconnection), ağırlık, elektrolit plaka kalınlığı ve boyut tasarrufu gibi değişkenlerdir [12].

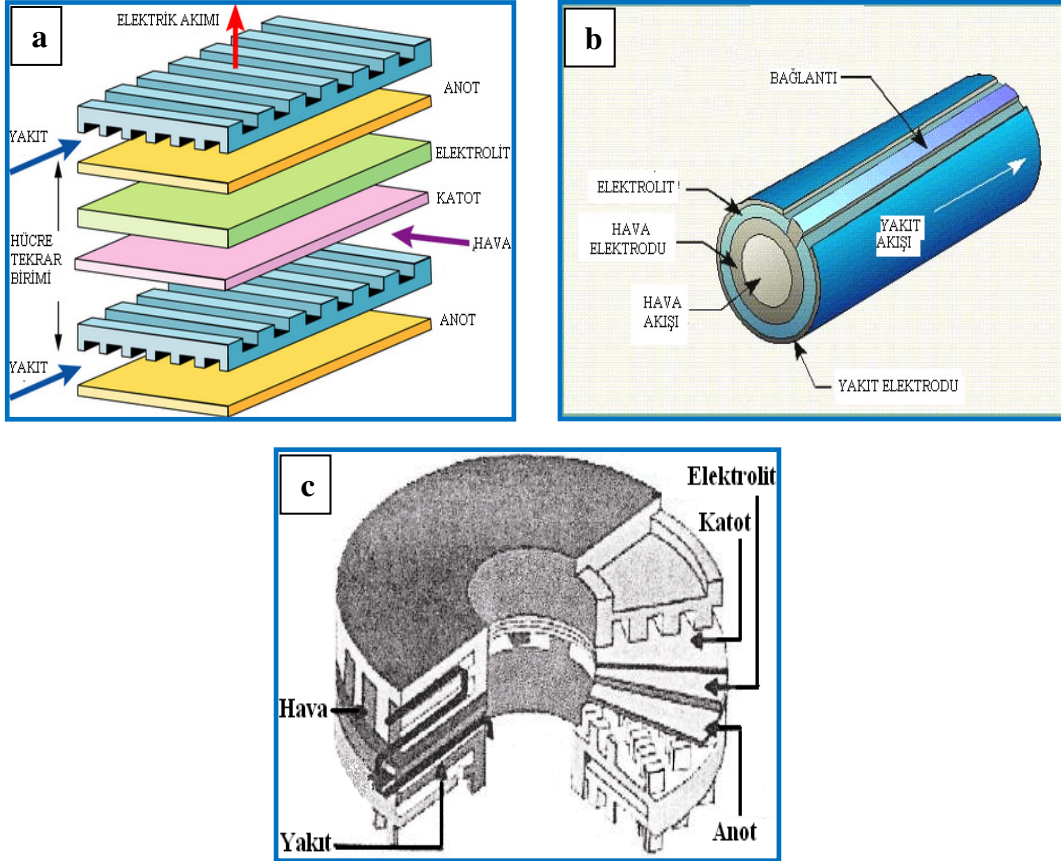
Katı oksit yakıt pillerinde enerji oluşumu katı elektrokimyasal hücreler vasıtasıyla gerçekleşir. Sistem, oksijen iyonlarının katı elektrolit içerisinde hareketli (mobil) olmasına ve hareketi esnasında da elektriksel yükün taşınmasına dayalı bir sistem olup, bu hareket sayesinde de elektrotun bir kutbu ile diğer kutbu (katot ile anot elektrotlar arasında) arasında elektriksel potansiyel fark oluşabilmektedir. Kısaca, oksijen iyonu elektriksel iletkenliğinden dolayı bir elektrokimyasal enerji üretimi gerçekleşebilmektedir. Bu enerjiye ilave olarak, elektrotlardan birisinde (katot) moleküller oksijenin indirgenmesi, diğerinde ise (anot) gönderilen yakıtın yükseltgenmesi nedeniyle uygun reaktifler (H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , doğal gaz, alkol v.s...) kullanılması durumunda kimyasal enerji de oluşabilmektedir [13].

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



Katı oksit yakıt hücresinde anotta ve katotta yukarıda belirtilen yarı reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Net tepkime (2.3) sonucunda yüksek sıcaklıkta hücreyi su buharı şeklinde terk etmektedir.

Endüstriyel uygulamalarda çoğunlukla, aşağıdaki şekilde (Şekil 2.8) görüldüğü gibi elektrolitlerin tabaka şekline veya çubuk şekline getirilerek kullanıldıkları bilinmektedir. Son zamanlarda tasarlanmış olan disk şeklindeki fabrikasyonlara da rastlanmaktadır.



Şekil 2.8 SOFC'nin fabrikasyonu, **a.** tabaka (sheet), **b.** çubuk (rod) **c.** disk (disc)

Tasarlanan hücre tipi uygulama çeşitlerine göre değişkenlik gösterir. Bazı uygulamalarda tabaka şeklindeki hücre tipinden yüksek verim alınırken bazı uygulamalarda ise çubuk şekli tercih edilebilir. Özellikle hücreler tekrarlanarak ve yüzey

alanı arttırılarak daha yüksek enerji verimlerine ulaşabilmek mümkündür. Hücrede hidrojen ve oksijen gazlarının geçtiği gaz kanallarının tasarımı da verimi etkilemektedir.

Özellikle sistemin çevreye zararlı olabilecek atıklar üretmemesi, hatta zararlı olabilecek atıkları da yok edebilmesi nedeniyle, SOFC sistemleri yoğunca araştırılan bir alan haline gelmiştir. Genel kullanım alanlarını ana başlıklar halinde inceleyecek olursak; uzay çalışmaları, askeri ve ev hayatı içindeki uygulamalar, sabit güç sistemleri, taşınabilir güç kaynakları, atık/atık su uygulamaları, taşıt uygulamaları v.b. şekildedir. Gelişmiş ülkelerde SOFC sistemleriyle enerji üretimi ve kullanımı artık iyice yaygınlaşmaya başlamıştır. En çarpıcı uygulama alanı da çevre dostu taşıt araçlarının (otomobil, otobüs, toplu taşıma araçları v.s...) ve enerji üretim santrallerinde kullanılmalarıdır. Örneğin Japonya'da Tokyo şehrinin elektrik ihtiyacının 40.000 kW'lık bölümü ve Rokko adasının 11 MW'lık bölümü SOFC sistemleri tarafından karşılandığı bilinmektedir [2].

2.4 Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Bi_2O_3 Tabanlı Katı Elektrolitler

Son yıllarda bizmut trioksit (Bi_2O_3 , BiO) tabanlı katı elektrolit sistemlerinin sentezleri, kristallografik özellikleri, elektriksel iletkenlikleri, termal v.b. özellikleri araştırmacılar tarafından yoğunca çalışılmakta ve tartışılmaktadır. BiO tipi katı elektrolitlerin en çarpıcı özelliği oldukça iyi bir O^{2-} iyonu elektriksel iletkenliği gösterebilmesidir. Bu özelliğinden dolayı BiO katı elektrolitleri geniş bilimsel, endüstriyel ve teknolojik uygulama alanlarına sahiptir. En önemli uygulama alanı ise elektrokimyasal enerji üretiminde, katı oksit yakıt hücresi (SOFC) olarak örneğin hidrojen katı oksit yakıt hücresi (Hidrojen-SOFC) kullanılmasıdır [12-22].

Öte yandan yüksek oksijen iyonik elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olan BiO tipi elektrolitler; foto iletkenlik, foto lüminesans, düşük band gap enerjisi, dielektrik permitive, magneto optik, piezo elektrik, negatif sıcaklık katsayısı (NTC), yüksek sıcaklıkta termal kararlılık gibi özelliklerinden dolayı da modern katı hal teknolojisinde, elektronik ve seramik endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadırlar [12-15,19-22].

Katı elektrolitler aynı zamanda; optik kaplamalarda, fiber amplifier ve fotovoltaik hücre yapımında, oksidasyon tepkimelerinin katalizlenmesinde, katalitik membran reaktörü (CDMR) olarak, yalıtkan-yarı iletken (MIS) kapasitörlerin ve seramik refraktörlerinin üretiminde, boya pigmentlerinin yapımında, hidrokarbonların kısmi oksidasyonlarında ve aktivasyonlarında, oksijen pompası, oksijen dedektörü (oxygen sensor) ve sıcaklık sensörü yapımında, doğal gazın elektrokimyasal dönüşüm reaksiyonlarında, fiber amplifier yapımında, süper iletken seramik (BSCCO) toz yapımında, enerji üretim santrallerinde ve katı elektrokimyasal hücre (yakıt pili) yapımında kullanım alanlarına sahiptirler [12-16].

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

Deneysel çalışmalarla çok düşük sıcaklıklarda, daha yüksek oksijen iyonik özelliğine ve daha yüksek verime sahip yeni elektrolitlerin sentezlenmesi istenir. Bu yüzden bizmut trioksit polimorfları halen birçok araştırmacı tarafından incelenmektedir. Bi_2O_3 'ün şimdiye kadar bilinen altı farklı kristalografik modifikasyonu vardır. Bunlar; monoklinik (α - Bi_2O_3) fazı, tetragonal (β - Bi_2O_3) fazı, yüzey merkezli kübik (δ - Bi_2O_3) (*fcc*), iç merkezli kübik (γ - Bi_2O_3) (*bcc*), triklinik (ω - Bi_2O_3), ortorombik (ϵ - Bi_2O_3) fazlarıdır [12,18,23-28].

Bu fazlardan α -fazı oda sıcaklığı kararlı fazı iken, δ - Bi_2O_3 fazı yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazıdır. Diğer fazlar (β ve γ) ise ara sıcaklıklarda oluşan, ancak düşük sıcaklıklarda tekrar α -fazına dönüşen kararsız (metastable) fazlardır. Şayet saf α - Bi_2O_3 730 °C'ye kadar ısıtılırsa bu sıcaklıkta bir faz dönüşümü ile α - Bi_2O_3 yüksek sıcaklık fazı olan δ - Bi_2O_3 fazına dönüşür. Oluşan bu faz fırında kendi halinde soğutulacak olursa tekrar kararsız olan diğer fazlara dönüşebilir [18,23-25,28-30].

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 noktası $825\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlıdır. $729\text{ }^\circ\text{C}$ 'de meydana gelen δ - Bi_2O_3 fazı oda sıcaklığına soğutulurken $650\text{ }^\circ\text{C}$ civarında β -fazına ve yaklaşık $639\text{ }^\circ\text{C}$ civarında ise γ - Bi_2O_3 fazına dönüşmektedir. β ve γ fazları daha da düşük sıcaklıklara kadar soğutulacak olursa, yaklaşık $500\text{ }^\circ\text{C}$ civarında tekrar α - Bi_2O_3 fazına dönüşmektedirler. Saf Bi_2O_3 bileşiğine ait olan ve hakkında az bilgi bulunan iki faz daha vardır. Bunlar ortorombik faz (ε - Bi_2O_3) ve triklinik fazdır (ω - Bi_2O_3). Ortorombik tek kristal ε -fazı $240\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, triklinik ω -fazı $800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta oldukça özel sentezleme reaksiyonları ve hidrotermal ısıl işlemlerle elde edilmiştir [23,24,31].

Sentezi gerçekleştirilen stokiometrik ve stokiometrik olmayan birçok fazın veya katı çözelti bölgelerinin elektriksel iletkenlik gösterdikleri belirlenebilir. İletkenlik tipinin ise daha çok oksijen iyonik iletkenliği şeklinde olduğu bilinmektedir. Özellikle kristal örgü de oksijen iyon boşluğu bulunması, bu iletkenlik tipini daha baskın hale getirmektedir [23,24].

Örneğin Miyayama ve Yanagida tarafından yapılan çalışmalar sonucunda; %2,5 mol Sb_2O_3 dope edilmiş γ - Bi_2O_3 fazının iletkenliği $1,1 \cdot 10^{-4}\text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir [32-34]. Buna göre elektriksel iletkenlik üzerinde sıcaklık ve safsızlık konsantrasyonu etkili olmaktadır. Bizmut trioksit'in kübik (fcc) formu yüksek sıcaklıkta kararlı olan faz olup, $730\text{ }^\circ\text{C}$ ile $825\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında var olabilmektedir. Şayet safsızlık maddesiyle katılanacak olursa oda sıcaklığında da kararlı hale gelebilmektedir [32-34].

Sillen ve arkadaşları; uzay grubu $\text{Pn}3\text{m}$ olan yüzey merkezli kübik (fcc) yapısındaki δ - Bi_2O_3 birim hücre sabitinin $5,66\text{ \AA}$ olduğu belirlemiştir. Birim hücresinde oksijen iyonu eksikliği bulunmakla birlikte kristal örgüsü florit tipi (CaF_2) birim hücre tipine benzer. Bizmut iyonları ise, birim hücrenin yüzeylerine gelecek şekilde yerleşmişlerdir. Bizmut trioksit'in γ - Bi_2O_3 fazı, δ - Bi_2O_3 fazından daha düşük olsa da diğer modifikasyonlara göre daha yüksek oksijen iyonu iletkenliği gösterir [24,35].

Çizelge 2.2 Değişik sıcaklıklarda Bi_2O_3 bileşiğine ait fazlar

T(°C)	Fazlar				
900 -- 825 --	Sıvı	Sıvı	Sıvı	Sıvı	δ - fazı
800 --	δ - fazı	δ - fazı	δ - fazı	δ - fazı	θ - fazı
730 --	<i>fcc</i>				triklinik
650 -- 639 --		β - fazı	γ - fazı		
500 --		tetragonal	<i>bcc</i>		
400 --			α - fazı	α - fazı	
330 --			veya muhtemel		
240 --	α - fazı	α - fazı	γ - fazı	ϵ - fazı	
				ortorombik	

Bunun nedeni; γ fazının, iç merkezli örgüye sahip olması ve her birim hücreinde iki tane oksijen anyon boşluğu bulunmasıdır. Bu kristal yapı kusurundan dolayı $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ iyi bir iyonik iletkenlik karakterine sahiptir. Ayrıca $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazı hem elektronik hem de iyonik iletkenlikten oluşan karışık iletkenlik gösterir [24,35].

Kristal örgüsünde bizmut iyonları tamamen yerleşmiştir. Öte yandan kristal örgüsünde oksijen iyonlarının yerleşmesi bakımından yapı hatası vardır. Yapıya katılan safsızlık maddesi konsantrasyonu arttıkça yapı hatası da artmaktadır. Fazın iletkenliği sıcaklık arttıkça artış göstermektedir [34,36,37].

γ -Bi₂O₃ (iç merkezli kübik, *bcc*) fazı ise, erimiş haldeki Bi₂O₃'ün (safsızlık katılmış) ani soğutulması sonucunda oda sıcaklığında kararlı hale gelebilmektedir. Uzay grubu *I23* olup, birim hücre sabiti $a=10.2501 \text{ \AA}$ 'dur. Bi₂O₃ bileşiğine ait fazların literatürden alınan birim hücre parametreleri Çizelge 2.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Bi₂O₃ fazlarına ait kristal hücre parametreleri

Bi ₂ O ₃ Fazı	Kristal Hücre
α – monoklinik	$a = 5.8444 \text{ \AA}$, $b = 8.1574 \text{ \AA}$, $c = 7.5032 \text{ \AA}$ $\beta = 112.97^\circ$ Uzay grubu $P2_1/c$, $Z=4$
δ – kübik (<i>fcc</i>)	$a = 5.66 \text{ \AA}$ Uzay grubu $Fm\bar{3}m$
β – tetragonal	$a = 7.741 \text{ \AA}$, $c = 5.634 \text{ \AA}$ Uzay grubu $P\bar{4}2_1c$, $Z=4$
γ – kübik (<i>bcc</i>)	$a = 10.2501 \text{ \AA}$ Uzay grubu <i>I23</i> , $Z=13$
ϵ – ortorombik	$a = 4.9555 \text{ \AA}$, $b = 5.5854 \text{ \AA}$, $c = 12.7299 \text{ \AA}$ Uzay grubu <i>Pbnb</i> , $Z=4$
ω – triklinik	$a = 7.2688 \text{ \AA}$, $b = 8.6390 \text{ \AA}$, $c = 11.9698 \text{ \AA}$ $\alpha = 87.713^\circ$, $\beta = 93.227^\circ$, $\gamma = 86.653^\circ$ Olası uzay grubu $P\bar{1}1$, $Z=9$

Bi₂O₃ ile yapılan çalışmalarda bileşiğin saf halde iken kararsız modifikasyonlarını oda sıcaklığında kararlı hale getirmek mümkün olmamıştır. Ancak bu modifikasyonlar diğer dopant oksitlerin saf bizmut trioksit içerisine katı hal reaksiyonları yardımı ile safsızlık olarak katılmasıyla oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilmiştir [14,18,22,24,26,28-30,32,38,39].

Öte yandan δ -Bi₂O₃, γ -Bi₂O₃ ve β -Bi₂O₃ fazlarının hepsi de kristal örgülerinde noktasal yapı hataları içermekte olup, literatürde bu kusurların O²⁻ iyonu eksikliğinden kaynaklanan kusurlar olduğu belirtilmektedir. Bu sebepten dolayı da her üç fazda oksijen anyonu elektriksel iletkenliği gösterebilmektedir. Elektriksel iletkenlik kristal yapıdaki O²⁻ anyonu boşluk konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Anyon boşluk konsantrasyonunu ise doping maddesinin cinsini ve uygun katkı oranını belirlemektedir [25,29-31,38].

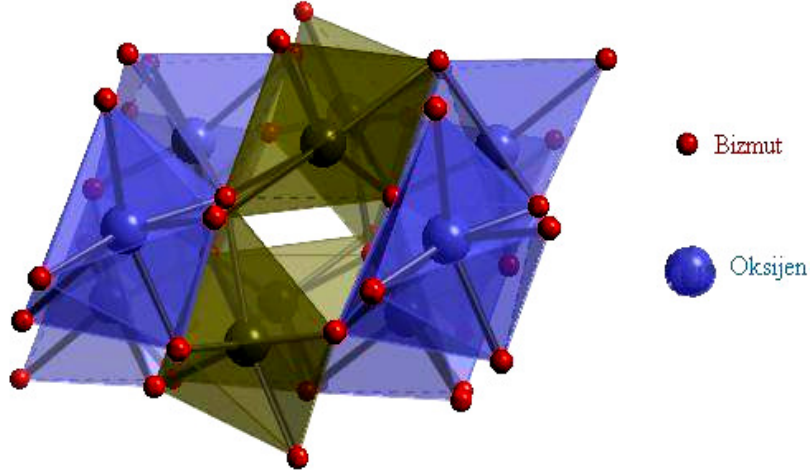
Saf Bi_2O_3 ' in oda sıcaklığında kararsız olan fazları γ -, β -, δ -, ω - ve ε - fazlarını kararlı hale getirebilmek için katı hal reaksiyonları ile bazı $M_2\text{O}_x$ tipi oksitlerin ($M=\text{Zr}$, Y, Mo, Co, W, Sr, Ca, La, Se, V, Eu, Gd, Sm, Sb, Dy, Cr, Al, Ti, Ge, Si, Zn ve Pr) Bi_2O_3 içerisine katkılarları (dope edilmeleri) yapılır. Reaksiyon sıcaklığı, katkı maddesinin cinsi, soğutma hızı, v.s... gibi parametreler kararlı hale getirilen Bi_2O_3 fazının birim hücre tipi üzerinde etkili olmaktadır. Buna bağlı olarak da oluşan polimorfun birim hücre sabiti/sabitleri değişim göstermektedir [23,25-28].

Bir çok bilim insanı tarafından, doping 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 O^{2-} iyonu boşluk/boşlukları oluşabilmesi durumunda, sentezi gerçekleştirilen fazın, oksijen anyonlarının hareketliliğinden (mobiliteleri) dolayı oldukça yüksek oksijen iyonik iletkenliği göstermesi mümkün olabilecektir. Genel olarak yüksek sıcaklık ve yüksek doping miktarı elektriksel iletkenliği artırıcı yönde etki yapmaktadır [16,18,24,30,32-34,40].

Faz sentezinde ve kristallografik özelliklerde bazı parametreler etkilidir. Bunlar; doping maddesinin cinsi, uygun katkı oranı, ısıl işlem süresi, ısıl işlem sıcaklığı, soğutma hızı (kendi halinde soğuma veya ani soğutma), öğütme süresi/sıklığı ve tanecik boyutları gibi parametrelerdir.

Sentezleme aşamasında ise; belirlenen oksit haldeki dopant, farklı mol oranlarında Bi_2O_3 içerisine katkılanır. Elde edilen homojen katı karışımlar açık atmosferde yüksek sıcaklıklarda ısıl işlemlere tabi tutularak katı hal reaksiyonları gerçekleştirilir. Belirli sıcaklık ve belirli sürelerde gerçekleştirilen katı hal reaksiyonları sonucunda sentezleme işlemi tamamlanır.

Saf Bi_2O_3 'tin oda sıcaklığındaki kristal yapısı Şekil 2.9'daki gibidir [41].

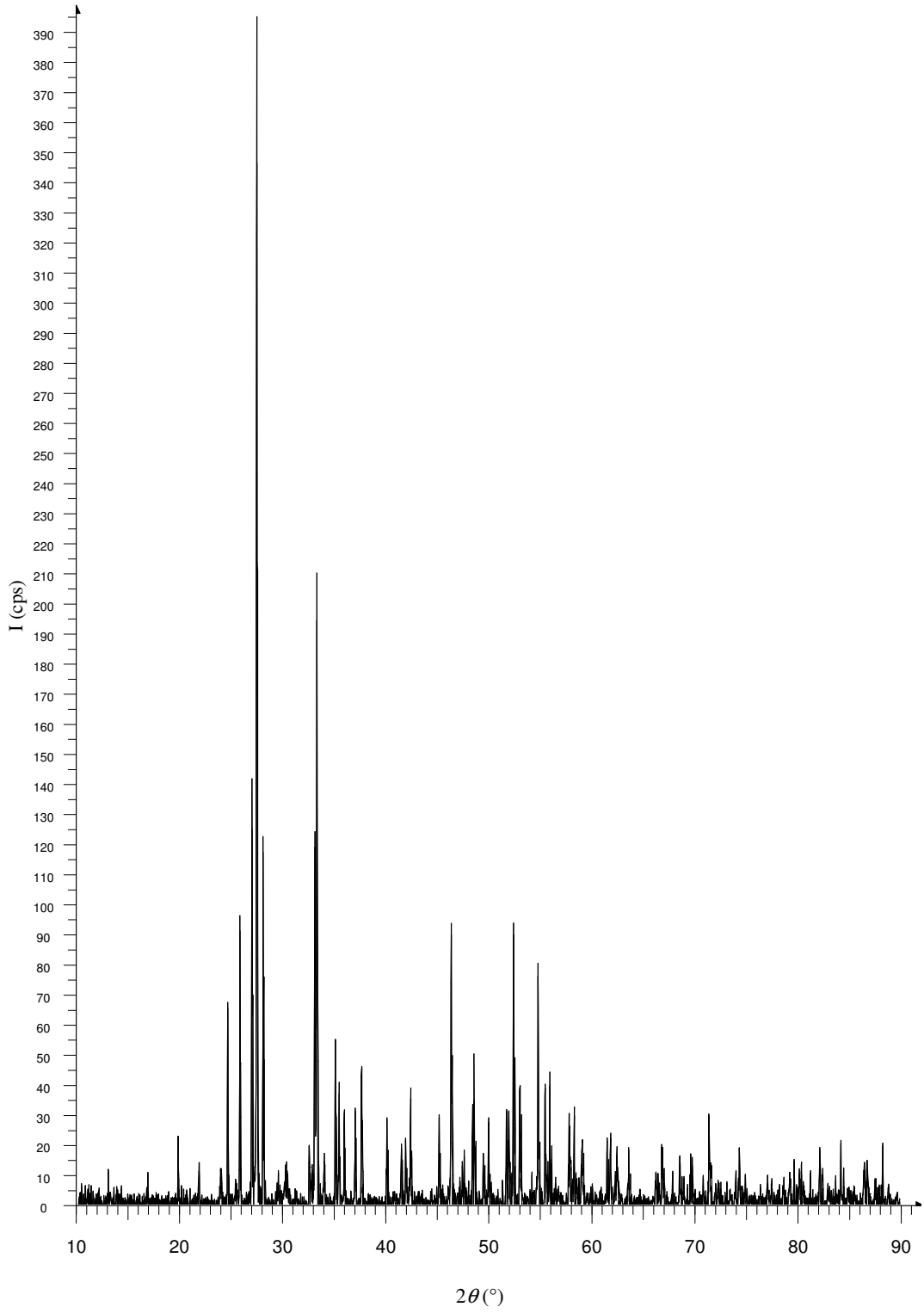


Şekil 2.9 Bi₂O₃'in kristal yapısı

Bizmut trioksit polimorf yapıda ve sarımsı bir tozdur. Zayıf bazik karakterli ve asitlerde iyi çözünür [41].

Bileşiğin erime noktası 825 °C ve yoğunluğu 8,9 g/cm³'dür. Saf bizmut trioksitin ölçülen XRD toz deseni Şekil 2.10'da görülmektedir. Bu toz deseninde elde edilen bilgilerle piklerin tamamı monoklinik kristal sisteminde indekslenmiştir. Monoklinik birim hücre tipine sahip bizmut trioksit, bileşiğin oda sıcaklığında kararlı olan fazı olup, α -Bi₂O₃ şeklinde gösterilmektedir. β -Bi₂O₃, δ -Bi₂O₃, γ -Bi₂O₃ modifikasyonları yüksek sıcaklıklarda oluşan oda sıcaklığında kararlı yapıya sahip olmayan yapılardır. Bu yapılar ancak α -Bi₂O₃ içine yabancı oksitlerin özel şartlar altında katı hal reaksiyonlarıyla katılanmasıyla kararlı hale getirilebilmektedir.

Toz deseninin değerlendirilmesiyle elde edilen verilerin literatürden alınan verilerle uyum içinde olduğu görülmüştür. Toz deseninden elde edilen ve literatürden alınan veriler Çizelge 2.4 görülmektedir.



Şekil 2.10 Saf α - Bi_2O_3 'in (monoklinik) XRD toz deseni

Çizelge 2.4 Saf α -Bi₂O₃'in XRD toz deseni verileri

Nr	h	k	l	2 θ _{göz}	2 θ _{hes}	d _{göz}	d _{hes}	I/ I ₀
1	-1	1	1	19.64	19.72	4.5160	4.4980	2
2	0	2	0	21.68	21.76	4.0960	4.0840	4
3	-1	0	2	24.48	24.56	3.6340	3.6220	3
4	0	0	2	25.68	25.76	3.4670	3.4560	4
5	1	1	1	26.84	26.94	3.3170	3.3060	9
6	-1	2	0	27.34	27.38	3.2630	3.2530	100
7	0	1	2	27.92	28.00	3.1920	3.1820	6
8	-2	1	1	32.42	32.50	2.7590	2.7520	5
9	1	2	1	32.88	33.06	2.7130	2.7070	16
10	2	0	0	33.18	33.26	2.6980	2.6910	8
11	0	2	2	33.86	33.96	2.6450	2.6380	3
12	-2	1	2	34.96	35.04	2.5650	2.5590	8
13	0	3	1	35.34	35.42	2.5380	2.5320	3
14	1	0	2	35.84	35.92	2.5030	2.4980	2
15	1	3	0	36.94	36.98	2.4340	2.4290	7
16	1	1	2	37.54	37.64	2.1394	2.3830	5
17	-2	2	0	40.02	40.10	2.2510	2.2470	3
18	-1	3	0	41.38	41.46	2.1790	2.1760	3
19	1	2	2	42.32	42.40	2.1340	2.1310	3
20	0	2	3	45.08	45.16	2.0100	2.0070	3
21	0	4	1	46.26	46.34	1.9610	1.9580	27
22	0	4	1	47.52	47.64	1.9120	1.9090	4
23	-1	0	4	48.52	48.63	1.8750	1.8720	5
24	1	1	3	49.92	49.98	1.8250	1.8230	1
25	2	1	2	51.68	51.74	1.7670	1.7650	3
26	3	2	-2	52.32	52.38	1.7480	1.7450	8
27	2	3	1	52.96	53.04	1.7270	1.7250	6
28	2	4	-1	54.74	54.81	1.6760	1.6740	18
29	2	2	2	55.46	55.54	1.6550	1.6530	3
30	3	2	0	55.86	55.94	1.6440	1.6420	4
31	0	2	4	57.84	57.18	1.5930	1.5910	4

Çizelge 2.4'ün devamı

32	3	1	1	59.02	59.08	1.5640	1.5620	3
33	3	4	-3	61.42	61.48	1.5090	1.5070	3
34	3	3	-3	61.76	61.84	1.5010	1.4990	3
35	1	5	1	62.24	62.34	1.4900	1.4880	3
36	2	1	3	63.51	63.58	1.4640	1.4620	3
37	4	1	-1	66.24	66.32	1.4100	1.4080	3
38	2	2	3	66.86	66.94	1.3980	1.3970	4
39	1	5	-3	68.48	68.58	1.3690	1.3670	5
40	0	6	0	68.86	68.94	1.3620	1.3610	5
41	3	4	0	69.64	69.72	1.3490	1.3480	4
42	1	6	-1	71.36	71.44	1.3210	1.3200	7
43	1	6	-2	74.34	74.44	1.2750	1.2740	3
44	1	1	5	78.64	78.72	1.2160	1.2150	4
45	3	5	-3	79.12	79.22	1.2100	1.2090	1
46	1	6	-3	80.16	80.24	1.1960	1.1950	2
47	4	4	-3	82.14	82.22	1.1730	1.1720	5
48	4	4	-4	86.42	86.50	1.1250	1.1240	2

Birim Hücre Parametreleri:

Gözlenen değerler :

$$a=5.847 \pm 3.5 \times 10^{-3} [\text{Å}]$$

$$b=8.166 \pm 4.1 \times 10^{-3} [\text{Å}]$$

$$c=7.510 \pm 4.8 \times 10^{-3} [\text{Å}]$$

$$\beta=113.014 \pm 5.4 \times 10^{-3} [\text{Å}]$$

$$V=330.010 [\text{Å}^3]$$

$$\Delta\theta=0.039 \pm [\text{Å}]$$

Literatür değerleri : [55]

$$a=5.850 [\text{Å}]$$

$$b=8.166 [\text{Å}]$$

$$c=7.150 [\text{Å}]$$

$$\beta=112.940 [\text{Å}]$$

$$V=330.39 [\text{Å}^3]$$

Difraksiyon piklerinin ait olduğu fazlar belirlenirken literatürde Bi_2O_3 'ün polimorfları için var olan verilerden (Çizelge 2.5-2.7) faydalanılmıştır. Çoklu fazlara ait XRD verileri ile literatür verileri karşılaştırıldığında, örneklerin çalışılan ısıl işlem sıcaklığı ve katkı oranlarında birden fazla birim hücre tipini içeren karışık kristal (heterojen sistem)

özelliğine sahip oldukları açıkça anlaşılmaktadır. γ ve δ fazlarının XRD verileri ise Çizelge 2.6 ve 2.7’de görülmektedir.

Çizelge 2.5 β -Bi₂O₃’in literatürden alınan XRD verileri

I/I₀	2θ (°)	h	k	l	d (Å)
2	16.179	1	1	0	5.4743
100	27.947	2	0	1	3.1902
15	31.762	0	0	2	2.8170
25	32.692	2	2	0	2.7369
1	38.337	3	0	1	2.3460
1	41.305	2	1	2	2.2776
22	46.219	2	2	2	1.9630
11	46.904	4	0	0	1.9353
11	54.271	2	0	3	1.6896
12	55.656	2	1	3	1.6508
8	57.756	4	0	2	1.5951
1	66.351	0	0	4	1.4085
2	68.504	4	4	0	1.3684
1	69.184	4	2	3	1.2728
3	75.536	6	0	1	1.2576
3	75.948	2	2	4	1.2524
3	77.482	4	4	2	1.2309
2	77.994	6	2	0	1.2240
2	85.156	4	0	4	1.1388
3	86.656	6	2	2	1.1226

Birim Hücre Sabitleri

$$a = 7.742 \text{ Å}$$

$$b = 5.631 \text{ Å}$$

(PDF No: 78-1793)

Çizelge 2.6 γ -Bi₂O₃'in literatürden alınan XRD verileri

I/I₀	2θ (°)	h	k	l	d (Å)
10	21.136	2	1	1	4.2000
20	24.710	2	2	0	3.6000
100	27.681	3	1	0	3.2200
10	29.356	3	1	1	3.0400
70	30.378	2	2	2	2.9400
80	32.778	3	2	1	2.7300
10	35.308	4	0	0	2.5400
20	37.281	3	3	0	2.4100
20	39.673	4	2	0	2.2700
30	41.584	3	3	2	2.1700
10	43.473	4	2	2	2.0800
20	44.833	5	0	0	2.0200
30	45.356	5	1	0	2.0000
20	47.046	5	1	1	1.9300
20	48.930	5	2	0	1.8600
10	51.596	4	4	1	1.7700
90	52.553	5	3	0	1.7400
40	53.888	5	3	1	1.7000
60	55.660	6	1	0	1.6500
10	58.765	5	4	0	1.5700
10	60.026	5	3	3	1.5400
60	61.799	6	3	0	1.5000
20	64.678	7	0	0	1.4400
10	66.229	7	1	1	1.4100
20	67.861	7	2	1	1.3800
20	73.329	6	5	0	1.2900
10	76.084	8	1	0	1.2500
50	78.306	8	2	1	1.2200
50	81.505	8	3	0	1.1800
20	84.107	8	3	2	1.1500
20	86.907	9	0	0	1.1200

Birim Hücre Sabitleri

$$a = 10.100 \text{ Å}$$

(PDF No: 6-312)

Çizelge 2.7 δ -Bi₂O₃'in literatürden alınan XRD verileri

I/I₀	2θ (°)	h	k	l	d (Å)
100	27.259	1	1	1	3.2689
45	31.581	2	0	0	2.8307
65	45.306	2	2	0	2.0000
70	53.540	3	1	1	1.7102
18	56.406	2	2	2	1.6299
10	65.716	4	0	0	1.4198
20	74.673	4	2	0	1.2701
18	83.218	4	2	2	1.1600

Birim Hücre Sabitleri

$$a = 5.660 \text{ Å}$$

(PDF No: 16-654)

BÖLÜM III

İNCE FİLM ÜRETİMİNDE VE KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN TEKNİKLER

3.1 Giriş

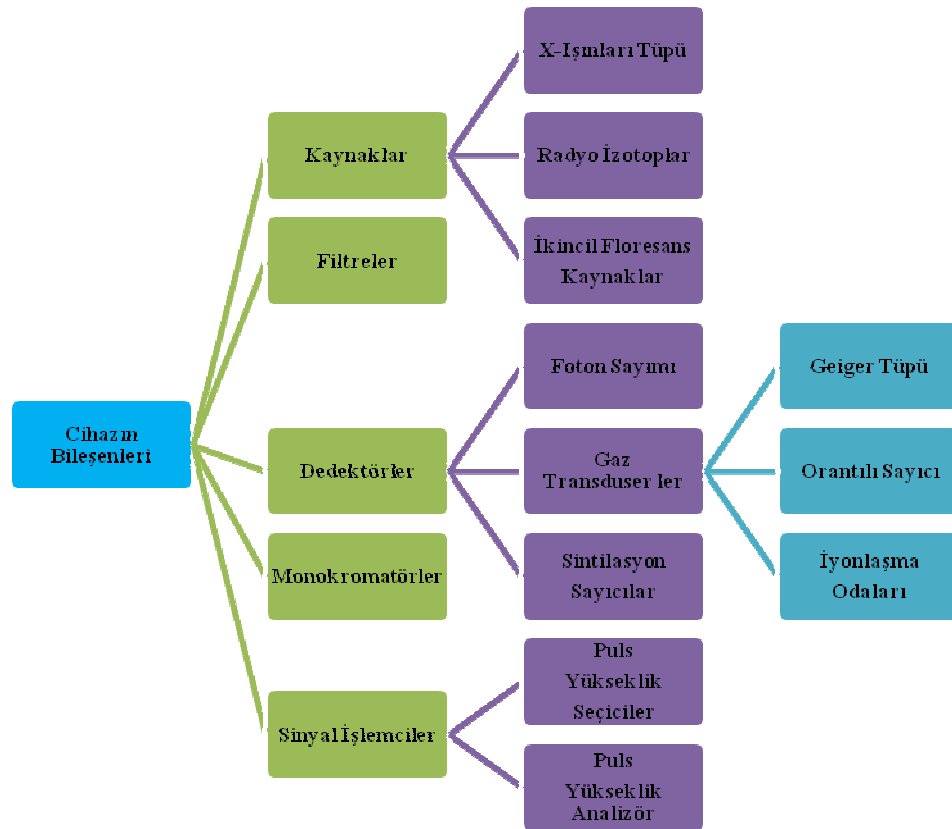
Katı hal reaksiyonları sonucunda sentezlenen ikili sistemlerin kristal yapı analizleri için X-ışınları difraktometresi (XRD) kullanılmıştır. XRD analizlerinin değerlendirilmesi sonucunda gözlenen homojen fazların elektriksel özelliklerinin belirlenmesi için dört nokta d.c. iletkenlik ölçüm tekniği kullanılmıştır. Isıl işlem sonucunda gözlenen homojen fazların faz dönüşüm sıcaklıkları ve kütle değişimlerinin analizi için termal analiz yöntemlerinden TG/DTA kullanılmıştır. Yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile belirlenmiştir. Sentezlenen katı elektrolitlerin ince filmleri dönerek kaplama sistemi (spin coating sistemi) ile üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin XRD, TG/DTA ve SEM analizleri yapılmıştır. Bu ölçüm teknikleri ile ilgili bilgiler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

3.2 X-ışınları Difraksiyon Yöntemi (XRDS)

1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, X-ışınları difraksiyonu analiz yöntemi bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan difraksiyon çalışmalarıyla tayin edilmiştir. XRD sistemi çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı anorganik ve kristal maddelerin araştırılmasına uygun bir aletsel yöntemdir. XRD ölçümleri için kullanılan cihazlar basit olarak Şekil 3.1'deki blok diyagramına sahiptir. Yöntem, süper iletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozif maddeler, çelik kaplama malzemeleri, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, safsızlık katkılanmış yarı iletkenlerde, böbrek ve mesane taşlarında, bileşim analizlerinde, bazı adli konularda, bazı boyar maddelerde, pigmentlerde, çimentolarda, doğal veya yapay minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayininde, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılmasında, bazı kristal veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin v.b.

analizlerinde de kullanılmaktadır. Ayrıca XRD çalışmaları metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmaktadır. X-ışınları difraksiyonu son zamanlarda steroidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık maddelerin yapılarının aydınlatılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır [42,43]. X-ışınları difraksiyonu kristal bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz difraksiyon yöntemi ise, katı bir numunedeki bulunan bileşikler hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Örneğin, toz yöntem ile bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilirken diğer analitik yöntemlerle sadece numunedeki K^+ , Na^+ , Br^- ve Cl^- iyon yüzdeleri tayin edilebilmektedir [42]. X-ışınları toz yöntemleri her bir kristalin madde için X-ışını difraksiyon modelinin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin difraksiyon deseni literatürde karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki difraksiyon deseni ile tam uyarsa (difraksiyon açıları aynı olursa), numunenin kimyasal yapısı bulunabilir [42,43].

3.2.1 X-ışını difraksiyonu (XRD)



Şekil 3.1 X-ışınları toz difraktometresinin bileşenleri

3.2.2 XRD ölçümü ile kristal yapı analizi

Toz difraksiyon yönteminde, kristal numune homojen, ince bir toz elde edilene kadar öğütülür. Bu durumda çok sayıda küçük kristal tanecikleri bütün mümkün yönlerde yönelirler; böylece bir X-ışını demetinin malzeme içinden geçerken çok sayıda taneciğin bütün mümkün düzlemler arası boşluklarda yansımaları için Bragg şartını (Eşitlik 3.1) yerine getirecek şekilde yönelmiş olması beklenir [43].

Numunelerin ölçüme hazırlanma şekilleri, ince duvarlı cam veya selofan kapiler tüpler içine yerleştirilebilirler. Diğer bir seçenek bir miktar numunenin kristalin özelliği bulunmayan bir bağlayıcı ile karıştırılması ve eritilerek uygun bir şekil verilmesidir. İki ya da daha fazla örneğin bir mika plaka üzerine yayılması şeklindedir. Bir kristal yapısı, atomla etkileşen dalgaların difraksiyon desenleri incelenerek tayin edilir. Difraksiyon doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek, difraksiyondan sorumlu kristal yapı ile ilgili bilgi elde edilir. Paralel, monokromatik ve dalga boyu λ olan X-ışınlarının bu kristal yapı üzerine, kristal düzlemiyle θ açısı yaparak geldiğini farz edelim. X-ışını demeti kristale geldiğinde düzlemlerden (düzlemin d aralıklarla sıralandığı varsayılır) farklı doğrultularda yansıma yaparlar ve belli şartların sağlandığı durum haricinde birbirlerinin etkilerini azaltırlar [42,43].

Difraksiyon desenleri, genellikle otomatik cihazlarla elde edilir. Burada kaynak, uygun filtreleri bulunan bir X-ışını tüpüdür. Toz halindeki örnek numune kabına yerleştirilir. Kristallerin yönelmesindeki gelişmişliği artırmak için numune kabı döndürülür. Emisyon veya absorpsiyon spektrumunun elde edilmesinin benzeri bir şekilde otomatik olarak taranmak suretiyle difraksiyon desenleri elde edilir. Bu tür cihazların avantajı şiddet ölçümleri için yüksek kesinlik, otomatik veri ayıklama ve veri raporu sunmasıdır [43].

Kristali tanıttak olan difraksiyon deseninin olması için Şekil 3.2'den de görüldüğü gibi yansıma ışınlarının yapıcı girişim yapmaları gerekir. Şekil 3.2'de örgü yüzeyinin bir parçası gösterilmiştir. Her bir yüzeyden yansıyan dalgalar arasındaki yol farkı $\overline{AB} + \overline{BC} = 2d \sin \theta$ ile ifade edilir. Yapıcı girişim olması için bu ifadenin dalga boyunun tam katlarına, $n\lambda$, eşit olması gerekir. Bunun için gerekli şart, komşu iki

düzlemlen yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olmalı ve yol farkı dalga boyunun tam katı olmalıdır. Bragg kanunu olarak bilinen bu ifade aşağıdaki matematiksel eşitlikte verilmiştir [42,43].

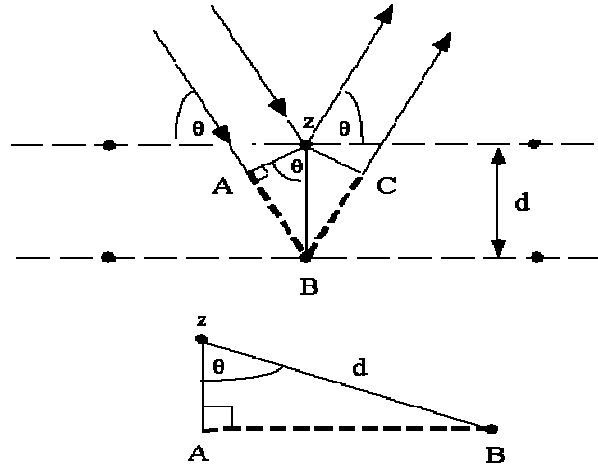
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

d : düzlemler arası mesafe (Å)

n : difraksiyon mertebesi(1,2,..)

θ : difraksiyon açısı

λ : Işığın dalga boyu (Å)



Şekil 3.2 X-ışınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu

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

3.2.3 Difraksiyon desenlerinin yorumu

Bilinmeyen bir malzemenin toz difraksiyon desenlerinden yararlanarak tanımlanması, sinyallerin θ veya 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerinin elde edilmesi temeline dayanır. Difraksiyon açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir. Bragg eşitliği yardımıyla bu düzlemler arası uzaklık (d) mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır [42].

Uluslararası Difraksiyon Verileri Merkezi (International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, PA) tarafından toz difraksiyon verileri dosyası sağlanabilir. Bu dosyadaki verileri tarayarak bilinmeyişi belirlemek zor ve zaman alıcı olduğundan, toz veriler dosyası inorganikler, organikler, mineraller, metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve

diğer türlerin listesini içeren alt dosyalara ayrılmıştır. Bu dosyalardaki veriler düzlemler arası uzaklık mesafelerini ve bağıl çizgi şiddetlerini göstermektedir. Veriler en şiddetli çizginin d değerlerine göre sıralanmıştır; bu dosyadan analizi yapılan maddesinin en şiddetli d mesafelerine bir pikometrenin yüzde bir ikisi kadar yaklaşan d değerleri alınır. Muhtemel bileşikler ayrıldıktan sonra aralarında tekrar bir eleme için ikinci daha sonra üçüncü v.b. en şiddetli çizgilerin d değerlerine göre elemeler yapılarak bilinmeyene yaklaşılr. Çoğunlukla üç veya dört d değeri bileşiğin kuşku götürmez bir şekilde teşhis edilmesi için yeterlidir. Günümüzde artık bilgisayar tarama programlarıyla bu zor işlem kolaylaştırılmıştır [43].

Eğer numune iki veya daha fazla kristal bileşiği içeriyorsa, bunların tanımlanması daha karmaşık olmaktadır. Bu durumda denemeler sonucu bir uygunluk sağlanana kadar daha şiddetli çizgilerin çeşitli kombinasyonları kullanılır. Difraksiyon çizgilerinin şiddetleri ölçülerek ve standartlarla karşılaştırılarak kristal karışımlarının kantitatif analizini yapmak mümkündür [43].

3.2.4 XRD paket programlarının kullanımı

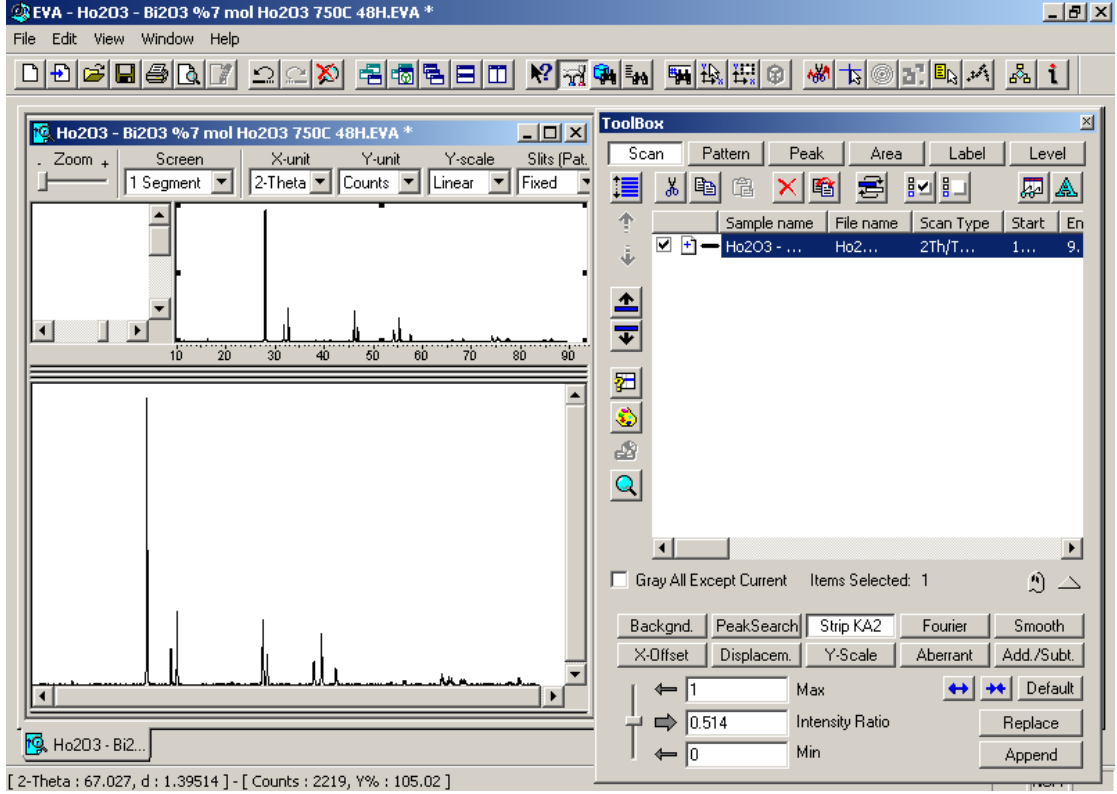
Daha önce de belirtildiği gibi, ikili sistemlere katı hal reaksiyonu uyguladıktan sonra ölçülen XRD toz desenlerinin ve verilerinin elde edilmesinde, değerlendirilmesinde ve diğer kristallografik parametrelerin hesaplanmasında; “BRUKER AXS GmbH, Bruker AXS TOPAS 2 Software, 2001”, “BRUKER AXS GmbH, Diffrac^{plus} EVA Software, 2001” ve “BRUKER AXS GmbH, Diffrac^{plus} Win – Index Professional Powder Indexing, 2001” hazır paket programlardan faydalanılmıştır [44]. Paket programlar kullanılarak yapılan işlemlerden genel hatlarıyla aşağıda bahsedilmiştir.

3.2.4.1 CuK α_2 elimine edilmesi

XRD spektrumlarında, bazı durumlarda oluşan K α_2 ışımalarının elimine edilmesi gereklidir. Çoğunlukla K α_2 ışımaları K α_1 ışımalarıyla birlikte dublet olarak ortaya çıkar. K α_1 ile K α_2 ışımalarının arasındaki 2θ açısı farkı da ($\Delta 2\theta$) düşüktür ve matematiksel olarak aşağıda verildiği gibi formüle edilir.

$$\Delta 2\theta = 2 \cdot \tan \theta \cdot (\Delta\lambda / \lambda) \quad (3.2)$$

Verilen formüle göre $K\alpha_2$ ışımalarının 2θ açısı hesaplanabilmektedir. Kullanılan hazır paket programlar yardımıyla $K\alpha_2$ ışımaları elemine edilir. Bunun için XRD spektrumları $K\alpha_2$ ışımalarının oluşabileceği 2θ açısı aralığında genişletilir. $K\alpha_2$ ışımalarının varlığından emin olduktan sonra programda “Strip $K\alpha_2$ ” komutu ile doğrudan elemine edilir. Fotoğraf 3.1’de $K\alpha_2$ ışımalarının elemine edilmesi ve diğer ilgi bazı yapılan işlemler görülmektedir.



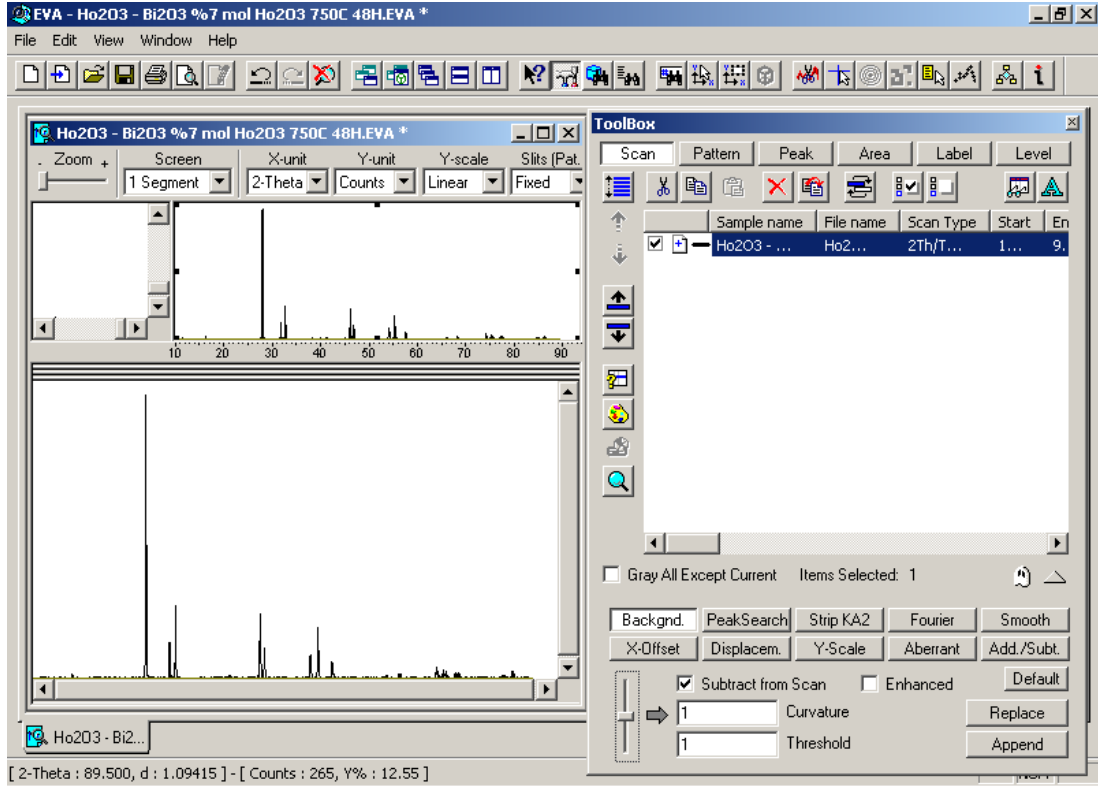
Fotoğraf 3.1 $K\alpha_2$ ışımalarının elemine edilmesi

Aynı program $K\alpha_2$ ışımalarının yok edilmesi ile birlikte, XRD spektrumundaki gözlenen diğer tüm difraksiyon pik şiddetlerinde de düzeltme yapılmaktadır. Bu düzeltme için, şiddet oranının ne olacağına ölçülen XRD spektrumundaki $K\alpha_2$ ışımalarının şiddetine bakılarak karar verilir. Tek fazlı örneklerle ait tüm XRD piklerinin indislemeleri yapılır. Yani tek fazlı örneklerde indislenemeyen difraksiyon piki kalmamalıdır.

3.2.4.2 Zemin düzeltmesi

Ölçülen XRD spektrumlarında indislemeden önce zemin düzeltmesi kullanılan paket programlar yardımıyla otomatik olarak yapılır. Ancak düzeltme yapmadan önce XRD spektrumu incelenerek, şiddeti düşük difraksiyon pikleri belirlendikten sonra ve zemin

düzeltilmesi şiddetinin düzeyi seçildikten sonra programdaki “Background” komutu ile gerçekleştirilir. Yani zemin düzeltilmesi esnasında ölçümü yapılan örneğe ait olan düşük şiddetli difraksiyon piklerinin yok edilememesine dikkat edilir ve kontrollü olarak yapılır.



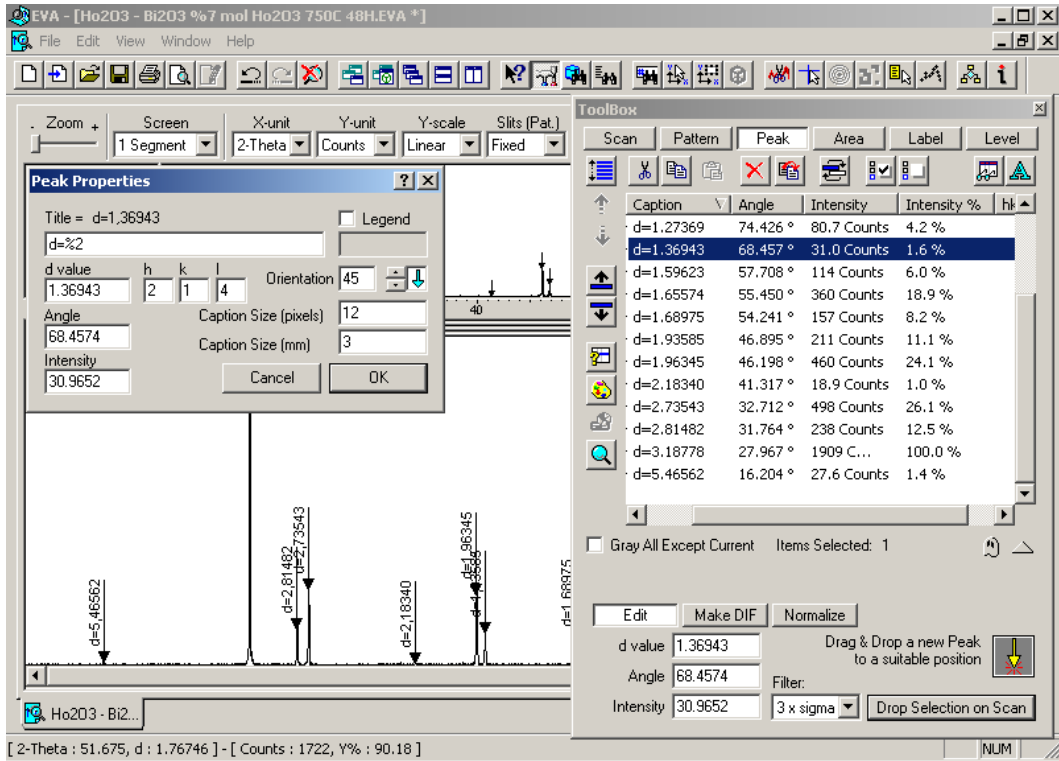
Fotoğraf 3.2 Toz desenin zemin düzeltilmesinin yapılması

3.2.4.3 Difraksiyon piklerinin araştırılması ve değerlendirilmesi

Yapılan çalışmada gözlenen XRD spektrumundaki difraksiyon pik araştırmalarının algoritması için Savitzky-Golay smoothing filter metoduna göre hazırlanmış “EVA” programı kullanılır. Bu programda piklerin değerlendirilmesinde iki parametre dikkate alınmaktadır. Bunlar pik genişliği (the peak width) ve pik başlangıcı (the threshold) dır. Bu parametrelerden pik genişliği yaklaşık olarak maksimum pik şiddetinin yarısına karşılık gelen mesafenin (FWHM) iki katı olan genişlik olarak tanımlanmakta ve hesaplanmaktadır. Yönteme göre, zemin ışımından itibaren difraksiyon pikinin başlangıcının belirlenmesinde aşağıdaki matematiksel formülden faydalanılmaktadır.

$$I(P) > I(M) + T \times (I(M))^{1/2} \quad (3.3)$$

Formülde görülen $I(P)$ incelenen pikin maksimum şiddeti, $I(M)$ ise pik yarı genişliğine (pikin altında kalan iki eşit alan) karşılık gelen şiddettir. T , pik başlangıcı değeridir. Yapılan bu işlem diğer bir anlamda zemini düzeltilmiş net pik yüksekliklerinin bulunması ile ilgili bir işlem olmasından dolayı difraksiyon pikleri belirlenmeden önce zemin düzeltmesi işlemi yapılmaz. Kullanılan EVA Zemin Algoritma programına göre önce difraksiyon pikleri belirlenir, devamında zemin düzeltmesi gerçekleştirilir. Bu işlemden sonra XRD spektrumları dar açı aralıklarında genişletilerek difraksiyon pik yerlerinin (2θ) sistem tarafından doğru olarak bulunup bulunmadığı kontrol edilir. Pik yerlerinin yanlış olarak bulunduğu anlaşıldığında, difraksiyon pikinin altında kalan alanı iki eşit alana bölecek şekilde, manuel olarak doğru pik yeri belirlenir. Belirlenen pik/piklerin parametrelerinin ve verilerinin uygunsuz olduğunun belirlenmesi durumunda ise pik/pikler tekrardan değerlendirilerek ölçüm parametreleri değiştirilip uygunluğu sağlanır. Bu yapılan işlemler ile ilgili parametrelerden bazıları Fotoğraf 3.3'de görülmektedir.



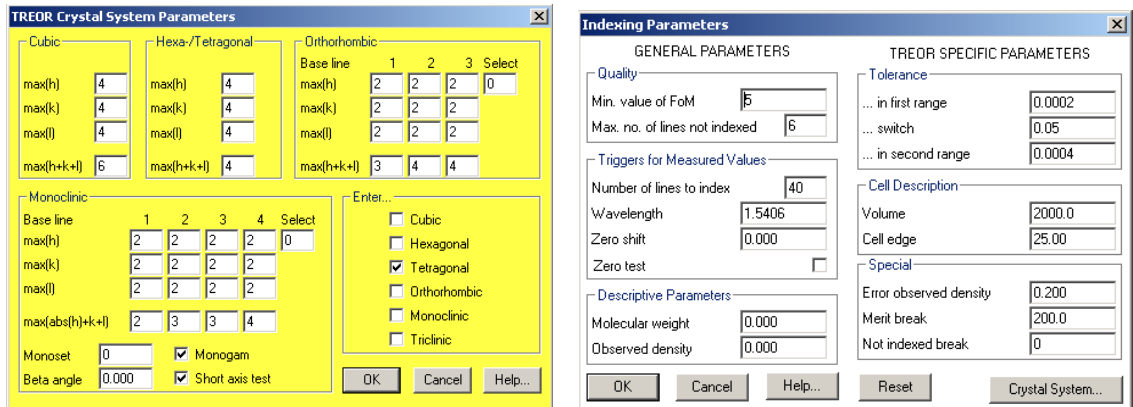
Fotoğraf 3.3 Pik yerinin ve genişliğinin kontrol edilmesi

Diğer taraftan ölçülen XRD spektrumunda difraksiyon piklerinin yerlerinin ve şiddetlerinin bilgisayar tarafından belirlenmesi işleminde, bazen pik kabul edilmemiş ve değerlendirme işlemi görmemiş difraksiyon piklerine de rastlamak mümkün

olabilmektedir. Bu tür difraksiyon piklerine özellikle yarılmış durumdaki difraksiyon piklerinde veya zemin ışımalarının hatalı olarak düzeltilmesi gibi benzeri durumlarda rastlanabilmektedir. Bu tür difraksiyon pikleri ayrıca değerlendirilir. XRD spektrumunun ve difraksiyon piklerinin değerlendirilmesinden sonra XRD pik verileri “.DIF” uzantılı dosya şekline getirilir. “Diffrac^{plus} Win-Index Professional Powder Indexing” programında indeksleme yapabilmek için “.DIF” dosyaları kullanılır.

3.2.4.4 XRD difraksiyon piklerinin indislenmesi ve birim hücre sabitlerinin hesaplanması

Program iki ana programdan oluşmaktadır. Bunlar “TREOR” ve “ITO” adlı programlardır. “ITO” programı daha karmaşık toz desenlerinin indislenmesinde kullanılmaktadır. Yapılan bu çalışmada indislemeler için sentezlenen fazların literatür bilgileri doğrultusunda zaten birim hücre tipleri bilindiğinden ve ölçülen XRD toz desenlerinin sürekli olarak literatür verileri ile karşılaştırması yapıldığından, “TREOR” programı kullanılmıştır. Ancak bazı detaylı indislemelerde “ITO” programından da faydalanılmıştır. “EVA” programında “.DIF” uzantılı dosyalar “TREOR” veya “ITO” programında çalıştırılarak indisleme çalışmaları gerçekleştirilir. İndislemelerde kullanılan programlardan genel görünüm aşağıdaki fotoğraflarda görülmektedir.



Fotoğraf 3.4 İndislemenin gerçekleştirilmesi

Program seçilen parametrelerde de görülebileceği gibi, “Sıfır Noktası Kayması”nı otomatik olarak düzeltebilmektedir. Ölçülen XRD toz deseni verilerine göre hesaplanan sıfır noktası kaymaları ilgili programlarda parametre olarak girilir. Programdaki XRD verilerine göre, sistem birden fazla alternatif çözüm verebilmektedir. Bununla ilgili

örnek çözümlerden birisi Fotoğraf 3.5’de görülmektedir. Bu alternatif çözümlerden “FoM” değeri en yüksek olan sonucun en uygun birim hücre tipi olabileceği öngörülür. En uygun sonucun literatür verileri ile uyumlu olup olmadığı karşılaştırılır. Uyumlu olduğunun anlaşılması durumunda, indisleme işlemi ile ilgili daha detaylı çalışmalar yapılarak, gerektiğinde daha uygun parametreler seçilerek, en doğru çözüm (indisleme için) elde edilir.

Nr	Crystal System	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Latt. Type	not ind.	FoM	single ind.
1	TETRA	7.7477	7.7477	5.6339	90.000	90.000	90.000	338.183	×	0	53.0	19
2	TETRA	7.7477	7.7477	5.6339	90.000	90.000	90.000	338.183	×	0	53.0	19
3	TETRA	7.7478	7.7478	11.2669	90.000	90.000	90.000	676.338	×	0	33.0	16
4	TETRA	10.9565	10.9565	5.6339	90.000	90.000	90.000	676.323	×	0	28.0	18
5	ORTHO	23.2395	5.6342	3.8740	90.000	90.000	90.000	507.241	×	0	24.0	8
6	ORTHO	23.2403	7.7475	5.6350	90.000	90.000	90.000	1014.607	×	0	10.0	5
7	TETRA	10.9480	10.9480	8.4517	90.000	90.000	90.000	1012.997	×	0	7.0	20
8	TETRA	17.3233	17.3233	5.6316	90.000	90.000	90.000	1690.021	×	0	7.0	13
9	HEXAG	9.7479	9.7479	16.4188	90.000	90.000	120.000	1351.116	×	5	8.0	13
10	HEXAG	10.9572	10.9572	7.0021	90.000	90.000	120.000	728.034	×	6	32.0	14
11	HEXAG	9.7566	9.7566	5.4783	90.000	90.000	120.000	451.622	×	6	23.0	14
12	HEXAG	9.7555	9.7555	14.3666	90.000	90.000	120.000	1184.090	×	6	9.0	12

Fotoğraf 3.5 İndislemenin gerçekleştirilmesi ve birim hücre tipinin belirlenmesi

Detaylı indisleme işleminden sonra program (h k l) ve difraksiyon pik açıları yardımıyla birim hücre parametrelerini hesap edebilmektedir. Ayrıca hesaplanan (h k l) değerlerine, birim hücre tipine bağlı olarak teorik difraksiyon pik açılarını ve teorik “d” değerlerini hesaplayabilmektedir. Program ayrıca XRD verilerine dayalı olarak birim hücre sabitlerindeki hata oranını otomatik olarak indisleme sonucunda vermektedir. Yapılan bu çalışmada elde edilen tek fazlı örneklerle ait birim hücre sabitlerindeki hata oranlarının çoğunlukla 10^{-3} - 10^{-4} civarında olduğu gözlenmiştir.

3.3 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Analizi

Malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskopidir. Son zamanlarda çok daha yüksek ayırıcılığa sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu tekniklerden birisi de taramalı elektron mikroskopisidir (Scanning Electron Microscope, SEM). Bu teknikte iyi bir görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle (1) yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama

yapılır, (2) demet başlangıç pozisyonuna döner ve (3) aşağı doğru (y yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem söz konusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z yönü) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayarda toplanır [43].

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroprob analizde kullanılan X- ışını emisyonudur [43].

Şekil 3.3'de görülen manyetik kondensör ve objektif mercek sistemi, görüntüyü 5 ile 200 nm'lik numune üzerindeki son nokta boyutuna indirgeme görevi görürler. Bir veya daha çok sayıda mercekten oluşan kondensör mercek sistemi, elektron demetinin objektif merceklerle ulaştırılmak üzere yönlendirilmesini sağlar, objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur. Mercekler genel olarak silindirik simetrik olup, 10-15 cm yüksekliğindedir. SEM ile tarama, objektif merceklerin arasında yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile sağlanır. Sarım çiftlerinden biri, demeti numune boyunca x yönünde kaydırırken, diğer çift y yönünde saptırır [43].

Taramanın yapılabilmesi için tarama sarımlarından birine elektrik sinyali uygulanır ve elektron demeti mercek sisteminin merkez ekseninin bir yönünden numuneye çarpar. Bu sarım çiftine (yani x sarımlarına) uygulanan elektrik sinyalinin zamanının bir fonksiyonu olarak değiştirmek suretiyle elektron demetinin numune boyunca düz bir doğru üzerinde hareket ettirilmesi ve daha sonra tekrar başlangıç (orijin) pozisyonuna dönmesi sağlanır. Çizgi taraması tamamlandıktan sonra diğer sarım grubu (y sarımları) kullanılarak demet y yönünde biraz kaydırılır ve x sarımlarını kullanarak x yönünde demet kaydırması tekrarlanır. Demetin bu şekilde hızla hareket ettirilmesiyle tüm numune yüzeyi elektron demetiyle ışınlanabilir. Tarama sarımlarına uygulanan sinyaller

ya analog ya da dijitaldir. Dijital taramanın üstünlüğü, elektron demetinin hareketinin ve incelenecek bölgeyi bulmasının çok iyi bir şekilde tekrarlanabilir olmasıdır. Numuneden alınan sinyal kodlanır ve demetin x ve y pozisyonlarını dijital olarak temsil eden formda hafızaya alınır [43].

Elektron demetinin x ve y yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı anda katot ışınları tüpünün (CRT) dikey ve yatay eksenlerinin taranmasını sağlar. CRT üzerindeki nokta şiddetini kontrol eden bir dedektör çıkış sinyalini kullanarak numunenin bir haritasını oluşturur. Bunu yaparken numunenin yüzeyindeki belirli bir alanda oluşturulan sinyalin CRT ekranında buna karşı gelen bir nokta ile birebir korelasyonu sağlanır. SEM ile görüntüde sağlanabilecek büyütme (M)

$$M = W / w \quad (3.4)$$

(3.4) denklemi ile verilir. Burada W , CRT ekranın genişliği, w ise numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliğidir. W bir sabit olduğundan w 'yi azaltarak büyütme (M) artırılabilir. Büyütme faktörü ile numune boyunca tarama genişliği arasındaki ters orantı nedeniyle sonsuz küçük bir noktaya odaklanan elektron demetiyle sonsuz bir büyütme sağlanabilir. Ancak diğer pek çok faktör, ulaşabilecek büyütme oranını 10 kat ile ($10 \times$) 100 000 kat ($100\,000 \times$) arasında sınırlar [43].

Numune tutucu ve numune odaları, numunelerin hızlı bir şekilde değiştirilebilmesine uygun olarak tasarlanmıştır. Normal basınçtan 10^{-4} torr veya daha düşük bir basınca hızla ulaşabilmek için yüksek kapasiteli vakum pompaları kullanılır. Numune tutucular veya raflar, çoğu cihazda bir kenarı birkaç cm'den fazla numuneleri tutabilecek özelliktedir. Ayrıca numune tutucular x, y ve z yönlerinde hareket ettirilebilir ve her bir eksen etrafından döndürülebilir. Sonuç olarak çoğu numunelerin yüzeyleri hemen hemen her yönden gözlenebilir [43].

Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletkenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler

genellikle ısıyı iyi iletiklerinden ısısal bozunma olasılığı en azdır. Ancak, ne yazık ki çoğu biyolojik ve mineralojik numuneler iletken değildir.

İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fakat en çok uygulanan tekniklerde numune yüzeyi tozlaşma veya vakum buharlaşma uygulanarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır. Kaplama işlemlerinde dikkat edilecek nokta, aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örtmesidir. Bu nedenle optimum bir kaplama kalınlığının seçilmesi gerekir.

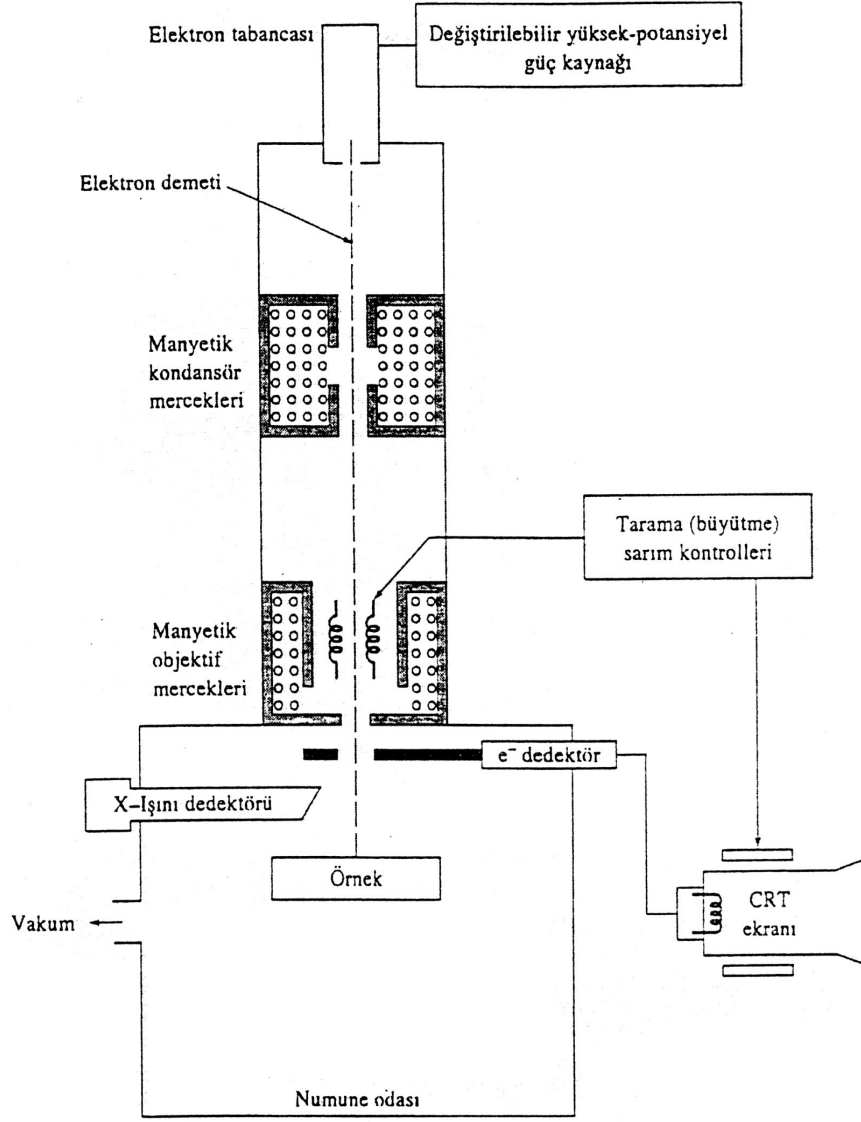
Taramalı elektron mikroskoplarında elektron için en yaygın transduser tipi X-ışınları sintilasyon transduserlerine benzer fonksiyona sahip simülasyon düzenekleridir. Bunlarda katkılanmış bir cam veya plastik hedef üzerine bir elektron çarptığında görünür bölgede aşırı miktarda foton yayınlanır. Fotonlar, cihazın yüksek vakum bölgesi dışında yer alan bir fotoçoğaltıcı tüpe bir ışık borusu vasıtasıyla iletilir. Sintilasyon transduserlerinde ortalama 10^5 ile 10^6 katlık bir çoğaltma sağlanır [43].

SEM ve EDX ölçümleri yapılan numuneler için Scherrer-Warren eşitliği (3.5) kullanılarak, yapıyı karakterize edecek şekilde seçilen, en şiddetli piklerin pik profilleri hesaplanır.

$$D = 0.9 \lambda / (B \cos \theta_B) \quad (3.5)$$

Scherrer -Warren eşitliğinde D ortalama kristal boyutu, λ ölçümde kullanılan X-ışınının dalga boyu, θ_B Bragg difraksiyon açısı ve B ise pik yarı yüksekliğinin genişliğidir. B değerini hesaplamak için (3.6) eşitliği kullanılır.

$$B^2 = B_m^2 - B_s^2 \quad (3.6)$$



Şekil 3.3 Taramalı elektron mikroskop blok diyagramı

(3.6) eşitliğindeki B_m ölçülen ve hesaplanan pik yarı genişliklerinin doğrulamasından elde edilen değer ve B_s yapı için iç yansımalarının elde edilen pik yarı genişliğidir [43].

3.4 Termal Analiz

3.4.1 Termal analiz yöntemleri

Termal analiz yöntemi, kontrollü bir sıcaklık değişimine tabi tutulan maddede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin ölçülmesidir. Bilinen termal analiz yöntemleri Çizelge 3.1'de bir arada görülmektedir.

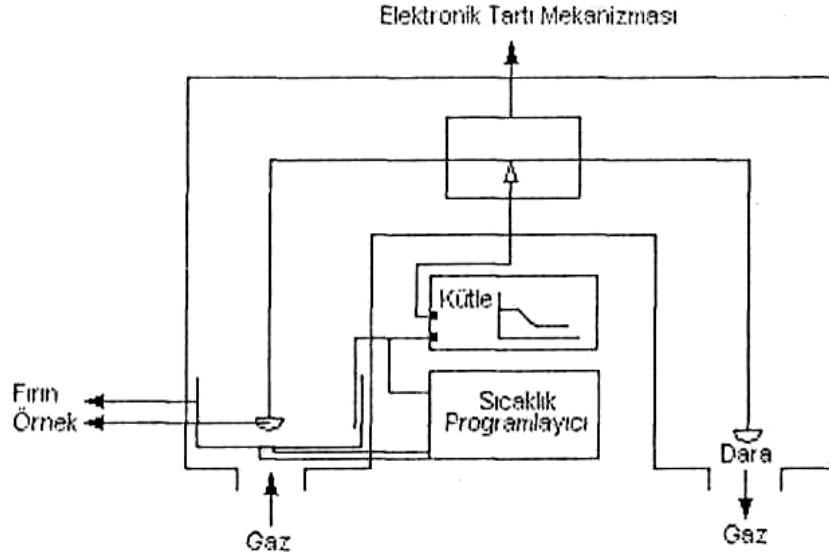
Çizelge 3.1 Termal analiz yöntemleri

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

Bahsedilen bu yöntemlerle ilgili cihazlara “Yayılan Gaz Analiz Aleti” (Evolved Gas Analyser. EGA) bağlanarak aynı anda örnek maddeden çıkan gazların analizi de yapılabilmektedir [45].

3.4.2 Termogravimetri (TG)

Termogravimetri Yöntemi, örnek maddenin kütesinin sıcaklıkla değişiminin, terazi yardımıyla ölçülmesi tekniğine dayanır. Alet, sıcaklık kontrol ünitesi, fırın ve uygun bir elektronik mikro terazinin bileşiminden oluşur. Terazı kısmı, istenilen gaz atmosferinde çalışılacak şekilde düzenlenebilir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Termik terazi diyagramı

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

Termogravimetri’de en yaygın kullanılan üç ana ısıtma pozisyonu vardır. Bunlar; yatay düzenleme, dikey düzenleme ve asılı düzenlemedir. TG’deki ısıtma sistemi normal elektrikli rezistans ısıtıcıdan oluşur. Eğer analiz yapılacak örneğin iletkenliği düşük ise ısıtmalar yüksek sıcaklıktaki fırınlarda yapılabilir. Ayrıca alternatif olarak IR ve mikro dalga yayıcıları kullanılabilir. IR ile ısıtmada birkaç tane halojen lambadan yayılan ışık eliptik ya da parabolik yansıtıcılarla örnek üzerine odaklanır ve bu şekilde 1400

$^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ üzerinde sıcaklık elde edilebilir. Isıtma hızı $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ 'dır ve sıcaklık $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle kontrol edilebilir [46,47].

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

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

Fakat yine de terazi mekanizması bu gaz akışından etkilenmemelidir. Ayrıca, bu sistemde inert gaz kullanılırsa terazi mekanizması korunmuş olur. Yaklaşık 20 kPa basıncın üzerinde, TG'de ki gürültü düzeyi, sıcaklığın artması ile artar [48]. Kullanılan taşıyıcı gazın yoğun olması halinde, yüksek sıcaklıkta, yüksek basınç, sıcak bölge üzerinde gürültü oluşturucu etki yapar. Gazın akış hızının değiştirilmesi gürültü düzeyini çok fazla değiştirmez; fakat ağırlığın sıfırlanmasını değiştirebilir. Gürültü düzeyi, yoğunluğu daha az gazlar, örneğin helyum kullanılarak da azaltılabilir.

Örnek kabı küçük ve inert materyalden yapılmalıdır. Buna rağmen, platin kaplar bazı tepkimelerde katalizör görevi yapabilir. Numuneler, örnek kaplarına homojen olarak koyulmalıdır. Aksi halde numune, sıcaklığa bağlı olarak farklı davranışlar gösterebilir. Yüzeyin pürüzlü oluşu çok farklı sonuçlar elde edilmesine neden olabilir. Örneğin, bir katının tek kristali ile aynı katının toz halinin sıcaklığa karşı davranışları çok farklıdır. Bu fiziki farklılık, maddenin kimyasal etkinliğini de değiştirebilir.

Kullanılan örnek miktarı artırılırsa bazı problemler ortaya çıkabilir. Örneğin, maddenin kendini soğutması veya ısıtması şeklinde tepkimeler olabilir. Ayrıca, açığa çıkacak gazın ortamdaki ayrılması ya da bir başka gazın örneğe girmesi zorlaşır. Örnek madde homojen değilse veya büyük parçalar halinde ise (kömür, mineral gibi) madde miktarı mümkün olduğu kadar az olmalıdır. Örnek miktarının az olması patlama gibi olayların

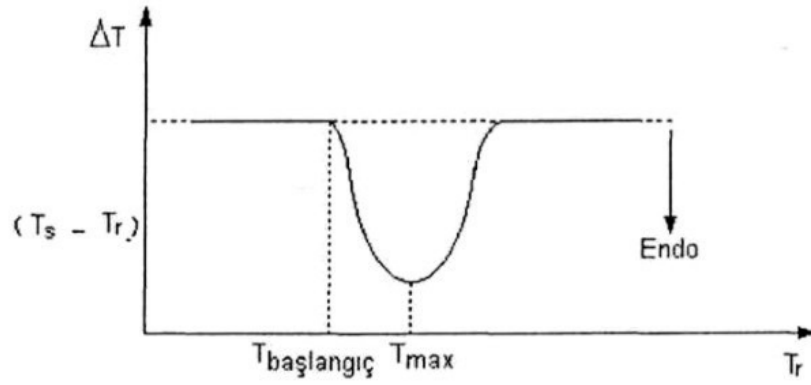
da meydana gelmesini önlemiş olur. Örnek mümkünse toz haline getirilmiş ve kabın içine düzgün bir şekilde yayılmış olmalıdır.

Örnek sıcaklığı (T_s), genellikle fırın sıcaklığından (T_f) daha düşüktür. Isı transferindeki gecikme ($T_f - T_s$), operasyon koşullarına bağlı olarak 30 °C kadar olabilir. Operasyonun, vakumda, hızlı gaz akışında veya yüksek ısıtma hızında yapılması halinde gecikme gözlenir. Sıcaklık ölçümü genellikle termal çiftle yapılır; örnek ve fırın sıcaklıklarının iki ayrı termal çiftle kontrol edilmesi önerilir. Dikkatli ölçümlerde bile T_s sıcaklığı doğru olarak saptanmayabilir. Yavaş ısı transferi, kendi kendine ısınma (self-heating) ya da kendi kendine soğumaya (self-cooling) sebep olabilir. Bu durum örnek miktarı fazla olduğunda gözlenir. Sıcaklığın kontrolünde yaygın olarak tam-otomatik sıcaklık kontrol edicileri kullanılır. Sıcaklık sensörleri ya platin rezistanslı termometre ya da termal çiftlerdir. Isıtma hızı dakikada derece (10 °C/dakika gibi) olarak verilir.

3.4.3 Diferansiyel termal analiz (DTA)

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

Termal olaylar boyunca sıcaklık sinyalleri farkından emin olabilmek için düşük iletkenliğe sahip kaplar seçilir. Erime gibi ΔH 'ın pozitif olduğu endotermik termal olaylarda, örneğin T_s sıcaklığı, referansın T_r sıcaklığından geri kalır. Termal çiftlerden alınan çıktılar ΔT ($T_s - T_r$) olarak grafiğe geçirilir ($T_r \cong T_f$) (Şekil 3.5). Eğer ΔH negatif ise, oksidasyon olaylarında olduğu gibi, reaksiyon ekzotermiktir. ΔT değeri, $T_s - T_r$ veya $T_r - T_s$ olarak seçilebilir. ΔT değerinin $T_s - T_r$ olarak seçilmesi halinde, endotermik pikler aşağıya yönelir ve bu pikler "Endoterm" olarak adlandırılır. Ekzotermik piklerin yönelimi ise yukarı doğrudur. Pik genliğinin maksimum noktasının sıcaklığına T_{max} denir. T_{max} , çoğu zaman, ısıtma hızı ϕ 'ye, termal çiftlerin pozisyonuna ve örnek miktarına bağlıdır. Endo ya da ekzotermik pik altındaki alan, entalpi değişiminin değeri ile ilgilidir [49,50].



Şekil 3.5 DTA eğrisi

DTA ölçümlerinde örnek ve referans maddeler silindirik platin, teflon veya silika kaplara koyulur. Mikrodalga için absorpsiyon katsayısı, örnek türü ve sıcaklıkla değişir. Bu nedenle uygun referans maddesini bulmak zordur. Klasik DTA çalışmalarında Al_2O_3 veya TiO_2 gibi saf, yüksek absorpsiyon katsayısına sahip maddeler kullanılır, referans maddesi örnek içerisine karıştırılarak da analiz yapılabilir [49,50].

Referans maddeleri aşağıdaki özellikleri taşımalıdır:

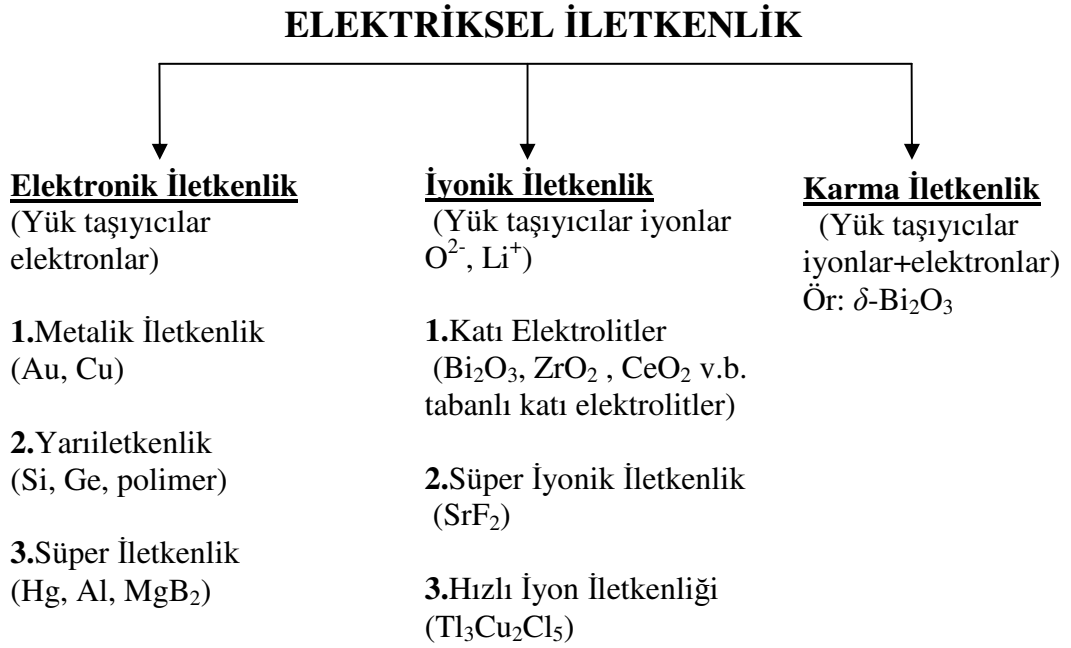
- 1) Çalışılan sıcaklık aralığında termal olaylara maruz kalmamalıdır.
- 2) Örnek kabı veya termal çiftle tepkimeye girmemelidir.
- 3) Termal iletkenliği ve ısı kapasitesi örneğe benzer olmalıdır.

3.5 Elektriksel İletkenlik

3.5.1 Elektriksel iletkenliğin açıklaması

Elektriksel yüklerin herhangi bir etki ile bir yönde veya her iki yönde de hareketi elektriksel iletkenlik olarak tanımlanır. Elektriksel iletkenlik hareketli taneciklere göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırmada hareketli tanecikler elektronlar ise elektronik iletkenlik, iyonlar ise iyonik iletkenlik, her iki tanecik türününse hareketli olduğu iletkenlik türü karma iletkenlik olarak tanımlanmıştır. Bu durumda iletkenlik üçe ayrılır ve Çizelge 3.2'deki gibi gruplandırılabilir.

Çizelge 3.2 Elektriksel iletkenliğin sınıflandırılması



Bir malzemenin elektrik iletimi iyonik ya da elektronik mekanizmalardan biri ile olur [31]. Yarıiletkenlik, süperiletkenlik ve metalik iletkenliği içine alan elektronik iletkenliğin dışında diğer iletkenlik türü iyonların hareketine bağlı olan iyonik iletkenliktir. İyonik iletkenlik özellikle O⁻², N⁻³, Cl⁻, B⁻² gibi anyonlar veya H⁺, Na⁺, Li⁺ gibi kationların hareketleri ile görülür [51].

Bir örgüdeki atomlar örgü noktalarında sabit kalma eğilimindedirler ve sadece kristal kusurları boyunca hareket ederler. Bu iyonların kristal örgüsündeki yerlerini değiştirmeleri yoluyla yaptıkları hareketleri sonucunda oluşan iletkenlik türü iyonik iletkenliktir. İyonların (kation veya anyon) kristal örgüde hareket etmeleri (göç etmeleri) ile gerçekleşen iletkenliğe iyonik iletkenlik, bu tür iletkenliğe sahip katılara da özel olarak “katı elektrolit” denir. δ-Bi₂O₃ fazında iyonik iletkenlik baskındır fakat düşük sıcaklıklarda az da olsa elektronik iletkenlik görülmektedir.

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

elektroliti ya da süper iyonik elektroliti olarak sınıflandırılırlar ve yüksek iyonik iletkenlik gösterirler.

Çizelge 3.3 Malzemelerin elektriksel iletkenlik değerleri

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

Genel olarak kristal içinde iyonik iletkenliğin ortaya çıkması için şu şartlar gereklidir; tek tip iyonların çoğu hareketli olabilmeli, hareketli iyonların göç edebilmesi için çok sayıda boş örgü noktaları olmalı ve iki komşu örgü noktası arasında geçişin olabilmesi için ise düşük bir aktivasyon enerjisinin yeterli olması koşulları sağlanmalıdır [52-54].

Bazı iyonik katılar yapılarında, bir elektrik alan içinde iyonların göç etmesine izin veren noktasal örgü kusurları içerirler. Bu yapı taşı eksikliğinden oluşan örgü noktaları, hareketli (mobil) taneciklerin doldurmak üzere hareket ettikleri merkezlerdir. Yapı taşlarının bu örgü noktalarına hareket etmeleri ile iyonik iletkenlik sağlanmış olur [55].

İyonik iletkenlik için iyonların bir ya da daha fazla tipinin malzeme boyunca iletilmesi gerekir. Düşük sıcaklıklarda, bir iyonun örgü içinde hareket etmesi için küçük bir alan vardır. Bu alan sadece atomların, buldukları nokta civarında titreşimi için yeterlidir. Ancak bir iyonun bir kristal örgü içinde hareket edebileceği serbest yollar kısıtlıdır ve rastgele değildir. Sıfırdan farklı bir sıcaklıkta örgüde kusur meydana getirilirse iyonlar hareket edebileceklerdir.

Sıfır sıcaklıkta sistemin serbest enerjisi potansiyel enerji tarafından baskılanır. Sıcaklık artırıldıkça sistemin düzensizliğinin derecesi olan entropinin artmasından dolayı sistemin serbest enerji dağılımı oldukça belirginleşir. Sistemin bu serbest enerjisi (ΔG veya ΔG^0) en aza indirmek, buna karşın kararlılığın en fazla olması için mobil

taneciklerin sürekli örgü boşluklarına hareket etmesi gerekir. Taneciklerin bu hareketi potansiyel (voltaj) etkisiyle sağlanabileceği gibi termal etkisiyle de sağlanabilir [52].

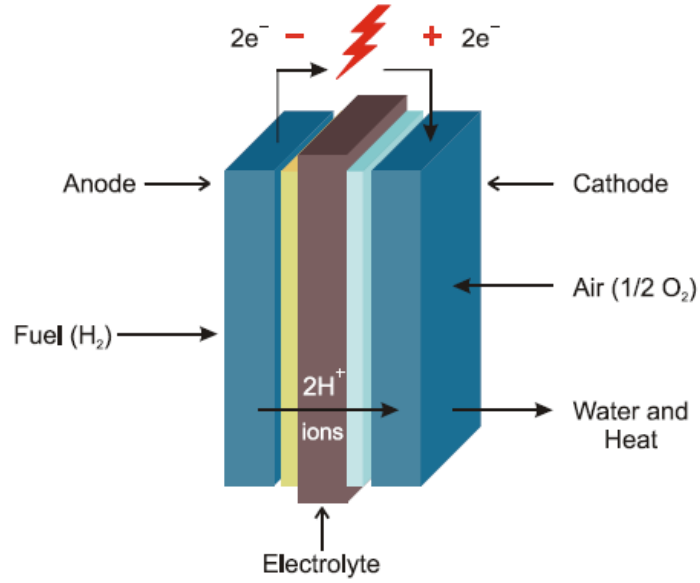
Taneciklerin bu hareketi bir elektrik alan ile yönlendirilerek iletkenlik meydana getirilir. Katı haldeki malzemenin iletkenliği, yük taşıyıcıları konsantrasyonu, kristalin sıcaklığı, iyonun örgü içinde hareket edebilirliği, kristal içindeki kusurun miktarı gibi özelliklerden etkilenir. Örgüde boşluk kusurları normalde iki metotla meydana getirilir. Bunlardan birisi ısıtılması sonucunda meydana gelen örgü kusurlarıdır.

Bir diğer yolu ise safsızlık katkılanmasıdır. Sıcaklık ve safsızlık iyonik iletkenliği büyük oranda etkiler. Safsızlık katkılanmış bileşiklerde yüksek sıcaklıkta bu iki etki de iletkenlikte rol oynar. Düşük sıcaklıklarda, elektriksel iletkenlik oldukça azdır.

Bu durumda safsızlık etkisi ile meydana gelen kusurlar daha baskındır. Ancak yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça sıcaklık etkisiyle oluşan kusurlar artacağından (genellikle yapı taşı eksikliği) katı karışık tip örgü kusur içermeye başlar bu durumda gözlenen iletkenlik türü karışık tip iletkenliktir.

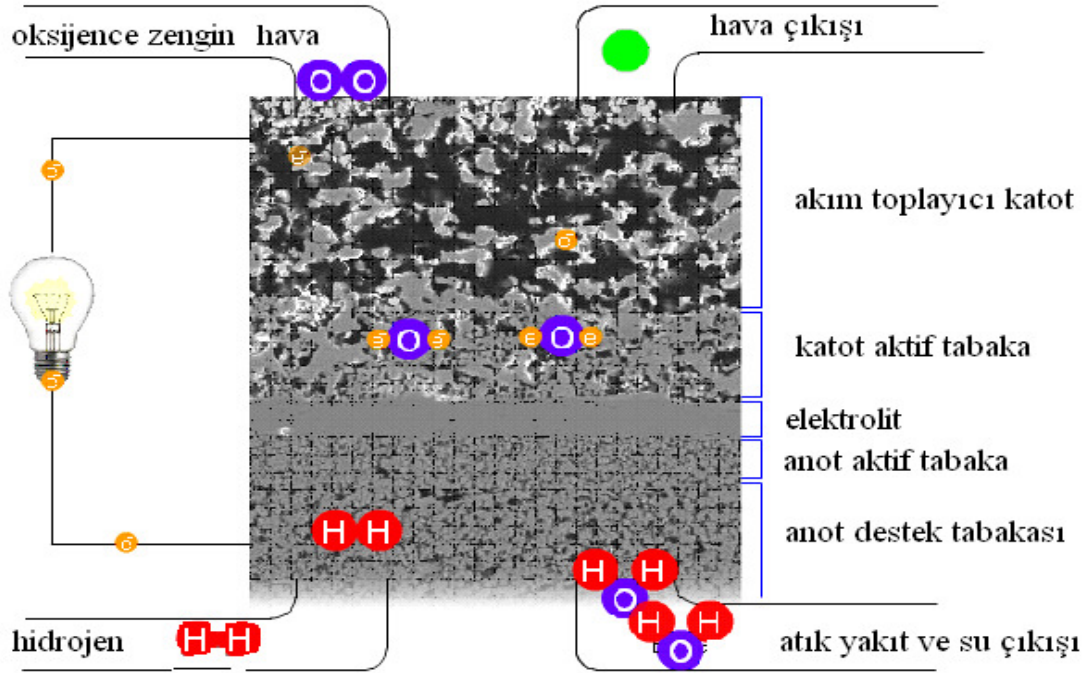
Yüksek sıcaklıklarda sıcaklık etkisi hem kristal örgüsündeki kusur konsantrasyonunu hem de hareketli taneciklerin mobilitelerini arttıracığından iletkenliğin derecesi de artmış olacaktır. Bu etkiler sayesinde elektriksel iletkenliğin artmasının ana nedeni kristal örgüde oluşan örgü kusurlarıdır. İyonik iletkenlik; “Katyon İyonik İletkenliği” ve “Anyon İyonik İletkenliği” olarak iki grupta incelenebilir.

Katyon iyonik iletkenliği; Ag^+ , Na^+ , Li^+ , H^+ gibi pozitif yüklü iyonların hareketi ile iletkenliğin sağlandığı türdür. Yaygın olarak H^+ iyonlarının hareketi ile gözlenen iyonik iletkenliktir ve bu tür iyonik iletken malzemeler yakıt pillerinden PEM (Proton Exchange Membrane) tipi yakıt hücrelerinde kullanılır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEM)

Anyon iyonik iletkenliği; O^{2-} , F^- gibi negatif yüklü iyonların hareketi ile iletkenliğin sağlandığı türdür. Bu iletkenlik türüne en iyi örnek O^{2-} iyonlarının gösterdiği elektriksel iletkenliktir. O^{2-} anyonlarının hareketi ile iletkenlik gösteren malzemeler, günümüzde elektrik santrali olarak kullanılan ve otomobil motorlarında yer alması için çalışılan katı oksit yakıt hücreleridir (Solid oxide fuel cell - SOFC) (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Katı oksit yakıt hücresi (SOFC)

3.5.2 Özdirencin ölçülmesi

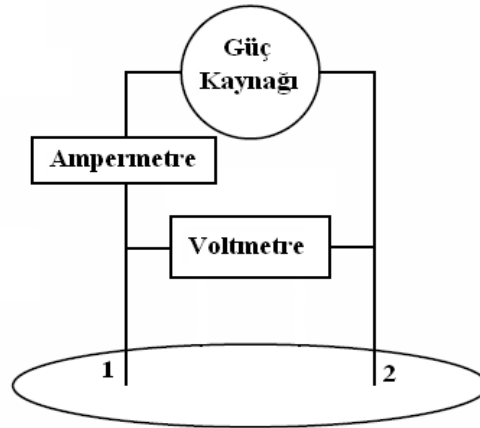
İletkenlik ve özdirenc (dirençlilik) bir malzemenin karakteristik özelliğidir. Bir numunenin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesi için ölçülen voltaj ve akım şiddeti ile hesaplanan özdirenc değeri ile numunenin geometrik yapısı arasında bir ilişki vardır. Bu nedenle özdirencin hesaplanmasında kullanılan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

$$\frac{V}{I} = R \quad (3.7)$$

eşitliğine geometrik yapıya bağlı olan bir düzeltme faktörü (Resistivity Correction Factor) değeri ilave edilerek özdirenc hesaplanır. Bu düzeltme katsayısı numunenin kalınlığına ve kalınlık geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, kontakların numune üzerinde bulunduğu konuma ve kontakların düzenine bağlı olarak değişir [56].

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

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.8)$$



Şekil 3.8 İki nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği

İki metal iletken kontak tel ile yapılan bu ölçüm yöntemi iki nokta elektriksel iletkenlik ölçümü olarak adlandırılır (Şekil 3.8). Burada direncin belirlenebilmesi için V ve I değerinin doğrudan belirlenmesi yeterlidir. Bu yöntemle yapılan direnç belirleme ölçümünde elde edilen R değeri ileride de belirteceğimiz şartlara bağlı olarak en azından kontakların direncini de içerir. Bu durumda elde edeceğimiz R direnci ve buna bağlı elde edilen ρ öz direnç değeri sadece numuneye ait olmayacaktır. Bu yöntemle iki nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği denir.

Direncin elde edilmesi numunenin öz direncini belirlenmesini sağlar. Homojen bir numunenin öz direnci belirlenmek istendiğinde malzemenin geometrik özelliklerini de içerir. Öz direnç ifadesi aşağıdaki şekilde verilebilir [57].

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot G \quad (3.9)$$

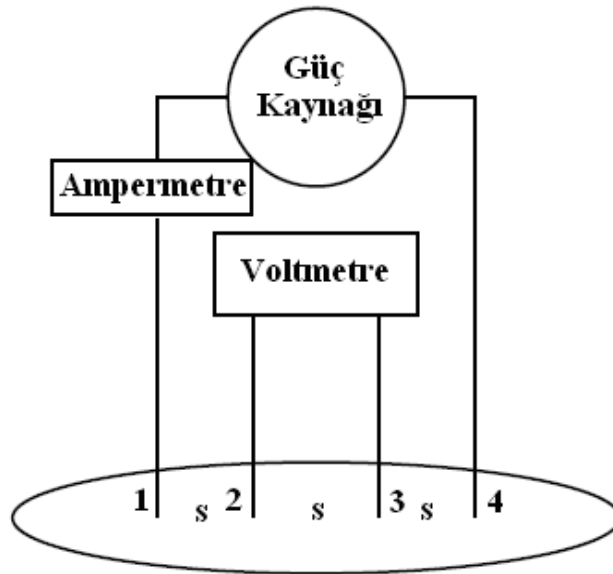
Burada G gösterimi numunenin boyutlarını yani yüzey geometrik sınırları ve kalınlığını, elektriksel kontakların numune üzerindeki konumunu ve diziliş düzenini içeren bir katsayıdır ve “Geometrik Düzeltme Faktörü” (Resistivity Correction Factor, RCF) olarak tanımlanır [57].

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

Bu gibi durumlardan dolayı sadece numunenin direncini belirleyen bir direnç ölçme tekniği daha uygun olacaktır. Bu durum özellikle kontak direnci numune direncine oranla yüksek olan iyi iletkenlerin ve yarıiletkenlerin öz direncinin belirlenmesinde

ortaya çıkar. Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçme tekniğinde kullanılan kontakların dirençleri ölçümde hesaba girmez ve hesaplanan değer sadece numunenin öz direncidir.

Bu amaçla kurulan düzenekte kontaklardan ikisi numune üzerinden akan akımı ölçmek için, ikisi ise herhangi iki nokta arasındaki potansiyel farkı ölçmek için kullanılır. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi dört nokta iletkenlik ölçüm tekniğinde 1.ve 4. problardan akım, 2. ve 3. problardan ise potansiyel fark ölçülebilmektedir. Ayrı ayrı ölçüldüğü için iki nokta iletkenlik ölçüm tekniğindeki gibi kontak dirençleri ölçüme doğrudan dahil olmaz. Yine bu sistemde de kontak direnci söz konusudur ama ölçümün sonucunu çok az etkileyeceğinden ihmal edilebilir.



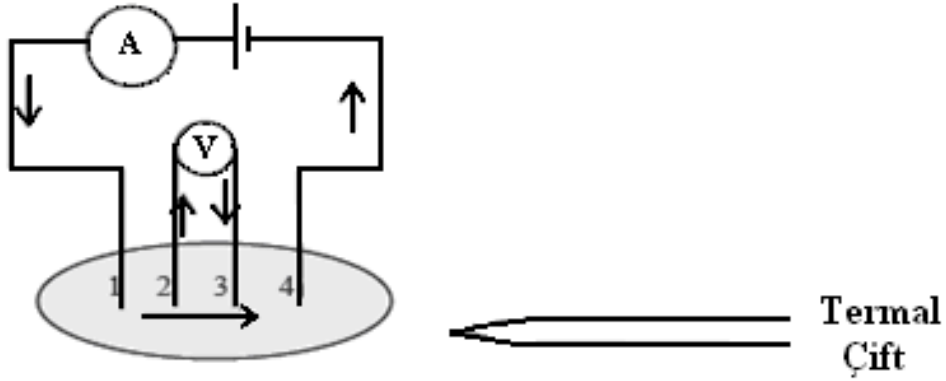
Şekil 3.9 Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği

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

$$\rho = \frac{V_{23}}{I_{14}} \cdot G \quad (3.10)$$

Kontakların aynı doğrultuda dizilmeleri en avantajlı ölçüm şekli olacaktır. Bu durumda G faktörünün belirlenmesi ve hesabı daha sadedir. Burada s ardışık kontaklar arası mesafedir (Şekil 3.9). Böyle bir ölçüm düzeneğinde yukarıda yer alan ρ öz direnç,

denklemindeki G katsayısı numune geometrisi, kontakların numune üzerindeki konumuna ve kontaklar arası s mesafesine bağlıdır. Uygulamada genel olarak yapılan kontak dizilişi $s_{12} = s_{23} = s_{34} = s$ olan eşit aralıklı düzendir. Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği çalışma prensibi Şekil 3.10'da gösterilmektedir.



Şekil 3.10 Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği çalışma prensibi

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

$$\sigma_T = \frac{I}{V} \cdot \frac{1}{G} \quad (3.11)$$

Burada I ; Numuneden Geçen Akım (A),

V ; Numune Üzerinde Gözlenen Potansiyel Fark (V),

G ; Geometrik Düzeltme Faktörü (cm),

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

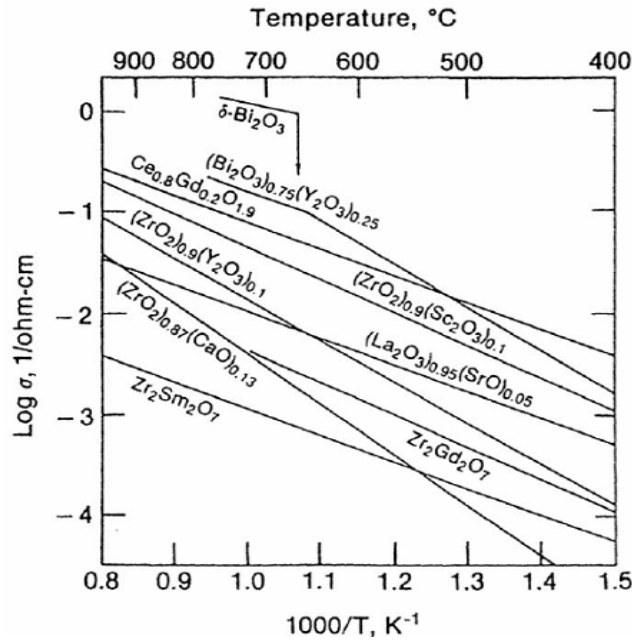
3.5.3 Bi₂O₃ ve polimorflarında iyonik iletkenlik özelliği

α -Bi₂O₃ oda sıcaklığında p-tipi iletkenlik gösterir ve elektronik iletkenidir. Faz dönüşümü ile birlikte, yaklaşık olarak 550°C sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı 1.3×10^{-5} atm altında ya da 650°C üzerinde n-tipi iletkenliğe geçer. α -faz baskın olarak 400-729 °C arasında elektronik iletkenlik gösterir. 650-729 °C arasında O²⁻ iyonları boşluğu hızla artmaya başlar. 730 °C civarında kübik (*bcc*) faza geçince yalnızca iyonik iletkenlik göstermeye başlar. β , γ , δ fazlardaki iletkenlik baskın olarak iyoniktir. Oksijen iyonları mobil yük taşıyıcılarıdır. Oksijen örgü kusuru içeren δ -Bi₂O₃ fazındaki iyonik iletkenlik diğer üç fazdan daha yüksektir. α -faz baskın olarak 400-729°C arasında elektronik iletkenlik gösterir ve yüklü boşluklar (holler) ana yük taşıyıcılarıdır. Saf β -Bi₂O₃ yüksek sıcaklıkta hızlı iyonik iletkenlik gösterdiği daha önce Harwig ve Gerards (1979) tarafından bildirilmiştir. δ -Bi₂O₃'in ortalama bir basınç altında elektron yoğunluğu, boşluk (hole) yoğunluğundan daha küçüktür ve ayrıca bu fazda p-tip iletkenlik n-tip iletkenliğin üzerinde baskındır. δ -Bi₂O₃ karışık iletkenlik gösterir ancak yüksek sıcaklıkta oksijen iyonları en büyük yük taşıyıcılarıdır. δ -Bi₂O₃ genel formülü Bi³⁺O_{1,5}□_{0,5} şeklindedir ve yapısında %25 oranında boş oksijen iyon boşlukları içerir. Bi₂O₃ içerisine yapılan katkıdan dolayı kristal yapıda meydana gelen oksijen kusurları, her üç fazda oksijen anyonik elektriksel iletkenliğine yol açar. Bi₂O₃ polimorfları olan β -Bi₂O₃ (tetragonal), γ -Bi₂O₃ (*bcc*) ve δ -Bi₂O₃ (*fcc*) fazları O²⁻ iyonu elektriksel iletkenliği gösterir. Polimorflarda gözlenen bu özellik iletkenlik ölçümü ile karakterize edilebilir. Elektriksel iletkenlik kristal yapıdaki O²⁻ anyonu boşluk konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. O²⁻ boşluk konsantrasyonunu ise katkı maddesinin cinsi ve uygun katkı oranını etkiler. Katkı maddesinin miktarı arttıkça kristaldeki örgü kusuru ve boşluk konsantrasyonu artacağından iletkenliğinde artması beklenir. Aynı zamanda tanecik boyutları ve ortamın O₂ kısmi basıncı da elektriksel iletkenlik üzerinde rol oynamaktadır [16,18,23,30-36,39,51-53,57-66].

Sıcaklık artışı ile birlikte, Bi₂O₃ örgüsündeki oksijen anyon boşlukları, örgüde var olan O²⁻ iyonlarının boşluklara doğru göç etmesi (difüze olması) ile doldurulmaya çalışılır. O²⁻ iyonlarının örgü boşluklarına doğru göç etmeleri esnasında yeni O²⁻ boşlukları oluşur. Sıcaklık artışı kristal örgü boşluğunun konsantrasyonunu artırıcı yönde etkilemez. Düşük sıcaklıkta kristal yapıda oksijen boşluklarının var olmasına rağmen (200°C altında) anyonların termal enerjisi anyonlardan daha düşük enerji durumlarının

dışına atılmaları için yeterince yüksek değildir. 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 [30].

Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan, katkılama yolu ile kararlı hale getirilmiş ve sentezlenmiş katı elektrolitlerin elektriksel iletkenlik mertebeleri de halen araştırılmaya devam etmektedir. Bu katı elektrolitlere örnek olarak Bi_2O_3 , ZrO_2 veya CeO_2 verilebilir. Bütün bu çalışmalar içerisinde, daha düşük sıcaklıkta daha yüksek iletkenlik gösteren malzemelerin geliştirilmesi esas amaç olmuştur. Ayrıca Bi_2O_3 polimorflarının, kullanılan diğer katı elektrolitlere oranla daha yüksek elektriksel iletkenlik gösteriyor olması Bi_2O_3 üzerine yapılan çalışmaların öneminin gün geçtikçe artmasına sebep olmuştur. [66-72].



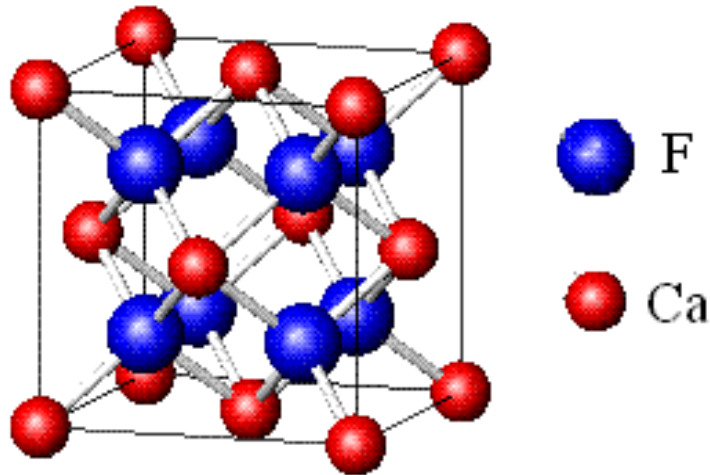
Şekil 3.11 Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan katı elektrolit malzemelerinin sıcaklığa karşı iletkenlik derecelerinin karşılaştırılması

Katı oksit yakıt hücrelerinde sıklıkla kullanılan katı elektrolit malzemelerin sıcaklığa karşı elektriksel iletkenlik mertebeleri Şekil 3.11’de verilmiştir. Grafikten de anlaşıldığı gibi; elektriksel iletkenlik derecesi bakımından, Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler benzer diğer katı elektrolitlere göre üstün olduğu görülmektedir. Ancak buna rağmen 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 SOFC sistemlerinin üretilmesi içindir [66-72].

Bi_2O_3 'e ait oksijenlerin göstermiş olduğu iyonik iletkenlikte üç farklı model kabul görmektedir. Bunlar; Sillen, Gattow ve Willis modelleridir. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (*fcc*) ve $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal), örgü yapısı bakımından Florit (CaF_2) yapının bozulmuş biçimi ile aynıdır. Tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ kristal örgüsü bakımından, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ örgüsüne çok yakın benzerlik gösterir. İki örgü arasındaki tek fark tetragonal yapıda $\langle 111 \rangle$ F doğrultularındaki atomik pozisyonlarda $s=0,002$ birimlik bir sapmanın var oluşudur. Çok az incelenmiş olmasına karşılık tetragonal yapının atomlarının hücre düzeni (*fcc*) $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ benzerliğinden yararlanılarak açıklanır.

Bazı kristal yapılar doğada çok bulunur ve bu yapılara doğada en yaygın olarak bulunan bileşiğinin ismi verilir. Florit yapısı, katı elektrolit sınıfında en fazla çalışılan ve bilinen yapıdır [23,25,31,34,54,63]. Florit yapıda tüm örgü noktaları doludur ve kübiktir. Bozulmuş Florit yapının alt örgüsünde ise (düzlemler arası boşluklar, örgü noktaları) bazı noktalar boştur ve örgüde iyon eksikliğinden ileri gelen kusur vardır. Aşağıda görülen Florit yapıda köşelerde ve yüzeylerde toplam 4 adet Ca^{2+} iyonu, tetragonal boşlukta ise 8 adet F^- iyonu yer alır.

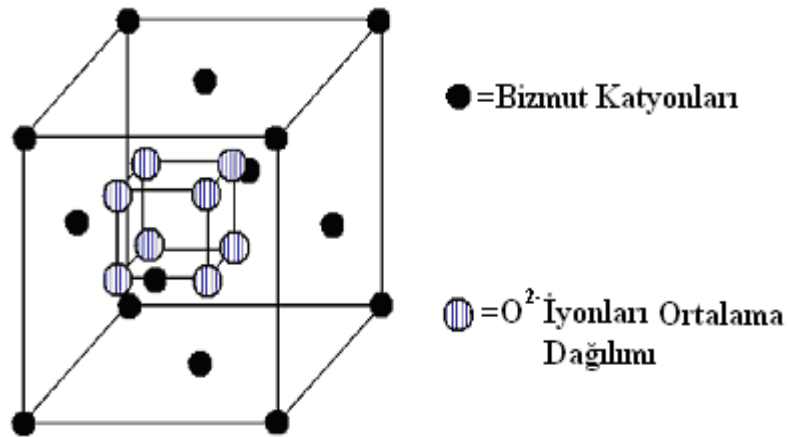


Şekil 3.12 Florit (CaF_2) yapı modeli

Florit (CaF_2) yapı modeli Bi_2O_3 için düşünüldüğünde ise, bu yapının yine köşelerinde toplam 8 adet Bi^{3+} iyonuna karşılık altı tane tetrahedral boşluğa 6 adet O^{2-} iyonu yerleşmiştir. 2 adet örgü noktası (tetrahedral boşluk) ise boştur. Bu yapı bozuk Florit

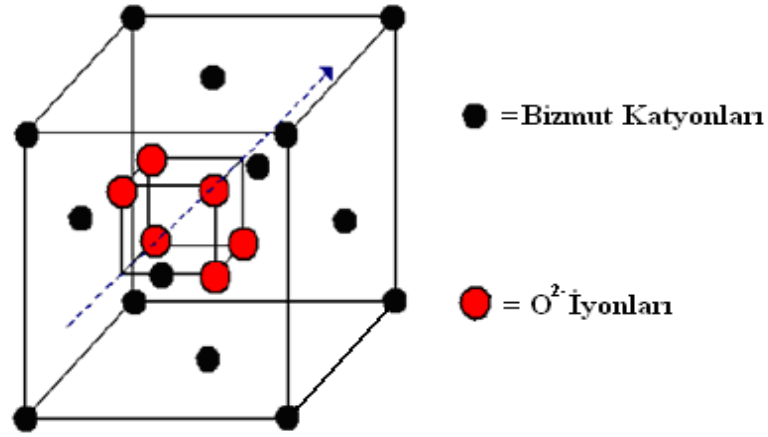
yapı olarak adlandırılır. Alt örgüdeki bu oksijen atomlarının tam yerleri bakımından kristal örgü yapısını açıklayan birkaç model günümüzde de hala tartışılmaktadır. Bunlardan önemli bazıları; Sillen, Gattow ve Willis modelleridir. Bu modellerden hangisinin kesin en geçerli olduğu ile ilgili kesin bir kanıt yoktur. Modellerde Bi^{3+} katyonlarının kristal örgüye yerleşimleri bakımından bir fark yoktur. Buna karşın O^{2-} anyonlarının yerleşimleri bakımından görüş ayrılıkları vardır. Bu modellerden Gattow modelinin yüzey merkezli kübik (*fcc*) (δ) ve tetragonal (β) Bi_2O_3 fazları için çok daha uygun bir model olduğu bilinmektedir [18,19,23,25,26,73].

Şekil 3.13'de görülen Gattow modelinde O^{2-} iyonlarının yer aldığı her bir anyon alt örgü noktaları 8c olarak adlandırılan tetrahedral örgü noktalarıdır. Bu tetrahedral noktaların %75'i eşdeğer olasılıkla ve rastgele olarak O^{2-} iyonları tarafından doldurulmuş, %25'i ise boş O^{2-} iyon noktalarıdır. Bu nedenle yapıda 8c örgü noktalarında örgü kusuru bulunur. Gattow modeli oksijen alt örgüsünün düzensiz olduğunu belirtir ve yüksek iyonik iletkenliğin de açıklanmasını sağlar [66,73].



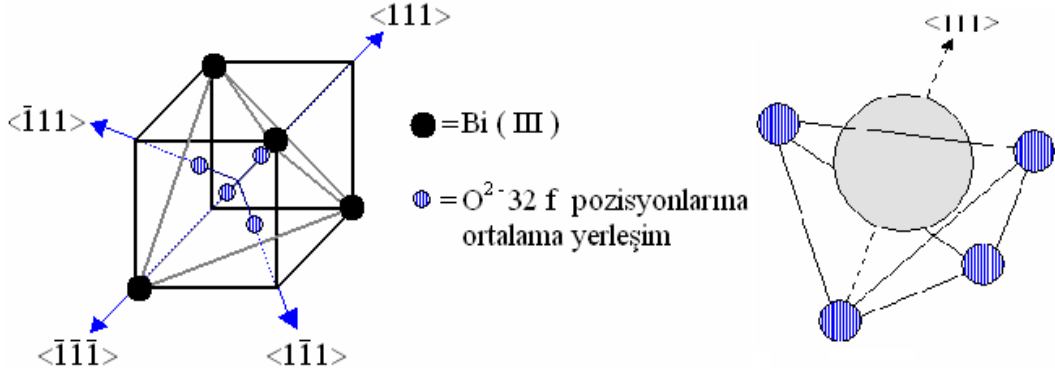
Şekil 3.13 Gattow Modeli'ne göre BiO 'ün bozuk florit (CaF_2) tipi kristal yapısı

Şekil 3.14'de görülen Sillen modelinde ise aynı atom düzeni geçerlidir. Ancak O^{2-} iyonlarının rastgele değil de sabit belirli noktalarda bulunduğu, oksijen alt örgüsünün $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda ve düzenli olduğunu gösterir. Ancak bu durum yüksek sıcaklıkta düzensiz örgü haline geçişini ve iyonik iletkenliğin artışıyla açıklanmada yetersiz kalır [73].



Şekil 3.14 Sillen Modeli'ne göre BiO'nun bozuk florit (CaF₂) tipi kristal yapısı

Şekil 3.15'de görülen Willis Modelinde ise oksijen iyonları kristal yapısı içerisinde 32f olarak tarif edilen boşluklardan hareket ederek yapı içerisinde iletir. Kısaca tüm bu modellerde oksijen boşluklarının yeri ve iletkenliğin yönü farklı bir şekilde modellenmiştir.



Şekil 3.15 Willis Modeli'ne göre BiO'nun bozuk florit (CaF₂) tipi kristal yapısı

3.5.4 Aktivasyon enerjilerinin hesaplanması

Elektronlar ve anyonlar negatif yük, elektron boşlukları ve katyonlar ise pozitif yük taşıyıcılarıdır. Bu yük taşıyıcılara ait iletkenlik denklemi Arrhenius eşitliği ile verilir [52,67,74-76].

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R.T}} \quad (3.12)$$

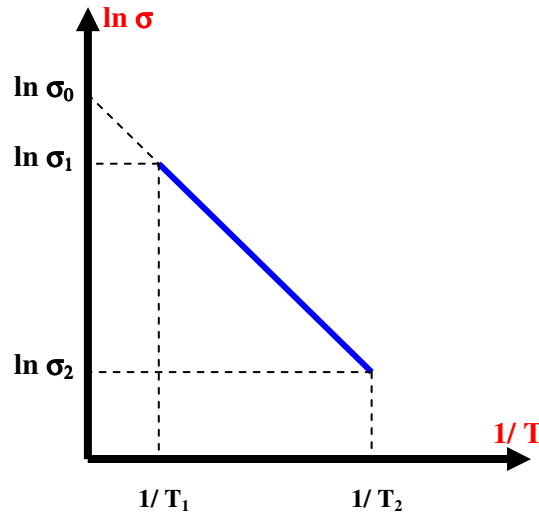
Burada σ iletkenlik, σ_0 0 Kelvin'deki iletkenlik değeridir. İletkenlik denklemindeki R ideal gaz sabiti olup değeri $8,63 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{atom}^{-1}$ 'dir. Yine iletkenlik denklemindeki E_a gösterimi aktivasyon enerjisi olarak tanımlanır. Bu iletkenlik mekanizmasında örgüdeki iyonlar buldukları örgü noktalarından boş olan başka konumlara geçerek zıplama (atlama, hopping, jumping) iletkenlik mekanizması yoluyla iletkenlik meydana getirirler. Bu durumda burada tanımlanan aktivasyon enerjisi, iyonların hareketi ile meydana gelen bu iyonik iletkenlik mekanizmasında iyonların örgüde buldukları konumdan ayrılıp boş olan başka bir konuma geçmeleri için ihtiyaç duydukları eşik enerjisidir. Daha önce verilen iletkenlik denkleminde aktivasyon enerjisi belirlenebilir [30,75,76].

$$\ln(\sigma) = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} + \ln \sigma_0 \quad (3.13)$$

denklemini düzenlenirse;

$$\ln\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right) = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (3.14)$$

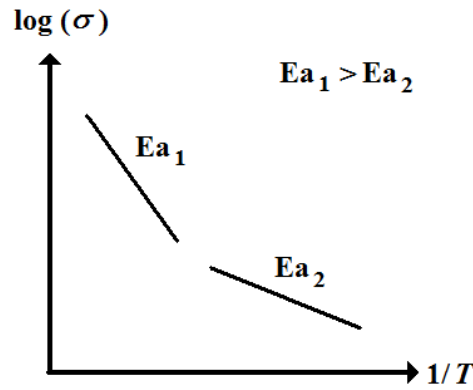
elde edilir. Bu denklemindeki iletkenlik değişimi deneysel metotlarla elde edilir. Elde edilecek verilerle çizilecek $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ grafiği Şekil 3.16'daki gibidir.



Şekil 3.16 $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ grafiği

Hesaplamlarda T_1 ve T_2 sıcaklıkları mutlak (K) Kelvin sıcaklık cinsinden olup numunenin ölçülen sıcaklık aralığıdır. σ_1 ve σ_2 ise bu sıcaklık değerlerine ait iletkenlik miktarlarıdır. İletkenlik ise genellikle $(\Omega.cm)^{-1}$ birimi ile verilir. Elde edilen aktivasyon enerjisi değeri eV cinsinden veya başka bir birim cinsinden hesaplanır.

Aktivasyon enerjisinin sabit olması, sabit olduğu sıcaklık aralığında iletkenlik mekanizmasının aynı kaldığını gösterir. İletkenlik mekanizması değişince enerji değeri de değişiklik gösterir. İletkenlik mekanizmasının değişimi de kristal yapısının ve taşıyıcı yüklerinin cinsinin değişmesi gibi etkilere işaret eder.



Şekil 3.17 İki bölge $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ grafiği

Oksijen iyonik iletkenliğine sahip malzemelerin Arrhenius eğrilerine ait yapılan çalışmalarda, bu malzemelerin Arrhenius eğrilerinin iki bölge olduğu yaygın olarak bilinen davranıştır [18,24,32,35].

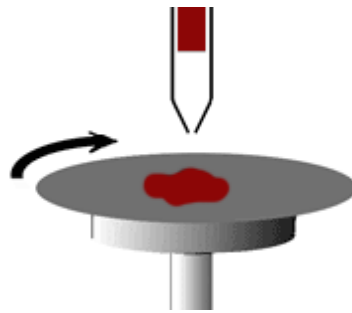
Elektriksel iletkenlik eğrisi belirli bir sıcaklık bölgesi aralığında düzenli bir artış seyri göstermekteyken kritik bir sıcaklıkta ani bir değişim yaparak yüksek bir iletkenlik görülmektedir. İletkenlik eğrisindeki kırılmanın olduğu bu sıcaklık civarında faz dönüşümünün gerçekleştiği bilinmektedir. Bu ani değişim noktasından itibaren ise sabit bir eğim gösterir [45].

3.6 Dönerek Kaplama (Spin Coating) Sistemi ile İnce Film Üretimi

Günümüzde yakıt pilleri bileşenlerinden elektrot ve elektrolit malzemelerin üretilmesinde dönerek kaplama (spin coating) metodu da tercih edilmektedir. Spin

coating yöntemi; özellikle ince film üretiminde uygun maliyetli ve uygulanabilirliği kolay olan bir yöntemdir. Bu metodun esası ince ve homojen kalınlıkta bir film elde etmektir. Tipik olarak proses, bir çözelti damlasının substrat olarak kullanılan bir malzemenin merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme hızlarında (tipik olarak 3000 rpm/dak) döndürülmesi esasına dayanır. Spin coating yönteminin çalışma prensibi, merkezkaç kuvvetini kullanarak kaplama çözeltisinin substrat yüzeyi üzerine her yerde aynı kalınlıkta kaplama yapmasıdır. Merkezi hızlandırma fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise substrat yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur. Kaplama sonrası film kalınlığı ve diğer özellikler, çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem şartlarına (devir, hızlandırma) bağlıdır. Tipik olarak kaplama işlemi üç adımdan oluşur. Hazırlanan substrat yüzey üzerine çözeltinin damlatılmasıyla başlayan işlem, yüksek hızda döndürmeyle fazla çözücünün uzaklaşması, çözeltinin yayılması ve ardından ince film tabakanın kurutulmasıyla kaplama işlemi tamamlanır.

Substrat olarak farklı ebatlarda ve boyutlarda birçok malzeme kullanılabilir. Spin coating içerisine yerleştirilen substratı, sistem vakumlayarak istenilen devirde (devir/dk) ve istenilen hızda (rpm/dk) dönmesini sağlamaktadır. Hız ayarlanabildiğinden dolayı kaplama kalınlığı da süre ve dönme hızına bağlı olarak kontrol edilebilmektedir. Kaplaması yapılacak süspansiyon karışım, bir enjektör veya enjeksiyon sistemi ile substrat yüzeyine enjekte edilmektedir [77-80].



Şekil 3.18 Dönerek kaplama (spin coating) sistemi ile ince film üretimi

Çözeltinin dağıtılmasında dinamik ve statik olarak iki yaygın yöntem vardır. Statik dağıtım, çözelti damlasını substratın merkezine veya merkezine yakın bölgeye damlatılmasıdır. Altlığın boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak gerekli çözelti miktarı kaplanan yüzeyin büyüklüğüne ve şekline göre değişir. Yüksek viskozitelere

veya büyük altlıklarda yüksek dönme hızlarında substratın yüzeyini tamamen kaplaması için daha fazla çözelti damlatılması gerekir. Dinamik dağıtım ise, substrat düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıdır. Bu proseste yaklaşık 500 rpm/dak dönüş hızları kullanılır. Bu hızlar sıvının tüm altlık boyunca dağılmasını ve daha az çözelti kullanılmasını sağlar. Substrat veya çözelti zayıf ıslatma özelliğine sahip olduğunda bir avantaj sağlar ve filmde boşluk oluşmasını engeller.

Homojen kaplama için, kaplaması yapılacak malzemelerin tanecik boyutları olabildiğince küçük olmalıdır. Bunun için toz karışımların tanecik boyutlarını otomatik öğütücü (ball mill, agate mortar vb.) sistemleriyle mikron veya mikron altı seviyelere düşürmek önemlidir. Ardından ince film uygulama işlemi için, çoğunlukla organik bileşiklerden oluşan uygun bağlayıcı, çözücü, dağıtıcı, plastikleştirici ve köpük giderici adı verilen kimyasallarla belli oranlarda karıştırılarak önce sıvı halde karışım oluşturulur daha sonra viskoz kıvamında bir karışım oluşturulur. Böylelikle viskoz kıvamdaki süspansiyon karışım spin coating sisteminde enjeksiyona hazırlanır.

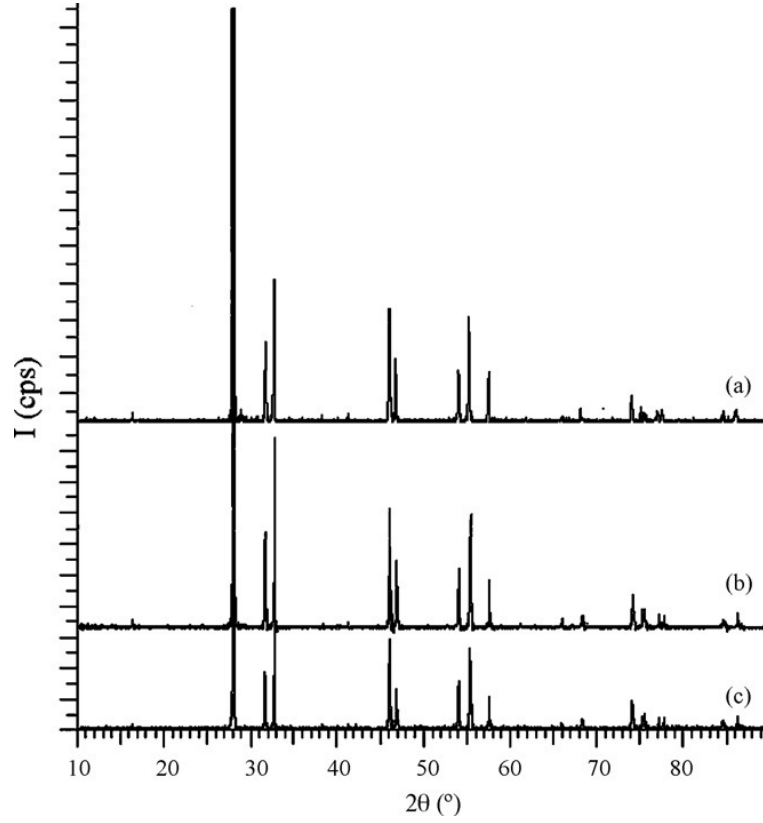
BÖLÜM IV

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, katı oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) kullanılan katı elektrolitlerin sentezleri, karakterizasyonları, ince film uygulamaları ve üretilen ince filmlerin karakterizasyonları konusunda günümüze kadar değişik amaçlar için yapılmış olan çalışmaların literatür taraması yapılmıştır. Özellikle katı oksit yakıt pilleri 2000’li yıllardan itibaren birçok bilim adamı ve araştırmacının ilgi odağı olmuş ve yapılan çalışmalarda artmıştır. Bu çalışmalardan, yapılan tez çalışmasına benzer olanları seçilerek teorikleri ve deneysel çalışmalarından elde edilen sonuçlar kısaca verilmiştir.

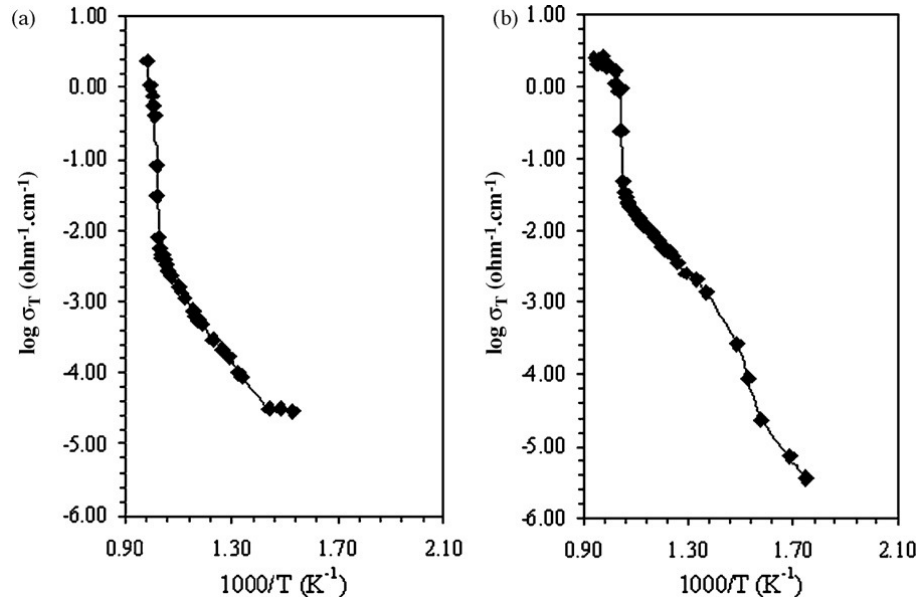
Yılmaz ve arkadaşları 2008 yılında yayımlamış oldukları bir araştırmada; monoklinik Bi_2O_3 içerisine $0.01 \leq x \leq 0.10$ stokiometri aralığında Sm_2O_3 dope etmiş, katı hal reaksiyonlarıyla $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemin sentezini yapmış ve tetragonal β -fazını elde etmişlerdir. X-ışınları toz difraksiyonu (XRD) ile yapılan analizler sonucunda dope edilen Sm_2O_3 miktarı arttıkça birim hücre parametrelerinin ve tetragonal tipi fazın da arttığını tespit etmişlerdir. Doping konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı olarak elektriksel iletkenliğini ölçmüşlerdir [81].

Bi_2O_3 tabanlı seramik sistemine dope edilen Sm_2O_3 ’in, doping konsantrasyonu ve sıcaklığın artmasıyla oksijen anyonik tipi elektriksel iletkenliğinin arttığını tespit etmişlerdir. Bu sistemin incelenmesi sonucunda, %7 mol Sm_2O_3 katkılı olduğunda 670 °C’de $\sigma_T = 0.029 \Omega^{-1}$ gibi yüksek iletkenlik değerine ulaşıldığını tespit etmişlerdir. Elektriksel iletkenlik eğrisinde kendini belli eden faz geçişini DTA ölçümleriyle doğrulamışlardır. Çalışılan malzemelerin sıcaklıkla düzenli olarak artan elektriksel iletkenlik eğrileri vasıtasıyla arrhenius tipi iletkenlik davranışını ve aktivasyon enerjilerini (E_a) hesaplamışlardır [81].



Şekil 4.1 Örnek çakıştırılmış XRD toz deseni

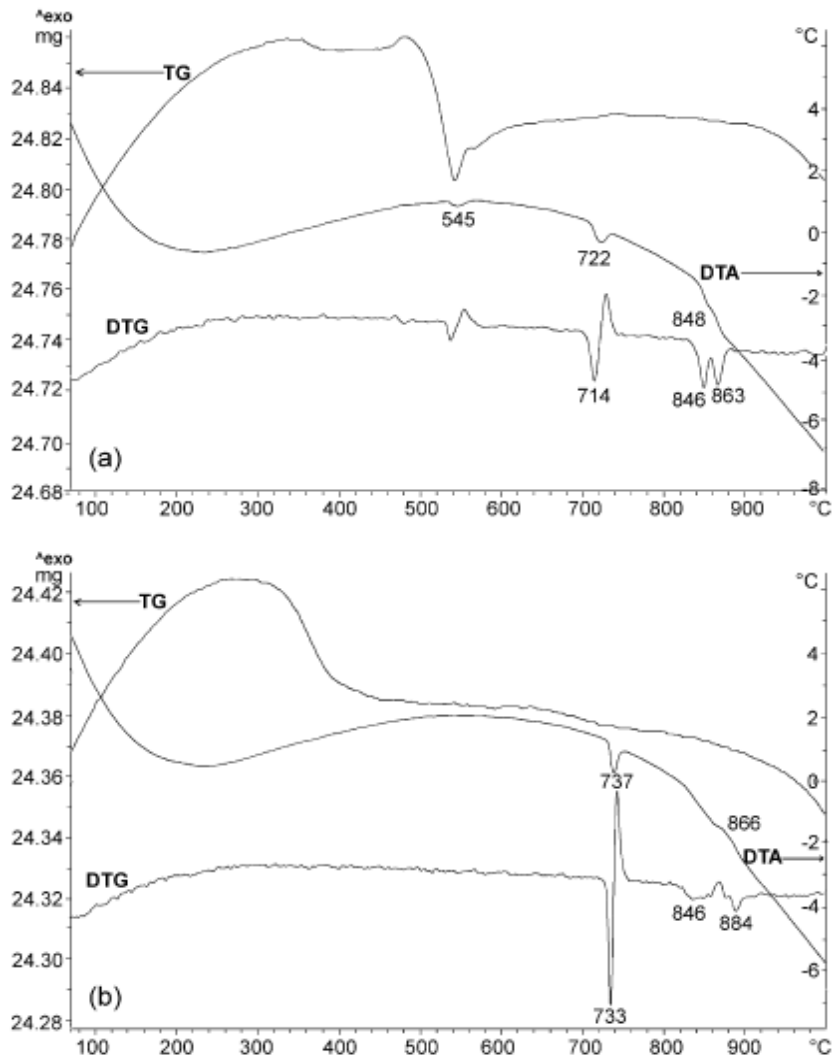
- a. % 7 mol Sm_2O_3 katkılanmış 800 °C ısıtılma sonrası
- b. % 4 mol Sm_2O_3 katkılanmış 800 °C ısıtılma sonrası
- c. % 4 mol Sm_2O_3 katkılanmış 750 °C ısıtılma sonrası



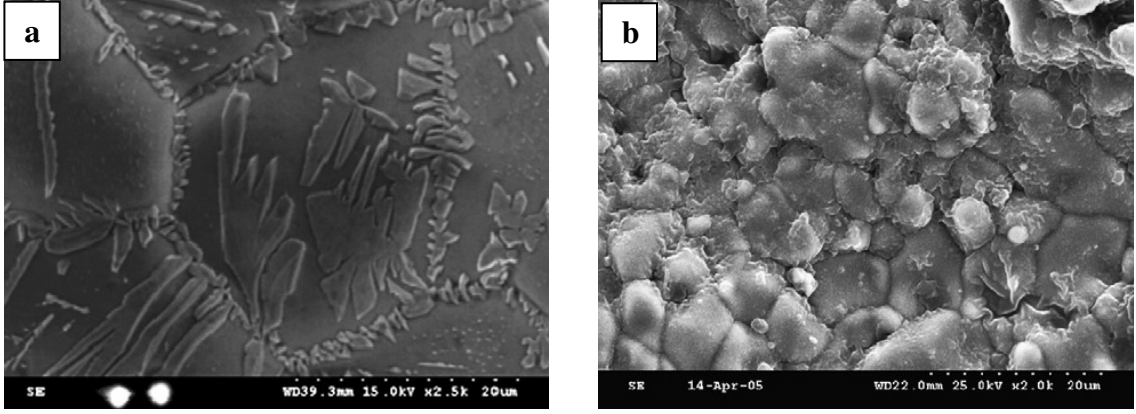
Şekil 4.2 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sisteminde 800 °C 48 saat ısıtılma sonrası elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları

- a. $x=0.05$ ve b. $x=0.07$ mol dope edilmiş

Fruth ve arkadaşları 2007 yılında yayımlamış oldukları bir araştırma makalesinde; Bi_2O_3 içerisine Sb_2O_3 ve Ta_2O_5 katkılayarak sentezlenen yapıyı ve elektriksel davranışını incelemişlerdir. Katı hal reaksiyonları ile hazırlamış oldukları toz örnekleri XRD ve SEM yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin karakterizasyonlarını ve sıcaklığa karşı elektriksel davranışlarını incelemişlerdir. Bizmut tabanlı oksitlerin elektriksel performansı ve yapısı üzerine katkılamamanın etkisini araştırmışlardır. Mikroyapı analizinde ise fractal teorisini kullanmışlardır. Analizler sonucunda elde edilen DTA/TG ve SEM ölçüm sonuçları aşağıdaki gibidir [82].



Şekil 4.3 Analizi yapılan numunelere ait örnek DTA/TG grafikleri
a. $0.95 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.05 \text{Sb}_2\text{O}_3$, **b.** $0.95 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.05 \text{Ta}_2\text{O}_5$



Şekil 4.4 Örnek SEM analiz görüntüleri
a. ($\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_x$), **b.** ($\text{Bi}_{1.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_x$)

Sentezledikleri $\text{Bi}_{1.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_x$ ve $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_x$ stokiometrik homojen katı karışımları sinterlemiş ve XRD, SEM ve impedans analizleri ile karakterize etmişlerdir. Her iki yapının da impedans eğrileri birbirleriyle benzerlik göstermiştir. Sinterlendiğinde SEM görüntülerinin daha iyi çıktığı tespit edilmiştir. Özellikle antimon oksit katkılı sistemden alınan SEM görüntülerinde 50 mikro metre boyutlarında düzgün grainler oluştuğunu tespit etmişlerdir. Aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve 473-673 K aralığında iki seramik malzemenin de birbirine yakın değerlerde: Ta katkılı Bi_2O_3 sisteminin $E_a = 0.998$ eV/mol, Sb katkılı Bi_2O_3 sisteminin de $E_a = 1.069$ eV/mol olduğu görülmüştür [82].

Li ve arkadaşları 2010 yılında yayımlamış oldukları bir araştırma makalesinde; Bi_2O_3 içerisine Dy_2O_3 katkılayarak nano-kristalin katı elektrolit elde etmişlerdir. %25 mol katkılanmış Bi_2O_3 katı elektrolitini ($(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.25}$) sentezleyerek bu maddenin XRD, DTA/TG, SEM ve Raman spektroskopisi ölçümleriyle karakterize etmişlerdir. Palet haline getirdikleri örnekleri 500 °C'de 3 saat ısıtım işlemi uygulayarak $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazını elde etmişler ve tanecik boyutlarını ~14 nm olarak bulmuşlardır. Palet örnekleri 700 °C'de 2 saat ısıtım işlemine tabi tuttuklarında ise XRD ölçümleri sonucunda $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazını elde etmişler ve tanecik boyutlarını ~72 nm olarak hesaplamışlardır. Bu sentezlenen örneklerin faz dönüşümlerinin incelenmesi için DTA/TG yöntemine başvurmuşlardır. SEM analizi ile sinterlenen örneklerin tanecik boyutları ve porözlük gibi özelliklerini belirlemişlerdir. XRD ölçümleri ile sentezlenen örneklerin fazları belirlenmiş ve tanecik boyutları hesaplanmıştır [83].

Türkoğlu ve arkadaşları 2002 yılında yayımlamış oldukları bir araştırma makalesinde; Bi_2O_3 içerisine $0.01 \leq x \leq 0.1$ mol stokiometrik katkı aralığında Eu_2O_3 katkılamış ve $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazını elde etmişlerdir. Sıcaklık ve katkı oranına bağlı olarak faz değişimlerini gözlemlemişlerdir. 750 °C 24 saat ısıtım işlemi sonrası % 3-6 mol katkı aralığında ve 800 °C 24 saatlik ısıtım işlemi sonucunda % 2-7 mol katkı aralığında $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazını elde etmişlerdir. Elde ettikleri fazlı sistemleri XRD ölçümleri sonucu belirlemişlerdir. Bu çalışmada aynı zamanda katkı konsantrasyonuna bağlı olarak birim hücre sabitlerindeki değişimlerde incelenmiş ve katkı konsantrasyonu arttıkça birim hücre sabiti değerlerinin arttığı bulgulanmıştır. XRD ölçümleri sonucunda elde edilen verilerden faydalanılarak Debye Scherrer eşitliği yardımıyla tanecik boyutlarını hesaplamışlar, aynı zaman da SEM ölçümleriyle grain bağlanmaları tespit etmiş ve bu bağların oluşumlarını gözlemlemişlerdir [84].

Jiang ve arkadaşları 2002 yılında yayımlamış oldukları bir araştırma makalesinde; Bi_2O_3 içerisine Dy_2O_3 ve WO_3 bileşiklerinin ikili katkılamasını yaparak oluşan fazları ve elektriksel iletkenliklerinin değişimini incelemişlerdir. Başlangıç bileşiği olarak Bi_2O_3 , Dy_2O_3 , WO_3 bileşiklerini kullanmışlar ve hazırladıkları karışımları zirkon toprak yardımıyla ball mill’de öğütülerek hazırlamışlardır. Örnekleri 800 °C’de 16 saat kalsinasyon işlemine tabi tutmuşlar ve ardından palet haline getirerek 890 °C’de 16 saat sinterleme işlemi yapmışlardır. Farklı stokiometrik oranlarda hazırladıkları örneklerin oluşan fazlarını sinterleme sonrasında XRD ölçümleriyle belirlemişlerdir. İletkenlik ölçümleri için empedans ölçüm sisteminden yararlanmışlardır. Bazı stokiometrik Dy_2O_3 ve WO_3 ikili katkılamalarda Bi_2O_3 içerisine yapılan diğer katkılamalara göre iletkenlik özelliğinin arttığını tespit etmişlerdir. En iyi iletkenlik değerinin $(\text{BiO}_{1.5})_{0.88}(\text{DyO}_{1.5})_{0.08}(\text{WO}_3)_{0.04}$ (8Dy4WSB) bileşiğinin olduğunu belirlemişlerdir [85].

Türkoğlu ve arkadaşları 2002 yılında yayımlamış oldukları bir araştırma makalesinde; Bi_2O_3 içerisine $0.01 \leq x \leq 0.01$ katkı aralığında Gd_2O_3 katkılamış ve oluşan fazları incelemişlerdir. Sıcaklık ve katkı miktarına bağlı olarak XRD ölçümleri ile oluşan fazlar belirlemişlerdir. Yapılan çalışmada, 750 °C 48 saat ısıtım işlemi sonrasında % 2-7 mol katkı aralığında, 800 °C 24 saat ısıtım işlemi sonrasında % 2-7 katkı aralığında $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazını elde etmişlerdir. Aynı zamanda çalışmada 830 °C’ye ısıtılan örnekleri ani soğutma işlemine tabi tutmuşlar ve % 9-10 mol katkılaması sonrasında $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazı oluştuğunu XRD ölçümleriyle belirlemişlerdir. Katkılamaları sonucunda elde ettikleri

tek fazlı katı elektrolitlerin birim hücre sabitlerini belirlemişler ve bu birim hücre sabitlerinin katkı konsantrasyonu ile arttığını bulgulamışlardır [86].

Jung ve arkadaşları 2002 yılında yayımlamış oldukları bir araştırma makalesinde; $(\text{WO}_3)_x(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}$ üçlü sisteminin kübik yapısal kararlılığı ve oksijen iletkenliği üzerine çalışma yapmışlardır. Bi_2O_3 içerisine Dy_2O_3 ve WO_3 katkılayarak yüksek iletkenliğe sahip Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitleri üretmişlerdir. Sıcaklığın ve zamanın fonksiyonunda bizmut oksit sisteminin elektriksel iletkenlik sonuçlarını elde etmişlerdir. Katkı maddelerinin stokiyometrik oranlarında değişiklik yaparak, yapısal kararlılığını ve elektriksel iletkenlik mertebesini iyileştirerek arttırmışlardır [87].

Benkaddour ve arkadaşları 2000 yılında yayımlamış oldukları bir araştırma makalesinde; $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.105}\text{V}_{0.045}\text{O}_{1.545}$ seramiklerinin iletkenliği ve sinterleme üzerindeki parçacık boyutunun etkisini araştırmışlardır. $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.105}\text{V}_{0.045}\text{O}_{1.545}$ florit tipteki δ -fazının fiziksel karakterlerini (göreceli yoğunluk, mikroyapı, elektriksel iletkenlik oranı) incelemişlerdir ve tanecikli yapılarıyla ilişki kurmuşlardır. Lazerle dağlama ve geleneksel sentezleme yoluyla hazırladıkları örneklerin SEM görüntülerini inceleyerek gözlenen parçacık boyut optimizasyonunu gerçekleştirmiştir. Azalan tanecik boyutları, 900 °C' de %84'den %98'e kadar artan göreceli yoğunluğu, aşındırma işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Elektriksel iletkenlik 300 °C-800 °C sıcaklık aralığında iki faktör kadar artmıştır [88].

Im ve arkadaşları 2008 yılında yayımlamış oldukları bir araştırma makalesinde; katı oksit yakıt hücresi için alev püskürtme depolama yoluyla nano kristal $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-x}$ 'nin sentezi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Nano boyuttaki bir katı oksit yakıt pili hücresinde GDC (gadalyum oksit katkılı seryum oksit) katı elektrolit olarak kullandıkları malzemeyi aynı zamanda oksijen gaz sensörü veya aşındırıcı madde olarak kullanılabilmektedirler. Bu çalışmada, 10 nm ve 200 nm boyutlarındaki taneciklerin dağılımları ile birlikte nano boyuttaki GDC tozları AFD (aerosol alev depolama) yöntemiyle sentezlemişlerdir. Mikro yapısal ve elektriksel özellikler üzerinde ısıl işlem sıcaklığının etkilerini 1100 °C-1400 °C aralığındaki sıcaklıklar için araştırmışlardır. 1400 °C'de 10 saat ısıl işlem uyguladıktan sonra taneciklerin tamamen mikroyapısal yoğunluğa sahip olduğunu bulgulamışlardır. Raman ölçümüyle artan ısıl işlem sıcaklıklarında (Ce^{3+} ve Ce^{4+}) indirgenme ve oksitlenme durumları sırasında oksijen

boşluğunda artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu ölçümlerin sonucunda 1300 °C üzerinde meydana gelen oksijen boşluk oluşumlarının iyonik iletkenliği artırdığını gözlemlemişlerdir [89].

Keegan ve arkadaşları 2005 yılında yayımlamış oldukları bir araştırma makalesinde; katı oksit yakıt pilleri teknolojisi üzerine derleme yapmışlardır. Yapmış oldukları bu derlemede yakıt pillerinin avantajlarından, yakıt pillerinin bileşenlerinden ve fabrikasyon tekniklerinden bahsetmişlerdir. Yapmış oldukları derlemede katı oksit yakıt pillerinde kullanılan elektrotlar ve elektrolitlerin sahip olması gereken özelliklere değinmişlerdir. Çeşitli elektrolitlerin farklı sıcaklıklarda sahip oldukları iletkenlik değerlerini tablo halinde vermişlerdir. Bizmut trioksit esaslı katı elektrolitlere örnek olarak $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ikili sisteminin farklı sıcaklıklarda sahip olduğu oksijen iyonik iletkenlik değerlerini; 600 °C'de $1.00 \text{ E}^{-01} \text{ S cm}^{-1}$, 700 °C'de $1.89 \text{ E}^{-01} \text{ S cm}^{-1}$ ve 800 °C'de $3.16 \text{ E}^{-01} \text{ S cm}^{-1}$ olarak vermişlerdir [77].

Ding ve arkadaşları 2009 yılında yayımlamış oldukları bir araştırma makalesinde; ince film katı elektrolitlerin üretim tekniklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında kimyasal buharlaştırma tekniği, pulsed laser ablation, slurry coating, spin coating, tape casting, screen printing ve electrophoretic deposition tekniklerinden bahsetmişlerdir [90].

Beckel ve arkadaşları 2007 yılında yayımlamış oldukları bir araştırma makalesinde; ince film kalınlıkları, üretim teknikleri ve katı oksit yakıt pili bileşenleri ile ilgili değerlendirmeler yapmışlardır. Nanokristal ince film katı elektrolit ve ince film tabanlı model elektrotlar üzerine araştırmalar yapmışlardır. Katı oksit yakıt hücrelerinin iyileştirilmesine ve üretimine yönelik çalışmalar üzerine yoğunlaşmışlardır [91].

BÖLÜM V

MATERYAL VE METOT

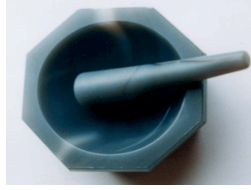
5.1 Materyal

5.1.1 Kullanılan cihaz ve ekipmanlar

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

5.1.1.1 Agat havan

Selecta marka agat havanla, ön deneme çalışmalarında kullanılacak olan düşük miktarlardaki katı elektrolitlerin sentez öncesinde ve sonrasında homojen öğütülmesi yapılmıştır.



Fotoğraf 5.1 Agat havan

5.1.1.2 Analitik terazi

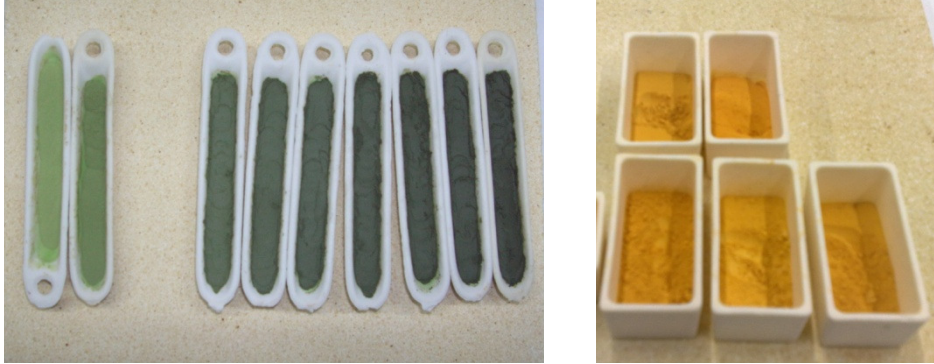
Erciyes Üniversitesi İnorganik Kimya-2 Araştırma Laboratuvarında mevcut AND HR202 marka analitik hassas terazi (5 dijit) ile tartım işlemleri gerçekleştirilmiştir. Terazi, katı elektrolitlerin sentezinde stok katı karışımların hazırlanmasında ve karışımların ısıtma işlem sonrasında kütlelerindeki değişimlerin belirlenebilmesi amacıyla kullanılmıştır.



Fotoğraf 5.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan analitik terazi (AND HR202 marka)

5.1.1.3 Yüksek sıcaklığa dayanıklı alumina krozeler

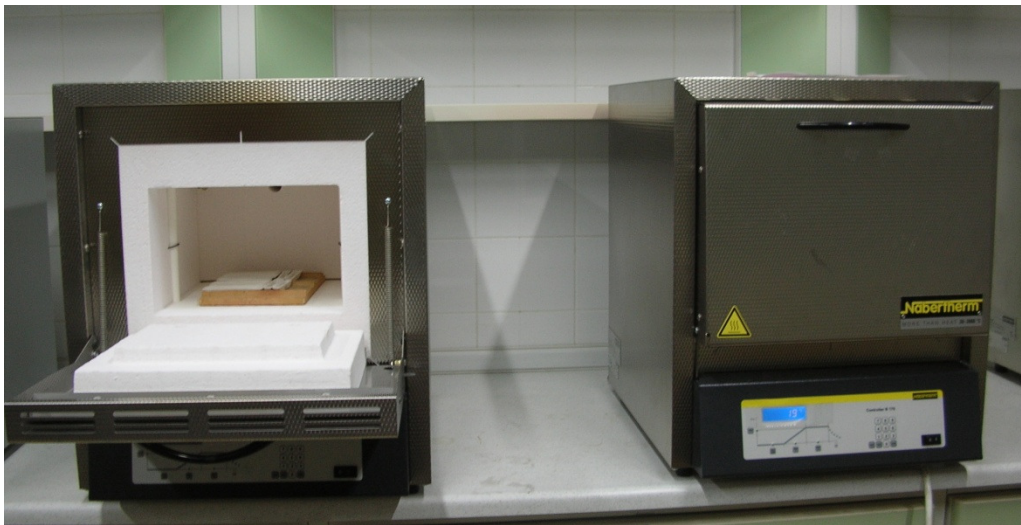
Hazırlanan katı karışımların katı hal reaksiyonları, yüksek sıcaklık kül fırınlarında yüksek sıcaklığa dayanıklı (~1600 °C) alumina krozeler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ön sentez denemelerinde alumina kayak krozeler kullanılırken, ince tabaka üretimleri için tek fazlı katı elektrolit örnekler çoğaltıldığından dolayı daha geniş alumina krozeler içerisinde katı hal reaksiyonlarına tabi tutulmuştur.



Fotoğraf 5.3 Yüksek sıcaklığa dayanıklı alumina kayak ve dikdörtgen krozeler (Halden Wanger marka)

5.1.1.4 Dijital yüksek sıcaklık kül fırınları

Erciyes Üniversitesi İnorganik Kimya-2 Araştırma Laboratuvarında mevcut Nabertherm marka açık atmosferde çalışabilen yüksek sıcaklık kül fırınlarında, katı hal reaksiyonları yardımıyla katı elektrolitlerin sentezleri gerçekleştirilmiştir.



Fotoğraf 5.4 Katı hal reaksiyonları için kullanılan dijital yüksek sıcaklık kül fırınlarından bazıları (Nabertherm marka)

Ayrıca dönerek kaplama sistemiyle ince film haline getirilen ince tabaka katı elektrolitlerin yüksek sıcaklıktaki sinterleme (sağlamlaştırma, seramikleştirme) ısı işlemlerinde de mevcut yüksek sıcaklık kül fırınları kullanılmıştır.

5.1.1.5 Yüksek sıcaklığa dayanıklı ince tabaka sinterleme tablaları

Sinterleme ısı işlemleri 6 cm x 6 cm ebatlarında özel olarak tasarlanan ve yaptırılan alumina esaslı tablalar üzerinde gerçekleştirilmiştir.



Fotoğraf 5.5 Özel olarak tasarlanan ve yaptırılan (6 cm x 6 cm) yüksek sıcaklığa dayanıklı alumina esaslı ince tabaka sinterleme tablası

5.1.1.6 Otomatik agat öğütücü sistemi (ball mill)

Erciyes Üniversitesi İnorganik Kimya-2 Araştırma Laboratuvarında mevcut Retsch marka PM 100 model otomatik agat öğütücü sisteminde; stok toz katı karışımların homojen karıştırılması, ısı işlem basamakları sonrasında ve dönerek kaplama uygulaması öncesinde tanecik boyutlarını mikron ve mikron altı seviyelere düşürülmesi ve karışımların homojenleştirilmesi için kullanılmıştır.



Fotoğraf 5.6 Otomatik agat öğütücü sistemi (ball mill) (Retsch marka)

5.1.1.7 Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

Erciyes Üniversitesi İnorganik Kimya-2 Araştırma Laboratuvarında mevcut Stirrer marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı da; tanecik boyutları uygunlaştırılmış toz katı elektrolit ve organik bağlayıcı sisteminden oluşan kaplama karışımının (çamuru) karıştırılması ve homojenleştirilmesi için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Fotoğraf 5.7 Manyetik karıştırıcı üzerinde hazırlanan kaplama karışımı (çamuru)

5.1.1.8 Bilyeli değirmen (jar mill)

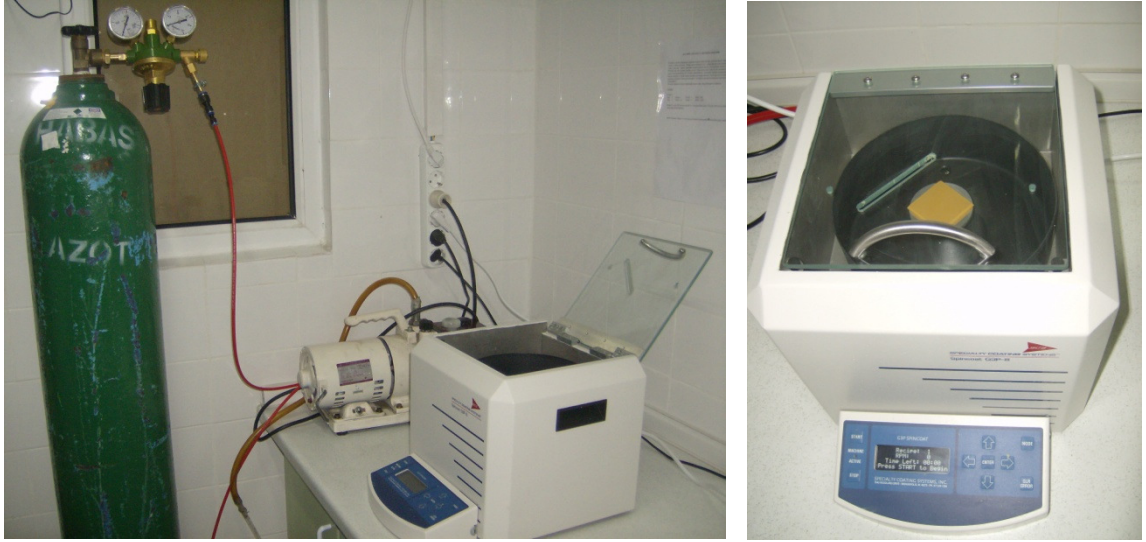
Kaplama karışımı (çamuru) içerisinde mevcut bulunan toz katı elektrolit malzemelerin tanecik boyutlarının daha da düşürülmesi, karışımın homojenleştirilmesi ve karışım içerisinde muhtemel bulunabilecek hava kabarcıklarının yok edilmesi için bilyeli değirmen (jar mill) sistemi kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan jar mill tarafımızca özel olarak imal edilmiştir.



Fotoğraf 5.8 Kaplama karışımının homojenleştirilmesinde kullanılan bilyeli değirmen

5.1.1.9 Dönerek kaplama sistemi (spin coating)

Erciyes Üniversitesi İnorganik Kimya-2 Araştırma Laboratuvarında bulunan, SCS Cookson G3-P8 Spin Coat Multi Dispense marka dönerek kaplama (spin coating) sistemi ile ince tabaka katı elektrolitler cam substrat yüzeyine bu sistem yardımıyla kaplanarak üretilmiştir.



Fotoğraf 5.9 Dönerek kaplama (spin coating) sistemi (SCS Cookson G3-P8 Spin Coat Multi Dispense marka)

5.1.1.10 X-ışınları toz difraktometresi (XRD)

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



Fotoğraf 5.10 X-ışınları toz difraksiyon ölçümleri (XRD) için kullanılan sistem (Bruker AXS D8 Advanced tipi difraktometre)

5.1.1.11 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Erciyes Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma merkezinde bulunan LEO 440 Computer Controlled Digital marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sistemi ile tek faz olarak elde edilen katı elektrolitlerin, mikro yapısal özellikleri incelenmiştir.



Fotoğraf 5.11 Ölçümlerde kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) sistemi (LEO 440 Computer Controlled Digital marka)

5.1.1.12 Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi

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



Fotoğraf 5.12 Bilgisayar kontrollü dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi

5.1.1.13 DTA/TG ölçüm sistemi

Termal gravimetri ve diferansiyel termal analiz ölçümleri Erciyes Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma merkezinde mevcut bulunan Diamond TG/DTA-Perkin Elmer Marka DTA/TG sistemi ile yapılmıştır.



Fotoğraf 5.13 Bilgisayar kontrollü DTA/TG ölçüm sistemi (Diamond TG/DTA-Perkin Elmer marka)

5.1.2 Kullanılan kimyasallar

Katı elektrolit sentezinde Alfa Aesar marka %99,99 saflıkta toz Bi_2O_3 temel (taban) malzeme olarak kullanılmıştır. Katkı malzemesi olarak Alfa Aesar marka %99,9 saflıkta toz CeO_2 , Pr_2O_3 ve Dy_2O_3 kullanılmıştır.

Katı elektrolitlerin ince tabaka üretimlerinde; Merck marka etanol ve toluen çözücü olarak kullanılmıştır. Organik bağlayıcı olarak Sigma Aldrich marka etil selüloz tercih edilmiştir. Kaplama karışımında Merck marka α -terpinol dağıtıcı olarak, di bütil ftalat ise plastikleştirici olarak kullanılmıştır. Temizlik amacı ile teknik nitrik asit, teknik etanol ve teknik aseton gibi kimyasallar kullanılmıştır.

5.2 Metot

Bu çalışmada; Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler sentezlendi ve ince filmleri dönerek kaplama sisteminde üretildi. Toz katı karışımların ve ince filmlerin kristallografik özellikleri X-ışınları toz difraksiyon yöntemiyle (XRD) incelendi. Üretilen ince tabaka katı elektrolitlerin termal özellikleri diferansiyel termal analiz/termal gravimetri ölçümüyle (DTA/TG), yüzey morfolojileri ve tanecik boyutları taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) ve elektriksel iletkenlik özellikleri dört nokta d.c. iletkenlik ölçüm metodu ile incelenmiştir.

5.2.1 Toz katı elektrolitlerin sentezi

Bu çalışmada Bi_2O_3 tabanlı üç farklı ikili katı elektrolit sistemleri sentezlendi. Bi_2O_3 - CeO_2 , Bi_2O_3 - Pr_2O_3 ve Bi_2O_3 - Dy_2O_3 ikili sistemlerinin katı karışımları hazırlandı ve ardından katı hal reaksiyonlarına tabi tutuldu. Isıl işlem sıcaklığı, ısıl işlem süresi ve katkı konsantrasyonu taraması yapılarak tek fazlı bölge/bölgeler elde edilmeye çalışıldı.

5.2.1.1 Stok katı karışımların hazırlanması

Bi_2O_3 - CeO_2 , Bi_2O_3 - Pr_2O_3 ve Bi_2O_3 - Dy_2O_3 ikili sistemlerinin sentezlenmesi için her ikili sistem için Bi_2O_3 içerisine katılması yapılacak metal oksit bileşiğinin (CeO_2 , Pr_2O_3 ve Dy_2O_3) hesaplanan uygun katkı oranlarında stok karışımları (~5 g) hazırlandı. Stok katı karışımlar, kontaminasyonu önlemek ve homojenliklerini sağlamak amacıyla agat havanda öğütüldü. Katı hal tepkimelerinde difüzyon hızı, tepkime ısısından çok

taneciklerin temas yüzeyine bağlı olduğu için mümkün olduğu kadar fazla (~30 dakika) öğütme işlemi yapıldı. Her öğütme öncesinde agat havan nitrik asit, saf su ve asetonla temizlendi. Bu işlemler ikili sistemlerdeki tüm katkı konsantrasyonları için tekrarlandı.

5.2.1.1.1 Bi₂O₃-CeO₂ ikili sisteminin stokiyometrik oranları

Bi₂O₃ içerisine katkı oranı %1-10 mol aralığında olacak şekilde CeO₂ katkılanarak toplamda her bir numune 5 g'lık 10 ayrı stok katı karışım hazırlandı. Stok katı karışımlar önceden temizlenmiş cam şişelerde saklandı. Hazırlanan stok karışımların miktarları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Bi₂O₃-CeO₂ ikili sistemindeki katı karışımların katkı oranları

Dope Maddesinin M_A		CeO ₂	172.113 g/mol
Temel Maddenin M_A		Bi ₂ O ₃	465.959 g/mol
Toplam Karışım Kütlesi			5 g
Dope Mol Yüzdesi	Dope Miktarı (g)	Temel Madde Miktarı (g)	Temel Mad. Mol Yüzdesi
1	0.0186	4.9814	99
2	0.0374	4.9626	98
3	0.0565	4.9435	97
4	0.0758	4.9242	96
5	0.0953	4.9047	95
6	0.1152	4.8848	94
7	0.1353	4.8647	93
8	0.1556	4.8444	92
9	0.1762	4.8238	91
10	0.1971	4.8029	90

5.2.1.1.2 Bi₂O₃-Pr₂O₃ ikili sisteminin stokiyometrik oranları

Bi₂O₃ içerisine katkı oranı %1-10 mol aralığında olacak şekilde Pr₂O₃ katkılanarak toplamda her bir numune 5 g'lık 10 ayrı stok katı karışım hazırlandı. Stok katı karışımlar önceden temizlenmiş cam şişelerde saklandı. Hazırlanan stok karışımların miktarları Çizelge 5.2'de görülmektedir.

Çizelge 5.2 Bi₂O₃-Pr₂O₃ ikili sistemindeki katı karışımların katkı oranları

Dope Maddesinin M_A		Pr ₂ O ₃	329.813 g/mol
Temel Maddenin M_A		Bi ₂ O ₃	465.959 g/mol
Toplam Karışım Kütlesi			5 g
Dope Mol Yüzdesi	Dope Miktarı (g)	Temel Madde Miktarı (g)	Temel Mad. Mol Yüzdesi
1	0.0355	4.9645	99
2	0.0712	4.9288	98
3	0.1071	4.8929	97
4	0.1432	4.8568	96
5	0.1796	4.8204	95
6	0.2161	4.7839	94
7	0.2529	4.7471	93
8	0.2899	4.7101	92
9	0.3271	4.6729	91
10	0.3646	4.6354	90

5.2.1.1.3 Bi₂O₃-Dy₂O₃ ikili sisteminin stokiometrik oranları

Bi₂O₃ içerisine katkı oranı %1-25 mol aralığında olacak şekilde Dy₂O₃ katkılanarak toplamda her bir numune 10 g'lık 25 ayrı stok katı karışım hazırlandı. Stok katı karışımlar önceden temizlenmiş cam şişelerde saklandı. Hazırlanan stok karışımların miktarları Çizelge 5.3'de görülmektedir.

Çizelge 5.3 Bi₂O₃-Dy₂O₃ ikili sistemindeki katı karışımların katkı oranları

Dope Maddesinin M_A		Dy ₂ O ₃	372.998 g/mol
Temel Maddenin M_A		Bi ₂ O ₃	465.959 g/mol
Toplam Karışım Kütlesi			10 g
Dope Mol Yüzdesi	Dope Miktarı (g)	Temel Madde Miktarı (g)	Temel Mad. Mol Yüzdesi
1	0.0802	9.9198	99
2	0.1607	9.8393	98
3	0.2416	9.7584	97
4	0.3228	9.6772	96
5	0.4043	9.5957	95
6	0.4861	9.5139	94
7	0.5683	9.4317	93
8	0.6508	9.3492	92
9	0.7336	9.2664	91
10	0.8168	9.1832	90
11	0.9003	9.0997	89
12	0.9842	9.0158	88
13	1.0684	8.9316	87
14	1.1529	8.8471	86
15	1.2378	8.7622	85
16	1.3341	8.6659	84
17	1.4324	8.5676	83
18	1.5327	8.4673	82
19	1.6353	8.3647	81
20	1.7401	8.2599	80
21	1.8472	8.1528	79
22	1.9566	8.0434	78
23	2.0685	7.9315	77
24	2.1830	7.8170	76
25	2.3001	7.6999	75

5.2.1.2 Katı hal reaksiyonları ile sentez

Tek fazlı katı elektrolitlerin sentezlenmesi için hazırlanan stok katı karışımlar katı hal reaksiyonlarına tabi tutuldu. Katı hal reaksiyonları, yüksek sıcaklık kül fırınlarında yüksek sıcaklığa dayanıklı (~1600 °C) ve bileşiklerle reaksiyon vermeyen alumina krozelar içerisinde gerçekleştirildi. Katı karışımların safsızlık oranını korumak için alumina krozelar temizlendikten sonra yüksek sıcaklıkta (~ 900 °C) ön ısıl işleme tabii tutuldu.

Tüm ikili sistemlerde hazırlanan stok katı karışımlardan uygun miktarlarda (~5 g) alınarak, her bir stok katı karışım ayrı ayrı sabit tartıma gelmiş kayık alumina krozeler içerisinde 650 °C'de ön ısıl işleme tabi tutuldu. Daha sonra kütle kontrolü yapılarak madde kaybı olup olmadığı tespit edildi.

Ardından 650-800 °C sıcaklık aralıklarında ve çeşitli reaksiyon sürelerinde ısıl işleme tabi tutularak katı hal reaksiyonları gerçekleştirildi. Katı hal reaksiyonları alumina krozeler içerisinde açık atmosferde çalışan yüksek sıcaklık kül fırınlarında gerçekleştirildi. Her ısıl işlem basamağından sonra katı karışımlar fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakıldı. Reaksiyon hızını arttırmak ve homojenliği sağlamak için her ısıl işlem öncesi ve sonrasında öğütme işlemleri tekrarlandı. Her ısıl işlem basamağından önce ve sonra katı karışımların tartımları yapılarak kütlelerindeki değişimleri kontrol edildi.

Tek faz eldesi, katı fazların atomik difüzyon hızlarına bağlı olduğundan reaksiyon hızı, ısıl işlem sıcaklığı ve süresi ile yakından ilgilidir. Bunlar göz önüne alınarak; katı hal reaksiyonları 650-800 °C sıcaklık aralıklarında ve çeşitli reaksiyon sürelerinde (24, 48 ve 96 saat olmak üzere) denenerek en uygun zaman (saat), sıcaklık (derece santigrat), bileşim (mol yüzdesi) parametreleri belirlendi.

5.2.1.3 Katı karışımların XRD ölçümleri

Kül fırınlarında gerçekleştirilen her ısıl işlemde sonra katı karışımlar agat havanda iyice öğütülüp, örneklerden uygun miktarlarda numuneler alınarak (~ 0,5-0,7 g) XRD ölçümleri yapıldı. Ardından örnekler bir üst sıcaklıkta tekrar katı hal reaksiyonlarına tabi tutuldular. Sıcaklık ve zaman taraması yapılarak tüm katkı oranlarında faz oluşum/oluşumları XRD ölçümleri ile incelendi. $2\theta = 10^\circ-90^\circ$ tarama açısıyla 0,002°/dakika adım aralığında XRD toz desenleri alındı. XRD Evaluation paket programıyla katı karışımlara ait her toz deseni incelenip, kristal sistemi, birim hücre parametreleri v.b. özellikleri belirlendi. Tek faz eldesi için yapılan karakterizasyonlar sonucunda en uygun parametreler belirlendi ve faz tablosu oluşturuldu.

5.2.2 İnce tabaka katı elektrolitlerin üretimi

Her bir ikili sistem için oluşturulan faz tablosunda tek fazlı elde edilen bölge/bölgeler değerlendirilerek ince tabaka katı elektrolitlerinin üretim aşamasına geçildi.

5.2.2.1 Katı elektrolitlerin çoğaltılması

Bunun için öncelikle ince filmi üretilecek tek fazlı elde edilen katkı konsantrasyonlarında toz katı elektrolitlerin ($0.10 \leq x \leq 0.25$ mol katkı aralığında δ -DSB) çoğaltma (~20 g) işlemleri yapıldı. Çoğaltılan katı karışımlar stoklanarak daha önceden tek faz elde edilen ısıtma işlem sıcaklık ve sürelerinde katı hal reaksiyonları daha büyük dikdörtgen alumina kruzeler içerisinde tekrarlandı. Sentezlenen katı elektrolitler ince tabaka üretimi için hazır edildi.

5.2.2.2 Tanecik boyutlarının uygunlaştırılması

Sentezlenen ve tek fazlı elde edilen toz katı elektrolit örneklerin ince film üretimi için öncelikle otomatik agat öğütücü sisteminde tanecik boyutları uygunlaştırıldı. İnce tabaka üretiminde tanecik boyutlarının önemli olması nedeniyle; boyutlarını uygunlaştırmak için gerekli olan minimum ve toplam öğütme süresi taranarak optimize edilmeye çalışıldı. İnce film üretimi için çoğaltılan yaklaşık ~20 g miktarlarındaki sentezlenmiş toz katı elektrolit örnekler otomatik agat öğütücü sisteminde öğütüldü. Öğütme işlemleri etil alkollü ortamda, agattan yapılmış öğütme hücresi içerisinde ve agat bilyeler kullanılarak yapıldı. Çoğaltılan toz katı elektrolitlerin her ısıtma işlem basamağından sonra ve kaplama uygulaması öncesinde tanecik boyutlarını düşürmek, tanecik boyutlarında homojen dağılımı sağlamak ve elektriksel iletkenliklerini iyileştirmek için etil alkollü ortamda 12 saat süreyle 350 rpm hızında otomatik öğütücü sisteminde öğütme işlemleri uygulandı. Öğütmede 1 cm çaplı agat bilyeler kullanıldı. Bilye sayısı ve etil alkol hacmi toz örneğin hacmine göre belirlendi.

Çizelge 5.4 Otomatik öğütücü sisteminde seçilen öğütme parametreleri

Numune Miktarı (g)	Bilye Sayısı (adet)	Alkol Hacmi (mL)
10	7	7.5
20	10	12.5

Otomatik öğütücünün dönme hızı ise literatürden yararlanarak belirlendi. Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra agat hazne içerisindeki toz örnek/alkol karışımı beher içerisine alındı. 80 °C'de ~5 saat süreyle etüvde bekletilerek içerisindeki etanol uçuruldu. Daha sonra agat havanda öğütülen örnekler kaplama karışımlarının hazırlanmasında kullanıldı.

Literatürden edinilen bilgilere göre; katı elektrolitin tanecik boyutları yakıt hücresi performansını önemli derecede etkilemektedir. Tanecik boyutlarının gereğinden çok küçük olması veya çok büyük olmasının hücre performansını olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir. Elektrolit için tanecik boyutlarının ~10 µ civarında ve porözlüğün de az olmasının yakıt hücresi performansını artıcı yönde etki yaptığı belirtilmektedir. Bu yüzden yapılan öğütme işlemlerinde katı elektrolitler için tanecik boyutlarının 10 µ civarında ve tanecik boyutu dağılımlarının homojen olmaları göz önünde bulunduruldu. Optimizasyon çalışmaları için SEM ölçümleri ile belirtilen özellikler kontrol edildi. SEM ölçümlerine göre otomatik öğütücüde yapılan öğütme işlemleri sonucunda; tanecik boyutlarının 10 µ civarında olduğu, porözlüğün düştüğü ve oldukça homojen mikro yapıların oluştuğu gözlemlendi. Yapılan taramalar sonucunda en uygun dönme devrinin 350rpm/dk ve en uygun sürenin de 12 saat olduğu belirlendi. Tanecik boyutlarını ve porözlüğü etkileyen parametrelerden bir diğeri ise ince tabakların sinterleme ısıl işlemidir. Sinterleme ısıl işlem parametreleri ayrıca taranmıştır.

5.2.2.3 Kaplama karışımının oranlarının belirlenmesi ve hazırlanması

Dönerek kaplama sisteminde ince tabaka katı elektrolitlerin üretiminde kullanılan ve kaplama çamuru içerisinde yer alan organik bağlayıcı sistemi literatür taramalarıyla araştırıldı. Literatür bilgileri doğrultusunda daha önceden kullanılması planlanan üç farklı organik bağlayıcı sisteminin çok sayıda paralel ön denemeleri yapıldı. Ön denemelerde polivinil butiral (organik bağlayıcı, PVB), poliakrilik asit (dağıtıcı), dibütil ftalat (plastikleştirici), menhaden fish oil (dağıtıcı), etil alkol (çözücü) ve etil selüloz (organik bağlayıcı), α-terpinol (dağıtıcı, homojenleştirici), etanol/toluen (çözücü karışımı) olmak üzere üç farklı organik bağlayıcı karışımının kaplama deneyleri yapılarak, uygun organik bağlayıcı sistemi araştırıldı. Ön kaplama denemeleri sonucunda Bi₂O₃ tabanlı katı elektrolitler için en uygun bağlayıcının etil selüloz,

çözücülerin etanol ve toluen, dağıtıcının α -terpinol ve plastikleştiricinin di butil ftalat olduğu belirlendi. Diğer organik bağlayıcı sistemlerinin substrat yüzeyinden alınmadığı ve sinterlenemediği görüldü.

İnce filmlerin üretilmesinde, homojen kaplamanın sağlanabilmesi ve sinterleme sonrasında da sağlamlığını koruyabilmesi için ön denemeler yapıldı. Sinterleme sonrası deneysel gözlemler ve elde edilen SEM görüntüleri sonucunda, Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolit sisteminde ince filmlerinin üretimi için en uygun bağlayıcının etil selüloz esaslı organik bağlayıcı olduğu sonucuna varıldı.

Bağlayıcı olarak etil selüloz kullanıldığında; sinterleme sonrasında ortamdan tamamen uzaklaştığı, kaplama sonrası oda sıcaklığında kısa sürede kurduğu, birçok kez üst üste kaplamaya uygun olduğu, toz örneklerin kristal yapısında bozunmaya yol açmadığı, yüzey düzgünlüğünün oldukça iyi olduğu, tabakada çatlaklık, pürüzlülük v.b. gibi olumsuzluklara neden olmadığı ve elde edilen elastik ham ince filmin kaplama substratından kolayca ayrılabilmesi gözlemlendi.

Kaplama çamurunun optimizasyonu için, organik bağlayıcı, dağıtıcı, plastikleştirici, çözücü, toz örnek (katı elektrolit) malzemelerinin karıştırılma oranları için hacim/kütle taramaları gerçekleştirildi. Üretilen ince tabakaların sinterleme ısıl işlemi yapıldıktan sonraki fiziksel görüntülerinin değerlendirilmesi sonucunda, bağlayıcı sisteminin tipi ve uygun katkı oranı araştırıldı. Bunun için ayrıca sinterlemelerden sonra yapılan SEM, XRD ve DTA/TG ölçüm sonuçlarından da faydalanıldı.

Yapılan taramalar sonucunda en uygun çözücü/bağlayıcı/dağıtıcı/toz katı elektrolit karışım oranları ve aralığı Çizelge 5.5'de verilmiştir. İlk gerçekleştirilen ön denemelerde, kütlece karışım oranlarının ön denemeleri yapıldı. Ancak deneysel gözlemler sonucunda, kütlece karışım oranlarının kaplama üretimi ve verimi için uygun olmadığını gösterdi. Bu yüzden kaplama karışımlarının hazırlanmasında bileşenlerin hacimsel karışım oranlarının taranması ile ilgili ön denemeler yapıldı. Hacim ilişkisinin ince tabaka üretimi için daha uygun sonuç verdiği anlaşıldı. Bundan dolayı hacimsel oranlar optimize edildikten sonra kaplama karışımındaki bileşenlerin kütle karşılıkları (kütle tartımlarının daha pratik yapılabilmesi ve hassas olabilmesi için) hesaplandı.

Çizelge 5.5 İnce film tabakalarının üretimlerinde kullanılan organik bağlayıcı sisteminin en uygun karışım oranları

Çözücü (Etanol/Toluen) (mL/mL)	Bağlayıcı (Etil Selüloz) (g)	Dağıtıcı (α - Terpinol) (g)	Plastikleştirici (Dibütil ftalat) (μ L)	Eklenen Toz Elektrolit Miktarı (g)
4.95/16	0.55 - 0.45	0.048	120	4.2 - 4.5

Ayrıca taramalarda en belirleyici faktörün bağlayıcı ve plastikleştirici oranlarının olduğu bulguları. Plastikleştirici oranının az olması kaplama esnasında tabakanın substrattan hemen ayrılmasına ve çatlamasına (dağılmasına), fazla olması durumunda ise substrattan zor ayrılmasına, ayırma esnasında tabakanın yırtılmasına neden olduğu sonuçları gözlemlendi. Bağlayıcı oranının fazla olması ise sinterleme sonrasında ince tabakada kabarmalara, az olmasının ise tabakalarda eğilmelere, mekanik zayıflamalara ve çatlamalara yol açtığı belirlendi.

Çizelge 5.5’de uygun oranlarda hazırlanan karışımlar, kaplama sonrasında ham tabaka olarak elde edilmiş ve uygun sinterlenme ısıl işlemleri basamaklarından sonra da ince tabakalarının üretimleri gerçekleştirilmiştir. İnce tabaka üretiminde etkin olan sinterleme aşaması için sıcaklık, süre, ısıtma hızı gibi parametreleri için de bazı ön denemeler yapıldı.

Optimize edilen ve ön denemelerle uygun olduğu belirlenen organik bağlayıcı sistemini içeren kaplama karışımı sıra ile şu şekilde hazırlanmıştır. 50 mL beher veya 50 mL’lik plastik şişeler içerisinde öncelikli olarak dağıtıcı tartıldı. Ardından etanol ve toluen ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde çözünmesi sağlandı. Çözücüler manyetik karıştırıcı üzerinde ~5 dakika karıştırıldıktan sonra bağlayıcı olarak kullanılan etil selüloz topaklaşmayı önlemek amacıyla yavaşça eklendi. Etil selüloz tamamen çözüldükten sonra elektrolit ve son olarak plastikleştirici eklenerek 10 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra kaplama karışımı, içerisinde 1 cm çaplı 4 adet agat bilye eklenen 50 mL plastik şişelere alındı ve yatay karıştırıcıya (jar mill) konuldu. Kaplama karışımının bir süre daha homojenleştirmek amacıyla manyetik karıştırıcı üzerinde karışması sağlandı. Ardından ince tabaka uygulamalarına geçildi.

5.2.2.4 Toz katı elektrolitlerin ince tabaka uygulaması

Sentezlenen toz katı elektrolitlerin kaplama karışımları bir önceki bölümde belirtildiği gibi hazırlandı. Hazırlanan kaplama karışımı içerisinde bulunan toz katı elektrolitlerin tanecik boyutlarının daha da iyileşmesi, karışımın homojenleşmesi ve karışım içerisinde muhtemelen bulunabilecek hava kabarcıklarının yok edilmesi için jar mill sisteminde hem öğütme hem de karıştırma işlemleri aynı anda yapıldı. Bunun için oval şekilli ve kaplama karışımı ile etkileşmeyen (kontamine olmayan) özel olarak temin edilmiş plastik numune saklama şişelerden faydalanıldı. Plastik şişeler içerisine hazırlanan kaplama karışımı ile birlikte konan agat bilyeler (toplar) yardımıyla belli bir hızda yatay dönme esnasında öğütme işleminin gerçekleşmesi de sağlandı. Bu işlem için gerekli olan optimum süre belirlendi. Kaplama esnasında topaklaşma, dibe çökme gibi homojenliği engelleyici faktörlerin azaltılması ve jar mill’de kaplama çamurunun eldesi için uygun dönme süresinin 12-15 saat aralığında olması gerektiği sonucuna varıldı. Böylelikle kaplama çamurunun substrata enjeksiyonu esnasında topaklaşmanın oluşumu ve enjektörün tıkanması engellendi.

Jar mill’de yapılan karıştırma ve kısmen öğütme işlemi sonrasında, uygun kıvamda (jelimsi, çamurumsu) kaplama karışımı elde edilmesi ve hava kabarcıklarının uçurulması amacıyla, manyetik karıştırıcıda belli bir süre ile tekrardan karıştırılmaları sağlandı. Denemeler esnasında karışımda bulunan çözücünün bir kısmının uzaklaştırılması sağlandı. Mümkün olduğunca homojen ve çamurumsu kaplama karışımının elde edilebilmesi için gereken optimum karıştırma süresi belirlenmeye çalışıldı. Viskozluğu yüksek kaplama çamuru çeker ocak içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde ~100 rpm dönme hızında ve 3 saat süreyle karıştırılarak elde edildi. Öte yandan karıştırma süresinin fazla olmasının aşırı derecede viskozluğa sebebiyet verdiği saptandı. Aşırı viskoziteye sahip kaplama çamurunun ise kaplama esnasında hava kabarcıklarına yol açtığı, homojen kaplamayı engellediği gözlemlendi. Kaplama esnasında uygun viskozluğun korunması ve topaklaşmaması için belli aralıklarla birkaç damla toluen ve etanol ilavesi yapıldı.

Kaplama işlemine hazır hale gelen kıvamlı kaplama çamuru substrat olarak tercih edilen cam yüzeyine kaplandı. Substrat olarak cam tercih edilmesinin nedeni, boyutlandırılabilir olması, ince ve hafif olması, yüzeyinin pürüzsüz/düzgün olması ve

yüzeyinden kaplanan ince filmin kolaylıkla alınabilmesidir. Kaplamalarda 4.5 cm x 4.5 cm boyutlarında cam kullanıldı.

İnce tabaka üretimi için dönerek kaplama sistemi kullanıldı. Yöntemde ince tabakaların kalınlığı, düzgünlüğü, homojenliği gibi özellikler, sistemde kaplama ile seçilen parametrelere bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu parametrelerden bazılarını; ilk başlangıçta döner tabla (vakumlu chuck başlık) üzerinde bulunan substrat yüzeyine kaplama karışımının eklenmesi (enjekte edilmesi) sırasındaki dönme hızı (rpm) ve süresi, enjeksiyonunun tamamlanmasından sonraki kaplama karışımını homojen olarak yayılması için gerekli olan dönme hızı (rpm) ve süresi, kaplama sayısı, kaplamalar arası bekleme süresi, kaplama karışımının uygun kıvamda olması gibi faktörler örnek olarak verilebilir. Bu parametreler, homojen, düzgün yüzeyli, amaca uygun kalınlık/kalınlıklarda ince tabakalar üretmek üzere optimize edilerek en uygun kaplama koşulları belirlendi ve standardize edildi. En uygun parametrelerin seçilmesinde sinterlemeler sonrasında yapılan XRD ve SEM ölçüm sonuçları da dikkate alındı.

Dönerek kaplama sisteminde ilk önce farklı dönme hızlarında (rpm-dk'daki devir sayısı) çok aşamalı (step) tarama yapılarak kaplamalar için en uygun dönme hızı belirlenmeye çalışıldı. Ayrıca saniyedeki toplam dönme süresi; hızlanma süresi (ramp) ve çalışma süresi (dwell) olmak üzere iki farklı şekilde optimize edilmeye çalışıldı. Ön denemelerde, beş farklı dönme hızında ve yine beş farklı çalışma süresinde kaplama deneyleri yapıldı. Örneğin; 1000 rpm/dk dönme hızı girilen bir prosesinde 5 s hızlanma süresi, 10 s çalışma süresi girildiğinde; kaplama yapılan substrat 0 rpm/dk'dan 1000 rpm/dk'ya 5 s'de çıkmakta ve 10 s boyunca 1000 rpm/dk'da çalıştıktan sonra durmaktadır. Dönme hızı 900, 1000, 1100, 1250, 1500 rpm/dk değerlerinde sabit tutularak 0, 2, 5, 7 s hızlanma süresi ve 5, 7, 10, 12, 15 s çalışma süresi sonrasında yapılan ön kaplama denemelerinde, kaplamanın homojenliği, dağılımı ve kalınlığı incelendi. Yapılan birçok ön denemenin değerlendirilmesi sonucunda en uygun dönme hızının 1000 - 1100 rpm/dk aralığında olduğu bulgulandı. Ayrıca hızlanma süresinin 2 s, çalışma süresinin ise 7-10 s aralığında daha iyi sonuçlar verdiği görüldü. Yüksek dönme hızlarında sadece hızlanma süresince ve hızlanma süresi 0 değerindeyken sadece çalışma süresince kaplama çamurunun substrat yüzeyine enjeksiyonu yapıldı. Ayrıca dönme hızı 0 rpm/dk'dayken kaplama çamuru enjekte edildikten sonra yüksek dönme

hızlarına çıkıldı. En iyi kaplamanın, hızlanma süresince enjekte edilmesi sonucunda elde edildiği belirlendi.

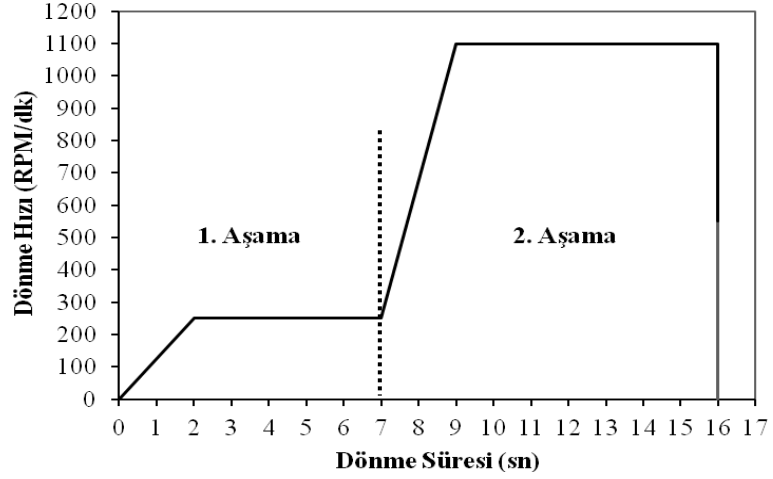
Çok aşamalı (step) kaplama deneyleri de gerçekleştirildi. İki aşamalı denemeler de; birinci aşamada kaplama çamurunun enjekte edilmesi, ikinci aşamada hızlanarak homojen dağılması sağlandı. Üç aşamalı denemelerde ise, iki aşamadan farklı olarak üçüncü aşamada dönme hızındaki ani düşüşün engellenmesi amacıyla dönme devri düşürüldü. Tek ve çok aşamalı (step) ön denemeler sonucunda, en iyi sonuçların iki aşamalı kaplama deneylerinde olduğu gözlemlendi. Üç aşamalı ön denemelerde, substrat yüzeyindeki kaplama tabakasının gereğinden fazla incelendiği bulguları. İkinci aşama 1000-1100 rpm/dk devirlerinde sabit tutulurken, birinci aşamanın dönme devrinde taramalar yapıldı. Birinci aşamada; 200, 230, 250, 300, 350 rpm/dk dönme hızlarında, 2 s hızlanma süresinde, 5, 7, 10 s çalışma sürelerinde ön denemeler gerçekleştirildi. Yapılan ön denemeler sonucunda, en iyi sonuçların 250 rpm dönme hızında, 2 s hızlanma süresinde ve 5 s çalışma süresinde elde edildiği de görüldü.

Ayrıca iki aşamalı ve çok tabakalı kaplamalara (çok kez kaplama) geçildiğinde, birinci aşama sabit tutulup, ikinci aşamanın dönme hızı 1000 rpm/dk ile başlayan ilk kaplamanın ardından 2., 3., 5., 7., 10. ve 13. kaplamadan sonra, ikinci aşamanın dönme hızı her tabakada 100 rpm/dk artış olacak şekilde kaplama deneyleri yapıldı. Gerçekleştirilen ön denemeler sonucunda 1100 rpm/dk dönme hızında en iyi sonuçların elde edildiği sonucuna varıldı. Yapılan taramalar sonucunda iki aşamalı (stepli) ve çok kez kaplamalar için en iyi kaplama sonuçlarının elde edildiği dönme hızı, hızlanma süresi ve çalışma süresi parametreleri aşağıdaki çizelge ve grafikte verilmiştir.

Çizelge 5.6 Dönerek kaplama sisteminde optimize edilen parametreler ve değerleri

	Dönme Hızı (rpm/dk)	Hızlanma Süresi (s)	Çalışma Süresi (s)
1. Aşama (Step)	250	2	5
2. Aşama (Step)	1100	2	7

Kaplama çamurunun substrat yüzeyine enjeksiyonu, hızlanma ve çalışma süresi boyunca (2+5 s) olmak üzere toplam 7 s'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 Dönerek kaplama sisteminde optimize edilen dönme hızı ve dönme süresi grafiği

Spin coater sisteminde yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda; yukarıda belirtilen parametrelerin dışına çıkıldığı zaman, substrat yüzeyine kaplanan kaplama çamurunun homojen dağılmaması, bir taraftan akıp gitmesi, bir tarafa toplanması, orta kısmında boşluk oluşturması, tüm yüzeyin kaplanmaması gibi hatalar gözlenmiştir. Kaplama sayısı da üretilen ince filmin kalınlığını etkileyen diğer bir faktördür. 5, 10, 15 ve 20 tabaka kaplanan ince filmlerden, sinterleme işlemi sonrasında en uygun kaplama sayısının on beş civarında olması gerektiği sonucuna varıldı. Sinterleme sonrasında her bir tabakanın ortalama 12-18 μ aralığında kalınlığa sahip olduğu bulgulanmıştır. Spin coating sisteminde on beş tabaka kalınlığında üretilen katı elektrolitin hem katı oksit yakıt pili uygulaması için hem de ince tabaka karakterizasyonları için uygun olduğu belirlendi. Her kaplamadan sonra kaplama çamurunun substrat yüzeyinde kuruması, bir sonraki tabakanın kaplanmasına hazır olması ve homojen dağılması için beklendi. Çözücü olarak uçucu özelliğe sahip olan etanol ve toluen kullanılması kaplamalar arası bekleme süresini kısaltmıştır. Her kaplamadan sonra ~15-20 dk beklenerek yapılan kaplamanın kuruması sağlandı.

İnce tabaka üretiminde, substrat yüzeyine eklenen örnek hacmi de etkili olan diğer bir faktördür. Deneysel çalışmalarda diğer parametreler sabit tutularak, enjekte edilen kaplama hacmi, 0.30 – 2 mL aralığında değiştirildi. Enjeksiyon hacminin düşük olması durumunda, substrat yüzeyinin tamamen kaplanmadığı, local olarak boşlukların oluştuğu veya homojen bir kaplamanın gerçekleşmediği gözlemlendi. Ekleme hacminin gereğinden fazla olması durumunda ise kaplama yüzeyinde dağılımın

homojenleşmediği, yer yer kümeleşmelerin, kaplama hatalarının ve yüzeyde dalgalanmaların olduğu gözlemlendi. Enjeksiyon için 2,5 veya 5 mL'lik şırıngalar ve 9 cm'lik (268 mL/dk'lık geniş ağızlı anjiyokat) iğne uçları kullanılmıştır. Enjeksiyon miktarı, substrat yüzeyinin büyüklüğüne bağlı olarak değiştiğinden dolayı her substrat boyutuna bağlı olarak ayrı ayrı enjeksiyon hacim taraması yapıldı. 20x20 mm, 25x25 mm, 40x40 mm ve 45x45 mm'lik dört farklı substrat boyutları için bir seferdeki kaplamada; 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5 ve 2 mL kaplama karışımı enjekte edilerek dokuz farklı hacim taraması yapıldı. Yapılan taramalar ve gözlemler aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Çizelge 5.7 Substrat boyutlarına bağlı olarak yapılan enjeksiyon hacim taramaları

Substrat Boyutu (mm x mm)	Enjekte Edilen Kaplama Karışımı (Çamuru) Hacmi (mL)	Kaplama Tabakasının Durumu (Gözlem Sonucu)
20 x 20	0.3	Hacmi Yetersiz Geldi
	0.4	Hacmi Uygun
	0.5	Hacmi Fazla Geldi
25 x 25	0.4	Hacmi Yetersiz Geldi
	0.5	Hacmi Uygun
	0.7	Hacmi Fazla Geldi
40 x 40	0.7	Hacmi Yetersiz Geldi
	0.8	Hacmi Uygun
	1.0	Hacmi Fazla Geldi
	1.2	Hacmi Fazla Geldi
45 x 45	0.7	Hacmi Yetersiz Geldi
	0.8	Hacmi Yetersiz Geldi
	1.0	Hacmi Uygun
	1.2	Hacmi Fazla Geldi
	1.5	Hacmi Fazla Geldi
	2.0	Hacmi Fazla Geldi

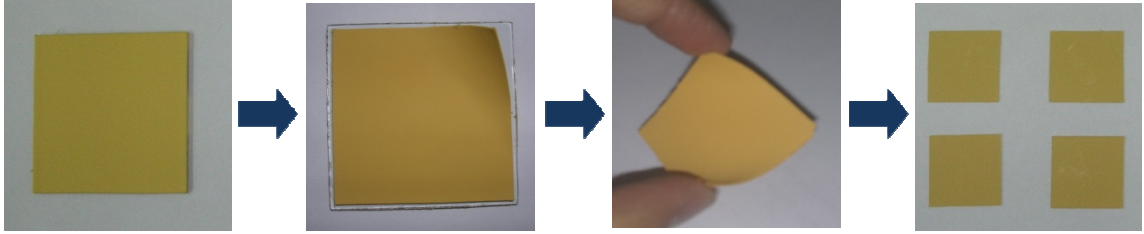
Optimize edilen dönme devri ve sürelerinde 20x20 mm substrat için 0.4 mL, 25x25 mm substrat için 0.5 mL, 40x40 mm substrat için 0.8 mL ve 45x45 mm substrat için 1.0 mL enjeksiyon hacimlerinin uygun olduğu belirlendi. Böylelikle ince film üretim çalışmalarında fazla malzeme kaybı da engellenmiş oldu. Amaca uygun kalınlıkta ince tabaka üretimi için ise belirlenen hacimde ~15 kez kaplama işlemi tekrarlandı. Ayrıca spin coater cihazında mevcut teflon hazneye biriken fazla kaplama karışımı (çamuru), önce 250 °C’de 10 saat süreyle ve ardından sentezlendiği sıcaklığın ~50 °C altında 24 saat süreyle ısıtılarak organik bağlayıcı sistemi uzaklaştırıldı, katı elektrolit toz halinde geri dönüştürüldü. Geri dönüşümler için yapılan ısıtma işlemi sonrasında alınan XRD ölçümleri; bağlayıcı sisteminin tamamen ortamdaki uzaklaştığını, orijinal haliyle sentezlenmiş toz katı elektrolitin tekrar elde edildiğini göstermiştir. Böylelikle fazla malzeme kaybı da engellenmiştir.

5.2.2.5 Üretilen ince tabakaların boyutlandırılması ve sinterlenmesi

İnce tabaka üretiminin en önemli ve son aşaması olan sinterleme basamağında; sinterleme sıcaklığı, ısıtma hızı, ısıtma süresi ve sinterleme yüzeyi (sinterleme tabakası) etkin olan faktörlerdir. Sinterleme basamağı, organik bağlayıcı sisteminin uçurulması ve devamında başlangıçta toz olan örneklerin tabaka haline gelmesini içermektedir. Bu nedenle organik bağlayıcının uygun bir sıcaklıkta ve hızda uçurulması önemlidir. Çünkü bu işlemin devamında toz tanecikler arasında (poli kristaller) kimyasal bağlanmalar (grain boundary oluşumları) ile ince tabakanın üretimi gerçekleşmektedir.

Organik bağlayıcının hızlıca uçurulması, grain oluşumu için yeterli süre olmadığından tabakaların tekrar toz şeklinde dağılımlarına neden olabilmektedir. Öte yandan sinterleme süresinin gereğinden fazla olması, tanecik boyutlarının (grainler arası uzunluk) artmasına yol açabilmekte, bu yüzden de kaplama deneylerinin başlangıcında yapılan bütün öğütme işlemlerinin anlamsız hale gelmesine neden olabilmektedir. Katı oksit yakıt hücresi yapımında kullanılacak olan ince tabaka katı elektrolitin özellikle kalınlığının yanı sıra tabakalardaki tanecik boyutları da yakıt hücresi verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenlerden dolayı sinterleme sıcaklıkları, ısıtma hızı ve süresi belirtilen özellikleri dengeleyecek şekilde optimize edildi.

Düzgün yüzeyli substrat olarak temperli cam tercih edildi. Bir seferde 4 adet karakterize edilebilecek 20x20 mm ebatlarında tabaka üretmek için 45x45 mm ebatlarında cam tercih edildi. Uygun oranlarda hazırlanan kaplama karışımı, 45x45 mm boyutlarındaki cam yüzeyine tamamen kaplandıktan sonra ~24 saat üstü açık oda sıcaklığında kurutuldu. Oda sıcaklığında kuruduktan sonra kaplama cam yüzeyinden kolaylıkla ayrıldığı için herhangi bir düşük sıcaklık ısıl işlem taraması yapılmadı. Kuruduktan sonra bisturi yardımıyla 4 kenarından ~1-2 mm kesilerek tabakanın cam yüzeyden düzgün ve kolaylıkla ayrılması sağlandı. 45x45 mm boyutlarındaki cam yüzeyine yapılan kaplama, camdan ayrıldıktan sonra 40x40 mm boyutlarına getirildi. Tabakalar, karakterizasyonlar için 20x20 mm boyutlarında 4 eşit parçaya bölündü. Boyutlandırma işlemi Fotoğraf 5.14’de görülmektedir.



Fotoğraf 5.14 Kaplaması yapılan ince filmlerin karakterizasyonlar için boyutlandırılması

Tabakanın camdan ayrılması ve istenilen boyutlara getirilmesi esnasında hafif eğilmeler/bükülmeler olduğundan dolayı kesilen tabakalar iki cam arasında üstüne ~1 kg’lık kütleler konarak iki gün süreyle bekletildi. Tamamen düzleşen tabakaların, yüksek sıcaklıklara dayanıklı farklı malzemeler üstünde sinterleme ön denemeleri gerçekleştirildi.

Sinterleme ön denemeleri için; farklı plakalar üzerinde ve farklı ısıl işlem parametrelerinde (ısıl işlem sıcaklığı, ısıtma hızı ve ısıtma süresi) çalışıldı. Bağlayıcı sisteminin ~320-420 °C aralığında ortamdan uzaklaştığı DTA/TG ölçümleriyle de belirlendi. Genelde sinterleme sıcaklığı olarak, tek fazlı toz katı elektrolitlerin sentez sıcaklıklarında veya daha alt sıcaklıklarda ısıl işlemleri gerçekleştirilmeye çalışıldı.

Isıl işlem parametrelerinde yapılan taramalar sonucunda; sinterlemeler için iki aşamalı ısıl işlemin en uygun olduğu sonucuna varıldı. Birinci aşamada ham tabakaların;

750 °C’de 16.1 °C/dk ısıtma hızıyla 4 saatlik ısıtma işlemi sonrasında, ikinci aşamada 750 °C’de 16.1 °C/dk ısıtma hızı 48 saat ısıtma süresi sonrasında istenen özelliklerde ince tabakaların üretilmesi gerçekleştirildi.

Çizelge 5.8 Optimizasyon sonucu elde edilen en uygun sinterleme ısıtma işlem parametreleri

Isıl İşlem Basamağı	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Isıl İşlem Süresi (saat)
I.	750	16.1	4
II.	750	16.1	48

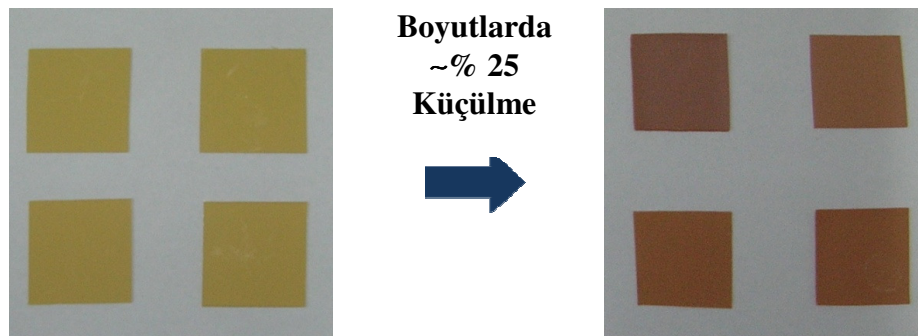
Yapılan sinterleme denemeleri sonucunda; toz katı elektrolit/bağlayıcı (etil selüloz) oranının tabakanın düzgün sinterlenmesinde etkili olduğu sonucuna varıldı. Bu oranlar % 23.33 ve % 25.00 etil selüloz olduğunda, sinterleme deneyleri başarısızlıkla sonuçlandı. Bu oranlarda tabakalarda çok fazla kabarmalar, çatlama ve sinterleme tabakasına yapışmalar gözlemlendi. % 16.67 etil selüloz oranında ise sadece sinterleme tabakası olarak kullanıldığında, sinterlemenin başarılı olduğu gözlemlendi. %16.67 oranında, sinterleme tabakası olarak denenen diğer malzemelere ait denemeler başarısızlıkla sonuçlandı. Bu deneme, tabakanın sinterleme sonucu boyutlarında yaklaşık %25 oranında küçülmenin (çekmenin) gözlenmesinden dolayı; serbest genişleme özelliği tabakalarda gerginliklerin oluşmasını engelleyerek, katı elektrolitlerin ince tabakalar şeklinde oluşumlarını sağlamaktadır.

Isıl işlem parametrelerine ek olarak; üzerinde sinterleme işleminin yapılacağı plakalar/tabakalar/malzemeler hem organik bağlayıcının uçurulmasını hem de katı elektrolit tabakasının oluşumunu etkilemektedir. Bu nedenle sinterleme sıcaklığına uygun çok sayıda malzeme üzerinde ön denemeler yapıldı. Ön denemesi yapılan bu malzemeler; temperli cam, seramik cam (seramcam), farklı oranlarda CaCO₃ içeren mermerler, yüksek basınçta preslenmiş ve ön ısıtma işlem görmüş zirkonyum blok, delikli alumina tabla, enjeksiyon presli pişmemiş ham alumina tabla, enjeksiyon presli pişmiş alumina tabla, Si emdirilmiş pişirilmiş alümina tabla, katkılı pişirilmiş ince alümina tabaka (1-2 mm kalınlığında), nikel plaka ve platin plaka şeklindedir. Üzerinde sinterleme işleminin yapıldığı farklı malzemelerin taranmasına ek olarak, bağlayıcı sisteminde kullanılan toz katı elektrolit ve etil selüloz oranının da etkisi incelenmiştir.

En iyi sinterlemelerin, enjeksiyon presli pişmemiş ham alümina ve yüzeyine Al_2O_3 pudra sürülmüş katkıli pişirilmiş ince alümina plakaların yüzeylerinde gerçekleştiği belirlendi. Yapılan ön denemeler sonucunda sinterlemelerin başarıyla gerçekleştirildiği tabakaların yapıları detaylı olarak incelendi. Enjeksiyon presli ısıl işlem uygulanmamış ham ve katkıli ısıl işlem uygulanmış alümina plakaların yüksek oranda porözlüğe sahip olduğu gözlemlendi. Söz konusu porözlük, organik bağlayıcı sisteminin bütün yönlerde uzaklaştırılmasını kolaylaştırarak, elektrolit tabakasının sinterleme plakalarına yapışmasını önlemekte ve ince tabaka üretimini kolaylaştırıcı yönde etki yapmaktadır. Ham alümina plaka üzerinde yapılan sinterlemelerde ise bahsedilen etkileşim/etkileşimlerin veya diğer bozucu etkilerin oluşmadığı belirlendi.

Yapılan tüm sinterleme ön denemelerinin değerlendirilmesi sonucunda; sinterleme tabakası olarak ham alüminanın kullanılmasının daha uygun olduğu, birinci ısıl işlem basamağının $16.1\text{ }^{\circ}C/dk$ çıkış hızıyla $750\text{ }^{\circ}C$ 'de 4 saatlik ısıl işlemin ardından yüksek sıcaklık fırını kendi halinde soğutulması ve devamında ikinci ısıl işlem basamağında $16.1\text{ }^{\circ}C/dk$ çıkış hızıyla $750\text{ }^{\circ}C$ 'de 48 saat süre ile ısıtma yapılması gerektiği sonucuna varıldı. Ayrıca bağlayıcı oranından veya sinterleme tabakasından dolayı sinterlenemeyen ince filmlerdeki toz katı elektrolitleri geri kazanmak için geri dönüşümleri yapıldı. Böylelikle sentezlenmiş toz katı elektrolit kayıpları minimuma indirildi.

Fotoğraf 5.15'de farklı katkı oranlarında sentezlenen bazı toz katı elektrolitlerin 20×20 mm boyutlarında ham alumina tablanın üzerinde sinterlenmeden önceki ve sonraki fotoğrafları görülmektedir. Sinterleme sonrasında tabaka boyutlarının 15×15 mm civarında ölçülmesinden dolayı, elektrolit tabaka boyutlarında $\sim\% 25$ oranında küçülme olduğu belirlendi.

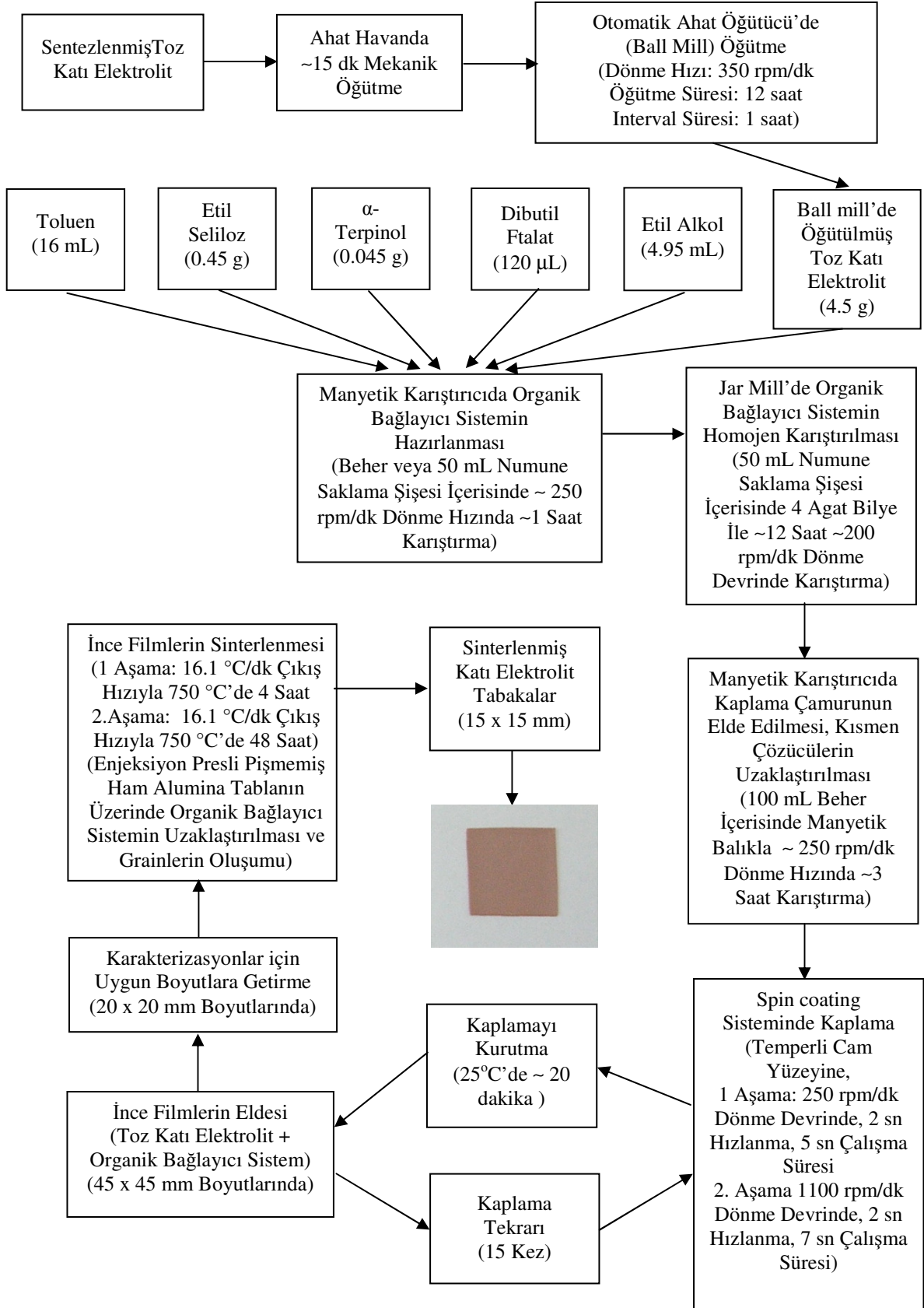


Fotoğraf 5.15 Katı elektrolit tabakalarının sinterleme öncesi ve sonrası

Sinterleme işlemlerinden sonra üretilen tabakaların XRD, DTA/TG, SEM, elektriksel iletkenlik ölçümleri olmak üzere ilgili karakterizasyonları yapıldı. SEM ölçümleri yardımıyla üretilen ince tabakaların kalınlık ölçümleri yapılarak, tabakaların geometrik yapı faktörleri hesaplandı. Bulunan faktörler iletkenlik ölçüm deneylerinin sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanıldı.

5.2.2.6 Optimizasyonlardan sonra belirlenen ince film üretim diyagramı

Yapılan bütün optimizasyon ve ön denemelerden sonra üretilen ince tabakalar için deneysel akış diyagramı belirlenmiş oldu. Bütün toz katı elektrolitlerin film haline getirilmelerinde aşağıda genel diyagramı görülen deneysel yöntem uygulandı.



Şekil 5.2 İnce tabaka üretimlerinde kullanılan deneysel akış diyagramı

5.2.3 Toz ve ince tabaka katı elektrolitlerin XRD karakterizasyonu

5.2.3.1 XRD ile sistemdeki fazların analizi

Değişik mol oranlarındaki katı karışımların belirli sıcaklıklarda fırınlanmalarından sonra faz/fazların oluşup oluşmadığı X-ışınları toz difraksiyon yöntemiyle yapılan ölçümler sonucunda belirlendi. Ölçülen XRD toz desenlerinin değerlendirilmesi ve her bir ikili sistem için faz tablolarının oluşturulmasında genel hatlarıyla aşağıda kısaca bahsedilen yöntem/yöntemler izlenmiştir.

1. Her ısıl işlem sonrası ölçülen XRD toz deseni verilerinin, literatürde α , δ , β ve γ fazları için verilen verileri (JCPDS dosyaları) ile sürekli karşılaştırmaları yapıldı.
2. Ölçülen XRD toz desen/desenlerinin literatürdeki fazlardan birisinin verileri ile kabaca uyum halinde olması (örtüşmesi) durumunda, ölçülen toz deseni difraksiyon piklerinin, söz konusu fazın birim hücre tipinde indislemeleri gerçekleştirildi. İndisleme sonucunda hesaplanan birim hücre sabitlerinin literatürde verilen sabitlerle uyum içinde olup, olmadığı kontrol edildikten sonra sentezlenen fazın birim hücre tipi belirlendi.
3. “2” nolu durumda, eğer ölçülen XRD toz deseninde hiç indise girmeyen difraksiyon piki kalmamış ise sistemin tek fazlı sistem olduğu sonucuna varıldı.
4. “3” nolu durumda, varlığı belirlenen tek fazın var olduğu stokiometrik katkı aralığı belirlendi. Katkı konsantrasyonuna bağlı olarak difraksiyon pik yerlerinin (2θ) belli bir yönde çok az da olsa kayma gösterdiği (katkı miktarının oldukça düşük olmasından dolayı), buna bağlı olarak da tek fazlı sistemin birim hücre tipi değişmeksizin, birim hücre sabitlerinin sürekli olarak değiştiği gözlemlendi. Ayrıca tek fazlı stokiometrik katkı aralığında, ölçülen XRD toz desenlerinde indislenemeyen hiç bir difraksiyon pikinin olmadığı belirlendi. Bu bulgulardan sonra deneysel sentezi gerçekleştirilen örneklerin, literatürde varlığı bilinen fazlardan birisinin birim hücre tipinde kristallenen, fakat katı çözelti niteliğinde olan örnekler olduğu sonucuna varıldı.
5. Varlığı belirlenen katı çözelti aralık/aralıklarının hangi ısıl işlem sıcaklıklarında var olabildikleri belirlendi. Yapılan her ısıl işlem sonrasında her örneğin XRD

spektrumu ölçüldü ve yukarıda bahsedilen işlemler her örnek için tek tek yapıldı.

6. Diğer taraftan, ölçülen XRD toz desenlerinin literatür verileri ile karşılaştırılması sonucunda, eğer ölçülen difraksiyon piklerinin tek bir birim hücre tipine ait XRD verileri ile örtüşmemesi durumunda sistemin tek fazlı sistem olmayıp, birden fazla birim hücreyi içeren çok fazlı sistem (karışık kristaller, heterojen katı karışım) özelliğinde olduğu sonucuna varıldı.
7. “6” nolu durumda, incelenen örneğin heterojen bir sistem olduğunu zaten ölçülen XRD toz desenlerindeki zemin ışınma şiddetinin yüksek olması, difraksiyon piklerinin yarılması, pik profillerinin genişlemesi v.b... sistemin tek fazlı olmadığı konusunda başlangıç olarak kabaca fikir vermiştir. Ayrıca örneğin XRD piklerinin tek bir birim hücre tipinde indislenmemesi nedeniyle de sistemin heterojen bir sistem olduğu sonucuna varılmıştır.
8. “6” nolu durumda, XRD toz deseninin çoklu faz özelliğinde olması durumunda, fazlara ait difraksiyon pikleri tek tek belirlenmiştir. Bu belirleme işleminde literatürde fazlar ait verilerden (2θ ve “d” değerleri) ve çalışmada sentezlenen tek fazlı sistemlere ait gözlenen XRD verilerinden faydalanılmıştır. Tek fazlı bölgeden çok fazlı bölgeye geçilmesi durumunda, ölçülen XRD spektrumlarında, ilave difraksiyon piklerinin oluştuğu, katkı konsantrasyonu arttıkça da ilave difraksiyon pik sayısının ve şiddetlerinin daha da arttığı, zemin ışınmalarının şiddetlerinin yükseldiği, tek faza ait difraksiyon pik şiddetlerinde, sayısında genel olarak düşme eğilimi olduğu ve pik profillerinin daha da genişlediği gözlemlenmiştir.
9. “6” nolu durumda heterojen sistemde bulunan fazların ayrı ayrı indislemeleri yapılmamıştır. Çünkü her bir faza ait yeterince difraksiyon pikinin (eksik) olmamasından dolayı, hesaplanacak birim hücre sabitlerinin çok anlamlı olamayacağı (karşılaştırılabilir) sonucuna varılmıştır.

Ölçülen X-ışınları toz desenlerindeki zemin ışınlarını elimine etmek ve ön değerlendirme işlemleri yapmak için hazır paket programlar kullanıldı. Tek bir kristal sistemine sahip olan örneklerin birim hücre sabitlerinin % mol katkılamağa bağlı değişimleri grafiğe aktarılarak, değişimin niteliği incelendi. XRD toz desenlerinin hangi birim hücre tipine karşılık geldiği, XRD verilerinin literatür verileri ile karşılaştırılması yapılarak bulundu [55].

5.2.4 İnce tabaka katı elektrolitlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümü

SEM görüntüleri, ince tabaka katı elektrolit tabakalarının yüzeylerinden ve kesitlerinden ölçüm alınarak elde edildi. Elde edilen veriler doğrultusunda SEM görüntüleri incelenerek; yapılan öğütmelerin ne kadar yeterli olduğu, tanecik boyutları, taneciklerin homojen dağılımı, ısıtım işlem sıcaklığının, süresinin ve katkı oranının etkisi, grain bağlarının oluşması, grain sınırlarının keskinliği, kesit kalınlığı gibi parametreler incelendi.

Dönerek kaplama sisteminde üretilen ince filmler sinterlendikten sonra hem serbest yüzey görüntüleri hem de kesit yüzey görüntüleri incelendi. Kesit yüzeyler, ince tabaka katı elektrolit tabakasının düzgün kırık yüzeylerinden ölçüldü. Tüm ince tabaka katı elektrolitler oda sıcaklığında neredeyse yalıtkan özellikte olduğundan dolayı SEM ölçümleri öncesinde yüzeyi Au/Pt ile kaplanarak ölçüme hazır hale getirildi. Ölçüm esnasında örnek odası vakumlanarak, 1.000x, 5.000x, 10.000x, 20.000x ve 30.000x büyütme oranlarında en az üç farklı bölgeden görüntü alındı.

5.2.5 İnce tabaka katı elektrolitlerinin DTA/TG ölçümü

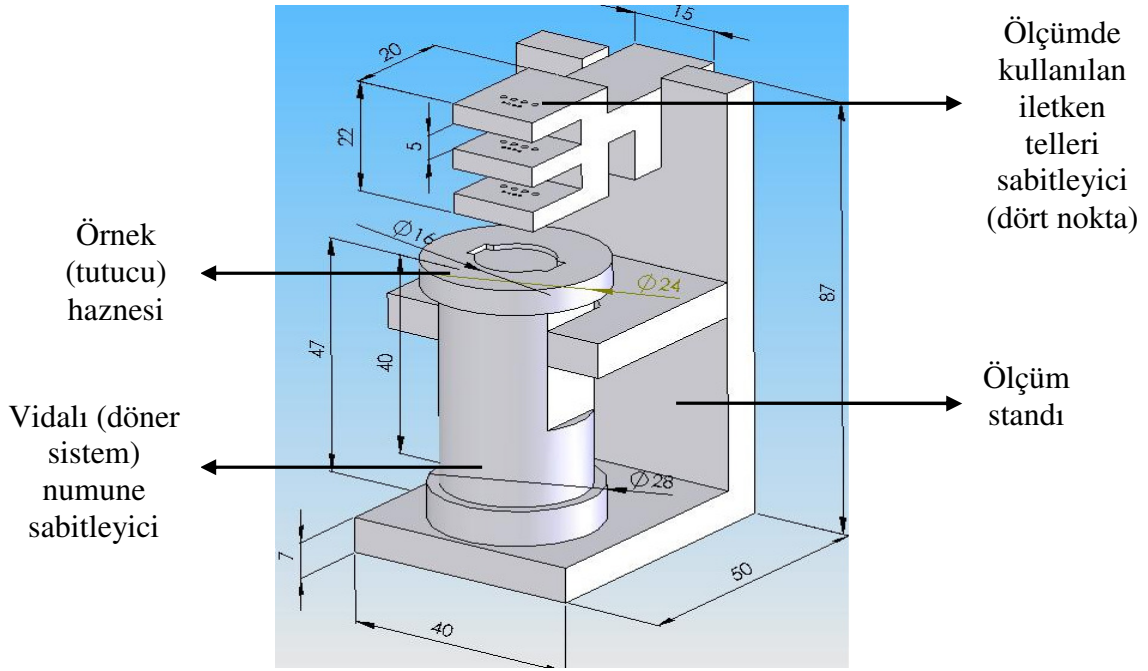
DTA/TG sistemi ile ısıtım işlemleri sonrasında elde edilen tek fazlı örneklerde herhangi bir faz dönüşümünün olup olmadığını, faz dönüşüm sıcaklıklarını, fazların termal kararlılıklarını v.s. belirlemek amacıyla diferansiyel termal analiz/termal gravimetri ölçümleri yapıldı. Kullanılan DTA/TG sistemi simultan (eş zamanlı) çalışabilen sistem olup, ölçümler 10 °C/dakika ısıtım hızı ile ~800 °C'ye kadar, yaklaşık 11,5 mg'lık örnek miktarları ile yapıldı. Ölçümler, değişken inert gaz atmosferinde, platin numune kapları içerisinde ve α -Al₂O₃ inert referans maddesi kullanılarak gerçekleştirildi. Katı elektrolitlerin örneklerin hangi sıcaklıklarda endotermik veya ekzotermik reaksiyonlara uğradığı belirlendi.

5.2.6 İnce tabaka katı elektrolitlerinin elektriksel iletkenliğinin ölçümü

Sentezlenen katı elektrolitlerin ince filmleri üretildikten ve sinterlendikten sonra elektriksel iletkenlikleri dört nokta d.c. iletkenlik ölçüm tekniği ile ölçüldü. Kontaklar 0.5 mm çaplı platin teller numune üzerine temas edecek şekilde yerleştirildi. Bu yöntem

temas noktasındaki direnci olabilecek en aza indirmeyi sağlayan ve literatürde karşılaşılan en iyi yöntemdir.

Sinterlenen ince tabaka katı elektrolitler, iletkenlik ölçümü için özel olarak tasarladığımız Şekil 5.3’de gösterilen yüksek ısıya dayanıklı (1500 °C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilerek iletkenlikleri ölçüldü.



Şekil 5.3 Elektriksel iletkenlik ölçüm kiti

SOFC sisteminde oksijen iyonik elektriksel iletkenlik özelliği gösteren ince tabaka katı elektrolit örneklerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri sıcaklığa ve doping konsantrasyonuna bağlı olarak, ~200 °C ile ~800 °C sıcaklık aralığında, bilgisayar kontrollü olarak yapıldı. İletkenliği ölçülen örneğin gerçek sıcaklığını belirlemek amacıyla örneğe 2-3 mm mesafede olacak şekilde termal çift yerleştirildi. Yükseltilen her sıcaklık basamağında örneğin termal dengeye gelmesi için belli bir süre bekledikten sonra veri alınması sağlandı. Sıcaklık yükseltmesi genellikle 20 °C olarak set edildi. Ancak faz dönüşüm sıcaklığına yakın sıcaklıklarda, sıcaklık yükseltme miktarları mümkün olduğu kadar düşük tutuldu. Her ölçüm sıcaklığında 10 verinin ortalaması alınarak, numunenin o sıcaklıktaki iletkenlik değeri belirlendi. Üretilen ince tabakaların iletkenlik ölçümleri, araştırma grubumuzca özel olarak tasarlanan ve üretilen yüksek ısıya dayanıklı (1500 °C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan

yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilerek yapıldı. İletkenlik ölçümleri sırasında ince tabaka katı elektrolit üzerine yaklaşık 0.5 mm çaplı platin teller, teller arasında 2 mm mesafe olacak şekilde numunenin kontak direncini minimize etmek amacıyla dört ayrı noktasına temas ettirilerek kontak yapımları sağlandı. Tüm tek fazlı olarak elde edilen ve ince tabaka katı elektroliti üretilen tabakaların elektriksel iletkenlikleri ölçüldü. Tamamen bilgisayar kontrollü olan sistemden elde edilen veriler grafikleştirildi.

BÖLÜM VI

BULGULAR ve TARTIŞMA

Saf Bi_2O_3 'in oda sıcaklığında kararlı olan polimorfu α (monoklinik) fazıdır. Çalışmada; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Pr}_2\text{O}_2$ ve $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ikili sistemlerinin sentezlenmesi ve karakteristiklerinin belirlenmesi için saf Bi_2O_3 içerisine katı hal reaksiyonları yardımıyla CeO_2 , Pr_2O_2 ve Dy_2O_3 ayrı ayrı katkılanarak oda sıcaklığında kararsız olan Bi_2O_3 polimorfları kararlı hale getirilmeye çalışılmıştır. Tek faz sentezine reaksiyon sıcaklığının ve katkı konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen katı elektrolit sistemlerinin kristallografik özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Uygulanan ısıl işlemler sonrasında XRD ölçümleri yapılmış ve değerlendirmeler sonucunda tek fazlı elde edilen katı elektrolit özellikli örneklerin ince filmleri üretilerek XRD, SEM ve TG/DTA ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Bu işlemlere ait bulgular aşağıda detaylarıyla açıklanmıştır.

6.1 Toz Katı Elektrolitlerin Sentez ve Karakterizasyonları

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Pr}_2\text{O}_2$ ve $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ikili sistemlerinin sentezlenmesi ve toz karakterizasyonları bu kısımda açıklanmıştır.

6.1.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ikili sistemi

6.1.1.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ikili katı elektrolit sisteminin sentezi

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x$ ikili sisteminde oluşabilecek faz/fazları sentezlemek için başlangıçta; CeO_2 (% 99.993 saflıkta) mol kesri (x) $0.01 \leq x \leq 0.10$ katkı aralığında olacak şekilde saf Bi_2O_3 (% 99.99 saflıkta) içerisine eklenerek stok toz katı karışımları hazırlanmıştır. Katı karışımlar, $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 48 saat süreyle ön ısıl işleme tabi tutulmuştur. Ardından sırasıyla 700 ve $750\text{ }^\circ\text{C}$ ısıl işlem sıcaklıklarında 48'er saat süreyle ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle ısıl işleme tabi tutularak katı hal reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. 700 , 750 ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılan ısıl işlemlerden sonra, her ısıl işlem basamağında oluşabilecek faz/fazların belirlenmesi amacıyla X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri

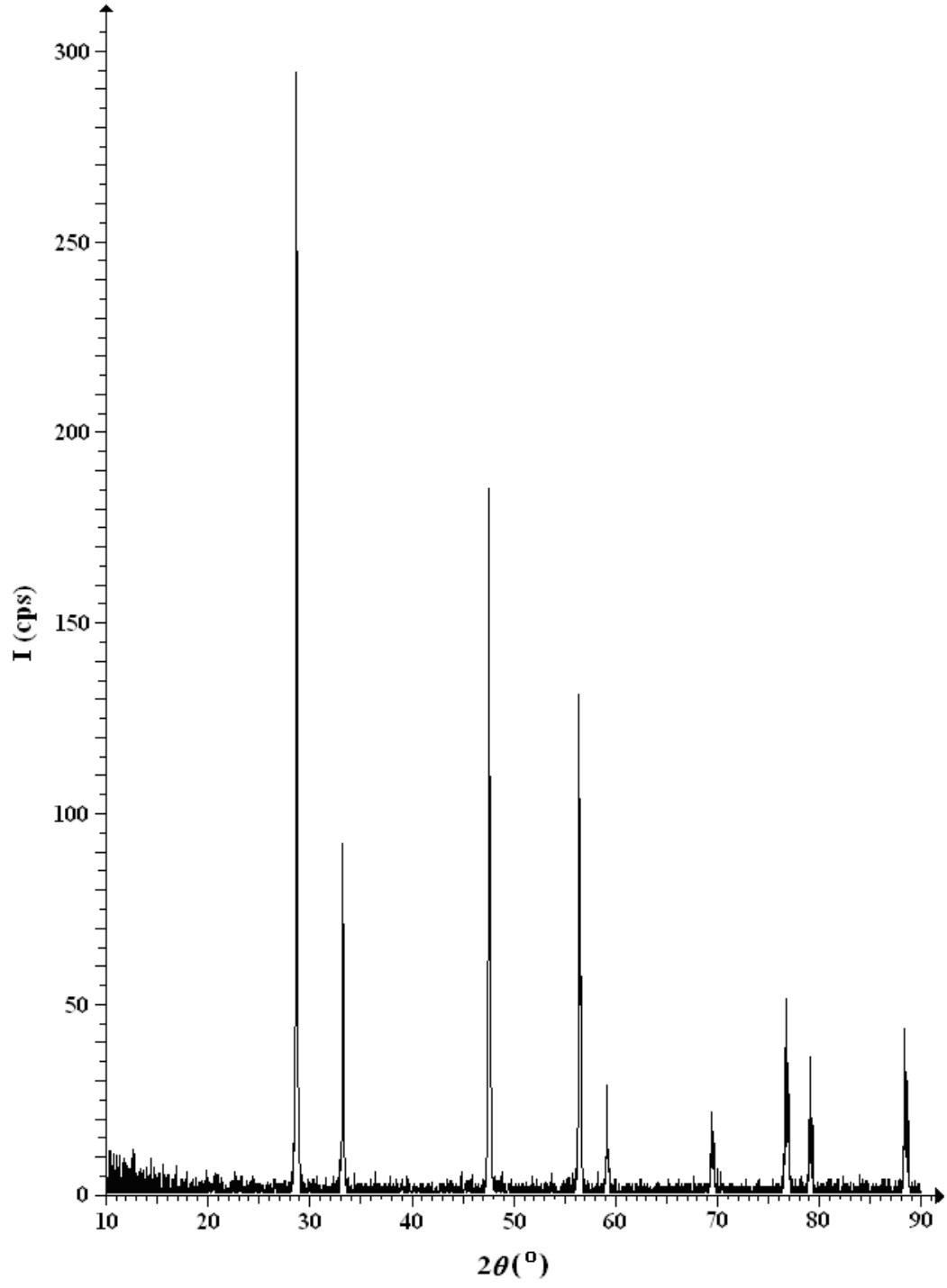
yapılmıştır. XRD ölçümlerinden elde edilen toz desen verileri paket programlar yardımıyla değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmelere göre CeO₂ katkılanmış Bi₂O₃ sisteminde gözlenen katı karışım bölgeleri Çizelge 6.1’de görülmektedir.

Çizelge 6.1 (Bi₂O₃)_{1-x}(CeO₂)_x sisteminde gözlenen çoklu fazlar
(x’in değeri; 0.01 ≤ x ≤ 0.10)

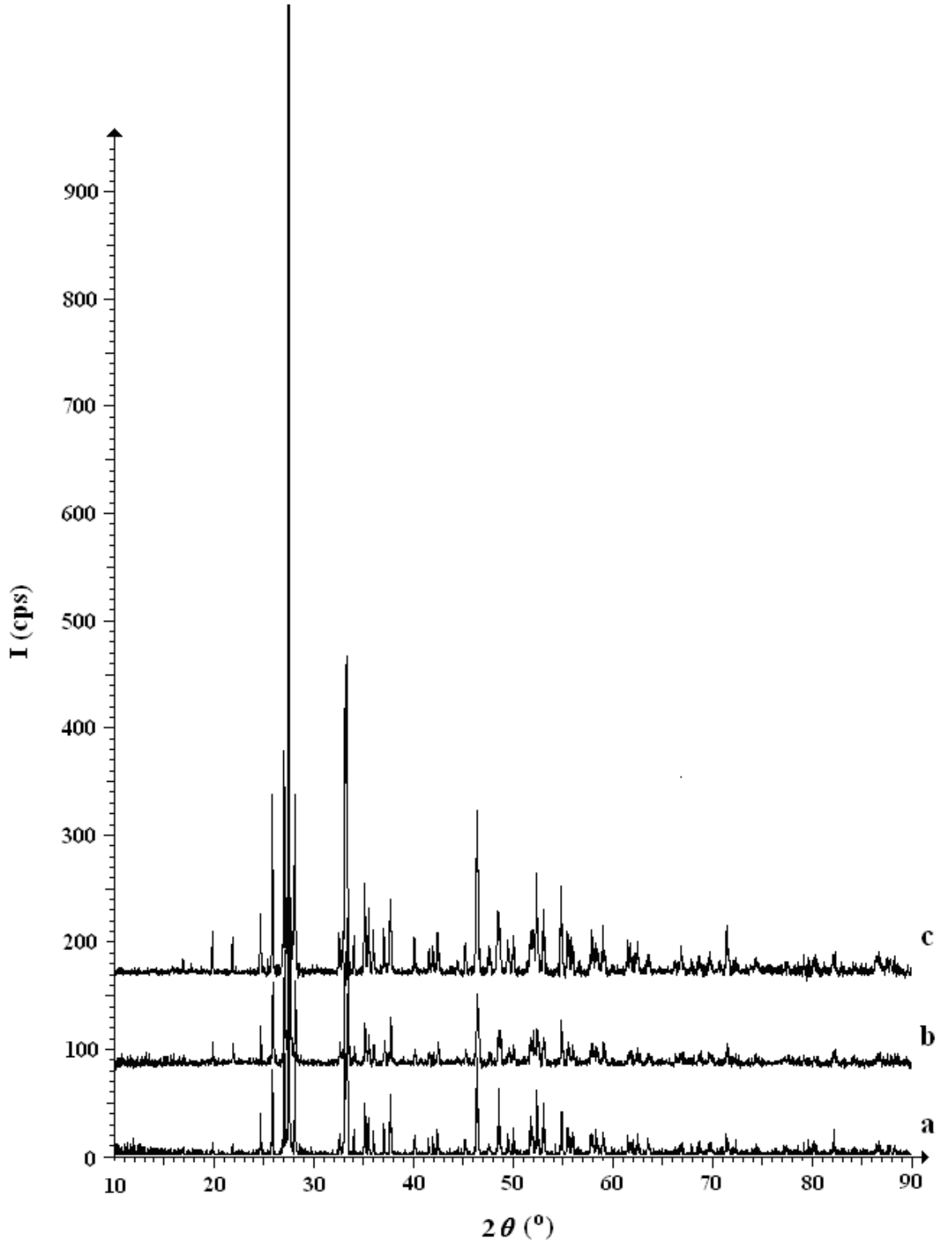
Sıcaklık (° C)	% Mol Katkılanmış CeO ₂									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
700 (48 saat)	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$
750 (48 saat)	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$
800 (24 saat)	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$

6.1.1.2 Bi₂O₃-CeO₂ ikili sisteminin X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri

Yukarıda verilen tablodan görüldüğü gibi (Bi₂O₃)_{1-x}(CeO₂)_x ikili sisteminde 700 ° C’de 48 saat, 750 ° C’de 48 saat ve 800 ° C’de 24 saat ısıtılma işlem uygulandığında tek fazın oluşmadığı, tamamen çoklu faz bölgelerinin (heterojen katı karışım sistemi) oluştuğu bulgulanmıştır. Saf CeO₂’e ait XRD toz deseni Şekil 6.1’de, elde edilen karışık fazla ait örnek XRD spektrumları ise Şekil 6.2.-6.5’de görülmektedir.

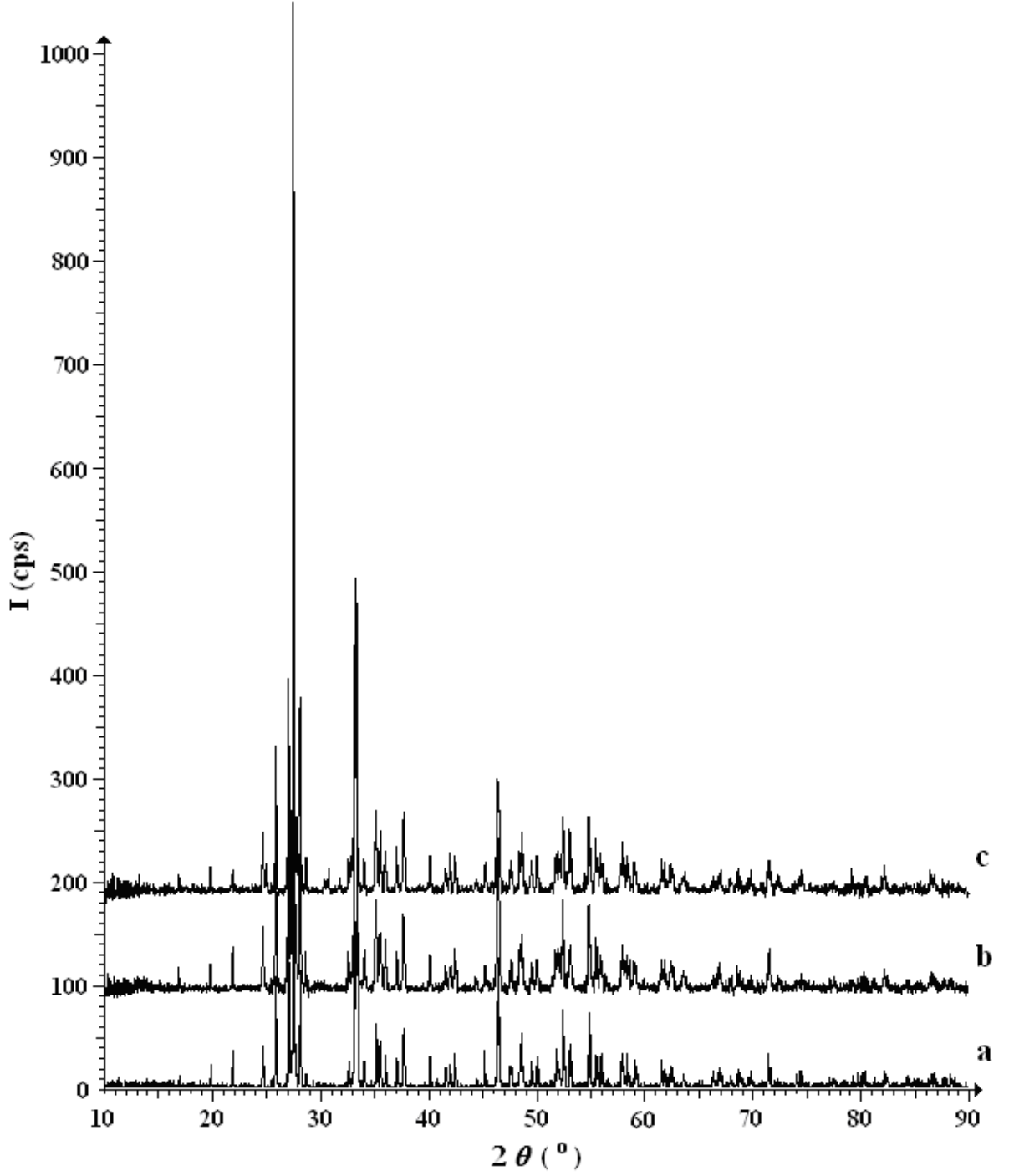


Şekil 6.1 Saf CeO₂'in 700 °C'de ölçülen XRD toz deseni



Şekil 6.2 % 2 mol CeO_2 katkılanarak elde edilen $\alpha+\gamma$ çoklu fazına ait ölçülen XRD toz desenleri

- a. 700 °C 48 saat ısıl işlem sonrası
- b. 750 °C 48 saat ısıl işlem sonrası
- c. 800 °C 24 saat ısıl işlem sonrası

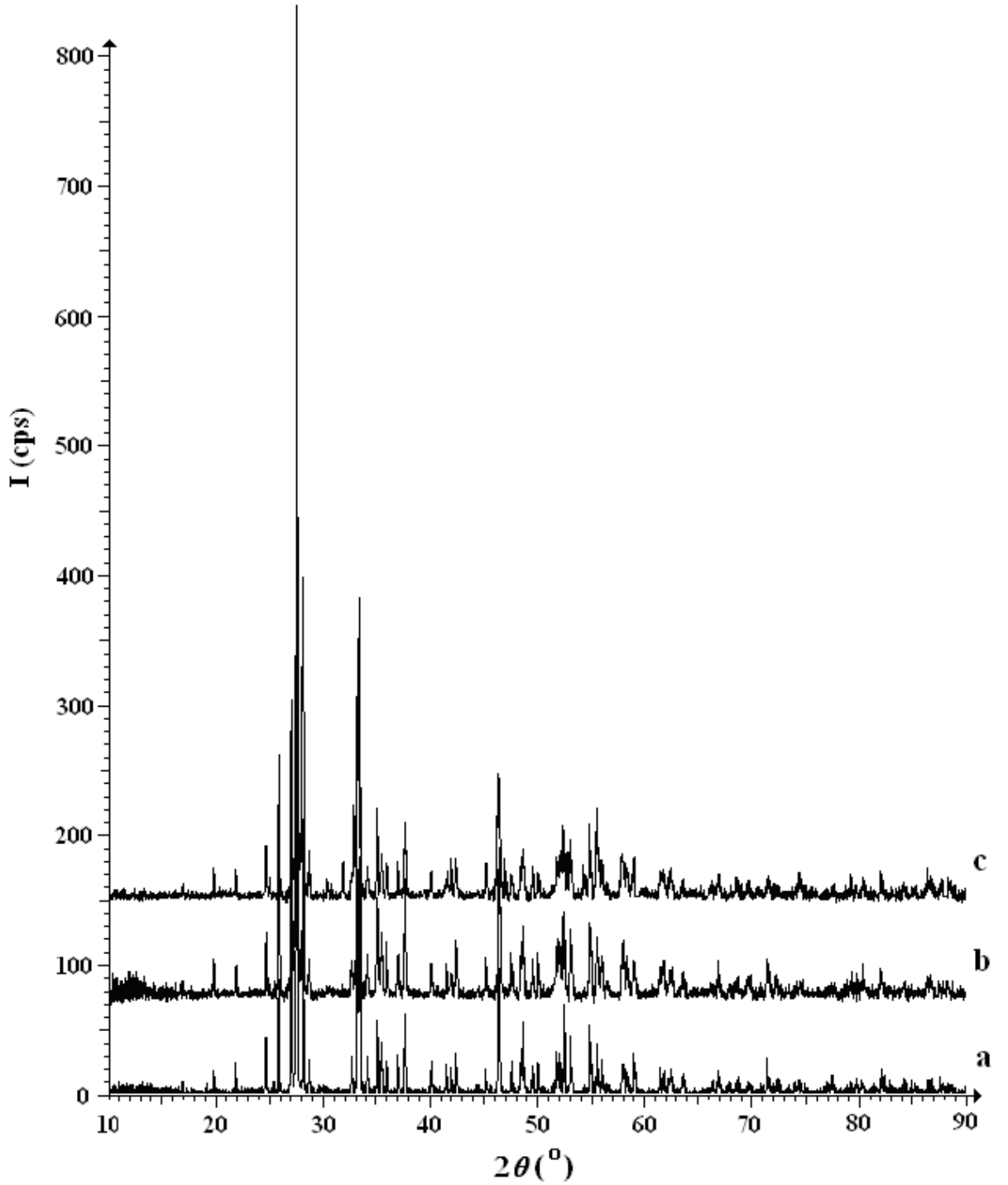


Şekil 6.3 % 6 mol CeO_2 katkılanarak elde edilen $\alpha+\gamma$ çoklu fazına ait ölçülen XRD toz desenleri

a. 700 °C 48 saat ısıl işlem sonrası

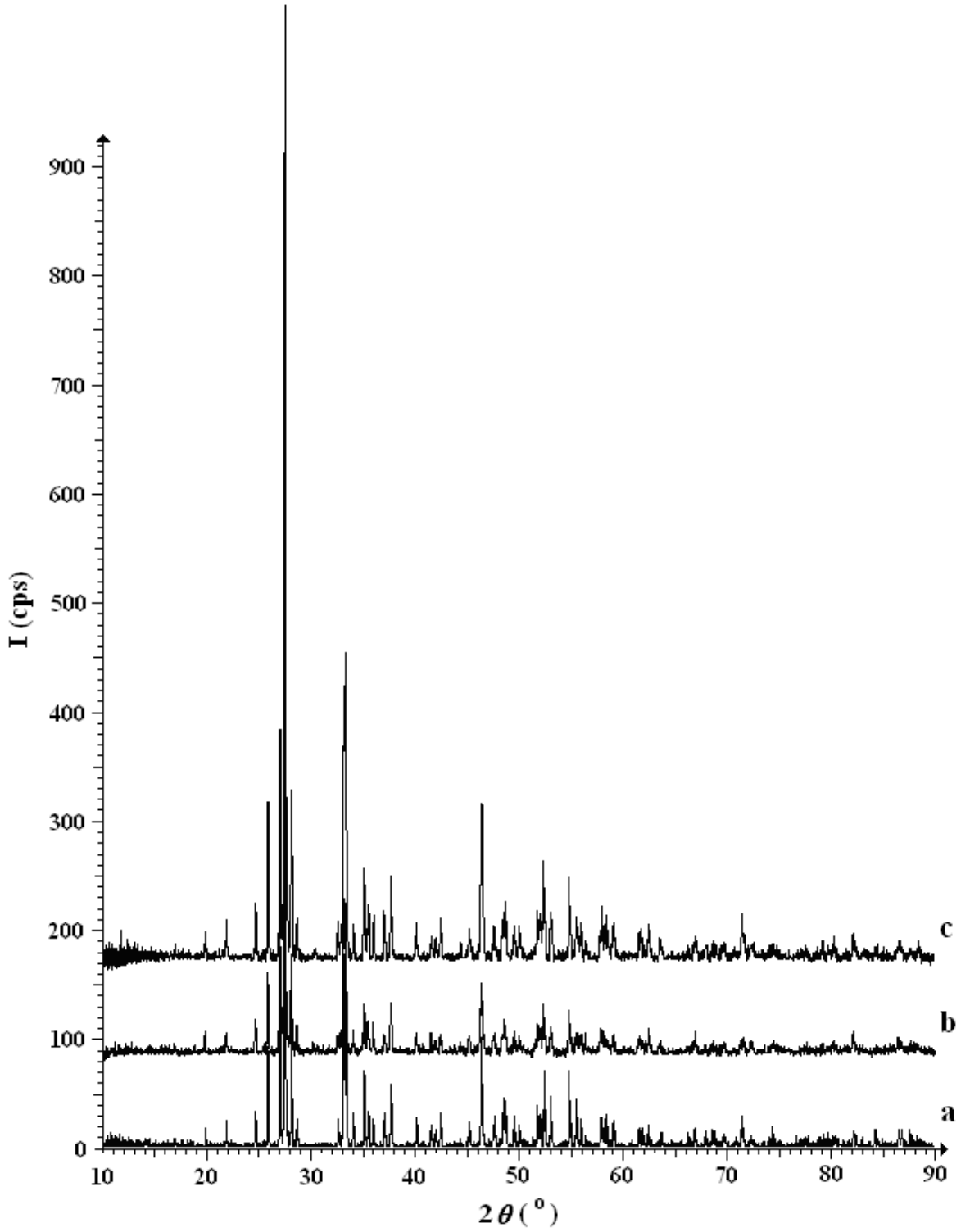
b. 750 °C 48 saat ısıl işlem sonrası

c. 800 °C 24 saat ısıl işlem sonrası



Şekil 6.4 % 8 mol CeO₂ katkılanarak elde edilen α - γ çoklu fazına ait ölçülen XRD toz desenleri

- a.** 700 °C 48 saat ısıtım sonrası
- b.** 750 °C 48 saat ısıtım sonrası
- c.** 800 °C 24 saat ısıtım sonrası



Şekil 6.5. % 10 mol CeO_2 katkıları ile elde edilen $\alpha+\gamma$ çoklu fazına ait ölçülen XRD toz desenleri

- a. 700 °C 48 saat ısıtım sonrası
- b. 750 °C 48 saat ısıtım sonrası
- c. 800 °C 24 saat ısıtım sonrası

6.1.1.3 Bi₂O₃-CeO₂ ikili sisteminin ölçüm sonuçlarının genel değerlendirmesi

CeO₂'in Bi₂O₃ içerisine $0.01 \leq x \leq 0.1$ katkı aralığında katkılanmasıyla elde edilen katı karışımların, katkı miktarına, ısı işlem sıcaklığına ve ısı işlem süresine bağlı taramaları yapılmıştır. Yapılan XRD ölçüm sonuçlarına göre, homojen fazlı örnekler elde edilememiştir. Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi $\alpha+\gamma$ heterojen fazlı örnekler elde edilmiştir.

İkili sistemde XRD verileri göz önüne alındığında homojen fazın oluşmadığı, tamamen çoklu fazların oluştuğu görülmüştür. Tamamen çoklu faz elde edildiğinden dolayı bu Bi₂O₃-CeO₂ ikili sisteminin ince film uygulamaları, SEM, DTA/TG ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmamıştır. Diğer ikili sistemlerin çalışmalarına geçilmiştir.

6.1.2 Bi₂O₃- Pr₂O₃ ikili sistemi

6.1.2.1 Bi₂O₃- Pr₂O₃ ikili katı elektrolit sisteminin sentezi

(Bi₂O₃)_{1-x}(Pr₂O₃)_x ikili sisteminde oluşabilecek faz/fazları sentezlemek için başlangıçta; Pr₂O₃ (% 99.9 saflıkta) mol kesri (x) $0.01 \leq x \leq 0.10$ katkı aralığında olacak şekilde saf Bi₂O₃ (% 99.99 saflıkta) içerisine eklenerek stok toz katı karışımları hazırlanmıştır. Katı karışımlar, 650 °C'de 48 saat süreyle ön ısı işlemine tabi tutulmuştur. Ardından sırasıyla 700 ve 750 °C ısı işlem sıcaklıklarında 48'er saat süreyle ve 800 °C'de 24 saat süreyle ısı işlemine tabi tutularak katı hal reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. 700, 750 ve 800 °C'de yapılan ısı işlemlerden sonra, her ısı işlem basamağında oluşabilecek faz/fazların belirlenmesi amacıyla X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri yapılmıştır. XRD ölçümlerinden elde edilen toz desen verileri paket programlar yardımıyla değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmelere göre Pr₂O₃ katkılanmış Bi₂O₃ sisteminde gözlenen katı karışım bölgeleri Çizelge 6.2'de görülmektedir.

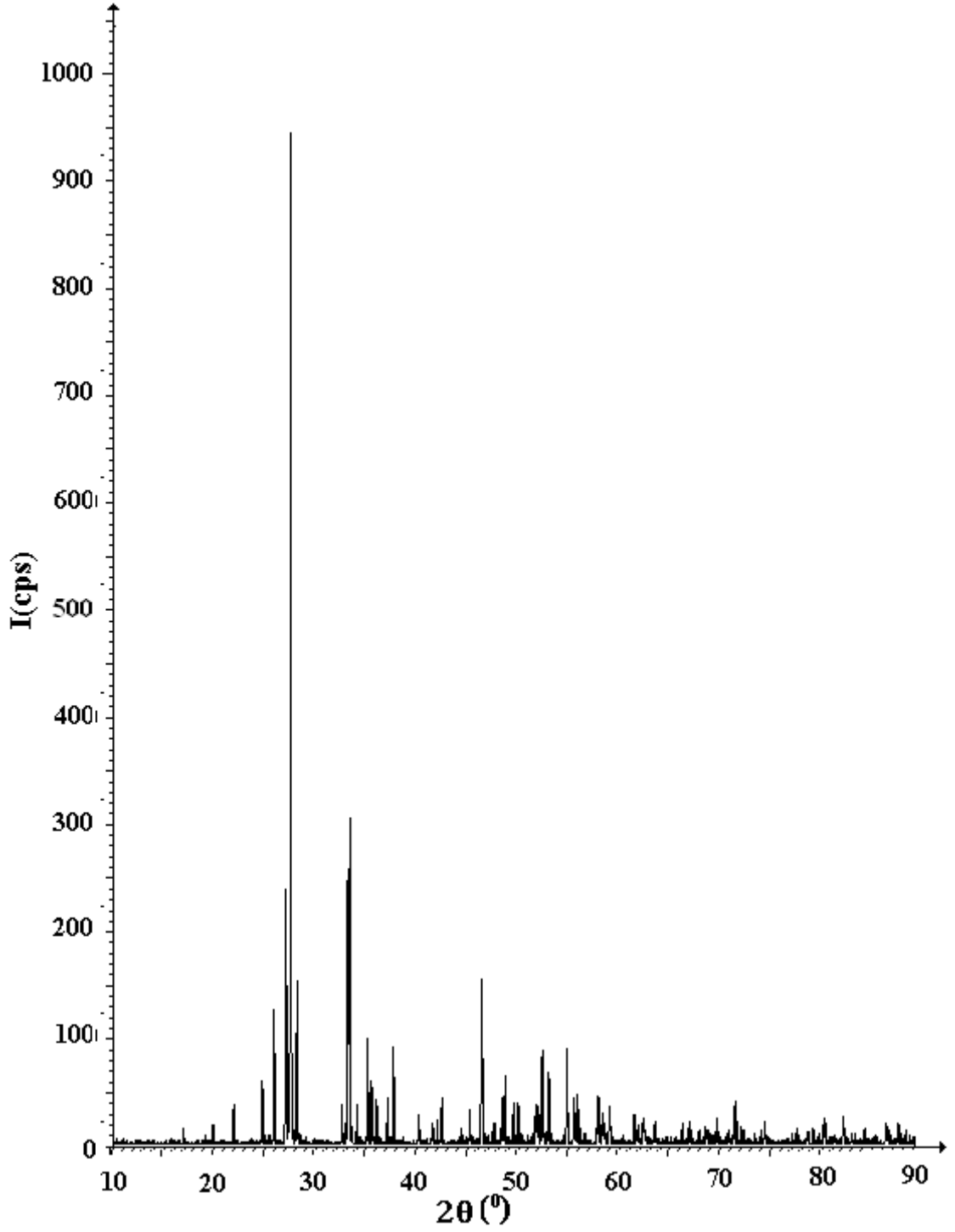
Çizelge 6.2 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_x$ sisteminde gözlenen çoklu fazlar
(x 'in değeri; $0.01 \leq x \leq 0.10$)

Sıcaklık (°C)	% Mol Katkılanmış Pr_2O_3									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
700 (48 saat)	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
750 (48 saat)	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
800 (24 saat)	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$

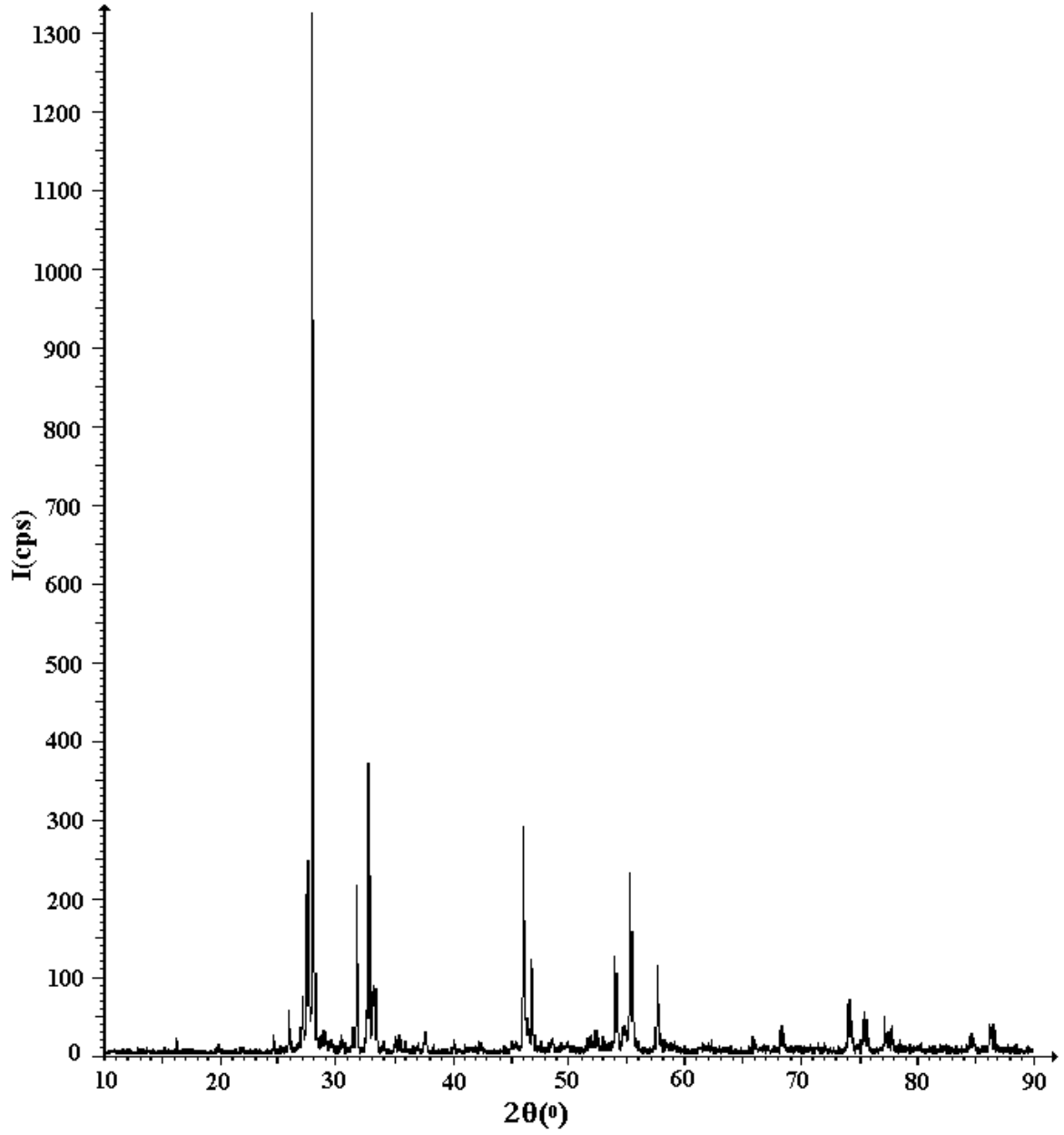
6.1.2.2 Bi_2O_3 - Pr_2O_3 ikili sisteminin X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri

Açık atmosfer kül fırınlarında gerçekleşen ısı işlemlerde 700 °C ve 750 °C' de 48 saat, 800 °C'de 24 saat fırınlamadan sonra elde edilen katı karışımların XRD ölçümleri yapılmıştır. Toz difraksiyonu sonucu elde edilen toz desenleri incelenmiştir. Çizelge 6.2'de görüldüğü gibi $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_x$ tek fazın oluşmadığı, tamamen çoklu faz bölgelerinin (heterojen katı karışım sistemi) oluştuğu bulgulanmıştır. Pr_2O_3 katkılı ürünün XRD toz deseni ve toz desen verileri $\alpha+\delta$ heterojen sisteme örnek olarak XRD toz desenleri Şekil 6.6.-6.10'da görülmektedir.

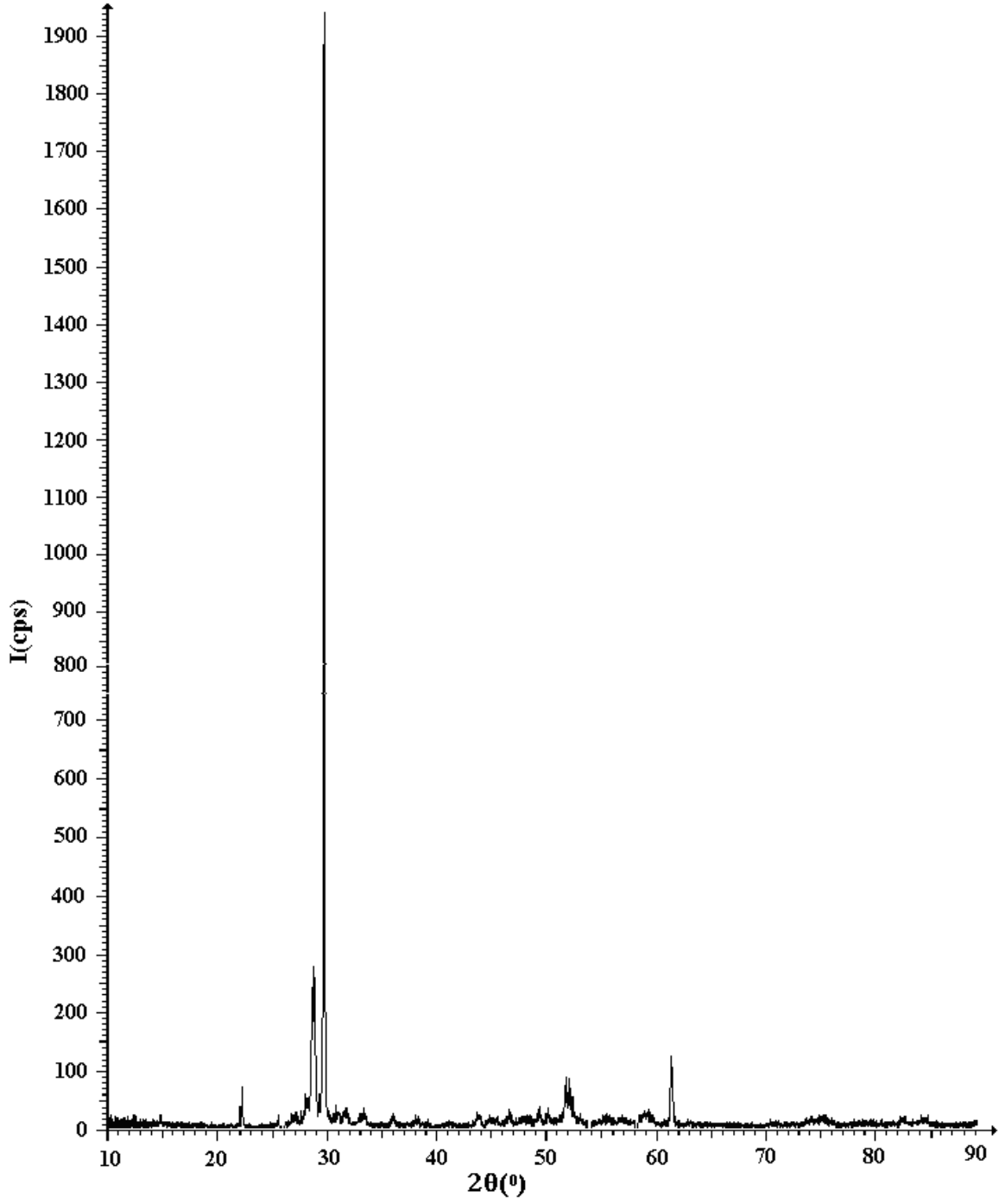
Normal ısı işlemlerde 700 °C'de 48 saat fırınlamadan sonra elde edilen tüm praseodim oksit katkılı ürünlerin kristal yapısının $\alpha+\delta$ heterojen karışımı şeklinde olduğu tespit edilmiştir. 750 °C'de 48 saat fırınlanan ürünler de aynı şekilde $\alpha+\delta$ heterojen karışımları elde edildi. 800 °C'de 24 saat ısı işlem sonrasında da $\alpha+\delta$ heterojen karışımları elde edildi.



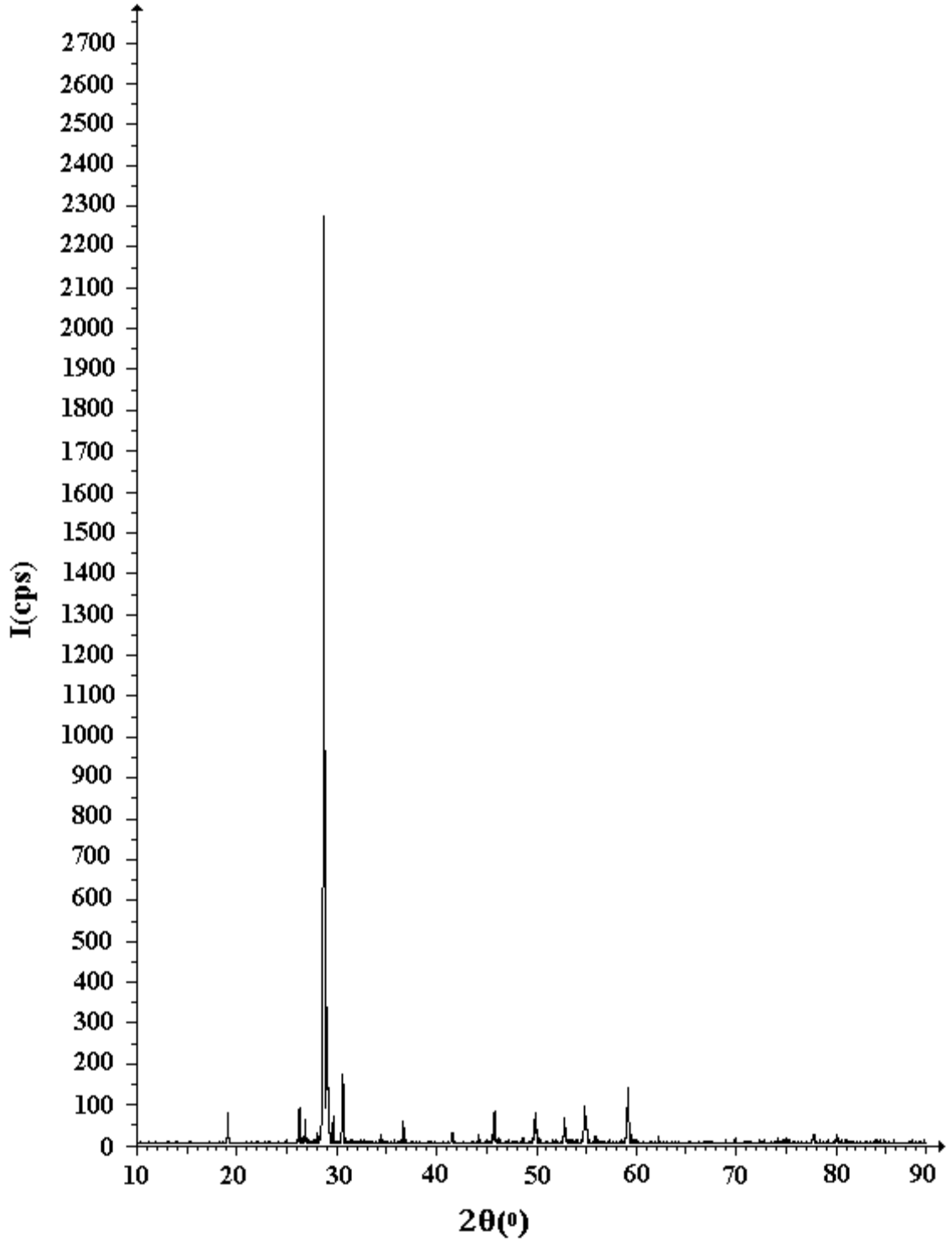
Şekil 6.6 % 1 mol Pr_2O_3 dope edilmiş (750 °C - 48 Saat) $\alpha+\delta$ heterojen fazına ait XRD toz deseni



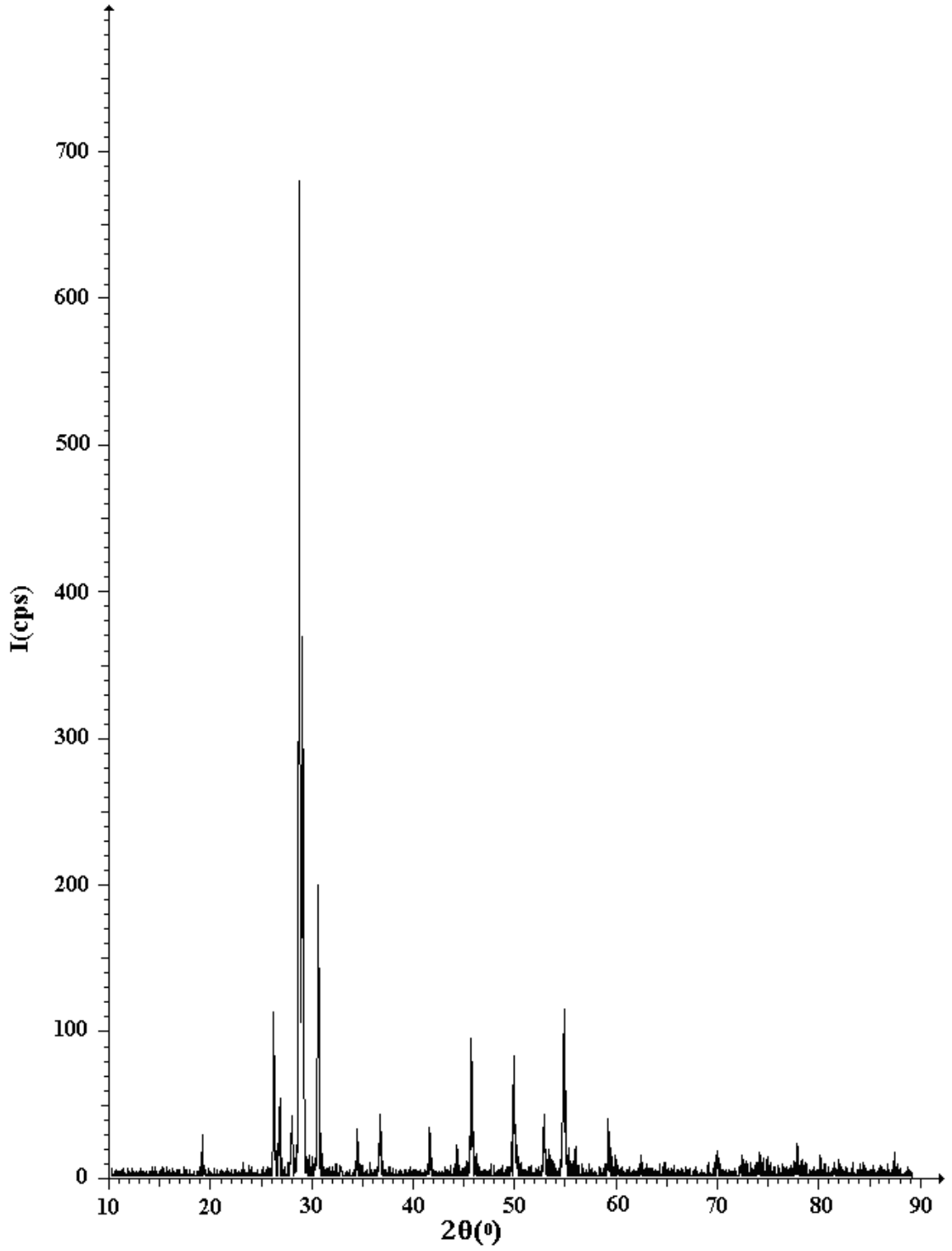
Şekil 6.7 % 3 mol Pr_2O_3 dope edilmiş (750 °C - 48 Saat) $\alpha+\delta$ heterojen fazına ait XRD toz deseni



Şekil 6.8 % 5 mol Pr_2O_3 dope edilmiş (750 °C - 48 Saat) $\alpha+\delta$ heterojen fazına ait XRD toz deseni



Şekil 6.9 % 7 mol Pr_2O_3 dope edilmiş (750 °C - 48 Saat) $\alpha+\delta$ heterojen fazına ait XRD toz deseni



Şekil 6.10 % 9 mol Pr_2O_3 dope edilmiş (750 °C - 48 Saat) $\alpha+\delta$ heterojen fazına ait XRD toz deseni

6.1.2.3 Bi₂O₃-Pr₂O₃ ikili sisteminin ölçüm sonuçlarının genel değerlendirmesi

Pr₂O₃'in Bi₂O₃ içerisine $0.01 \leq x \leq 0.1$ katkı aralığında katkılanmasıyla elde edilen katı karışımların, katkı miktarına, ısı işlem sıcaklığına ve ısı işlem süresine bağlı taramaları yapılmıştır. İkili sistemde XRD verileri göz önüne alındığında homojen fazın oluşmadığı, tamamen çoklu fazların oluştuğu bulgulanmıştır. İkili sistemde çoklu faz elde edildiğinden dolayı bu Bi₂O₃-Pr₂O₃ ince film uygulamaları, SEM, DTA/TG ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmamıştır. Diğer ikili sistemin çalışmalarına geçilmiştir.

6.1.3 Bi₂O₃-Dy₂O₃ ikili sistemi

6.1.3.1 Bi₂O₃-Dy₂O₃ ikili katı elektrolit sisteminin sentezi

(Bi₂O₃)_{1-x}(Dy₂O₃)_x ikili sisteminde (DSB) farklı katkı oranlarında saf Bi₂O₃ ve Dy₂O₃ bileşiklerini içeren toz karışımları hazırlanmıştır. Bunun için Dy₂O₃ mol kesri (x); $0.01 \leq x \leq 0.10$ katkı aralığında olacak şekilde başlangıç maddelerinden (%99.99 saflıkta Bi₂O₃ ve Dy₂O₃) stok toz karışımlar hazırlanmıştır. % 1-10 mol Dy₂O₃ içeren Bi₂O₃ katı karışımları, 650 °C'de 48 saat süreyle ön ısı işleme tabi tutulmuştur. Ön ısı işleminden sonra örnekler, 50 °C'lik sıcaklık artışlarıyla ısı işlemler uygulanmıştır. Sırasıyla 700 ve 750 °C'de 48'er saat, 800 °C'de önce 24 saat daha sonra aynı sıcaklıkta tekrar 24 saat ısı işlemler uygulanarak karışımların katı hal reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bütün karışımların, her ısı işlem öncesinde ve sonrasında analitik terazi ile tartımları yapılarak kütlelerinde meydana gelen değişimler kontrol edilmiştir. Ayrıca her ısı işlem basamağından sonra (650 °C'den itibaren) oluşabilecek faz/fazların belirlenmesi amacıyla X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri yapılmıştır. XRD ölçümlerinde elde edilen toz desen verileri, paket programlar yardımıyla değerlendirilmiştir. Değerlendirmeler sonucuna; tek fazlı bölgelerin oluşumu görüldüğü ve % 10 mol katkı konsantrasyonundan sonra faz oluşumu olabileceği düşünüldüğünden dolayı katkı aralığının genişletilmesine karar verilmiştir. Katkı aralığı Dy₂O₃ mol kesri (x); $0.01 \leq x \leq 0.25$ olacak şekilde genişletilmiştir. Sonradan hazırlanan katı karışımlara da sentezi gerçekleştirilen ve tek faz elde edilen ısı işlem parametrelerinin aynısı uygulanmıştır.

% 1-25 mol Dy₂O₃ içeren Bi₂O₃ katı karışımların XRD ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tekli ve çoklu faz aralıkları Çizelge 6.3’de topluca görülmektedir.

Çizelge 6.3 (Bi₂O₃)_{1-x}(Dy₂O₃)_x sisteminde gözlenen tekli ve çoklu fazlar
(*x*’in değeri; 0.01 ≤ *x* ≤ 0.25)

Sıcaklık (° C)	% Mol Katkılanmış Dy ₂ O ₃											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
700 (48 saat)	β	β	β	β	β	β	β	β	β+δ	β+δ	β+δ	β+δ
750 (48 saat)	β	β	β	β	β	β	β	β	β+δ	β+δ	β+δ	β+δ
800 (24 saat)	β	β	β	β	β	β	β	β	β+δ	δ	δ	δ
800 (48 saat)	β	β	β	β	β	β	β	β	β+δ	δ	δ	δ

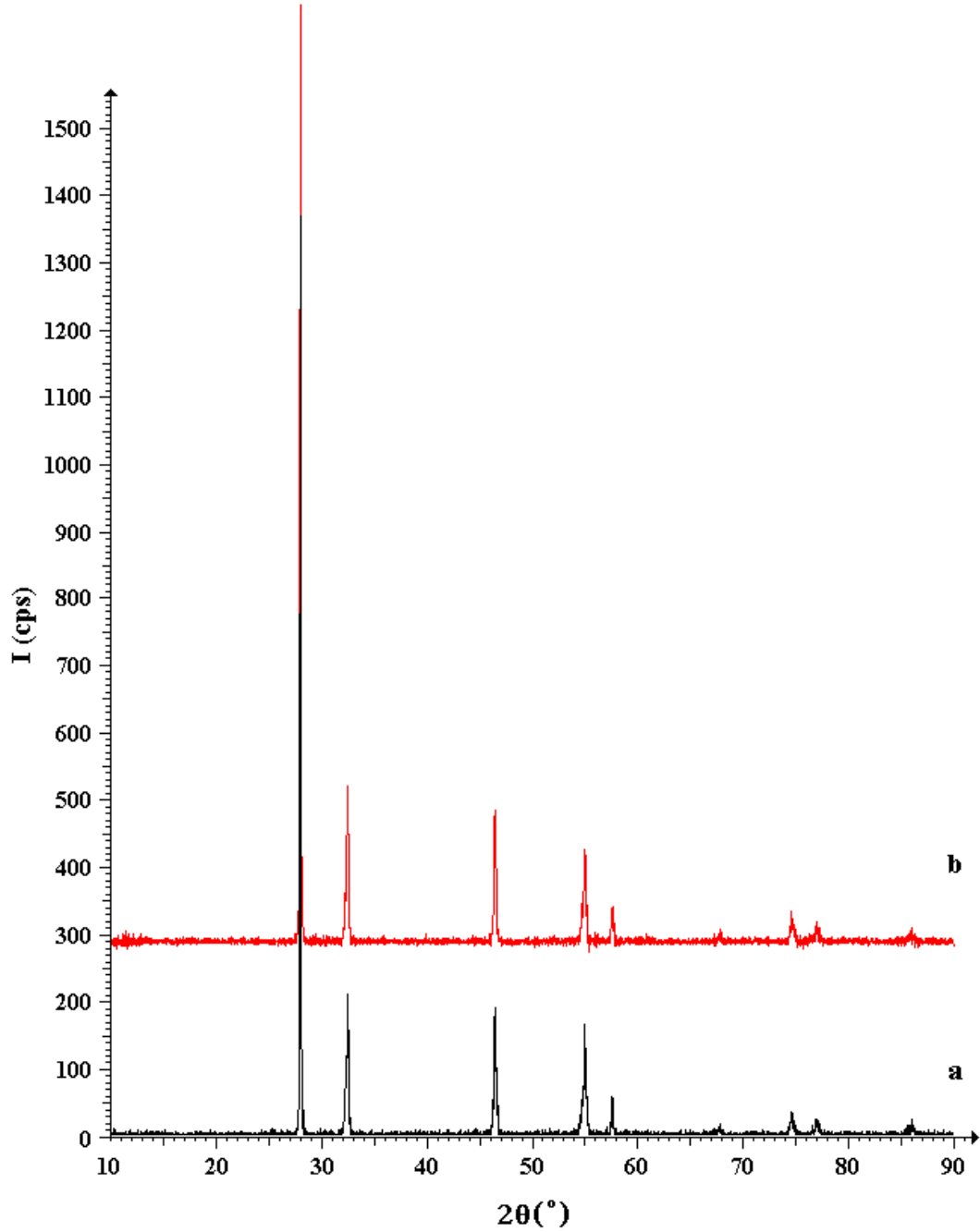
Sıcaklık (° C)	% Mol Katkılanmış Dy ₂ O ₃												
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
700 (48 saat)	β+δ	β+δ	β+δ	β+δ	β+δ	β+δ	β+δ	β+δ	β+δ	β+δ	β+δ	β+δ	β+δ
750 (48 saat)	β+δ	β+δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ
800 (24 saat)	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ
800 (48 saat)	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ

XRD sonuçlarına göre; oluşum aralığını genişletmeyi amaçladığımız δ tipi fazın (δ-DSB, Dy₂O₃ ile stabilize edilmiş δ-Bi₂O₃) geniş katkı aralığında oluşabildiği gözlenmiştir.

6.1.3.2 Bi₂O₃-Dy₂O₃ ikili sisteminin X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri

Faz tablosundan da yeniden katı hal reaksiyonları gerçekleştirilen (Bi₂O₃)_{1-x}(Dy₂O₃)_x ikili sisteminde (DSB), %10-25 mol katkı konsantrasyon aralığında baskın olan tek fazlı sistemin δ-fazı olduğu anlaşılmaktadır. β-fazı ise düşük katkı konsantrasyonlarında elde edilebilmektedir. 700 °C 48 saat ısıl işlem sonrasında % 9-14 mol Dy₂O₃ katkılanmış Bi₂O₃ katı karışımlarında tek fazın oluşmadığı, tamamen çoklu faz bölgelerinin

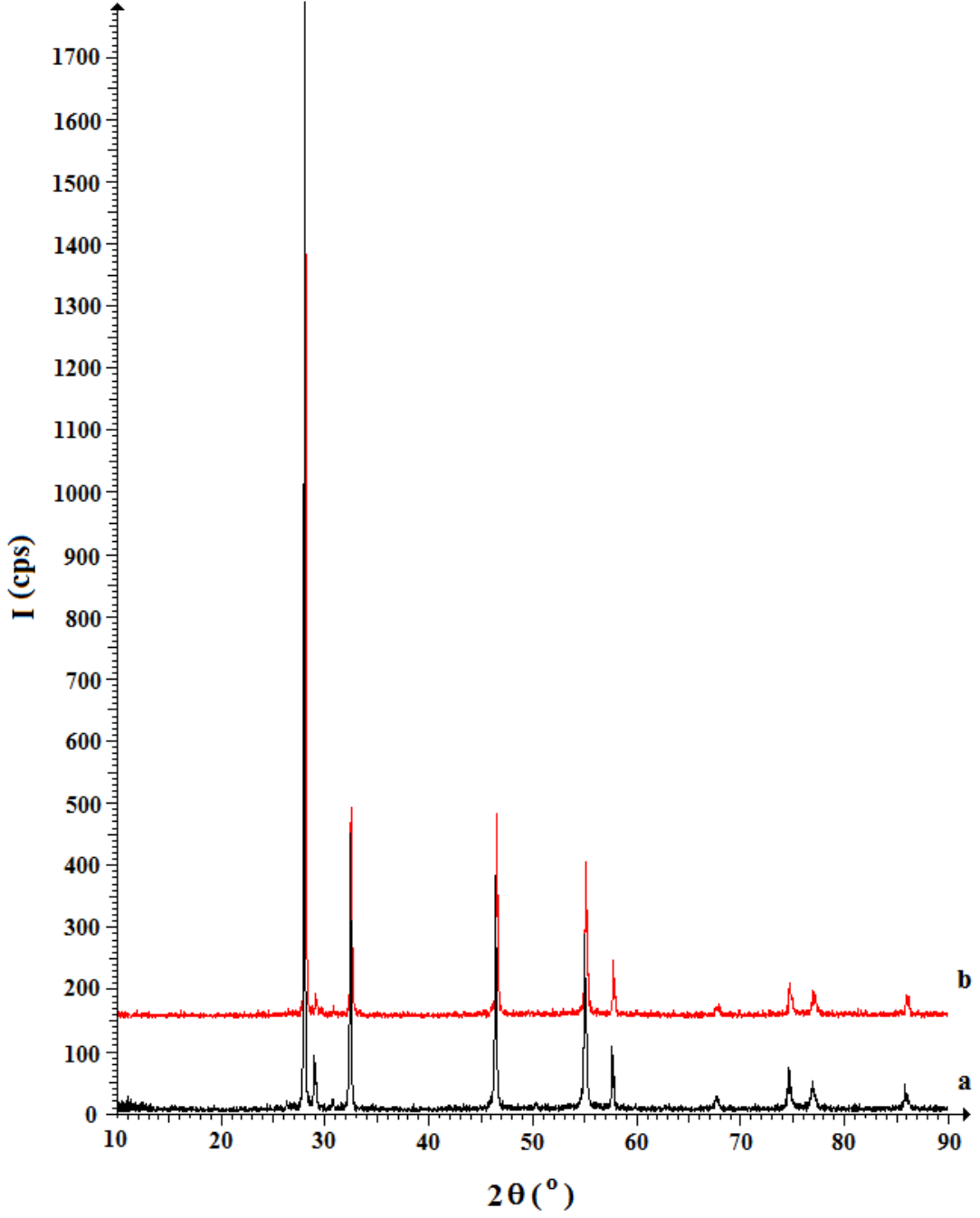
(heterojen katı karışım sistemi) oluştuğu bulgulanmıştır. Bi_2O_3 içerisine % 15-25 mol Dy_2O_3 katkılendiğinde katı karışımların 750°C ve 48 saat ısıtım sonrasında δ -fazına dönüştüğü belirlenmiştir. 800°C 24 ve 48 saat ısıtım uygulamaları sonrasında δ -fazlı bölgenin genişlediği bulgulanmıştır. 750°C 'de 48 saat ve 800°C 'de 24 saat ısıtım sonrasında elde edilen δ -fazına ait ölçülen XRD toz desenlerinden bazıları Şekil 6.11-6.16'da görülmektedir.



Şekil 6.11 % 10 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri

a. 750°C 48 saat ısıtım sonrası

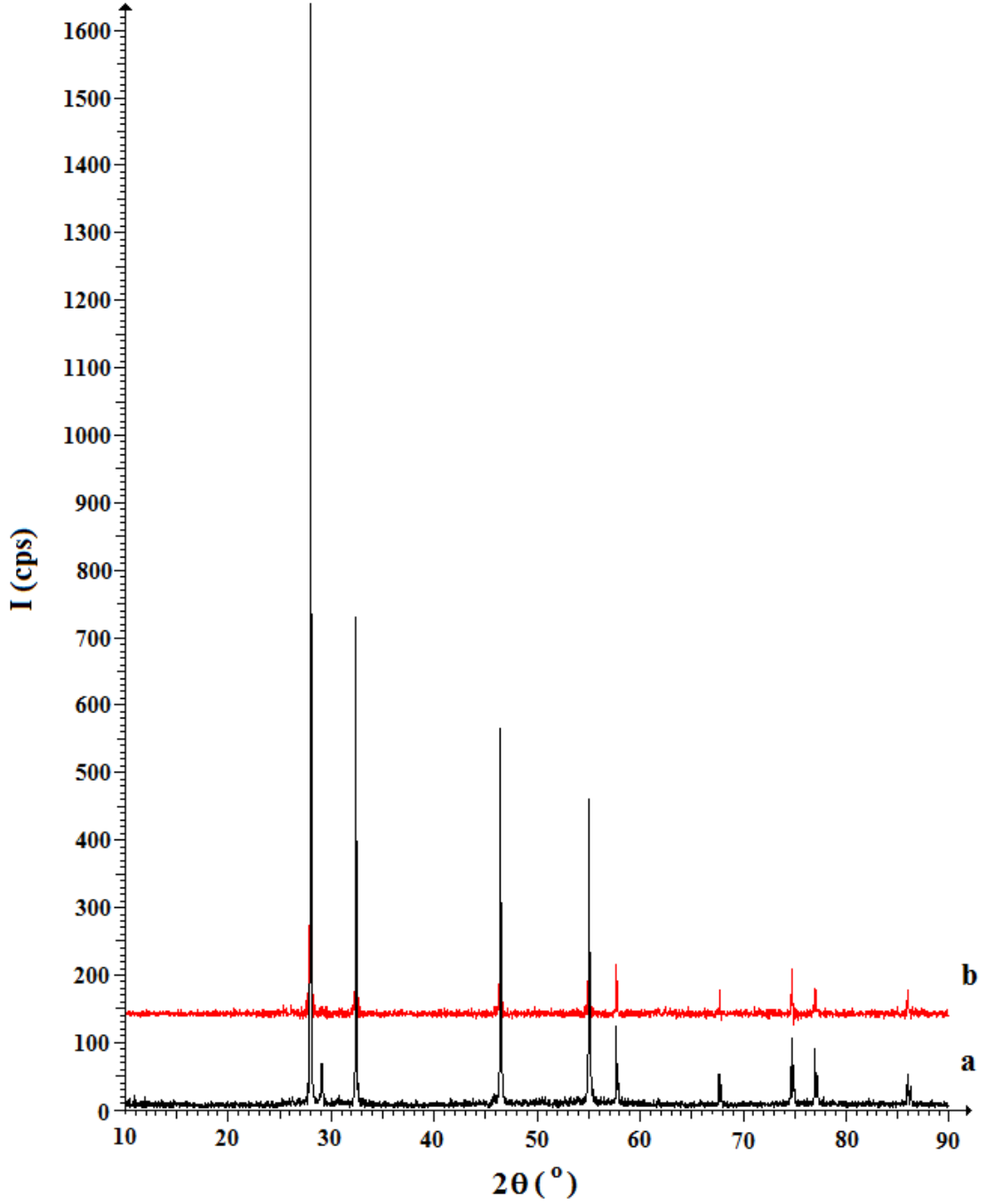
b. 800°C 24 saat ısıtım sonrası



Şekil 6.12 % 11 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri

a. 750 °C 48 saat ısıtılma sonrası

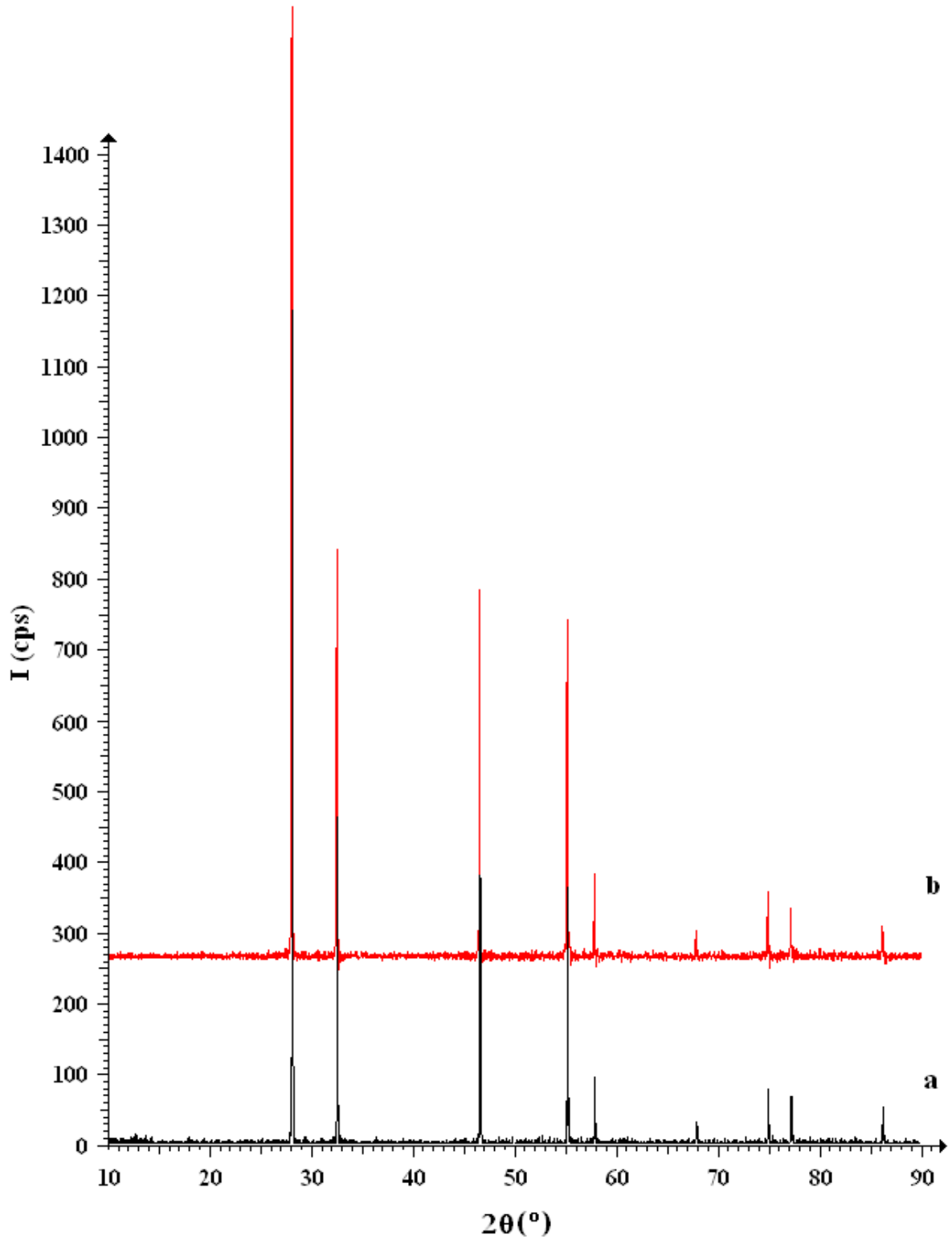
b. 800 °C 24 saat ısıtılma sonrası



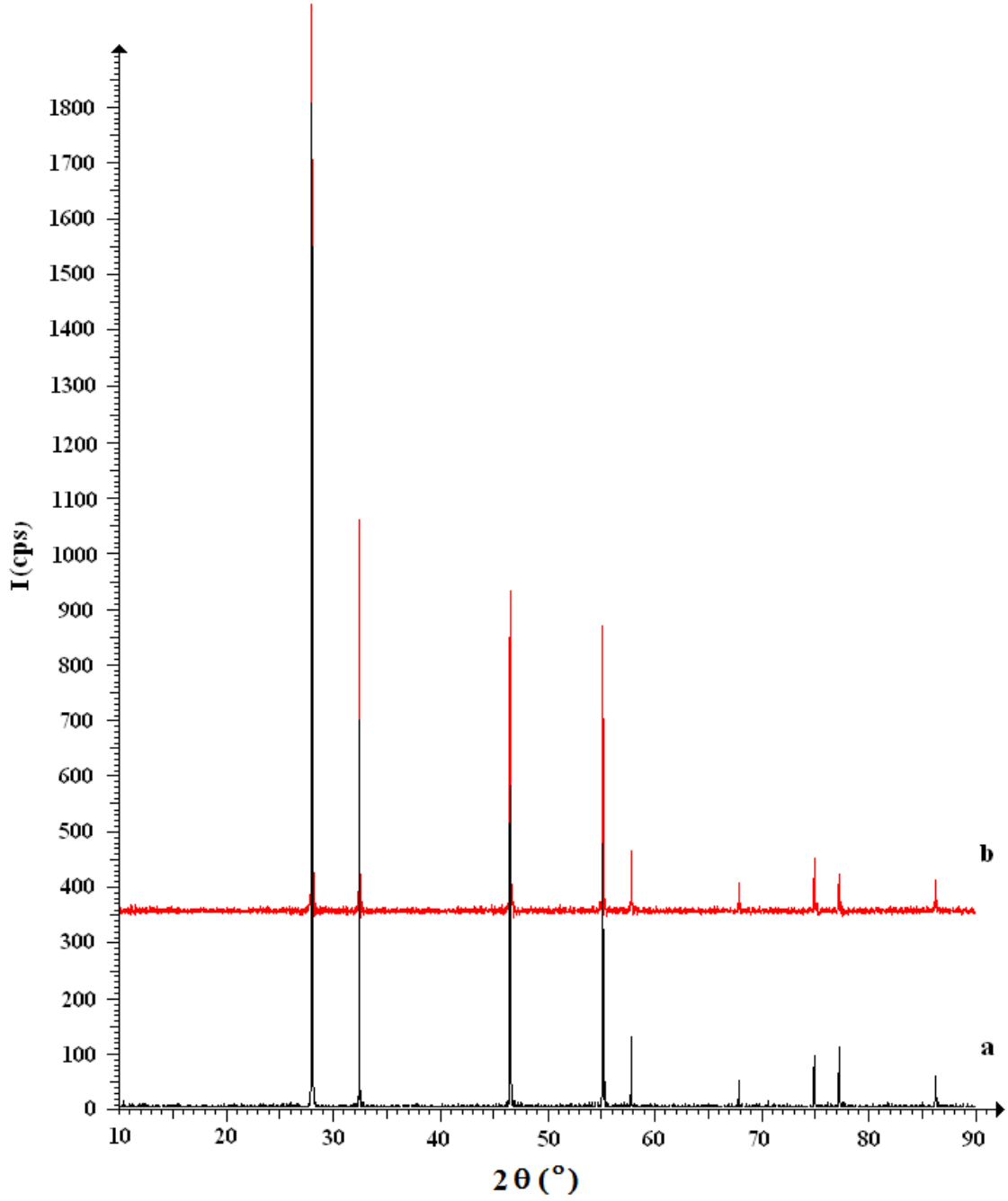
Şekil 6.13 % 14 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri

a. 750 °C 48 saat ısıtım sonrası

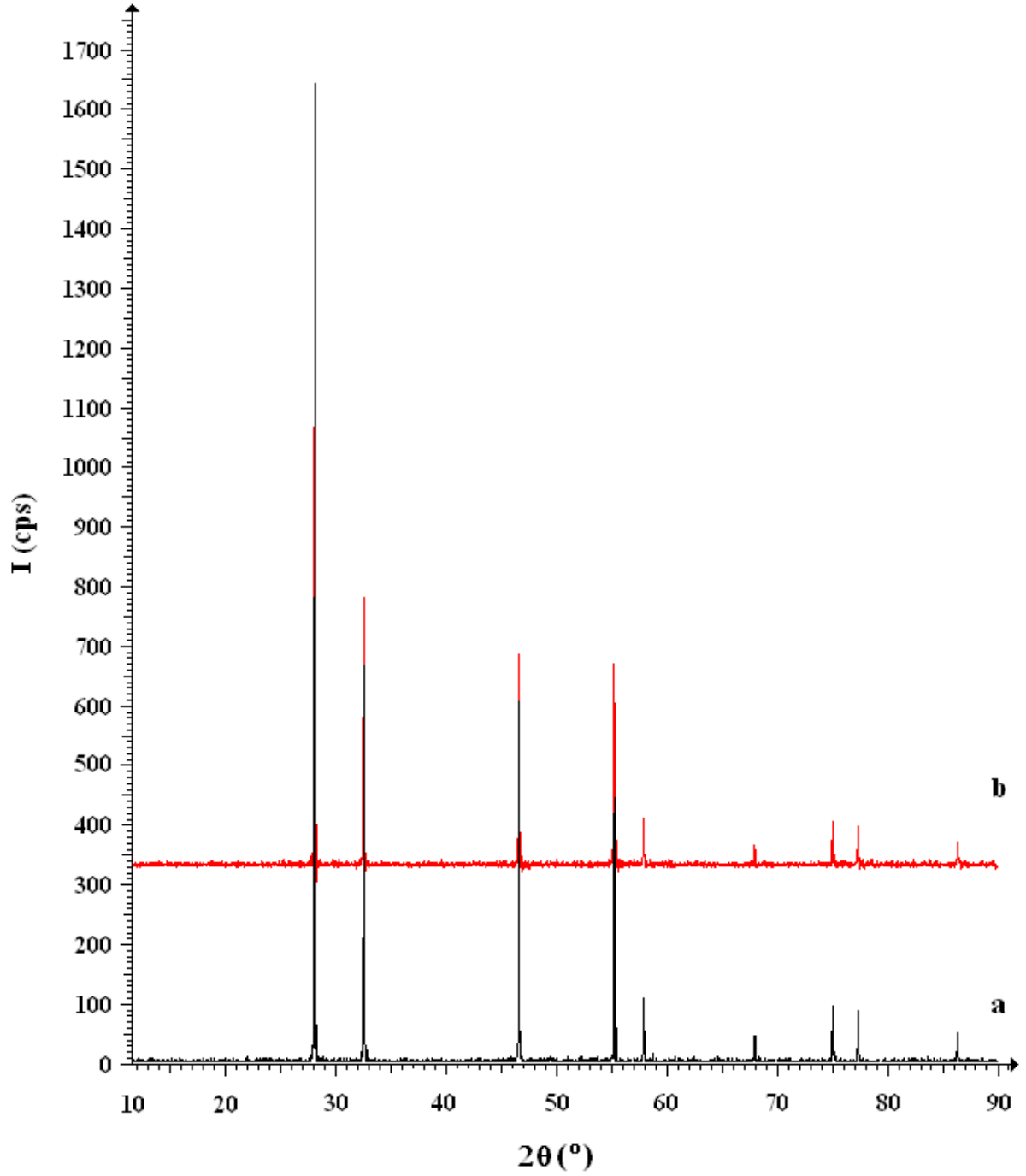
b. 800 °C 24 saat ısıtım sonrası



Şekil 6.14 % 16 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri
a. 750 °C 48 saat ısıl işlem sonrası
b. 800 °C 24 saat ısıl işlem sonrası



Şekil 6.15 % 18 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri
a. 750 °C 48 saat ısıtıl işlem sonrası
b. 800 °C 24 saat ısıtıl işlem sonrası



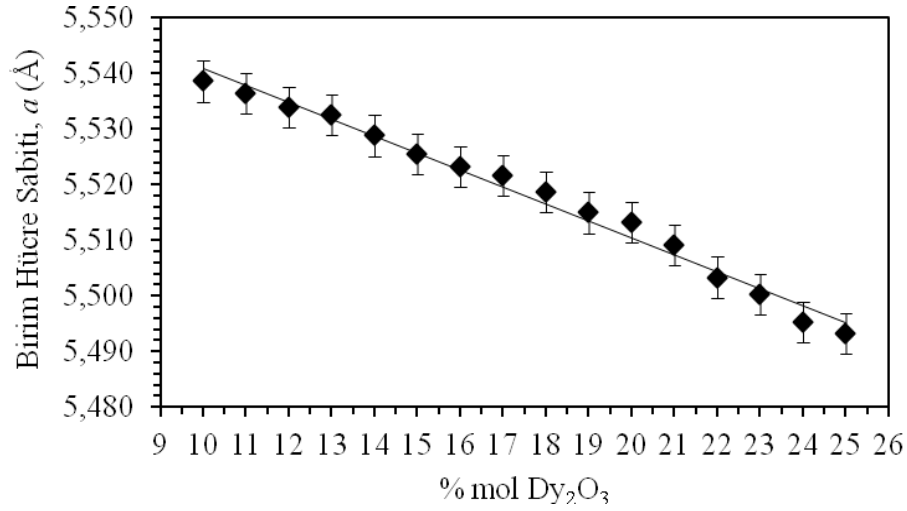
Şekil 6.16 % 20 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri

a. 750 °C 48 saat ısıtım sonrası

b. 800 °C 24 saat ısıtım sonrası

6.1.3.3 δ -DSB fazına ait birim hücre sabitlerinin değişimi

İkili sistemde oluşan δ -tipi tek faz bölgelerinde ölçülen XRD toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin tamamı yüzey merkezli kübik (*fcc*) birim hücre tipinde indislenmiştir. İndislemeler sonucunda hesaplanan birim hücre sabitlerinin literatür verileri ile uyumlu oldukları belirlenmiştir. Bulunan birim hücre parametrelerinin katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi Şekil 6.17’de görülmektedir.



Şekil 6.17 800 °C’de 24 saat ısıl işlem sonrası sentezlenen δ -DSB örneklerinin birim hücre sabitlerinin katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi

Grafikte de görüldüğü gibi δ -DSB fazının birim hücre sabitlerinin, Dy₂O₃ katkı miktarı arttıkça devamlı ve düzenli olarak küçüldüğü anlaşılmaktadır. Değişimlerin literatürde verilen iyonik yarıçaplarla da (koordinasyon sayısı 6 için iyonik yarıçaplar; O²⁻:1.40 Å, Bi³⁺: 1.02 Å, Dy³⁺: 0.91Å) uyum içinde olduğu anlaşılmaktadır. Buna göre δ -Bi₂O₃ içerisine Dy₂O₃ katkısı arttıkça, kristal örgü noktalarına daha düşük iyonik yarıçapa sahip Dy³⁺ katyonlarının yerleşmesi birim hücre sabitlerinde düzenli küçülmeye neden olmaktadır. XRD toz desenlerinin tek bir birim hücre tipine ait olması ve birim hücre sabitlerindeki düzenli küçülme; δ -fazının kararlı hale geldiğini ve yüksek katkı konsantrasyonlarında δ -Bi₂O₃ tipi katı çözelti bölge/bölgelerinin oluştuğuna işaret etmektedir. Düşük safsızlık konsantrasyonu ise β -Bi₂O₃ tipi katı çözelti aralığının oluşmasını ve kararlı hale gelmesini neden olmaktadır.

6.1.3.4 Bi₂O₃-Dy₂O₃ ikili sisteminin ölçüm sonuçlarının genel değerlendirmesi

Dy₂O₃'in Bi₂O₃ içerisine $0.01 \leq x \leq 0.25$ uygun katkı aralığında katkılanmasıyla elde edilen katı karışımların, katkı miktarına, ısıl işlem sıcaklığına ve ısıl işlem süresine bağlı taramaları yapılmıştır. İkili sistemde XRD verileri değerlendirildiğinde δ -Bi₂O₃ tipi ve β -Bi₂O₃ tipi tek fazlı katı çözeltiler ve heterojen katı karışım bölgelerinin olduğu bulgulanmıştır. Düşük safsızlık konsantrasyonlarında β -Bi₂O₃ tipi katı çözeltiler aralığının, yüksek safsızlık konsantrasyonlarında ise δ -Bi₂O₃ tipi katı çözeltiler aralığının olduğu tespit edilmiştir. Düşük safsızlık konsantrasyonlarında gözlenen β -Bi₂O₃ tipi katı çözeltilerin elektriksel iletkenlikleri literatürde de belirtildiği gibi δ -Bi₂O₃ tipi katı çözeltilere göre daha düşük olduğundan dolayı, düşük ısıl işlem sıcaklıklarında daha yüksek elektriksel iletkenlik özelliği gösteren δ -Bi₂O₃ tipi katı çözeltilerin tamamının ince filmlerinin üretilmesine ve karakterize edilmesine karar verilmiştir.

δ -DSB sistemini ince filmleri üretilerek XRD, SEM, DTA/TG ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır.

6.2 İnce Tabaka Katı Elektrolitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonları

Çalışma kapsamında elektriksel iletkenlik özellikleri iyi olan δ -DSB tipi katı elektrolitlerin ince tabakalarının üretilmesine karar verilmiştir. Çünkü şu ana kadar edindiğimiz gözlemler ve daha önceden yapmış olduğumuz bilimsel araştırmalardan edindiğimiz tecrübelerle, β -fazının düşük iyonik iletkenlik göstermesinden dolayı β -DSB sisteminin ince tabaka uygulamaları yapılmamıştır.

6.2.1 δ -DSB ince tabaka katı elektrolitleri

6.2.1.1 δ -DSB katı elektrolitlerinin çoğaltılması ve ince tabakalarının üretilmesi

Bu yüzden, literatürden de edindiğimiz bilgiler ışığında, elektriksel iletkenlik derecesi yüksek olan δ -DSB katı elektrolitler çoğaltılarak, ince tabakalarının yapılmasına karar verilmiştir. İnce tabaka uygulamaları yapılan δ -DSB örnekleri aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Çizelge 6.4 DSB sisteminde ince tabaka çalışması yapılan katı elektrolitler

Sıcaklık (° C)	% Mol Katkılanmış Dy ₂ O ₃											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
700 (48 saat)	β	β	β	β	β	β	β	β	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$
750 (48 saat)	β	β	β	β	β	β	β	β	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$
800 (24 saat)	β	β	β	β	β	β	β	β	$\beta+\delta$	δ	δ	δ
800 (48 saat)	β	β	β	β	β	β	β	β	$\beta+\delta$	δ^*	δ^*	δ^*

Sıcaklık (° C)	% Mol Katkılanmış Dy ₂ O ₃												
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
700 (48 saat)	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$
750 (48 saat)	$\beta+\delta$	$\beta+\delta$	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ
800 (24 saat)	δ	δ^*	δ^*	δ^*	δ^*	δ^*	δ^*	δ^*	δ^*	δ^*	δ^*	δ^*	δ^*
800 (48 saat)	δ^*	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ

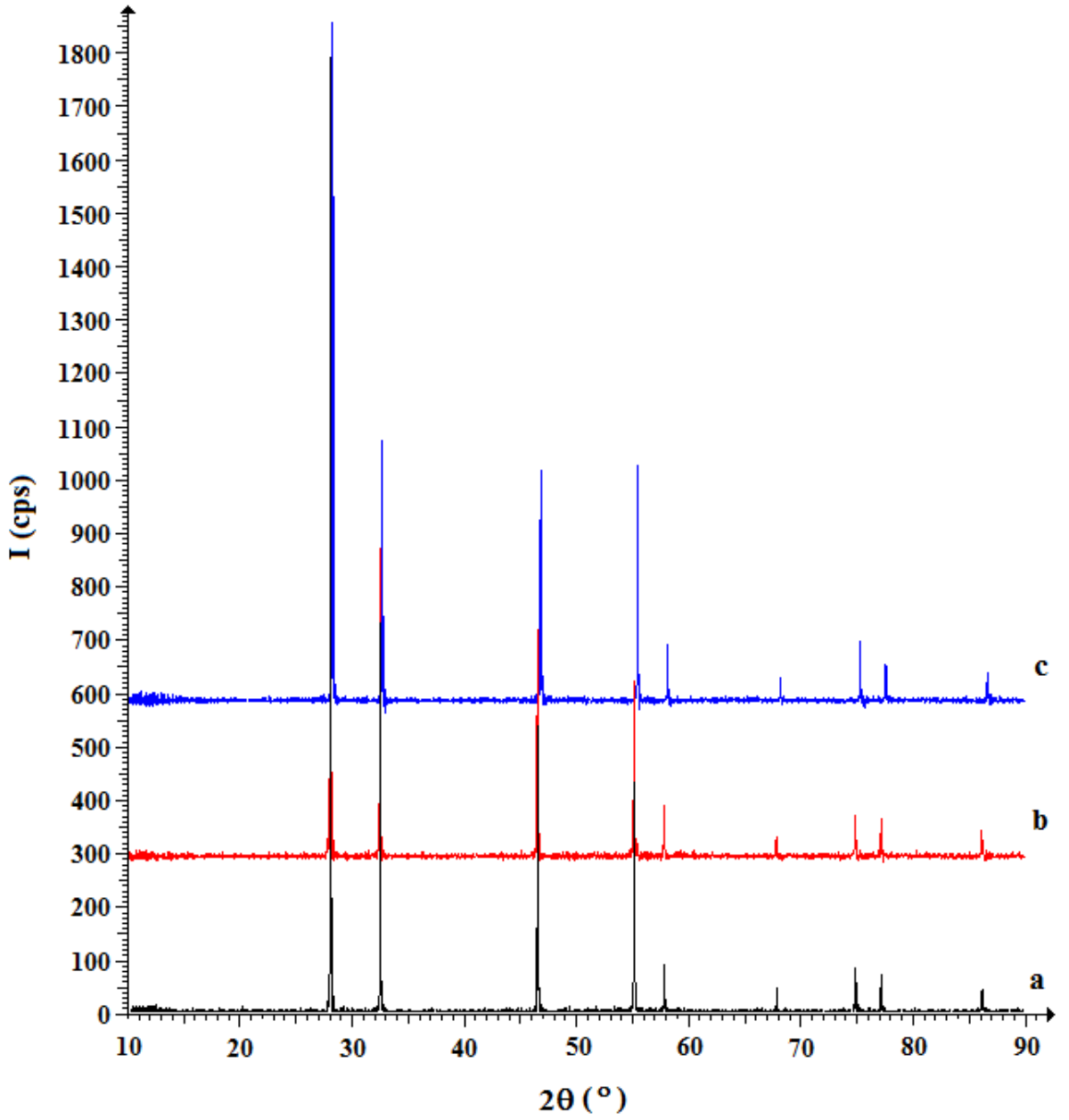
(*) İnce tabaka uygulamaları yapılan katı elektrolitler.

0.10 ≤ x ≤ 0.25 mol katkı aralığında gözlenen δ -DSB tipi toz katı elektrolitlerin her biri 20'şer gram çoğaltılarak ince film çalışmalarına uygun ısıl işlem sıcaklık ve sürelerde alumina krozeler içerisinde tekrar katı hal reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Çoğaltmalar için toz karışımlara daha önce belirlenen ısıl işlem parametrelerinin aynısı uygulanmıştır. Çoğaltılan katı elektrolitlerin her biri, son ısıl işlem basamağından sonra otomatik agat öğütücü sisteminde, ~12 mL etanol ilave edilerek 12 saat süreyle öğütülmüştür. Öğütme işlemlerinde, tanecik boyutlarının uygunlaştırılması, boşluklarının azalması ve grain bağlarının oluşumunun sağlanması amaçlanmıştır. Öğütme sonrasında tanecik boyutları uygunlaştırılan toz katı elektrolit ve organik bağlayıcı sisteminden uygun karışım oranlarında kaplama karışımlarının hazırlanmasında Şekil 5.2'de görülen diyagramdaki deneysel işlem basamaklarının aynısı uygulanmıştır. Kaplama deneysel işlemleri sonrasında üretilen ince tabakalar uygun boyutlara getirilerek, XRD, SEM ve elektriksel iletkenlik karakterizasyonlarına

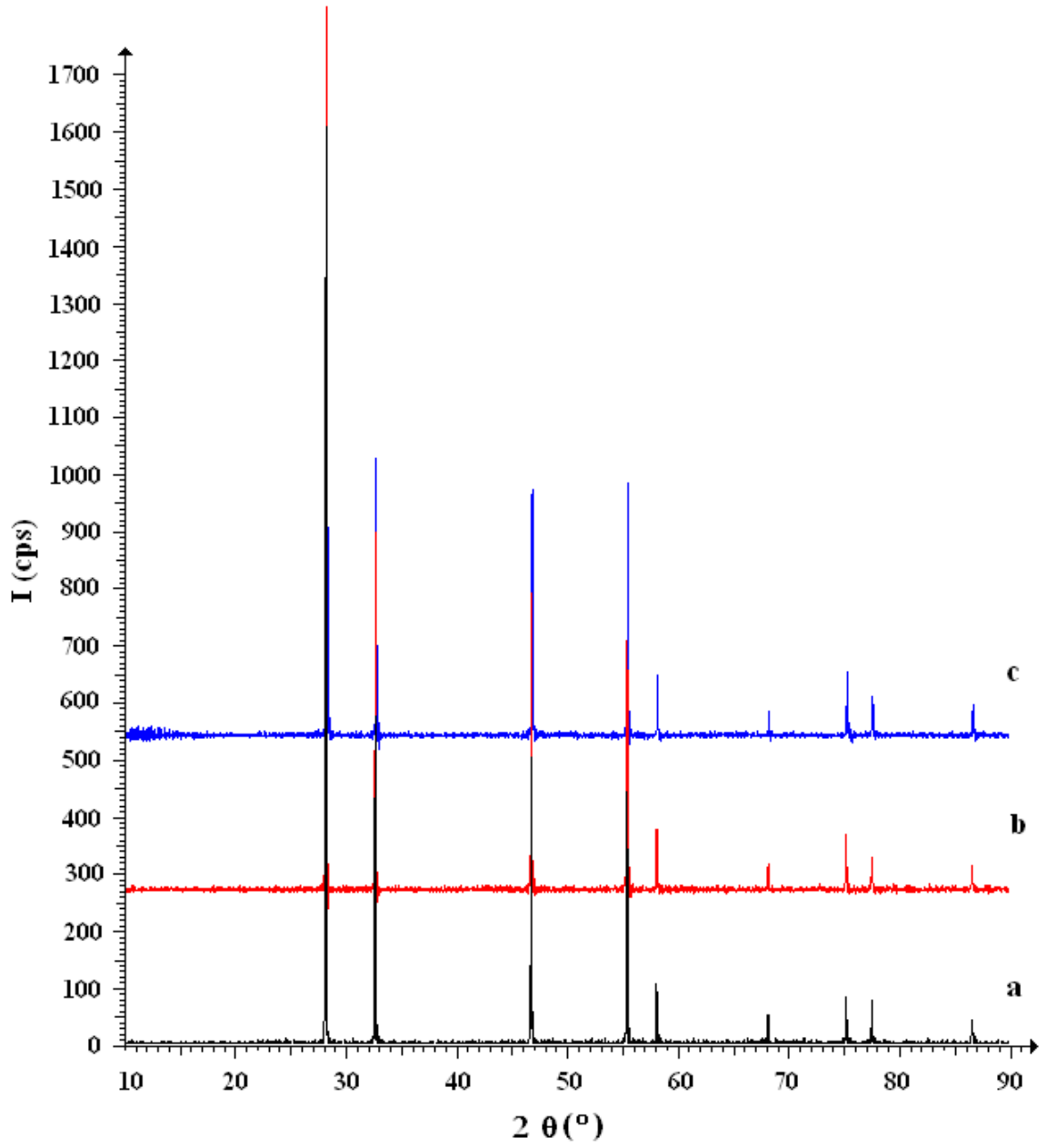
hazır hale getirilmiştir. Karakterizasyon sonuçları topluca değerlendirilerek SOFC yapımı için uygun katı elektrolit/elektrolitler belirlenmiştir.

6.2.1.2 δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri

Çoğaltılan δ -DSB katı elektrolitlerinin XRD toz desenlerinin, daha önce düşük miktarlarda elde edilen δ -DSB örneklerinin XRD toz desenleri ile karşılaştırılmaları yapılmıştır. Çoğaltılan örneklerin bazı çakıştırılmış XRD toz desenleri Şekil 6.18 ve 6.19'de görülmektedir. Çoğaltılan δ -DSB örneklerin XRD desenlerinin daha önce ölçülen toz desenleriyle uyumlu oldukları gözlenmiştir.

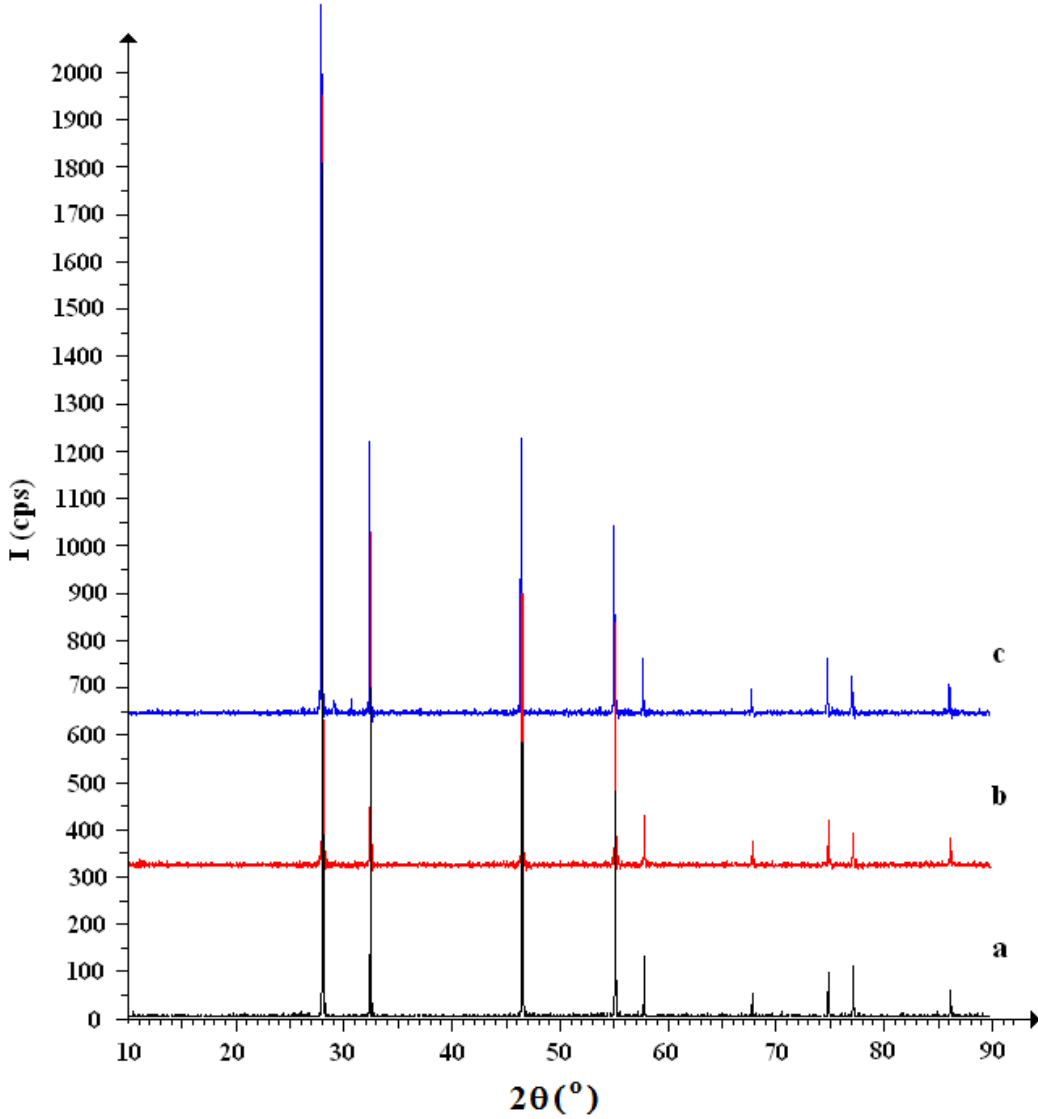


Şekil 6.18 % 17 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri
a. 750 °C 48 saat ısıl işlem sonrası
b. 800 °C 24 saat ısıl işlem sonrası
c. 800 °C 24 saat ısıl işlem sonrası (çoğaltılan δ -DSB)

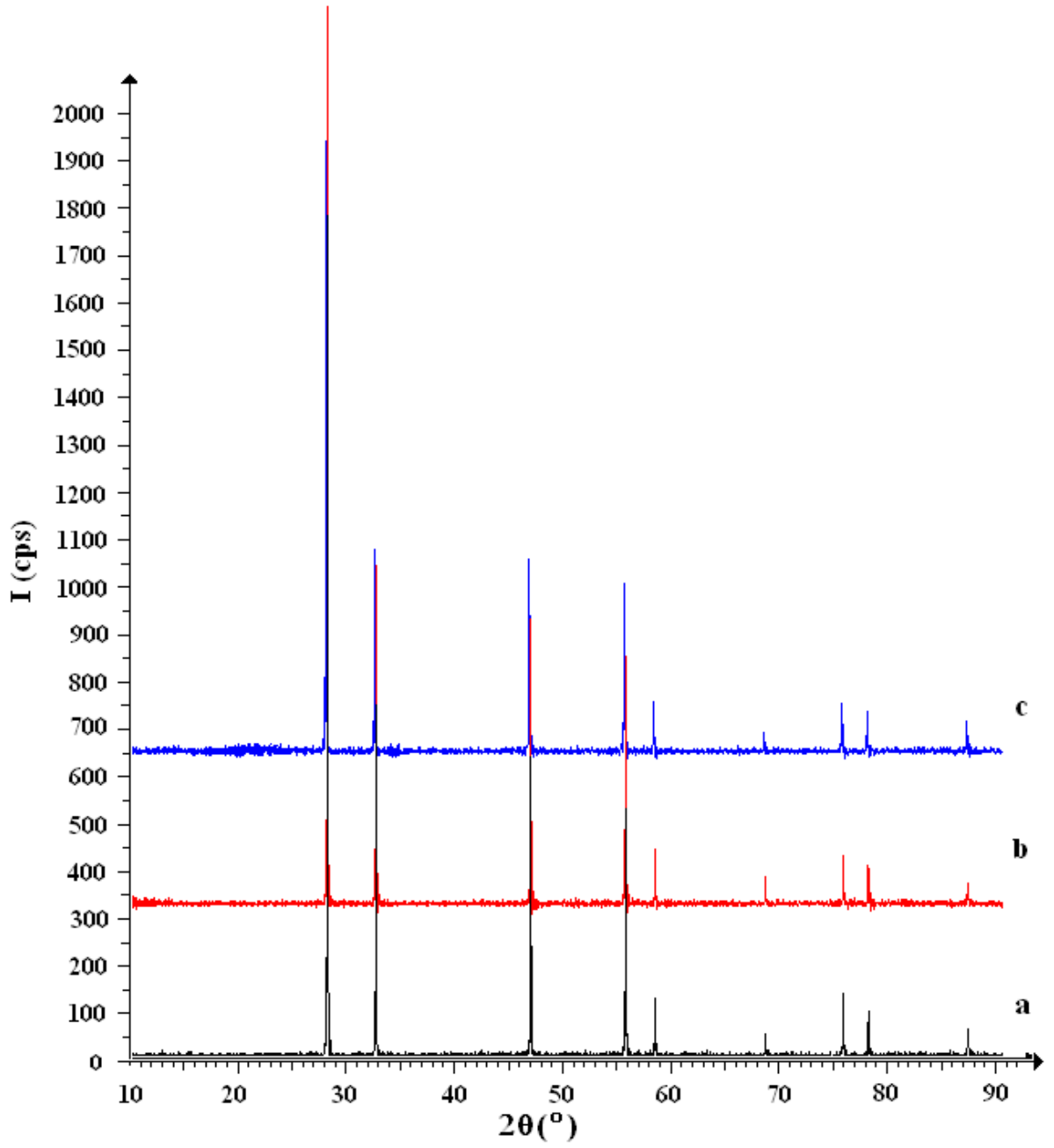


Şekil 6.19 % 23 mol δ -DSB fazına ait ölçülen XRD toz desenleri
a. 750 °C 48 saat ısıl işlem sonrası
b. 800 °C 24 saat ısıl işlem sonrası
c. 800 °C 24 saat ısıl işlem sonrası (çoğaltılan δ -DSB)

Üretilen ince tabakalardan bazılarının, XRD ölçümleri de yapılarak; organik bağlayıcı sistemin ve sinterleme ısıl işlemlerinin tek fazlı katı elektrolite bozucu etkisi olup olmadığı incelenmiştir. Ölçüm sonucunda, organik bağlayıcı sistemin katı elektrolitten uzaklaştığı, δ -DSB fazında herhangi bir bozunmanın olmadığı anlaşılmıştır. Ölçülen ve karşılaştırılmış XRD toz desenleri Şekil 6.20 ve 6.21’de görülmektedir.



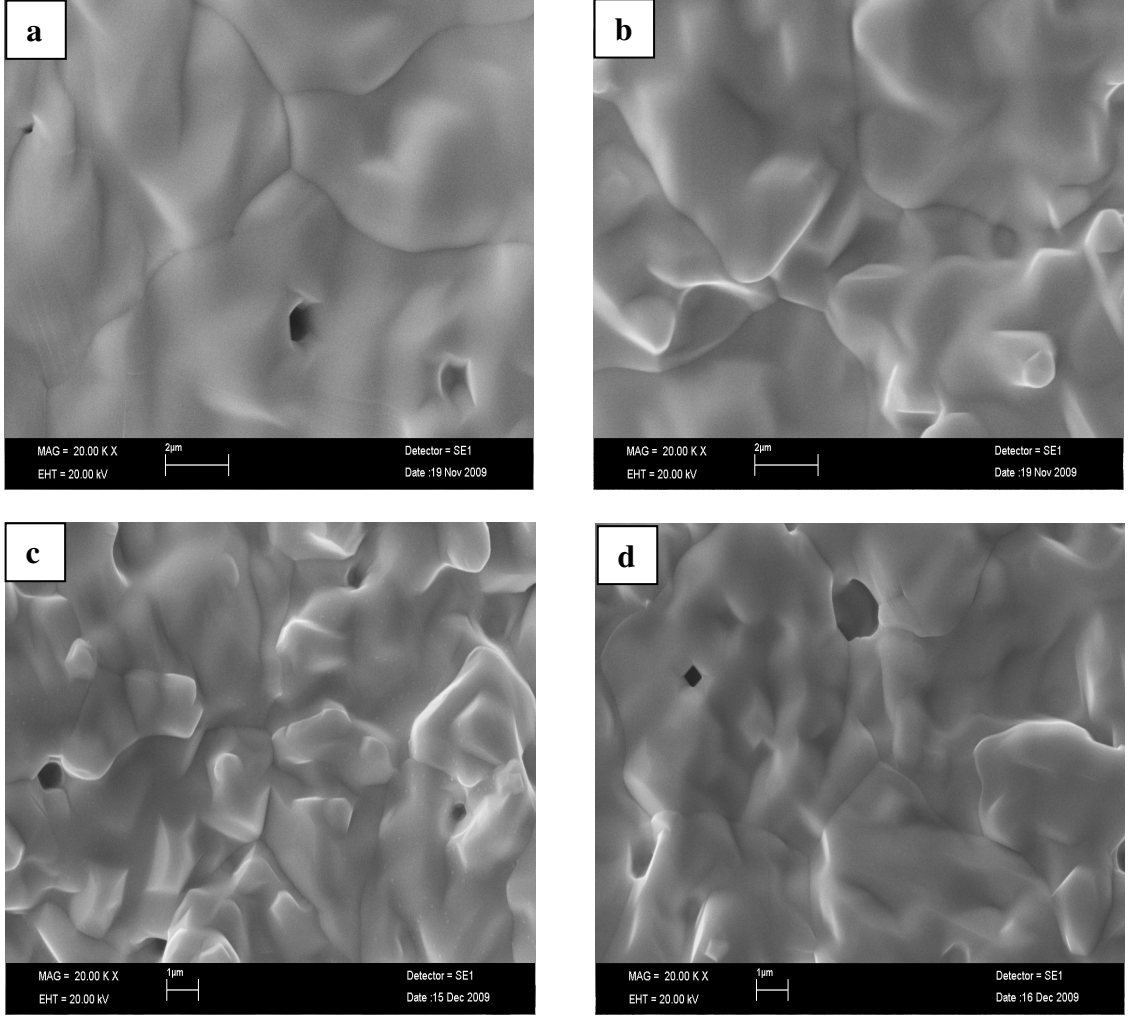
Şekil 6.20 % 18 mol δ -DSB katı elektrolitinin ölçülen XRD toz desenleri
a. 750 °C 48 saat ısıl işlem sonrası (toz)
b. 800 °C 24 saat ısıl işlem sonrası (toz)
c. Sinterleme sonrası ince tabaka



Şekil 6.21 % 25 mol δ -DSB katı elektrolitinin ölçülen XRD toz desenleri
a. 750 °C 48 saat ısıtım sonrası (toz)
b. 800 °C 24 saat ısıtım sonrası (toz)
c. Sinterleme sonrası ince tabaka

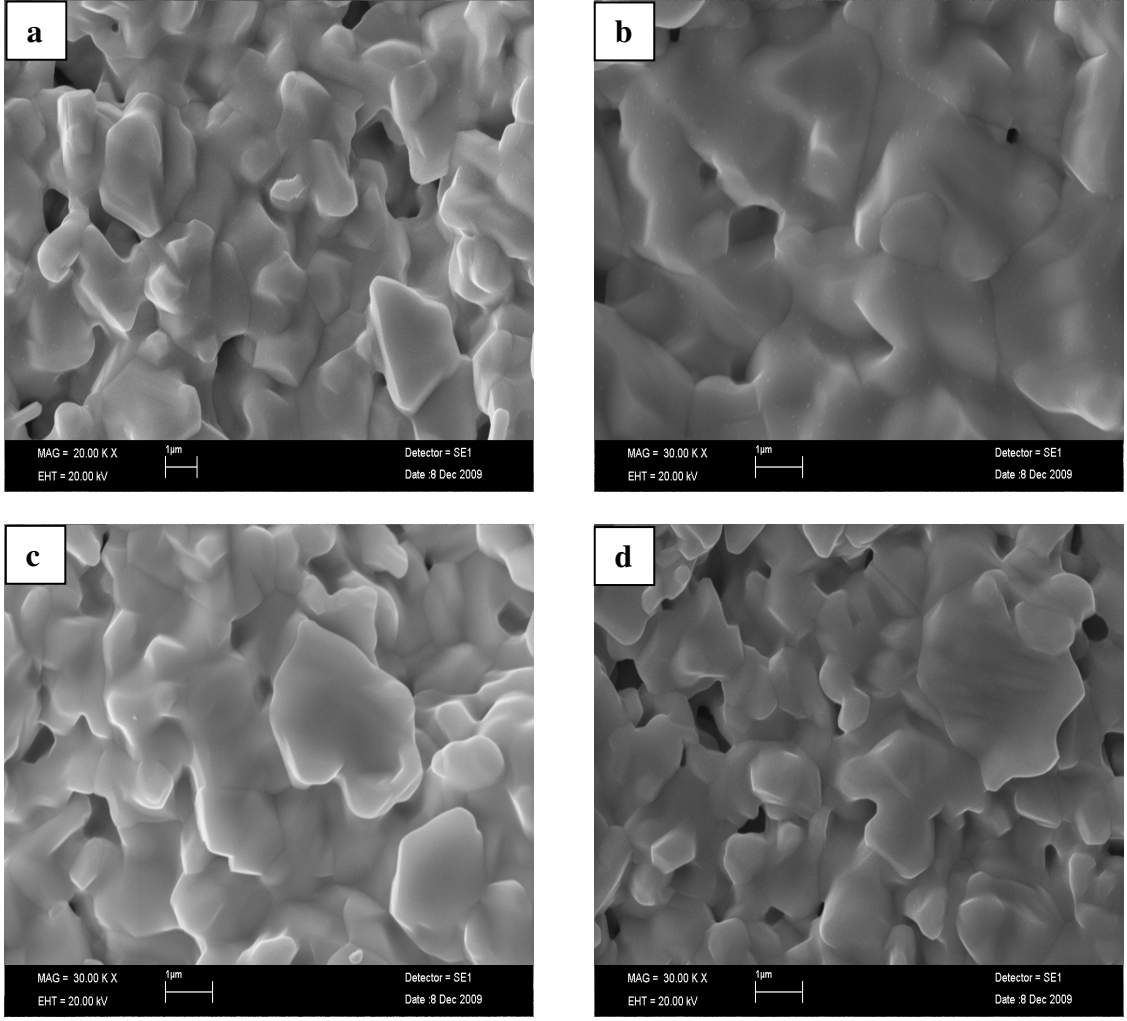
6.2.1.3 δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin SEM ölçümleri

Üretilen ince filmlerin, tanecik boyutlarının, mikro yapı özelliklerinin ve kalınlıklarının belirlenebilmesi için SEM ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerden elde edilen bazı SEM dış yüzey görüntüleri Şekil 6.22 ve 6.23’de görülmektedir.



Şekil 6.22 Sinterleme sonrası δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin ölçülen SEM yüzey görüntüleri

- a. % 11 mol δ -DSB
- b. % 13 mol δ -DSB
- c. % 14 mol δ -DSB
- d. % 16 mol δ -DSB

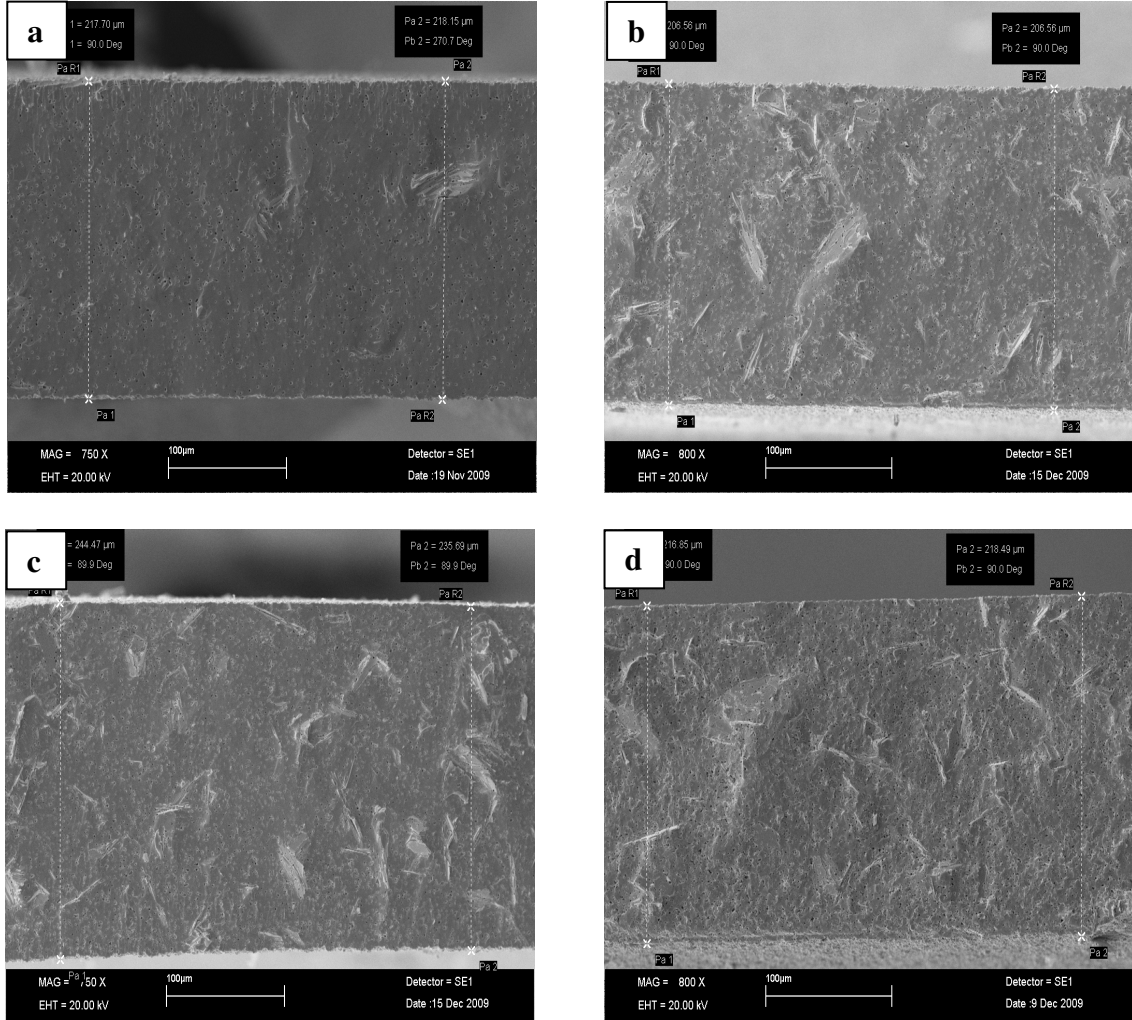


Şekil 6.23 Sinterleme sonrası δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin ölçülen SEM yüzey görüntüleri
a. % 18 mol δ -DSB
b. % 19 mol δ -DSB
c. % 23 mol δ -DSB
d. % 24 mol δ -DSB

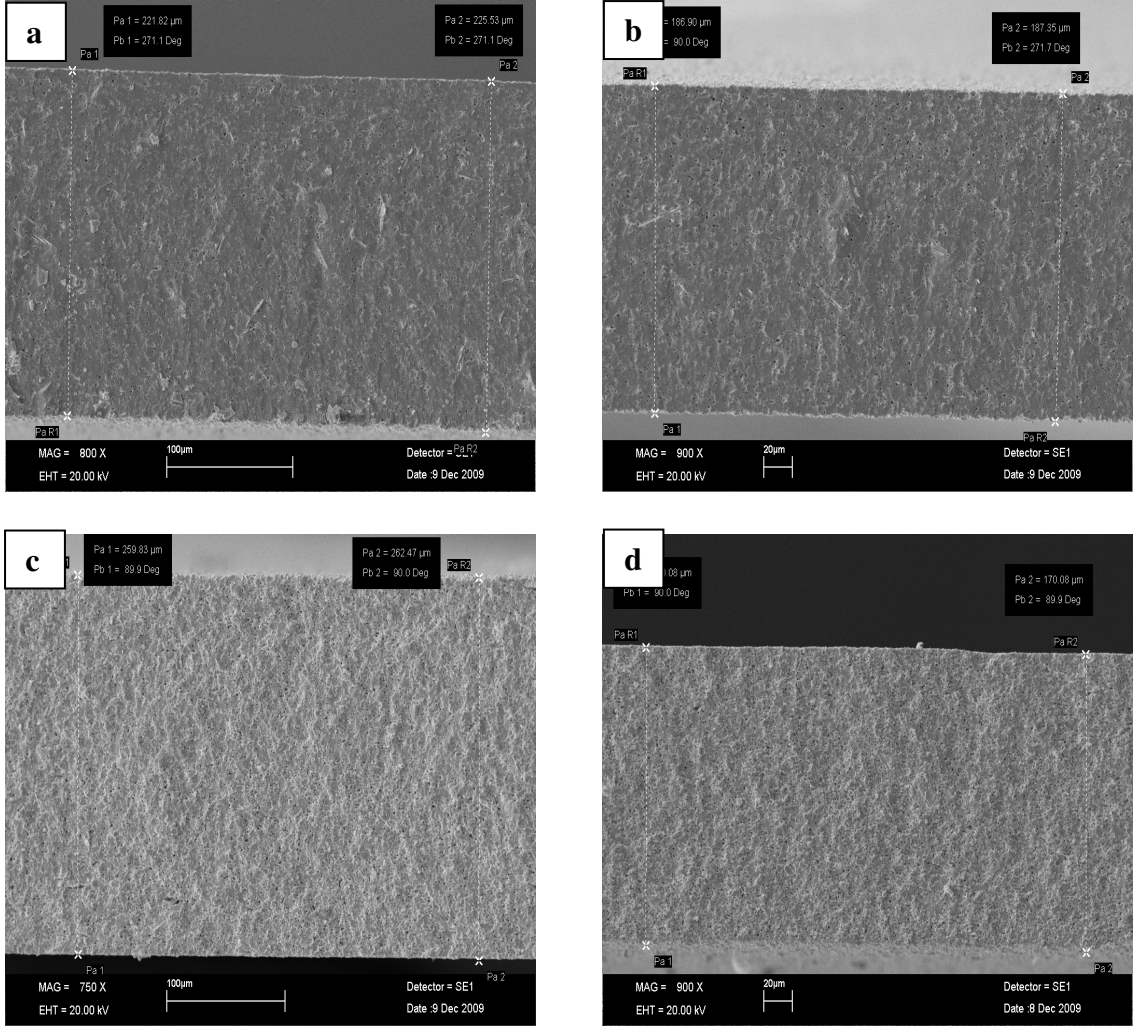
Şekil 6.22 ve 6.23'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik boyutlarının \sim 5-10 μ civarında olduğu ve katkı konsantrasyonu arttıkça tanecik boyutlarının düştüğü gözlenmektedir. Diğer taraftan katkı konsantrasyonunun artışı ile birlikte porözlüğün arttığı, grain sınırlarının küçüldüğü ve kristallik derecesinin azaldığı anlaşılmaktadır.

Gözlenen mikro yapısal özelliklerin, toz elektrolit SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında tanecik dağılımlarının daha homojen olduğu ve tanecikler arası boşlukların daha da azaldığı görülmektedir.

Bir sonraki bölümde açıklanan elektriksel iletkenlik ölçümlerinde, katkı konsantrasyonu arttıkça elektriksel iletkenliklerde düşme gözlenmesi sonucunun, bahsedilen mikro yapısal özellik değişimleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Aşağıdaki şekilde ara yüzeylerden (kesit) alınan SEM fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 6.24 Sinterleme sonrası δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin ölçülen SEM kesit yüzey görüntüleri
a. % 11 mol δ -DSB
b. % 14 mol δ -DSB
c. % 16 mol δ -DSB
d. % 18 mol δ -DSB



Şekil 6.25 Sinterleme sonrası δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin ölçülen SEM kesit yüzey görüntüleri

- a.** % 19 mol δ -DSB
- b.** % 20 mol δ -DSB
- c.** % 22 mol δ -DSB
- d.** % 25 mol δ -DSB

Kesit ölçümleri ile yapılan değerlendirmelere göre; 10-15 kat arasında gerçekleştirilen kaplamalar sonucunda üretilen ince film katı elektrolitlerin kalınlığının ~160-260 μ aralığında değiştiği görülmüştür. Bu aralığın yapılacak karakterizasyonlar için yeterli olduğu anlaşılmıştır. Dört farklı noktadan ölçülen kesit kalınlıkları incelendiğinde, farkın çok az olduğu dolayısıyla kaplamanın homojen gerçekleştirildiği anlaşılmıştır.

Çizelge 6.5 δ -DSB ince film katı elektrolit sisteminde SEM kesit ölçümleri

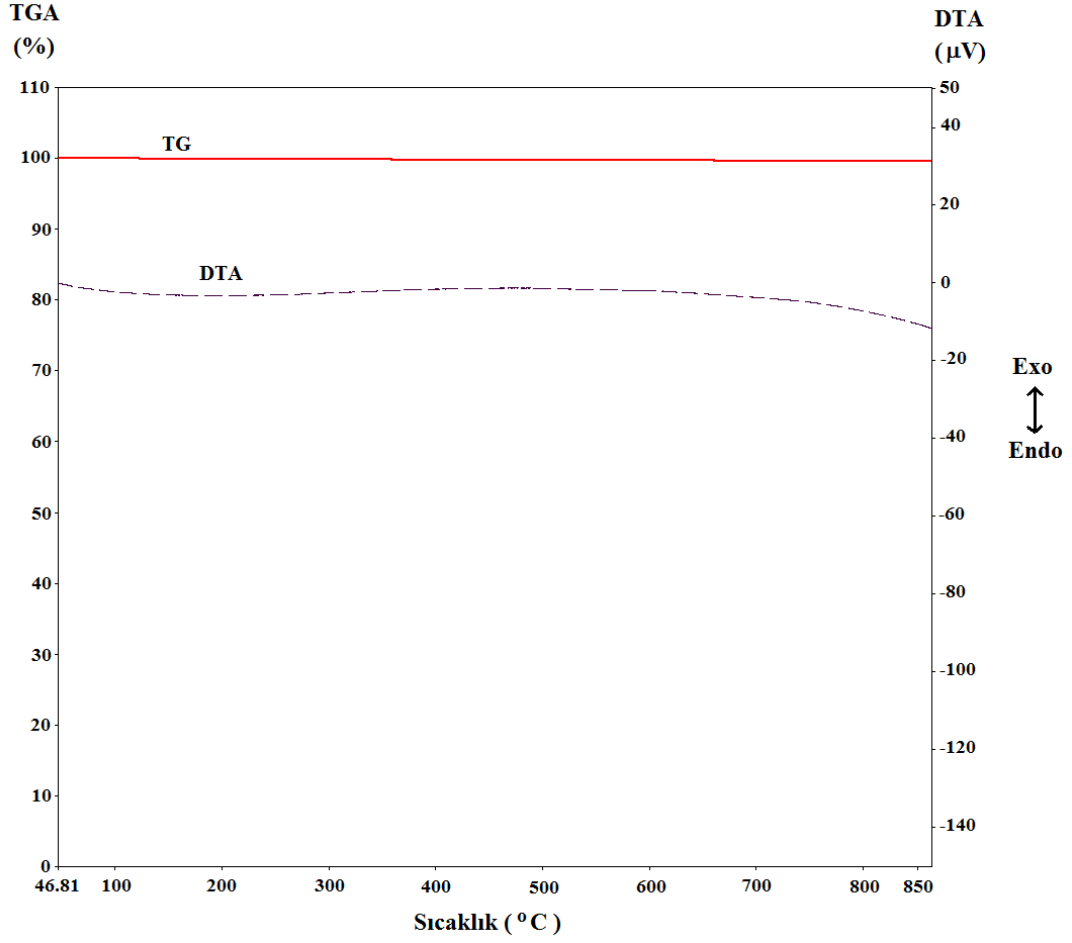
% mol (Dy_2O_3)	Isl İşlem Öncesi Boyut (mm) (a)	Isl İşlem Öncesi Boyut (mm) (b)	Isl İşlem Sonrası Boyut (iletkenlik Ölçülen) (mm) (a)	Isl İşlem Sonrası Boyut (iletkenlik Ölçülen) (mm) (b)	Isl İşlem Sonrası Kalınlık (SEM ile) (μ) Ölçüm - 1	Isl İşlem Sonrası Kalınlık (SEM ile) (μ) Ölçüm - 2	Isl İşlem Sonrası Kalınlık (SEM ile) (μ) Ölçüm - 3	Isl İşlem Sonrası Kalınlık (SEM ile) (μ) Ölçüm - 4	Isl İşlem Sonrası Kalınlık (SEM ile) (μ) ORTALAMA
10	20.0	10.0	15.0	7.0	203.21	202.78	205.41	205.85	204.31
11	20.0	10.0	15.0	7.0	219.89	219.08	217.70	218.15	218.71
12	20.0	10.0	15.0	7.5	267.90	267.90	254.74	256.26	261.70
13	20.0	10.0	15.0	7.5	201.46	202.78	204.53	204.53	203.33
14	20.0	10.0	15.5	8.0	206.60	207.83	206.56	206.56	206.89
15	20.0	10.0	15.0	8.0	245.95	247.83	247.83	244.53	246.54
16	20.0	10.0	16.0	7.5	244.47	235.69	237.01	234.82	238.00
17	20.0	20.0	15.0	15.0	216.85	217.26	216.44	218.91	217.37
18	20.0	10.0	15.5	8.0	216.85	218.49	218.08	220.96	218.60
19	20.0	20.0	15.0	15.0	221.82	225.53	220.96	222.65	222.74
20	20.0	11.0	15.0	8.0	186.90	186.57	186.90	187.35	186.93
21	20.0	10.0	15.0	8.0	220.34	222.25	223.87	225.45	222.98
22	15.0	13.5	11.5	10.0	259.83	262.47	260.27	258.96	260.38
23	20.0	20.0	15.0	15.0	219.28	216.27	209.37	212.51	214.36
24	18.5	10.0	14.0	7.0	207.62	205.41	209.44	212.00	208.62
25	15.0	12.5	11.0	9.0	169.71	170.08	170.08	170.08	169.99

Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm sisteminde, ölçüm sonuçlarının doğru değerlendirilebilmesi için iletkenlik ölçümü alınan ince film katı elektrolitinin kalınlık ve boyutlarının belirlenerek geometrik yapı faktörünün hesaplanması gerekmektedir.

Bu nedenle SEM Image programı kullanılarak kesit yüzeylerin dört farklı noktasından kalınlıkları ölçülmüş ve ortalaması alındıktan sonra elektriksel iletkenlik ölçümleri için geometrik yapı faktörleri hesaplanmıştır. Ayrıca sinterleme sonrasında ince film boyutlarının ~%20-30 oranında azaldığı görülmüştür.

6.2.1.4 δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin DTA/TG ölçümleri

Üretilen δ -DSB toz örneklerinin de DTA/TG ölçümleri de yapıldı. % 14 mol Dy_2O_3 katkı olarak sentezlenen δ - Bi_2O_3 'in DTA/TG grafiği Şekil 6.26'de görülmektedir.



Şekil 6.26 % 14 mol δ -DSB katı elektrolitinin ölçülen DTA/TG diyagramı

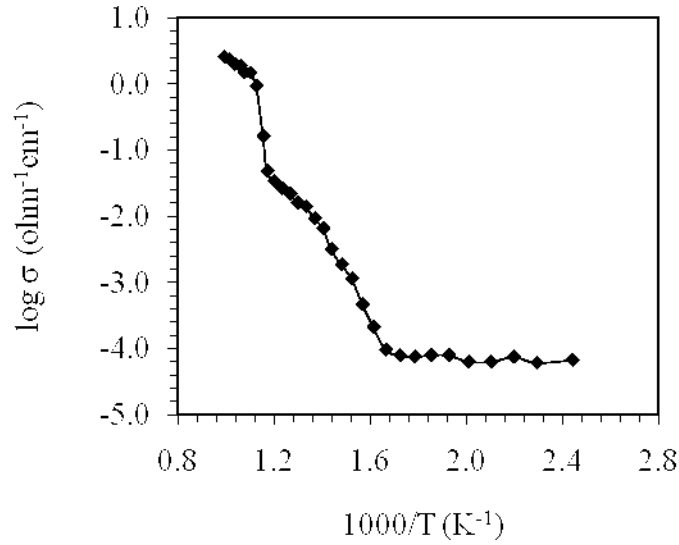
Diğer gözlenen DTA/TG değişimlerinin şekilde verilen grafikte benzer olduğu belirlendi. Şekilde görülen DTA/TG diyagramı incelendiğinde; DTA eğrisinde herhangi bir faz dönüşümünün olmadığı ve TG eğrisine göre de önemsenecek miktarda kütle kaybının oluşmadığı anlaşılmaktadır.

Öte yandan, δ -DSB örneklerinin yaklaşık ~ 830 °C'ye kadar termal olarak kararlılık gösterdikleri ve termal kararlılığında katkı konsantrasyonu artışı ile azalış gösterdi.

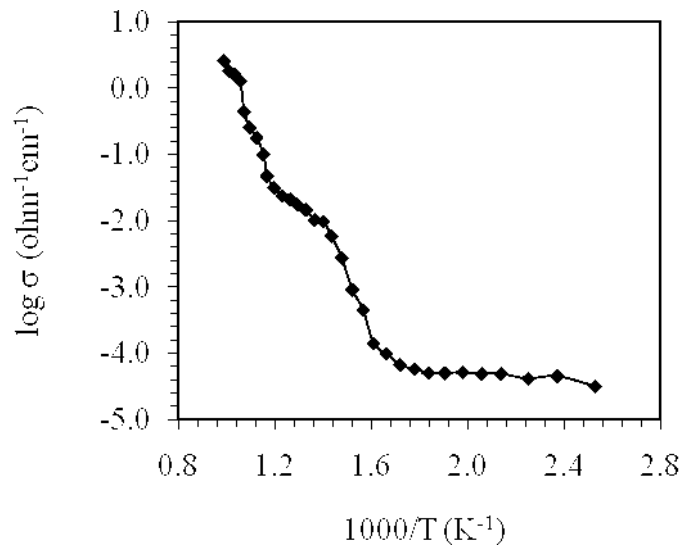
DTA/TG ölçümleri sonucunda; özellikle δ -DSB örneklerinin termal kararlılıklarının oldukça yüksek olması nedeniyle, yüksek elektriksel iletkenliğe de sahip olmaları koşuluyla SOFC uygulamalarında katı elektrolit olarak kullanılabilirleri öngörüldü.

6.2.1.5 δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri

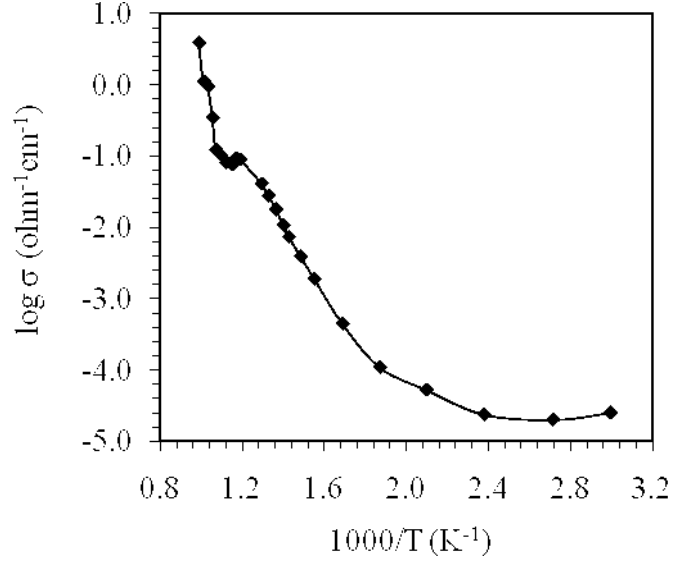
δ -DSB örneklerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri dört nokta d.c. iletkenlik ölçüm sistemi ile yapılmıştır. Ölçümler sonrasında elde edilen grafiklerden bazıları Şekil 6.27-6.33'de görülmektedir. Diğer örneklerin iletkenliklerindeki değişimlerin şekilde görülen değişimlerle çok yakın benzerlik gösterdikleri sonucuna varılmıştır.



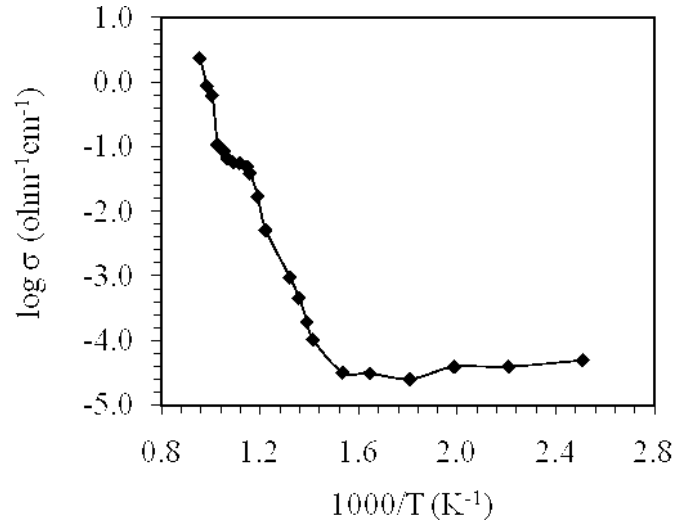
Şekil 6.27 % 11 mol δ -DSB ince tabaka katı elektrolitinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi



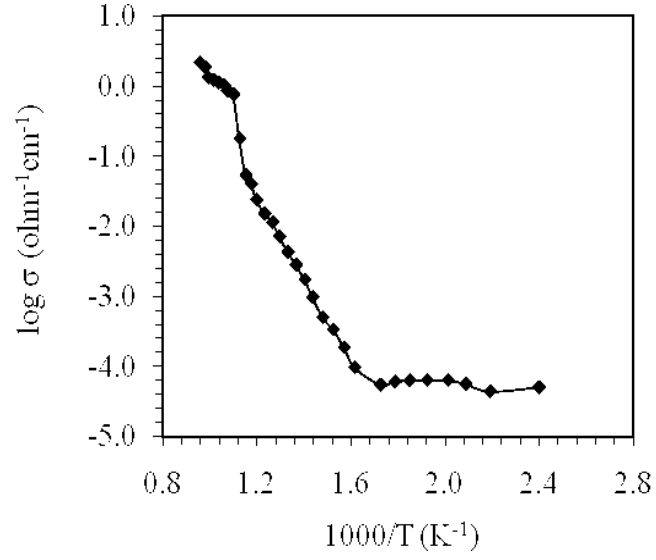
Şekil 6.28 % 12 mol δ -DSB ince tabaka katı elektrolitinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi



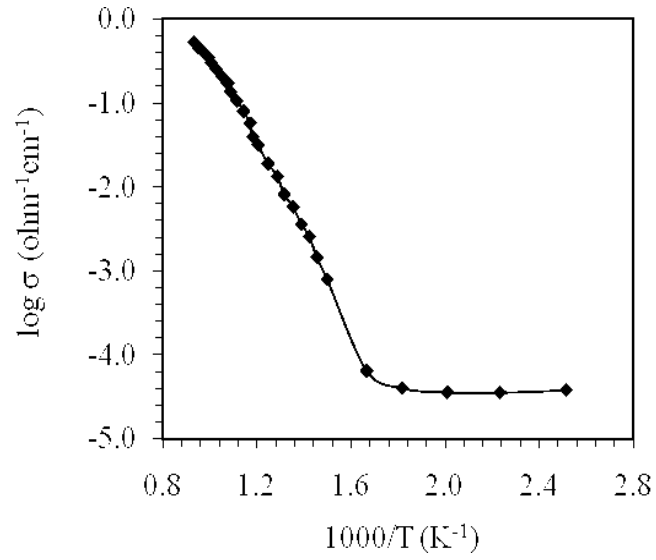
Şekil 6.29 % 14 mol δ -DSB ince tabaka katı elektrolitinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi



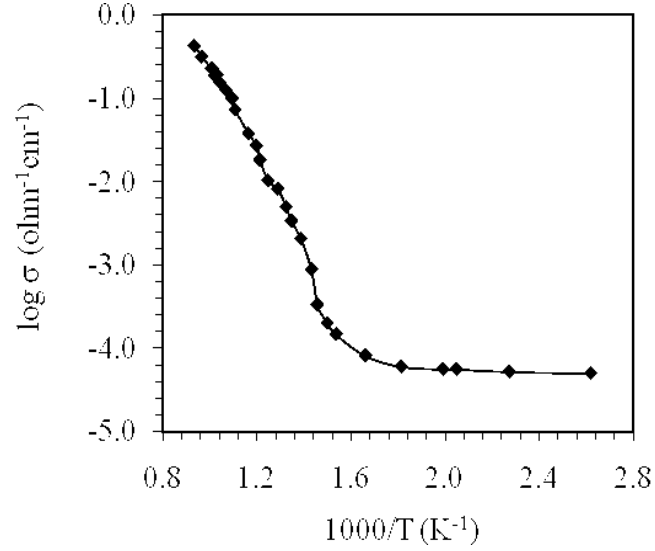
Şekil 6.30 % 16 mol δ -DSB ince tabaka katı elektrolitinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi



Şekil 6.31 % 19 mol δ -DSB ince tabaka katı elektrolitinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi



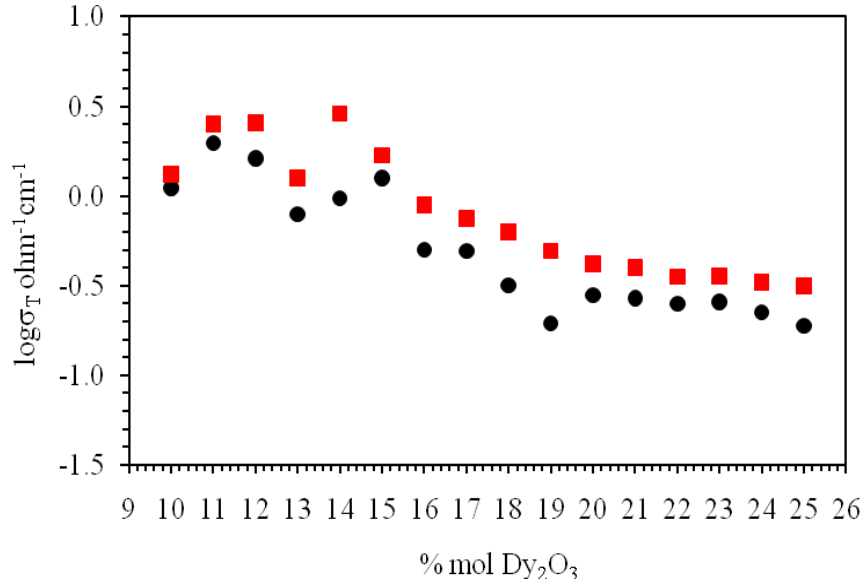
Şekil 6.32 % 23 mol δ -DSB ince tabaka katı elektrolitinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi



Şekil 6.33 % 25 mol δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi

Grafiklerdeki değişimlerden de görüldüğü gibi δ -DSB ince film katı elektrolitlerinin, ~ 300 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda $\log \sigma_T - (1/T)$ ilişkisinin doğrusal değişim niteliğinde olduğu gözlenmektedir. İnce film katı elektrolitlerin iletkenlik ölçümlerinde gözlenen lineer değişimden dolayı Arrhenius tipi ($\sigma_T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$) elektriksel iletkenlik davranışı gösterdikleri öngörülmektedir. Grafiklerde görülen artan sıcaklıkla birlikte iletkenliklerdeki artışın nedeni olarak, O^{2-} iyonlarının mobilitelerindeki artıştan kaynaklanmış olabileceği sonucuna varılmıştır.

δ -DSB ince film katı elektrolitinin katkı miktarına bağlı elektriksel iletkenlik değerleri grafiğe geçirildiğinde artan Dy_2O_3 miktarına paralel olarak iletkenlik derecesinin azalma eğilimi gösterdiği anlaşılmıştır (Şekil 6.34). Gözlenen azalmanın, daha önce tartışılan mikro yapısal özelliklerden kaynaklanmış olabileceği sonucuna varıldı. SEM ölçümlerinde de görüldüğü üzere katkı miktarı attıkça grain oluşumunun zayıfladığı, kristal özelliğinin ve tanecik boyutlarının düştüğü bunlara bağlı olarak da iletkenlik değerlerinde azalma oluştuğu gözlenmiştir. Çalışılan elektrolit sisteminde yüksek iletkenlik değerlerinin, $\sim 11-15$ mol aralığında Dy_2O_3 katkılanmış δ -DSB elektrolitlerinde gözlendiği ve iletkenliklerin $\sim 10^1$ ohm⁻¹cm⁻¹ mertebesinde olduğu belirlenmiştir. Bu değer SOFC uygulamaları için kabul edilebilir bir iletkenlik düzeyi olmasından dolayı, $\sim 11-15$ mol δ -DSB katı elektrolitlerinin SOFC üretiminde kullanılabilecekleri sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.34 δ -DSB ince film katı elektrolitinin elektriksel iletkenliğinin Dy₂O₃ katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi (● : 700 °C, ■ : 740 °C)

6.2.1.6 δ DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin aktivasyon enerjileri

% 15 mol katkı konsantrasyonuna kadar hesaplanan aktivasyon enerjilerinin katkı miktarına bağlı olarak azaldığı görülmüştür. %16 mol katkı oranından itibaren bir artış söz konusudur.

Bu azalmanın sonucu olarak birim hücredeki örgü kusurları arasındaki mesafelerin azalması, iyonların hareketi için gerekli olan enerjinin azalmasına neden olacaktır. Bu durumda iletkenliğin artması beklenmektedir. Deneysel veriler bu hesaplamalar ile uyum içerisindedir. % 15 mol katkı konsantrasyonu sonrasında katkı konsantrasyonu arttıkça kristal örgünün yavaş yavaş deformasyona uğradığı, buna bağlı olarak da aktivasyon enerjisinin artıp oksijen iyonik iletkenliğin azalmasına neden olduğu bulgulanmıştır.

Çizelge 6.6 δ -DSB ince film katı elektrolit sisteminde katkı konsantrasyonuna bağlı aktivasyon enerjileri (eV) değişimi

% mol Dy₂O₃ Katkı Konsantrasyonu	Aktivasyon Enerjileri (eV)
10	1.16077
11	1.06503
12	1.02828
13	0.96834
14	0.89382
15	0.76954
16	1.71175
17	0.81017
18	1.00890
19	1.00609
20	0.99398
21	1.00358
22	1.00282
23	1.00640
24	1.01890
25	1.06816

6.2.1.7 δ DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin ölçüm sonuçlarının genel değerlendirmesi

Dy₂O₃'in Bi₂O₃ içerisine $0.01 \leq x \leq 0.25$ katkı aralığında katkılanmasıyla elde edilen katı karışımların, katkı miktarına, ısıtılma sıcaklığına ve ısıtılma süresine bağlı taramaları yapıldı. %1-8 mol katkı aralığında β -Bi₂O₃ tipi tek fazlı katı çözelti bölgesinin %10-25 mol katkı aralığında ise δ -Bi₂O₃ tipi katı çözelti bölgesinin oluşumu bulgulandı. Yüksek iletkenlik mertebesinde dolayı δ -DSB katı elektrolitlerinin çoğaltılmasına ve ince tabakalarının üretilmesine karar verildi. Üretilen ve optimize edilen ince film katı elektrolit tabakalar 4 eşit parçaya bölünüp boyutlandırıldıktan sonra karakterize edildi. İnce tabakaların karakterizasyonları sonucunda elektriksel iletkenlik özellikleri ve tanecik boyutlarının uygunluğundan dolayı $0.11 \leq x \leq 0.15$ katkı aralığında sentezlenen katı elektrolitlerin SOFC üretimine uygun olacağı sonucuna varıldı.

BÖLÜM VII

SONUÇLAR

1. Yapılan deneysel çalışmalarda $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$ ve $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ikili sistemlerinin sentezleri ve karakterizasyonları çalışılmıştır.
2. CeO_2 ve Pr_2O_3 katkılı ikili sistemlerde tek fazlı homojen sistem oluşmadığı için bu sistemlerin ince film üretimlerinden ve karakterizasyonlarından vazgeçilmiştir. Tek fazlı bölgelerin olduğu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ikili sistemi üzerinde çalışılıp, oluşan tekli ve çoklu faz bölgeleri belirlenerek, kristallografik ve elektriksel iletkenlik özellikleri incelenmiştir.
3. Karakterizasyonlar sonucunda $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ikili sisteminde, β -DSB ve δ -DSB tek fazlı olarak sentezlenmiştir. İkili sistemde baskın olarak yüzey merkezli kübik (*fcc*) tipi katı çözelti üretilmiştir.
4. Yüzey merkezli kübik (*fcc*) tipi katı çözelti kristallografik özellikleri bakımından karakterize edildikten sonra, var olabildikleri uygun katkı aralıkları belirlenmiştir. Bu aralıkları katkı maddesinin cinsi, katkı miktarı, ısıl işlem sıcaklığı, reaksiyon şartları v.s... değiştirdiği belirlenmiştir.
5. DSB sisteminde var olan yüzey merkezli kübik (*fcc*) tipi katı çözeltilerin, O^{2-} iyonu eksikliği içermelerinden dolayı (oksijen non stokiyometrisi), kusurlu kristal örgüye sahip oldukları anlaşılmıştır.
6. O^{2-} iyonlarının kristal örgü noktalarına yerleşimlerinin büyük bir olasılıkla gelişigüzel (ortalama, disordered) olduğu tahmin edilmiştir.
7. Öngörülen reaksiyon mekanizmasına göre Dy^{3+} katyonunun sıcaklık etkisi ile difüze olup yüzey merkezli kübik (*fcc*) birim hücredeki var olan boşluklara (muhtemelen örgüdeki boşluğa/boşluklara) yerleşmeleri söz konusudur, ancak bu difüzyonun oluşabilmesi için yüksek sıcaklık gerektiği belirlenmiştir.

8. Sentezlenen katı çözeltilerin, oksijen iyonik iletkenlik özelliğine sahip olduğu bulunmuştur.
9. Gözlenen elektriksel iletkenliğin Arrhenius tipi elektriksel iletkenlik davranışı ve iletkenlik mekanizmasının da zıplama (hopping) iletkenlik mekanizması olduğu öngörülmüştür.
10. Sıcaklık ve Dy₂O₃ katkı konsantrasyonu ile birlikte; elektriksel iletkenliğin de artış gösterdiği gözlenmiştir.
11. Düşük sıcaklıkta yüksek iletkenlik özelliği gösteren δ -DSB katı elektrolitlerinin ince tabakaları üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Tabakaların kırılmalıklarının oldukça düşük, homojenliklerinin ve düzgünlüklerinin iyi olduğu gözlenmiştir.
12. Mikro yapısal özellikler incelendiğinde; genel olarak katkı miktarı artıka tanecik boyutlarının küçüldüğü, kristallik derecesinde azaldığı görülmüştür. Buna bağılı olarak katkı miktarı artıka elektriksel iletkenlikte genel olarak düşmektedir.
13. δ -DSB sisteminde elde edilen tüm katı elektrolitlerin, diğer bilinen katı elektrolitler gibi endüstriyel uygulamalarda (SOFC) kullanılabilceğı, bilinen katı elektrolitlere alternatif olabilecekleri sonucuna varılmıştır.
14. İnce tabaka elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları, üretilen ince tabaka elektrolitlerden olan %11-15 mol δ -DSB malzemelerin SOFC yapımı için en uygun özelliklere sahip olduklarını göstermiştir.
15. Söz konusu ikili sistemde de en iyi elektriksel iletkenlik % 14 mol δ -DSB katı elektrolitinde gözlenmiştir. Sistemde gözlenen iletkenlik değeri, literatürde bilinen sistemlerle karşılaştırıldığında, on kat kadar daha iyi olduğu belirlenmiştir.
16. Literatürde bilinen diğer katı elektrolitlerden farklı olarak, bu çalışmada, iletkenlik derecesi ve çalışma verimi daha da yükseltilmiş, iyileştirilmiş katı elektrolit sentezi gerçekleştirilmiş, karakterizasyonu yapılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü, www.eie.gov.tr, 2010.
- [2] Romm, J., The car and fuel of the future, *Energy Policy*, 34, 2609-2614, 2007.
- [3] Haraldsson, K. and Alvfors, P., Effects of ambient conditions on fuel cell vehicle performance, *Journal of Power Sources*, 145, 298-306, 2005.
- [4] Solomon, B.D. and Banerjee, A., A global survey of hydrogen energy research, Development and policy, *Energy Policy*, 34, 781-792, 2006.
- [5] Ahluwalia, R.K. and Wang, X., Direct hydrogen fuel cell systems for hybrid vehicles, *Journal of Power Sources*, 139, 152-164, 2005.
- [6] Pischinger, S., Schönfelder, C. and Ogrzewalla, J., Analysis of dynamic requirements for fuel cell systems for vehicle applications, *Journal of Power Sources*, 420-427, 2005.
- [7] Kim, S., Shimpalee, S. and Van Zee, J.W., The effect of reservoirs and fuel dilution on the dynamic behavior of a PEMFC, *Journal of Power Sources*, 137, 43-52, 2004.
- [8] Hayashi, A., Kosugi, T. and Yoshida, H., Evaluation of polymer electrolyte fuel cell application technology R&Ds by gert analysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 931-941, 2005.
- [9] Kulaksız, A.A. ve Akaya, R., Yakıt pili sistemlerinde güç elektroniği uygulamaları, II.Ulusal Ege Enerji Sempozyumu ve Sergisi Bildiri Kitabı, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 26-28 Mayıs 2004.
- [10] Fıçıcılar, B., Yakıt pili türleri ve yakıt pilinin çalışma süreçleri, Yakıt pili araştırma merkezi, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü, 12 Mayıs 2008.
- [11] Acaroğlu, M., Alternatif Enerji Kaynakları, Atlas Yayın Dağıtım, İstanbul, Temmuz 2003.
- [12] Leontie, L., Caraman, M., Delibaş, M. and Rusu, G.I., Optical properties of bismuth trioxide thin films, *Mater.Res.Bull.*, 36, 1629-1637, 2001.
- [13] Takeyama, T., Takahashi, N., Nakamura, T. and Ito, S., Growth of the high reflectivity Bi₂O₃ glass films by atmospheric pressure halide CVD, *Opt. Mater.*, 26, 413-415, 2004.
- [14] Basu, A., Brinkman, A.W. and Hashemi, T., NTC characteristics of bismuth based ceramic at high temperature, *Int. J. Inorg. Mater.*, 3, 1219-1221, 2001.

- [15] Leontie, L., Caraman, M., Visinoiu, A. and Rusu, G.I., On the optical properties of bismuth oxide thin films prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 473, 230-235, 2005.
- [16] Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J. and Morante, J.R., Bi_2O_3 as a selective sensing material for NO detection, *Sensor. Actuat. B-chem.*, 99, 74-89, 2004.
- [17] Kobayashi, K. and Tsunoda, T., Oxygen permeation and electrical transport properties of 60 vol. % $\text{Bi}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_3$ and 40 vol. % Ag composite prepared by the sol-gel method, *Solid State Ionics*, 175, 405-408, 2004.
- [18] Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H. and Aldinger, F., Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 1801- 1826, 1999.
- [19] Löfberg, A., Boujmaï, S., Capoen, E., Steil, M.C., Pirovano, C., Vannier, R.N., Mairesse, G. and Bordes-Richard, E., Oxygen permeation versus catalytic properties of bismuth-based oxide ion conductors used for propene oxidation in a catalytic dense membrane reactor, *Catal. Today.*, 91-92, 79-83, 2004.
- [20] Kharton, V.V., Marques, F.M.B., Tsipis, E.V., Viskup, A.P., Vyshatko, N.P., Patrakeevev, M.V., Naumovich, E.N. and Frade, J.R., Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements, *Solid State Ionics*, 168, 137-151, 2004.
- [21] Kharton, V.V. and Marques, F.M.B., Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements I. the e.m.f. method, *Solid State Ionics*, 140, 381-394, 2001.
- [22] Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C.M. and Jitianu, M., Phases investigation in the antimony doped Bi_2O_3 system, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 1295- 1299, 2004.
- [23] Harwig, H.A., On the structure of bismuthsesquioxide: the α , β , γ , and δ -phase, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 444, 151-166, 1978.
- [24] Harwig, H.A. and Gerards, A.G., Electrical properties of the α , β , γ and δ phases of bismuth sesquioxide, *J. Solid. State. Chem.*, 26, 265-274, 1978.
- [25] Medernach, J.W. and Snyder, R.L., Powder diffraction patterns and structures of the bismuth oxides, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 494-497, 1978.
- [26] Chehab, S., Conflant, P., Drache, M., Boivin, J-C. and McDonald, G., Solid-state reaction pathways of sillenite-phase formation studied by high-temperature X-ray diffractometry and differential thermal analysis, *Mater.Res.Bull.*, 38, 875-897, 2003.

- [27] Dos Santos, T.O., Carvalho, J.F. and Hernandez, A.C., Synthesis and crystal growth of sillenite phases in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system, *Cryst. Res. Technol.*, 39, 868-872, 2004.
- [28] Turkoglu, O., Ari, M., Soylak, M. and Belenli, I., Synthesis and properties of β type $\text{Bi(III)}_{2-2x}\text{Dy(II)}_{2x}\text{O}_{3-x}\square_x$ solid solution, *J. Mater. Sci.*, 40, 2951-2957, 2005.
- [29] Crumpton, T.E., Francesconi, M.G. and Greaves, C., The structural chemistry of $\text{Bi}_{14}\text{MO}_{24}$ (M = Cr, Mo, W) phases: bismuth oxides containing discrete MO_4 tetrahedral, *J. Solid. State. Chem.*, 175, 197-206, 2003.
- [30] Turkoglu, O. and Belenli, I., Electrical conductivity of $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ solid solution, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 73, 1001-1012, 2003.
- [31] Drache, M., Structures, oxide mobility in Bi-Ln-O materials: heritage of Bi_2O_3 , *Chem. Rev.*, 107, 80-96, 2007.
- [32] Takahashi, T., Esaka, T. and Iwahara, H., Oxide ion conduction in the sintered oxides of MoO_3 -doped Bi_2O_3 , *J. Appl. Electrochem.*, 7, 31-35, 1977.
- [33] Cahen, H.T., Van Den Belt, T.G.M., De Wit, J.H.W. and Broers, G.H.J., The electrical conductivity of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ stabilized by isovalent rare-earth oxides R_2O_3 , *Solid State Ionics*, 1, 411-423, 1980.
- [34] Miyayama, M., Katsuta, S., Suenaga, Y. and Yanagida, H., Electrical conduction in $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ doped with Sb_2O_3 , *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, 585-588, 1983.
- [35] Takahashi, T., Iwahara, H. and Nagai, Y., High oxide ion conduction in sintered Bi_2O_3 containing SrO, CaO or La_2O_3 , *J. App. Electrochem*, 2, 97-104, 1972.
- [36] Chiodelli, G., Magistris, A., Spinolo, G., Tomasi, C., Antonucci, V. and Giordano, N., Electrical properties in the Bi-rich part of the Bi, Mo/O system, *Sol. Sta. Ion.*, 74, 37-45, 1994.
- [37] West, A.R., *Basic Solid State Chemistry*, Wiley, 64-67, 390-392, Chichester England, 1999.
- [38] Turkoglu, O., Soylak, M. and Belenli, I., Synthesis and characterization of β type solid solution in the binary system of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$, *Bull. Mater. Sci.*, 25, 583-588, 2002.
- [39] Ekhelikar, S. and Bichile, G.K., Synthesis and structural characterization of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ solid solutions, *Bull. Mater. Sci.*, 27, 19-22, 2004.

- [40] Drache, M., Obbade, S., Wignacourt, J.P. and Conflant, P., Structural and conductivity properties of $\text{Bi}_{0.775}\text{Ln}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ oxide conductors (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) with rhombohedral Bi-Sr-O type, *J. Solid. State. Chem.*, 142, 349-359, 1999.
- [41] Web Elements, Dibismuth Trioxide Properties, www.webelements.com/compounds/bismuth/dibismuth_trioxide.html, 2010.
- [42] Cullity, B., X-Işınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 83-94, 1966.
- [43] Skoog, A.D., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., Enstrumental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Özkan Matbaacılık, Ankara ,548-549, 272- 296, 1997.
- [44] Bruker AXS GmbH, Diffracplus PDF Maint Powder Diffraction Database Manage Software, Printed in the Federal Republic of Germany, 2000.
- [45] Brown, M. E., Introduction to Thermal Analysis Techniques , Applications G.B. at the University Press, Cambridge, 1988.
- [46] Karmazin, E., Barhoumi, R. and Satre, P., Use of microwaves in thermal analysis, *J. Thermal. Anal.*, 30, 43-47, 1985.
- [47] Karmazin, E., Barhoumi, R. and Satre, P., Microwaves, Thermodilatometry, *Thermochim. Acta*, 85, 291, 1985.
- [48] Arora, N., Deo, G., Wachs, I.E. and Hirt, A.M., Surfaces Aspects of bismuth metal oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, 159, 1-13, 1996.
- [49] Mackenzie, R. C., Differential Thermal Analysis Vol. 1, Academic Press, London, 1969.
- [50] Mackenzie, R. C., Differential Thermal Analysis Vol. 2, Academic Press, London, 1969.
- [51] Kane, P.F. and Larrabee, G.B., Characterization of Semiconductor Materials, McGraw Hill Book Co., U.S.A., 4, 1970.
- [52] Kumar, P.P. and Yashonath, S., Ionic Conduction in the Solid State, *J. Chem. Sci.*, 118, 135-154, 2006.
- [53] Yashima, M. and Ishimura, D., Crystal structure, disorder of the fast oxide-ion conductor cubic Bi_2O_3 , *Chemical Physics Letter*, 378, 395-399, 2003.
- [54] Boyapati, S., Wachsman, E.D. and Jiang, N., effect of oxygen sublattice ordering on interstitial transport mechanism, conductivity activation energies in phase-stabilized cubic bismuth oxides, *Solid State Ionics*, 140,149-160, 2001.

- [55] Shriver, D.F. and Atkins, P.W., *Anorganik Kimya*, Bilim Yayıncılık, Ankara, 515-516, 1999.
- [56] Yamashita, M., Resistivity correction factor for the four-probe method, *J.Phys. E. Sci. Instrum.*, 20, 1454-1456, 1987.
- [57] Topsoe, H., Geometric Factor In Four Point Resistivity Measurement, Semiconductor Division, Vedbaek, 38-40, 1968.
- [58] Gattow, G. und Schütze, D., *Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie B.*, 328, 44-68, 1964.
- [59] Jiang, N., Wachsmann, E. D. and Jung, S. H., A higher conductivity Bi₂O₃-based electrolyte, *Solid State Ionics*, 150, 347-353, 2002.
- [60] Yaremchenko, A. A., Kharton, V.V., Naumovich, E.N. and Tonoyan, A.A., Stability of δ -Bi₂O₃-based solid electrolytes, *Material Research Bulletin*, 35, 515-520, 2000.
- [61] Harwig, H.A. and Gerards, A.G., The polymorphism of bismuth sesquioxide, *Thermochimica Acta*, 28, 121-131, 1979.
- [62] Medvedeva, N. I., Zhukov, V. P. and Gubanov, V. A., Electronic structure, properties of δ -Bi₂O₃, *Fiz. Tverd. Tela*, 32, 1865-1867, 1990.
- [63] Boivin, J.C., Structural , electrochemical features of fast oxide ion conductors, *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 1261-1266, 2001.
- [64] Turkoglu, O. and Soyvak, M., Synthesis of the β , δ phases of Bi₂O₃ stabilized by Gd₂O₃, *Asian Journal of Chemistry*, 14, 3-4, 2002.
- [65] Turkoglu, O., Altıparmak, F. and Belenli, I., Stabilization of Bi₂O₃ polymorphs with Sm₂O₃ doping, *Chem. Pap.*, 57, 304-308, 2003.
- [66] Miyayama, M. and Yanagida, H., Oxygen ion conduction in γ - Bi₂O₃ doped with Sb₂O₃, *Journal of Materials Science*, 21, 1233-1236, 1986.
- [67] Nascimento, M.L.F. and Wanatabe, S., Universal curve of ionic conductivities in binary alkali tellurite glasses, *Brazilian Journal of Physics.*, 36, 795-798, 2006.
- [68] Kakinuma, K., Yamamura, H., Haneda H. and Atake, T., Oxide-ion conductivity of (Ba_{1-x}La_x)₂In₂O_{5+x} system based on brownmillerite structure, *Solid State Ionics*, 140, 301-306, 2001.
- [69] Gutierrez, D., Pena, O., Duran, P. and Moure, C., Crystal Structure, electrical conductivity, seeback coefficient of Y(Mn,Ni)O₃ solution, *J. European Ceramic Society*, 22, 567-572, 2002.

- [70] Cho, S. K., Park, S. H., Kim, K. H. and Choi, J. S., Electrical conductivity of the system $\text{ThO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$, Bulletin Korean Chemistry Soc., 9, 21-23, 1988.
- [71] Lee, S. H., Lee, J. H. and Kim, K. H., Electrical properties of pure, cadmium-doped indium sesquioxide, Bulletin Korean Chemistry Soc., 10, 418-422, 1989.
- [72] Nakayama, S. and Sakamoto, M., Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (RE= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy), Journal of European Ceramic Society, 18, 1413-1418, 1998.
- [73] Boyapati, S., Wachsman, E.D. and Chakoumakos, B.C., Neutron diffraction study of occupanc, positional order of oxygen ions in phase stabilized cubic bismuth oxide, Solid State Ionics, 138, 293-304, 2001.
- [74] Saatci, B., Ari, M., Gunduz, M., Meydaneri, F., Bozoklu, M. and Durmus, S., Thermal, electrical conductivities of Cd–Zn alloys, Matter 18, 10643–10653, 2006.
- [75] Zhong, G.H., Wang, J.L. and Zeng, Z., Ionic transport properties in doped $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, IOP Publishing, 29, 106-109, 2006.
- [76] Çolak, H., Bozoklu, M., Yılmaz, S., Arı, M. and Turkoğlu, O., Oxygen ionic conduction in the tetragonal type Bi_2O_3 solid solution doped with Dy_2O_3 , 2nd Turkish Crystallographic Meeting, Kayseri, 2006.
- [77] Wincewicz, K. C. and Cooper, J.S., Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, Journal of Power Sources, 140, 280–296, 2005.
- [78] Beckel, D., Bieberle-Hütter, A., Harvey, A., Infortuna, A., Muecke, U.P., Prestat, M., Rupp, J.L.M. and Gauckler, L.J., Thin films for micro solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 173, 325–345, 2007.
- [79] Xu, X., Xia, C., Huang, S. and Peng, D., YSZ thin films deposited by spin-coating for IT-SOFCs, Ceramics International, 31, 1061–1064, 2005.
- [80] Rose, L., Kesler, O., Tang, Z. and Burgess, A., Application of sol gel spin coated yttria-stabilized zirconia layers for the improvement of solid oxide fuel cell electrolytes produced by atmospheric plasma spraying, Journal of Power Sources, 173, 340-348, 2007.
- [81] 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.
- [82] Fruth, V., Dobrescu, G., Bratan, V., Hornoiu, C., Preda, S., Andronescu, C. and Popa, M., Structural and electrochemical features of Bi_2O_3 -based fast oxide ion conductors, Journal of the European Ceramic Society, 27, 4421-4424, 2007.

- [83] Li, R., Zhen, Q., Drache, M., Rubbens, A. and Vannier, R., Preparation mechanism of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.25}$ nano-crystalline solid electrolyte, *Journal of Alloys and Compounds*, 494, 446–450, 2010.
- [84] Turkoglu, O., Soylak, M. and Belenli, İ., Synthesis and characterization of β type solid solution in the binary system of Bi_2O_3 - Eu_2O_3 , *Bull. Mater. Sc.*, 25, 2002.
- [85] Jiang, N., Wachsman, E. and Jung, S., A higher conductivity Bi_2O_3 -based electrolyte, *Solid State Ionics*, 150, 347-353, 2002.
- [86] Turkoglu, O. and Soylak, M., Synthesis of β and δ phases of Bi_2O_3 Stabilized by Gd_2O_3 , *Asian Journal of Chemistry*, 14, 1698-1704, 2002.
- [87] Jung, S., Wachsman E.D. and Jiang, N., Structural stability and conductivity of cubic $(\text{WO}_3)_x$ - $(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y$ - $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}$, *International Journal of Ionics*, 3-4, 210- 214, 2002.
- [88] Benkaddour, M., Steil, M.C., Drache, M. and Conflant P., The influence of particle size on sintering and conductivity of $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.105}\text{V}_{0.045}\text{O}_{1.545}$ ceramics, *Journal of Solid State Chemistry*, 155, 273-279, 2000.
- [89] Im, J.M., Youa, H.J., Yoona, Y.S. and Shin, D.W., Synthesis of nano-crystalline $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-x}$ for IT-SOFC by aerosol flame deposition, *Ceramics International*, 34, 877–881, 2008.
- [90] Changsheng, D., Hongfei, L., Kazuhisa, S., Yoshifumi T., Hiromichi, O., Mabito, I., Chiharu, W. and Toshiyuki, H., Preparation of doped ceria electrolyte films for SOFCs by spray coating method, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30, 241–245, 2009.
- [91] Beckel D., Bieberle-Hütter A., Harvey A., Infortuna A., Muecke, U.P., Prestat M., Rupp J.L.M. and Gauckler L.J., Thin films for micro solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 173, 325–345, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Ersay ERSOY, 03.09.1984 tarihinde Mersin’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Mersin’de tamamladı. 2003 yılında girdiği Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden 2007 yılının Haziran ayında mezun oldu. 2007 yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Lisans ve yüksek lisans öğreniminde yakıt pilleri üzerine araştırma çalışmalarına devam etti. 2008 yılının Aralık ayı ile 2010 yılının Ağustos ayı arasında 108T377 nolu “Gd₂O₃, Dy₂O₃, Nb₂O₃ ve Ta₂O₅ Dope Edilmiş Bi₂O₃ Tabanlı Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin (SOFC) Üretilmesi” başlıklı Tübitak projesinde araştırmacı olarak görev aldı. Yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi olan yakıt hücreleri üzerine çeşitli araştırma projelerinde görev aldı. Şimdiye kadar gerçekleştirdiği çalışmalarından ulusal bilimsel kongrelerde 9, uluslararası/uluslararası katılımlı bilimsel kongrelerde ise 5 tebliği yayınlandı. Indexli dergilerde 2 makalesi yayınlandı ve toplamda 3 atıf aldı.

E-mail : ersayersoy@gmail.com

ersayersoy@hotmail.com

GSM : +90 532 450 99 77

+90 549 450 99 77

Fax : +90 324 336 67 65

Adres : Mahmudiye Mah. Şehit Ahmet

Ersoy Cad. Fitnat Ersoy İşhanı

No: 13/3 33070

Akdeniz / MERSİN

