



TETRAGONAL $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ İKİLİ SİSTEMLERİNDE İYONİK İLETKENLİĞİN İNCELENMESİ VE KATKI CİNSİNE BAĞLILIĞI ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Eu}, \text{Sm}$)

Serdar YILMAZ*

Gazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Ankara

ÖZET

Bu çalışmada, daha önceki çalışmalarda sentezlenmiş olan tetragonal yapıdaki $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ ikili bileşiklerin elektriksel iletkenlikleri, aktivasyon enerjileri ve katkı cinsinin iletkenlik üzerine etkisi araştırıldı. Bu amaçla Bi_2O_3 fazlarının kristal yapısı ve örgü kusuruna ait literatür kısaca verildi, katkı cinsinin etkileri açıklandı. Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan Bi_2O_3 temelli elektrolit seramikler yapılarında örgü kusuru içerirler ve bu kusur oksijen iyonik iletkenliğe sebep olur. Katkı maddesinin iyonik yarıçapı arttıkça örgü kusuru artar. Bundan dolayı elektriksel iletkenlik de artar.

Anahtar Kelimeler: Bizmut trioksit (Bi_2O_3); Katı oksit yakıt hücresi; İyonik iletkenlik; Özdirenç düzeltme faktörü.

INVESTIGATION OF IONIC CONDUCTIVITY AND RELATIONSHIP WITH DOPANT TYPE IN THE TETRAGONAL $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ BINARY SYSTEMS ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Eu}, \text{Sm}$)

ABSTRACT

In this study, electrical conductivity, activation energy and relationship with dopant rate of electrical conductivity of tetragonal $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ binary systems synthesized at previous studies were investigated. For this aim the literature of crystal structure and lattice defect of Bi_2O_3 polymorphs was shortly given, the effects of dopant rate explained. Bi_2O_3 based ceramic electrolytes which are used in solid oxide fuel cell have crystal defect in lattice and this defect causes oxygen ionic conductivity. Electrical conductivity increases with the increase of the ionic radii. Therefore electrical conductivity also increases.

Keywords: Bismuth trioxide (Bi_2O_3); Solid oxide fuel cell; Ionic conductivity; Resistivity correction factor.

*E-posta: sryilmaz@yahoo.com ; yilmaz@dogabel.org.tr

1. GİRİŞ

Dünyada hızla artan enerji ihtiyacı ve buna karşılık hızla tükenen enerji kaynaklarından dolayı son yıllarda bilim insanları alternatif enerji kaynakları konusundaki araştırmalara yönelmişlerdir. Buna, günümüzde oldukça popüler bir konu olan ve günlük hayattaki uygulaması gün geçtikçe artan katı oksit yakıt hücrelerini (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC) bir örnek olarak verebiliriz. SOFC temel olarak, katı halde oksijen iyonik iletkenliğine sahip bir katı elektrolitten ve katı elektrotlardan oluşmaktadır. Teorik olarak bir katı elektrolitte enerji dönüşümü % 100'dür. Ancak pratikte şu ana kadar bilinen en verimli elektrolitlerde bile bu dönüşüm %60–70 civarındadır. Bu yüzden katı oksit elektrolitler ile ilgili bilimsel çalışmalar, verimi daha yüksek yeni katı elektrolitlerin sentezlerine yönelmiştir.

Bi_2O_3 fazları elektriksel iletkenlik bakımından oldukça ilginç özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı endüstride bazı katı elektrolitlerin üretiminde temel madde olarak kullanılmalarının yanında, katı elektrokimyasal pillerde de kullanılmaktadırlar. Bi_2O_3 tipi katı elektrolitlerin en çarpıcı özelliği oldukça iyi oksijen iyonu elektriksel iletkenliği gösterebilmesidir ve oksijen iyonları ana yük taşıyıcılarıdır. Bu özelliğinden dolayı Bi_2O_3 katı elektrolitleri geniş bilimsel, endüstriyel ve teknolojik uygulama alanlarına sahiptir. Yapılan bilimsel çalışmalar daha düşük sıcaklıklarda çalışan, daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliğine ve daha yüksek verime sahip olan yeni elektrolitlerin üretilmesi, karakterize edilmesi gibi konularda yoğunlaşmıştır ve hala günümüzde de güncelliğini korumaktadır.

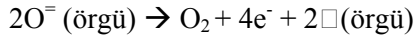
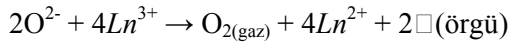
1.1 Bi_2O_3 Kristal Modifikasyonları

Bi_2O_3 bileşiğinin dördü üzerinde yoğun olarak çalışılan ve ikisi yeni keşfedilen toplam altı farklı kristal modifikasyonu (fazı) vardır. Bu fazlar; monoklinik faz ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), iç merkezli kübik (bcc) faz ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$), yüzey merkezli kübik (fcc) faz ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), tetragonal ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) faz, ortorombik faz ($\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$) ve triklinik fazdır ($\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Saf Bi_2O_3 için bu fazlardan oda sıcaklığında kararlı olan allotropu $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazıdır. β , γ ve δ -fazları ise yüksek sıcaklıklarda oluşan kararsız kristal modifikasyonlardır. Bazı oksit bileşiklerin çeşitli reaksiyonlar ile saf Bi_2O_3 içerisine katılanmasıyla kararsız fazlar oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilir. Bu şekilde oda sıcaklığında kullanılacak bir katı oksijen iyonik iletken elektrolit üretilmiş olur. Bi_2O_3 fazlarının sentezlenmesinde katkı maddesinin cinsi, katkı oranı, ısıl işlem süresi, ısıl işlem sıcaklığı, soğutma hızı (kendi halinde soğuma veya ani soğutma), öğütme süresi ve sıklığı, tanecik boyutları v.b. parametreler etkili olmaktadır.

1.2 Kristal Yapıda Örgü Kusuru

Katkılama yoluyla oda sıcaklığında kararlı hale getirilmiş ve sitokiyometrik olmayan δ -Bi₂O₃, γ -Bi₂O₃ ve β -Bi₂O₃ fazları kristal örgülerinde örgü kusurları içermekte olup, literatürde bu kusurların katkı miktarının artışıyla artan, O²⁻ iyonu eksikliğinden kaynaklanan kusurlar olduğu belirtilmektedir [1-7]. Diğer taraftan katkı miktarı arttıkça birim hücreye ait örgü parametresi de değişmektedir [2,3,6,7]. Örgü parametresindeki bu değişimin sebebi, katkılanan herhangi bir M_xO_y oksit bileşiğinin (aliovalent katkının) Mⁿ⁺ katyonu ile Bi³⁺ katyonlarının yer değiştirerek örgüye yerleşmesi, yer değiştirme sırasında meydana gelen katkı katyonlarındaki yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları ve yer değiştiren katyonlar arasındaki efektif iyon yarıçapları arasındaki farktır [2,6,7]. İyonik yarıçapların farklılığı aynı zamanda elektriksel iletkenliği de etkiler [3,8].

Kararlı hale getirilme çalışmalarında en çok incelenen katkı maddesi Lantanit (Ln) grubu elementlerin Ln₂O₃ oksit bileşikleridir. Katkılanan Ln₂O₃ oksit bileşikleri aşağıda gösterilen denkleme göre yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu vermektedirler ve yapıda oluşan oksijen iyonu boşluğu aşağıdaki reaksiyon denkleminde görülen mekanizma ile meydana gelir.



Burada \Box sembolü örgüdeki oksijen iyonu boşluğunu gösterir. Bu reaksiyon denkleminde göre katkılanan Ln³⁺ iyonu Ln²⁺ iyonuna indirgenir, örgüdeki her iki Bi³⁺ iyonu ile yer değiştiren her iki Ln²⁺ iyonu başına örgüden bir adet O²⁻ iyonu ayrılır ve yapıda oksijen iyon boşluğu meydana gelir [2,6,7]. Faz değişimi ile birlikte gerçekleşen katyonların yükseltgenmesi sırasında, var olan O²⁻ anyonları rastgele olarak O₂ molekülüne dönüşerek örgüden ayrılır ve böylece örgüde oksijen kaybı meydana gelir [2,6,7,9].

1.3 Bi₂O₃ Fazlarının İletkenlik Özellikleri

Bi₂O₃ içerisine yapılan katkıdan dolayı kristal yapıda meydana getirilen oksijen kusurları, kararlı hale getirilmiş β , γ , δ fazlarında oksijen iyon iletkenliğine yol açar [2,4,6,7]. Oksijen iyonları mobil yük taşıyıcılarıdır. Bu malzemeler oksijen iyonik iletkenliklerinin ölçümü ile karakterize edilebilir. Saf β -Bi₂O₃ yüksek sıcaklıkta hızlı iyonik iletkenlik olarak adlandırılan yüksek iletkenlik gösterdiği daha önce Harwig ve Gerards (1979) tarafından bildirilmiştir [10]. Katkılı Bi₂O₃ için iletkenlik miktarı, günümüzde kullanılan zirkonya elektrolitlerin aynı sıcaklık değerine ait iletkenlikleri ile kıyaslandığında birkaç kat

daha büyüktür. Elektriksel iletkenlik, kristal yapıdaki O^{2-} anyonu boşluk miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Anyon boşluk miktarını ise katkı maddesinin cinsi ve miktarı belirler. Genel olarak yüksek sıcaklık ve yüksek katkı miktarı elektriksel iletkenliği artırır [1,2]. Katkı maddesinin miktarı arttıkça kristaldeki örgü kusuru olan deşik miktarı artacağından iletkenliğin de artması beklenir.

1.4 Özdirençin Ölçülmesi

Özdirenç malzemenin ayırıcı bir özelliğidir. Bir malzemenin özdirençinin belirlenmesinde iletkenlik ölçümü için en etkili yol 4-nokta kontak iletkenlik ölçüm yöntemidir. Bu yöntemde kontak temas noktalarının direnci hesaba girmez ve ölçülen direnç değeri sadece numuneye ait olur. Bir numunenin hesaplanan özdirenç değeri ile numunenin geometrik yapısı arasında fonksiyonel bir ilişki vardır. Özdirenç genel bir formülle aşağıdaki şekilde verilir [11].

$$\rho = \frac{V}{I}G \quad (1)$$

Burada G gösterimi numunenin boyutlarını ve kontakların durumunu içeren bir denklemler topluluğudur ve *geometrik özdirenç düzeltme katsayısı* olarak tanımlanır. Bu düzeltme faktörü numunenin kalınlığına ve geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, bağlantı uçlarının numune üzerinde bulunduğu konuma ve diziliş düzenine bağlı olarak değişir [12].

1.5 Aktivasyon Enerjisi

n-tip iletken numunenin deneysel olarak elde edilebilen elektriksel iletkenliği aşağıdaki şekilde verilir [13,14].

$$\sigma = nq\mu \quad (2)$$

Burada σ elektriksel iletkenlik, n birim (V) hacimdeki yüklü taşıyıcıların (N) sayısı, q taşıyıcının yük miktarı, μ yük taşıyıcıların mobilitesidir. Eş. 2'deki q yükü iyonik iletken için "Ze" değerine eşittir. İyonik iletken bir katıda yük taşıyıcılarının kaynağı örgüdeki yüklü boşluklardır. Bu durum bir örgü kusurudur ve bu kusurun miktarı, kusuru yaratan katkı miktarına bağlıdır. Sentezlenmiş bir malzemede örgü kusuru sayısı hacim içerisinde sabit olduğuna göre malzeme içerisinde belirli sıcaklık aralığında taşıyıcı yoğunluğu da sabit olur (Eş. 3.).

$$n = \frac{N}{V} \quad (3)$$

n taşıyıcı yoğunluğunun numune örgüsünde dağılımının homojen olmaması, yüklü taşıyıcıların difüzyonunu meydana getirir. Taşıyıcılar yüksek yoğunluklu bölgelerden düşük yoğunluklu bölgeye doğru hareket ederler. İyonik yük taşıyıcıları kristal içinde difüzyona başladıkları zaman mobiliteleri Nerst-Einstein denklemi ile verilir [13,15].

$$\mu = \frac{v_d}{E} = \frac{q}{k_b T} D \quad (4)$$

Burada v_d yük taşıyıcılarının sürüklenme hızı, E yük taşıyıcılarını göçe zorlayan elektrik alan, k_b Boltzmann sabiti, T ortam sıcaklığı, D taşıyıcı difüzyonu katsayısıdır. Nerst-Einstein denklemine göre taşıyıcı difüzyonu katsayısı $D = D_0 e^{-E_a/kT}$ şeklinde verilir [13]. Bu durumda mobilitenin sıcaklık ve difüzyona bağlı değişimi denklemi aşağıdaki gibi olur.

$$\mu = \frac{q D_0}{k_b T} e^{-E_a/kT} = \mu_0 e^{-E_a/kT} \quad (5)$$

Buradaki E_a *aktivasyon enerjisi* olarak tanımlanır. μ_0 ise ön-üstel fonksiyondur. Eş. 2. denklemi yeniden düzenlenirse iyonik iletken bir katı için aşağıdaki şekle dönüşür [2,5,13,14,15,16].

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-E_a/kT} = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (6)$$

Eş. 6.'da σ_0 ve A gösterimi ön-üstel fonksiyondur ve A sıcaklıktan bağımsız sabit bir değerdir. Bu değerlerin hesaplanması mobilite ve buna bağlı olarak da n taşıyıcı yoğunluğu, difüzyon ve sürüklenme hızı hakkında bilgi verir. Eş. 6.'da 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. Aktivasyon enerjilerini ölçmek, üretilen bileşikler karakterize etmede önemli bir değerlendirme yöntemidir. Çoğu yüksek oksijen iyonik iletken E_a aktivasyon enerjisi, katkı maddesinin artma miktarına karşılık sabit kalır. Aktivasyon enerjisinin sabit olması, sabit olduğu sıcaklık aralığında iletkenlik mekanizmasının değişmediğini gösterir. İletkenlik mekanizması değişince enerji değeri de değişiklik gösterir. İletkenlik mekanizmasının değişimi numunelerde kristal yapının ve taşıyıcı yüklerinin cinsinin değişmesi gibi olgulara işaret eder.

2. DENEYSEL YÖNTEM

2.1 Numunelerin Hazırlanması

Numuneler tetragonal β -faz formunda daha önceki bildirilen çalışmalarda katı hal reaksiyonu ile üretildi [7,17,18]. Katkı malzemesi Ln_2O_3 oksit bileşiklerinin mol oranı $0.01 \leq x \leq 0.10$ sitokiyometrik aralığında katı seramik oksit karışımlar olarak elde edildi. Eldeki numuneler iletkenlik ölçümleri için preslenip tabletler haline getirildi. Presleme işlemi Specac marka pres makinesi ile 1.3 mm çapında ve 980 MPa basınç altında yapıldı. Tabletler preslendikten sonra 600 °C sıcaklıkta 10 saat kalsine edildi. Presleme sonucunda numunelerde presleme öncesine oranla sertliklerinde artış gözlemlendi. Ayrıca kalsinasyon sonrasında sıcaklığın etkisiyle numunelerin renklerinde ve sertliklerinde de değişim gözlemlendi.

2.2 İletkenlik Ölçümü

β -tipi Bi_2O_3 katı çözeltilerinin toplam elektriksel iletkenliği (σ_T) 4-nokta kontak DC metodu ile sıcaklığa bağlı olarak ölçüldü. Oda sıcaklığında yalıtkan olması beklenen numunelerin oksijen iyonik iletken seramikler olması ve yüksek sıcaklıkta iletkenliklerinin artmasından dolayı, iletkenlik ölçümleri numunenin erime sıcaklığı ya da faz dönüşümü sıcaklığına kadar sürdürüldü. Birbiriyle eşit aralıklarla yan yana dizilmiş ve dairesel numunelerin merkezine ortalanmış dört uçtan oluşan özel iletkenlik ölçüm kiti ile kurulan düzenele ölçüm deneyleri yapıldı. Deneyler sırasında herhangi bir iletken yapıştırıcı kullanılmadı. Bütün ölçüm süreci kurulan DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yürütüldü. İletkenlik ölçüm sisteminde güç kaynağı olarak dijital kontrolcüye sahip Keithley 2400, veri toplamak için de Keithley 7700 Scanner kart içeren Keithley 2700 dijital multimetre, verilerin bilgisayara aktarılması ve cihazların uzaktan kontrolü için Keithley 488.2 Interface kart ve IEEE-488.2 bus kablo kullanıldı. GPIB portlarına sahip olan cihazların veri aktarımında GPIB protokolü kullanıldı. Verilerin scanner kart üzerinden toplanması için *Keithley Integra Up&Running* yazılımı, güç kaynağından istenilen değerlerde akım elde etmek için de Pascal programlama dilinde oluşturulmuş bir yazılım kullanıldı.

Hazırlanan numunelerin geometrisi t kalınlığında, d çapında dairesel geometriye sahip disklerdir. Bu disk tabletlerin boyutları ve bağlantı uçları arası s mesafesi Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1.

Numune boyutları ve oranları

| t | s | d | t/s | d/s |
|---------|---------|---------|------|-----|
| 0.11 mm | 0.20 mm | 1.30 mm | 0.55 | 6.5 |

Geometri oranlarına bakıldığında Eş. 1’de kullanılacak olan gerekli geometrik düzeltme faktörü ve F ek düzeltme faktörleri aşağıdaki gibi olacaktır [19].

$$G = 2\pi s F_1 \left(\frac{t}{s} \right) F_2 \left(\frac{d}{s} \right) \quad (7)$$

$$F_1 \left(\frac{t}{s} \right) = \frac{t/s}{2 \ln \left(\frac{\sinh(t/s)}{\sinh(t/2s)} \right)} = 0.345267 \quad (8)$$

$$F_2 \left(\frac{d}{s} \right) = \frac{\ln 2}{\ln 2 + \ln \left[\frac{\left((d/s)^2 + 3 \right)}{\left((d/s)^2 - 3 \right)} \right]} = 0.829720 \quad (9)$$

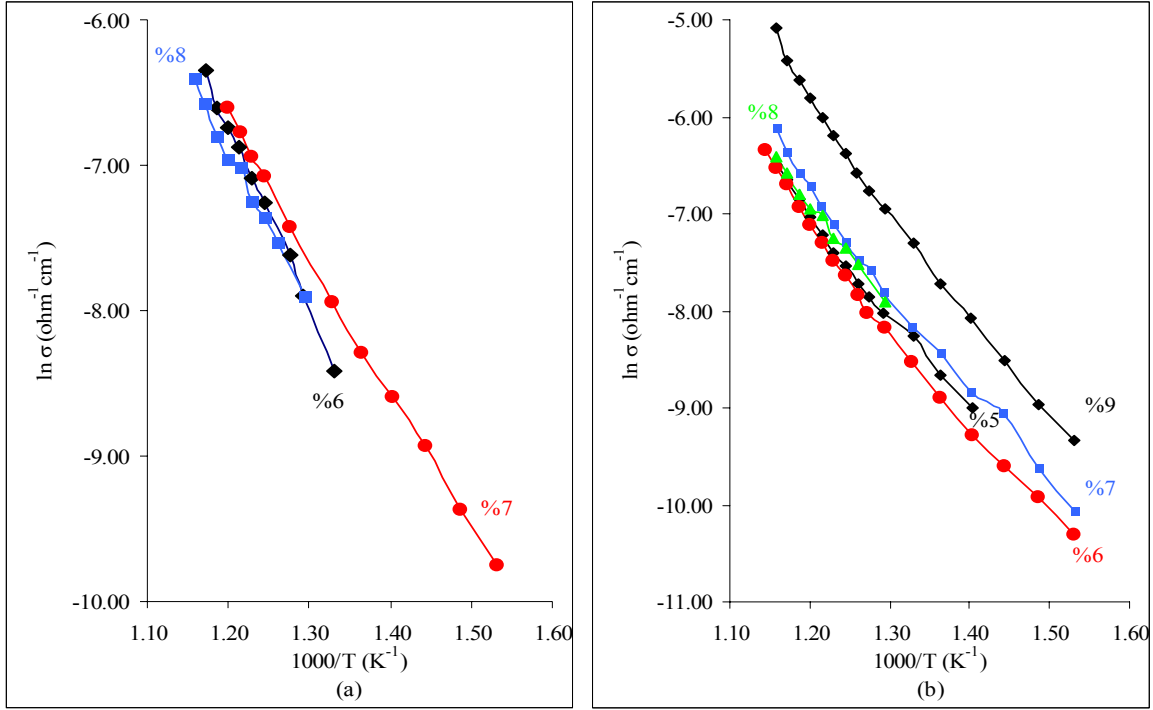
İletkenlik ölçümlerinde ilk olarak bütün numunelerin oda sıcaklığında yalıtkan olduklarını görmek amacıyla oda sıcaklığındaki fırın ortamında, 10-200 V aralığında ve 10 V basamaklı artışla I-V taraması yapıldı. Ardından kapalı fırın içinde 100 °C de en az 5 saat bekletildi ve sonrasında sıcaklık kademeli olarak artırılarak 800 °C sıcaklığa kadar ısıtıldı. Her sıcaklık artışında sabit 5 V gerilim altında I ve V değerleri ölçüldü. 5 V gibi düşük gerilim uygulanmasının yüksek numune direncinden dolayı temas noktalarında meydana gelen ısınmayı oldukça düşüreceği beklendi. Hesaplanan iletkenlik değerleri ile “ln(σ_T) - 1000/T” grafikleri çizildi.

Katkı cinsinin iletkenliğe katkısı üzerinde çalışıldı. Bunun için örgüye yerleşen Ln²⁺ katyonu yarıçapına karşılık yine β -faz yapıların en yüksek iletkenlik değerleri ile grafik çizildi. İyonik yarıçap arttıkça elde edilecek en yüksek iletkenlik değerinin değişimi belirlendi.

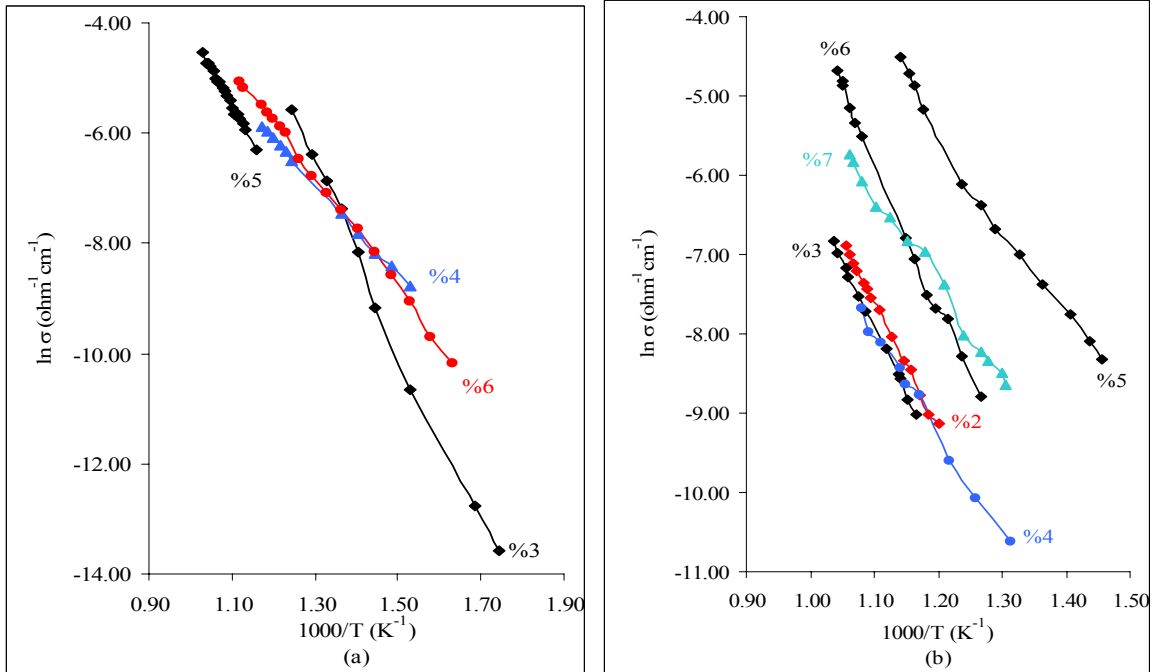
2.3 Aktivasyon enerjisi

Elektriksel iletkenlik denkleminde (Eş. 6) herhangi bir sıcaklıktaki aktivasyon enerjisi belirlenebilir [1,5,14,16]. Elde edilen iletkenlik değerleri ve gözlemlendiği sıcaklık değerleri kullanılarak bütün numunelere ait Arrhenius eğrilerini oluşturmak amacıyla “ln(σ_T) - 1000/T” grafikleri kullanıldı. Bu amaçla tüm numunelerin aşağıda verilen denkleme uygun Arrhenius eğrileri çizildi.

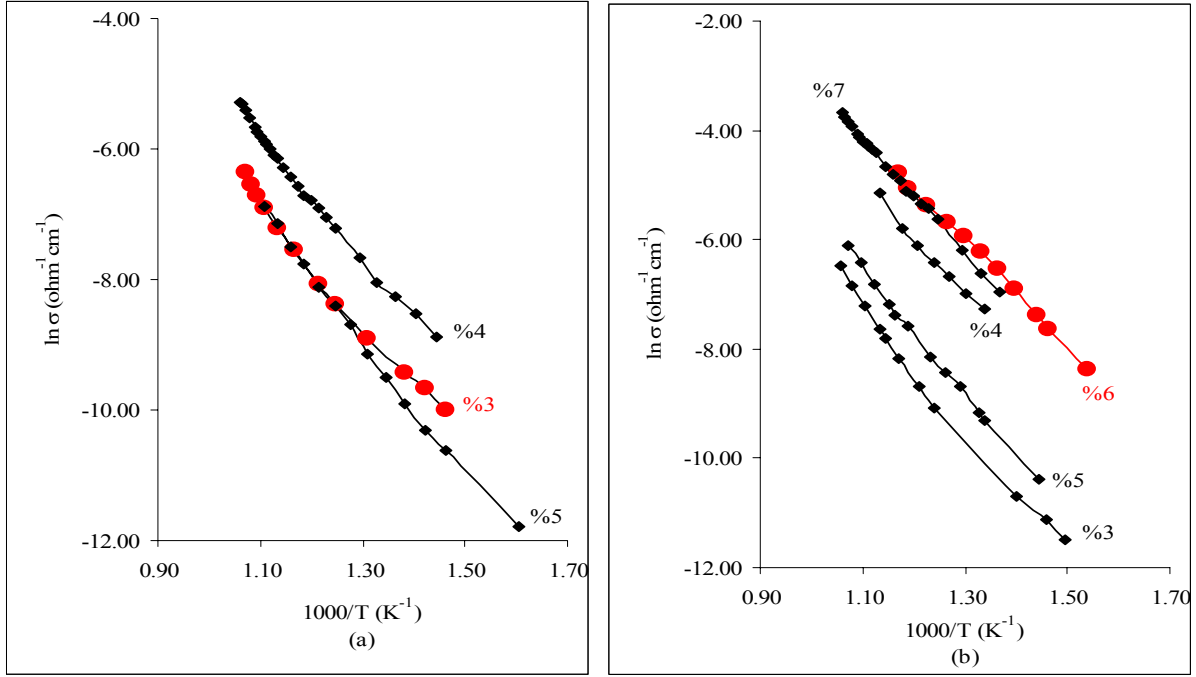
$$\ln(\sigma) = - \left(\frac{E_a}{k} \right) \frac{1}{T} + \ln \sigma_0 \quad (10)$$



Şekil 1. Dy₂O₃ katkılı numunelerin Arrhenius eğrilerinin incelendiği elektriksel iletkenlik eğrileri (a) 750 °C ve (b) 800 °C’de sentezlenen numuneler.



Şekil 2. Eu₂O₃ katkılı numunelerin Arrhenius eğrilerinin incelendiği elektriksel iletkenlik eğrileri (a) 750 °C ve (b) 800 °C’de sentezlenen numuneler.



Şekil 3. Sm_2O_3 katkılı numunelerin Arrhenius eğrilerinin incelendiği elektriksel iletkenlik eğrileri
(a) 750 °C ve (b) 800 °C’de sentezlenen numuneler.

Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3’de görülen eğrilerin eğimlerinden her %mol katkı oranı için ortalama E_a aktivasyon enerjisi hesaplandı. Bu eğrilerin hangi sıcaklık aralığına ait olduğu Tablo 2’de görülmektedir. Bu sıcaklık aralıkları tetragonal β -fazın kararlı olduğu sıcaklık aralığıdır. Daha düşük sıcaklıkta numune henüz iletken hale geçmemiş, daha yüksek sıcaklıkta da faz dönüşümü gerçekleştiği için tetragonal yapı bozulmuştur. Faz dönüşümü ile birlikte iletkenlik mekanizması değişmeye başladığı ve karışık tip iletkenliğe geçildiği için bu sıcaklık değerinden sonrası dikkate alınmadı. Yüksek sıcaklıkta faz dönüşümünün gerçekleştiği ve bu durumun iletkenlik eğrileri ile gözlenebildiği daha önceki çalışmalar ile bildirilmiştir [17,18].

Tablo 2.

Arrhenius eğrilerinin ait olduğu sıcaklık aralıkları

| Isıl İşlem Sıcaklığı (°C) | x (% mol) | β -Faz Sıcaklık Aralıkları, (T_1-T_2) (°C) | | |
|---------------------------|-----------|--|-----------|-----------|
| | | $Ln = Dy$ | $Ln = Eu$ | $Ln = Sm$ |
| 750 | 3 | - | 400-530 | 410-660 |
| | 4 | - | 380-580 | 420-670 |

| | | | | |
|-----|---|---------|---------|---------|
| | 5 | - | 590-700 | 350-630 |
| | 6 | 480-580 | 340-620 | - |
| | 7 | 380-580 | - | - |
| | 8 | 500-600 | - | - |
| 800 | 2 | - | 560-675 | - |
| | 3 | - | 585-692 | 475-670 |
| | 4 | - | 488-653 | 475-610 |
| | 5 | 440-590 | 335-572 | 420-660 |
| | 6 | 380-600 | 515-685 | 330-570 |
| | 7 | 340-590 | 493-669 | 460-670 |
| | 8 | 500-610 | - | - |
| | 9 | 380-590 | - | - |

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Katkı cinsinin iletkenliğe etkisi

Tüm numunelerin iletkenliklerini kıyaslamak için çalışılan ikili sistemlerin en yüksek iletkenlik değerlerini içeren [Tablo 3](#) oluşturuldu. Bu tabloda her katkı katyonuna ait ilk iki satır tetragonal fazda olan ikili bileşiklerin iletkenliklerini göstermektedir. Üçüncü satırlarda ise malzemenin β -fazında olup olmadığı dikkate alınmamıştır. Sm^{3+} için en yüksek değer yine β -fazının kendisi olmuştur. İletkenlik değerlerine bakıldığında, başlangıçta yalıtkan olan numuneler sıcaklıkla beraber yüksek kabul edilebilecek değerlere ulaşmıştır. İletkenlik değerlerinin 10^{-1} mertebelerine ulaştığı ve ölçümlerin yüksek sıcaklıklarda yapıldığı göz önünde bulundurulduğunda 4-nokta iletkenlik ölçümünün isabetli bir ölçüm tekniği olduğu görülmektedir.

Üretilmiş olan β -fazındaki ikili bileşiklerin en yüksek iletkenlik değerlerinin katkı katyonunun (Ln^{2+}) yarıçapına (R(II)) bağlılığı [Tablo 4](#) ve [Şekil 4](#)'de görülmektedir. [Tablo 4](#)'deki değerler 800 °C sıcaklıkta üretilmiş ve β -fazında olan numunelerin gösterdikleri en yüksek iletkenlik değerleridir. Katkılanan Ln_2O_3 bileşiğinin cinsinin elektriksel iletkenliğine etkisi olarak katkı katyonlarının iyonik yarıçapları arasındaki farklılığın olduğu düşünülmüştür ([Tablo 5](#)).

[Şekil 4](#)'den de görüldüğü gibi β -faz ikili sistemlerde katkı katyonun iyonik yarıçapı arttıkça iletkenlik de artmıştır. Bu durum, çalışmanın giriş kısmında belirtildiği gibi daha önce bildirilmiş

çalışmalarla uyumlu bir sonuçtur. Deneysel sonuç ve literatür bilgileri bir arada düşünüldüğünde elektriksel iletkenliği iyonik yarıçap etkilemektedir.

Tablo 3.

(Bi₂O₃)_{1-x}(Ln₂O₃)_x ikili sisteminde gözlenen en yüksek iletkenlik değerleri

| (Bi ₂ O ₃) _{1-x} (Ln ₂ O ₃) _x | | | | | |
|---|-----------------------|-----------|-----|----------------------|---|
| Ln | Sentez Sıcaklığı (°C) | x (% mol) | Faz | Ortam Sıcaklığı (°C) | σ _{Tot.} (ohm ⁻¹ cm ⁻¹) |
| Dy ³⁺ | 750 | 8 | β | 600 | 0.002 |
| | 800 | 9 | β | 600 | 0.006 |
| | 800 | 9 | - | 745 | 1.450 |
| Eu ³⁺ | 750 | 5 | β | 690 | 0.387 |
| | 800 | 6 | β | 685 | 0.009 |
| | 800 | 5 | - | 685 | 0.570 |
| Sm ³⁺ | 750 | 4 | β | 670 | 0.005 |
| | 800 | 7 | β | 670 | 0.029 |
| | 800 | 7 | β | 670 | 0.029 |

Tablo 4.

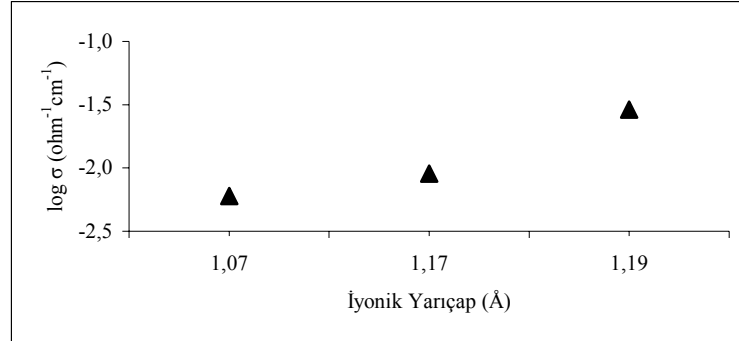
(Bi₂O₃)_{1-x}(Ln₂O₃)_x ikili sistemlerinde Ln²⁺ katyonu yarıçap ile iletkenlik değerlerinin karşılaştırması

| Ln | Sentez Sıcaklığı (°C) | x (% mol) | Faz | σ _{Tot.} (ohm ⁻¹ cm ⁻¹) | R(II) (Å) |
|----|-----------------------|-----------|-----|---|-----------|
| Dy | 800 | 9 | β | 0.006 | 1.07 |
| Eu | 800 | 6 | β | 0.009 | 1.17 |
| Sm | 800 | 7 | β | 0.029 | 1.19 |

Tablo 5.

İyonların iyonik yarıçapları [20,21]

| İyon | Bi ³⁺ | O ²⁻ | Dy ³⁺ | Dy ²⁺ | Eu ³⁺ | Eu ²⁺ | Sm ³⁺ | Sm ²⁺ |
|-------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| R (Å) | 1.02 | 1.40 | 0.91 | 1.07 | 0.95 | 1.17 | 0.96 | 1.19 |



Şekil 4. β -fazındaki ikili sistemlerin katkı katyonu iyonik yarıçapına bağlı iletkenlik değişimi.

3.2 Aktivasyon Enerjileri

Aktivasyon enerjilerini kıyaslamak amacıyla Tablo 6 oluşturuldu. Bu tablodan en düşük aktivasyon enerjisi görülebilir.

Tablo 6.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemlerine ait aktivasyon enerjilerinin karşılaştırması

| | | $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ | | |
|---------------------------------|-----|--|-------------------------|-------------------------|
| | | E_a (eV) | | |
| Sentez Sıcaklığı (°C) x (% mol) | | $\text{Ln} = \text{Dy}$ | $\text{Ln} = \text{Eu}$ | $\text{Ln} = \text{Sm}$ |
| 750 | 3 | - | 1.4 | 0.8 |
| | 4 | - | 0.7 | 0.8 |
| | 5 | - | 1.2 | 0.9 |
| | 6 | 1.1 | 0.9 | - |
| | 7 | 0.8 | - | - |
| | 8 | 0.9 | - | - |
| 800 | 2 | - | 1.3 | - |
| | 3 | - | 1.4 | 1.0 |
| | 4 | - | 1.1 | 0.9 |
| | 5 | 0.9 | 0.8 | 1.0 |
| | 6 | 0.9 | 1.6 | 0.8 |
| | 7 | 0.8 | 1.0 | 0.9 |
| | 8 | 1.0 | - | - |
| 9 | 1.0 | - | - | |

Numunelerin aktivasyon enerjileri kıyaslandığında birbirine yakın enerji değerleri ortaya çıkmıştır. Ortalama olarak aktivasyon enerjileri 1 eV civarında değişmektedir. Genel olarak Eu₂O₃ katkılı numunelerin aktivasyon enerjileri daha yüksek, Dy₂O₃ ve Sm₂O₃ katkılı numunelerin ortalama 0.9 eV civarında olmak üzere daha düşük aktivasyon enerjilerine sahip oldukları görüldü. Değerler birbirine yakın olmasına rağmen sabit değildir. Eu₂O₃ katkılı numunelerde katkı miktarına bağlı olarak aktivasyon enerjisinde oldukça düzensiz değişim görülmüştür. Tüm ikili bileşiklerin katkı miktarına bağlı aktivasyon enerjileri değişimi incelendiğinde Dy₂O₃ katkılı ikili bileşiklerin aktivasyon enerjileri katkı artışına karşılık yaklaşık sabittir. Buna göre katkı arttıkça bu numunelerde mobil iyonlar dolayısıyla örgü kusurları artmış, iletkenlik mekanizması değişmemiştir.

Günümüzde yaygın olarak uygulamada yer alan zirkonya temelli katı elektrolitler üretim aşamasında 2000 °C sıcaklık civarında sinterleme gerektirirler. Bu çalışmada incelenen tüm numunelerin üretilme sıcaklıkları 800 °C ve altındadır. Bu sıcaklıklar zirkonyalara göre çok daha düşüktür. Ayrıca iletkenlikleri de oldukça yüksektir. Bu durum katı elektrolit niteliğindeki incelenen bu malzemeleri endüstriyel alanda daha avantajlı yapmaktadır.

KAYNAKLAR

1. H. A. Harwig, A. G. Gerards, J. Solid State Chem., 26 (1978) 265.
2. O. Turkoglu, I. Belenli, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 73 (2003) 1001-1012
3. N. M. Sammes, et al., J. Eur. Ceram. Soc., 19 (1999) 1801.
4. M. Yashima, D. Ishimura, Chem. Phys. Lett., 378 (2003) 395.
5. S. Boyapati, et al., Solid State Ion., 140 (2001) 149.
6. O. Turkoglu, et al., J. Mater. Sci., 40 (2005) 2951.
7. O. Turkoglu, et al., Bull. Mater. Sci., 25 (2002) 583.
8. M. J. Verkerk, A. J. Burggraaf, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 75.
9. P. Shuk, et al., Solid State Ion., 89 (1996) 179.
10. H. A. Harwig, A. G. Gerards, Thermochem. Acta, 28 (1979) 121.
11. H. Topsoe, Semiconductor Division 472-13 (1968) 38, Vedbaek.
12. M. Yamashita, J. Phys. E: Sci. Instrum., 20 (1987) 1454.
13. J. B. Goodenough, Solid State Ion., 94 (1997) 17.
14. J. B. Goodenough, Pure Appl. Chem., 67 (1995) 931.
15. D. Gutierrez, et al., J. European Ceram. Soc., 22 (2002) 567.
16. S. Nakayama, Ceram. Int., 28 (2002) 907.

17. S. Yılmaz, et al., Res. Lett. Mater. Sci., 2007 (2007) 1.
18. S. Yılmaz, et al., Mater. Chem. Phys., 2008 (in press).
19. S. Yılmaz, Dy₂O₃ Eu₂O₃ Sm₂O₃ Katkılanmış β -Bi₂O₃ Tipi Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi Karakterizasyonları ve Katı Hal Oksijen İyonik İletkenliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2008.
20. Y. Q. Jia, Solid State Chem., 95(1) (1991) 184.
21. R. D. Shannon, C. D. Prewitt, Acta Crystallogr., B25 (1969) 925.