



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI İYONİK OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Şenol DURMUŞOĞLU

DOKTORA TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık-2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Şenol DURMUŞOĞLU
06.10.2012

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KATI İYONİK OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Şenol DURMUŞOĞLU

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet AKDEMİR
Prof. Dr. İbrahim USLU
2012, 130 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Ahmet AKDEMİR
Prof. Dr. Faruk ÜNSAÇAR
Prof. Dr. İbrahim USLU
Prof. Dr. Ahmet AVCI
Yrd. Doç. Dr. Yusuf YILMAZ

Modern enerji teknolojileri kapsamında çeşitli enerji dönüşüm yöntem ve/veya sistemleri içinde yakıt hücreleri sahip olduğu pek çok olumlu özellikle öne çıkmaktadır. Basit yapısı, yüksek verimi, çevre dostu çalışma özellikleri ve hidrojenin artık daha kolay depolanabilir olması nedeniyle, katı oksit yakıt hücreleri (KOYH), günümüzde en çok çalışma yapılan ve gelecekte de en çok kullanım alanı bulacağına inanılan hücrelerin başında gelmektedir.

Bu çalışmada KOYH için nanokompozit seramik katot malzemesi elde etmek amacıyla, precursor olarak bizmut asetat kullanılmıştır. İlave element olarak lantan, gadolinyum, holmiyum, erbiyum ve itriyumun asetat formları kullanılmıştır. Sulu polivinil alkol çözeltisi (ağ. %10), PVA tozunun damıtılmış suda ve oda sıcaklığında çözülmesiyle hazırlanmıştır. Ayrıca her bir çözelti grubu için borun çözelti özelliklerine, morfolojik değişimlere ve termal özelliklere etkisini incelemek üzere borik asit ilave edilerek yeni çözeltiler elde edilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin, elektro eğirmeye etkilerini belirlemek için pH, iletkenlik, viskozite ve yüzey gerilimleri ölçülmüştür. Kompozit polimer çözeltilere, 18 cm aralık ve 20 kV DC değerleri ile elektro eğirme işlemi uygulanmıştır. Elektro eğirme sonucunda nanoelyaf yapılar ve bu elyaf yapıların yakılmasıyla homojen yapıda nano boyutlu seramik nanokristal yapılar elde edilmiştir.

Sentezlenen nano yapılar, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR), X-Işınları Difraksiyon (Kırınım) Analizi (XRD) ve BET ile incelenmiştir.

Elyaf çaplarının katkı elemanlarına bağlı olarak 79-461 nm aralığında değiştiği, bütün çözeltilerde bor katkılamanın ortalama elyaf çapını artırdığı gözlenmiştir. Elyaf çapının artmasına paralel olarak kristal partiküllerin ortalama çaplarının da arttığı tespit edilmiştir. Ho, Er ve Y ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3'in ağ yapıcı B_2O_3 atomlarıyla bir araya gelmesinin, çekirdek oluşumu ve kristallenmeyi önleyerek daha amorf camsı bir yapı oluşturduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bor dopant, elektro eğirme, karakterizasyon, katı oksit, nano kompozit üretimi, nano teknoloji, yakıt hücresi.

ABSTRACT

Ph. D THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITE FOR SOLID IONIC OXIDE FUEL CELL

Şenol DURMUŞOĞLU

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN MECHANICAL ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Ahmet AKDEMİR
Prof. Dr. İbrahim USLU
2012, 130 Pages

Jury
Prof. Dr. Ahmet AKDEMİR
Prof. Dr. Faruk ÜNSAÇAR
Prof. Dr. İbrahim USLU
Prof. Dr. Ahmet AVCI
Asst. Prof. Dr. Yusuf YILMAZ

In the scope of modern energy technologies, fuel cells draw attention due to their many useful features. Simple structure, high efficiency, environmentally clean operating features and easy hydrogen storage make Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) to have many studies on it now and believed to have many usage areas in near future.

The aim of this study is to prepare nanocomposite ceramic cathode materials for SOFC that use bismuth acetate as precursor element and Lanthanum, gadolina, holmia, erbia and yitrium as additional elements. Aqueous PVA solution (10% wt.) was first prepared by dissolving PVA powder in distilled water and room temperature. The effects of boron doping was investigated in terms of solution properties, morphological changes and thermal characteristics. pH, conductivity, viscosity and surface tension of the solutions were measured to determine their effects on electrospinning process. The distance was fixed at 18 cm. and applied voltage was 20 kV. Electrospinning is a process to prepare nano dimensional electrospun fibers. Ultra homogenous crystal structures are held by heat treatment of the electrospun nanofibers.

The fibers and nanocrystal structures were characterized by FT-IR, XRD, SEM and BET.

The average fiber diameter for fiber mats were 79 to 461 nm with respect to doped elements. It has been showed that doped boron increases the average fiber diameter for all solutions. The average diameter of crystal particles also increases by increasing fiber diameter.

It is observed that the incorporation of B_2O_3 atoms, which behave as network former, into the Ho, Er and Y stabilized Bi_2O_3 prevents the nucleus formation and crystallinity and turns the structure into a more amorphous glassy form.

Keywords: Bor dopant, characterization, electrospinning, fuel cell, nano composite synthesis, nano technology, solid oxide.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Prof. Dr. Ahmet AKDEMİR ve Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Prof. Dr. İbrahim USLU'nun danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma aynı zamanda S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından BAP 10201042 no'lu proje olarak desteklenmiştir.

Doktora tez konusunun seçimi, hazırlanması ve çalışmamın her safhasında yardımlarını gördüğüm; beni bilgi ve önerileriyle yönlendiren, her zaman ve her konuda yakın desteğini hissettiğim değerli danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Ahmet AKDEMİR ve Sayın Prof. Dr. İbrahim USLU'ya saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımda laboratuarını bizlere açan Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Levent AKSU'ya, karakterizasyon çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen ODTÜ Merkezi Laboratuarı'ndan Dr. Selda KESKİN'e ve Türkiye Atom Enerjisi Kurumu'ndan Dr. Erdal TAN'a ve Yrd. Doç. Dr. M. Kemal ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Tezin hazırlanması ve deneysel çalışmalarda çok büyük desteğini ve yardımını gördüğüm değerli arkadaşım Arda AYTİMUR, Serhat KOÇYİĞİT, Alptekin ÖZKAYA'ya ve deneysel sonuçların yorumlanması konusundaki katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Tuncay TUNÇ'a teşekkür ederim.

Son olarak Eşim Fadime, Kızlarım Betül ve Begüm'e ve aileme sonsuz sevgi ve destekleri için teşekkür ediyorum; her şey sizinle birlikte oldu.

Şenol DURMUŞOĞLU
KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **x**

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **5**

3. YAKIT HÜCRESİ **15**

3.1. Yakıt Hücresinin Çalışma Prensibi 18
3.2. Sınıflandırma 20
3.2.1. Alkalin yakıt hücresi 21
3.2.2. Proton değişim membran yakıt hücresi 23
3.2.3. Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi 25
3.2.4. Fosforik asit yakıt hücresi 26
3.2.5. Eriyik karbonatlı yakıt hücresi 28
3.2.6. Katı oksitli yakıt hücresi 29
3.3. Yakıt Hücrelerinin Karşılaştırılması 31
3.4. Yakıt Hücresi Kullanımının Avantajları ve Dezavantajları 33
3.4.1. Yakıt hücresi kullanımının avantajları 33
3.4.2. Yakıt hücresi kullanımının dezavantajları 34

4. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ **35**

4.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Tanımı ve Çalışma Prensibi 35
4.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elemanları ve Kullanılan Malzemeler 37
4.2.1. Katot 37
4.2.3 Anot 42
4.2.4. Akımtoplar 42
4.3. Katı Oksit Yakıt Hücresi Üretiminde Kullanılan Yöntemler 45

5. ELEKTRO EĞİRME **47**

5.1. Elektro Eğirme Düzeneği ve Elemanları 47
5.2. Elektro Eğirmenin Önemli Özellikleri 51
5.3. Elektro Eğirmeye Tesir Eden Değişkenler 53

6. DENEYSEL ÇALIŞMA **57**

6.1. Kullanılan Kimyasallar 57

6.1.1. Bizmut asetat 59
6.1.2. Polivinil alkol 59
6.1.3. Lantanyum asetat 60
6.1.4. Gadolinyum asetat 60
6.1.5. Holmiyum asetat 61
6.1.6. Erbiyum asetat 61
6.1.7. İtriyum asetat 62
6.1.8. Borik asit 62
6.2. Saf Bi_2O_3 Kristal Modifikasyonları 63
6.2.1. Saf Bi_2O_3'ün fazlarını sentezleme ve kararlı hale getirme çalışmaları 63
6.2.2. Katkılı kübik δ- Bi_2O_3 64
6.3. Çözelti Hazırlama 65
6.3.1. Bi-La çözeltisi hazırlama 65
6.3.2. Bi-Gd çözeltisi hazırlama 65
6.3.3. Bi-Ho çözeltisi hazırlama 66
6.3.4. Bi-Er çözeltisi hazırlama 66
6.3.5. Bi-İtriyum çözeltisi hazırlama 66
6.4. Deney Düzeneği 66
6.4.1. Yüksek voltajlı güç kaynağı 67
6.4.2. Besleme ünitesi 68
6.4.3 Toplayıcı plaka 68
6.5. Elektro Eğirme İle Nano Elyaf Üretimi 68
6.6. Nano Elyafların Yakma İşlemi 69
6.7. Polimer Çözeltilere ve Elyaflara Yapılan Diğer Uygulamalar 70
6.8. Nano Kristal Yapılara Yapılan Uygulamalar 70
6.9. Nano Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu 70
6.9.1. X-Işınları difraksiyon (kırınım) analizi metodu 71
6.9.2. Taramalı elektron mikroskopisi ölçümleri 74
6.9.3. Fourier Transform İnfrared spektroskopisi 79
6.9.4. BET Analizi 80
6.10. Çözeltilerin pH Ölçümleri 81
6.11. Çözeltilerin İletkenlik Ölçümleri 81
6.12. Çözeltilerin Viskozite Ölçümleri 82
6.13. Çözeltilerin Yüzey Gerilim Ölçümleri 84
6.14. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri 85
6.14.1. Bi-La ve Bor katkılı Bi-La elyafların ve kristal yapıların SEM görüntüleri 85
6.14.2. Bi-Gd ve Bor katkılı Bi-Gd elyafları ve kristal yapılarının SEM görüntüleri 86
6.14.3. Bi-Ho ve Bor katkılı Bi-Ho elyafları ve kristal yapılarının SEM görüntüleri 87
6.14.4. Bi-Er ve Bor katkılı Bi-Er elyafları ve kristal yapıların SEM görüntüleri . 89
6.14.5. Bi-Y ve Bor katkılı Bi-Y elyafları ve kristal yapılarının SEM görüntüleri 91
6.15. Fourier Transform İnfrared Spektrometre Analizleri 93
6.15.1. Borik asitin FTIR analizi 93
6.15.2. Saf PVA ve PVA-BA, FTIR analizleri 95
6.15.3. Bi-La ve Bor katkılı Bi-La elyafları ve kristal yapılarının FTIR analizleri 95
6.15.4. Bi-Gd ve Bor katkılı Bi-Gd elyafları ve kristal yapılarının FTIR analizleri 97

6.15.5. Bi-Ho ve Bor katkılı Bi-Ho elyafları ve kristal yapılarının FTIR analizleri 98
6.15.6. Bi-Er ve Bor katkılı Bi-Er elyafları ve kristal yapılarının FTIR analizleri. 99
6.15.7. Bi-Y ve Bor katkılı Bi-Y elyafları ve kristal yapılarının FTIR analizleri. 101
6.16. X-Işını Kırınımı Analizleri 102
6.16.1. Bi-La ve Bor katkılı Bi-La tozlarının XRD analizleri 103
6.16.2. Bi-Gd ve Bor katkılı Bi-Gd tozlarının XRD analizleri 104
6.16.3. Bi-Ho ve Bor katkılı Bi-Ho tozlarının XRD analizleri 105
6.16.4. Bi-Er ve Bor katkılı Bi- Er tozlarının XRD analizleri 108
6.16.5. Bi-Y ve Bor katkılı Bi-Y tozlarının XRD analizleri 109
6.17. BET Analizleri 110
6.17.1. Bi-La ve Bor katkılı Bi-La tozlarının BET analizleri 110
6.17.2. Bi-Gd ve Bor katkılı Bi- Gd tozlarının BET analizleri 111
6.17.3. Bi-Ho ve Bor katkılı Bi- Ho tozlarının BET analizleri 111
6.17.4. Bi-Er ve Bor katkılı Bi- Er tozlarının BET analizleri 111
6.17.5. Bi-Y ve Bor katkılı Bi- Y tozlarının BET analizleri 111

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 113

7.1. Sonuçlar 113
7.2. Öneriler 115

KAYNAKLAR 117

ÖZGEÇMİŞ 129

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A°	: Angström
atm	: Atmosfer basıncı
B_2O_3	: Bor oksit
Bi_2O_3	: Bizmut oksit
^oC	: Derece Celsius
CH_3OH	: Metanol
CuKα	: X–ışınları bakır tüpüne ait spektral Kα hattı
d	: Kristal düzlemler arasındaki mesafe
D	: Difüzyon
Er_2O_3	: Erbiyum oksit
e	: Elektron
g	: Gram
Gd_2O_3	: Gadolinyum oksit
Ho_2O_3	: Holmiyum oksit
H_3PO_4	: Fosforik asit
kV	: Kilovolt
kW	: Kilowatt
La_2O_3	: Lantanyum oksit
mA	: Miliamper
m^2/g	: Metrekare/gram
ml	: Mililitre
MPa	: Mega Paskal
MW	: Megawatt
mW/cm²	: Mili watt/santimetrekare
nm	: Nanometre
Pas	: Paskal saniye
S/cm	: Siemens/santimetre
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
V	: Volt
Y_2O_3	: İtriyum oksit
μm	: Mikrometre
θ	: Bragg yansıma açısı
λ	: Gözenekli yapının iletkenliği
2θ	: Tarama açısı
^{o}	: Derece

Kısaltmalar

AC	: Alternating current (alternatif akım)
AYH	: Alkali Yakıt Hücresi
ASTM	: American Standarts of Testing Materials
BET	: Braunauer-Emmet-Teller
BOREN	: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü
DC	: Direct current (doğru akım)
EKYH	: Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi

FAYH	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
NTC	: Negatif sıcaklık katsayısı
PVA	: Polivinil alkol
PEMYH	: Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UPS	: Kesintisiz Güç Kaynağı
YSZ	: İtriyum katkılı Zirkonya
TZP	: Tetragonal Zirkonyum oksit polikristalleri
XRD	: X Ray Diffraction

1. GİRİŞ

Dünyanın bugünkü enerji gereksiniminin büyük kısmını karşılayan fosil yakıtlar hızla tükenmektedir. Ayrıca bunların yanma sonu ürünleri sera etkisi, ozon tabakasının incelmesi, asit yağmurları ve kirlilik gibi küresel problemlere neden olmaktadır. Fosil yakıtlara alternatif olabilecek olan nükleer santrallerde de nükleer yakıtların nasıl bertaraf edileceği konusunun henüz netlik kazanmaması ve ileride yaşanabilecek potansiyel kazalar dünyada ve ülkemizde nükleer enerjinin popülaritesini azaltmaktadır.

Tüm bunların yanı sıra gerek fosil yakıtların gerekse nükleer enerji santrallerinde ısı enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü veriminin çok düşük olması ve yukarıda sözü edilen çevre kirliliği problemlerine bir de atık ısı probleminin eklenmesi, söz konusu konvansiyonel santrallerin en önemli dezavantajı olup ısı enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü sırasında büyük miktarlarda ısının çevreye verilmesi ve atık ısı problemi güç üretmek için ödenmesi gereken zorunlu bir bedeldir. Bu nedenle yeni enerji kaynakları ve enerji dönüşüm vasıtaları bulma ihtiyacı doğmuş ve son yıllarda yüksek verimlilik değerleriyle yakıt hücreleri üzerinde yoğunlaşılmıştır.

Hidrojen, hidrojence zengin gazlar ya da karbon monoksit gibi gazları yakıt olarak kullanan yakıt hücreleri, bir reaksiyonun kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Sessiz olmaları, çevre ve gürültü kirliliğine neden olmamaları, hareketli parça içermediklerinden uzun yıllar bakım onarım gerektirmeden masrafsız çalışabilmesi ve fosil yakıtlardan daha yüksek elektrik enerjisine dönüşüm eldesi gibi avantajlara sahiptir.

Yakıt hücrelerinin, alkalin yakıt hücreleri (AYH), proton değişim membran yakıt hücreleri (PDMYH), direk metanol yakıt hücreleri (DMYH), fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH), erimiş karbonat yakıt hücreleri (EKYH) gibi alternatifleri olmasına karşın son zamanlarda yapılan araştırmalarda pilot tesislerde %83'e varan yüksek güç üretim verimlilikleri nedeniyle KOYH, günümüzde en çok araştırma yapılan yakıt hücrelerinin başında gelmektedir.

Ancak hâlihazırda modüllerde pahalı, düşük verimli, toksitisesi yüksek, ısıya karşı dayanıksız malzemeler kullanılmakta, bu yüzden kullanılan malzemeler iyonik iletkenliği ve dolayısıyla yakıt hücrelerinin toplam verimini belirlediklerinden, söz konusu dezavantajları gideren yeni malzemeler üzerinde literatürde çok fazla çalışma bulunmaktadır.

İlk KOYH'lerinde itriyum oksit ile kararlı hale getirilmiş zirkonyum oksit (YSZ) kullanılmış olup bu malzemelerle Siemens Westinghouse tarafından %83 verimle çalışan konvansiyonel tesisler elektrik üretimine başlamış olmakla birlikte yüksek işletim sıcaklıklarından (~1,000^{o}C) kaynaklanan problemler nedeniyle alternatif olarak daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek oksijen iyonik iletkenliğine sahip malzemeler geliştirmek için literatürde son yıllarda yoğun bilimsel çalışmalar görülmektedir. Ayrıca sıcaklığın düşürülmesiyle yakıt hücrelerinin ömrü uzatılacak olup, çalıştırmadan önce ısıtma zamanı kısaltılmış olacaktır (Azad ve ark., 1994).

Bizmut oksit (Bi_2O_3)'in KOYH'lerinde en önemli parametrelerden biri olan oksijen iyon iletkenliği YSZ'den daha büyüktür (Battle ve ark., 1986). Ayrıca bizmut ve oksijen arasında zirkonyum ile oksijene oranla daha zayıf bir metal oksijen bağı olması da YSZ'ye göre oksijen iletkenliğini artıran önemli bir faktördür. Bu nedenle bu çalışmada Bi_2O_3 kullanılacaktır.

Ancak Bi_2O_3, genellikle α, β, γ ve δ olarak gösterilen, her biri farklı fiziksel ve kimyasal özellik gösteren, en az dört ana kristal forma sahip olup (Armelao ve ark., 1998) bu fazlardan yüksek iletkenliğe sahip olan δ fazıdır. Bu faz rombohedral kübik bir yapıya sahiptir (Virkar ve ark., 1990). Ancak, yüksek iletkenlikli δ fazı çok dar bir sıcaklık aralığında (730-825 ^{o}C) kararlıdır ve eğer bir dopant ile kararlı hale getirilmezse hacmin δ→α geçişine bağlı olarak değişmesi maddenin çatlamasına ve bozulmasına neden olmaktadır (Virkar ve ark., 1990). Bu yüzden rombohedral kübik δ fazının kararlı hale getirilmesi zorunluluktur. Literatürde δ- Bi_2O_3 fazı toprak alkali metaller (Ca, Sr, Ba, vb.) ya da nadir toprak elementleri (La, Ce, Y, Gd, vb.) kullanılarak kararlı hale getirilmektedir. Bu çalışmada Bi_2O_3'i kararlı hale getirmek için toprak alkali metallere göre daha yüksek iletkenlikli malzemeler elde etmek için nadir toprak elementleri (La, Gd, Ho, Er, Y) stabilizatör olarak kullanılmıştır. Ayrıca bu çalışmada δ faz kübik yapıyı nadir toprak elementleri kullanarak stabilize etmenin yanı sıra, düşük ergime sıcaklığından dolayı sinterleme işlemlerinde ağ yapıcı özelliğiyle literatürde sıkça kullanılan bir dopant olarak B_2O_3 kullanılmıştır (Mısırlı ve ark., 1996; Smith, 2002; Horopanitis ve ark., 2008; Kushnirenko ve ark., 2010; Florio ve Muccillo, 2004).

Literatürde δ- Bi_2O_3 rombohedral kübik kararlı kristal yapısını elde etmek için nadir toprak element oksit tozları (La_2O_3, Y_2O_3, Dy_2O_3, Er_2O_3, vb.) ile Bi_2O_3 tozları mekanik öğütme ve karıştırma yöntemleri kullanılarak yapılmaktadır. Ancak bu yöntemle homojen bir kompozit elde edilemediği için günümüzde spark plazma, hidro

termal, askı emülsiyon ve çöz-pel yöntemleri kullanılarak daha homojen kompozit KOYH malzemeleri elde edilmekte olup, bu çalışmada polimer çözelti içinde hazırlanmış çöz–pel yöntemi kullanılacaktır. Bu yöntemde polimer çözeltilerine nadir toprak elementlerinin asetatlı bileşikleri karıştırılmakta ve daha sonra elyafların yakılmasıyla ultra homojen kararlı kompozit malzeme elde edilmektedir. Bu çalışmada çöz-pel hazırlanması sırasında polimer olarak PVA kullanılmıştır. PVA'nın film oluşturma ve dolayısıyla üstün çöz-pel hazırlama özelliğinin yanı sıra, yüksek hidrofiltesi, iyi kimyasal direnci ve üstün mekanik özelliklere sahip olmasından dolayı tercih edilmiştir (Shao ve ark., 2003).

Bu çalışmada elektro eğirme yöntemi ile hibrid polimer çöz-pel çözeltisi (Bizmut ve nadir toprak asetat katkılı) kullanılarak nano elyaf yapılar elde edilmiş ve daha sonra bu nano elyaf malzeme 800 ^{o}C'de atmosferik ortamda yakılarak nano kristal nadir toprak elementleri ile kararlı hale getirilmiş δ-Bi_2O_3 rombohedral kübik fazlı KOYH malzemesi elde edilmiştir. Nano kristal malzemelerin hacme göre çok büyük yüzey alanlarına sahip olmaları ve bu yüzden iyonik iletkenliği çok önemli oranda artırması söz konusudur. Ayrıca KOYH'leri hem kimyasal reaksiyonlara maruz kalmakta hem de 1,000 ^{o}C'nin üzerinde yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarından malzemenin kimyasal ve mekanik direnci son derece önemlidir. Nano kristal yapıların diğer yapılara göre çok üstün kimyasal ve mekanik özellikleri söz konusudur. Bu yüzden nano kristal yapılar elde edilebilmesi amacıyla yukarıda belirtildiği üzere önce çöz-pel çözeltisinden elektro eğirme yöntemiyle nano elyaflar elde edilip bunlar yakılınca nano kristal yapıya dönüşmektedir. Elektro eğirmeden çöz-pel çözeltisi direkt olarak yakılmış olsaydı o zaman topaklar halinde muhtemelen nano kristal olmayan kompozitler elde edilmiş olacaktı.

Bu çalışmada, KOYH'lerde kullanılmak üzere nano kompozit seramik malzeme sentezi ve karakterizasyonu ortaya konmuştur. Nano elyaf üretimi öncesi elde edilen Bizmut asetat ve katkı elementlerinin (Lantanyum, Gadolinyum, Holmiyum, Erbiyum ve İtriyum) sulu çözeltileri, taşıyıcı olarak kullanılan %10'luk PVA ile uygun sıcaklıklarda karıştırılmıştır. Polimer çözeltilerinin pH, iletkenlik, yüzey gerilimi ve viskozite değerleri ölçülmüştür. Hazırlanan çözeltilerde borun, malzemelerin iletkenliği, akışkanlığı ve yapısına etkisi viskozimetre, kondaktometre, FTIR, SEM, XRD ve BET cihazları ile incelenmiştir. Hazırlanan kompozit polimerlerden bor katkısız ve bor katkılı olarak elektro eğirme yöntemi ile nano elyaf yapılar elde edilmiştir. Oluşan nano elyaflar 800^{o}C'da yakılarak, elyafların yakılma öncesi ve yakıldıktan sonra morfolojisinin SEM

ve FTIR ile tespiti ve yakılma sonrası nano tozların XRD, FTIR ve BET cihazları ile kristal yapılarının incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Geçmiş yıllarda, İtriyum oksit ile kararlı hale getirilmiş Zirkonyum oksit (YSZ) elektrolit tabanlı katı oksit yakıt hücrelerinin teknolojisi ile ilgili pek çok araştırma yapılmıştır. Yarı kararlı tetragonal Zirkonyum oksit polikristalleri (TZP) 400 ^{o}C'den düşük sıcaklıklarda YSZ'den daha yüksek iletkenlik göstermiştir ve zayıf elektronik iletkenlerdir (Liaw ve Weppner, 1991). İtriyum oksit katkılı tetragonal Zirkonyum oksit, kompozit elektrolit bileşeni olarak test edilmiştir (Steele, 1989).

YSZ tabanlı yakıt hücrelerinde yüksek işletim sıcaklıklarından (~1,000^{o}C) kaynaklanan problemler nedeniyle, iyonik iletkenlikte YSZ ile karşılaştırılabilir düzeyde daha düşük sıcaklıklarda çalışabilecek alternatif malzemeler geliştirmek için yoğun çaba harcanmaktadır.

Çoğu deneysel yakıt hücrelerinde katı elektrolit olarak kullanılan İtriyum oksit ile kararlı hale getirilmiş YSZ'dir. Çünkü yüksek iletkenliği, oksitleme ve atmosferi düşürücü özelliği stabildir. Kararlı Zirkonyum oksitin elektrolit ve malzeme özellikleri pek çok araştırmaya konu olmuştur. Kararlı hale getirilmiş zirkonyum oksit çalışma sıcaklığı olarak ~1.000 ^{o}C'lik bir sıcaklığa iletkenlik gereği ihtiyaç duyar. Yüksek sıcaklık, elektrolit-elektrotta ısıl gerilmeler, elektrot iç bağlantı ara yüzü ısıl gerilmeleri, elektrot ve elektrolit arası iç difüzyondan dolayı elektrotların verim kaybı gibi pek çok sorunu beraberinde getirir. Kararlı Zirkonyum oksite alternatif olarak daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip malzemeler geliştirmek için yoğun çalışmalar sürmektedir. Sıcaklığın düşürülmesi yakıt hücrelerinin ömrünü uzatacak ve çalıştırmadan önce ısıtma zamanını kısaltacaktır. Yeni malzemelerin bu konuda geliştirilmesine hız verilmiştir (Azad ve ark., 1994).

Yapılan pek çok çalışma sonucuna göre Seryum oksit (CeO_2) katkılı ile toprak alkalin veya nadir toprak oksitleri, benzer sıcaklıklarda Zirkonyum oksitten iki yüz kat kadar daha çok iyonik iletkenlik gösterir. Seryum oksit, Toryum oksit ve katkılı Zirkonyum oksit ile aynı florit yapıya sahiptir ancak saf CeO_2'den farklıdır ve bu istenmeyen seviyede elektronik iletkenliğe neden olur (Anderson ve Nowick, 1981; Yahiro ve ark., 1986).

Yahiro ve arkadaşları (Yahiro ve ark., 1988) bu problemi, CeO_2 tabanlı elektroliti bir YSZ filmiyle (1 μm) ile kaplayarak çözmüştür. Sonuç olarak "kompozit katı elektrolit" yüksek iyonik taşıma sayısı, teorik değere yakın bir çıkış voltajı ve 600-800 ^{o}C aralığındaki tek fazlı YSZ'den yüksek iletkendir.

YSZ'nin, KOYH'de orta sıcaklıkta oksit iyon iletkeni olarak kullanılması, malzeme ve üretim problemlerinin azaltılması ve uzun işletimlerde hücre dayanıklılığının artırılması demektir. Bu kapsamda, pek çok $DyAlO_3$, $CaAl_{0.7}Ti_{0,3}O_3$, $BaTb_{0.9}In_{0,1}O_3$, $BaCe_{0.9}Gd_{0,1}O_3$, $BaTh_{0.9}Gd_{0,1}O_3$ ve $SrZr_{0.9}Sc_{0,1}O_3$ gibi katkılı peroksit katı elektrolit olarak tanımlanmıştır (Cook ve ark, 1991).

Goodenough ve arkadaşları (Goodenough ve ark., 1992) ve Steele (Steele, 1992), ucuz oksit iyon iletken malzemeleri geliştirmek için yapılması gereken stratejileri belirlemiştir. Bunlar florit, peroksit brownmillerite ve piroklor yapılar olarak 400-800 ^oC aralığında kabul edilebilir performans sunarlar.

Bilimsel literatürde, kararlı hale getirilen Bizmut oksidin incelenmesi hala devam etmektedir. Kararlı hale getirilen Bi_2O_3 karşılaştırılabilir sıcaklıklarda en yüksek iyonik iletkenliği göstermiştir. Bu kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3'in daha iyi iletkenliği sayesinde 1.000 ^oC'den daha düşük sıcaklıklarda işletilen KOYH'de elektrolit olarak kullanılabileceği düşünülmüştür.

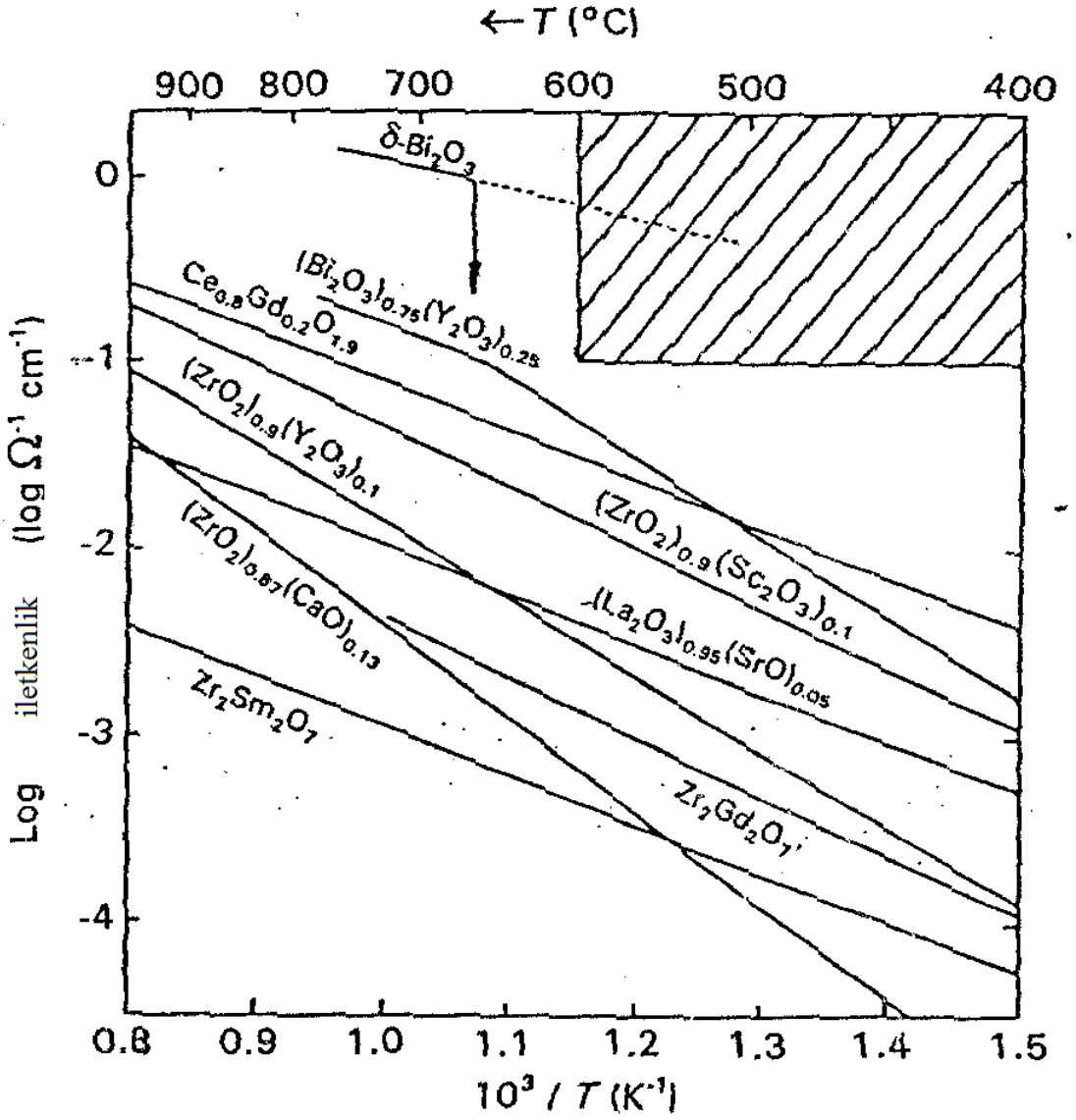
Saf Bi_2O_3'in iki tane termodinamik olarak kararlı olan kristalografik polimorfu vardır (Harwig, 1978). Bir tanesi 730 ^oC'nin altında kararlı olan ve p-tipi iletkenlik gösteren monoklinik yapıya sahip α-Bi_2O_3 (Takahashi, 1989), diğeri ise 730 ^oC'nin üzerinde kararlı olan, ergime derecesi 825 ^oC'ye çıkabilen ve kristalleşen florit (kübik CaF_2) yapıdır. Bu fazlara ek olarak tetragonal ve kübik hacim merkezli γ-Bi_2O_3 kristalografik modifikasyonlar 650 ^oC'nin altında yarı kararlı fazlar olarak bilinirler.

Bi_2O_3, genellikle α, β, γ ve δ olarak gösterilen, her biri farklı fiziksel ve kimyasal özellik gösteren, en az dört ana kristal forma sahiptir (Armelao ve ark., 1998).

γ-Bi_2O_3 tipli CaF_2 anyon boşluğunun % 25'ini içerir ve sonuç olarak çok yüksek O^{-2} iyon iletkenliği vardır (ergime noktası yakınında ($\sim 1 \Omega^{-1}cm^{-1}$)). Büyüklüğü 2 ye kadar olan iletkenlik kararlı hale getirilmiş Zirkonyum oksitinkinden daha büyüktür. Bi^{+3} iyonunun yüksek kutuplanabilirliği iletkenlik artışı faktör olarak görülür (Battle ve ark., 1986). Bir diğer olasılık da Bizmut ve Oksijen arasında, Zirkonyum ve Oksijene oranla daha zayıf bir metal oksijen bağı olmasıdır, bu kafes içindeki boşlukların daha hareketli olmasını sağlayabilir.

Ancak, yüksek iletkenlik fazı çok dar bir sıcaklık aralığında kararlıdır (730-825 ^oC). Hacmin δ→α geçişine bağlı olarak değişmesi maddenin çatlamasına ve bozulmasına neden olabilir. Bu yüzden, yakıt hücresindeki Bi_2O_3'in katı elektrolit olarak kullanımında yüksek sıcaklık kübik fazın kararlı hale getirilmesi zorunluluktur.

Farklı katı oksit elektrolitlerin ısıya bağlı iletkenlik değişimleri Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Bazı seçilmiş seramik oksitlerin sıcaklığa bağlı oksijen iletkenliklerinin değişimi (Steele, 1992)

Bi_2O_3 tabanlı malzemelerin üst düzey oksit elektrolitler oldukları çok açık olarak görülmektedir. Ancak bu malzemelerin ana kusuru, iyonik iletkenliğinin küçük potansiyel oksijen aralığıdır.

Birçok araştırma gösteriyor ki, Bi_2O_3'in yüksek iletkenlikli δ fazı dopant eklenerek düşük sıcaklıklarda kararlı hale getirilebilir. Dopant ekleme (farklı di-, tri-, tetra-, penta- ya da altı değerlikli pozitif yüklü iyon) aynı zamanda iyonik iletkenliği düşürür. Bazı durumlarda katkılama dönüşümü 700°C'nin altında daha iletken bir rombohedral faza götürür. Katkılı Bi_2O_3'in faz yapısının doğası (kübik yüzey merkezli

veya rombohedral veya bu yapıların miktarları) dopantların iyonik yarıçaplarına, ana malzemedeki oranlarına ve termal geçmişlerine bağlıdır (Virkar ve ark., 1990).

Funk ve Virkar'ın çalışması gösteriyor ki, katkılı Bi_2O_3'deki yüksek iletkenlikli fazın kararlılığı Kalsiyum oksit, Stronsiyum oksit, Zirkonyum oksit ya da Toryum oksit gibi ikinci bir dopant eklenerek de elde edilebilir. Seryum oksit tabanlı elektrolitler gibi, Bi_2O_3'in düşük çözünmeli oksijen potansiyeli gerçek uygulamalarında elektrolitin yakıt yüzeyi, YSZ gibi, daha kararlı olan ince bir elektrolit tabakasıyla kaplı olmalıdır. Bu, genel iç direnç Zirkonyum oksit elektrolite oranla daha düşük olabilirken, elektrolitin indirgenmesini engeller. Alternatif KOYH elektroliti olarak kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 kullanımı sorgulanabilir. İndirgenen atmosferdeki bulunan elektrolitin termodinamik kararlılığı, düşük sıcaklıklardaki faz kararlılığı güçlendirilmelidir.

Bi_2O_3 seramik alaşımları içeren nadir toprak pozitif yüklü iyonları doğru faz ilişkileri ve iletkenlik karakteristikleri açısından dikkatlice incelenmektedir. Bi_2O_3'in nadir toprak elementi katkılanarak kararlılığının en ilginç özelliklerinden biri, alkalin toprak-Bi_2O_3'in toprak-Bi_2O_3 sisteminin aksine, yüksek iletkenlik fazının rombohedral, yüzey merkezli kübik (fcc) fazının 400 ^oC'nin altında düşük sıcaklıklarda daha uzun periyotla ikinci dopantın eklenmesiyle daha düşük iletkenlik göstermesidir. Bu açıdan faz dengesinin, yakıt hücresinde uzun dönemli uygulamalarla doğrudan bağlantısı vardır ve bu çok sayıda termal çevrimde gerçekleşir.

Y_2O_3 ile kararlı hale getirilen rombohedral kübik δ - Bi_2O_3 fazının elektriksel ve termal özellikleri pek çok araştırmacı tarafından ölçülmüştür. Levin ve Roth (Levin ve Roth, 1964) ve Datta ve Meehan (Datta ve Meehan, 1971), Y_2O_3 - Bi_2O_3 faz diyagramını incelemiştir. Onlara göre δ fazı (% 25 mol Y_2O_3 ve %75 mol Bi_2O_3 içeren test numuneleri) 400 ^oC'nin altında kararlıdırlar.

Takahashi ve Iwahara (Takahashi ve Iwahara, 1978), bu kompozisyonun bu elektrolit için pratik kullanımda arzu edilen olduğu ve yakıt hücrelerinde oksit iyon iletkeni olarak kullanılabileceğini belirtmiştir. Takahashi ve Iwahara'nın çalışmalarına göre, bu kompozisyonun en düşük İtriyum oksit içeriği en düşük ve dönüşüm olmadan ve geniş bir sıcaklık aralığında en yüksek iletkenliği gösterdiği saptanmıştır.

Datta ve Meehan (Datta ve Meehan, 1971)'ın δ faz çalışması gösterir ki, δ fazı, sınırlı bir katı çözelti oluşturur ve termodinamik olarak oda sıcaklığına doğru kararlı hale gelir. Ancak sınırlı kompozisyon aralığı (% 21,5-23,5 mol İtriyum oksit), Datta ve Meehan'ın çalışmasının esasını oluşturmuştur.

Watanabe ve Kikuchi (Watanabe ve Kikuchi, 1986) ve daha sonra Watanabe (Watanabe, 1990), aynı kompozisyon aralığında hexagonal (rombohedral) simetriye sahip yeni bir düşük sıcaklık kararlı fazının, oluştuğunu göstermiştir. Düşük sıcaklık kararlı hexagonal fazı tam aksine 720 ^{o}C civarındaki yüksek sıcaklıkta oksijen olarak yetersiz florit yapıdadır. Pozitif yüklü iyon katkısının boyutu ve Bi_2O_3'in miktarının artması genel faz diyagramı ilişkisinde, Powers (Powers, 1989), Datta ve Meehan'ın yanıldıklarını savunmuştur. Hatta tetragonal faz için katı çözeltinin geniş aralığının varlığı ve Bi_2O_3 miktarının artması rombohedral fazın eksikliği diyagramda gösterilmiştir.

Virkar ve arkadaşları (Virkar ve ark., 1990), Datta ve Meehan'ın çalışmalarında, ultra saf malzemelerin kullanılmasının, denge şartlarına ulaşılmasına engel olan ana neden olduğu ve hatalı faz ilişkisine yol açtığını gözlemlemiştir. Eğer iki bileşen oksit çok safsa, sonuç katı çözeltinin de saf olacağını belirtmişlerdir. Bu da kütle transferi için yalnızca birkaç nokta hatasına izin verir. Katı çözeltide neredeyse gerçek şartlar oluşmuş, kütle transferlerinin kinetikleri ağır işler hale gelmiştir. Powers (Powers, 1989), Bi_2O_3-Y_2O_3 faz diyagramını yüksek sıcaklıktaki XRD ve farklı termal analiz (DTA) teknikleriyle yeniden tanımlamıştır.

Kruidof ve arkadaşları (Kruidof ve ark., 1990), % 22-32,5 mol Y_2O_3 içeren termokimyasal İtriyum oksit ile kararlı hale getirilmiş katı çözeltileri incelemiştir. Yaptıkları çalışmalarda, % 31,8 mol Y_2O_3'den aşağı olan katı çözeltilerin fcc ve ~840 ^{o}C'den düşük sıcaklıklarda yarı kararlı yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. 650 ^{o}C'deki normalleştirme tavı sırasında (kübik → hexagonal) dönüşümü meydana gelir. Hexagonal faz 740 ^{o}C üzeri sıcaklıklarda çabucak kübik faza dönüşür. Bu değerleri Powers doğrulamıştır.

Yakılmış Bi_2O_3-Y_2O_3 katı çözeltilerin (% 0-60 mol Y_2O_3 aralığındaki) havadaki iletkenlikleri Takahashi tarafından raporlanmıştır. Öncelikle, saf Bi_2O_3'in iletkenliği 730 ^{o}C'nin altında nispeten düşüktür, bundan yüksek sıcaklıklarda monoklinikten kübik faza geçiş ani bir sıçramayla olur. İkincisi, % 25 molden az Y_2O_3 içeren yakılmış test numunelerinde iletkenlik yüksek "hysteresis" gösterir. Üçüncüsü, iletkenlikteki sıçrama gücü azalmış ve sonuç olarak İtriyum oksit miktarı artmıştır.

Takahashi ve arkadaşları, kesin faz ilişkisini ve kristalografik diğer δ faz verilerini açıklamıştır. Watanabe ve Kikuchi düşük sıcaklık kararlı % 25 mol Y_2O_3 fazının hexagonal olduğunu açıklamışlardır. Hexagonal ve kübik fazların DC iletkenlik

sonuçları $(Bi_2O_3)_{0.775}$-($Y_2O_3)_{0.225}$ kompozisyonunda, hexagonal fazın yarı kararlı fazdan bir kat daha düşük olduğunu gösterir.

Dopant konsantrasyonun iletkenlik izotermiyle değişimi ile ilgili Takahashi tarafından çalışma yapılmıştır. 700 ^oC ve üzerindeki sıcaklıklarda fcc kararlıyken, iletkenlik monoton bir şekilde düşer ve dopant konsantrasyonu artar. ~%40 mol Y_2O_3 eğimindeki değişim Y_2O_3'in çözünebilirlik doygunluk limitine yüzey merkezli kübik (fcc) fazında atfedilir. Düşük sıcaklıklarda, iletkenlik iki uç nokta gösterir: ~ % 17 mol Y_2O_3 ve diğeri ~% 25 mol Y_2O_3. % 25 mol Bi_2O_3- Y_2O_3'in katı çözeltisinin iletkenliği 17 mol olandan daha yüksektir. İletkenlik iki uç noktada da kesin olarak düşer. %25 moldeki maksimum iletkenlik, İtriyum oksit limitinin fcc fazında bu sıcaklıklardaki bileşiğiyle açıklanabilirken, 17 molünki henüz açıklanamamıştır. Maksimum iletkenliğin kesin dopant bileşiklerinde oluşması, stabil Zirkonyum oksit genel trendlere benzer. Burada bileşik en yüksek oksit iyon iletkenliğini, en düşük tek faz katı çözelti oluşma aralığında gösterir. Katı çözeltinin araştırılması $(Bi_2O_3)_{1-x}$-$(Y_2O_3)_x$ x=0.17-0.25 aralığında, 700 ^oC'ye kadar sıcaklıklarda iletkenlik bileşik eğrilerindedir ve bu onu yok etme yollarına götürür.

Bu çalışmada, yüksek iletkenlik kübik fazın düşük iletkenlikli rombohedral fazı üzerine bazı bileşik aralıklarının nadir-toprak oksit ve Bizmut oksit sistemlerinin özelliği olduğu ve kübik fazın yüksek iletkenliğinin aslında yarı kararlı fazdan düşük, 700 ^oC'de olduğu görülebilir. Kararlı Bizmut oksit, elektrolitlerin yüksek iletken bileşiklerinde 700 ^oC'den yüksek sıcaklıklarda işletilen ve yüzlerce saat üzeri çalışabilen pratik uygulamalar için yetersiz kalabilir.

Düşük sıcaklıklardaki kübik fazın kararlılığını arttırmak için Fung ve Virkar (Fung ve Virkar, 1991), % 25 mol Y_2O_3, % 75 mol Bi_2O_3 katı çözeltide dopant olarak CaO, SrO, ZrO_2 ve ThO_2 kullanımını önermiştir.

Takahashi ve arkadaşları (Takahashi ve ark., 1977) ve Verkerk ve Burggraf (Verkerk ve Burggraf, 1981), Bizmut oksitin metalik Bizmuta indirgenmesinde oksijen basıncının 10^{-12}-10^{-13} atm olduğunu gözlemlemiştir. Buna karşı olarak Wang ve arkadaşları (Wang ve ark., 1983), Duran ve arkadaşları (Duran ve ark., 1987), Jurado ve arkadaşları (Jurado ve ark., 1988) kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3'in genişletilmiş oksijen basıncı aralığındaki (10^{-21} atm) iyonik iletkenliğine değinmiştir.

Takahashi ve arkadaşları, faz ilişkileri ve aynı zamanda Bi_2O_3-Gd_2O_3 katı çözeltilerinin yakılmış yapılardaki iletkenliğini incelerken Datta ve Meehan "pseudobinary" sisteminin faz diyagramı üzerine çalıştı. Datta ve Meehan'ın % 10-50

mol Gd_2O_3 aralığında tek Bi fcc fazındaki gözlemlerinden farklı olarak Takahashi bunu % 5-30 mol Gd_2O_3 aralığında gösterdi. Yüksek sıcaklıklı fcc fazı düşük sıcaklıkta kararlı değildir. Sıcaklık düşürüldüğünde % 5-10 mol Gd_2O_3 içeren katı çözeltiler tetragonale dönüştü ve % 10-30 mol Gd_2O_3 içerenler rombohedral faza dönüştüler.

Yakılmış Bi_2O_3-Gd_2O_3 katı çözeltilerinin iletkenlik eğrileri aynı araştırmacılar tarafından Bi_2O_3-Y_2O_3 katı çözeltilerinde görülenlerle kalite olarak aynıdır. % 35 mol Gd_2O_3 içeren örnekler için faz tetragonalden kübiğe geçerken iletkenlik dramatik bir yükseliş gösterir. Şöyle de denebilir, %10 mol Gd_2O_3 için iletkenliğin büyük artış gösterdiği kısım 730 ^oC'nin aşağısındaki sıcaklıklardır, ama 730 ^oC'den yüksek sıcaklıklarda gadolinyum içeren örnek $0.10<\alpha<0.35$ dir. İlk olarak bu sıcaklıklar tetragonal fcc'ye ya da rombohedralden fcc'ye geçiş sıcaklıkları olarak görülebilir. Zengin Gd_2O_3 kompozisyonları için ($x>0.35$) log σ- 1/T arasındaki tekli doğrusal ilişki (σ = iletkenlik) oda sıcaklığının 800 ^oC'nin üzerinde olduğu fcc fazının varlığında önerilebilir.

Bu katı çözeltilerin iletkenlikleri $1\text{-}10^{-15}$ oksijen basıncı aralığında ölçülmüştür. Bu da gösterir ki iletkenlik tamamen iyoniktir ve 600-800 ^oC aralığındaki oksit iyonlarıyla gerçekleşir. Ayrıca iletkenliğin faz dönüşümüne bağlı olduğu bulunmuştur. Ölçülebilir olarak bu iletkenlikler Bi_2O_3-Y_2O_3 sistemindekiyle karşılaştırılabilir. 600 ^oC'de rombohedral $(Bi_2O_3)_{0,9}$ $(Gd_2O_3)_{0,1}$ ve fcc $(Bi_2O_3)_{0,65}$ $(Gd_2O_3)_{0,35}$ 0,0045 ve 0,024 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ iletkenliktedir. Buna karşılık gelen ısıdaki YSZ'de değerler daha yüksektir.

Bi_2O_3'i kararlı hale getirmek için, mekanik öğütme ve ilgili oksitlerin spark plazma tekniğiyle karıştırılması gibi değişik metodlar kullanılabilir, ancak bu yöntemler daha düşük termoelektrik özelliklere yol açar. Bu çalışmada kompozit polimer çözeltiler ultra homojen nano boyutlu kristal yapılar elde etmek için elektro eğrilmiştir. Diğer yöntemler, daha çok zaman harcanmasına yol açan ve karmaşık adımlar içeren sol-jel, hidro termal ve askı emülsiyon v.b yöntemleridir (Irmawati ve ark., 2004). Araştırmacılar, son zamanlarda, nanokristal malzemeler hazırlama konusunda oldukça istekli davranmışlar ve birçok çalışma yapmışlardır. Nano kristal malzemeler, kafes yapıları karşılaştırıldığında, geliştirilmiş fiziksel, mekanik, elektrik ve katalitik özellikleri nedeniyle giderek daha önemli hale gelmiştir (Xiao ve ark., 1998; Bochatay ve ark., 2000; Wang ve Li, 2002).

Literatürde, elektro eğirme teknolojisi, seramik ve polimer/seramik kompozit hazırlamak için uygulanmıştır (Wang ve ark., 2003).

Bi_2O_3-M_2O_3 (burada M, Ca, Sr, Ba vb. toprak alkali elementleri ya da, Y, La, Gd vb. nadir toprak elementleri olarak kullanılmaktadır) katı çözeltileri iyonik iletken olarak kullanılırlar. Bu katı çözeltiler, rombohedral kristal yapısına sahip olmalarından dolayı hazırlanmışlardır ve nispeten büyük M^{3+} iyonlarından dolayı oluşmaktadır (Sammes ve ark., 1999).

Nadir toprak elementleri katkılı Bi_2O_3 ve seryum oksitin 800^oC'deki iletkenliklerinin katkılanmış zirkonyumun 1,000 ^oC'deki iletkenliğinden daha yüksek olmasından dolayı alternatif katı oksit elektrolitleri olarak yaygın olarak kullanılırlar (Takahashi ve ark., 1979; Park ve Wachaman, 2003).

Nadir toprak elementi katkılanarak kararlı hale getirilmiş seryum, kararlı hale getirilmiş zirkonyumdan daha yüksek bir iletkenliğe sahiptir (Godickemeier ve ark., 1997).

δ-faz Bi_2O_3'in iletkenliği, δ-Bi_2O_3'in içerisine nadir toprak oksitleri ilave edilmesiyle daha da artırılabilir (Tabero, 2001; Kant, 2008; Zhang ve ark., 2010).

δ-faz Bi_2O_3'in kararlı hale getirilmesi için Y_2O_3, La_2O_3, Gd_2O_3, Er_2O_3, Dy_2O_3 gibi nadir toprak oksitlerin katkılanması yaygın olarak araştırılmıştır, ancak δ-faz Bi_2O_3'in oluşması için daha az enerji ihtiyacı duymasına rağmen (Ho_2O_3) katkılanması daha az bilinir (Sooryanarayana ve ark., 1997).

Çalışmalardaki KOYH için ileri seramik malzeme uygulamaları, B_2O_3'in sinterlemeye ve ağ oluşumuna katkısının çok fazla olduğunu göstermiştir (Smith, 2002; Horopanitis ve ark., 2008).

Polimer işleme tekniklerinin uygulanabildiği polimer seramiklerin asıl avantajı, geleneksel toz sinterleme metodlarıyla kıyaslandıklarında moleküler düzeyde homojen bir yapıya sahip olmaları ve düşük işlem sıcaklıklarıdır (Schiavon ve ark., 2004).

Elektro eğirme, çok spesifik yüzey alanına ve küçük gözenekli boyuta sahip olan elektro eğrilmiş elyaflar elde edilebilmesinden dolayı nano boyutlu kompozit polimer hazırlanmasında kullanılabilen özgün bir işlemdir (Shin ve ark., 2001; Dai ve ark., 2002; Deitzel ve ark., 2002).

Düşük sıcaklıklarda en iyi oksit B_2O_3'dir (Sammes ve ark., 1999).

B_2O_3, düşük ergime sıcaklığına (460°C) sahip olması ve sinterleme işlemi boyunca sıvı faz oluşturması sayesinde sinterlemeye olan verim katkısından dolayı tercih edilir. Bor katkılı Bi_2O_3'in kristal yapısı, Bi^{3+} için Gd^{3+} ilave edilmesiyle sonuç olarak mükemmel seramik özellikler göstermesini sağlar (Chen ve Huang, 2004).

Bor katkılı gadolinyum partiküllerinin Bi_2O_3 matriks içerisinde üniform olarak dağılımı homojen toz sentez teknikleriyle sağlanabilir. Mekanik öğütme (Panchula ve Ying, 1997), sol–jel metodu (Ponthieu ve ark., 1992), hidroliz (Panchula ve Ying, 1997), çökelme (Avilda ve Muccillo, 1995), hidrotermal metod (Piticescu ve ark., 2001; Bhaduri ve ark., 1996), nano toz hazırlamak için kullanılabilir. Seramik nano tozların mekanik sentezi geniş kapsamlı bir mekanik öğütme gerektirir ve safsızlıkları kolayca belli eder. Son zamanlarda, bazı araştırma grupları polimerik, kompozit ve seramik nano elyaf çalışmaları için elektro eğirme yöntemini önermişlerdir (Greiner ve Wendorff, 2007).

δ- faz Bi_2O_3 seramik malzemeler tüm oksit iyon iletkenleri içinde en iyi iyon iletkenliği gösteren, yüksek oksijen boşluğu konsantrasyonlu ve yüksek anyon mobilitesine sahip iletkenlerdir, (Azad ve ark., 1994; Wiemhofer ve ark., 1996; Armelao ve ark., 1998).

B_2O_3 kullanılan başka bir katkıdır. B_2O_3 hemen hemen her zaman amorf formlarda bulunur ve çok etkin bir sinterleme yardımıyla mükemmel bir ağ yapıcıdır. Borik asit en ucuz ve toksik olmayan borik oksit kaynağıdır (Mısırlı ve ark., 1996; Smith, 2002; Florio ve Muccillo, 2004; Horopanitis ve ark., 2008; Kushnirenko ve ark., 2010).

Bu çalışmada holmiyum katkılanarak kararlı hale getirilmiş bor katkılı Bi_2O_3 sentezi ile oluşturulan kompozit seramik elektro eğirme tekniğiyle hazırlanmıştır. Elektro eğirme polimerik prekürsörleri kullanarak nano seramik malzemeler üretmek için basit ve çok yönlü bir üretim tekniğidir. Bu tür polimer kökenli seramiklerin başlıca avantajları, geleneksel toz sinterleme yöntemleri ile karşılaştırıldığında düşük işlem sıcaklıkları ve prekürsörlerin moleküler düzeyde homojenliğidir (Bessekhouad ve ark., 2005; Zhang ve ark., 2006).

Bi_2O_3 seramik malzemelerin büyük tane boyutunun küçük özel yüzey alanları ve anyon hareketliliğini olumsuz etkileyen uzun göç mesafeleri gibi bazı dezavantajları vardır. İlginç bir şekilde, tane boyutları mikro boyutundan nano-boyutlu azaldıkça, anyon hareketlilik aktviteleri önemli ölçüde artmıştır (Bessekhouad ve ark., 2005; Zhang ve ark., 2006).

Polimerlerin elektrik iletkenliği ve optik özellikleri bor ve türevleri tarafından değiştirilebilir (Matsumi ve ark., 1998).

Bor atomu genellikle üç veya dört oksijen atomlarından biriyle $[BO3]^{-3}$ veya $[BO4]^{-5}$ yapılarını oluşturur. Ayrıca, triborat B_3O_7, di-triborat B_3O_8, metaborat B_3O_9 ve

daha karmaşık non-bridging oksijen atomlarından oluşan BxOy yapı grupları oluşturabilir (Lorösch ve ark., 1984; Wright, 1995; Xue ve ark., 2000; Baiaa ve ark., 2003; Oprea ve ark., 2004).

Polimer türevli seramikler, preseramik polimerlerin pirolizi ile elde edilen ileri seramiklerle ilgilenen nispeten yeni ve umut verici bir çalışma alanıdır (Riedel ve ark., 2006; Schiavon ve ark., 2007).

PVA film oluşturma özelliği, yüksek hidrofilitesi, biyouyumluluğu ve iyi kimyasal direnci ve ilginç mekanik özelliklerine sahip olmasından dolayı çalışmalarda yoğun olarak tercih edilmiştir (Shao ve ark., 2003).

3. YAKIT HÜCRESİ

Endüstri devrimi ile 1750 yılından bu yana, teknolojik yeniliklere bağlı olarak dünyada yaşanan ekonomik gelişme, ard arda beş ayrı dalgalanma biçiminde sürmüştür. 1750-1825 yılları arasındaki birinci dalgalanmanın ana enerji kaynağı olarak kömür kullanılmıştır.

1825-1860 yılları arasındaki süreçteki ikinci dalgalanmada, ekonomiye ivme kazandıran enerji kaynağı olarak elektrik göze çarpmaktadır.

1860-1910 yılları arasındaki üçüncü dalgalanmada elektrik önemini koruyarak etkisini sürdürmüş, ancak yeni enerji kaynağı olarak petrol ortaya çıkmıştır. Elektrik 20. yüzyıla ağırlıklı olarak damgasını vuran bir enerji taşıyıcısıdır.

1910-1970 arasındaki dördüncü dalgalanmada dünya ekonomisinin büyümesine büyük katkısı olan yeni enerji kaynağı nükleer enerjidir.

Günümüzde elektrik enerjisi elde etmek amacıyla kullanılmakta olan nükleer santrallerin ve rezervleri hızla azalan, çevreyi kirleten fosil enerji kaynaklarının yerine doğa ile dost, yenilenebilir kaynakların kullanımı gündeme gelmiştir. Bu kaynakların başlıcaları, güneş, rüzgar, su gücü (hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi, gelgit enerjisi, sıcaklık gradyent enerjisi ve akıntı enerjisi), biyokütle ve hidrojen enerji kaynaklarıdır. Şimdi 1970'lerde başlamış olan, 21. yüzyılın neresinde biteceği henüz bilinmeyen yeni bir dalgalanma içinde bulunmaktayız. Bu yeni dalgalanmayı etkileyecek olan enerji kaynağı hidrojendir. Hidrojen 21. yüzyıla damgasını vuracak enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen, kullanım verimi yüksek olan bir yakıttır. Hidrojenin kullanılmasını önemli hale getiren başlıca iki neden olup, biri fosil yakıtların yanma reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan karbondioksitin artmasından kaynaklanan, küresel ısınmaya neden olan çevre sorunu, diğeri petrol ve türevlerinin rezerv ömürlerinin hızla azalarak insan ömrü ile mukayese edilebilecek ölçüde düşmüş olmasıdır. Bu noktada yakıt hücrelerinin ne denli önemli olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden fosil yakıt tüketiminin azaltılması ve daha düşük emisyon değerlerine ulaşılması gerekmektedir. Bu da ancak yakıt hücrelerinin daha yaygın olarak kullanılmasıyla gerçekleşecektir (Fuel Cell Seminar, 2002).

Yakıt hücreleri, yakıt olarak hidrojeni kullanan ve son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan ve gelecek kuşaklarda çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen en önemli alternatif teknolojilerden birisidir.

Yakıt hücreleri, yüksek verimle çalışan enerji dönüşüm sistemleridir ve bu sistemlerde hidrojenin kimyasal enerjisinden doğrudan elektrik enerjisi üretilmektedir. Sessiz olmaları, çevre ve gürültü kirliliğine neden olmamaları, hareketli parça içermemeleri ve fosil yakıtlardan daha yüksek dönüşüm elde edilebilmeleri gibi avantajlara sahiptir. Yakıt hücreleri, cep telefonlarının ihtiyacını karşılayacak kadar az veya bir kente yetebilecek derecede güç üretebilecek kapasitelerde tasarlanabilmektedir. Bu nedenle, ulaşım araçlarından evsel ve endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir kullanım potansiyeline sahiptirler. Yakıt hücre piyasasının büyüklüğünün hızla artacağı, araç uygulamalarının yaygınlaşması ile birlikte 20 milyar dolara kadar çıkması beklenmektedir. Bununla birlikte yakıt hücrelerinde kullanılan hidrojenin üretimi, depolanması ve taşınması yakıt hücresi teknolojisinin yaygınlaşması ve kullanımında önemli bir dar boğaz olarak karşımıza çıkmaktadır (Güyagüler, 2001).

Hidrojen kullanımını kısıtlayan en önemli husus hidrojenin depolanmasıdır. Hidrojen depolama yöntemleri olarak kullanılmakta olan basınçlı silindirler, sıvı hidrojen depolama, kriyonejik silindirler, metal hidrürler, karbon nano tüpler, cam mikro kürecikler, zeolitler maliyet olarak ciddi ölçüde pahalı, ağır ve çeşitli uygulamaların ihtiyaç duyduğu kriterleri tam karşılamamaktadır.

Bu kriterlerin en önemlileri;

- Kullanılabilir hidrojen yoğunluğu (hem ağırlık hem de hacimsel olarak)
- Kullanım emniyeti
- Maliyet

olarak sayılabilir (Obitet, 2007).

Bu noktada dünyanın da üzerinde yoğun olarak çalıştığı bor kimyasalı olan sodyum bor hidrür önemli bir çözümdür. Ayrıca Türkiye'nin bor minerallerince yaklaşık % 63 payla dünyadaki en zengin ve kaliteli rezervlere sahip ülke olduğu da dikkate alındığında sodyum bor hidrürün yakıt hücresinde kullanımının önemi bir kat daha artmaktadır. (Yılmaz, 2002).

Türkiye'nin, sahip olduğu bor cevherleri zenginliğini katma değere dönüştürebilmesi, dünya bor pazarında sahip olduğu bu zenginliğe eşdeğer bir yere gelebilmesi için, katma değeri yüksek, yaygın olarak büyük miktarlarda kullanılabilecek bor bileşikleri üretimine geçilmesi gereklidir.

Bor için çok yaygın bir kullanım olanağı açan sodyum bor hidrür üretimi ve yakıt hücrelerinde kullanımı, ülkemizin bu zenginliğini enerji alanında değerlendirmede yeni ufuklar açacaktır.

Yakıt hücreleri yakın zamana kadar sadece laboratuarlarda ve uzay yolculuğu gibi belli alanlarda kullanılmaktaydı. Fakat uzay gemilerinde kullanılmaya başlaması ile birlikte 1960'dan itibaren çok hızlı olarak gelişmeye başlamış ve fosil yakıtların kirleticiliğine çözüm olarak son yıllarda kara taşıt araçlarında içten yanmalı motorlar yerine enerji sağlayıcı olarak kullanılmaya başlanmıştır (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002).

Özellikle sanayinin ve araştırmaların başladığı yıllar olan 1900'lere doğru geldiğimizde fosil yakıtların kimyasal enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine çevirme isteği ve kömürün oksidasyonu ile ilgili yapılmış pek çok araştırma ile karşılaşmaktayız. Hatta bunlar arasında 1960'larda uzay araçlarında kullanılan H_2-O_2 uzay güç hücrelerine çok benzeyen hidrojen yakıt hücrelerine rastlanmaktadır. Bu çalışmaların başarıya ulaşamamasının genel sebebi malzemelerden dolayı oluşan problemlerdir.

1920'lerden sonra ise gaz-difüzyon elektrotunun düşük sıcaklıkta gerçekleşen işlemler için önemli bir anahtar olduğu fark edilmiştir. A. Schmid, platin katalizörlü, gözenekli karbon hidrojen elektrotları silindirik şekilde yapan ilk araştırmacı olmuştur. Bunun sonucunda benzer şekilde tasarlanmış havalı elektrotlara göre daha pratik yakıt hücreleri yapılabilmiştir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002).

Bütün bu gelişmelere rağmen, meydana gelen İkinci Dünya Savaşı direkt enerji çevrimi konusunda yürütülmekte olan araştırmaların çoğunun durdurulmasına yol açmıştır. Bu araştırmaların durdurulması sonucu, zaten gelişmiş olan ve güç ihtiyacını karşılamaya hazır olan içten yanmalı motorlar ulaşım sektörünün lideri olmuş, havada jet motorları ve güç ünitelerinde de gaz türbinleri bu yolu izleyerek ön plana çıkmışlardır. Bu gelişmeler ışığında Birleşik Krallıkta F. T. Bacon, gözenekli metal elektrotlu alkali yakıt hücresi sistemleri üzerinde çalışmış ve savaştan sonra bu çalışmaları yayınlamıştır. F. T. Bacon'un geliştirdigi yakıt hücresi sistemi, 1968'de insanların Ay'a uçmasını sağlayan NASA yakıt hücreleri sistemlerinin ilk prototipi olma özelliği kazanmıştır. Yakıt hücreleri alanındaki araştırmalar tekrar popüler olmuştur. Yapılan araştırmalar sonucunda düşük katalizör yüklemeli gözenekli karbon kullanımının hidrojen-hava yakıt hücrelerinde düşük maliyetli bir çözüm olduğu kanıtlanmıştır, bu da yakıt hücreleriyle çalışan elektrikli otomobillere olan ilgiyi çok fazla arttırmış ve birçok prototipin üretilmesini sağlamıştır. 1970'de K. Kordesch, hidrojen yakıt hücreleri ile çalışan 4 kişilik bir otomobil üretmiştir. Bu aracı üç yıl boyunca şehir trafiğinde kullanmayı başarmıştır.

1970'lerin ortasında şaşırtıcı bir değişim olmuş, o ana kadar uzay araştırmalarında en üst gelişmişlik düzeyine ulaşan alkali yakıt hücresi sistemleri yerlerini sabit güç ünitelerine daha uygun olduğu düşünülen fosforik asit yakıt hücresi sistemlerine bırakmışlardır. Bu gelişmelere paralel olarak hidrokarbonların tercih edilen yakıt kaynakları olarak yeniden yapılandırılması ve geliştirilmesi gerekmiştir. Bu büyük ölçekli güç ünitesi üretimine olan ilgi, ABD'de ilginin biraz düştüğü dönemlerde, özellikle Japonya'da fark edilebilmektedir (Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü, 2007).

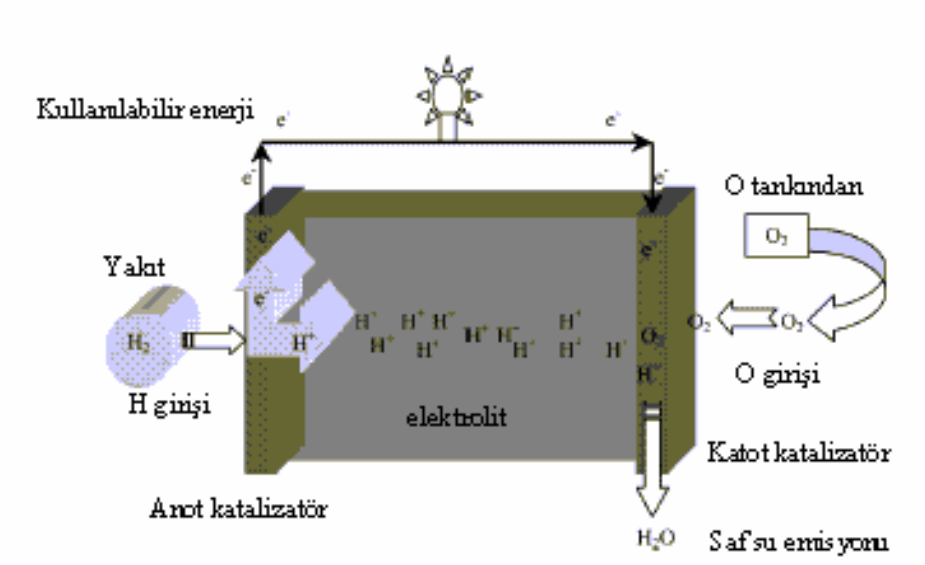
Yüksek sıcaklıklı ünitelerin genelde çok iyi verimleri olmasından dolayı 1980'lerde erimiş karbonatlı yakıt hücresi sistemlerinin ve 1990'larda da katı oksit yakıt hücresi sistemlerinin geliştirilmesine ağırlık verilmiştir. Ama ne yazık ki yüksek sıcaklıklı yakıt hücresi sistemlerinin ömürleri ile ilgili sorunlar giderilememiştir.

Teknolojideki belki de en önemli gelişme 1990'larda gerçekleşmiştir. Membranlı yakıt hücresi sistemleri gelişimdeki en önemli nokta olmuştur. Aslında membranlı yakıt hücresi sistemleri 1960'larda da biliniyordu, fakat uzay çalışmalarında alkali sistemler kadar başarılı olmadıkları için önemleri bu süre zarfında alkali sistemlerin gerisinde kalmıştır. Yeni membran çeşitleri ve katalizör araştırmaları sonucu yüksek güç yoğunluklarına ulaşabilmiştir. Geriye bir tek sorun kalmıştır, o da membranlar ile soğutma ve atık su dolaşım sistemlerinin yüksek maliyeti sorununun çözümlenmesidir (Baş, 2005).

Günümüzde de büyük maliyetler gerektiren teknolojik buluşlar gizli bir şekilde yürütülmekte, daha ekonomik, daha ucuz ve daha az yer kaplayan yakıt hücresi araştırmalarına devam edilmektedir. Önümüzdeki yirmi yıllık zaman dilimi içinde birçok alanda yakıt hücrelerini görmek mümkün olacaktır.

3.1. Yakıt Hücresinin Çalışma Prensibi

Yakıt hücresi, elektrotlar ve ortasında iletken bir elektrolit yardımıyla H ve O gazlarının elektro-kimyasal birleşimini temin eden bir enerji dönüştürücüsüdür. H yakıtı yakıt hücresinin anot ucundan O ise katot ucundan beslenmektedir. H, katalizatör yardımı ile proton ve elektron iyonlarına ayrılmaktadır. Proton elektrolitin içinden geçerken elektron ise ayrı bir akım oluşturur. Bu kimyasal reaksiyonun sonucunda saf su ve ısı açığa çıkmaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Yakıt hücresinin çalışma prensibi (Bedir ve Alnıak, 2004)

Yakıt hücreleri esas itibariyle anot ve katot olmak üzere iki elektrot ve elektrolitten oluşmaktadır. Elektrotların esas fonksiyonu H ile O arasındaki reaksiyonu aşınma ve korozyon olmaksızın sağlamaktır. Yakıt hücresinin negatif ucu olan anot H atomlarının katalizatörün yüzeyine eşit olarak yayar ve elektron akımını temin eder. Pozitif uç olan katot ise O atomlarını katalizatörün yüzeyine verir ve harici bir devre üzerinde akan elektronların katoda akmasının temin eder. Bu kimyasal reaksiyon sonucunda bir H_2/O_2 yakıt hücresinin verdiği teorik voltaj 1.48 V'tur http://www.atd.siemens.de. Elektronlar, elektrolitten geçerek katoda ulaşan H iyonları ve O atomları ile beraber saf su oluştururlar. Yakıt hücrelerinin gerekli elektrik voltajını vermesi için kimyasal reaksiyonu şu şekildedir.

Anottaki reaksiyon $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (3.1)

Katottaki reaksiyon $1/2\ O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (3.2)

Toplam hücre reaksiyonu $H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O$ (3.3)

Tüm yakıt hücrelerinde su, hücre çalışma sıcaklığına göre sıvı veya buhar şeklinde ürün olarak açığa çıkar. Oksitleyici olarak oksijen kullanılıyorsa su, hava kullanılıyorsa azot ve su, bileşimde karbon bulunan yakıt kullanılması durumunda ise karbondioksit oluşur. Su, hücreyi terk eder ve böylece hücre kendini soğutmuş olur. Ancak çok yüksek sıcaklıkta çalışan hücrelerde soğutma ekipmanı kullanılması gerekir.

Yakıt hücrelerinde;

• Fosforik asitli,

• Ergimiş karbonatlı,

• Katı oksitli,

• Proton geçiren zarlı (PEM) elektrolitler kullanılabilir.

Yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolitlerin seçimi hücre çalışma sıcaklığı, basıncı, reaktanların cinsine göre yapılır. Yakıt hücrelerinde gözenekli, gözeneksiz ve hidrofob elektrotlar kullanılabilir. Kıymetli katalizörler kullanılarak aktifleştirilmiş karbon yapılı elektrotlar ekonomik olup, az yer kaplarlar. Tek bir hücre gerilimi 1 volttan daha az olduğundan, gerekli elektrik enerjisini üretmek için birden fazla yakıt hücresini seri ve paralel bağlayarak kullanmak gereklidir. Bütün bir yakıt hücresi güç üretim sistemi, bir yakıt kaynağı, bir hava kaynağı, bir soğutma ünitesi ve bir de kontrol ünitesi içeren bir otomobil motoruna benzetilebilir (Şen, 2002).

Hidrojen-Oksijen yakıt hücresi tepkimeleri asidik ve bazik elektrolitler için aşağıda açıklanmıştır:

Asidik Elektrolit

Anot Reaksiyonu (Hidrojen):

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \text{ (Hidrojenin indirgenme reaksiyonu)} \quad (3.4)$$

Katot Reaksiyonu (Oksijen):

$$1/2\ O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \text{ (Oksijenin indirgenme reaksiyonu)} \quad (3.5)$$

Toplam Reaksiyonu:

$$H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O \quad (3.6)$$

Bazik Elektrolit

Anot Reaksiyonu (Hidrojen):

$$H_2 + 2OH^+ \rightarrow 2H_2O + 2e^- \text{ (Hidrojenin indirgenme reaksiyonu)} \quad (3.7)$$

Katot Reaksiyonu (Oksijen):

$$1/2\ O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O + 2OH^+ \text{ (Oksijenin indirgenme reaksiyonu)} \quad (3.8)$$

Toplam Reaksiyonu:

$$H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O \quad (3.9)$$

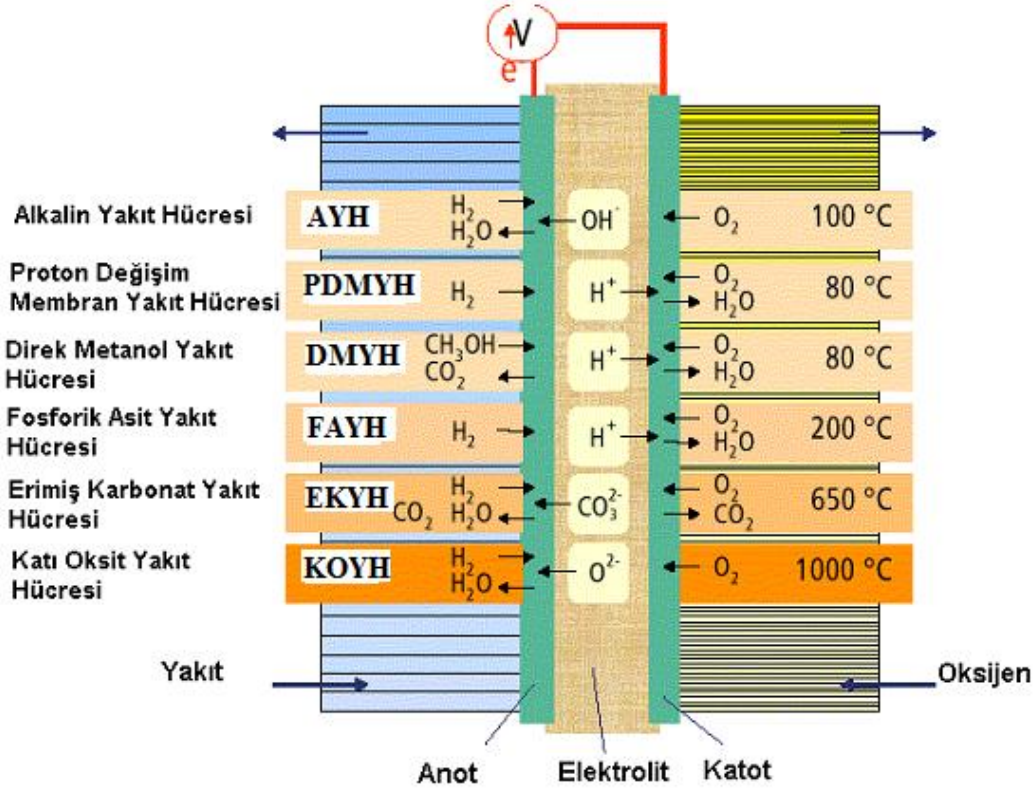
(Winter, 2000).

3.2. Sınıflandırma

Yakıt hücre sistemleri, kullanılan elektrolite göre sınıflandırılırlar (Hirschenhofer ve ark., 2002).

Günümüzde bilinen altı çeşit yakıt hücresi bulunmaktadır (Şekil 3.2.). Bunlar,

1. Alkalin yakıt hücreleri (AYH),
2. Proton değişim membran yakıt hücreleri (PDMYH),
3. Direkt metanol yakıt hücreleri (DMYH),
4. Fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH),
5. Erimiş karbonat yakıt hücreleri (EKYH),
6. Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) olarak sıralanabilir.



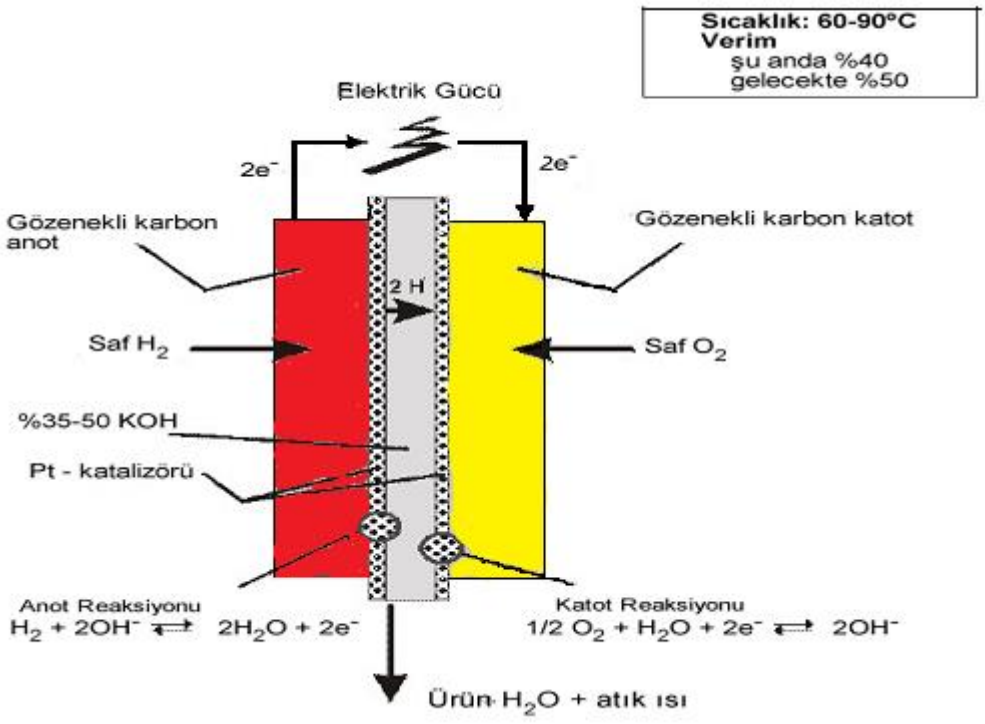
Şekil 3.2. Yakıt hücresi türleri

3.2.1. Alkalin yakıt hücresi

Bu yakıt hücresinde elektrolit olarak KOH kullanılmaktadır. Alkali elektrolitlerin oksijen indirgeme kinetiği asit elektrolitlere nazaran daha hızlıdır ve soy metal olmayan elektro katalizörlerin kullanılabiliyor olması AYH'yi ekonomik hale getirmektedir. Bunun yanı sıra elektrolitin CO_2 gibi asidik safsızlıkların ortamda bulunmasına müsaade etmemesi, emisyon oranından dolayı sorun yaratır (Hoogers, 2002).

Alkali sistemler oda sıcaklığında efektif olarak çalışır ve diğer tüm yakıt sistemleri arasında en yüksek voltaj verimine sahiptirler. Ayrıca birçok malzeme ile iyi uyum sağlayabildiğinden AYH'ler uzun işletim ömrüne sahiptir (Hoogers, 2002).

AYH'ler güvenilir sistemlerdir ve daha küçük hacimler kullanılarak daha yüksek güçler elde edebilme olanağı sağlayabilmektedirler. Güç yoğunlukları 100 - 200 mW/cm² arasında değişmektedir (Hoogers, 2002). Alkali yakıt hücresi şematik olarak Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Alkali yakıt hücresinin şematik gösterimi (Hoogers, 2002)

Alkali yakıt hücresinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

$H_2 + 2OH^{--} \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ Anot reaksiyonu (3.10)

$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ Katot reaksiyonu (3.11)

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ Toplam hücre reaksiyonu (3.12)

Kimyasal reaksiyonlarda da görüldüğü gibi yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığında katottan gelen hidroksil iyonları hidrojenle birleşip yan ürün olan saf suyu oluşturmaktadır.

Alkali yakıt hücresinde yan ürün olarak kirletici çıkışı söz konusu değildir. Kullanılan pahalı katalizörler, hidrojenin sıvılaştırılması ve sıkıştırılması için ilave

enerji tüketimi ve saf hidrojenin pahalı olması hücre maliyetini artırmaktadır (Ekmekçi ve Ermiş, 2003).

3.2.2. Proton değişim membran yakıt hücresi

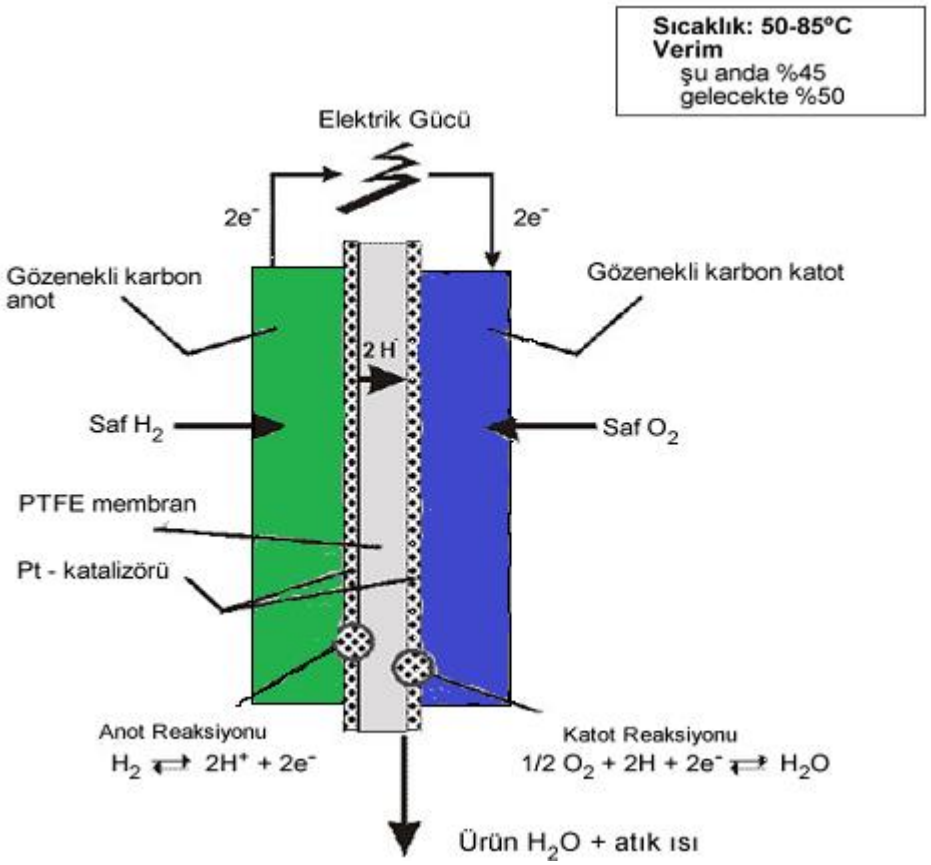
PDMYH'leri 1960'ların başında General Electric tarafından icat edilmiştir. Katı polimer elektrolitli yakıt hücresi olarak da adlandırılır. Düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim elde edilmesi, sessiz çalışması ve saf suyun dışında herhangi bir atık ortaya çıkarmamasından dolayı en çok ilgi çeken yakıt hücresi türüdür. PDM yakıt hücreleri, özellikle yüksek performanslı polimerlerin bulunmasından sonra; ilk olarak uzay çalışmalarında ve özel askeri sistemlerde kullanılmak amacıyla geliştirilmiştir (Babir ve Gomez, 1996).

Bu tip yakıt hücrelerinde proton (hidrojen iyonu) geçirebilen membranlar kullanılmaktadır.

PDMYH, platin ile kaplanmış iki elektrotun arasına preslenmiş proton ileten bir membrandan oluşur. Buradaki membran anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlar. Bipolar tabaklar üzerinde bulunan gaz difüzyon kanalcıkları mevcuttur. Bu kanallar elektrik akımını toplama görevini de üstlenir. PDM'lerin çalışma sıcaklığı 80 - 90 ºC gibi çok düşük sıcaklıklarda ve çalışma basınçları da 1 - 8 atm basınç arasındadır. Bu tip yakıt hücreleri belli bir nem oranında hidrojen ve oksijen ile çalışabilmektedir.

PDMYH'ler 350 mW/cm² gibi yüksek bir güç yoğunluğuna sahiptir ve şu anda ticari olarak 100 - 500 W güç aralığında elde edilebilir durumdadırlar. Yatırım maliyetleri de 5,000 - 13,000$ arasında değişmektedir. Membran ve katalizör maliyetlerindeki düşüş ile ve seri üretime geçilmesi durumunda bu maliyetler 10 - 20 kat aşağıya inebilecektir (Hoogers, 2002).

Yüksek güç yoğunluğu, hızlı ve çabuk marş yapabilme ve değişken güç çıkışına uygun olması PDMYH'lerin ulaşım alanında kullanılabilmesini uygun kılmaktadır (Hoogers, 2002). PDMYH'lerin şematik şekli Şekil 3.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Proton Değişim Membranlı yakıt hücresi şematik gösterimi (Hoogers, 2002)

Yakıt hücresi çalışma mekanizması suyun elektrolizinin tam tersidir. Yakıt hücresi için reaksiyon formülü şu şekildedir:

Anotta;

$$H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2e^- \qquad (3.13)$$

Katotta;

$$\tfrac{1}{2}\,O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \qquad (3.14)$$

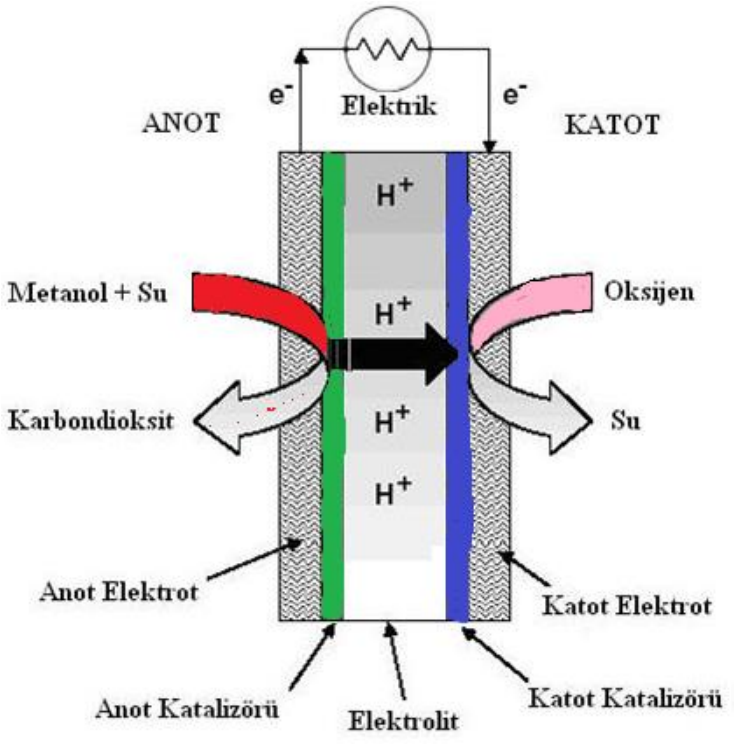
Toplam Reaksiyon;

$$H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O \qquad (3.15)$$

Bu reaksiyon sonucunda elektrik, su ve bir miktar ısı açığa çıkar. Açığa çıkan bu ısı miktarı evsel veya herhangi bir uygulama için kullanılarak yakıt hücresinden elde edilen toplam verim artırılabilir.

3.2.3. Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi

Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi, özellikleri ve çalışma prensipleri itibariyle proton değişim zarlı yakıt hücresine benzemektedir. Tek farklılık hücrede yakıt olarak saf hidrojen değil de hidrojen elde edilebilen metanol kullanılmasıdır. Bu tip yakıt hücrelerinde elektrolit olarak, proton değişim zarlı yakıt hücresindeki polimer zar kullanılmaktadır. Ancak doğrudan metanol kullanılan bu tip hücrelerde hidrojen doğrudan sıvı metanolden elde edilmekte, böylece yakıt yakarak hidrojen elde etme ünitesine gerek kalmamaktadır. Yakıt hücresinde teorik olarak gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar şu şekildedir; katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen etanol-su karışımı anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirerek etanolün parçalanması sonucu protonlar, elektronlar ve karbondioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak seçiciliğe sahip polimer elektrolit zarından geçerek katoda hareket etmektedir ve katot üzerinde beslenen havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek suyu oluşturmaktadır. Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi Şekil 3.5.'de gösterilmiştir. Bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen termodinamik potansiyeller, oluşturulan dış devre bağlantısıyla gerilim oluşması ve elektrik üretilmesini sağlanmaktadır (Türker ve ark., 2004).



Şekil 3.5. Doğrudan Metanol kullanılan yakıt hücresi

Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresinin çalışması esnasında katot, anot ve hücrede toplam meydana gelen kimyasal reaksiyon aşağıda verilmiştir.

Anot reaksiyonu,

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^- \quad (3.16)$$

Katot reaksiyonu,

$$3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O \quad (3.17)$$

Toplam hücre reaksiyonu,

$$CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (3.18)$$

Toplam reaksiyonda görüldüğü gibi hücre yan ürün olarak dışarıya karbondioksit ve su vermektedir. Bu hücrelerin verimleri %40 civarındadır ve çalışma sıcaklıkları 50-100 °C arasındadır. Metanolün (CH_3OH) düşük sıcaklıkta karbondioksit ve hidrojene dönüşümü, PEM yakıt hücrelerinden farklı olarak, daha yüksek miktarda platin katalizörüne ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Platin katalizörün miktarındaki artış, fiyatta artışa neden olmakta ve bu özellik DMYH için önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Sıvı yakıt kullanımına imkân sağlaması ve reformlama ünitesi olmadan çalışabilir olmaları ise önemli avantajlarıdır.

Geliştirme aşamasında olan DMYH teknolojisi, gelecekte cep telefonu, diz üstü bilgisayarlar ve taşınabilir güç kaynakları için potansiyel bir güç kaynağı olarak görülmekte ve bu tip yakıt hücreleri üzerindeki çalışmalar hızla devam etmektedir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002).

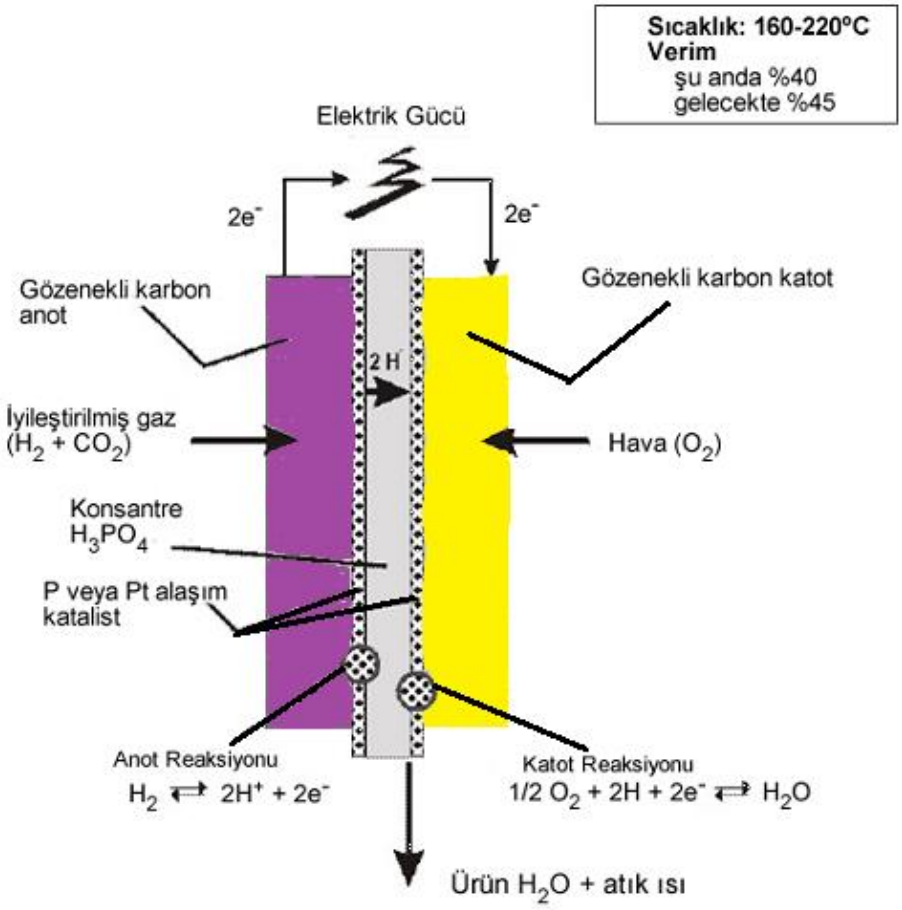
3.2.4. Fosforik asit yakıt hücresi

Elektrolitik olarak fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmaktadır. Anot elektrotuna verilen yakıt proton ve elektronlarına ayrılır. Pozitif yüklü hidrojen iyonları elektrolitten geçerek anottan katoda ilerlerler. Anotta üretilen elektronlar ise harici bir yoldan devrelerini tamamlayarak elektrik enerjisi üretirler ve katoda dönerler. Burada elektronlar, hidrojen iyonları ve oksijen su meydana gelmesini sağlarlar. Elektrolitik olarak fosforik FAYH'inde soy metal elektro katalizör kullanmak gerekmektedir. FAYH Şekil 3.6.'da gösterilmiş olup, bu dezavantajı olduğu halde fosforik asit bir elektrolit olarak önemli ısıl, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık gibi avantajlar

sağlamaktadır. Ayrıca FAYH'ler atık ısıdan yararlanabilme açısından çok avantajlıdır (Hoogers, 2002).

FAYH sistemleri uygulamalarda en çok gelişme gösteren sistemlerdir. Çoğunlukla apartmanlar, alışveriş merkezleri gibi yerlerde elektrik üretmek amacıyla kullanılmaktadırlar. FAYH'ler 250 W'dan 200 kW'a kadar, 24 V'luk elektrik jeneratörü şeklinde ticari olarak piyasaya sunulma aşamasındadır (Hoogers, 2002).

FAYH'ler sabit bir çıkış seviyesinde en iyi verimde çalışabilmektedirler. Hibrit bir sistem ile ivmelenmenin gerektirdiği yüksek güç gereksiniminin başka araçlarla karşılanması durumunda daha iyi performans göstermektedir. FAYH'lerin en güzel uygulamaları ağır yük taşıtları ya da lokomotiflerde olacaktır (Hoogers, 2002).



Şekil 3.6. Fosforik asit yakıt hücresi şematik gösterimi (Hoogers, 2002)

Düşük sıcaklıklar fosforik asidin iletkenliğinin az olmasından dolayı tercih edilmez.

Asidik ortamda meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Bıyıkoğlu, 2003).

Anot reaksiyonu,

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad (3.19)$$

Katot reaksiyonu,

$$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \quad (3.20)$$

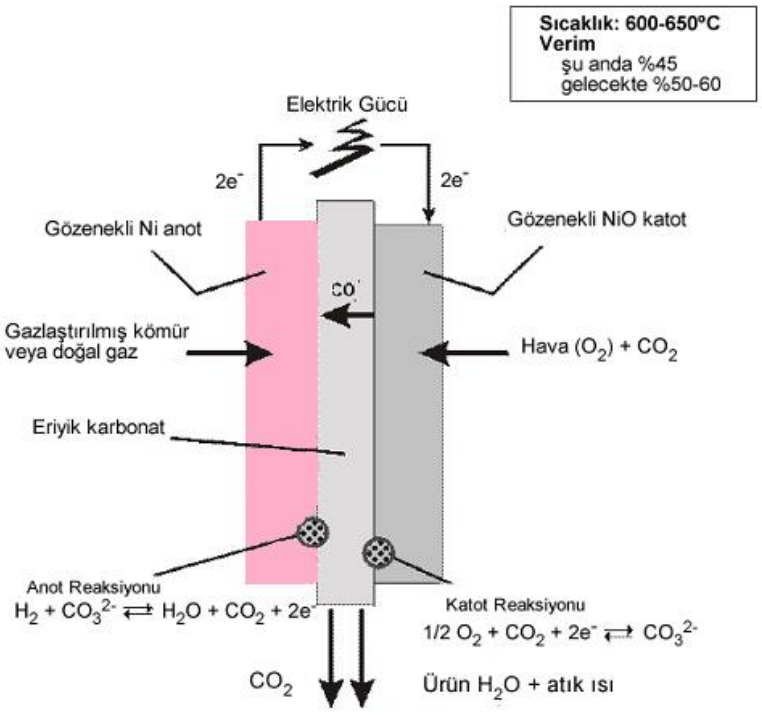
Toplam hücre reaksiyonu,

$$2H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O \quad (3.21)$$

3.2.5. Eriyik karbonatlı yakıt hücresi

EKYH'leri 600 - 650 ºC sıcaklıkta çalışır ve son dönemlerde geliştirilen ikinci jenerasyon yakıt hücrelerindendir. Anotta CO_2'ce zengin gaz ürün ve H_2O üretimi sağlanır, CO_2 katota giren hava ile karıştırılmak üzere gönderilir (Şekil 3.7.).

EKYH işletim sıcaklığıın yüksek olmasından dolayı değerli atık ısı, proses ısısı ve kojenerasyon amaçlı olarak kullanılabilir. En önemli avantajları hücre içindeki kendi atık ısısı desülfürizasyondan geçmiş metanın anot odasında hidrojene dönüştürülmesi için doğrudan kullanılabilmektedir. EKYH'ler için hedeflenen yatırım maliyeti 1,000 $/kW seviyesindedir (Hoogers, 2002).



Şekil 3.7. Eriyik karbonatlı yakıt hücresinin şematik gösterimi (Hoogers, 2002)

3.2.6. Katı oksitli yakıt hücresi

KOYH'ler katı haldeki yakıt hücreleridir. Hücre malzemelerinin çoğu özel seramik ve nikelden oluşmaktadır. Çalışma sıcaklığı 1,000 ºC civarındadır. Yakıt olarak CO ile birleşmiş halde hidrojen kullanılmaktadır ve reaksiyon ürünü olarak da su buharı ve CO_2 çıkmaktadır (Hoogers, 2002).

Katı oksit yakıt hücresinde yakıt anot tarafına verildiğinde katot tarafında bulunan oksijen iyonları elektrolit içinden geçerek anotta hidrojenle reaksiyona girer. Bu reaksiyon sonucunda elektronlar ayrılır ve anot katot arasına bağlı dış devre iletkeninden geçerek elektrik enerjisini oluşturup katoda geri döner. Reaksiyona giren hidrojen, oksijen ve karbonmonoksit çıkış ürünü olarak su ve karbondioksiti üretir (Şekil 3.8.).

Katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt olarak hidrojenin yanı sıra doğalgaz da kullanılabilmektedir. Hücrenin yüksek çalışma sıcaklıklarından dolayı doğalgaz kolaylıkla hidrojene dönüşebilmektedir ve bu dönüşüm yakıt hücresinde gerçekleşir. Bu tip yakıt hücrelerinde karşılaşılan en büyük sorun, saf hidrojen dışında kullanılan yakıtlar ile birlikte oluşan kükürt kirliliğidir. Yüksek çalışma sıcaklığına bağlı olarak elektrotlardaki reaksiyon hızları çok yüksektir (Ekmekçi ve Ermiş, 2003).

Katı oksit yakıt hücrelerinde anot, katot ve toplam hücrede meydana gelen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

Anot reaksiyonu,

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + 2e^- \qquad (3.22)$$

Katot reaksiyonu,

$$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{-2} \qquad (3.23)$$

Toplam hücre reaksiyonu,

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O \qquad (3.24)$$

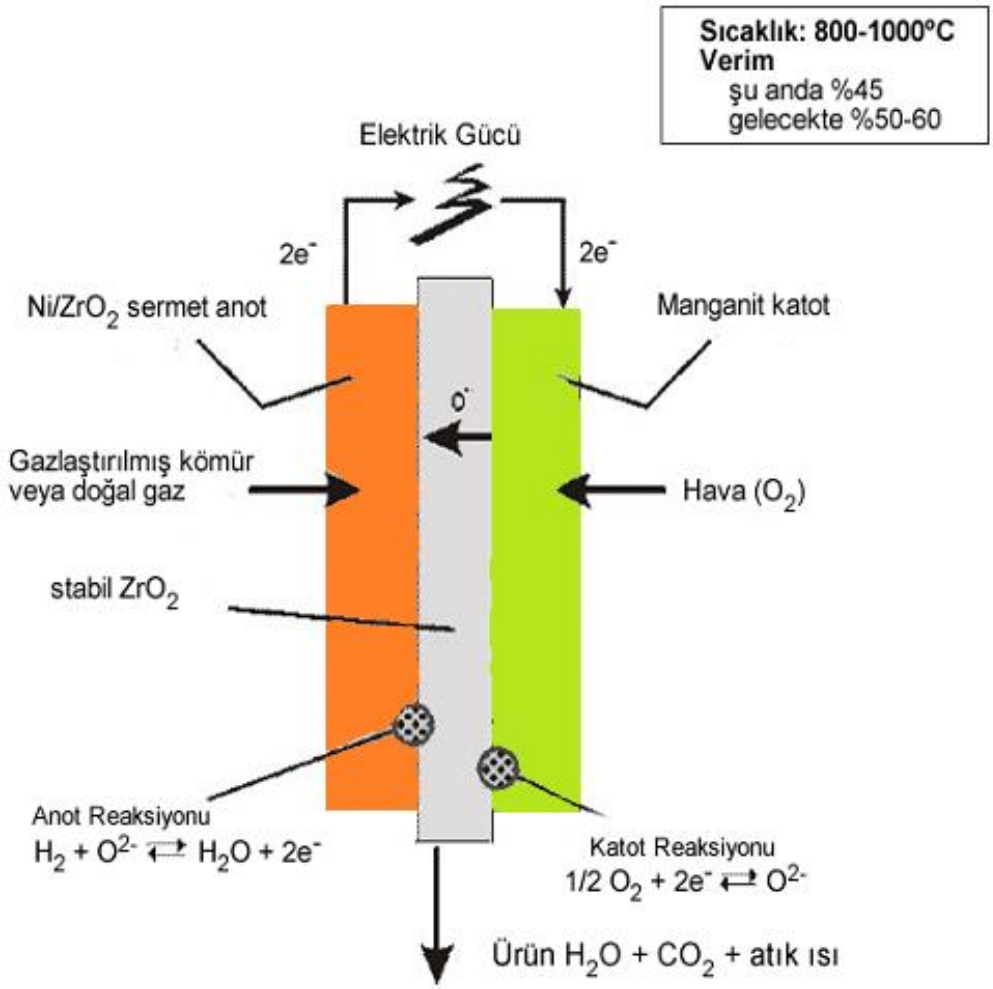
Katı oksit yakıt hücreleri, erimiş karbonat yakıt hücreleri gibi çok yüksek sıcaklıklarda faaliyet göstermekle birlikte bunlar da genel olarak büyük sabit santrallerde kurulu olarak kullanılırlar. Aynı zamanda yüksek sıcaklıktan dolayı açığa çıkan ısı kojenerasyonda kullanılmaya uygundur.

Yakıt hücresinden çıkan ısının buhar türbinlerinde kullanılması da mümkündür. Katı oksit yakıt hücreleri konusundaki çalışmalarını sürdüren Siemens-Westinghouse 2012 yılı itibariyle toplam 30.7 MW kapasiteli yakıt hücresi ve kojenerasyon tesisini kullanıma açmıştır (http://www.energy.siemens.com.).

KOYH'ler kojenerasyon ünitesi olarak hem elektrik hem de ısının kullanılabileceği yerlerdir. Böylece toplam sistem verimi %90 mertebesine ulaşabilmektedir (http://www.energy.siemens.com.).

Bu tür yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı 1,000 ºC olduğundan; sistemlerinde elektrot ve elektrolit olarak kararlı bizmut oksit ya da zirkonyum gibi katı oksit seramikten yapılmış malzemeler kullanılmaktadır. Bu materyaller 800 ºC'nin üzerinde O^{2-} iyonlarını iletirler.

Bu hücreler, çok yüksek sıcaklıklara çıkmak mümkün olduğundan, düşük sıcaklık uygulamalarındaki gibi pahalı katalizör kullanımına gerek kalmadan yakıt doğrudan yakıt hücresinde kullanılabilmektedir. Gaz geçişi düşük, elektrolitin elektrik iletkenliği yüksek olduğu için açık devrede teorik voltajın en az % 96'sını verebilmektedir. Katı elektrolit çok kararlı olduğundan, hücrenin çalışma koşullarında da diğer elektrolitler gibi sorunlar çıkmaz. Ayrıca elektrolitin bileşimi de yakıt bileşiminin bir fonksiyonu değildir. Sıvı faz olmadığı için ara yüzey sorunları, gözeneklerden su taşması, katalizörü ıslatmanın gerekliliği gibi problemler ile karşılaşılması mümkün değildir. Tüm bunlar ile birlikte katı oksit hücreleri aşırı yüke, az yüke ve hatta kısa devreye karşı bile çok iyi bir tolere edebilme özelliğine sahiptir. Sistemin atık ısısının yüksek sıcaklıkta olması nedeniyle bu ısının da elektrik üretiminde kullanılma imkanı vardır (Singhal ve Kendall, 2004).



Şekil 3.8. Katı oksitli yakıt hücresi şematik gösterimi (Hoogers, 2002)

3.3. Yakıt Hücrelerinin Karşılaştırılması

Yakıt hücreleri ürettikleri ısı, kullandıkları elektrolit, ürettikleri güç gibi verilerle karşılaştırılabilirler. Aşağıdaki Çizelge 3.1.'de yakıt hücrelerinin özellikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.1. Yakıt Hücrelerinin Karşılaştırılması (Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü, 2007)

Yakıt Hücreleri Özellikler	**AYH**	**PDMYH**	**FAYH**	**DMYH**	**EKYH**	**KOYH**
Elektrolit	Potasyum hidroksit	Polimer iyon değişim filmi	Fosforik asit	Sülfürik Asit veya Polimer	Karbonat	Çinko üzerine tutturulmuş itriyum (YSZ)
Elektrolitteki Taşıyıcı	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{-2}	O_2^{-2}
Hücre materyali	Karbon	Karbon	Karbon	Platin-Rutenyum	Ni, paslanmaz çelik, vb.	Seramik vb.
Güç yoğunluğu	35-105	350-1500	120-180	10-15	30-40	15-20
Yakıt türü	H_2	H_2, Hidro karbonlar	H_2, Hidro karbonlar fosil yakıtlar	H_2, metanol	H_2, Hidro karbonlar	H_2, Hidro karbonlar
Sıcaklık	80 ^{0}C	80 ^{0}C	200 ^{0}C	120 ^{0}C	600-700 ^{0}C	1000 ^{0}C
Güç üretim Verimi	% 42-73	% 60	% 37-42	% 45	%45-60	% 60-70
Uygulama alanları	Uzay çalışmaları	Ulaşım araçları, askeri sistemler	Ticari (oteller, hastaneler vb.)	Ticari (araçlar, cep telefonları, dizüstü bilgisayar vb.)	Elektrik santralleri	Ticari, sanayi, elektrik santralleri

3.4. Yakıt Hücresi Kullanımının Avantajları ve Dezavantajları

Yakıt hücreleri diğer enerji sistemlerine göre bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptirler.

3.4.1. Yakıt hücresi kullanımının avantajları

Yakıt hücrelerinin diğer enerji sistemlerine göre avantajları sırasıyla aşağıda sıralanmıştır:

Yakıt hücresi termal enerji sistemlerine göre daha yüksek verimle çalışır. Termal sistemlerden elektrik üretiminde, sistemin verimi "Carnot Çevrimi Kriterleri"'nden etkilenirken, yakıt hücresi sistemlerinde bu etkileşim yoktur. Termal sistemlerde elektrik üretimindeki verim %35 - 40'ı geçemezken, yakıt hücresi sistemlerinde %83'e yakın verimle çalışılmaktadır.

Yakıt hücresinde meydana gelen emisyon miktarı, diğer yakıtlara göre ihmal edilecek kadar azdır. Yan ürün olarak bir tek su oluşmaktadır. Yakıt hücrelerinde CO, NO_x, yanmamış hidrokarbonlar ve kirletici diğer maddeler oluşmazken, oksitleyici olarak hava kullanıldığında ihmal edilecek kadar az miktarda azot oksitler, hidrokarbonlar kullanıldığında ise çok düşük miktarda CO_2 oluşur. Günümüzde çevre kirliliği ve insan sağlığı için birçok yasal kısıtlamaların uygulandığı bu zamanda, diğer teknolojilerde maliyeti çok fazla arttırmaktayken, bu sistemin çevre dostu olması çok değerli bir alternatif yakıt olmasına neden olmaktadır.

Hareketli aksamın bulunmadığı yakıt hücrelerinde sistem, gürültü kirliliği oluşturmamaktadır.

Yakıt hücrelerinde kullanılabilecek yakıt sayısı çok fazla olduğundan, fosil ve alternatif yakıtların kullanımının kolaylığı nedeniyle çok farklı alanlarda kullanılabilmektedir.

Yakıt hücreleri istenilen büyüklükte ve kapasitede üretilebilir. Basit bir yapıya sahiptirler.

Büyüklüklerine göre 10 W'tan 4.5 kW'a kadar olan bir güç yelpazesine sahiptirler. Boyutları bir el çantasında taşınabilecek kadar küçük veya buzdolabı kadar büyük olabilmektedir (Karaosmanoğlu, 2003).

Modülerdirler. Gerekli görülen her yerde kullanılabilir ve yerleştirilebilirler.

Yakıt hücresi sistemlerinde yan ürün olarak oluşan atık ısı geri kazanılabilir.

Yakıt hücreleri dayanıklı ve güvenli sistemlerdir.

3.4.2. Yakıt hücresi kullanımının dezavantajları

Yakıt hücresi kullanımı, çok fazla bilgi ve ileri teknoloji gerektiren bir sistemdir.

Diğer sistemlerden daha pahalı bir sistemdir.

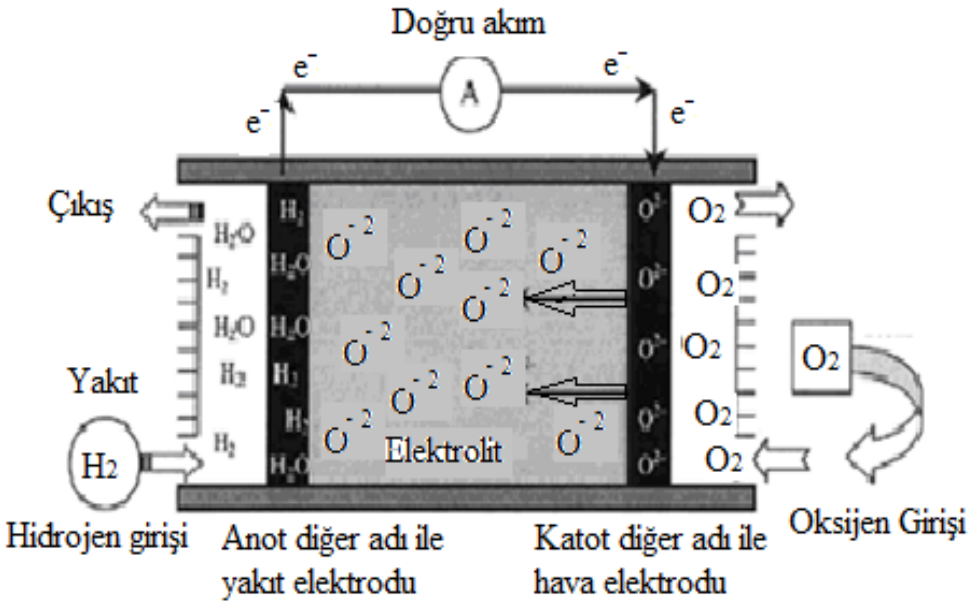
Uygulamalarının tam verimle gerçekleşmesi için uzun zamana ve çok paraya ihtiyaç vardır.

4. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ

4.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Tanımı ve Çalışma Prensibi

Yakıt hücrelerinin ekonomik olarak uygulanabilir olması ve çevre kirliliği açısından önemli faydaları incelendikten sonra teknik detayları ele alınabilir. Katı oksit yakıt hücreleri genel olarak seramik bir elektrolit kullanırlar ve diğer yakıt hücrelerine göre daha yüksek sıcaklıklarda (600 - 1,000°C) çalışırlar.

Katı oksit yakıt hücrelerinin genel olarak yapısında iki tarafta gözenekli elektrotlar ve bu elektrotları ayıran iyonik iletimi sağlayan seramik bir elektrolit mevcuttur. Katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibi Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.

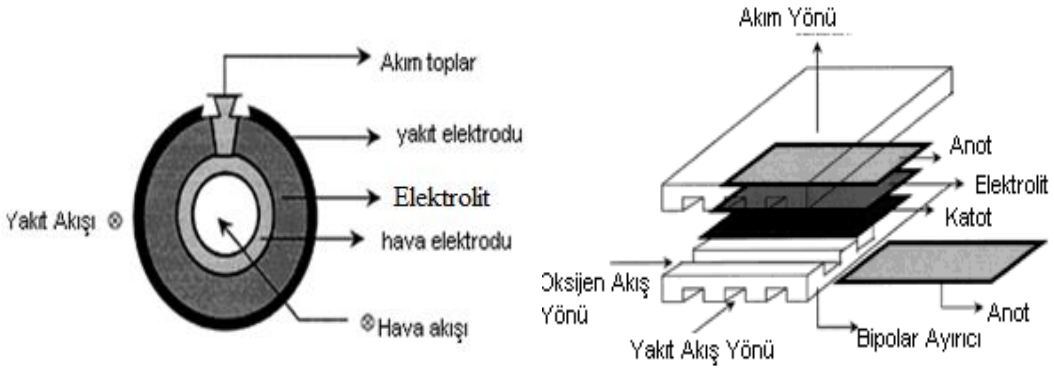


Şekil 4.1. Katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi (Enerji Haber, 2007)

Genel olarak hücreler iki ana yapıda şekillendirilirler:

a. Tüp biçimli veya yuvarlak şekilli: Westinghouse Elektrik firması tarafından 1950'lerin sonunda yapılmıştır (Şekil 4.2 (a)),

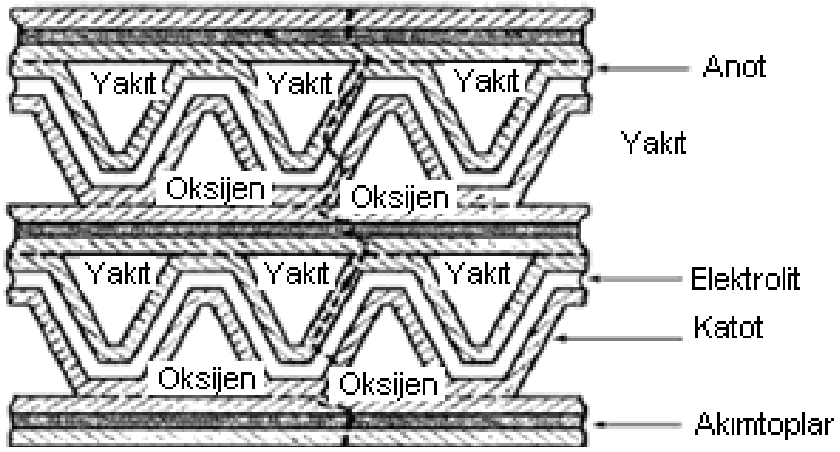
b. Düz şekilliler, genel olarak deneysel yapılan çalışmalarda ve diğer araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır (Şekil 4.2 (b)), (Enerji Haber, 2007).



(a) (b)

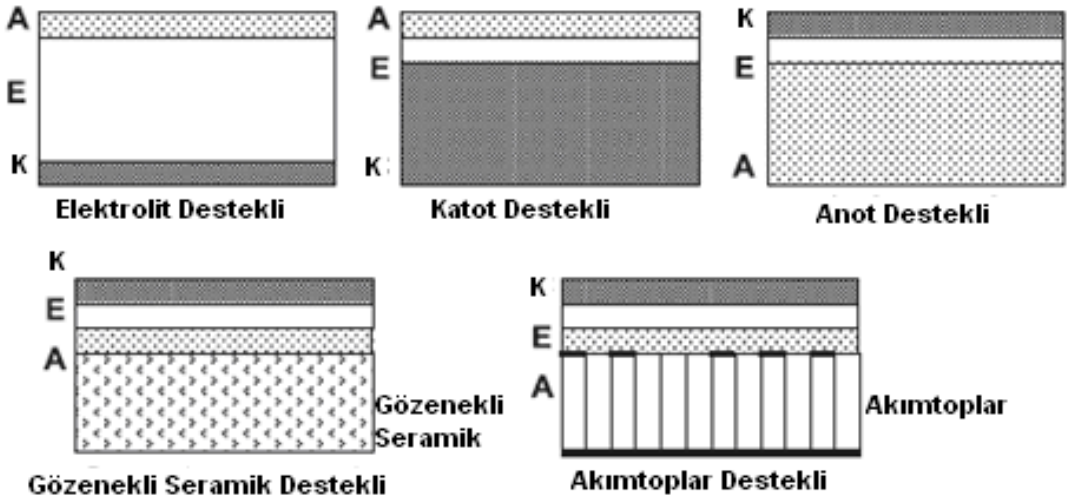
Şekil 4.2. KOYH'lerde kullanılan farklı tasarımlar (a) Tüpsel tasarım ve (b) Düzlemsel tasarım (Enerji Haber, 2007)

Bu tasarımlara ek olarak yeni yapılan tasarımlarda kullanılan monolitik yapı da mevcuttur. Bu tip hücrelerde bir kanaldan yakıt geçerken diğer taraftan oksijen geçirilmektedir. Bu tip hücreler elektrolit destekli olmaktadır ve Şekil 4.3.'de gösterilmiştir (Demiralp, 2009).



Şekil 4.3. KOYH'lerde kullanılan Monolitik tasrım (Demiralp, 2009)

Katı oksit yakıt hücreleri, seramik ve metal tabakaların birleştirilmesi ile oluşturulurlar. Bu tabakalar sadece iyonik sadece elektronik veya hem iyonik hem elektronik iletime sahipken ayrıca tüm mekanik yükü de taşıyabilecek şekilde tasarım edilebilirler. Bu konuda farklı konfigürasyonlar Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. KOYH'lerde kullanılan farklı konfigürasyonlar

Mekanik yükü taşıyan kısımlara göre anot destekli, katot destekli vb. şeklinde adlandırılabilirler (Demiralp, 2009).

4.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elemanları ve Kullanılan Malzemeler

Şekillerden de görüldüğü üzere basit olarak KOYH'lerin dört ana bileşeni vardır. Bunlar; anot, katot, elektrolit ve akım toplayıcıdır.

4.2.1. Katot

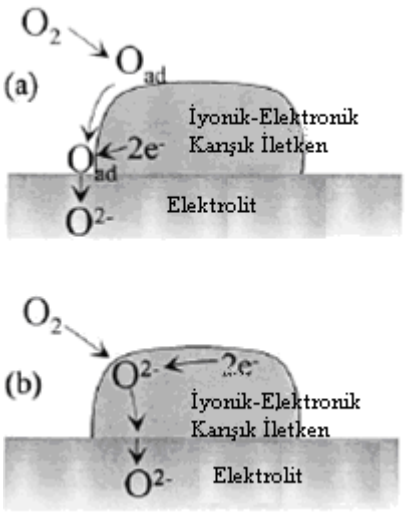
Katot ayrıca hava elektrotu olarak da adlandırılır. Oksitleyici bir ortamda görev yapar ve oksijen indirgeme reaksiyonunda görev yapar.

$$1/2O_2(g) + 2e^- \rightarrow O^{-2} \qquad (4.1)$$

Hava elektrotu yani katot verimli bir enerji çevrimini sağlayabilmek için şu aşağıdaki özellikleri sahip olmalıdır:

- Yüksek elektron iletimi,
- Kimyasal ve boyutsal dayanıklılık ve kararlılık,
- Gaz geçişi için yüksek gözeneklilik ve yüksek yüzey alanı,
- KOYH'nin diğer bileşenleri ile uygun termal genleşme katsayısı,
- Oksijeni indirgemek için uygun reaktivite.

KOYH'lerdeki elektrokimyasal performans genel olarak katottaki oksijen yer değiştirme reaksiyonuna bağlıdır. Katot yüzeyinde oksijenin iyon haline dönüşmesi ve atomların birbirinden ayrılma reaksiyonu gerçekleşir. Bu reaksiyon üçlü faz sınırı denen bölgelerde gerçekleşir. Daha sonra katot içerisinde iyon transferi başlar ve elektrolite kadar devam eder.



Şekil 4.5. Yüzeyde iyonlarına ayrılan (a) ve elektrolite kadar ilerleyen oksijen elementi (b) görülmektedir (Flrig, 2002)

Şematik olarak Şekil 4.5.'de gösterilen katodun görevini bu şekilde özetleyebiliriz. Katodun hem elektronları hem de iyonize olmuş oksijen atomlarını üstün bir şekilde iletme özelliği olmasından dolayı karışık iyonik ve elektronik iletken (KİEİ) de denmektedir (Flrig, 2002).

İyonik veya elektronik iletim için olsun akım yoğunluğunun en fazla olduğu bölgeler üçlü faz bölgeleridir, zira burada tüm geçen toplam akım elektrot parçacık boyutunun ancak yüzde birkaçı kadar olan bölgelerden geçmek zorundadır. Bu yüzden katodun göstereceği dirençte doğrudan üçlü faz bölgelerinin uzunluğu ile orantılıdır (Flrig, 2002).

KOYH'nin ticari olarak piyasada yer almasında katot malzemenin yüksek elektrokimyasal performansı ve uzun süren stabilizesi büyük rol oynar. Literatürdeki çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan malzemeler, $(La,Sr)MnO_3$ (LSM) yapıdaki perovskitlerdir. Bu oksitler yüksek mukavemet göstermesi ve yüksek elektro katalitik etkisinden dolayı yüksek sıcaklıklarda O_2 indirgenmesi için üzerinde en çok çalışılan malzemelerden birisi olmuştur (Jiang, 2003).

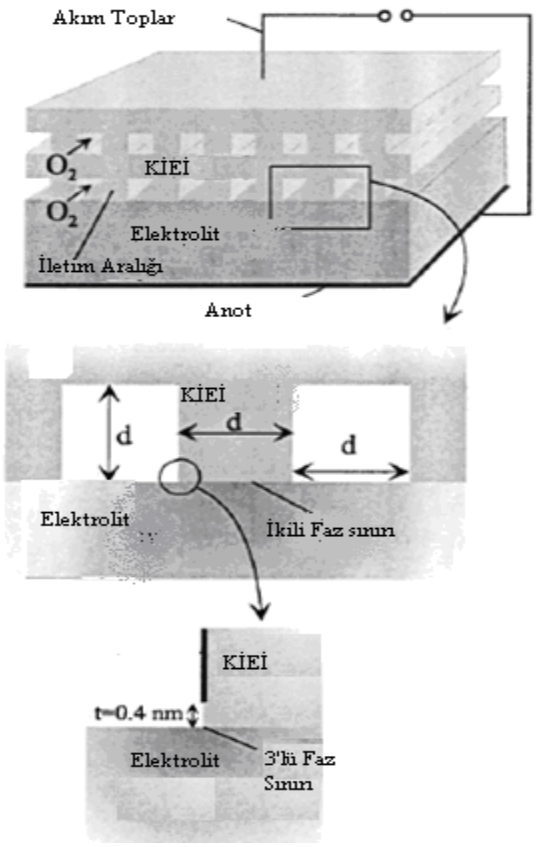
Büyük çabalara ve uzun süren araştırmalara rağmen halen KOYH çalışırkenki O_2 indirgenmesi mekanizması ve kinetiği konusunda açıklanmayı bekleyen pek çok nokta vardır. Brichzin ve arkadaşları katot potansiyelinin parçacık morfolojisi ve geometrisi ile bağlantısını incelemiş ve polarizasyon direncinin elektrot yüzey alanı ile ters ilişkisi gözlemlemişlerdir (Brichzin, 2000).

Bu ters orantının nedeni reaksiyon hızını belirleyen adımın doğrudan oksijenin indirgendiği yüzeyle veya LSM/Elektrolit ara yüzeyindeki değişim bölgesinin alanıyla orantılı olmasından kaynaklanmaktadır. Kuznecov ve arkadaşları O_2'nin indirgenmesinin doğrudan LSM içerisindeki oksijen iyonu iletimi ile ilişkili olduğunu ortaya çıkarmıştır (Kuznecov, 1998).

Mitterdorfer ve Gauckler katodun polarizason direncinin doğrudan LSM ve YSZ elektrolit arasındaki kimyasal etkileşimden oluşan yüksek dirençli lantanyum zirkonat fazının oluşması ile arttığını tespit etmişlerdir (Mitterdorfer ve Gauckler, 1998).

Katot malzemelerin taşıması gereken üç özellik, oksijeni indirgeyebilmesi ve O^{-2} iyonuna dönüştürebilmesi, O^{-2} iyonunu iletebilmesi ve iyi bir elektron iletkeni olmasıdır. Şekil 4.6.'da katot iletimi gösterilmiştir.

İstenen sonuçların sağlanması için yapılan değişiklikler genel olarak üç farklı şekildedir; katodun kimyasal yapısını değiştirmek, katodu oluşturan parçacıkların fiziksel yapısını değiştirmek veya iyi elektronik ve iyonik iletkenlerin her ikisinin de maksimum özelliğinden faydalanılacak şekilde kompozit yapılar geliştirmek.



Şekil 4.6. Sonlu elemanlar metodu ile modellenmiş katot iletimi, her seferinde ölçek 10 ar kat artırılmıştır (Flrig, 2002)

Kararlı hale getirilmiş Zirkonyum ve Bizmutun iyonik iletkenlikleri Çizelge 4.1.'de gösterilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere Bizmutun iyonik iletkenliği Zirkonyumun iyonik iletkenliğinin yaklaşık 200 katıdır.

Çizelge 4.1. Kararlı hale getirilmiş Zirkonyum ve Bizmutun iyonik iletkenlikleri

Kompozisyon	Oksit iyon iletkenliği σ_i (S/cm)			Yapı
Sıcaklık	773 K	923 K	1153 K	
$Zr_{0.835}Y_{0.165}O_{1.92}$	$4.6\cdot10^{-4}$	$3.8\cdot10^{-3}$	0.02	fcc
$BiO_{1.5}$	–	–	2.3	fcc
$Bi_{0.62}Pb_{0.38}O_{1.31}$	10^{-3}	1.1	–	fcc
$Bi_{0.75}Y_{0.25}O_{1.5}$	$1.3\cdot10^{-2}$	0.11	0.35	fcc
$Bi_{0.65}Gd_{0.35}O_{1.5}$	$3.5\cdot10^{-3}$	0.056	0.26	fcc
$Bi_{0.75}Tb_{0.25}O_{1.5+\delta}$	$3.4\cdot10^{-3}$	0.012	0.28	fcc
$Bi_{0.80}Tb_{0.20}O_{1.5+\delta}$	$4.2\cdot10^{-2}$	0.28	0.75	fcc
$Bi_{0.75}Dy_{0.25}O_{1.5}$	$1.35\cdot10^{-2}$	0.12	0.46	fcc
$Bi_{0.75}Ho_{0.25}O_{1.5}$	$1.35\cdot10^{-2}$	0.17	0.40	fcc
$Bi_{0.75}Er_{0.25}O_{1.5}$	$1.27\cdot10^{-2}$	0.135	0.43	fcc
$Bi_{0.80}Er_{0.20}O_{1.5}$	$2.1\cdot10^{-2}$	0.23	0.52	fcc
$Bi_{0.75}Tm_{0.25}O_{1.5}$	$7\cdot10^{-3}$	0.08	0.40	fcc
$Bi_{0.75}Yb_{0.25}O_{1.5}$	$8.0\cdot10^{-3}$	0.074	0.40	fcc
$Bi_{0.75}Lu_{0.25}O_{1.5}$	$3.3\cdot10^{-3}$	0.037	0.28	fcc
$Bi_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.5}$	$2.3\cdot10^{-3}$	0.02	0.15	fcc
$Bi_{0.80}Pr_{0.20}O_{1.5+\delta}$	$3.0\cdot10^{-3}$	0.02	0.15	rhomb
$Bi_{0.85}Nb_{0.15}O_{1.65}$	$1.1\cdot10^{-2}$	0.11	0.50	fcc
$Bi_{0.80}Ta_{0.20}O_{1.70}$	$5.0\cdot10^{-3}$	0.01	0.073	fcc

4.2.2. Elektrolit

KOYH'nin ana çalışma prensibi oksijen iyonlarının iletilmesi ve yakıt molekülleriyle birleştirilmesidir. Oksijen atomları katotta iyon haline dönüşür ve hava elektrotundan yakıt elektrotuna doğru bir yol izler ve bu yolu elektrolit üzerinden takip ederler. Elektrolit olarak kullanılabilecek pek çok alternatif malzeme vardır ancak genel olarak kullanılan malzemelerin başında İtriyum ile kararlı hale getirilmiş Zirkonya kullanılmaktadır.

Genel olarak Zirkonya %10 İtriyum ile kararlı hale getirilmiştir. YSZ'nin 1000^{o}C'de iyonik iletkenliği 0.1 S/cm dir (Singhal, 2000).

KOYH'lerde ısıtma zamanının uzun olması, conta sızıntıları ve yüksek sıcaklıkta çalışmalarında dolayı korozyon hızının yüksek olması ve mukavemet

problemleri ile karşılaşılmaktadır. Seramiklerin esnekliğe müsait olmayan yapıları hızlı çalışmaya başlamayı ve ayrıca sistemin defalarca açılıp kapanmasına engel olmaktadır (Apfel ve ark., 2006).

KOYH'nin elektrolitinin kalınlığının 200 μm'den 15 μm'ye indirilmesi çalışma sıcaklığını yaklaşık olarak 200 ^{o}C düşürür (Stolten ve ark., 1997).

Elektrolit kalınlığını düşürmek dolayısıyla çalışma sıcaklığını düşürmek sistemin çalışmaya başlangıç zamanını da kısaltmış olacaktır. Elektrolit kalınlığı ile birlikte elektrolitin kimyasal bileşimini değiştirmek de iyon iletim direncini düşürerek iyonik iletkenliğin artırılmasına böylelikle çalışma sıcaklığının düşürülmesine yardımcı olur. Elektrolit olarak itriyum katkılı zirkonya yerine Gadolinyum katkılı Seryum kullanılırsa çalışma sıcaklığını 200 ^{o}C daha düşürmek mümkün olur ki bu sıcaklık 500 - 600 ^{o}C'ye denk gelmektedir. Bu sıcaklıklara inilmesi da ihtiyaç duyulan daha düşük maliyetli malzemelerin kullanım imkanı verir.

4.2.3 Anot

Anot da katot gibi oksitleyici bir ortamda çalışmaktadır, bu yüzden katot tarafından sağlanan tüm koşulların anot tarafından da sağlanması gerekmektedir.

Elektrolit/anot ara yüzeyinde yakıt olarak hidrojen kullanılması durumunda (4.2) reaksiyonu meydana gelir.

Anot yakıt elektrotu olarak da adlandırılmaktadır ve elektrolitten geçen oksijen iyonu anoda gelerek yakıt olarak kullanılan yakıtı (hidrojen, etan, metan vb.) oksitler. Aşağıdaki eşitlikte örnek olarak hidrojenin yanma reaksiyonu verilmiştir. Gerçekleşen reaksiyon dışında anotun da katot ile benzer özellikler taşıması beklenir.

$$O^{-2} + H_2(g) \rightarrow H_2O(g) + 2e^- \qquad (4.2)$$

4.2.4. Akımtoplar

Akımtopların amacı anot ve katoda gelen hava ve yakıt dağılımını gerçekleştirmek ve ayrıca elektrik akımını toplamaktır. Ayrıca anot ve katoda analog olarak enerji dönüşümüne de kısmen yardım edebilir (Singhal, 2000).

Akımtopların taşıması gereken özellikler şunlardır:

Yaklaşık %100 e varan elektriksel iletim,

Oksitleyici ve indirgeyici atmosferde kimyasal ve şekilsel dayanımını sürdürebilmesi,

Isıl genleşme katsayısının kullanılan diğer seramik malzemeler ile uyumlu olması,

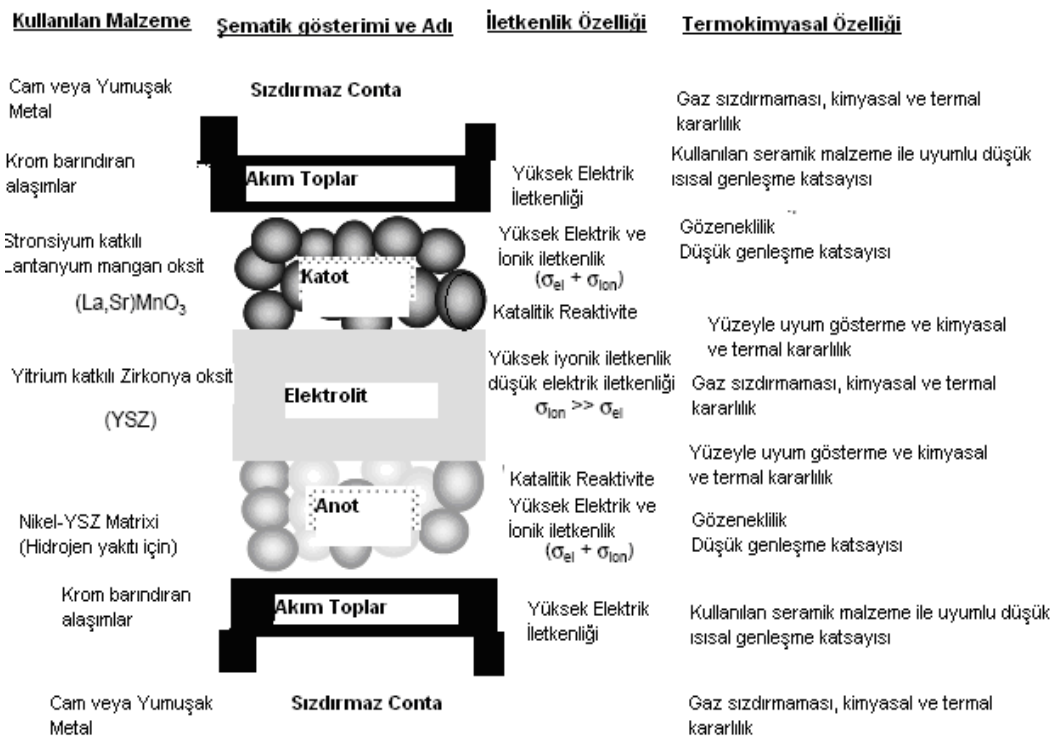
Yüksek sıcaklıklarda diğer anot ve katot malzemeleri ile kimyasal tepkime vermemesi gerekmektedir.

Akımtoplar malzemeler olarak metal ya da seramik akımtoplar kullanılabilir. Bu konuda yapılan ilk çalışmalarda seramik akımtoplar önemli bir yer tutmuş, şu anki çalışmalarda da tübülar tasarımlar için önemli yer tutmaktadır. Fakat yeni yapılan düzlemsel çalışmalar için metalik akımtoplar tercih edilmektedir (Tietz ve ark., 2002).

Çalışma sıcaklığının düşürülmesi kullanılan parçaların kimyasal ve fiziksel dayanımının arttırılabilmesi için de önem arz etmektedir. Zira KOYH'nin çalıştığı ortam yüksek sıcaklıkta oksitlenmeye ve indirgenmeye tamamen açık, ayrıca kullanılan parçaların birbiri ile temas etmesi ve tepkimeye girmesi de söz konusudur. Bu temaslardan veya istenmeyen oksitlenme ve korozyonlardan doğacak KOYH bileşenleri arasındaki farklı fazlar bir süre sonra yakıt hücresinin işlevsiz kalmasına yol açmaktadır. Bu yüzden çalışma sıcaklığını düşürmek her zaman uzun ömür ve ucuz malzeme seçimi anlamına gelmektedir (Badwal, 2001).

KOYH'nin piyasada alıcı bulabilmesi için yüksek maliyet getiren işleme işlemlerinin düşürülmesi gerekmektedir. Ucuz hammadde, düşük maliyetli prosesler ve uzun ömür KOYH'nin piyasada alıcı bulabilmesi için aşması gerekli engellerdir. Çok katlı bir KOYH gözenekli gaz geçirgenliğine sahip ve elektronik iletimi iyi olan taşıyıcı bir yapıya, aynı özelliklere sahip anot ve katoda, gaz geçişine izin vermeyen yoğun, iyonik iletimi yüksek bir elektrolite sahip olmalıdır (Stover ve ark., 2004).

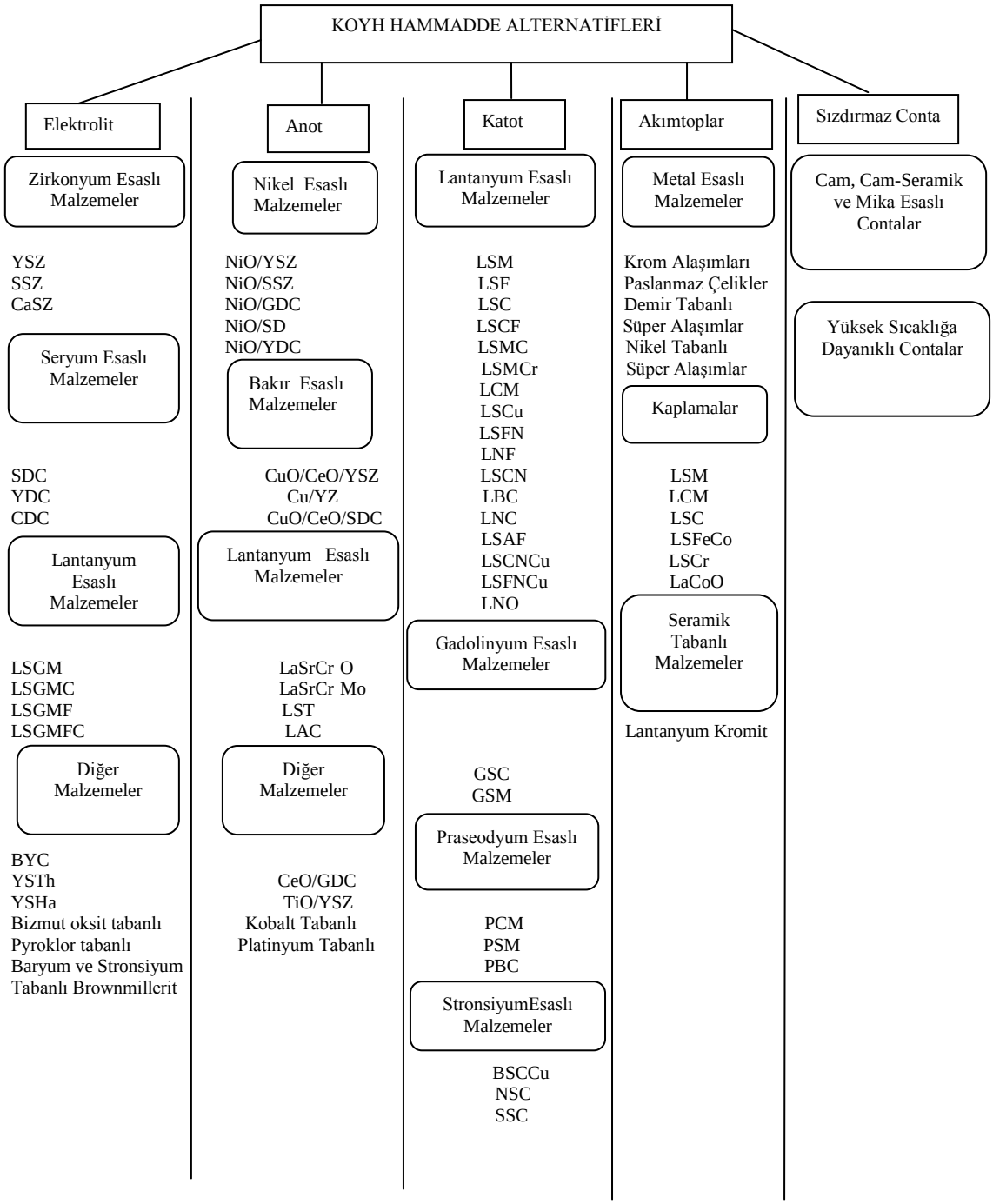
Şekil 4.7.'de genel olarak KOYH'nin çok katmanlı yapıları özetlenmiştir:



Şekil 4.7. KOYH'lerde kullanılan malzemelerin özellikleri ve kısımları (Weber ve Tiffee, 2004)

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki anot, katot, elektrolit ve akımtoplar olarak kullanılan malzemelerde pek çok alternatif mevcuttur. Bu malzemeler genel olarak Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

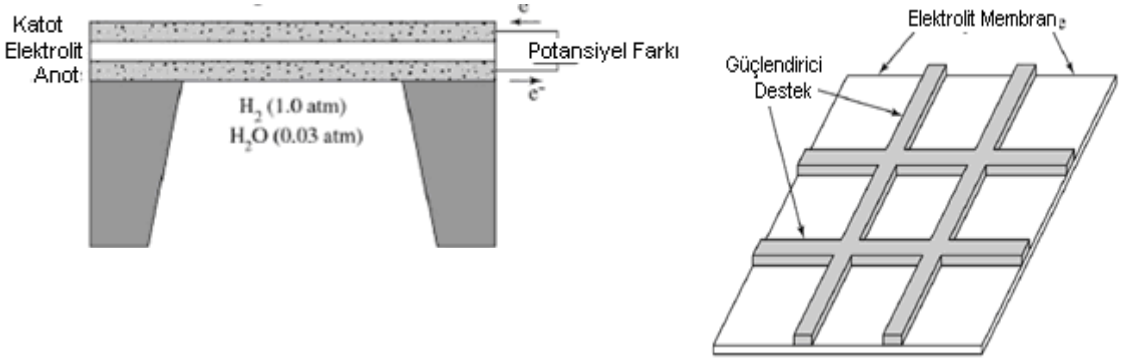
Çizelge 4.2. KOYH'lerde kullanılan malzemeler için genel alternatiflerin özeti (Keegan ve ark., 2005)



4.3. Katı Oksit Yakıt Hücresi Üretiminde Kullanılan Yöntemler

KOYH üretimi için pek çok yöntem ve alternatif malzeme seçeneği vardır. Muzitani ve arkadaşlarının tamamıyla nadir toprak elementleri kullanarak yaptıkları 1kw gücündeki KOYH sistemi buna örnektir (Mizutani ve ark., 2006).

Bu çalışmada Skandiyum katkılı Zirkonya ve İtriyum katkılı zirkonya tozları birlikte sıkıştırma yöntemi ile hazırlanmışlardır. Ni– skandiyum katkılı zirkonya anot NiO tozu ve skandiyum katkılı zirkonya tozlarının birlikte bilyeli değirmende öğütülmesi ile hazırlanmışlardır. Perovskite katot tozları (LSCF, LSM) LSCF: La1−xSrxCo1−yFeyO3 ‘den müteşekkil ve LSM: La1−xSrxMnO3 den müteşekkil olmak üzere glisin nitrat yöntemi ile hazırlanmışlardır. Elektrolit tabakalar skandiyum katkılı zirkonya karışımından Doktor Blade yöntemi ile hazırlanmış ve sinterlenmiştir. Anot ve katot yüzeye ipek baskı yöntemi ile uygulanmıştır. Bu yöntemle elde edilen düzlemsel KOYH yığınları 68 adet hazırlanmıştır. Paslanmaz çelik gaz dolaşım kanalları ile birbirine bağlanmıştır. Bu yöntem bizlere klasik olarak hazırlanan bir üretim yöntemini özetlemektedir. Daha küçük ve taşınabilir uygulamalar için yeni geliştirilen pek çok teknoloji vardır. Bunlardan biri de, mikro işlenmiş KOYH lerdir. Burada amaç mikro elektromekanik (MEMS) sistemler için geliştirilen mikro ölçekteki cihazları ve üretim sistemleri KOYH’lere uygulamaktır. KOYH’ler silikon mikro üretimi yapan makinelerde işlenebilirler. Burada elektrolit kalınlığı 1.2 μm’ye, anot kalınlığı 0.5 μm ve katot kalınlığı da 0.8 μm’ye kadar düşebilir ve tüm bu sistem 0.5 mm kalınlığında silikon platform üzerine yerleştirilebilir (Srikar ve ark., 2004). Mikro işlem ile üretilmiş ve güçlendirilmiş KOYH Şekil 4.8.’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Mikro işlem ile üretilmiş ve güçlendirilmiş KOYH’nin şematik gösterimi (Srikar ve ark., 2004)

5. ELEKTRO EĞİRME

Nano elyafların üretimi için birkaç farklı yöntem kullanılmaktadır. Faz ayrışması, elektro eğirme ve çekme başlıcalarıdır. Bu yöntemler arasında elektro eğirme tekniği, son zamanlarda nano boyutta elyaf üretimi için en sık kullanılan yöntemdir.

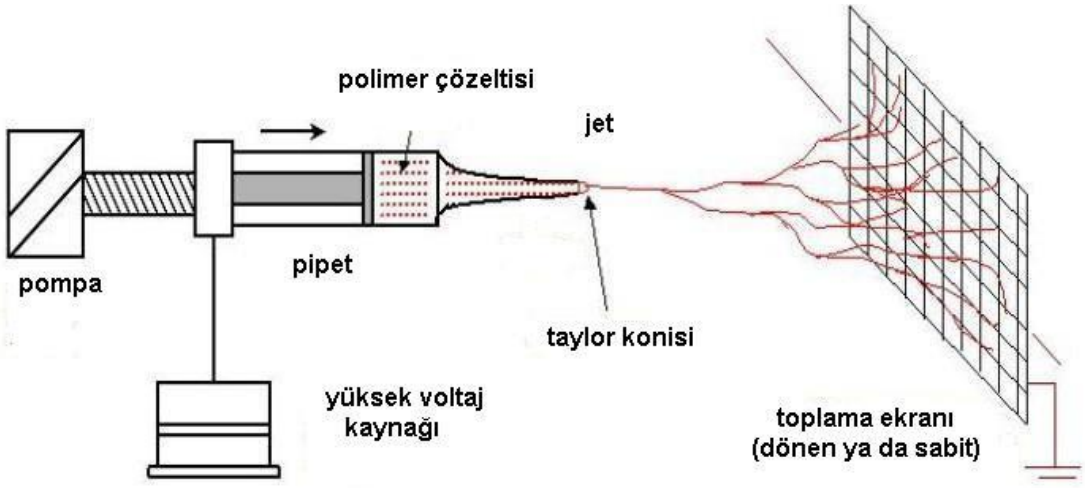
5.1. Elektro Eğirme Düzeneği ve Elemanları

Elektro eğirme yöntemi ile üretilen nano boyuttaki elyafların çok iyi mekanik özelliklerinin yanı sıra, hacme göre yüzey alanları oldukça yüksek olmakta bu nedenle doku mühendisliği, sensörler, yüksek özellikte (yanmayan vb.) tekstil kumaşlar, çok amaçlı filtreler, nanokompozit malzemeler, kontrollü salınımlı ilaç üretimi gibi değişik alanlarda kullanılmaktadır. Şekil 5.1.'de görüldüğü gibi elektro eğirme sisteminin temelde 3 bileşeni vardır:

(i) yüksek voltaj güç kaynağı,

(ii) şırınga ve

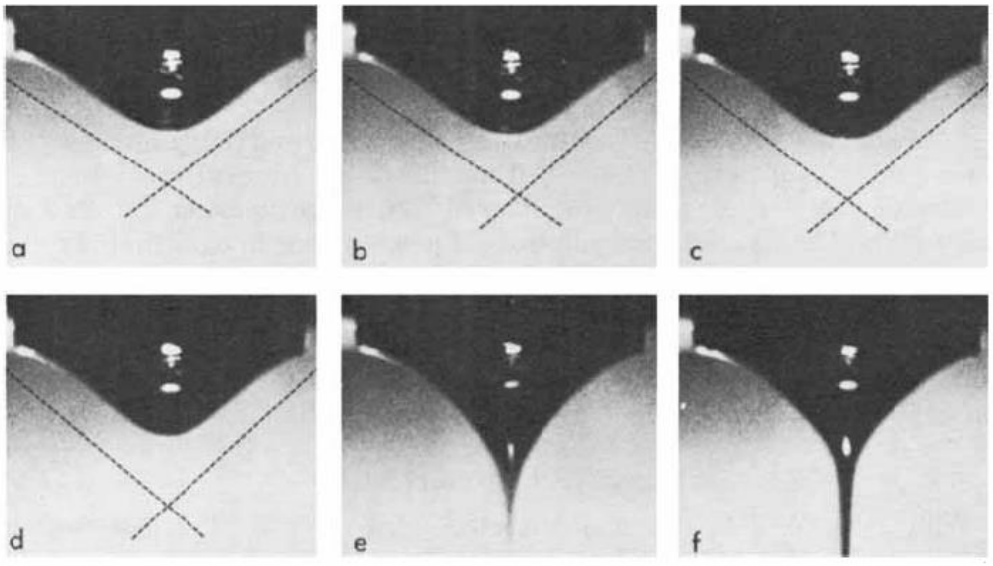
(iii) metal malzemeden yapılmış bir toplaç.



Şekil 5.1. Dozaj pompalı elektro eğirme sistemi

Şırınga içinde eğirme işlemine tabi tutulacak olan hazırlanmış polimer çözeltisi vardır ve bu çözelti güç kaynağından gelen metal elektrot ile temas etmektedir. Metal toplaç ile şırınga arasına uygulanan yüksek voltaj kritik değere ulaştığında, tüpün ucunda asılı bir damlacık olarak duran çözelti, jet biçiminde ve elektriksel olarak yüklenmiş olarak toplaca doğru hareket etmeye başlar. Şekil 5.1.'de tüpün ucunda elektriksel olarak yüklenmiş ve damlacığı dağıtmaya çalışan elektrostatik kuvvetlerle damlacığı bir arada tutmaya çalışan yüzey gerilim kuvvetlerinin denge hali görülmektedir. Bir süre sonra yüzey gerilim kuvvetleri yenebilecek voltaj gerilimi damlacık üzerine uygulandığında damlacık nanoelyaflar şeklinde tüpün ucundan jet halinde şekilde görüldüğü gibi parçalanacaktır. Tüp ucundan çıkan jette elektrostatik itme kuvvetlerinden dolayı kıvrılma hareketi gözlenir. Bu jet, kıvrılma hareketi ile jet içindeki çözücünün buharlaşmasıyla iyice incelir ve toplaçda nano boyutta rastgele olarak elyaflar halinde birikir.

Bu teknikte, polimer uygun bir çözücüde çözülür veya ısı ile eritilir, ucunda küçük bir delik bulunan cam bir pipetin veya şırınganın içine yerleştirilir. Daha sonra polimer çözeltisi/eriyiği ile pipetin açık ucunun karsısındaki bir toplayıcı levha arasına 50 kV'a kadar gerilim uygulanır. Besleyici ünitedeki iğnenin ucunda asılı durumda duran polimer damlası kritik bir voltaj değerine kadar, yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetlerden dolayı, küresel bir biçimde bulunur. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu noktada polimer damlası şekil değiştirerek koni biçimini alır. Bu koniye Taylor konisi denir. Şekil 5.2.'de polimer damlasının artan voltaj etkisiyle yarı küresel damladan (a), Taylor konisine geçişi (b, c), Taylor konisindeki sekli (d) ve Taylor konisinden bir jet halinde çıkısı verilmiştir. Taylor'ın koni üzerine yaptığı çalışmada bulduğu kritik voltaj değerindeki yarı koni açısı 49.3º'dir.



Şekil 5.2. Kılcal boru ucundaki damlanın ilerleyerek artan voltaj etkisiyle Taylor Konisi ve jet oluşumu (a) 110º (b) 107º (c) 104º (d) 100º

Polimer damlası Taylor konisi halini aldıktan sonra voltajdaki çok küçük bir artışla birlikte koni ucundan bir jet fışkırır. Jet toplayıcı levha ile metal iğne ucu arasında ilerlerken farklı yollar izler. Yüklenen jet Taylor konisinden çıktıktan sonra belli bir mesafede kararlı bir şekilde hareket eder. Daha sonra jette kararsızlık hali belirir. Kullanılan polimerin çözeltisi veya eriyiğinin özelliğine ve sistem değişkenlerine bağlı olarak değişebilen üç kararsızlık hali mevcuttur. Jet bu kararsızlık hallerinden sadece birini gösterebileceği gibi üç kararsızlık halini de gösterebilir. Bu kararsızlık halleri;

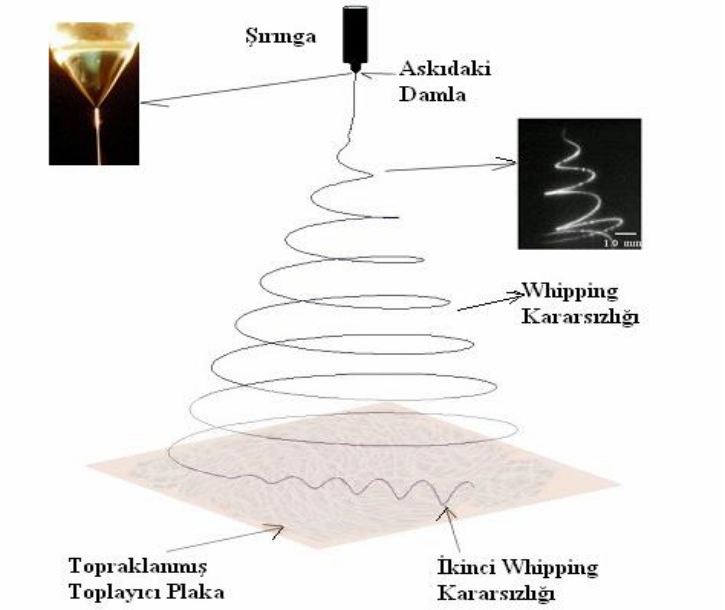
(i) Klasik Rayleigh kararsızlığı,

(ii) Eksenel simetrik elektrik alan akımlanması,

(iii) Whipping kararsızlığı olarak Shin ve arkadaşları tarafından açıklanmış ve matematiksel olarak modellenmiştir.

Elektro eğirme üretim işleminde en çok görünen kararsızlık hali whippingdir. Whipping oluşumunun nedeni, jet yüzeyindeki yüklerin karşılıklı olarak birbirlerini itmesi ile meydana gelen ve yüklerin bir arada olamamalarından dolayı jette merkezden radyal bir şekilde tork oluşmasıdır. Jet toplayıcı plakaya yaklaştığında ise ana jetten ayrılan küçük jetler meydana gelir. Bu küçük jetlerin oluşmasının nedeni ise radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu ana jetten ayrılması olarak izah edilmiştir.

Jet yeterince inceldiğinde ve viskoelastik kuvvetler yeterince sönümlendiğinde yeni whipping kararsızlıkları oluşur. Bu kararsızlık haline ikinci whipping kararsızlığı denir. Bu olay Şekil 5.3.'de gösterilmiştir.

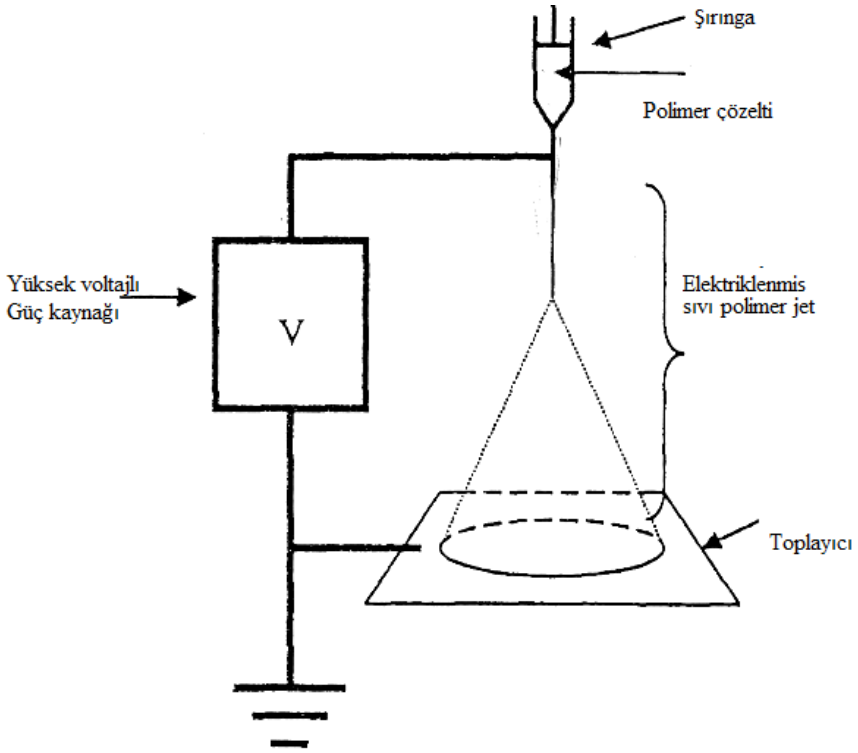


Şekil 5.3. Elektro eğirmede Whipping Kararsızlığı ve Taylor Konisi (Shin ve ark., 2001)

Elektro eğirme işlemini ilgilendiren iki kuvvet dengesi mevcuttur. İlki prosesin sürdürülmesi için gerekli olan kuvvet sistemi, ikincisi ise işlemin önünde engel teşkil eden kuvvet sistemidir. İlk kuvvet sistemi, damlanın kararlılığını bozarak damlanın deformasyona uğrayıp, damladan ince bir jet oluşmasına yardım eder. İkinci kuvvet sistemi ise sıvının uzayıp akmasına engel olarak damlayı sabitleme eğilimine sürükler.

Formhals (1934) tarafından patenti alınan bir süreçte deneysel kurulumunu da içeren elektrostatik güçler kullanılarak polimer tellerin üretilmesi için çerçeve verir. Bu yöntemle spin elyaflar kullanıldığı zaman, süreç elektro eğirme olarak ifade edilir. Diğer bir deyişle, elektro eğirme polimer çözelti veya polimer eriyiğinin elektriksel olarak yüklenmiş bir jet boyunca nano elyaf oluşturan bir süreçtir. Bu süreçleri araştıran birkaç araştırmacı şunlardır; Baumgarten (1971), Larrondo ve Manley (1981), Reneker ve Chun (1996), Fong ve Reneker (2000), Chen ve ark., (2001), Huang ve ark., (2003), Lim ve Xia (2004), Yang ve ark., (2005).

Basit bir formda elektro eğirme süreci polimer çözelti tutucu bir pipet (veya şırınga) 2 elektrot ve kilowatt mertebesinde bir DC voltaj sağlayıcısından oluşur. Basit bir gösterimi Şekil 5.4.'de vardır.



Şekil 5.4. Elektro eğirme sürecinin şematik gösterimi

Pipetin ucunda oluşan polimer damlasından yüksek voltaj ile bir elyaf çekilir. Çekilen elyaf jet olarak anılır. Jet elektriksel olarak yüklüdür ve bu yük polimerden çıkan jet elyafların her zaman kıvrılmasına neden olur. Polimer elyaf ilmikleri her zaman boyutları azalarak oluşur. Elyaf hedef zemin üzerine (toplaca) kıvrılarak ağ şeklinde toplanır.

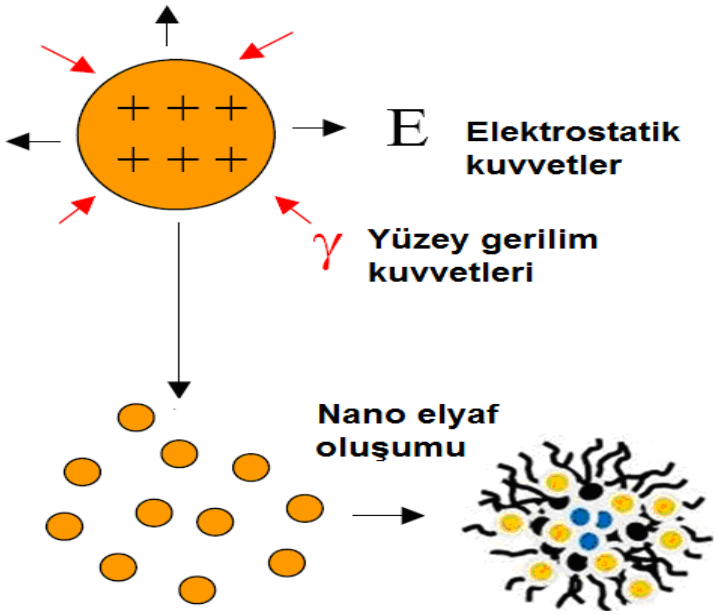
5.2. Elektro Eğirmenin Önemli Özellikleri

Polimerin çözünmesi için uygun bir çözücü kullanılmalıdır. Çözücünün buhar basıncı elyafın hedefe ulaşma zamanının bütünlüğünü sağlayacak kadar hızda bir buharlaşmaya uygun olmalıdır. Yeterli hızda olmazsa elyaf nanometre aralığına ulaşmadan hızlıca katılaşır.

Çözücünün viskozitesi ve yüzey gerilimi jetin oluşmasına uygun olmalıdır. Viskozite ne çok düşük ne de çok yüksek olmalıdır. Pipetten ayrılacak polimer çözeltisine izin vermelidir.

Yüksek voltaj güç kaynağı pipetten beslenen jetin polimer çözeltisinin şeklini viskozitesini ve yüzey gerilimini yenecek büyüklükte olmalıdır.

Pipet ve tabla (toplayıcı) yüzeyi arasındaki mesafe elektrotlar arasında kıvılcım oluşturacak kadar küçük olmamalıdır. Fakat elyafların şekillenmesinde çözücünün buharlaşmasına yetecek kadar uzunlukta olması gerekmektedir.



Şekil 5.5. Yüzey gerilim kuvvetleri ve elektrostatik kuvvetler ve nano elyaf oluşumu

Şekil 5.5.'de görüldüğü gibi eğer elektrostatik kuvvetler yüzey gerilim kuvvetlerinden fazla ise şırınga ucundaki damlacık nano boyutlarda binlerce damlacığa bölünürken oluşan elyaflar toplaçta toplanır ve örümcek ağı biçiminde bir örgü oluştururlar. Voltajın kritik değere ulaşmasından hemen önce, yani elektriksel itme kuvvetleri yüzey gerilimini yenmeden az önce, damlacık ucunda koniye benzer bir şekil oluşur. Bu şekle "Taylor konisi" adı verilmektedir.

Elektro eğirme yöntemi ile 100 nm - 5 μm yarıçaplı elyaflar üretilebilmektedir. Bu yöntemle üretilen elyaflar klasik yöntemle üretilenlerden yüz kez daha küçük yarıçaplı olabilmektedir. Önceleri bu çalışmada da kullanılan Şekil 5.1.'de verilen düzenekte yüksek viskoziteli, yüzey gerilimi çok fazla olan polimerlere elektro eğirme işlemi uygulanamamaktadır. Çünkü çok yüksek gerilimlere (40 kV) çıkılsa bile bu voltaj seviyesi kapiler uçta duran damlacıklarda yüzey gerilimini yenememekte, yine polimerlerde uçucu olmayan çözücüler nedeniyle elyaf oluşmasına rağmen katılaşamamakta veya elyaflar üzerinde boncuk olarak tabir edilen damlacıklar oluşmaktadır. Bu güçlüğü yenebilmek için literatürde damlaların rahatlıkla oluşması ve akışının sağlanması için vibrasyon teknolojisi kullanılmıştır.

Elektro eğirmede vibrasyon teknolojisinin yanı sıra özellikle uçuculuğu az olan polimerik çözeltiler için elektro eğrilmiş elyaflar üzerine sıcak hava gönderen çok yeni bir sistem de kullanılmaya başlanmıştır. Bu son tasarımlarla polimerlerin daha kontrollü ortamda, daha düşük voltaj değerlerinde boncuklanma hataları olmadan elyaf haline getirilmesi mümkün olmaktadır.

Elektro eğirme ile elyaf elde etmek için, farklı kombinasyon ve konfigürasyonlara sahip düzenekler, istenilen sonuçlara bağlı olarak kullanılmaktadır. Bu düzeneklerin içerisinde besleme ünitesinden, uygulanan voltajın doğru akım ya da alternatif akım olması gerektiği ve miktarı, toplayıcı ünitenin mesafesinin değiştirilmesine kadar birçok farklı düzenekler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Üretim sisteminin endüstriyel olarak başarılı olması, üretilen elyafların mekanik ve elektriksel özelikleri istenilen farklı amaçlar için geliştirilmiş olan düzeneklere bağlıdır.

Besleyici ile toplayıcı arasında yapılan modifikasyonlar sayesinde elektrik alan gücü artırılabilir, oluşan kararsızlık halleri en aza indirgenerek elyafların toplayıcıya istenilen şekilde toplanması sağlanabilir.

Üretilen elyaflar metal, yarı iletken ve yalıtkan toplayıcılara toplanabilirler. Genel olarak düz plakalar, ızgara veya çerçeveler ya da dönen silindir (tambur) ler kullanılmaktadır.

5.3. Elektro Eğirmeye Tesir Eden Değişkenler

Elektro eğirme üretim yöntemiyle çözeltiden nanoelyaf elde edilmesinde birçok parametre etkili olmaktadır. Bu parametreleri üç ana başlık halinde incelemek mümkündür (Deitzel ve ark., 2001);

1. Çözelti değişkenleri (Dosh ve Reneker, 1995; Huang ve ark., 2003).

a. Moleküler ağırlık,
b. Moleküler ağırlık dağılımı,
c. Polimerin yapısı (lineer, dallı, ağ),
d. Çözelti özellikleri,
    i. Viskozite,
    ii. İletkenlik,
    iii. Yüzey gerilimi,

iv. Elastiklik,

v. pH.

2. İşlem değişkenleri,

a. Kılcal boru ucuna uygulanan voltaj,

b. Kılcal boru içindeki hidrostatik basınç,

c. Akış hızı,

d. Toplama plakası ile besleme ünitesi arasındaki mesafe,

e. Toplama plakasının hareketi.

3. Çevresel değişkenler

a. Sıcaklık,

i. Çözelti sıcaklığı,

ii. Çevre sıcaklığı,

b. Bağıl nem,

c. Hava akış hızı,

d. Vakum,

Polimer çözeltisi polimer karışmalarını sağlayacak kadar yüksek konsantrasyona sahip olmalıdır. Ancak, viskozitesinin çok yüksek olması, elektrik alanından kaynaklanan polimer hareketini önler. Çözeltinin yüzey geriliminin yeterince düşük olması, yük yoğunluğunun yeterince yüksek olması gerekir.

Besleme ünitesinde kullanılan şırınganın kılcal ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin azaltılmasıyla morfolojik değişimler yapılabilir. Mesafe artırılarak veya elektrik alan gücü azaltılarak damla yoğunluğu azaltılır. Yüklü alanlar periyodik yollarla morfolojiyi etkileyebilir, yüzey şekillerinde değişikliğe sebep olabilir (Huang ve ark., 2003).

Deitzel ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda voltaj değişimi ve çözelti konsantrasyonunun elyaf yapısı ve morfolojisi üzerine etkisini incelemişlerdir (Deitzel ve ark., 2001). Çalışmalarını yaparken diğer işlem parametreleri ve çözelti parametrelerini sabit değerlerde tutmuşlardır. Uygulanan voltajın artırılmasıyla elyaf çapı belli bir noktaya kadar azalırken, o noktadan sonra voltajın artması daha fazla polimer beslenmesine neden olur. Taylor konisi iğnenin ucunda olma eğilimi gösterirken, artan voltaj değeri ile koni iğne içinde oluşmaya başlar ve daha fazla

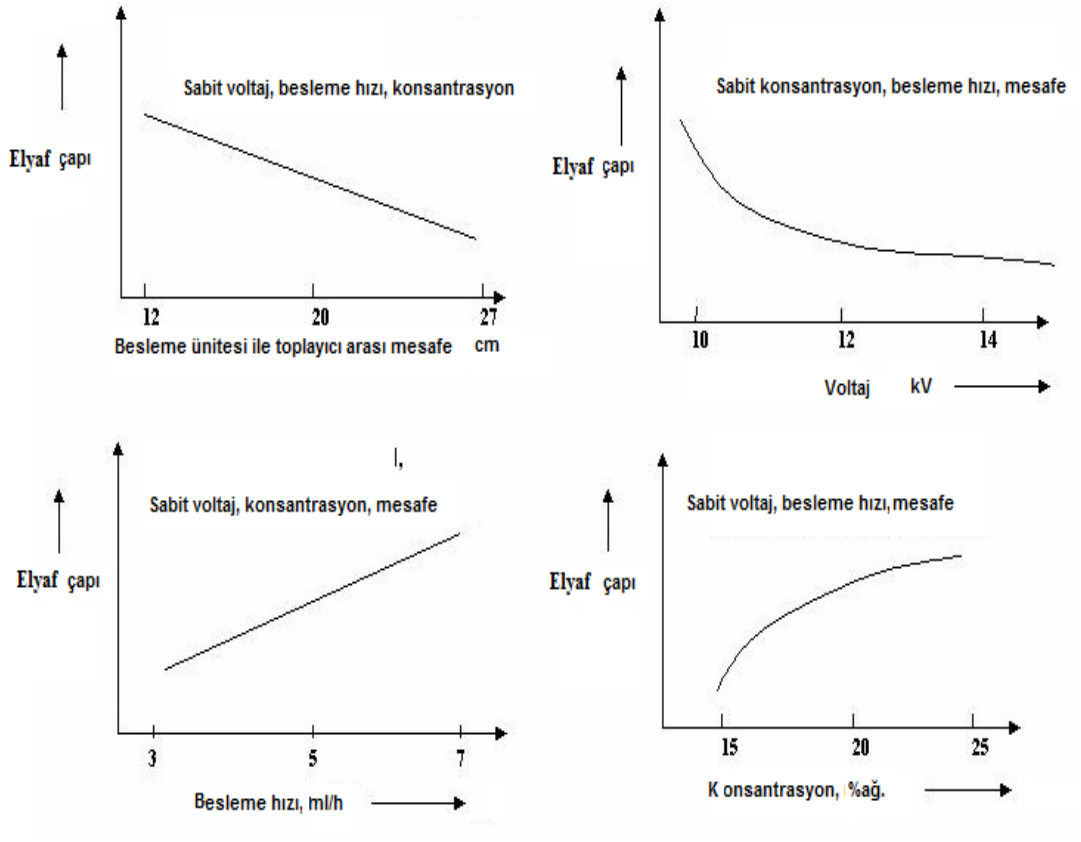
polimer çekilir. Öte yandan elyaf çapı artarken, elektro eğirmede hata olarak nitelendirilen, elyaflar üzerinde boncuklu yapı oluşmaya başlar (Reneker ve Chun, 1996; Fong ve ark., 1999; Deitzel ve ark., 2001; Lee ve ark., 2003; Zarkoob ve ark., 2004).

Elyaf morfolojisini etkileyen önemli bir parametre ise çözeltinin konsantrasyonudur. Elyaf oluşumu için viskozitenin belli bir değeri aşması gerekir. Aksi halde elyaf oluşumu yerine damla oluşumu meydana gelir. Aynı zamanda çözeltinin konsantrasyonu viskozite ve yüzey gerilimlerinin değişimi nedeniyle elektro eğirme ile elde edilmiş elyaflar için sınır oluşturmaktadır (Subbiah ve ark., 2005). Konsantrasyonun düşük olması yüzey geriliminden dolayı damlacıklar oluşmasına neden olur, konsantrasyonun yüksek olması ise yüksek viskoziteden dolayı elyaf oluşumunun engellenmesine yol açar (Chun, 2005).

Toplama plakası ile besleme ünitesi arasındaki mesafe elyaf yapısını ve morfolojisini etkileyen bir diğer önemli parametredir. Bu mesafede elyaf oluşumu meydana gelir, çözücü uzaklaşır ve elyaf katılaşır, toplayıcı üzerinde elyaf birikmesi bu arada gerçekleşmiş olur. Mesafenin artırılması jetin izleyeceği mesafeyi artıracağından dolayı elyafın çapı azalır ve elyaflar kuru bir şekilde toplanır. Eğer mesafe düşük olursa konsantrasyon parametresi ihmal edilerek elyaflar ıslak olarak toplanacağı için boncuklu yapılar meydana gelecektir. Buckho'nun yapmış olduğu çalışmada mesafenin yeterli olmaması nedeniyle yuvarlak kesitten yassı kesite dönüşüm meydana geldiği tespit edilmiştir (Subbiah ve ark., 2005).

Polimer çözeltinin besleme hızı, jetin hızını ve malzeme transfer hızını etkileyen önemli bir parametredir. Besleme hızının artırılması elyaf çapının daha büyük olmasına ve gözenek çapının daha büyük olmasına yol açar. Çünkü uygulanan gerilimin sabit kalmasından dolayı malzemeyi inceltecek yeterli elektriksel kuvvetler azalmış olacaktır (Huang ve ark., 2003; Li ve Xia, 2004).

Şekil 5.6.'da elyaf çapına etki eden parametrelerin grafikleri gösterilmiştir http://www.che.vt.edu/Wilkes/electrospinning/electrspinning.html.



Şekil 5.6. Elyaf çapını etkileyen işlem parametrelerinin grafikleri

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalarda kullanılan bizmut(III) asetat, lantanyum(III) asetat, gadolinyum(III) asetat, holmiyum(III) asetat, erbiyum(III) asetat ve itriyum(III) asetat Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Merck'ten sağlanan molekül ağırlığı 85,000 – 124,000g/mol olan PVA taşıyıcı olarak ve borik asit dopant olarak kullanılmıştır. Deneylerde çözücü olarak deiyonize ultra saf su kullanılmıştır.

Bizmut, 5A grubu elementi olan bizmutun atom numarası 83 ve kütle numarası 208.9804 birimdir.

6. periyotta bulunur. Metalik özellik göstermektedir. Elektronik konfigürasyonu [Xe]4f145d106s26p3'dir. Bizmut bileşiklerinde +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Metalik bizmut rombohedral kristaller oluşturur. Bu metal açık gri renkli, sert ve kırılgan olup, ısıyı çok az iletir. Ergime noktası 544.5 ^{o}C, kaynama noktası 1560 ^{o}C ve 20 ^{o}C'deki yoğunluğu 9.80 g/cm^{3}'tür (Anonim).
http://www.webelements.com/webelements/elements/text/ky.html

Bizmut doğada Bizmutinit (Bi_2S_3), Bizmit (Bi_2O_3) ve bir de karbonatı olan Bizmutit [$(BiO)_2CO_3$] halinde bulunur. Bizmutun hidrojenli bileşiği BiH_3'tür ve Bizmutin adını alır. Bizmutun metalik özelliğinin fazla olması nedeniyle BiH_3 kararsızdır. Aşağıdaki reaksiyonla elde edilir (Anonim) :
http://www.webelements.com/webelements/elements/text/ky.html

$$Bi_2O_3 + 6H_2SO_4 + 6Mg \rightarrow 6MgSO_4 + 2BiH_3 + 3H_2O \quad (6.1)$$

Bizmutun MX_3 genel formülünde trihalojenürleri olup, penta halojenür olarak ise BiF_5 bulunur. BiF_5 renksiz iğne şeklinde kristallenir, 550 ^{o}C'de süblimleşir. Bizmut(5) florür kuvvetli bir florlama aracıdır (Anonim).
http://www.webelements.com/webelements/elements/text/ky.html

Bi_2O_3 tipi katı yakıt elektrolitlerin en çarpıcı özelliği oldukça iyi bir O^{-2} iyonu elektriksel iletkenlik özelliği gösterebilmesidir. Bu özelliğinden dolayı Bi_2O_3 katı yakıt elektrolitleri geniş bilimsel, endüstriyel ve teknolojik alanlara sahiptir. Örneğin, seramik katı yakıt elektrotlar ve membranların yapımında, bazı heterojen reaksiyonların katalizlenmesinde, hidrokarbonların kısmi oksidasyonunda, egzoz gazlarının zararlı

etkilerinin giderilmesinde katalitik dönüştürücü olarak kullanılması gibi uygulamaları bilinmektedir.

En önemli diğer uygulama alanı ise elektrokimyasal enerji üretiminde (KOYH)'de elektrolit olarak kullanılmasıdır (Sammes ve ark., 1999; Fruth ve ark., 2004; Kharton ve ark., 2004; Kobayashi ve Tsunoda, 2004; Löfberg ve ark., 2004).

Bizmut trioksit polimorf yapıda ve sarımsı bir tozdur. Zayıf bazik karakterli ve asitlerde iyi çözünür. Bileşiğin ergime noktası 825 ^{o}C ve yoğunluğu 8.9 g/ml'dir. Bizmut trioksit (Bi_2O_3) tabanlı katı elektrolit sistemlerinin uzunca bir süreden beri bilim insanları tarafından üretilmesi, kristalografik ve elektrik iletkenlikleri gibi özellikleri yönünden araştırılmakta ve tartışılmaktadır. Son zamanlarda Bi_2O_3 tipi katı elektrolitler ile ilgili yapılan bilimsel araştırma çalışmalarının, daha çok katı elektrolitlerin iletkenlik özelliklerini iyileştirmeye yönelik olduğu bilinmektedir. Bilimsel çalışmaların daha düşük sıcaklıklarda, daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliğine ve daha yüksek verime sahip yeni elektrolitlerin üretilmesi, karakterize edilmesi gibi konularda yoğunlaştığı ve hala günümüzde de güncelliğini koruduğu anlaşılmaktadır (Harwig, 1978; Belenli ve Türkoğlu, 2003).

Bi_2O_3 fazları elektrik iletkenlik bakımından oldukça ilginç özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı endüstride bazı katı elektrolitlerin üretiminde temel madde olarak kullanılmalarının yanında, katı elektrokimyasal pillerde de kullanılmaktadırlar. Elektrokimyasal hücreler iki elektrottan meydana gelmiş iyonik iletken membranlar olup temel bileşenleri elektrolitlerdir. İyi çalışan elektrokimyasal hücreler ve katı pillerin geliştirilmesi ve buna bağlı olarak iyonik iletken elektrotların araştırılması ihtiyacı da çeşitli amorf malzemelerin çalışılmasında baş etken olmuştur. Elektrokimyasal hücrelerde yoğun olarak kullanılan elektrolit malzemeler iyonik iletken olan katkılı zirkonya (ZrO_2) sistemlerdir. Yapılan çalışmalar özellikle İtriyum oksit katkılı YSZ üzerinedir. Katkılı zirkonya sistemler tipik olarak 900 ^{o}C üzerinde çalışırlar. Özellikle katkılama yoluyla kararlı hale getirilmiş zirkonya seramikler, iyonik iletkenliklerinden dolayı, benzinli motorlarda hava/yakıt oranı sensörleri olarak ve erimiş metallerdeki oksijen oranını ölçmek için oksijen sensörü olarak kullanılırlar. Diğer yandan bizmut trioksit bileşiğinin fazları da kristal yapı özelliklerinden dolayı oksijen iyonik iletkenliği göstermektedirler. Bi_2O_3 fazlarının elektrik iletkenliklerinin ortamın oksijen gazı kısmi basıncına ve sıcaklığına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Ayrıca zirkonya temelli elektrolitler ile aynı sıcaklığa ait iletkenlikleri kıyaslandığında daha yüksek bir iyonik iletkenliğe sahiptirler. Örneğin δ- Bi_2O_3 bileşiği, Y katkılı

zirkonya elektrolitlerden yaklaşık iki yüz kat daha yüksek iletkenliğe sahiptir. Bu nedenle Bi_2O_3 fazlarına ait iletkenlik çalışmaları önemlidir. İletkenlik mekanizmasının oksijen iyonik iletkenlik tipinde olması ve oksijen iyonlarının ana yük taşıyıcıları olması aynı zamanda oksijen dedektörlerinin üretiminde yaygın kullanım alanına sahip olmasını sağlamaktadır (Goodenough, 1997; Sammes ve ark., 1999; Sreenivasu ve Chandramouli, 2000; Yaremchenko ve ark., 2000; Nakayama, 2002; Türkoğlu ve Belenli, 2003; Yashima ve Ishimura, 2003; Fruth ve ark., 2006).

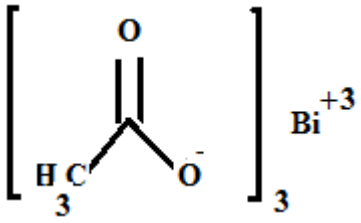
6.1.1. Bizmut asetat

Deneylerde Bizmut elde etmek için kullanılan Bizmut asetat formları aşağıda verilmiş, yapısı Şekil 6.1.'de gösterilmiştir.

Ticari adı: Acetic acid bismuth(III) salt

Kapalı Formülü: $(CH_3CO_2)_3Bi$

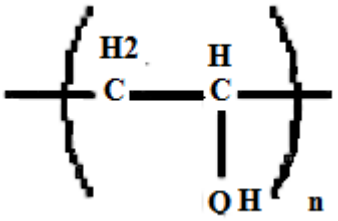
Moleküler Ağırlığı: 386.11



Şekil 6.1. Bizmut(III) asetat

6.1.2. Polivinil alkol

Elektro eğirme üretim işlemindeki temel amaç elyaf elde etmektir. Bundan önce kullanılan materyaller bu işleme bir giriş olarak düşünülebilir. Bu nedenle elyaf elde etmek için kullanılan polimer olarak PVA polimeri seçilmiştir. PVA'nın yapısı Şekil 6.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. PVA

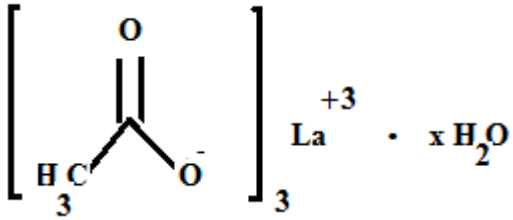
6.1.3. Lantanyum asetat

Katkı olarak kullanılan Lantanyum asetatın özellikleri aşağıda, yapısı Şekil 6.3.'de gösterilmiştir.

Ticari adı: Acetic acid lanthanum (III) salt

Kapalı Formülü: $(CH_3COO)_3La \cdot xH_2O$

Moleküler Ağırlığı: 316.04



Şekil 6.3. Lantanyum(III) asetat

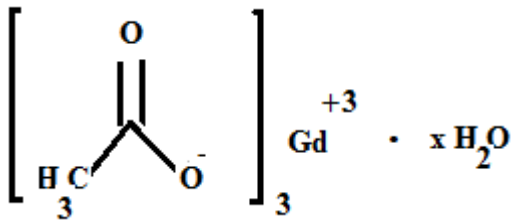
6.1.4. Gadolinyum asetat

Katkı olarak kullanılan Gadolinyum asetatın özellikleri aşağıda, yapısı Şekil 6.4.'de gösterilmiştir.

Ticari adı: Asetic acid gadolinyum (III) salt

Kapalı Formülü: $(CH_3CO_2)_3Gd \cdot xH_2O$

Moleküler Ağırlığı: 334.38



Şekil 6.4. Gadolinyum (III) asetat

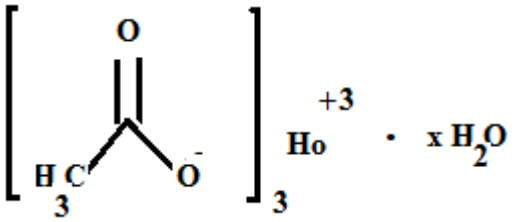
6.1.5. Holmiyum asetat

Katkı olarak kullanılan Holmiyum asetatın özellikleri aşağıda, yapısı Şekil 6.5.'de gösterilmiştir.

Ticari adı: Asetic acid holmiyum(III) salt

Kapalı Formülü: $(CH_3CO_2)_3Ho \cdot xH_2O$

Moleküler Ağırlığı: 342.06



Şekil 6.5. Holmiyum (III) asetat

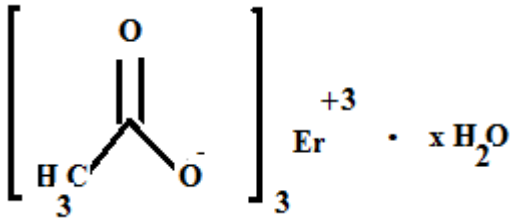
6.1.6. Erbiyum asetat

Katkı olarak kullanılan Erbiyum asetatın özellikleri aşağıda, yapısı Şekil 6.6.'da gösterilmiştir.

Ticari adı: Asetic acid erbium(III) salt

Kapalı Formülü: $(CH_3CO_2)_3Er \cdot xH_2O$

Moleküler Ağırlığı: 344.39



Şekil 6.6. Erbiyum (III) asetat

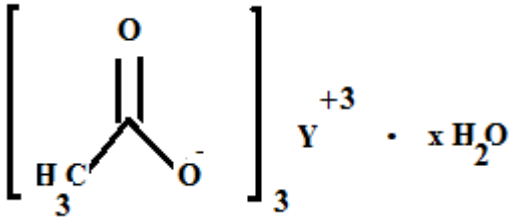
6.1.7. İtriyum asetat

Katkı olarak kullanılan İtriyum asetatın özellikleri aşağıda, yapısı Şekil 6.7.'de gösterilmiştir.

Ticari adı: Asetic acid yttrium(III) salt

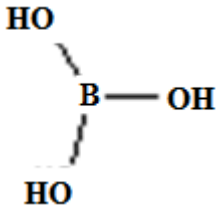
Kapalı Formülü: $(CH_3CO_2)_3Y \cdot xH_2O$

Moleküler Ağırlığı: 266.04



Şekil 6.7. İtriyum(III) asetat

6.1.8. Borik asit



Şekil 6.8. Borik asit

Bu çalışmada diğer bir dopant olarak borik asit kullanılmıştır. Borik asit en ucuz ve toksik olmayan bor oksit kaynağı olduğu için tercih edilmiştir. B_2O_3, hemen hemen her zaman amorf biçimde bulunur ve çok etkin bir sinterleme yardımıyla mükemmel bir

ağ yapıcı özelliğe sahiptir (Mısırlı ve ark., 1996; Smith, 2002; Florio ve Muccillo, 2004; Horopanitis ve ark., 2008; Kushnirenko ve ark., 2010).

6.2. Saf Bi_2O_3 Kristal Modifikasyonları

Bi_2O_3'in şimdiye kadar belirlenen altı kristalografik modifikasyonu (fazı) vardır. Üzerinde yoğun olarak çalışılan önemli dört faz; monoklinik faz (α- Bi_2O_3), iç merkezli kübik (bcc) faz (γ- Bi_2O_3), yüzey merkezli kübik (fcc) faz (δ- Bi_2O_3), tetragonal (β- Bi_2O_3) fazdır. Saf Bi_2O_3 için bu fazlardan oda sıcaklığında kararlı olan allotropu monoklinik α- Bi_2O_3 fazıdır. Diğer üç form β, γ ve δ-fazları yüksek sıcaklıklarda oluşan kararsız kristal modifikasyonlardır. δ-fazı, saf α- Bi_2O_3'in yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazı olarak bilinmektedir. Ergime sıcaklığı 824 ^oC olan saf α- Bi_2O_3 yaklaşık 730 °C'ye kadar ısıtılacak olursa yüksek sıcaklıkta kararlı olan δ- Bi_2O_3 fazına dönüşür ve bu faz ergime noktasına kadar kararlıdır. 729 °C'de meydana gelen δ- Bi_2O_3 fazı oda sıcaklığına soğutulurken 650 °C civarında β-fazına ve yaklaşık 639 °C civarında ise γ- Bi_2O_3 fazına dönüşmektedir. β ve γ fazları daha da düşük sıcaklıklara kadar soğutulacak olursa, yaklaşık 500 °C civarında tekrar α-Bi_2O_3 fazına dönüşmektedirler (Harwig, 1978; Harwig ve Gerards, 1978; Harwig ve Weenk, 1978; Medernach ve Snyder, 1978; Harwig ve Gerards, 1979; Miyayama ve ark., 1983; Oniyama ve Wahlbeck, 1998; Sammes ve ark., 1999; Turkoglu ve Belenli, 2003; Drache ve ark., 2007).

6.2.1. Saf Bi_2O_3'ün fazlarını sentezleme ve kararlı hale getirme çalışmaları

Şimdiye kadar saf Bi_2O_3 bileşiği üzerinde yapılan çalışmalarda, bileşiğin oda sıcaklığında ve saf halde iken kararsız olan kristal modifikasyonlarını kararlı hale getirmek mümkün olamamıştır. Ancak diğer bazı oksit bileşiklerin çeşitli reaksiyonlar ile saf Bi_2O_3 içerisine katkılanmasıyla bu fazlar oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilmektedir. δ- Bi_2O_3 fazı toprak alkali metaller (Ca, Sr, Ba, vb.) ya da nadir toprak elementleri (La, Ce, Y, Gd, vb.) kullanılarak kararlı hale getirilmektedir. Bütün bu oksit bileşiklerin saf Bi_2O_3 ile verdikleri katı hal reaksiyonları ile ilgili daha önceden yapılan çalışmalara göre, Bi_2O_3 fazlarının sentezlenmesinde katkı maddesinin cinsi, katkı oranı, ısıl işlem süresi, ısıl işlem sıcaklığı, soğutma hızı (kendi halinde soğuma veya ani soğutma), öğütme süresi ve sıklığı, tanecik boyutları vb. parametreler etkili olmaktadır. Bu değişkenler birim hücre sabitleri, sitokiyometrik bileşimi, yüzey

özellikleri gibi yapısal özellikleri etkilemektedir (Takahashi ve ark., 1972; Takashi ve ark., 1977; Nedil'ko ve Sych, 1978; Cahen ve ark., 1980; Tanji ve Bradt, 1980; Miyayama ve ark., 1983; Miyayama ve Yanagida, 1986; Chiodelli ve ark., 1994; Portefaix ve ark., 1997; Kostogloudis ve Ftikos, 1998; Turkoglu ve ark., 1998; Turkoglu ve ark., 1999; Millan ve ark., 2000; Yordanov ve ark., 2001; Nakayama, 2002; Turkoglu ve Soylak, 2002; Turkoglu ve Belenli, 2003; Turkoglu ve ark., 2003; Zhereb ve Skorikov, 2003; Fruth ve ark., 2004; Punn ve ark., 2005; Turkoglu ve ark., 2005; Turkoglu ve ark., 2005; Fruth ve ark., 2006; Muktha ve Guru Row, 2006).

Öte yandan yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliğine sahip olan BO tipi elektrolitler foto iletkenlik, foto lüminesans, düşük band gap enerjisi, dielektrik geçirgenlik, magneto optik, piezo elektrik, negatif sıcaklık katsayısı (NTC), yüksek sıcaklıkta termal stabilite gibi özelliklerinden dolayı da modern katı hal teknolojisinde, elektronik ve seramik endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Basu ve ark., 2001; Leontie ve ark., 2001; Fruth ve ark., 2004; Kharton ve ark., 2004; Takeyama ve ark., 2004).

Söz konusu katı elektrolitler aynı zamanda optik kaplamalarda, elyaf amplifier ve fotovoltaik hücre yapımında, yalıtkan-yarıiletken (MIS) kapasitörlerin ve seramik refraktörlerinin üretiminde, boya pigmentlerinin yapımında, ortamın oksijen gaz basıncına bağlı olarak iletkenliklerinin değişmesi nedeniyle oksijen detektörü yapımında, bizmut tabanlı süper iletkenlerin (BSCCO) sentezlerinde kullanım alanlarına sahiptirler (Basu ve ark., 2001), (Leontie ve ark., 2001), (Takeyama ve ark., 2004), (Leontie ve ark., 2005), (Cabot ve ark., 2004).

6.2.2. Katkılı kübik δ- Bi_2O_3

Bi_2O_3 içerisine yapılan katkıdan dolayı kristal yapıda meydana getirilen oksijen kusurları, kararlı hale getirilmiş β, γ, δ fazlarında O^{2-} iyon iletkenliğine yol açar (Takahashi ve ark., 1972; Takashi ve ark., 1977; Turkoglu ve Soylak, 2002; Turkoglu ve ark., 2002; Turkoglu ve Belenli, 2003; Turkoglu ve ark., 2003; Yashima ve Ishimura, 2003; Turkoglu ve ark., 2005).

Katkılama yoluyla oda sıcaklığında kararlı hale getirilmiş tetragonal (β-Bi_2O_3) faz O^{2-} iyonu iletkenliği gösterir. Kararlı hale getirilmiş kübik fcc (δ- Bi_2O_3) O^{2-} iyonu iletkenliği ve elektronik iletkenliği (karışık iletkenlik) birlikte gösterir. Kararlı hale

getirilmiş kübik bcc (γ- Bi_2O_3) faz ise yüksek O^{2-} iyonu iletkenliği gösterir. Bu malzemeler oksijen iyonik iletkenliklerinin ölçümü ile karakterize edilebilir. Katkılı Bi_2O_3 için iletkenlik miktarı, zirkonya'ların aynı sıcaklık değerine ait iletkenlikleri ile kıyaslandığında birkaç yüz kat daha büyüktür. Elektrik iletkenlik, kristal yapıdaki O^{2-} iyonu boşluk miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Anyon boşluk miktarını ise katkı maddesinin cinsi ve miktarı belirler. Katkı maddesinin miktarı arttıkça kristaldeki örgü kusuru ve deşik miktarı artacağından O^{2-} iyonu iletkenliğinin de artması beklenir. (Takashi ve ark., 1977; Cahen ve ark., 1980; Miyayama ve ark., 1983; Miyayama ve Yanagida, 1986; Chiodelli ve ark., 1994; Kostogloudis ve Ftikos, 1998; Sammes ve ark., 1999; Nakayama, 2002; Turkoglu ve Soylak, 2002; Turkoglu ve ark., 2002; Turkoglu ve Belenli, 2003; Turkoglu ve ark., 2003; Cabot ve ark., 2004; Turkoglu ve ark., 2005).

6.3. Çözelti Hazırlama

6.3.1. Bi-La çözeltisi hazırlama

Sulu PVA çözeltisi (%10, w/w) PVA tozunun damıtılmış suda ve oda sıcaklığında çözülmesiyle hazırlanmıştır. 1g bizmut(III) asetat ve 0,2728g lantanyum(III) asetat 100g sulu PVA içinde oda sıcaklığında çözülmüştür. Oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırılmıştır.

6.3.2. Bi-Gd çözeltisi hazırlama

Sulu PVA çözeltisi (%10, w/w) PVA tozunun damıtılmış suda ve oda sıcaklığında çözülerek hazırlanmıştır. 1g bizmut(III) asetat ve 0,2886g gadolinyum(III) asetat 100g sulu PVA içinde oda sıcaklığında çözülmüştür. Oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırılmıştır.

6.3.3. Bi-Ho çözeltisi hazırlama

Sulu PVA çözeltisi (%10, w/w) PVA tozunun damıtılmış suda ve oda sıcaklığında çözülerek hazırlanmıştır. 1g bizmut(III) asetat ve 0,2953g holmiyum(III) asetat 100g sulu PVA içinde oda sıcaklığında çözülmüştür. Oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırılmıştır.

6.3.4. Bi-Er çözeltisi hazırlama

Sulu PVA çözeltisi (%10, w/w) PVA tozunun damıtılmış suda ve oda sıcaklığında çözülerek hazırlanmıştır. 1g bizmut(III) asetat ve 0,2973g erbiyum(III) asetat 100g sulu PVA içinde oda sıcaklığında çözülmüştür. Oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırılmıştır.

6.3.5. Bi-İtriyum çözeltisi hazırlama

Sulu PVA çözeltisi (%10, w/w) PVA tozunun damıtılmış suda ve oda sıcaklığında çözülerek hazırlanmıştır. 1g bizmut(III) asetat ve 0,2297g itriyum(III) asetat 100g sulu PVA içinde oda sıcaklığında çözülmüştür. Oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırılmıştır.

Ayrıca her bir çözelti grubu için borun etkisini incelemek üzere 0.25g borik asit ilave edilerek yeni çözeltiler elde edilmiştir.

6.4. Deney Düzeneği

Elektro eğirme işlemi için dört ana eleman kullanılmıştır.

Yüksek voltajlı güç kaynağı,
Polimer besleme ünitesi,
Toplayıcı plaka,
Polimer.

Elektro eğirme işlemi için kullanılan düzenek Şekil 6.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 6.9. Deneysel çalışmalarda kullanılan elektro eğirme cihazı

6.4.1. Yüksek voltajlı güç kaynağı

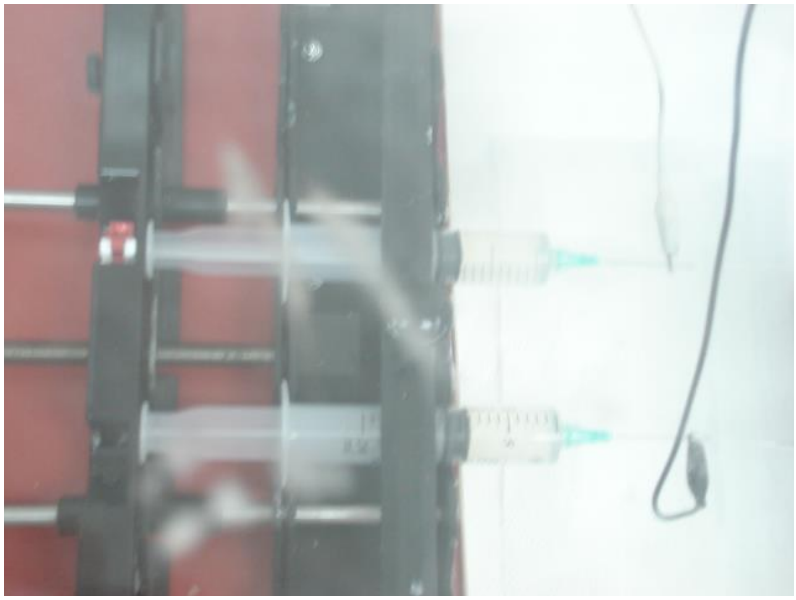
Yapılacak deneylerde kullanılmak üzere, Gamma (ES100) marka, 100 kV'a kadar voltaj uygulayabilen, DC güç kaynağı temin edilmiştir (Şekil 6.10.). Kademesiz olarak voltaj ayarlama imkanı mevcut olup elektro eğirme deney düzeneği içerisinde, besleme ve toplama ünitelerine bağlanan pozitif (+) ve negatif uçlar (-) ile voltaj uygulanır. Bu voltaj elektro eğirme işleminde polimerin besleyici üniteden toplayıcı üniteye hareketini sağlar. Bu hareket esnasında ise elyaf incelir.



Şekil 6.10. Yüksek voltajlı güç kaynagı (Gamma ES100)

6.4.2. Besleme ünitesi

Hazırlanan polimer çözeltiler sırayla iki adet 10 mL lik plastik şırıngalara alınır. Şırıngalar dozaj pompasına bağlanır ve çözeltisine göre saatte kaç mL iğne ucundan polimer boşaltılacaksa dozaj pompası ona göre ayarlanır (Şekil 6.11.).



Şekil 6.11. Besleme ünitesi

6.4.3 Toplayıcı plaka

Toplayıcı plaka olarak alüminyum folyo ile kaplanmış kartonlar kullanılmıştır.

6.5. Elektro Eğirme İle Nano Elyaf Üretimi

Hazırlanan bütün çözeltilerden (Bi-La, Bi-Gd, Bi-Ho, Bi-Er, Bi-Y ve bor katkılı) elektro eğirme ile nano elyaflar elde edilmiştir. Bu çözeltiler ile elektro eğirme işleminde besleme ünitesi ve toplayıcı arası mesafe 18 cm, voltaj değeri ise 20 kV olarak ayarlanmıştır.

Elektro eğirme olması için kritik voltaj değeri 1969 yılında Taylor tarafından verilen (6.2) denklemi ile hesaplanmış ve uygulanacak voltaj 20kV olarak belirlenmiştir.

$$\mathbf{V_c^2} = 4\,(H^2/L^2)\,(\ln(2L/R)-1.5)\,(1.3\pi RT)\,(0.09) \qquad (6.2)$$

(Mohan, 2002)

Bu denklemde, H: iğne ucu ile kollektör arasındaki mesafe (cm), L: şırınganın uzunluğu (cm), R: iğnenin yarı çapı (cm) ve T: yüzey gerilimi (dyne/cm) dir.

Elde edilen elyaflar 80 ^{o}C ısıya ayarlanan etüvde 12 saat bekletilmiştir. Böylece elyaflarda oluşabilecek nem alınmıştır.

Çözeltiye bor katkısının etkisi çözeltilerden elde edilen elyaflarla incelenmiştir.

Elde edilen elyafların SEM ve FTIR'da görüntüleri alınmış, daha sonra 800 ^{o}C'de fırında atmosferik koşullarda yakılmıştır. Yakılan toz numunelerin SEM, FTIR görüntüleri alınmış, XRD ve BET analizleri yapılmıştır.

6.6. Nano Elyafların Yakma İşlemi

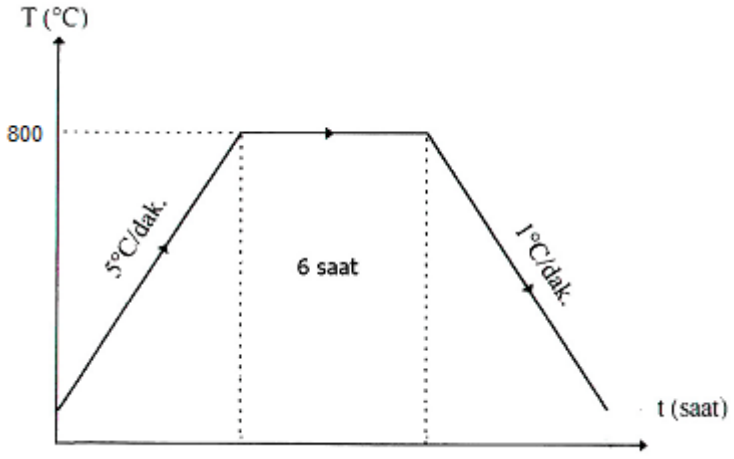
Nano elyaflardan yeteri kadar numune alınarak küçük ve uzun tipli porselen krozelerin içine yerleştirilmiştir. Krozeler yakma işlemi yapılacak fırına yerleştirilecek tablaya yerleştirilerek kül fırına konulup, kapakları kapatılmış ve fırınlama işlemine geçilmiştir.

Fırın,

1. T1: 160 dakika sürede 800 ^{o}C'ye çıkacak,

2. T2: 6 saat bu sıcaklıkta bekleyecek,

3. T3: 10 saat sürede fırının oda koşulundaki sıcaklığı 200^{o}C'a düşecek şekilde ayarlanmış ve çalıştırılmıştır.



Şekil 6.12. Elyaflara uygulanan ısıl işlem grafiği

Yakma işlemi atmosferik koşullarda gerçekleştirilmiştir. İşlem aşamaları Şekil 6.12.'de, kullanılan fırın Şekil 6.13.'de görülmektedir.



Şekil 6.13. Tüp fırını

6.7. Polimer Çözeltilere ve Elyaflara Yapılan Diğer Uygulamalar

Çalışmada her bir çözelti için viskozite, iletkenlik, yüzey gerilim ve pH değerleri ölçülmüştür. Aynı zamanda her bir elyaf formu için de SEM görüntüleri ve FTIR analizleri yapılmıştır.

6.8. Nano Kristal Yapılara Yapılan Uygulamalar

Her bir nano kristal yapı için SEM görüntüleri, FTIR, XRD ve BET analizleri yapılmıştır.

6.9. Nano Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

Sentezlenen nano kompozit seramik malzemelerin karakterizasyonu için XRD, SEM, FTIR ve BET analiz metodları kullanılmıştır.

6.9.1. X-Işınları difraksiyon (kırınım) analizi metodu

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 kristalin maddelerin araştırılmasına uygun bir aletsel yöntemdir. 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 araştırılması bazı kristalin veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi birçok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin vb. analizlerinde de kullanılmaktadır (Cullity, 1966; Skoog ve ark., 1997).

Ayrıca XRD çalışmaları metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuşlardır. X-ışınları difraksiyonu son zamanlarda stereoidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık maddelerin yapılarının aydınlatılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

X-ışınları difraksiyonu kristallin 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.

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 (Cullity, 1966; Skoog ve ark., 1997).

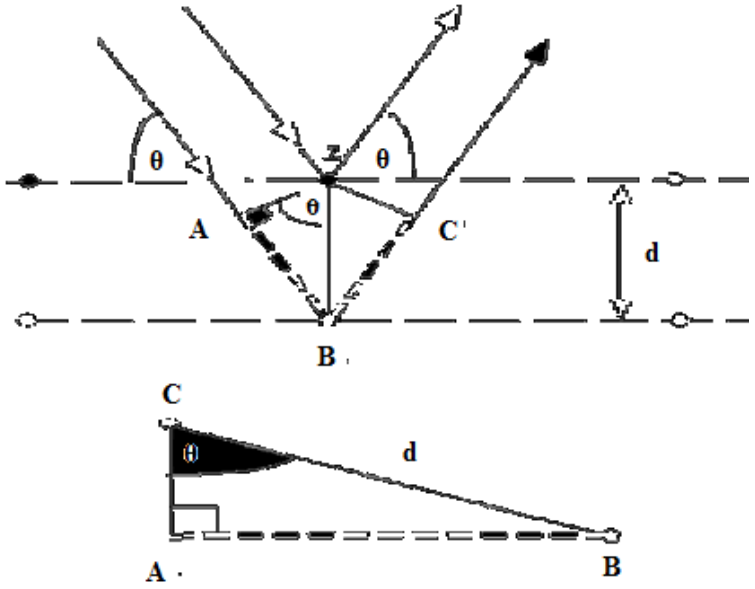
Bir kristalin yapısı, atomla etkileşen dalgaların difraksiyon desenleri incelenerek tayin edilir. Difraksiyon doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek, difraksiyondan sorumlu kristal yapı ile ilgili bilgi elde edilir. Paralel, mono kromatik ve dalga boyu λ olan x-ışınlarının bu kristal yapı üzerine, kristal düzlemiyle θ açısı yaparak geldiğini farz edelim. X-ışını demeti kristale geldiğinde düzlemlerden (düzlemin d aralıkla sıralandığı varsayılır) farklı doğrultularda yansıma yaparlar ve belli şartların sağlandığı durum haricinde birbirlerinin etkilerini azaltırlar.

Kristali tanıtacak olan difraksiyon deseninin olması için Şekil 6.14.'den de görüldüğü gibi yansıma ışınlarının yapıcı girişim yapmaları gerekir. Şekil 6.14.'de örgü yüzeyinin bir parçası gösterilmiştir.

Her bir yüzeyden yansıyan dalgalar arasındaki yol farkı AB + BC = 2d sinθ ile ifade edilir. Yapıcı girişim olması için bu ifadenin dalga boyunun tam katlarına, nλ, eşit olması gerekir. Bunun için gerekli şart, komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı 2dsinθ olmalı ve yol farkı dalga boyunun tam katı olmalıdır. Bragg kanunu olarak bilinen bu ifade aşağıdaki matematiksel eşitlikte verilmiştir (Cullity, 1966; Skoog ve ark., 1997).

$$2.d.\mathrm{Sin}\theta = n.\lambda \qquad (6.3)$$

(6.3) denkleminde λ; ölçümlerde kullanılan ışığın dalga boyu (Å), d; düzlemler arası mesafe(Å), θ;difraksiyon açısı, n; girişim derecesi (1,2,..).



Şekil 6.14. X-Işınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu

(6.3) ifadesine göre, difraksiyon meydana gelebilmesi için gelen ve yansıyan ışınların belli bir yüzeyle 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.

Difraksiyon desenleri, genellikle otomatik cihazlarla elde edilir. Burada kaynak, uygun filtreleri bulunan bir x-ışını tüpüdür. Toz halindeki örnek numune tutucuya yerleştirilir. Kristallerin yönlenmesindeki gelişigüzelliği artırmak için numune tutucu 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 rapor sunmasıdır (Cullity, 1966).

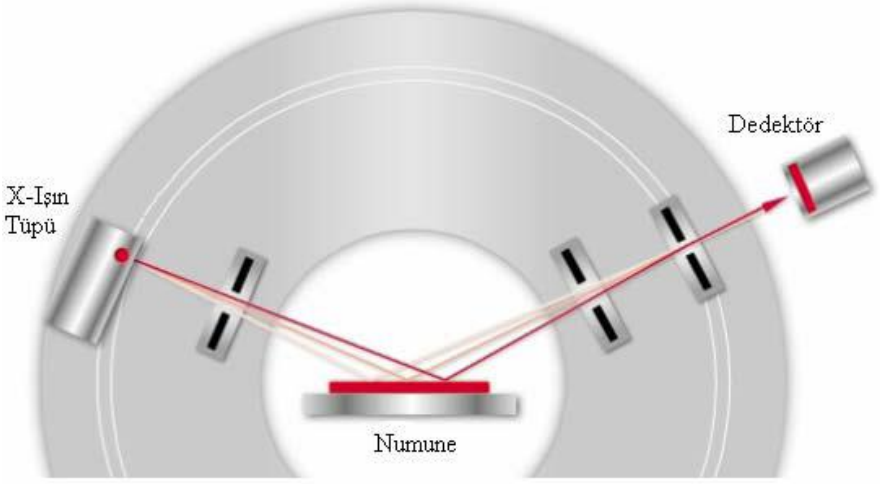
X-ışınları toz difraksiyon desenleri Şekil 6.15.'de verilen ODTÜ Merkez Laboratuarında bulunan Ultima-IV XRD (Rigaku, Tokyo, Japan) Cu Kα radiation tip, 40 kV ve 30 mA difraktometre ile yapılmıştır.



Şekil 6.15. XRD ölçümleri için kullanılan Ultima-IV XRD (Rigaku, Tokyo, Japan) Cu Kα radiation tip, 40 kV ve 30 mA

Bragg Brentano geometrisine göre çalışan bir sistem olup, ölçümlerde 40 kV ve 30 mA'de elde edilen Cu Kα ışınları kullanılmıştır.

Sistemde monokromatize X-ışını elde etmek için grafit monokromatör veya filtreler kullanılmaktadır. Ölçümler $10^o \leq 2\theta \leq 90^o$ aralığında 0.002^o (2θ)'lık açı tarama miktarı ile yapılmıştır. X-ışını demetinin kalınlığını uygun hale getirmek için difraktometre girişine 1 mm'lik ve çıkışına da 0.1 mm'lik filtre bulunmaktadır. Numuneden difrakte olan X ışınları NaI (Tl) tipi sintilasyon dedektörü ile toplanmakta ve sisteme bağlı bulunan bilgisayar ünitesi yardımıyla değerlendirilmektedir. Şekil 6.16'da görülen sinyal işleyici ünitesi, sayıcıdan gelen elektronik pulslardan istenmeyen pulsları ayırmak, difraksiyon piklerinin genliğini arttırmak, pulsların şiddetlerini sayısal değerlere çevirmek, bunları voltaj akım değerlerinde bilgisayara göndermek için kullanılmaktadır.



Şekil 6.16. Goniometre Ünitesi

Standart ölçüm modunda ölçüm süresi 60 dakikadır. Sistem yüksek sıcaklık toz difraksiyon ölçümleri için de donanımlı olup XRD ölçümleri oda sıcaklığı ile 1,600 ^oC sıcaklık aralığında yapılabilmektedir. Bu ölçümler sonunda kristallografik faz dönüşümleri, faz geçiş sıcaklıkları, termal genleşme gibi özellikler incelenebilmektedir. Sistem sıcaklığa bağlı olarak oluşan zemin düzeltmesini otomatik olarak yapmaktadır.

6.9.2. Taramalı elektron mikroskopisi ölçümleri

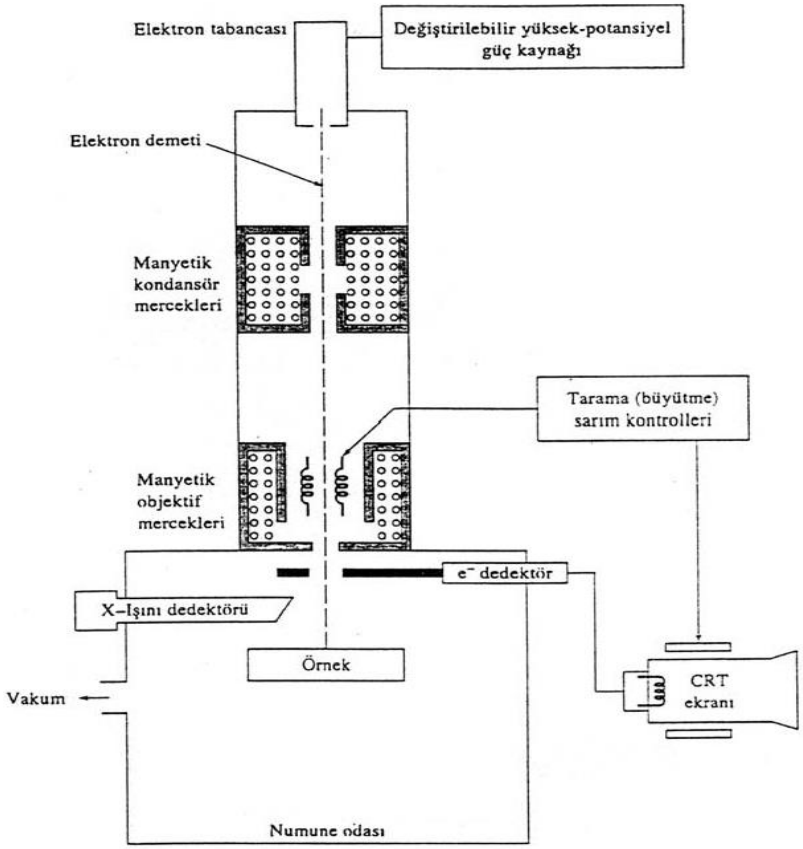
Malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskopidir. Son zamanlarda çok daha yüksek ayırıcılığa

sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu teknikler SEM, taramalı tünelleme mikroskopi (STM) ve atomik kuvvet mikroskopi (AFM)'dir. Son iki yöntem bazen taramalı prop mikroskopi (SPM) şeklinde ortak bir isimle adlandırılır.

Bu tekniklerin her biri ile bir görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, demet başlangıç pozisyonuna döner ve 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 (Skoog ve ark., 1997).

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 taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve elektron mikroprob analizde kullanılan x- ışını emisyonudur (Skoog ve ark., 1997).

Şekil 6.17.'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 merceklere ulaştırılmak üzere yönlendirilmesini sağlar, objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur. Mercekler genel olarak silindirik simetrik olup, 10 - 15 cm yüksekliğindedir.



Şekil 6.17. Taramalı elektron mikroskop blok diyagramı

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.

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 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 (Skoog ve ark., 1997).

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),

$$M = W / w \tag{6.4}$$

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) arttırılabilir. 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 x) 100,000 kat (100,000 x) arasında sınırlar (Skoog ve ark., 1997).

Numune ve numune tutucu, 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 (Skoog ve ark., 1997).

Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletenlerdir. 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 ilettiklerinden 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 kalınlığın seçilmesi gerekir.

Taramalı elektron mikroskoplarda 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 (Skoog ve ark., 1997).

SEM ölçümleri Şekil 6.18.'deki (JEOL JSM 7000 F Field Emmission, Japan marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.



Şekil 6.18. Ölçümlerde kullanılan SEM sistemi

6.9.3. Fourier Transform İnfrared spektroskopisi

Bir molekülün infrared ışınlarını absorblayabilmesi için titreşim veya dönme hareketi sonucunda molekülün dipol momentinde net bir değişim meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin genliğinde bir değişime neden olur. O_2, N_2, Cl_2 gibi tek tip atomlu türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişim olmaz; bu nedenle böyle bileşikler infrared bölgede absorbsiyon göstermezler. Spektrumun infrared bölgesi, ışının 12,800 ile 10 cm^{-1} dalga sayılı veya 0,78 ile 1,000 μm dalga boylu kısmını kapsar. Hem cihaz, hem de uygulama açısından infrared spektrumu yakın, orta ve uzak infrared ışınları olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bu üç bölgenin yaklaşık sınırları Çizelge 6.1.'de verilmiştir. Uzak infrared bölgenin en önemli kullanım alanı, absorbsiyon ölçümlerine dayanan inorganik ve metal-organik bileşiklerin yapılarının tayinidir. Orta infrared bölge ise, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça büyük bir öneme sahiptir. Spektrumun yakın infrared (NIR) bölgesi, su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve bazı yarıiletken maddelerin tayinlerinde kullanılır.

Çizelge 6.1. İnfrared spektral bölgeleri

Bölge	Dalga sayısı aralığı (cm^{-1})
Yakın IR	12800-4000
Orta IR	4000-200
Uzak IR	200-10
En çok kullanılan	4000-670

İnfrared absorbsiyonun ölçümünde kullanılan üç tip ticari cihaz bulunmaktadır. Özellikle kalitatif çalışmalarda kullanılan ayırımlı (dispersif) optik ağlı spektrofotometreler, hem kalitatif hem de kantitatif infrared ölçümlerinde kullanılan fourier dönüşümlü çok amaçlı cihazlar ve atmosferdeki birçok organik maddenin kantitatif tayininde kullanılmak üzere geliştirilmiş ayırımsız fotometreler. 1980'lere kadar infrared ölçümlerinde en yaygın kullanılan cihazlar ayırımlı spektrofotometrelerdi. Fakat günümüzde fourier dönüşümlü spektrometreler hız, güvenilirlik ve kullanım kolaylıkları nedeniyle bu cihazların yerini almaktadır. Orta infrared spektral bölgede fourier dönüşümlü cihazlar, kaliteli bir ayırımlı cihazdan birkaç ondalık mertebesi daha iyi sinyal/gürültü oranına sahiptir. Yakın infrared bölgesi için kullanılan cihazlar, UV-görünür bölge için kullanılan cihazlara benzer. Kuartz

pencereli tungsten-halojen lambalar ışın kaynağı olarak kullanılır. Dedektörler genellikle kurşun sülfürden yapılmış fotoiletkenlerdir.

Infrared Absorpsiyon Spektroskopisi, düşük enerjili IR bölgedeki ışınların kullanıldığı absorbsiyon spektroskopisidir. Belirli şartlara sahip moleküller IR ışınını absorplayarak molekül içi titreşim enerji düzeyleri arasında geçişler olur. Moleküllerdeki titreşim frekanslarına uyan infrared fotolarının dalga sayıları 4000-650 cm-1 arasında değişir. Bu değerler 15 μm ile 2,5 μm dalga boyu aralığına karşılık gelirler.

Monokromotörler yardımıyla dalga boylarını seçerek ölçümün yapıldığı spektrofotometrelerde herhangi bir anda sadece seçilen dalga boyundaki spektroskopik bilgi toplanır. Ancak bazı spektrofotometrelerde özel yöntemler kullanılarak tüm frekanstaki bilgileri aynı anda elde etmek mümkündür. Bu tür spektrofotometrelerde monokromotör bulunmaz. Bu şekilde gerçekleştirilen uygulamalarda spektrum frekans ölçeğinde değil zaman ölçeğinde elde edilir ve bu spektruma interferogram denir. İnterferogram, adsorpsiyon spektrumunun Fourier dönüşümüdür. Elde edilen veri bir bilgisayar aracılığı ile ters Fourier dönüşümü alınarak frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Bu şekilde gerçekleştirilen IR uygulaması Fourier Transform Infrared Spektoskopisi (FTIR) adını alır (Yıldız ve Genç1993; Ratner ve ark., 1996).

FTIR spektrumları, ATR (Attenuated Total Reflectance) modüllü, Bruker Vertex 70 (Bruker Optics Inc., Ettlingen, Germany) marka cihaz ile 4000-500 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte, oda sıcaklığında ve her bir numune için 50 tarama yapılmıştır.

6.9.4. BET Analizi

Elde edilen nanokompozit seramik kompozit malzemelerin yüzey alanları, adsorpsiyon izotermleri sayesinde, Quantochrome BET Analyser (Quantachrome Autosorb-6 Model, USA) BJH model BET yüzey alanı ölçüm cihazıyla, BET (Braunauer Emmet Teller) metodu kullanılarak belirlenmiştir. Bu metot, gazların gözenekli katı malzemelerin yüzeyine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi verir. Farklı basınçlarda katı yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir.

Adsorplanacak gaz olarak N_2 gazı kullanılmıştır. Bu gazın seçilme nedeni inert olması yani başka hiçbir reaksiyona girmeden sadece adsorplanma sağlamak içindir. Yüzey alanı ölçümü için relatif basınç (P/Po) noktaları seçilmiştir. Hacme karşı grafiğe geçirilen bu noktalar sayesinde malzemenin yüzey alanı saptanmıştır. Bu yöntemle

tozların yüzey alanı analiz edildiğinde sentezlediğimiz tozların yüzey alanları bulunmuştur.

Yine bu cihazda yapılan ölçümlerle elde edilen verilerle çizilen gözenek hacmine karşı gözenek çapının grafiklerinden malzemelerin gözenek çapları da hesaplanmıştır.

6.10. Çözeltilerin pH Ölçümleri

Hazırlanan çözltilerin pH ölçüm sonuçları Çizelge 6.2.'de gösterilmiştir. Çözeltilerin pH ölçümlerinde Bor katkılı çözeltilerin değeri Bor katkısız olanlara göre düşüktür, çünkü borik asit ilavesi ortamı asitlendirmiş oldu.

Çizelge 6.2. Çözeltilerin pH değerleri

Polimer Çözelti	pH
PVA/Bi-La asetat	3.36
B katkılı PVA/Bi-La asetat	*3.24*
PVA/Bi-Gd asetat	3.20
B katkılı PVA/Bi-Gd asetat	*3.12*
PVA/Bi-Ho asetat	3.23
B katkılı PVA/Bi-Ho asetat	*3.16*
PVA/Bi-Er asetat	3.34
B katkılı PVA/Bi-Er asetat	*3.24*
PVA/Bi-Y asetat	3.30
B katkılı PVA/Bi-Y asetat	*3.29*

6.11. Çözeltilerin İletkenlik Ölçümleri

İletkenlik cihazının ucu çözeltiye daldırılır, cihaz açıldığı anda değer okumaya başlar ve değer sabitlenene kadar beklenir. Ölçümler sonucunda PVA'nın iletkenlik değeri düşük çıkmıştır. Polimerlerin iletkenlik değerleri oldukça düşüktür. Bor katkılı

olan çözeltilerde de iletkenliğin biraz daha düştüğünü gözlemliyoruz. Çözeltilerin iletkenlik sonuçları Çizelge 6.3.'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.3. Çözeltilerin iletkenlik değerleri

Polimer Çözelti	İletkenlik mS/cm
Stok PVA	2.24
PVA/Bi-La asetat	1.524
B katkılı PVA/Bi-La asetat	*1.498*
PVA/Bi-Gd asetat	1.353
B katkılı PVA/Bi-Gd asetat	*1.328*
PVA/Bi-Ho asetat	1.374
B katkılı PVA/Bi-Ho asetat	*1.355*
PVA/Bi-Er asetat	1.386
B katkılı PVA/Bi-Er asetat	*1.369*
PVA/Bi-Y asetat	1.324
B katkılı PVA/Bi-Y asetat	*1.309*

6.12. Çözeltilerin Viskozite Ölçümleri

Çözelti viskozite ölçüm küvetine belirlenen çizgiye kadar konulur. Küvet cihaza yerleştirilir ve ölçüm başlatılır. Değer sabitlenene kadar beklenir. Çözeltilerin viskozite değerlerine bakıldığında Bor katılan çözeltilerin viskozite değeri artmıştır. Bu da çapraz bağlanmadan kaynaklanmaktadır. Çözeltilerin viskozite ölçüm sonuçları Çizelge 6.4.'de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Çözeltilerin viskozite değerleri

Polimer Çözelti	Viskozite Pas
Stok PVA	1,22
PVA/Bi-La asetat	0.533
B katkılı PVA/Bi-La asetat	*0.703*
PVA/Bi-Gd asetat	0.561
B katkılı PVA/Bi-Gd asetat	*0.618*
PVA/Bi-Ho asetat	0.412
B katkılı PVA/Bi-Ho asetat	*0.506*
PVA/Bi-Er asetat	0.185
B katkılı PVA/Bi-Er asetat	*0.172*
PVA/Bi-Y asetat	0.154
B katkılı PVA/Bi-Y asetat	*0.178*

Ayrıca viskozite ölçüm cihazının resmi Şekil 6.19.'da verilmiştir.



Şekil 6.19. Viskozite ölçüm cihazı

6.13. Çözeltilerin Yüzey Gerilim Ölçümleri

Yüzey gerilimi değerlerine bakıldığında viskozite ölçümlerindeki sonuca varılmaktadır. Değerler çizelgesi ve cihaz resmi Çizelge 6.5. ve Şekil 6.20.'de verilmiştir.

Çizelge 6.5. Çözeltilerin yüzey gerilim değerleri

Polimer Çözelti	Yüzey Gerilme mN/m
Stok PVA	52
PVA/Bi-La asetat	51
B katkılı PVA/Bi-La asetat	*54*
PVA/Bi-Gd asetat	32
B katkılı PVA/Bi-Gd asetat	*44*
PVA/Bi-Ho asetat	54
B katkılı PVA/Bi-Ho asetat	*55*
PVA/Bi-Er asetat	45
B katkılı PVA/Bi-Er asetat	*46*
PVA/Bi-Y asetat	46
B katkılı PVA/Bi-Y asetat	*51*

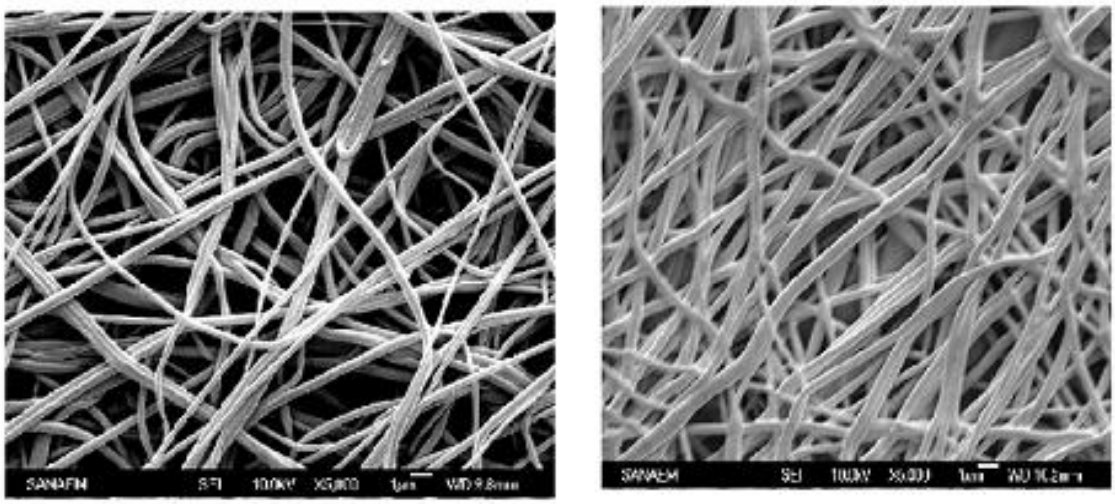


Şekil 6.19. Yüzey gerilim cihazı

6.14. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

6.14.1. Bi-La ve Bor katkılı Bi-La elyafların ve kristal yapıların SEM görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu ile çekilen elektro eğrilmiş nano elyafların ve nano elyafların yakılmasıyla elde edilen kristal yapıların SEM görüntüleri Şekil 6.20., 6.21. ve 6.22.'de verilmiştir. Şekil 6.20a ve 6.20b'de sırasıyla bor katkısız ve bor katkılı Bi-La, asetat içerikli nano elyafların görüntüleri verilmiştir. Şekillerden bor katkısız elyafların çaplarının 449 nm boyutunda olduğu ve bor katkısıyla elyaf çaplarının 461 nm ye kadar yükseldiği görülmektedir. Elyaf morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (JEOL JSM 7000 F Field Emmission) kullanılarak saptanmıştır. Numuneler altın püskürtülerek kaplanmış ve 10 kV altında görüntüler alınmıştır. Elyaf çapları ImageJ yazılımı ile kantitatif olarak ölçülmüştür. ImageJ, dijital görüntü işleme araçları içeren Java tabanlı bir program olup, ölçümleri kolaylaştırmak, elyaf ve partikül ortalama çapları ile birlikte dağılımlarının bulunabilmesi amacıyla Ulusal Sağlık Enstitüleri (NIH) tarafından geliştirilmiştir [http://rsbweb.nih.gov/ij/docs/intro.html]. Bor katkısız Bi-La ve bor katkılı nano elyaflarda küresel boncuklanmalar (beading) görülmemiş, her ikisinin de çok düzgün şekilde elektro eğrildiği ve elyafların lineer, pürüzsüz ve üniform bir dağılım gösterdikleri görülmüştür.

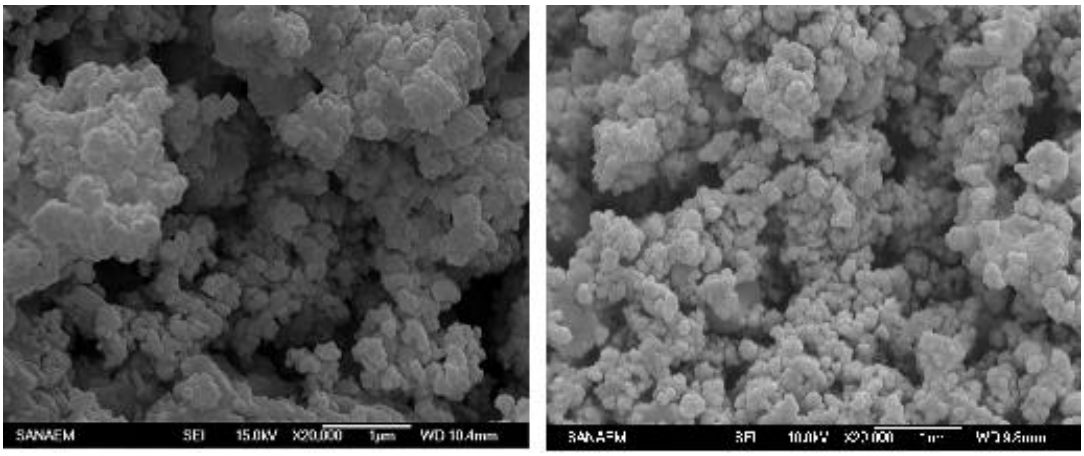


(a) (b)

Şekil 6.20. Bi-La nano elyafların SEM görüntüleri; (a) Bi-La, (b) bor katkılı Bi-La

Şekil 6.21.'de aynı elyafların 800 ^{o}C'da oksijen ortamında yakıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.21.'deki SEM görüntülerinden PVA elyafların bu sıcaklıkta tamamen yandığı açıkça görülmektedir. Bor katkılı ve katkısız

yakılmış nano kristal tozların ortalama tane çapı, ImageJ dijital yazılım programı kullanılarak sırasıyla 170 nm ve 120 nm olarak ölçülmüştür. Lantanyum ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 ve bor katkılı kompozit nanokristal yapıların üniform küresel taneli oldukları görülmektedir. Tane boyutu kristal yapı için çok önemlidir, çünkü KOYH yüksek çalışma sıcaklıklarında büyük tane boyutu çatlamalara neden olur. Tane boyutu azaldıkça daha gözenekli bir kristal yapı elde edilmesi mümkün olur.

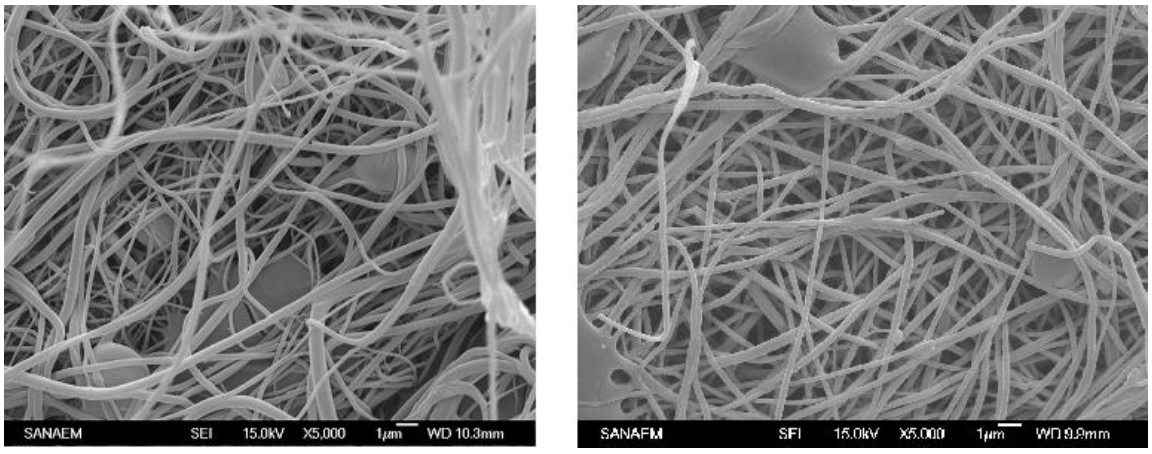


(a) (b)

Şekil 6.21. Bi-La nano kristal yapıların SEM görüntüleri; (a) Bi-La, (b) bor katkılı Bi-La

6.14.2. Bi-Gd ve Bor katkılı Bi-Gd elyafları ve kristal yapılarının SEM görüntüleri

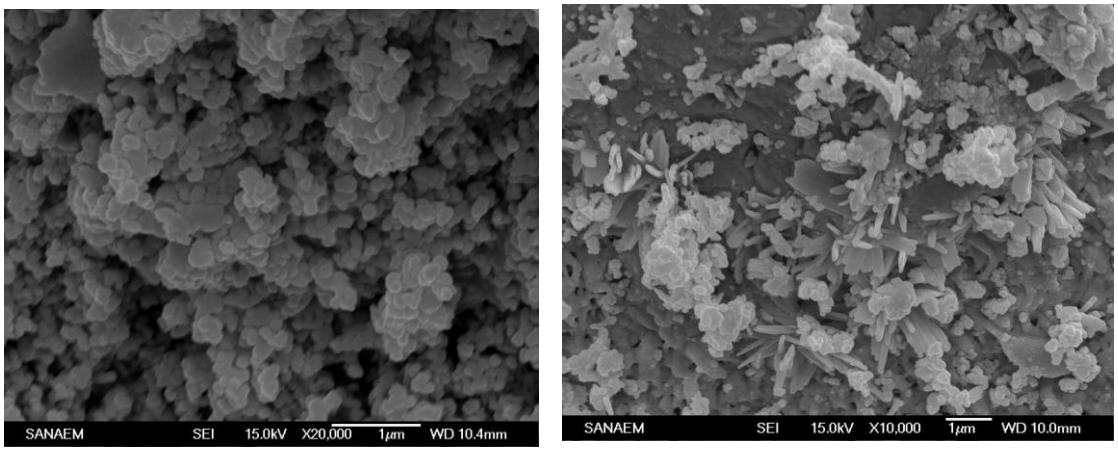
Şekil 6.22. bor katkılı ve katkısız elektro eğrilmiş PVA/(Bi/Gd) asetat elyafların SEM görüntüleri ile elde edilmiş morfolojilerini göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi bor katkılı ve katkısız elyaflar lineer, pürüzsüz ve üniform bir yapıya sahiptir. Nano elyafların her ikisinde de boncuklanma yoktur. Ortalama elyaf çapları bor katkılı ve katkısız olmak üzere sırasıyla 204 ve 123 nm'dir.



(a) (b)

Şekil 6.22. Bi-Gd nano elyafların SEM görüntüleri; (a) Bi-Gd, (b) bor katkılı Bi-Gd

Şekil 6.23a ve b gadolinyum ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 ve bor katkılı üniform küresel taneli kompozit nano kristal yapıları göstermektedir. Bor katkılı ve katkısız yakılmış nano kristal tozların ortalama tane çapı, ImageJ dijital yazılım programı kullanılarak sırasıyla 140 nm ve 118 nm olarak ölçülmüştür. Tane boyutu kristal yapı için çok önemlidir, çünkü KOYH yüksek çalışma sıcaklıklarında büyük tane boyutu çatlamalara neden olur.

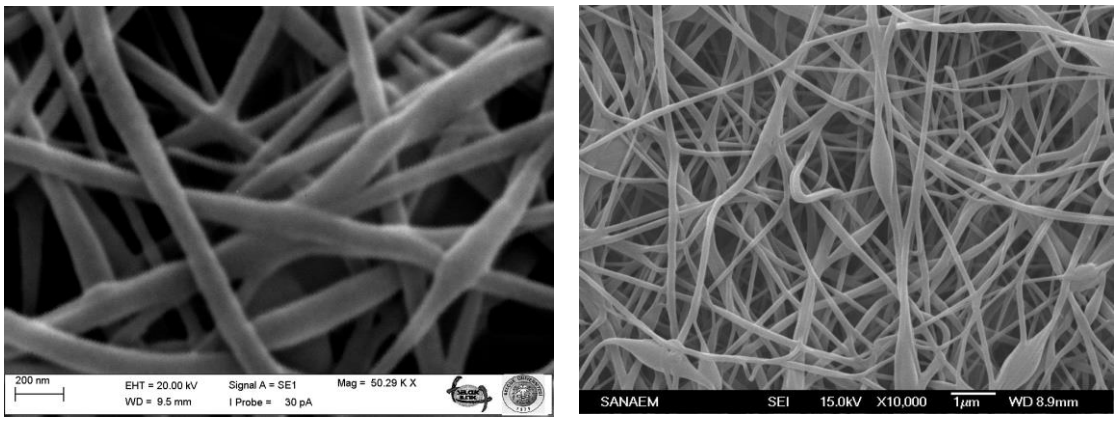


(a) (b)

Şekil 6.23. Bi_2O_3-Gd_2O_3'in 800 ^oC 'de yakılmış kristal yapıların SEM görüntüleri; (a) Bi-Gd, (b) bor katkılı Bi-Gd

6.14.3. Bi-Ho ve Bor katkılı Bi-Ho elyafları ve kristal yapılarının SEM görüntüleri

Şekil 6.24. bor katkılı ve katkısız elektro eğrilmiş PVA/(Bi/Ho) asetat elyafların SEM görüntüleri ile elde edilmiş morfolojilerini göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi bor katkılı ve katkısız elyaflar lineer, pürüzsüz ve üniform bir yapıya sahiptir. Nano elyafların her ikisinde de boncuklanma yoktur. Ortalama elyaf çapları bor katkılı ve katkısız olmak üzere sırasıyla 171 ve 86 nm'dir.

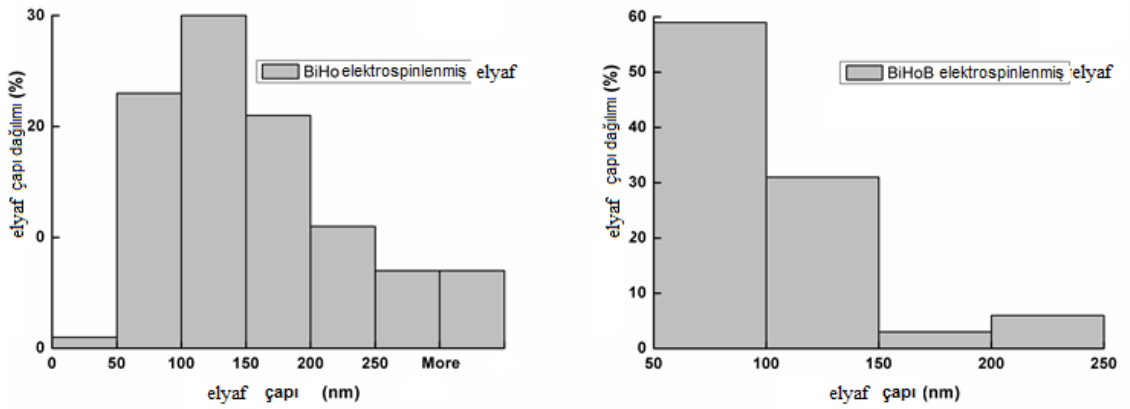


(a) (b)

Şekil 6.24. Bi-Ho nano elyafların SEM görüntüleri; (a) Bi-Ho, (b) bor katkılı Bi-Ho

Ancak, bor katkılı PVA/Bi-Ho asetat nano elyaflar katkısız hibrit polimer çözeltisine göre daha yüksek viskoziteye sahip olduklarından dolayı boncuklanmalar görülmüştür.

Bor katkılı ve katkısız PVA/Bi-Ho asetat elektro eğrilmiş nano elyafların elyaf boyutu dağılımları sırasıyla Şekil 6.25a ve 6.25b'de gösterilmiştir. Katkısız elyafların bor katkılı elyaf çaplarından ortalama olarak biraz daha büyük olduğu görülmektedir. Katkısız PVA/Bi-Ho nano elyafların çapları 0 ile 250 nm aralığında değişmektedir. Bor katkılı PVA/Bi-Ho nano elyafların çaplarının biraz daha ince ve 50 ile 250 nm aralığında olduğu görülmektedir. Bor katkılı PVA/Bi-Ho asetat nano elyafların büyük bölümünün çaplarının 50 ile 100 nm aralığında olduğu ve katkısız elektro eğrilmiş katkısız PVA/Bi-Ho asetat nano elyafların büyük çoğunluğunun çaplarının 50 ile 200 nm aralığında olduğu görülmektedir.

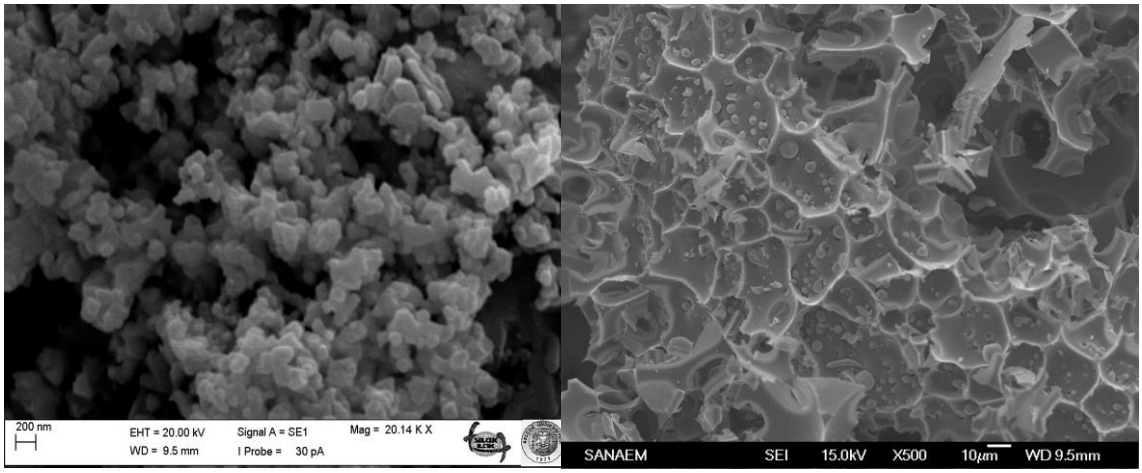


(a) (b)

Şekil 25. Bi-Ho nano elyafların elyaf çapı dağılımları; (a) Bi-Ho, (b) bor katkılı Bi-Ho

Şekil 6.26a ve b Holmiyum ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 ve bor katkılı kompozit nano kristal yapıları göstermektedir. Elektro eğrilmiş elyafların nano elyaf morfolojilerinin SEM görüntülerinden, PVA bileşeninin uzaklaştırılmasından sonra kalınlığı ortalama 273 nm ve ortalama boyları 1700 nm olan bağlanmış parçacıklar veya kristalden oluşan bir yapı oluştuğu görülmektedir.

Bor ağ yapıcı olarak Holmiyum ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 ile birlikte B_2O_3 atomlarının bir araya gelmesiyle çekirdek oluşumunu önler ve Şekil 6.26b'de görüldüğü gibi daha amorf camsı bir yapıya döner.



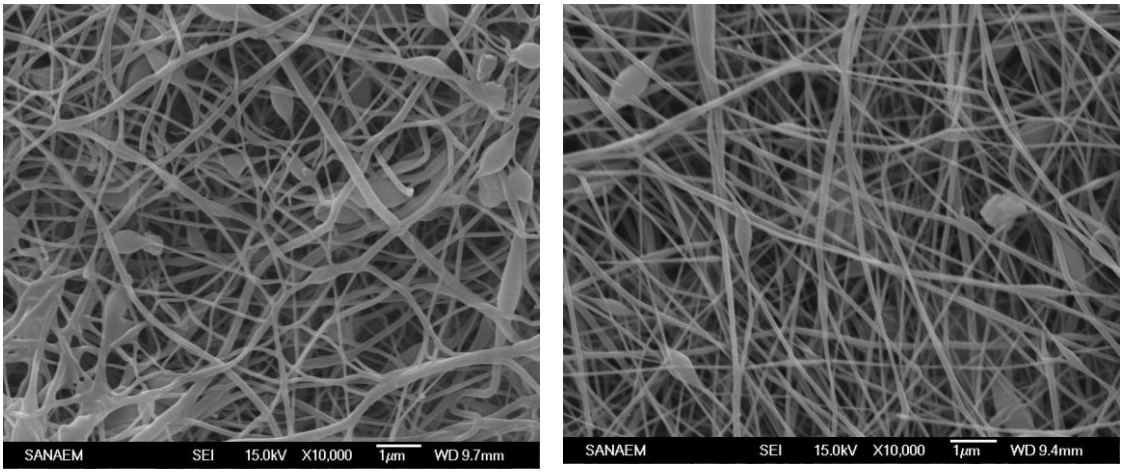
(a) (b)

Şekil 6.26. Bi_2O_3-Ho_2O_3'in 800 ^oC'de yakılmış kristal yapıların SEM görüntüleri; (a) Bi-Ho, (b) bor katkılı Bi-Ho

6.14.4. Bi-Er ve Bor katkılı Bi-Er elyafları ve kristal yapıların SEM görüntüleri

Şekil 6.27. bor katkılı ve katkısız elektro eğrilmiş PVA/(Bi/Er) asetat elyafların SEM görüntüleri ile elde edilmiş morfolojilerini göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi katkısız elyaflar bor katkılı elyaflara göre daha lineer, pürüzsüz ve üniform bir yapıya sahiptir. Bor katkılı nano elyaflarda katkısız olanlara göre çok daha az boncuklanma görülmektedir. Bor katkısız numuneler daha düşük viskoziteye sahiptir ve elektro eğirme işlemi süresince numunelerin düşük viskoziteye sahip olması elyafların uzama deformasyonuna yol açar ve kolayca boncuklanma oluşumuna sebep olur. PVA çözeltisinin düşük viskoziteye sahip olması ile büyüyen deformasyon ile uzama deformasyonunun istikrarsızlığı artar. Boncuklanma elyaf çapı azaldıkça daha kolay oluşur. Bu nedenle çok ince elyaf çapına sahip elyafların boncuklanmadan

oluşturulması çok zordur. Elektro eğrilmiş bor katkılı ve katkısız PVA/ Bi/erbiyum asetat nano elyafların ortalama elyaf çapları ImageJ yazılımı kullanılarak hesaplanmış olup sırasıyla 79 nm ve 96 nm'dir.

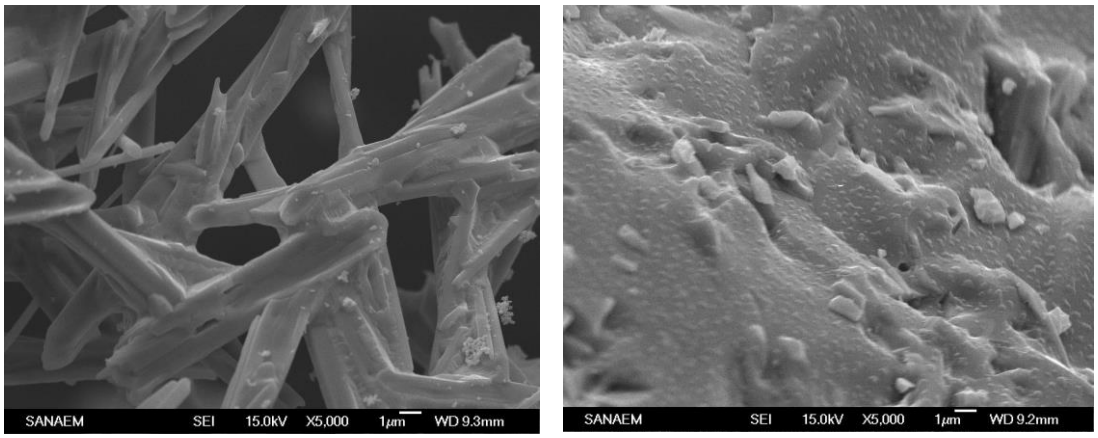


(b) (a)

Şekil 6.27. Bi-Er nano elyafların SEM görüntüleri; (a) Bi-Er, (b) bor katkılı Bi-Er

Şekil 6.28a ve 6.28b'de bor katkılı ve katkısız Erbiyum ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 yakılmış nano seramik tozların SEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 6.28a'da bor katkısız erbiyum ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 seramik malzemenin yakma işlemi sonrasındaki SEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekildeki SEM görüntülerinden görüleceği üzere elektro eğrilmiş elyafların nano elyaf morfolojisi PVA bileşeninin uzaklaştırılmasıyla parçacıkların veya kristallerin bağlanmasıyla oluşan bir görünüm ortaya çıkmıştır.

B_2O_3 düşük bir ergime sıcaklığına (~450 ^oC) sahiptir ve ağ yapıcı olarak davranarak B_2O_3 atomlarının erbiyum ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 ile birleşmesiyle çekirdeklenme oluşumunu ve kristallenmeyi önler. B_2O_3, 850 ^oC'ye ısıtıldığında ergir. Ergimiş B_2O_3 buharı oluşturur ve tozların düşük sıcaklık bölgesine taşınır ve süper soğuk damlacık haline dönüşür. Sıcaklık B_2O_3'in ergime noktasından daha düşük olursa, süper soğuk damlacıkların Şekil 6.28b'de görüldüğü gibi amorf camsı yapıların üzerinde yoğunlaşacaktır (Yang ve ark., 2005)



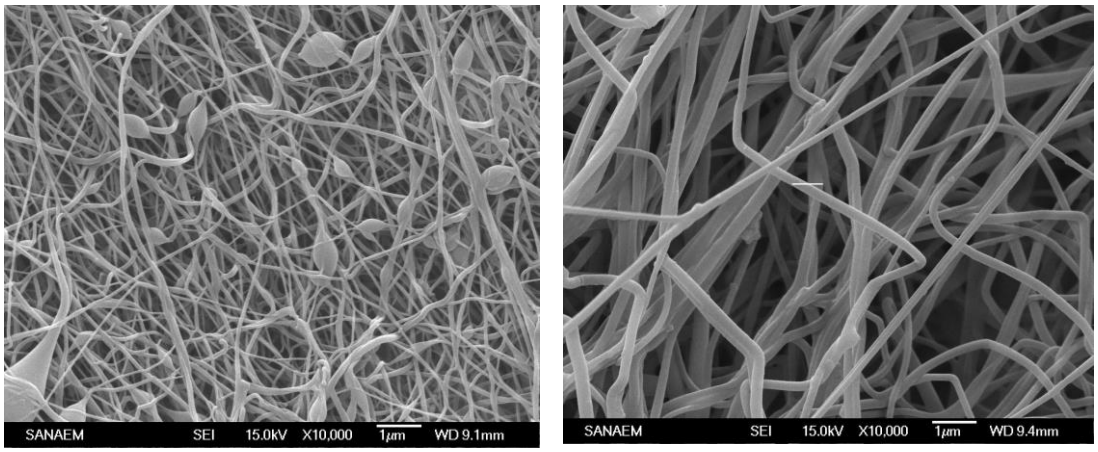
(a) (b)

Şekil 6.28. Bi_2O_3-Er_2O_3 'in 800 ^oC'de yakılmış kristal yapıların SEM görüntüleri; (a) Bi-Er, (b) bor katkılı Bi-Er

6.14.5. Bi-Y ve Bor katkılı Bi-Y elyafları ve kristal yapılarının SEM görüntüleri

Şekil 6.29 bor katkılı ve katkısız elektro eğrilmiş PVA/(Bi/Y) asetat elyafların SEM görüntüleri ile elde edilmiş morfolojilerini göstermektedir. Elektro eğrilmiş PVA/ Bi/Y asetat nano elyafların ortalama elyaf çapları ImageJ yazılımı kullanılarak hesaplanmış olup sırasıyla 179 nm ve 96 nm'dir.

Şekillerden de görüleceği üzere katkısız elyaflar bor katkılı elyaflara göre daha lineer, pürüzsüz ve üniform bir yapıya sahiptir. Ayrıca Bor katkılı nano elyaflarda boncuklanma görülmemiştir. Bor katkılı nano elyaflarda katkısız olanlara göre çok daha az boncuklanma görülmektedir. Bor katkısız numuneler daha düşük viskoziteye sahiptir ve elektro eğirme işlemi süresince numunelerin düşük viskoziteye sahip olması elyafların uzama deformasyonuna yol açar ve kolayca boncuklanma oluşumuna sebep olur. PVA çözeltisinin düşük viskoziteye sahip olması ile büyüyen deformasyon ile uzama deformasyonunun istikrarsızlığı artar. Boncuklanma elyaf çapı azaldıkça daha kolay oluşur. Bu nedenle çok ince elyaf çapına sahip elyafların boncuklanmadan oluşturulması çok zordur.

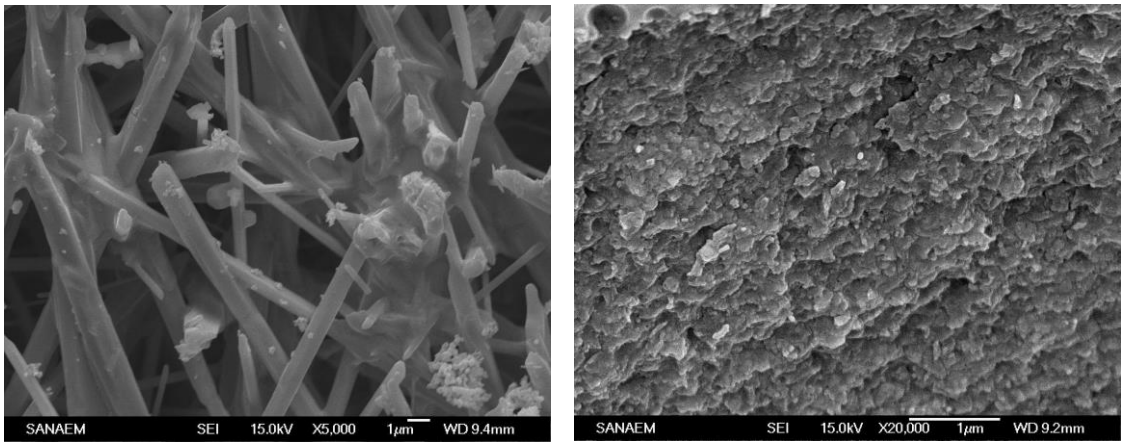


(a) (b)

Şekil 6.29. Bi-Y nano elyafların SEM görüntüleri; (a) Bi-Y, (b) bor katkılı Bi-Y

Şekil 6.30a ve b'de itriyum ile kararlı hale getirilmiş yakılmış bor katkılı ve katkısız Bi_2O_3 nano seramik tozların SEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 6.30a'da bor katkısız itriyım ile kararlı hale getirilmiş seramik malzemenin yakma işleminden sonraki SEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekildeki SEM görüntülerinden görüleceği üzere elektro eğrilmiş elyafların nano elyaf morfolojisi PVA bileşeninin uzaklaştırılmasıyla parçacıkların veya kristallerin bağlanmasıyla oluşan bir görünüm ortaya çıkmıştır.

B_2O_3 ağ yapıcı olarak davranarak B_2O_3 atomlarının itriyum ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 ile birleşmesiyle çekirdeklenme oluşumunu ve kristallenmeyi önler ve Şekil 6.30b 'de görüldüğü gibi daha amorf camsı bir yapı oluşur.



(a) (b)

Şekil 6.30. Bi_2O_3-Y_2O_3'in 800 ^oC'de yakılmış kristal yapıların SEM görüntüleri,(a) Bi-Y, (b) bor katkılı Bi-Y

6.15. Fourier Transform İnfrared Spektrometre Analizleri

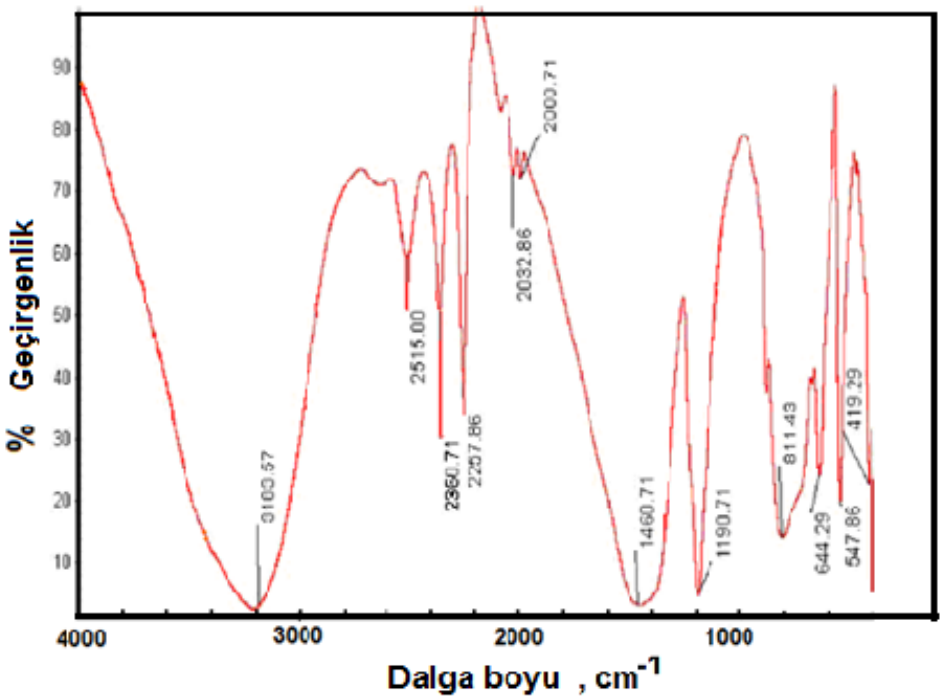
Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde çekilmiştir.

6.15.1. Borik asitin FTIR analizi

S. Mondal ve arkadaşlarının (2005) kullandığı borik asit ile deneylerde kullanılan borik asitin FTIR grafikleri Şekil 6.31. ve 6.32.'de verilmektedir.

Şekil 6.31 ve 6.32'de görüleceği üzere her iki borik asit arasındaki farklılıklar ve benzerlikler şunlardır: Mondal'in çalışmasında (Mondal 2005) kullanılan borik asitte 2,360 cm^{-1} CO_2 den gelen C-O piki çalışmada kullanılan borik asit spektrumunda 2,355 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

Mondal'ın makalesindeki borik asitin FTIR spektrumunda 2,257 cm^{-1} de keskin şiddetli bir pik vardır (Mondal 2005). Bu pik ise C-O eğilme titreşim frekansını gösterir. 2,032 ve 2,000 cm^{-1} de arka arkaya küçük şiddetli iki pik gözlenmektedir.

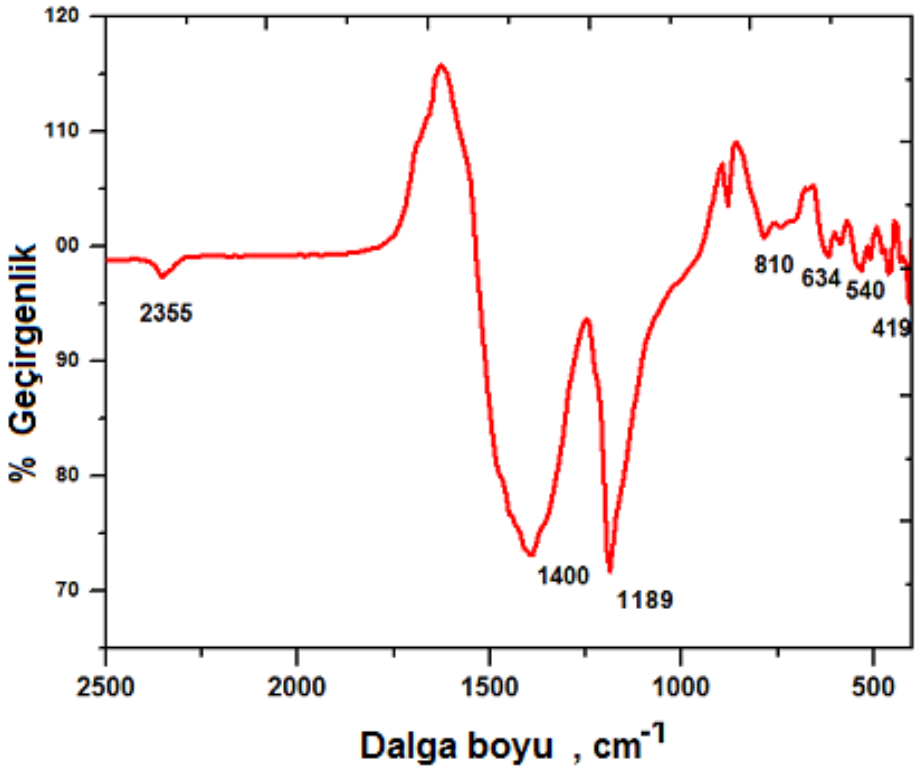


Şekil 6.31. S. Mondal (2005)'ın makalesindeki borik asit FTIR spektrumu

Bu çalışmada kullanılan borik asitte ise o bölgede pik oluşumu yoktur. Benzerlik olarak ise her iki spektrumda 1,460 cm^{-1} noktasını içine alan yayvan ve şiddetli pik gözlenmektedir. Bu pik aralığı B-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Yine her

iki spektrumda keskin şiddetli 1,190 cm^{-1} soğurma bandı gözlenmektedir. B-O-H bağlarının soğurma piki olarak söylenebilir. 1,100 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} arasındaki tüm soğurma bölgeleri parmak izi bölgesi olarak tanımlanır.

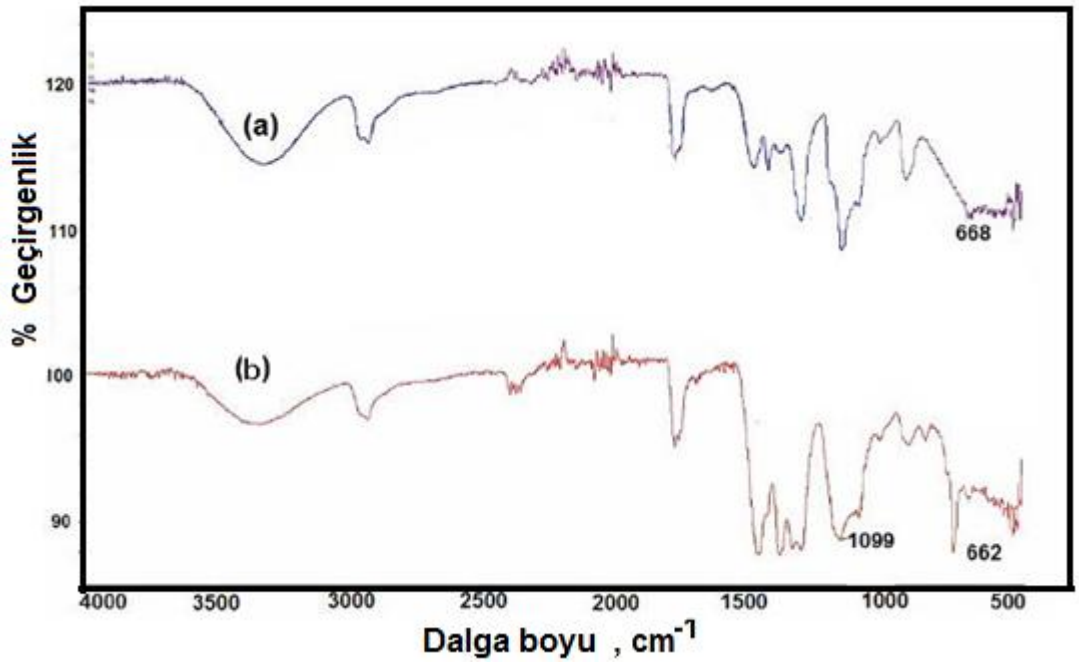
Bu bölgede aynı yerlerde çıkan pikler bize maddelerin yapısının aynı olduğunu kanıtlar niteliktedir. Ayrıca FTIR soğurma bandında 810 cm^{-1}'de aynı şekilde orta şiddette pikler gözlenmektedir. 419 cm^{-1}'de her iki spektrumda da keskin şiddetli pik gözlenmektedir. 634-644 cm^{-1}'de çalışmada kullanılan borik asit spektrumunda gözlenen birbirine çok yakın birden fazla pik varken, Mondal'ın (2005) kullandığı borik asitte bunun yerine 644 cm^{-1} de keskin ve şiddetli tek pik vardır. Mondal'deki 547 cm^{-1}'de gözlemlenen keskin pik bu çalışmada kullanılan borik asit için zayıf ve çoklu pik olarak gözlenmektedir (Mondal 2005).



Şekil 6.32. Bu çalışmada kullanılan borik asit FTIR spektrumu

6.15.2. Saf PVA ve PVA-BA, FTIR analizleri

Bor artışı ile 1,030 cm^{-1} deki B-O-C gerilim bandında bir değişiklik gözlenmiştir. Ancak 1,376 cm^{-1} deki (CH) deformasyon piklerinde borik asit ilavesi ile yarılma olmuştur. Aynı zamanda 1,410 cm^{-1} B-O asimetrik gerilim bandında borik asit ilavesi pikleri daha keskin hale getirmiştir. Bunun yanı sıra 670 cm^{-1} O-B-O bükülme ve 760 cm^{-1} B-O-H gerilim pikinde de bir artış gözlenmiştir. Buradan bütün bu değişikliklerin PVA-BA çapraz bağlanma artışından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.33. FTIR spektrumu; (a) Saf PVA, (b) PVA-BA

6.15.3. Bi-La ve Bor katkılı Bi-La elyafları ve kristal yapılarının FTIR analizleri

Şekil 6.34.'de Bi-La ve Bor katkılı Bi-La elektro eğrilmiş nano elyafları ve yakılmış nano kristal seramik tozlarının FTIR görüntüleri gösterilmiştir.

Nano elyaf numuneler için, 3,200 cm^{-1} soğurma bandında O H gerilim titreşiminden kaynaklanan bir pik ve 2,952 cm^{-1} de alifatik C H gerilim titreşimi gözlenmiştir.

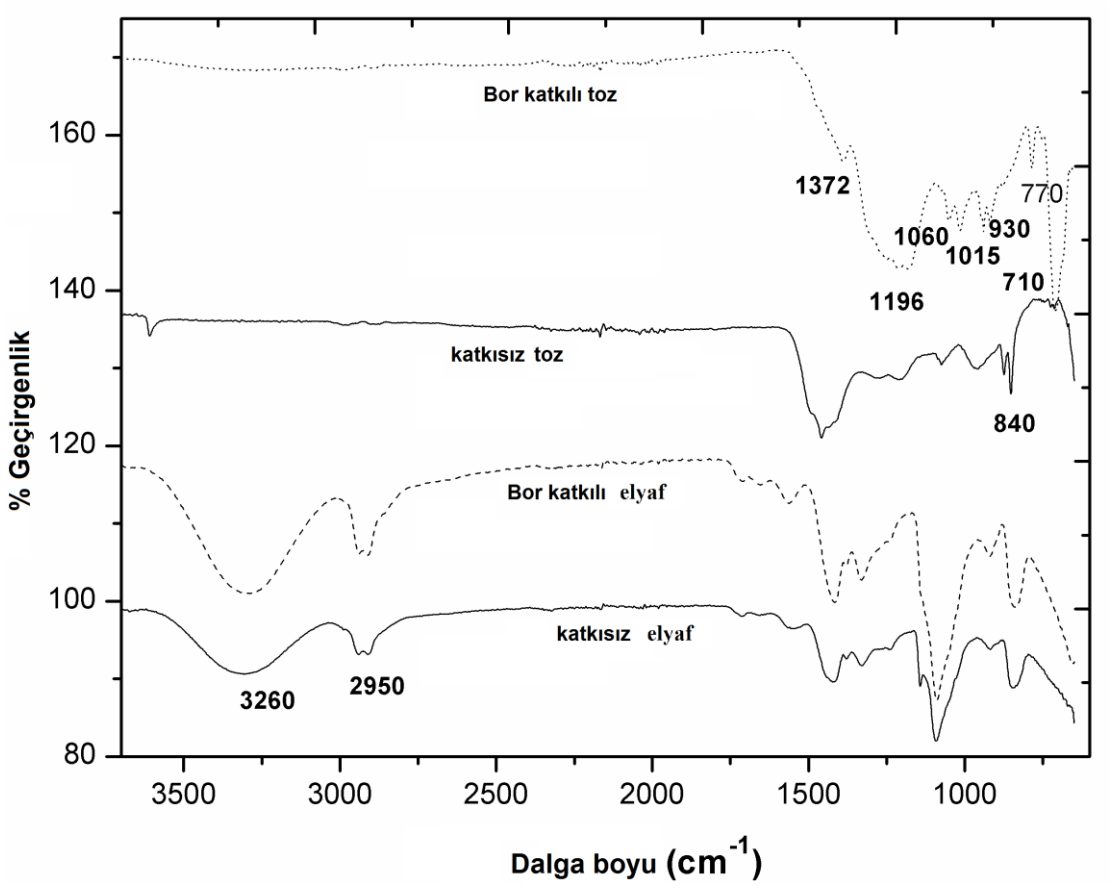
710 cm^{-1} soğurma bandında [BO_3] üçgensel düzlem yapısındaki B–O–B eğilme titreşiminden kaynaklanan bir pik görülmektedir (Kamitsos ve Patsis, 1990; Hassan ve ark., 1994).

770 cm^{-1} bandı, bir trigonal ve bir tetrahedral bor içeren ve bütün bileşim aralıklarında yaklaşık aynı şiddete sahip B-O-B eğilme titreşimini göstermektedir (Mondal ve Banthia, 2005; Mohapatra, 2009).

800 ^{o}C'de yakma işleminden sonra elektro eğrilmiş kompozit nano elyaflardan bütün organik moleküllerin tamamen uzaklaştırıldığı görülmektedir ve kızıl ötesi 1,196 ve 1,372 cm^{-1} bandında bor katkılı nano kristal yakılmış seramik toz için B–O ve B–O− gerilme titreşimi görülmektedir.

900 cm^{-1}'de bandlar, BO_4 birimlerinin gerilme titreşimleri tarafından teyit edilen bizmut katyonlarınca bağlanan B_2O_3 ve Bi_2O_3 arasında var olan bir bağın olduğunu otaya koymaktadır. Üç, dört ve beş borat gruplarındaki BO_4 birimlerinin B–O gerilme titreşimleri 930, 1,015 ve 1,060 cm^{-1} bantlarında görülmektedir (Mohapatra, 2009).

840 cm^{-1} titreşim bandında bor katkısız yakılmış numunenin FT-IR spektrumunda [BiO3] polihedra açıkça gözlemlenmiştir (Iordanova ve ark., 1994).



Şekil 6.34. Bi-La ve Bor katkılı Bi-La elyaflarının ve yakılmış seramik tozlarının FTIR görüntüleri

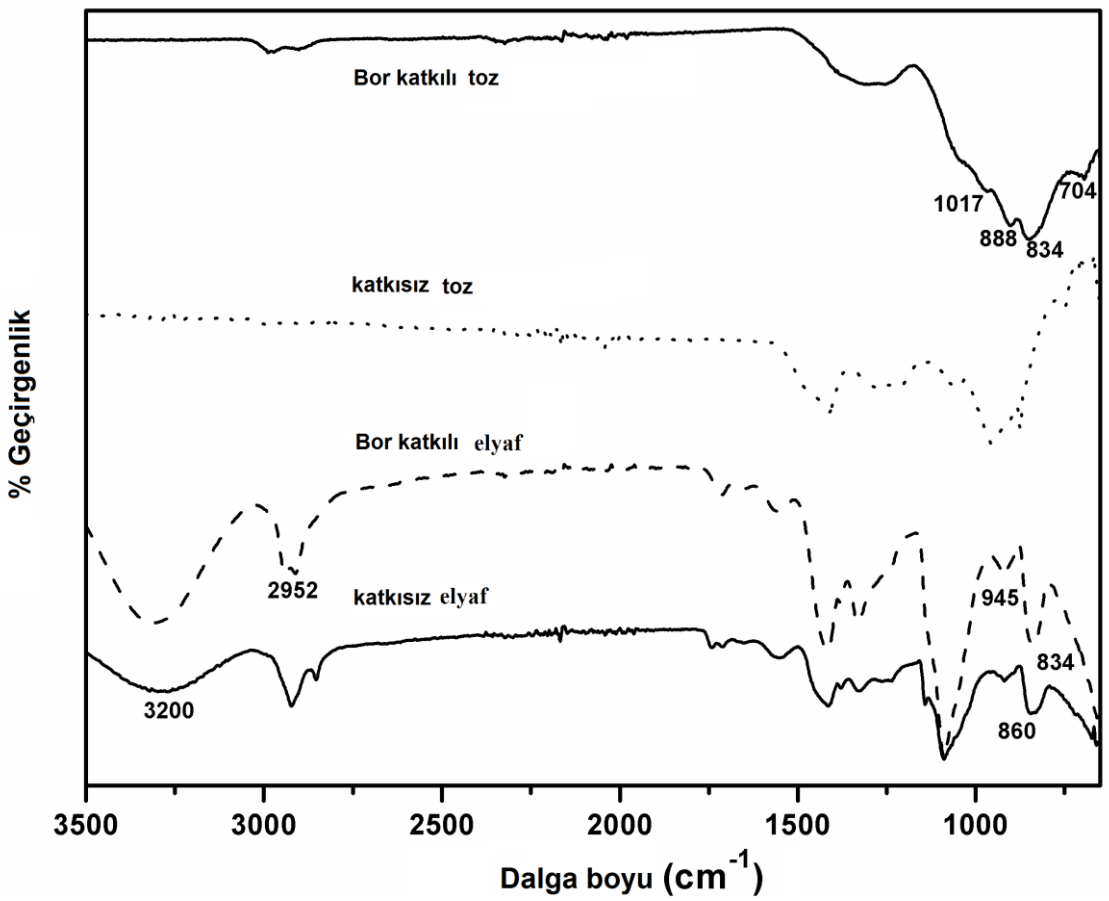
6.15.4. Bi-Gd ve Bor katkılı Bi-Gd elyafları ve kristal yapılarının FTIR analizleri

Şekil 6.34.'de Bi-Gd ve Bor katkılı Bi-Gd elektro eğrilmiş nano elyafları ve nano kristal seramik tozlarının FTIR görüntüleri gösterilmiştir.

Nanoelyaf numuneler için, O H gerilme titreşimleri nedeniyle soğurma bandı 3,200 cm^{-1} civarındadır. Bunun yanında 2,952 cm^{-1} de alifatik C H gerilme titreşimi görülmektedir.

Borat ağında B-O-B bağlantılarının eğilme titreşimi 704 cm^{-1} bandındadır. BiO_3 birimlerinde Bi-O simetrik gerilme titreşimi 834 cm^{-1} bandındadır (Dimitrov ve ark., 1994; Hu ve ark., 1998). BO_4 birimlerinde tri, tetra ve penta borat gruplarının B-O gerilme titreşimi 888 ve 1,017 cm^{-1} arasındadır. BO_4 birimlerinde diborat gruplarının B-O gerilme titreşimi 945 cm^{-1} bandındadır (Kamitsos ve ark., 1987; Abo-Naf ve ark., 2002; Kumar ve ark., 2003). Diğer taraftan, 860 cm^{-1} bandı BiO_6 birimlerinde Bi-O bağlanma titreşimi nedeniyle meydana gelmiştir. FTIR spektrumları bu çalışmada literatürdeki raporlarla uyumlu sonuç vermiştir (Ardelean ve ark., 2005; Pascuta ve ark.,

2009). Burada Pascuta ve ekibinin seramiklerin yapısındaki BO_3 ve BiO_6 formundaki gadolinyum iyonlarını buldukları da belirtilmelidir (Pascuta ve ark., 2009).



Şekil 6.34. Bi-Gd ve Bor katkılı Bi-Gd elyafları ve seramik tozlarının FTIR görüntüleri

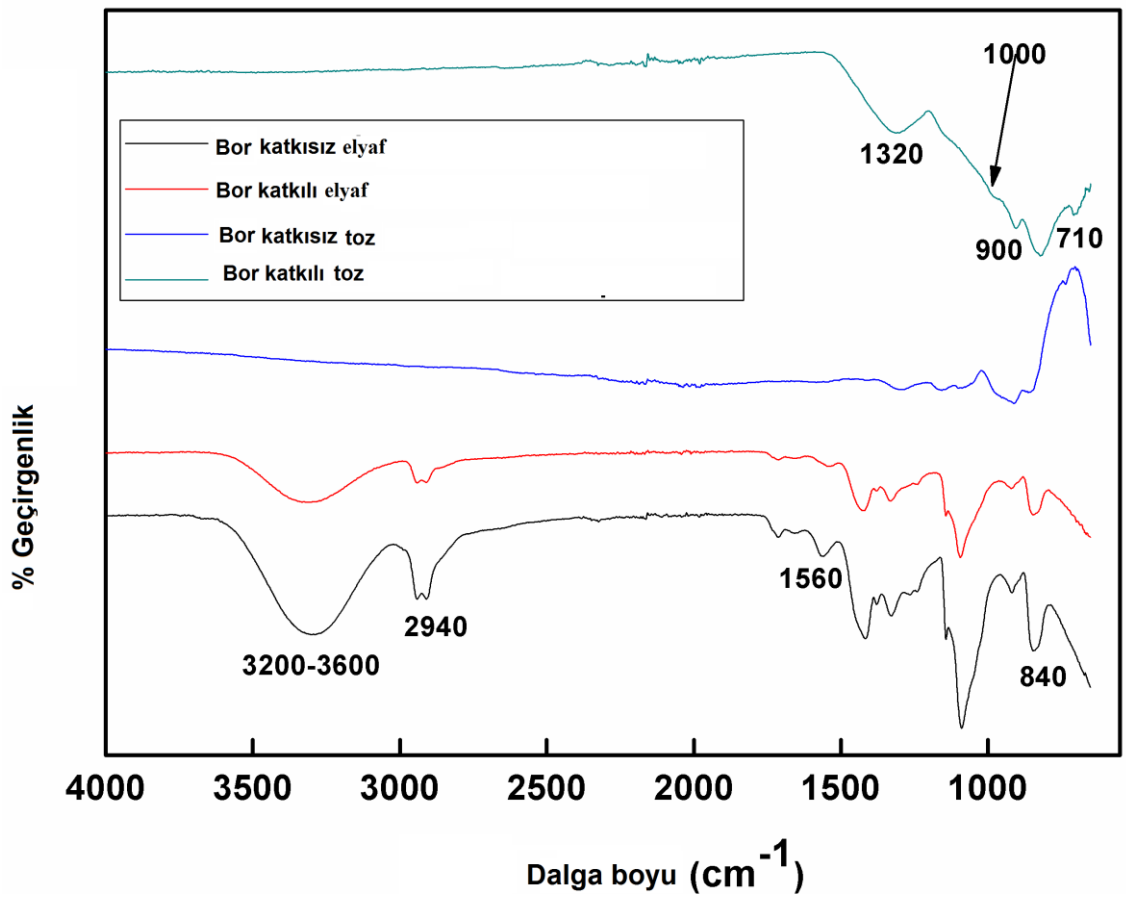
6.15.5. Bi-Ho ve Bor katkılı Bi-Ho elyafları ve kristal yapılarının FTIR analizleri

Şekil 6.35.'de Bi-Ho ve Bor katkılı Bi-Ho elektro eğrilmiş nano elyafları ve nano kristal seramik tozlarının FTIR görüntüleri gösterilmiştir.

Şekilden de görülüyor ki, bütün organik moleküller 800 ^oC'de yakma işlemi yapıldıktan sonra elektro eğrilmiş kompozit nano elyaflardan tamamen uzaklaşmaktadır. Görüldüğü gibi, her iki bor katkılı ve katkısız nano elyaf numuneleri için PVA etkisi ile yaklaşık aynı spektrumlar tespit edilmiştir. 3,200 – 3,600 cm^{-1} geniş bir band aralığı ve 1,560 cm^{-1} dalga boyu civarında alınan değerler sırası ile H_2O'nun gerilme titreşimi ve deformasyon titreşimi ile uyumludur. Bu bandın varlığı elektro eğrilmiş nanoelyafların yüzeylerinde su adsorbsiyonun varlığını gösterir. 2,940 cm^{-1} bandı alkil gruplarının C-H gerilme titreşimini gösterir. Diğer taraftan, bu band bor katkılı ve katkısız yakma

işlemine tabi tutulmuş kompozit seramik tozlarında görülmemiştir. Bu da, seramik toz yüzeyinde su buharı adsorblanmadığını ve bütün karbonların yakma işleminden sonra uzaklaştırıldığını gösterir. FTIR spektrumunda Bor katkılı ve katkısız yakma işlemine tabi tutulmuş numuneler için 840 cm^{-1}'de Bi-O-Bi için titreşim absorbsiyon bandı açıkça görülmektedir (Irmawati ve ark., 2004).

710 cm^{-1}'de görülen band, BO_3'ün B-O-B eğilme titeşiminden kaynaklanmaktadır ve 900 cm^{-1} ve 1,320 cm^{-1} bandları bor katkılı ve katkısız yakılmış nano kristal seramik tozları için BO_4 birimlerinin tri, tetra ve penta borat gruplarının B-O gerilme titreşimini gösterir (Kamitsos ve Patsis, 1990; Hassan ve ark., 1994; Abid ve ark., 2003).



Şekil 6.35. Bi-Ho ve Bor katkılı Bi-Ho nano elyafları ve seramik tozlarının FTIR görüntüleri

6.15.6. Bi-Er ve Bor katkılı Bi-Er elyafları ve kristal yapılarının FTIR analizleri

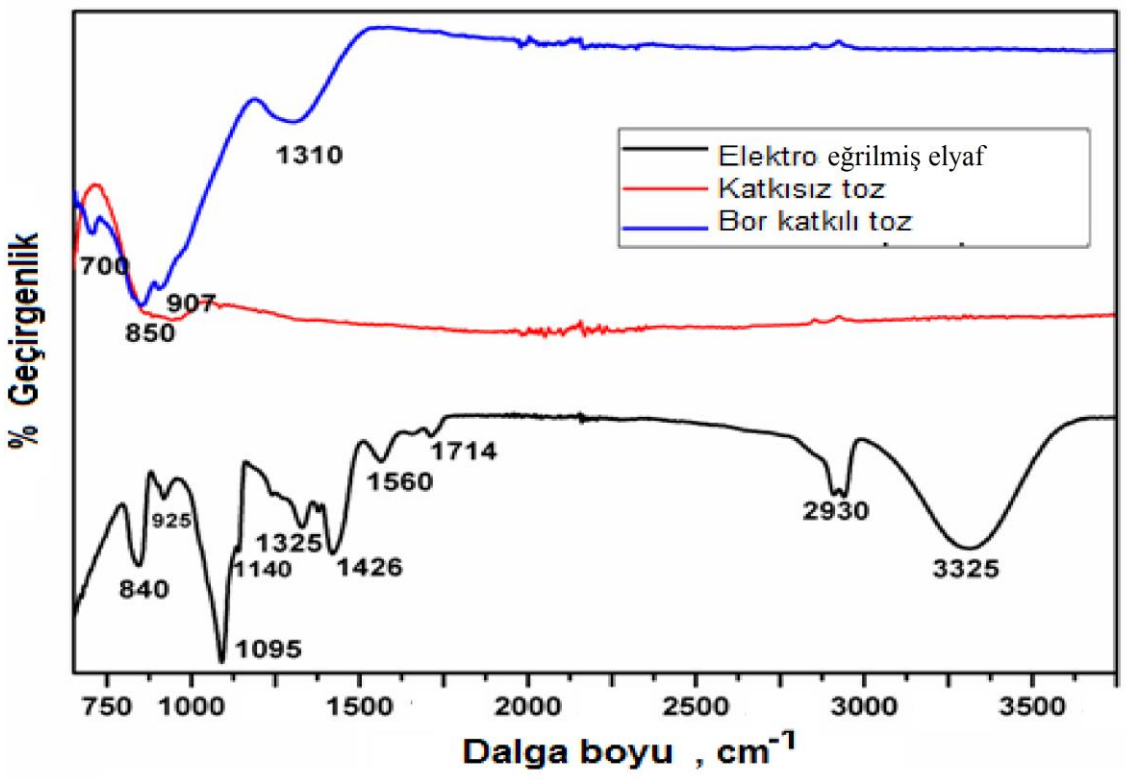
Şekil 6.36. Bi-Er ve Bor katkılı Bi-Er elektro eğrilmiş nano elyafları ve nano kristal seramik tozlarının FTIR görüntülerini göstermektedir.

Elektro eğrilmiş nano elyafların FTIR analizi tetrahedral BO_4 yapıyı gösterir. Fakat nano elyafların ısıl işleminden sonra numunelerden PVA uzaklaştırılır ve üçgensel BO_3 yapılar oluşur. Tetrahedral [BO4]$^-$'ün iki kat simetriği mevcuttur (Stein ve ark., 2007).

1,400 - 1,200 cm^{-1}, 1,150 - 800 cm^{-1} ve 800 ile 400 cm^{-1} dalga boyları aralığında IR absorpsiyon spektrumu birçok pik göstermektedir. İlk iki bölgedeki pikler ısıl işlem gören üçgensel BO_3 ve elektro eğrilmiş tetrahedral $[BO_4]^-$ bor yapısının B-O gerilme titreşimleridir. Üçüncü bölgedeki pikler ise B-O ve Bi-O bağlarından kaynaklanan eğilme titreşimleridir (Egorysheva ve ark., 2005; Bajaj ve ark., 2009). Bor katkılı ve katkısız yakma işlemine tabi tutulmuş numunelerin 840 cm^{-1} bandında Bi-O-Bi titreşim absorbsiyonu FTIR spektrumunda açıkça görülür (Irmawati ve ark., 2004).

700 cm^{-1}'de görülen band BO_3 üçgensel yapısının B-O-B eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır ve 1,372 cm^{-1} bandı bor katkılı yakılmış nano kristal seramik tozları için B-O titreşimini gösterir (Kamitsos ve Patsis, 1990; Hassan ve ark., 1994; Abid ve ark., 2003).

Şekilden de görülüyor ki, bütün organik moleküller 800 ^oC'de yakma işlemi yapıldıktan sonra elektro eğrilmiş kompozit nano elyaflardan tamamen uzaklaşmaktadır. Görüldüğü gibi, her iki bor katkılı ve katkısız nano elyaf numuneleri için PVA etkisi ile yaklaşık aynı spektrumlar tespit edilmiştir. 3,325 ve 1,560 cm^{-1} civarında alınan değerler sırası ile H_2O'nun gerilme titreşimi ve deformasyon titreşimi ile uyumludur. Bu bandın varlığı elektro eğrilmiş nano elyafların yüzeylerinde su adsorbsiyonun varlığını gösterir. 2,940 cm^{-1} bandı alkil gruplarının C-H gerilme titreşimini gösterir. Diğer taraftan, bu band bor katkılı ve katkısız yakma işlemine tabi tutulmuş kompozit seramik tozlarında görülmemiştir. Bu da, seramik toz yüzeyinde su buharı adsorblanmadığını ve bütün karbonların yakma işleminden sonra uzaklaştırıldığını gösterir. Alkil gruplarının gerilme C-H titreşimi nedeni ile titreşim bandı 2,930 cm^{-1} dalga boyunda görülür.



Şekil 6.36. Bi-Er ve Bor katkılı Bi-Er elyafları ve seramik tozlarının FTIR görüntüleri

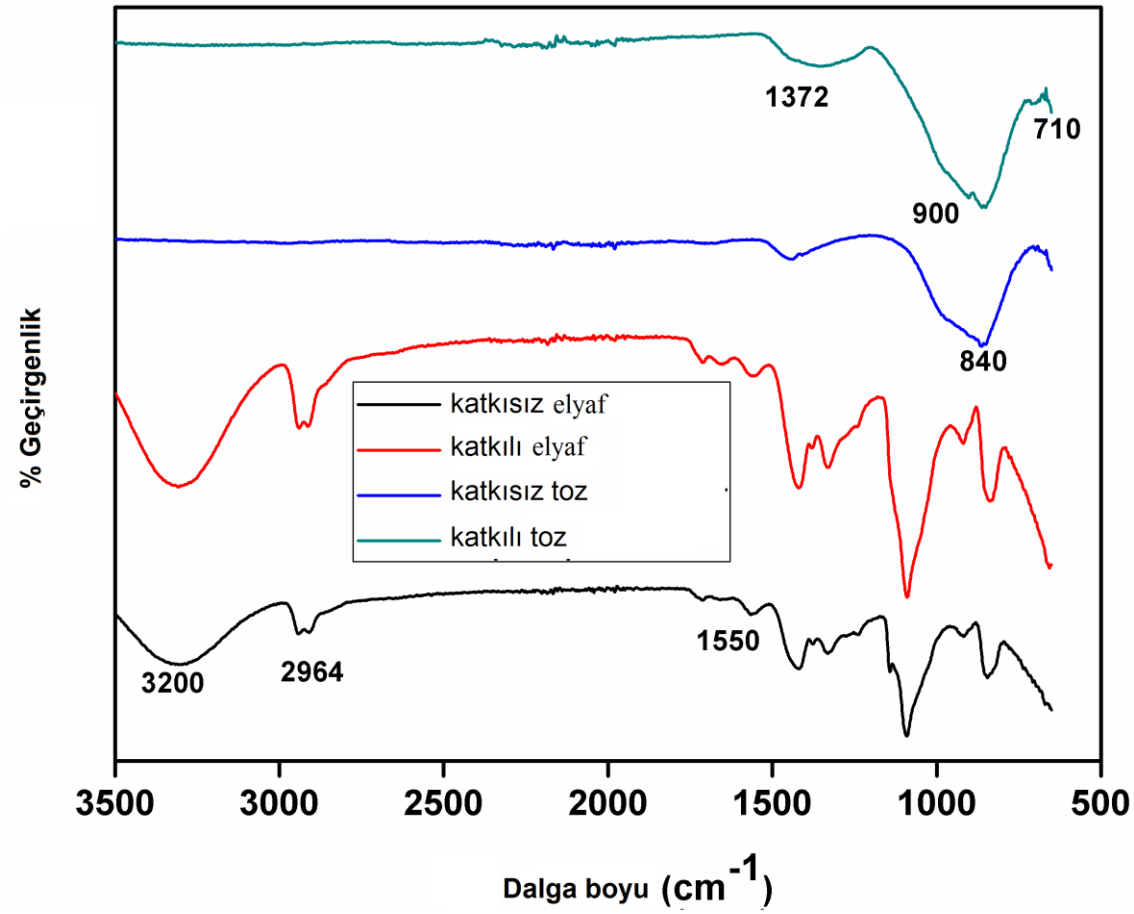
6.15.7. Bi-Y ve Bor katkılı Bi-Y elyafları ve kristal yapılarının FTIR analizleri

Şekil 6.35., Bi-Y ve Bor katkılı Bi-Y elektro eğrilmiş nano elyafları ve nano kristal seramik tozlarının FTIR görüntülerini göstermektedir.

Şekilden de görülüyor ki, bütün organik moleküller 800 ^{o}C'de yakma işlemi yapıldıktan sonra elektro eğrilmiş kompozit nano elyaflardan tamamen uzaklaşmaktadır. Görüldüğü gibi, her iki bor katkılı ve katkısız nano elyaf numuneleri için PVA etkisi ile yaklaşık aynı spektrumlar tespit edilmiştir. 3,200 ve 1,550 cm^{-1} civarında alınan değerler sırası ile H_2O'nun gerilme titreşimi ve deformasyon titreşimi ile uyumludur. Bu bandların varlığı elektro eğrilmiş nano elyafların yüzeylerinde su adsorbsiyonun varlığını gösterir. 2,952 cm^{-1} bandı alkil gruplarının C-H gerilme titreşimini gösterir. Diğer taraftan, bu band bor katkılı ve katkısız yakma işlemine tabi tutulmuş kompozit seramik tozlarında görülmemiştir. Bu da, seramik toz yüzeyinde su buharı adsorblanmadığını ve bütün karbonların yakma işleminden sonra uzaklaştırıldığını gösterir.

Bor katkılı ve katkısız yakma işlemine tabi tutulmuş numunelerin 840 cm^{-1} bandında Bi-O-Bi titreşim absorbsiyonu FTIR spektrumunda açıkça görülür (Irmawati ve ark., 2004).

710 cm^{-1}'de görülen band BO_3 üçgensel yapısının B-O-B eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır ve 1372 cm^{-1} bandı bor katkılı yakılmış nanokristal seramik tozları için B-O titreşimini gösterir (Kamitsos ve Patsis, 1990; Hassan ve ark., 1994; Abid ve ark., 2003).



Şekil 6.35. Bi-Y ve Bor katkılı Bi-Y elyaflarının ve seramik tozlarının FTIR görüntüleri

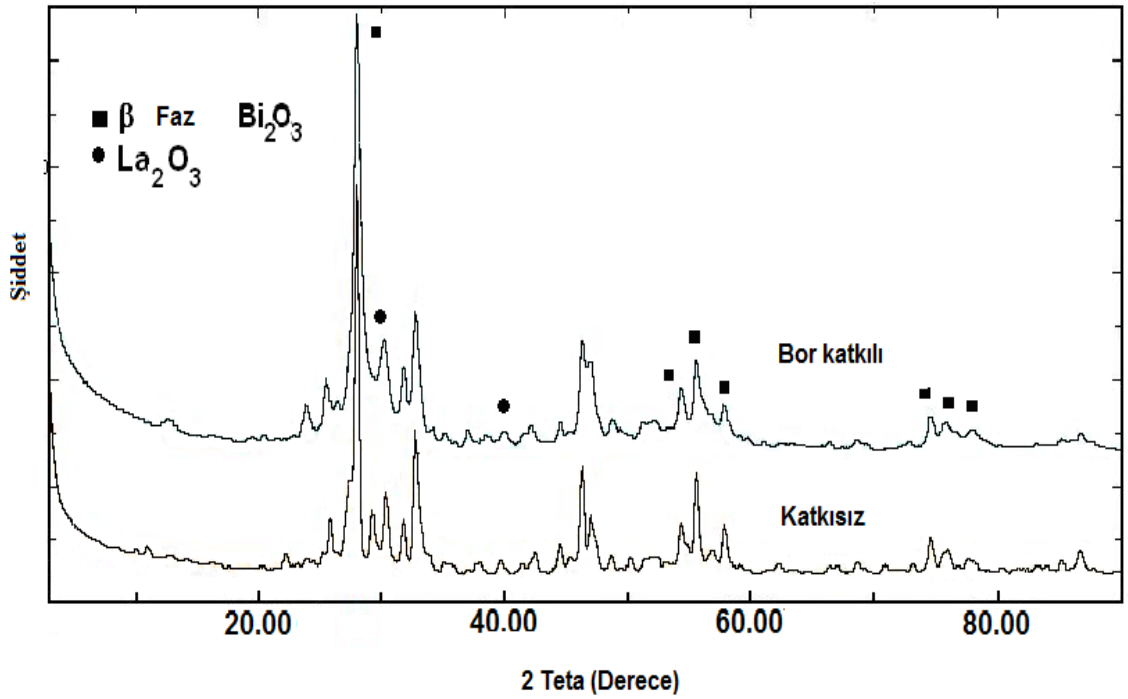
6.16. X-Işını Kırınımı Analizleri

Bruker D8-Advance Powder ($CuK\alpha_1$ 1.540Å) dalga boyu verilerek ölçüm yapılmıştır.

6.16.1. Bi-La ve Bor katkılı Bi-La tozlarının XRD analizleri

Şekil 6.36.'da Bor katkılı ve katkısız Bi_2O_3-La_2O_3 seramik tozların XRD spektrumları gösterilmiştir. Kırınım paternlerindeki çok keskin ve yüksek pikler ürünün kristal yapısını ortaya koymaktadır. Bor katkısının artışı piklerin şiddetini artırır ve bu da bor katkılamanın kristal boyutunu artırdığını gösterir. Bununla birlikte bor katkılama kafes boşluğunu önemli ölçüde değiştirmediğinden bor katkılı ve katkısız numunelerde kırılma açılarında bir değişim belirlenememiştir.

Şekil 6.36., Bi_2O_3-La_2O_3 tozlarının numuneleri 27.66^o (201), 29.96^o (211), 31.11^o (002), 32.75 ^{o} (220), 45.88 ^{o} (222), 47.03 ^{o} (400), 53.42 ^{o} (203), 55.39 ^{o} (421), 57.36 ^{o} (402), 73.77 ^{o} (423), 74.76 ^{o} (224), 75.74 ^{o} (601) dalga boylarındaki 2θ karakteristik değerleriyle yarı kararlı β fazını (JCPDS 76-147) gösterir. Biliniyor ki, kübik ve rombohedral kristal fazlarının kırınım açılarının çoğu 2 2 0 pikine çok yakındır. 2 2 0 piki kübik ve rombohedral kristal yapıların oranı hakkında bilgi verir. Bu kübik faz çalışmada elde edilen deney numunelerinde görülmemektedir. Bununla beraber bütün yapılarda rombohedral yapı görülmektedir.



Şekil 6.36. Bor katkılı ve katkısız Bi_2O_3-La_2O_3 seramik tozlarının XRD spektrumları

6.16.2. Bi-Gd ve Bor katkılı Bi-Gd tozlarının XRD analizleri

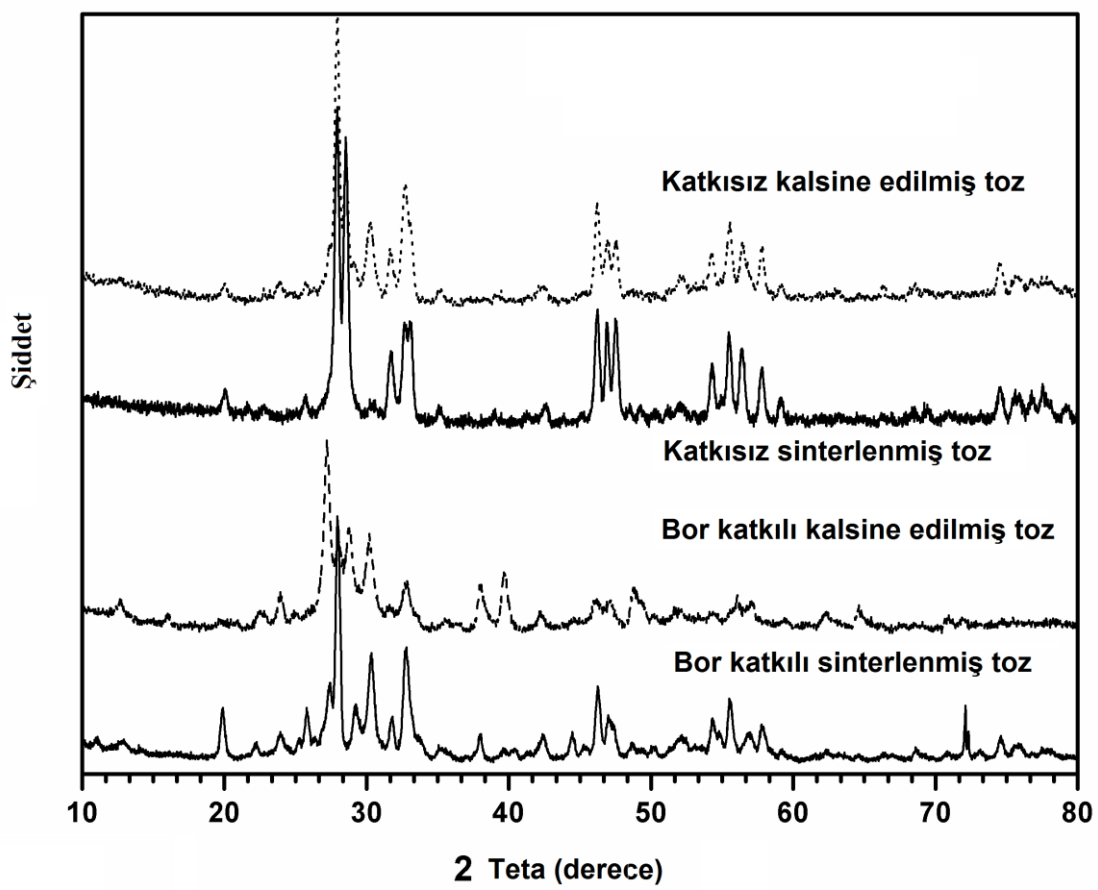
Şekil 6.37.'de XRD spektrumu Bi_2O_3-Gd_2O_3 toz numunelerinde yüzey merkezli kübik yapı (JCPDS 78-2027) sırasıyla 2θ karakteristik değerinde 27.93^o (1 1 1), 32.4^o (2 0 0), 46.4^o (2 2 0), 55.1^o (3 1 1), 57.7^o (2 2 2), 77.1^o (420) görülmektedir.

Kristallerin tahmini boyutu aşağıda verilen Debye–Scherrer eşitliği ile X-ray pikleri esas alınarak hesaplanır (Klug ve Alexander, 1974; Prasad ve Varma, 2002).

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}} \tag{6.5}$$

t (h k l) fazında kristal boyutu, λ ölçümde kullanılan X-ray ışınının dalga boyu, $\beta_{h\,k\,l}$ pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM), $\theta_{h\,k\,l}$ (h k l) fazı için kırılma açısıdır.

Numunelerin (1 1 1) (2 0 0), (2 2 0) and (3 1 1) (2 2 2) (4 2 0) düzlemlerindeki kristal boyutları Çizelge 6.1.'de gösterilmiştir. Hesaplanan tanecik boyutları 15-24 nm aralığındadır. X-ray piklerinin genişliğindeki artış kristal boyutundaki azalmanın sonucu meydana gelmektedir. Bu durum SEM sonuçları ile uyumluluk göstermektedir. Bor katkılamanın kristal boyutunu kademeli olarak artırdığı görülmektedir.



Şekil 6.37. Bor katkılı ve katkısız yakılmış Bi_2O_3-Gd_2O_3 seramik tozlarının XRD spektrumları

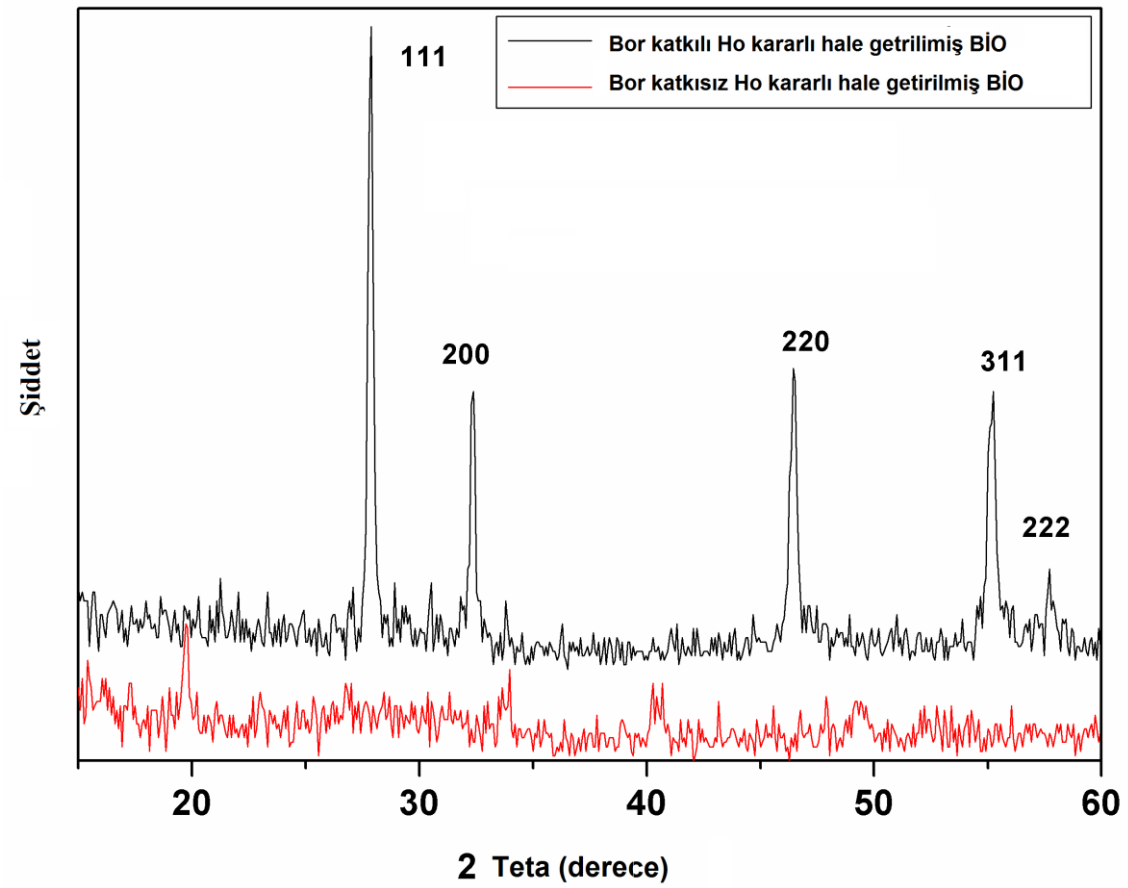
Çizelge 6.1. Kristal Boyutlarının Değişimi

2θ (°)	**Pik yarı yüksekliğinin genişliği FWHM (derece)**	**t (nm)**	**Ortalama t (nm)**
27.955	0.356	22.99	
32.714	0.518	15.98	
46.960	0.400	21.65	24.31
55.474	0.377	23.80	
57.680	0.470	19.29	

6.16.3. Bi-Ho ve Bor katkılı Bi-Ho tozlarının XRD analizleri

Şekil 6.38.'de bor katkılı ve katkısız nano seramik tozların XRD spektrumları görülmektedir. XRD spektrumunda Holmiyum ile kararlı hale getirilmiş δ- faz Bi_2O_3 ısıl işlem görmüş kompozit seramik tozlarının δ- faz yüzey merkezli kübik simetrili bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Yüzey merkezli kübik yapıların (δ- faz) Holmiyum ile kararlı hale getirilmiş δ- faz Bi_2O_3 ısıl işlem görmüş kompozit seramik tozlarının XRD

spektrumuyla uyumlu olduğu açıkça görülmektedir. 2θ değerlerinde görülen 27.9° (111), 32.3° (200), 46.4° (220), 55.1° (311) ve 57.7° (222) pikler Sooryanaraya ve arkadaşları tarafından hesaplanarak verilenlerle son derece uyumluluk göstermektedir (Sooryanarayana ve ark., 1997).



Şekil 6.38. Bor katkılı ve katkısız Bi_2O_3-Ho_2O_3 seramik tozlarının XRD spektrumları

Bununla beraber bor katkılı olan numunede görülen pikin şiddetinin azalmış olduğu görülmektedir. Bu bulgu kompozit içerisindeki bor atomlarının birleşmesiyle çekirdeklenme oluşmasını ve yapıda oldukça daha amorf camsı bir yapı oluştuğunu gösterir (Azad ve ark., 1994; Armelao, 1998).

Bor katkısız Holmiyum ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 nano seramik tozlarının kübik kafes parametresi aşağıdaki denklem kullanılarak XRD spektrumu pik değerleri mukayese edilerek tespit edilir (Kant, 2008).

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}. \qquad (6.6)$$

Bor katkısız Holmiyum ile kararlı hale getirlmiş Bi_2O_3 nano seramik tozlarının kafes sabiti (*a*), Çizelge 6.2.'de görüldüğü gibi 6.6 denklemi kullanılarak bulunur. Katkısız Holmiyum ile kararlı hale getirlmiş Bi_2O_3 nanoseramik toz kristalinin boyutu (*D*) Debye Scherrer's denklemi kullanılarak XRD spektrumundan yararlanılarak hesaplanır.

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \tag{6.7}$$

Denklemde k = 0.9, λ ise Cu $K_{\alpha 1}$ radyasyonu için X-ray dalga boyu, *B*, XRD spektrumunda pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM), θ Bragg kırılma açısıdır. Bragg kırılma açısı kullanılarak katkısız Holmiyum ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 seramik tozlarının (2 0 0) düzleminden hesaplanan kristal boyutlarının değerleri Çizelge 6.2.'de verilmiştir. Bu sonuçlar, katkısız Holmiyum ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 seramik tozlarının kristal boyutta ve kristallerin 36 nm çapında olduğu Scherrer's denklemi kullanılarak hesaplanır. Bunun yanında kristal boyutu (*D*)'nun, katkısız Holmiyum ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 seramik tozlarının dislokasyon yoğunluğu (δ) ile ilişkisi,

$$\delta = \frac{n}{D^2} \tag{6.8}$$

denklemi ile verilir. Bu denklemde, *n* bir faktör (*n*=1 minimum dislokasyon yoğunluğu için)'dür (Kant, 2008). Katkısız Holmiyum ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 seramik tozlarının mikro gerilme (ε), denklem 6.9 kullanılarak hesaplanır (Kant, 2008). Hesaplanan mikro gerilme ve dislokasyon yoğunlukları Çizelge 6. 2.'de verilmektedir.

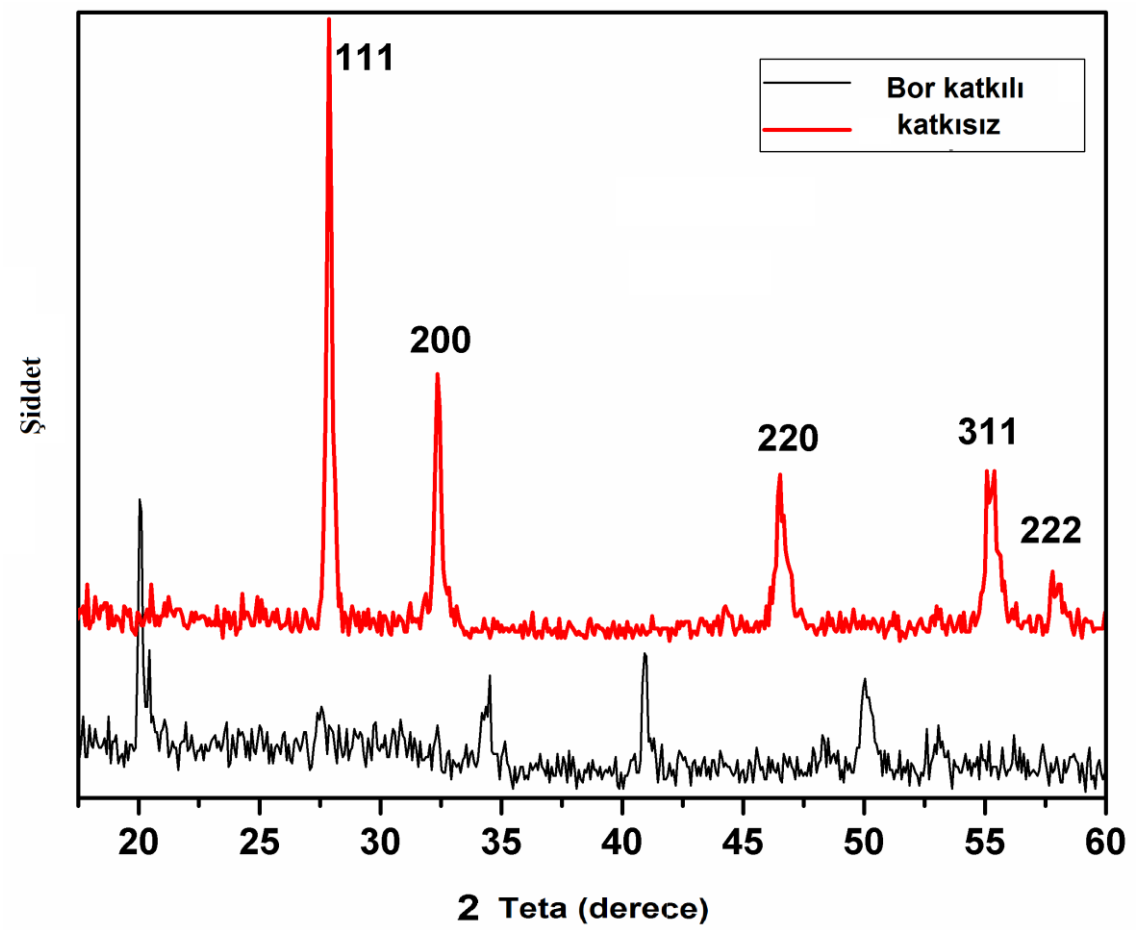
$$\varepsilon = \left(\frac{\lambda}{D\cos\theta} - B \right) \frac{1}{\tan\theta}. \tag{6.9}$$

Çizelge 6.2. Katkısız Holmiyum oksit için elde edilen yapısal parametreler

(*hkl*)	2θ (°)	*d* (Å)	*a* (Å)	B (°)	Volume ($Å^3$)	*D* (nm)	δ (x10^{11} cm^{-2})	ε (10^{-3})
(111)	27.8495	3.2009	5.5442	0.2619				
(200)	32.3478	2.7653	5.5307	0.2252	169.1767	36.7254	0.7414	1.5059
(220)	46.4542	1.9532	5.5245	0.3447				
(311)	55.1702	1.6634	5.5171	0.3785				
(222)	57.7662	1.5947	5.5243	0.4544				

6.16.4. Bi-Er ve Bor katkılı Bi- Er tozlarının XRD analizleri

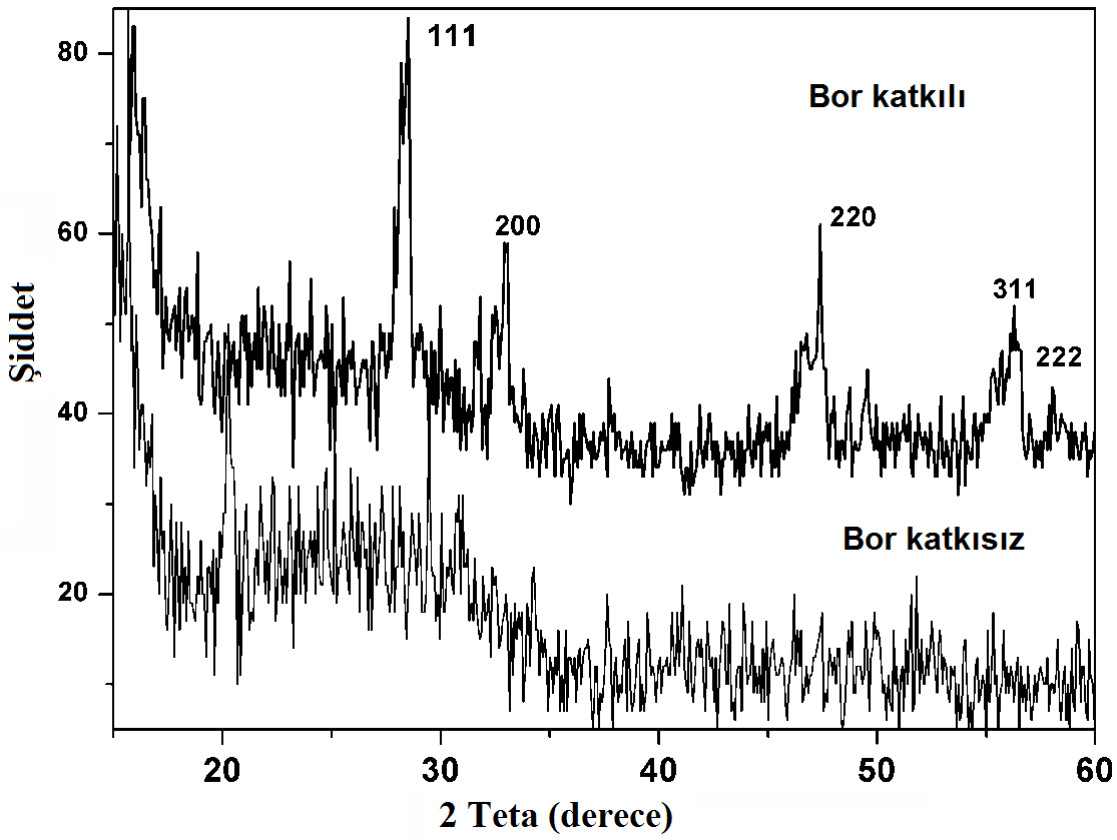
Şekil 6.39.'da bor katkılı ve katkısız nano seramik tozların XRD spektrumları görülmektedir. Yakılmış bor katkısız tozların δ- faz yüzey merkezli kübik yapısının ana piki (1 1 1) ve diğer piklerinin (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2) olduğu açıkça görülmektedir (Lee ve ark., 2011). Bunun yanında bor katkılı olan numunede görülen pikin şiddetinin azalmış olduğu görülmektedir. Bu bulgu kompozit içerisindeki bor atomlarının birleşmesiyle çekirdeklenme oluşmasını ve yapıda oldukça daha amorf camsı bir yapı oluştuğunu gösterir (Akimori ve ark., 2010).



Şekil 6.39. Bor katkılı ve katkısız Bi_2O_3-Er_2O_3 seramik tozlarının XRD spektrumları

6.16.5. Bi-Y ve Bor katkılı Bi-Y tozlarının XRD analizleri

Şekil 6.40.'da bor katkılı ve katkısız nano seramik tozların XRD spektrumları görülmektedir. Bor katkısız tozların δ- faz yüzey merkezli kübik yapısının ana piki (1 1 1) ve diğer piklerinin (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2) olduğu açıkça görülmektedir (Lee ve ark., 2011). Bunun yanında bor katkılı olan numunede görülen pikin şiddetinin azalmış olduğu görülmektedir. Bu bulgu kompozit içerisindeki bor atomlarının birleşmesiyle çekirdeklenme oluşmasını ve yapıda oldukça daha amorf camsı bir yapı oluştuğunu gösterir (Akimori ve ark., 2010).



Şekil 6.40. Bor katkılı ve katkısız Bi_2O_3-Y_2O_3 seramik tozlarının XRD spektrumları

6.17. BET Analizleri

Yakma işlemi sonrasında hazırlanmış olan nano malzemeler BET analizleri ile karakterize edilmiştir.

6.17.1. Bi-La ve Bor katkılı Bi-La tozlarının BET analizleri

BET analizi sonucunda, Bor katkısız ve bor katkılı 800 ^oC'de yakılmış Bi_2O_3-La_2O_3 nano kristal toz seramik yapıların yüzey alanları sırasıyla, 20.44 m^2/g ve 12.93 m^2/g olarak bulunmuştur. Bor katkısız tozların yüzey alanları bor katkılı olan tozların yüzey alanlarından 1.6 kat daha fazladır. Katkısız tozların daha küçük tane boyutuna sahip olduğu SEM analizlerinden de görülmekte ve yüzey alanının büyük olmasını desteklemektedir.

6.17.2. Bi-Gd ve Bor katkılı Bi- Gd tozlarının BET analizleri

BET analizi sonucunda, Bor katkısız ve bor katkılı 800 ^{o}C'de yakılmış Bi_2O_3-Gd_2O_3 nano kristal toz seramik yapıların yüzey alanları sırasıyla, 59.72 m^2/g ve 39.80 m^2/g olarak bulunmuştur. Bor katkısız tozların yüzey alanları bor katkılı olan tozların yüzey alanlarından 1.5 kat daha fazladır. Katkısız tozların daha küçük tane boyutuna sahip olduğu SEM analizlerinden de görülmekte ve yüzey alanının büyük olmasını desteklemektedir.

6.17.3. Bi-Ho ve Bor katkılı Bi- Ho tozlarının BET analizleri

BET analizi sonucunda, Bor katkısız ve bor katkılı 800 ^{o}C'de yakılmış Bi_2O_3-Ho_2O_3 nano kristal toz seramik yapıların yüzey alanları sırasıyla, 64.36 m^2/g ve 3.86 m^2/g olarak bulunmuştur. Bor katkısız tozların yüzey alanları bor katkılı olan tozların yüzey alanlarından yaklaşık olarak 20 kat daha fazladır. Katkısız tozların daha küçük tane boyutuna sahip olduğu SEM analizlerinden de görülmekte ve yüzey alanının büyük olmasını desteklemektedir.

6.17.4. Bi-Er ve Bor katkılı Bi- Er tozlarının BET analizleri

BET analizi sonucunda, Bor katkısız ve bor katkılı 800 ^{o}C'de yakılmış Bi_2O_3-Er_2O_3 nano kristal toz seramik yapıların yüzey alanları sırasıyla, 67.47 m^2/g ve 5.72 m^2/g olarak bulunmuştur. Bor katkısız tozların yüzey alanları bor katkılı olan tozların yüzey alanlarından yaklaşık olarak 12 kat daha fazladır. Katkısız tozların daha küçük tane boyutuna sahip olduğu SEM analizlerinden de görülmekte ve yüzey alanının büyük olmasını desteklemektedir.

6.17.5. Bi-Y ve Bor katkılı Bi- Y tozlarının BET analizleri

BET analizi sonucunda, Bor katkısız ve bor katkılı 800 ^{o}C'de yakılmış Bi_2O_3-Y_2O_3 nano kristal toz seramik yapıların yüzey alanları sırasıyla, 71.38 m^2/g ve 8.43 m^2/g olarak bulunmuştur. Bor katkısız tozların yüzey alanları bor katkılı olan tozların yüzey alanlarından yaklaşık olarak 8 kat daha fazladır. Katkısız tozların daha küçük

tane boyutuna sahip olduğu SEM analizlerinden de görülmekte ve yüzey alanının büyük olmasını desteklemektedir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada katı iyonik oksit yakıt hücrelerinde katod olarak kullanılmak üzere elektro eğirme yöntemiyle üretilen elyafların yakılmasıyla nano kompozit seramik malzemesi üretilmiştir. Precursor olarak bizmut asetat ve ilave element olarak lantan, gadolinyum, holmiyum, erbiyum ve itriyumun asetat formları kullanılmıştır. Bizmut asetat ve sulu PVA çözeltisi, PVA tozunun damıtılmış suda ve oda sıcaklığında çözülmesiyle hazırlanmıştır. Ayrıca her bir çözelti grubu için borun çözelti özelliklerine, morfolojik değişimlere ve termal özelliklere etkisini incelemek üzere borik asit ilave edilerek yeni çözeltiler elde edilmiştir. Kompozit polimer çözeltiler, bir şırıngaya konularak iğnenin ucu bir yüksek voltaj DC güç kaynağına bağlanıp yüksek voltaj uygulanarak elektro eğirme işlemi uygulanmıştır. B_2O_3 bir diğer dopant olarak kullanılmıştır. Elektro eğirme sonucunda nanoelyaf yapılar ve bu elyaf yapıların yakılmasıyla nanokompozit seramik tozları elde edilmiştir. Sentezlenen nano yapılar, SEM, FTIR, XRD ve BET analizleri ile incelenmiştir.

7.1. Sonuçlar

Nano kristaller, PVA/bizmut asetat çözeltilerinin elektro eğrilmesi ile elde edilen kompozit nano elyafların yakma işlemine tabi tutulmasıyla meydana gelmiştir. Üretilen nano elyaflar ve nano elyafların yakılmasıyla elde edilen kristal yapılar SEM, FTIR ve XRD kullanılarak karakterize edilmişlerdir.

Taramalı elektron mikroskobu ile çekilen elektro eğrilmiş nano elyafların ve nano elyafların yakılmasıyla elde edilen kristal yapıların SEM görüntülerinden, bor katkısız elyafların çaplarının 79-449 nm, bor katkılı elyaf çaplarının 86-461 nm aralığında değiştiği, bütün çözeltilerde bor katkılamanın ortalama elyaf çapını artırdığı gözlenmiştir. Elyaf çapının artmasına paralel olarak kristal partiküllerin ortalama çaplarının da arttığı tespit edilmiştir. Elektro eğrilmiş bor katkılı ve katkısız PVA/ Bi/erbiyum asetat nano elyafların ortalama elyaf çapları ImageJ yazılımı kullanılarak hesaplanmış olup sırasıyla 79 nm ve 96 nm olup çözelti grupları içerisinde en küçük elyaf çapına sahiptir. Bunun sebebi olarak bor katkısız numunelerin daha düşük viskoziteye sahip olması ve elektro eğirme işlemi süresince numunelerin düşük viskoziteye sahip olmasının elyafların uzama deformasyonuna yol açtığı ve kolayca boncuklanma oluşumuna sebep olduğu gözlenmiştir. PVA çözeltisinin düşük

viskoziteye sahip olması ile büyüyen deformasyon ile uzama deformasyonunun istikrarsızlığının artttığı, boncuklanmanın elyaf çapı azaldıkça daha kolay oluştuğu tespit edilmiştir. Borun ağ yapıcı olarak Ho, Er ve Y ile kararlı hale getirilmiş Bi_2O_3 ile birlikte B_2O_3 atomlarının bir araya gelmesiyle çekirdek oluşumunu önlemesi ile daha amorf camsı bir yapı oluşmuştur.

FTIR görüntüleri, bütün organik moleküllerin 800 ^oC'de yakma işlemi yapıldıktan sonra elektro eğrilmiş kompozit nano elyaflardan tamamen uzaklaştığı seramik toz yüzeylerinde su buharı adsorblanmadığı ve bütün karbonların yakma işleminden sonra uzaklaştırıldığını göstermiştir.

XRD spektrumlarında, bor katkısının artışı piklerin şiddetini artırmış ve bu da bor katkılamanın kristal boyutunu artırdığını göstermiştir. XRD spektrumunda kararlı hale getirilmiş δ- faz Bi_2O_3 ısıl işlem görmüş kompozit seramik tozlarının δ- faz yüzey merkezli kübik simetrili bir yapı oluşturduğu görülmüştür. Yüzey merkezli kübik yapıların (δ- faz) kararlı hale getirilmiş δ- faz Bi_2O_3 ısıl işlem görmüş kompozit seramik tozlarının XRD spektrumuyla uyumlu olduğu açıkça görülmüştür.

BET analizi sonucunda, bor katkısız ve bor katkılı 800 ^oC'de yakılmış nano kristal toz seramik yapıların yüzey alanlarının karşılaştırılması ile bor katkısız tozların yüzey alanlarının bor katkılı olan tozların yüzey alanlarından 1.5-20 kat daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Katkısız tozların daha küçük tane boyutuna sahip olduğu SEM analizlerinden de görülmekte ve yüzey alanının büyük olmasını desteklemektedir.

Sonuçlar saf kristal yapılar elde etmek için yakma işleminin yeterli olmadığını ve birden fazla yakma işleminin yapılması gerektiğini ortaya koymuştur. Bu çalışma aynı zamanda geniş bir ölçekte nano elyafların elde edilmesi için basit ve ucuz bir yöntemi ortaya koymaktadır.

Elektro eğirme yöntemi kullanılarak çeşitli nano seramik nano elyaflar ve nano tüpler üretmek mümkündür. Üretilen elyafların çaplarının artmasıyla partikül boyutlarının da büyüdüğü görülmüştür. Elde edilen seramik yapılara bor katkılanması, pik şiddetini artırmıştır, bu da kristal boyutunun artmasından öte amorf bir yapının oluştuğunu göstermektedir. Bor katkılı ve bor katkısız numuneler için kırınım açısında hiçbir değişiklik olmamış, bor katkısı kafes yapısını değiştirmemiştir. Elde edilen yüksek yüzey alanına sahip nano yapılar sadece KOYH için değil ayrıca yapısal takviye bileşeni ve termal yalıtım malzemesi olarak, algılamada aktif ünite olarak membran malzemesi ve katot malzemesi olarak kullanılabileceklerdir. Çünkü katot olarak kullanılacak nanokompozit malzeme, yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle gaz

geçişi için yüksek gözeneklilik imkanı verecek ve böylelikle yüksek elektron iletimi, kimyasal ve boyutsal dayanıklılık ve kararlılık ile verimli bir enerji çevrimini sağlayabilecektir.

7.2. Öneriler

Her ne kadar literatür değerleriyle uyumlu olduğu görülmüş olmakla birlikte, SEM, FTIR, XRD ve BET sonuçlarından görüleceği üzere, bor katkısı arzu edilmeyen kristal yapıdan uzaklaşma ve amorf yapıya benzer kompozit yapıya neden olmuştur. Bor, ne kadar dikkat edilse de V_c için viskozite ve iletkenliği azalttığı ve nano elyaflarda boncuklanmaya yol açtığı, yukarıda sözü edilen camsı yapıya benzer olumsuz yapıların oluşmasına neden olduğu görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda bor katkı miktarının azaltılması tavsiye edilmektedir.

PVA'nın ve asetatlı nadir toprak elementlerinin bileşiklerindeki asetatların nihayi nano kompozit yapıdan tamamen uzaklaştırılabilmesi için yakma işleminin yanısıra benzer sıcaklıklarda bir kez daha ısıl işlemden geçirilmesi gerekmektedir. Bundan sonraki deneylerde bir veya daha fazla yakma kademesi de daha fazla saf kristal yapıların elde edilmesinde önem arz etmektedir.

Bu çalışmada Bizmutu kararlı hale getirmek için sadece nadir toprak elementleri kullanılmıştır. Hâlbuki giriş bölümünde de belirtildiği üzere, kübik δ-faz Bi_2O_3 elde edilmesi toprak alkali metaller Ca, Sr, Ba, vb. katkılanması ile de mümkün olmaktadır. Bundan sonraki çalışmalarda, toprak alkali metaller de katkılanarak bu çalışmanın sonuçları ile karşılaştırılması önem arz etmektedir.

Bu çalışmada PVA kullanılmış olmakla birlikte, benzer deneyler PEG (Poli Etilen Glikol), PMMA (Poli Metil Meta Akrilat), PPG (Poli Propilen Gilkol) gibi polimerler de kullanılarak sonuçların, polimerin etkisini açığa çıkarmak üzere, bu tez ile irdelenmesinde yararlar görülmektedir.

Bu tezde elektro eğirme işlemi sonrasında nano elyaf yapıların yakılması sonucu nano kompozit malzemeler elde edilmiştir. Bir sonraki çalışmada elektro eğirme yapılmaksızın hibrit polimer çözeltilerin benzer yakma sıcaklıklarında direkt olarak yakılmasıyla topaklanma (agglomeration) oluşup oluşmadığı ve yapıların karakterize edilerek bu tezin sonuçları ile irdelenmesinde yararlar görülmektedir.

Bu çalışmaların akabinde, grafenin KOYH'deki kompozit malzemelerdeki O^{-2} iyonu iletkenliğini önemli şekilde artırması nedeniyle gelecek çalışmalarda malzemelere

grafen katkısı da önem arz edecektir. Henüz literatürde yer almayan, araştırılmayan böyle bir kompozit malzeme hazırlanmasının Türk bilim dünyasına önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abid, M., El-Labirou, M., Taibi, M., 2003, *Mater. Sci. Eng.*, 97, 20.

Abo-Naf, M., ElBatal, F.H., Azooz, M.A., 2002, *Mater. Chem. Phys.*, 77, 846.

Anderson R.G. and Nowick A.S., 1981, *Solid State Ionics*, 5, 547.

Apfel H., Rzepka, M., Tua, H., Stimming, U., 2006, Thermal start-up behaviour and thermal management of SOFC's. *Journal of Power Sources*, 154, 370–378.

Ardelean, I., Cora, S. Ciceo-Lucacel, R. Hulpus, O., 2005, *Solid State Sci.*, 7, 1438.

Armelao, L., Colombo, P., Fabrizio, M., 1998, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13, 213–217.

Atkins P.W., 1998, *Physical Chemistry, 6th Edition, Oxford University Press*, New York, 1998.

Avilda, D.M., Muccillo, E.N.S. *Thermochim. Acta*, 256, 391–398.

Azad, A.M., Larose, S., Akbar, S.A., 1994, *J. of Material Science*, 29, 4135-4151.

Babir, F. and Gomez, T., 1996, Efficiency and economics of proton Exchange membrane (PEM) fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 21, 891.

Badwal, S.P.S., 2001, Stability of solid oxide fuel cell components, *Solid State Ionics*, 143, 39–46.

Baiaa, L., Stefanb, R., Poppc, J., Simond, S. and Kiefer, W., 2003, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 324, Issues 1-2, 109-117.

Bajaj, A., Khanna, A.,Narendra K., Kulkarni, K., Suresh K., Aggarwal, K., 2009, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 [5] 1036–1041.

Basu, A., Brinkman, A.W. , Hashemi, T., 2001, NTC characteristics of bismuth based ceramic at high temperature. *Int. J. Inorg. Mater.*, 3, 1219-1221.

Battle, P.O., Catlow, C.R.A., Heap, J.W. and Moroney, L.M., 1986, *J.Solid State Chem.*, 63,8.

Baumgarten, P.K., 1971, Electrostatic Spinning of Acrylic Microfibres, *J. Colloid Interface Sci.*, 36, 71-79.

Baş, M. E., 2005, Bitirme Tezi, *Uludağ Üniversitesi Makine Müh. Böl.*, Bursa

Bedir, F. ve Alnıak M.O., 2004, Yakıt hücre sistemlerinin çalışma prensibi ve denizaltı sistemlerdeki tasarımı, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 31-37.

Belenli, I., Turkoglu, O., 2003, Insulation coating of silver tapes using an organometallic solution of Zr and Ca for application to Bi-based superconductors, *Superconductor Science and Technology*, 16: 39-44 .

Bessekhouad, Y., Robert, D. J., Weber, V., 2005, *Catal. Today*, 101, 315

Bhaduri, S., Zhou, E., Bhaduri, S.B., 1996, *Nanostruct. Mater.* 7, 487–496.

Bıyıkoğlu, A., 2003, Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi,* Sayı:16, 523-542s.

Brichzin, V., Fleig, J., Habermeier, H.U., Maier, J., 2000, *Electrochem. Solid State Lett.*, 3, 403.

Bochatay, L., Persson, P. and Sjoberg, S., 2000, *J. Colloid Interface Sci.* 229, p. 584.

Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J. , Morante, J.R., 2004, Bi_2O_3 as a selective sensing material for NO detection, *Sensor. Actuat. B-chem.*, 99, 74-89.

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

Chen, Y.J., Huang, Y.D., 2004, *Opt. Mater.* 25, 271.

Chen, S.K., Zhou, L., Zhang, S.Y., Wang, K.G., Shi, L., Wu, X.Z., Zhang, P.X., and Feng, Y., 2001, Microstructure of Bulk PMP YBCO with Submicrometre Y_2BaCuO_5 Particles, *Supercond. Sci. Technol.*, 14, 618-623.

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

Chun, I., 2005, Finer Fibers Spun By Electrospinning Process From Polymer Solutions and Polymer Melts in Air and Vacuum: Characterization of Structure and Morphology on Electrospun Fibers and Developing a New Process Model, PhD Thesis, *The Graduate Faculty of The University of Akron.*

Cook, R.L., Osborne, J.J., White, J.H., MacDuff, R.C. ve Sammells, A.F., 1992, *J. Electrochem. Soc,* 139, L19.

Cullity, B., 1966, Çeviri; Sümer, A., X-Işınlarının Difraksiyonu, *İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası,* 83-94.

Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., Eylül 2002, Yakıt Hücrelerinde Hidrojen Kullanımı-1, *3e Electrotech, Bileşim Yayıncılık A.Ş.*, 100, s. 90-94, İstanbul.

Çetinkaya, M. ve Karaosmanoğlu, F., 2002, Yakıt Pilleri ve Uygulamaları, *3e Electrotech Dergisi,* Sayı: 100.

Dai, H., Gong, J., Kim, H., Lee, D., 2002, *Nanotechnology*, 13, 674–677.

Datta, R.K. and Meehan, J.P., 1971, *Z. Anor. Allg. Chem.*, 383, 328.

Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Haris, D. and Beck Tan, N. C., 2001. The Effect of Processing Variables on The Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles, *Polymer*, 42, 261-272.

Deitzel, J. M, Kosik, W., McKnight, S. H., Beck Tan, N. C., De Simone, J. M. and Crette, S., 2002, *Polymer*, 43, 1025.

Demiralp, E., 2009, Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılacak Seramiklerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Ens.Müh. ve Fen Bilimleri Ens., Konya*.

Dimitrov, V., Dimitriev, Y., Montenero, A., 1994, *J. Non-Cryst. Solids*, 180, 51.

Dosh, I. J., and Reneker, D, 1995, Electrospinning Process And Applications Of Electrospun Fibers, *Journal of Elecrostatics*, 35, 151-160.

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

Duran, P., Jurado, J.R., Moure, C., Valverde, N. And Seele, B.C.H., 1987, *Mater., Chem., Phys.*, 18,287.

Egorysheva, A. V., Burkov, V. I., Kargin, Y. F., Plotnichenko, V. G. and Koltashev, V. V., 2005, Vibrational Spectra of Crystals of Bismuth Borates, *Crystallogr. Rep.*, 50 [1] 127–36.

Ekmekçi, İ. ve Ermiş, K., 2003, Yakıt Hücrelerinin Önemi ve Uygulama Alanları, *3e Electrotech Dergisi*, Sayı: 105.

Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü, 2007, http://www.eie.gov.tr/hidrojen/yakit_hücreleri.html [Ziyaret Tarihi: 16 Temmuz 2007].

Enerji H2aber. Sayı 3 Kasım 2007. Unido Ichet.

Florio, D.Z. de, Muccillo, R., 2004, *Materials Research Bulletin*, 39, 1539–1548.

Flrig, J., 2002, On the width of the electrochemically active region in mixed ionic conducting solid oxide fuel cell cathodes, *Journal of Power Sources*, 105, 228-238.

Fong, H., Chun, I. and Reneker, D.H., 1999, Beaded Nanofibers During Electrospinning, *Polymer*, 40, 4585-4592.

Fong, H., and Reneker, D.H., 2000, Electrospinning and the Formation of Nanofibers and Structure Formation of Polymeric Fibers, *Salem, D.R., Sussman, M.V.,*

editors, Hanser, 225 - 246.

Formhals, A., 1934, *US Patent* 1, 975, 5042.

Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C.M. , Jitianu, M., 2004, Phases investigation in the antimony Bi_2O_3 system, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 1295- 1299.

Fruth, V., Ianculescu, A., Berger, D., Breda, S., Voicu, G., Tenea, E., Popa, M., 2006, Synthesis, structure and properties of Bi2O3, *Journal of European Ceramic Society*, 26: 3011-3016.

Fuel Cell Seminar, 2002, http://www.gofuelcell.com/agenda_thursday.html [Ziyaret Tarihi: 15 Ekim 2008].

Fung, K.Z. and Virkar, A.V., 1991, ibid., 74, 1970.

Godickemeier, M., Sasaki, K., Gaukler, L.J., 1997, *J. Electrochem. Soc*, 144, 1635.

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

Greiner, A., Wendorff, J.H., 2007, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 5670–5703.

Güyagüler, T., 2001, Türkiye Bor Potansiyeli, *4. Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir/Türkiye, 19.

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

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

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

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

Hassan, A.K., Borjesson, L., Torell, L.M., 1994, *J.Non-Cryst. Solids*, 172/174, 154.

Heed, B. And Lunden, A., 1972, *Technical Report to the Swedsh Board of Technical Development*, Sweden.

Hirschenhofer, J.H., Stauffer, D.B., Engleman, R.R. and Klett, M.G., 2002, Fuel Cell Handbook, for USDOE, Parsons Corp., Reading, PA.

Hoogers, G., 2002, *Fuel Cell Technology Handbook 1st ed., CRC Press*, Florida, 2.2-2.38.

Horopanitis, E.E., Perentzis, G., Beck, A., Guczi, L., Peto, G., Papadimitriou, L., 2008, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 374–379.

http://www.atd.siemens.de. [Ziyaret Tarihi: 15 Ekim 2011].

http://www.bilgiustam.com/?p=190, [Ziyaret Tarihi: 28 Kasım 2008].

http://rsbweb.nih.gov/ij/docs/intro.html. [Ziyaret Tarihi: 15 Mart 2010].

http://www.energy.siemens.com. [Ziyaret Tarihi: 12 Ağustos 2010].

Hu, Y. Liu, N.H. Lin, U.L., 1998, *J. Mater. Sci.*, 33, 229.

Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M. and Ramakrishna, S., 2003, A Review On Polymer Nanofibers By Electrospinning And Their Applications In Nanocomposites, *Composites Science And Technology*, 63, 2223-2253.

Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Ramakrishna, S., and Lim, C.T., 2004, Electrospinning and Mechanical Characterization of Gelatin Nanofibers, *Polymer*, 45, 5361-5368.

Iordanova, R., Dimitrov, V., Dimitriev, Y., Klissurski, D., 1994, *J. Non-Cryst. Solids*, 180, 58.

Irmawati, R., Noorfarizan Nasriah, M.N., Taufiq-Yap, Y.H., Abdul Hamid, S.B., 2004, *Catalysis Today*, 93–95, 701–709.

Iwahara, H., Uchida, H., Kondo K. And Ogaki, K., 1989, *J. Electrochem. Soc.* 135, 529.

Jiang, S.P., 2003, Issues on development of (La,Sr)MnO_3 cathode for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 124, 390–402.

Jurado, J.R., Moure, C., Duran, P. and Valverde, 1988, *Solid State Ionics*, 28-30, 518.

Kamitsos, E.I., Patsis, A.P., 1990, *J. Non-Cryst. Solids*, 126, 52.

Kamitsos, E.I., Karakassides, M.A., Chyssikos, G.D., 1987, *J. Phys. Chem.*, 91, 1073.

Kant, R., 2008, Studies of Some Bismuth Based Electrolytes For Solid Oxide Fuel Cells, Ph.D. Thesis, *School of Physics and Materials Science, Thapar University*, Patiala, India.

Karaosmanoğlu,F.,2003,http://www.mmoistanbul.org/yayin/cumartesisoylesileri/17/index.html [Ziyaret Tarihi: 20 Ekim 2008].

Keegan C., Wincewicz, Joyce S. Cooper, 2005, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, *Journal of Power Sources*, 140, 280–296.

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

Klug, P.H., Alexander, L.E., 1974, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, Wiley, New York, pp. 618.

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

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

Kruidhof, K., Devries, K.J. and Burggraaf, A.J., 1990, ibid., 37, 213.

Kumar, A. Rai, S.B., Rai, D.K., 2003, *Mater. Res. Bull.*, 38, 333.

Kushnirenko, V.I., Markevich, I.V., Rusavsky, A.V., 2010, *Radiat. Meas*., 45, 468.

Kuznecov, M., Otschik, P., Eichler, K., Schaffrath, W., 1998, *Phys. Chem*, 102, 1410.

Lamy, C., Leger, L.G., 1999, *Interfacial Electrochemistry*, Marcel Dekker, 48, New York.

Larrondo, L., and Manley, J., 1981, Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. I. Experimental Observations on Fiber Formation and Properties, *Journal of Polymer Science*, 19, 909-920.

Lee, K. H., Kim, H.Y., Bang, H. J., Jung, Y. H. and Lee, S. G., 2003, The Change of Bead Morphology Formed On Electrospun Polystyrene Fibers, *Polymer*, 44, 4029-4034.

Lee, J. G., Kim, S. H. and Yoon, H. H., 2011, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11, 820–823.

Leontie, L., Caraman, M., Delibaş, M. , Rusu, G.I., 2001, Optical properties of bismuth trioxide thin films, *Mater.Res.Bull.*, 36, 1629-1637.

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

Levin, E.M. and Roth R.S., 1964, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 68, 200.

Li, D., Wang, Y., Xia, Y., 2003, *Amer. Chem. Soc*, 3, p. 1167.

Li, D. and Xia, Y., 2004, Elelctrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?, *Advanced Materials*, 16-14, 1151-1169.

Liaw, B.Y. and Weppner W.W., 1991, *J. Electrochem. Soc.* 138, 2478.

Lorösch, J., Couzi, M., Pelouz, J., Vacher, R. and Lavaseur, A., 1984, *J. Non-Cryst. Solids*, 69**,** p.1.

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

Lunden, A., Mellander, B.E. and Zhu, B., 1991, *Acta Chem. Scand.*, 45, 981.

Matsumi, N., Naka, K. and Chujo, Y., 1998, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 5112.

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

Mısırlı, Z., Erkalfa, H. and Özkan, O. T., 1996, *Ceram. Int.*, 22, 33,

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

Mitterdorfer, A., Gauckler, L.J., 1998, *Solid State Ionics*, 111, 185, *Nature*, 2000, Science Update.

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

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

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

Mizutani, Y., Hisada, K., Ukai, K., Sumia, H., Yokoyama, M., Nakamura, Y., Yamamoto, O., 2006, From rare earth doped zirconia to 1 kW solid oxide fuel cell system, *Journal of Alloys and Compounds*, 408–412, 518–524.

Mohan, A., 2002, MSc Thesis, Formation and Characterization of Electrospun Nonwoven Webs, *The Graduate Faculty of North Carolina State University*.

Mohapatra, S.D., 2009, Ph.D Thesis, *Dept. of Ceramic Engineering, National Institute of Technology,* Rourkela.

Mondal, S. and Banthia, K.A., 2005, Low-Temperature Synthetic Route For Boron Carbide, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 287-291.

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

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

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

Obitet(2007), http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/alternatif_enerji/hirojen_arabada_kullanimi.html [Ziyaret Tarihi: 20 Ekim 2008].

Oniyama, E., Wahlbeck, P. G., 1999, Phase equilibra in the Bismuth-Oxygen system, *Journal of Physical Chemistry*, 102: 4418-4425.

Oprea, I., I., Hesse, H., Betzler, K., 2004, *Optical Materials*, 26, 235–237.

Panchula, M.L., Ying, J.Y., 1997, *Nanostruct. Mater.* 9, 161–164.

Park, J-Y., Wachaman, E.D., 2003, Stable High Conductivity Bilayered Electrolytes for Low Temperature SOFC, *Proceedings of VIII International Syymposium on SOFC (SOFC VIII), The Electrochemical Society*, PV, 07, 289-298.

Pascuta, P., Borodi, G., Culea, E., 2009, *J. Mater Sci: Mater Electron*, 20:360–365.

Piticescu, R.R., Monty, C., Taloi, D., Motoc, A., Axinte, S., 2001, *J. Eur. Ceram.Soc.*, 21, 2057–2060.

Ponthieu, E., Payen, E., Grimblot, J., 1992, *J. Non-Cryst. Solids*, 147–148, 598–605.

Portefaix, N., Conflant, P., Boivin, J. C., Wignacourt, J. P., Drache, M., 1997, New Bi-*Ln*-V-O anionic conductors with δ-Bi_2O_3 Fluorite type structure (*Ln*=Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb), *Journal of Solid State Chemistry*, 134: 219-226.

Powers, V.J., 1989, PhD. Thesis, *Ohio State University*, Ohio.

Prasad, N.S. Varma, K.B.R., 2002, *Mater. Sci. Eng. B*, 90, 246–253.

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

Ratner, B. D., Hofmann, A. S., Schoen, F. J., Lemons, J. E., 1996, An Introduction to Materials in Medicine, *Biomaterials Science,* Acedemic Press, Inc., New York.

Reneker, D.H., and Chun, I., 1996, Nanometre Diameter Fibres of Polymer, Produced by Electrospinning, *Nanotechnology*, 7, 216-223.

Riedel, R., Mera, G., Hauser, R., and Klonczynski, A., 2006, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 114(6), 425.

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

Schiavon, M.A. and Yoshida, I.V.P., 2004, *J. Mater. Sci.*, 39, 4507.

Schiavon, M.A., Ciuffi, K.J. and Yoshida, I.V.P., 2007, *J. NonCryst. Solids*, 353, 2280.

Shao, C., Kim, H.-Y., Gong, J., Ding, B., Lee, D.-R., Park, S.-J., 2003, *Mater. Lett.*, 57, 1579–1584.

Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P. and Rutledge, G. C., 2001, *Polymer*, 42 9955.

Singhal,S.C. and Kendall, K., 2004, High-temperature Solid Oxide Fuell Cells: Fundamentals, Design and Applications, *Elsevier Science*, 512p.

Singhal, S.C., 2000, Advances in solid oxide fuel cell technology, *Solid State Ionics*, 135, 305–313.

Skoog A.D., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1997, Enstürümental Analiz İlkeleri, *Bilim Yayıncılık, Özkan Matbaacılık,* 548, 549, 272- 296.

Smith, R.A., 2002, *Am. Ceram. Soc. Bull*, 81, 61.

Sooryanarayana, K., Somashekar, R., Guru Row, T.N., 1997, *Solid State Ionics*, 104, 319 –324.

Sreenivasu, D., Chandramouli, V., 2000, Spectroscopic and transport studies of Cu^{2+} ion doped in $(40\text{-}x)Li_2O^{-x}$ LiF-60 Bi_2O_3 glasses, *Bulletin Material of Science*, 23 (6): 509-513.

Srikar, V.T., Kevin, T., Turner, Yung, T., Andrew, S., Spearing, M., 2004, Structural design considerations for micromachined solid-oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 125, 62–69.

Steele, B.C.H., 1992, High Condictivity Solid Ionic Conductors: Recent Trents and Applications, *World Scientific*, Singapore, p. 402.

Stein, W. D., Cousson, A., Becker, P., Bohaty L. and Braden, M., 2007, *Z. Kristallogr.*, 222, 680–689.

Stolten, D., Spash, R., Schamm, R., in: Stimming, U., Singhal, S.C., Tagawa, H., Lehnert W., (Eds.), 1997, *5th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), The Electrochemical Society*, Pennington, NJ, p. 88.

Stover, D., Buchkremer, H.P., Uhlenbruck, S., 2004, Processing and properties of the ceramic conductive multilayer device solid oxide fuel cell (SOFC), *Ceramics International*, 30, 1107–1113.

Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S. and Ramkumar, S.S., 2005, Electrospinning of Nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 557-569.

Şen, Z., 2002, Temiz Enerji ve Kaynakları, *Su Vakfı Yayınları,* İstanbul.

Tabata, A., Nakano, J., Mazaki, K., Fukaya, K., 2010, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 1131–1134.

Tabero, P., 2001, *Mater. Res. Bull.*, 36, 1379.

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

Takashi, T., Esaka, T., Iwahara, H., 1977, Oxide ion conduction in the ed oxides of MoO_3-doped Bi_2O_3, *Journal of Applied Electrochemistry*, 7, 299.

Takahashi, T. and Iwahara, H., 1978, *Mater. Res. Bull.*, 13, 1447.

Takahashi, T., Iwahara, H. and Asaka, T., 1979, *J. Electrochem.Soc.*, 124, 305.

Takahashi, T. (ed), 1989, High conductivity Solid Ionic Conductors: Recent Trends and Applications, *World Scientific*, Singapore.

Takeyama, T., Takahashi, N., Nakamura, T., Ito, S., 2004, Growth of the high reflectivity Bi_2O_3 glass films by atmospheric pressure halide CVD., *Opt. Mater.*, 26, 413-415.

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

Tietz , F., Buchkremer, H.P., Stoöver, D., 2002, Components manufacturing for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 152– 153, 373– 381.

Türker, B., İnan, A. ve Trabulus, S., 2004, Yakıt Pili Çeşitleri, *3e Electrotech Dergisi*, Sayı: 126.

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

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

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

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

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

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

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

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

Xiao, T.D., Strutt, P.R., Benaissa, M., Chen, H. and Kear, B.H., 1998, *Nanostruct. Mater.* 10, p. 1051.

Xue, D., Betzler, K., Hesse, H., Lammers, D., 2000, *Solid State Communications,* 114, 21.

Verkerk, M.J. and Burggraaf, A.J., 1981, *Solid State Ionics,* 3-4, 463.

Virkar, A.V., Nachlas, J., Joshi, A.V. ve Diamond, J., 1990, *Journal of the American Ceramic Society,* 73, 3382.

Wang, C., Xu, X. Ve Li, B., 1983, *Solid State Ionics*, 13, 135.

Wang, X. and Li., Y.D., 2002, *J. Am. Chem. Soc.,* 124, p. 2880.

Watanabe, A., 1990, *Solid State Ionics,* 40-41,882.

Watanabe, A. and Kikuchi, T., 1986, *Solid State Ionics*, 21, 287.

Weber, A., Tiffee, E.I., 2004, Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications, *Journal of Power Sources*, 127, 273–283.

Wiemhofer, H.-D., Guth, U., Gopel, W., Greenblatt, M., 1996, *Solid State Ionics,* 89, 179.

Winter, M., 2000, *Institute for Chemistry and Technology of Inorganic Materials, Graz University of Technology,* Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Austria.

Wright, A.C., Vedischcheva, N.M. and Shakhmatahin, B.A., 1995, *J. Non-Cryst. Solids,* 192, 193.

Yahiro, H., Eguchi, K. and Arai, H., 1986, *ibid.,* 21, 37.

Yahiro, H., Baba, Y., Eguchi, K. and Arai, H., 1988, *ibid.*,135, 2077.

Yang, Q., Sha, J., Wang, L., Zoua, Y., Niu, J., Cuia, C., Yang, D., 2005, *Physica E,* 27 , 319–324.

Yang, W., Zuo, W., Zhu, M., Yu, H., Chen, Y., and Zhang, Y., 2005, Experimental Study on Relationship Between Jet Instability and Formation of Beaded Fibers During Electrospinning, *Polymer Engineering Science,* 45, 704-709.

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

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

Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1993, Enstrümental Analiz Teknikleri, *H. Ü. Yayınları*, A-46, Ankara, 480s.

Yılmaz, A., 2002, Her Derde Deva Hazinemiz Bor, *Bilim Teknik*, Sayı 414.

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

Zarkoob, S., Eby, R. K., Reneker, D. H., Hudson, S. D., Ertley, D. and Adams, W. W., 2004, Structure and Morphology of Electrospun Silk Nanofibers, *Polymer*, 45, 3973-3977.

Zhang, L., Lin, J., Chen, Z., Tang, Y., Yu, Y., 2006, *Appl. Catal. A: Gen.*, 299, 292

Zhang, X.J., Jin, W.T., Hao, S.J., Zhao, Y., Zhang, H., 2010, *J. Supercond Nov Magn*, 23: 1011–101.

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

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Şenol DURMUŞOĞLU
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Çaycuma-Zonguldak, 1972
Telefon	**:**	0 262 426 2227
Faks	**:**	0 262 414 2625
e-mail	**:**	senoldurmusoglu@gmail.com.

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	**:**	Saltukova Lisesi, Çaycuma, Zonguldak	1988
Üniversite	**:**	Anadolu Üniversitesi Müh.Mim.Fak.Makine Mühendisliği	1992
Yüksek Lisans:		Sakarya Üniversitesi Teknik Eğt.Fak.Makine Eğitimi	2000
Yüksek Lisans:		Kocaeli Üniversitesi Makine Mühendisliği	2006
Doktora	**:**	Selçuk Üniversitesi Makine Mühendisliği	Devam

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
1993-1994	Özel Saltukova M.T.S.K.	Md.Yrd.
1994-1995	MSB İzmit İnşaat Emlak Başkanlığı	Asteğmen (Mak.KontrolMühendisi)
1995-1996	Mudurnu Tavukçuluk A.Ş.	İşletme Md.Yrd.
1996-2000	Deniz Kuvvetleri Komutanlığı Karaaraçları Tamir Fabrikası Komutanlığı	Atölyeler Grup Md.
2000-2005	Deniz Kuvvetleri Komutanlığı Gölcük Tersanesi Komutanlığı	Tesis Tezgah Mühendisi
2005-2010	Genel Kurmay Başkanlığı TSK Rehabilitasyon ve Bakım Merkezi Başkanlığı	Teknik Hizmetler Amiri

2010-	Deniz Kuvvetleri Komutanlığı Gölcük Tersanesi Komutanlığı	Makine Dizayn Şube Müdürü

UZMANLIK ALANI

Kaynaklı bağlantılar, gaz altı kaynağı ve uygulamaları, dizel araç motorlarında jet yakıtı JP-8 uygulamaları.

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR (DOKTORA TEZİNDEN)

Arda Aytimur, Serhat Koçyiğit, İbrahim Uslu, **Şenol Durmuşoğlu**, Ahmet Akdemir, 2012, Fabrication and characterization of bismuth oxide-holmia nanofibers and nanoceramics, *Current Applied Physics*, Manuscript number: Cap-D-12-00510R1.

Tuncay Tunç, İbrahim Uslu, **Şenol Durmuşoğlu**, Selda Keskin, Arda Aytimur & Ahmet Akdemir, 2011, Preparation of Gadolina Stabilized Bismuth Oxide Doped with Boron via Electrospinning Technique, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, DOI: 10.1007/s10904-011-9531-5.

Şenol Durmuşoğlu, İbrahim Uslu, Tuncay Tunç, Selda Keskin, Arda Aytimur and Ahmet Akdemir, 2011, Synthesis and characterization of boron-doped Bi_2O_3 - La_2O_3 fiber derived nanocomposite precursor, *Journal of Polymer Research*, *Volume 18, Number 6*, 1999-2004.

Şenol Durmuşoğlu, Selda Keskin, İbrahim Uslu, Arda Aytimur and Ahmet Akdemir, 2010, Synthesis and Characterization of Bi_2O_3–doped with Lanthanum by Electrospinning Method, *International Journal of Material Science and Electronics Research, Vol. 1, No. 2*, pp. 81-85.

Ş. Durmuşoğlu, A. Aytimur, S. Keskin, İ. Uslu, A. Akdemir, 2010, Preparation of Nanoceramic La-doped Bi_2O_3, *Nanoscience and Nanotechnology Conference* (NanoTR6) Golden Dolphin Hotel, Izmir Ceşme.