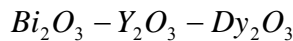




اثر ترکیب بر پایداری فاز مکعبی اکسید بیسموت در الکترولیت جامد سیستم



سپیده آراسته^۱، امیر مقصودی پور^۲، مسعود علیزاده^۳، زیارتعلی نعمتی^۴
۱-دانشگاه آزاد علوم و تحقیقات- دانشکده مهندسی مواد
Sepideh_a1385@yahoo.com.

چکیده:

در این تحقیق پایداری فاز مکعبی اکسید بیسموت با افزودن هم‌زمان اکسید ایتیریم و اکسید دیسپرزیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس حاکی از آن است که افزودن مقادیر ۱۰ و ۱۲ mol % از این دو افزودنی باعث پایداری فاز مکعبی تا دمای اتاق می‌شود. اما در مقادیر کمتر فاز تتراگونال نیز بدست می‌آید. سپس تاثیر این افزودنی بر پارامتر شبکه بررسی شد. در نهایت نوع محلول جامد تشکیل شده در حضور این دو افزودنی مورد مطالعه قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: اکسید بیسموت، فاز مکعبی، پایداری، دیسپرسیا، ایتیریا.

۱- مقدمه:

اکسید بیسموت دارای چهار پلی‌مرف $\alpha - Bi_2O_3$ (منوکلینیک) ، $\beta - Bi_2O_3$ (تتراگونال)، $\gamma - Bi_2O_3$ (مکعبی، bcc) و $\delta - Bi_2O_3$ (مکعبی، fcc) می‌باشد [۱، ۲].

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد علوم و تحقیقات- دانشکده مهندسی مواد

۲- استادیار، پژوهشگاه مواد و انرژی - پژوهشگاه سرامیک، a-maghsoudi@merc.ac.ir

۳- استادیار، پژوهشگاه مواد و انرژی - پژوهشگاه سرامیک، m_alizadeh@merc.ac.ir

۴- دانشیار، دانشگاه شریف، دانشکده مهندسی مواد، Nemati@sharif.edu



فاز $\delta - Bi_2O_3$ با ساختار فلوریت، متشکل از چهار کاتیون در فضاها fcc ، شش آنیون در فضاها تتراهدرال و دو جای خالی آنیونی می‌باشد و تنها بین دمای $730^\circ C$ و نقطه ذوب اکسید بیسموت ($825^\circ C$) پایدار است [۵،۴،۱]. در ساختار مکعبی اکسید بیسموت، ۲۵٪ مواضع آنیونی خالی می‌باشد و از طرفی به دلیل قابلیت پلاریزاسیون بالای کاتیون بیسموت ناشی از وجود جفت الکترون در لایه آخر، تحرک پذیری آنیونی بالایی دارد [۳،۲].

در نتیجه به دلیل وجود جاهای خالی آنیونی و تحرک‌پذیری زیاد آنیون، هدایت یونی بالایی دارد و به همین دلیل گزینه مناسبی برای رسانای یون اکسیژن مورد استفاده در الکترولیت پیل سوختی و حسگر اکسیژن می‌باشد.

با این وجود این فاز تنها در دمای بالا پایدار است و در اثر سرمایش به فاز منو کلینیک که هدایت یونی پایینی دارد، تبدیل می‌شود و حتی سرمایش سریع نیز باعث پایداری فاز مکعبی نمی‌شود. [۷،۶،۵،۲،۱]

برای استفاده از این ماده به عنوان الکترولیت باید فاز مکعبی در دمای اتاق پایدار شود. چون اکسید بیسموت قابلیت تشکیل محلول جامد را دارد، از افزودنی‌هایی چون اکسیدهای کمیاب خاکی و قلیایی خاکی برای پایداری فاز فلوریت استفاده شده است. با این وجود برای پایداری فاز مکعبی توسط افزودنی‌های تک‌جزئی به مقدار زیادی افزودنی نیاز است که همین امر باعث افت هدایت یونی اکسید بیسموت می‌شود، همچنین فاز مکعبی در اثر نگهداری در دمای ثابت به مرور زمان به فازهای دیگر تبدیل شده که باعث افت هدایت می‌شود. برای رفع این مشکل تاثیر افزودن هم‌زمان دو نوع افزودنی مورد بررسی قرار گرفت [۶،۱]. که در این میان می‌توان به سیستم افزودنی‌های دوتایی چون $PbO - CaO$ [۸]، $Y_2O_3 - CeO_2$ [۹]، $Er_2O_3 - WO_3$ [۱۰]، $Dy_2O_3 - WO_3$ [۲]، $Er_2O_3 - PbO$ [۶] و $Y_2O_3 - PbO$ [۱۲] اشاره کرد.

قابل ذکر است که در بررسی‌های انجام شده بر روی افزودنی‌های دوتایی، حداقل مقدار گزارش شده برای پایداری فاز مکعبی اکسید بیسموت ۱۱٪ افزودنی در سیستم $Bi_2O_3 - Dy_2O_3 - W_2O_3$ بوده است [۲]. و کمتر از این مقدار تاکنون گزارش نشده است.

در این تحقیق تاثیر هم‌زمان دو اکسید کمیاب خاکی دیسپرسیا و ایتریا بر روی تشکیل محلول جامد و ساختار بدست آمده در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفته است.



۲- نحوه انجام آزمایش:

ابتدا پودر Bi_2O_3 (Merck، ۹۹/۹٪ خلوص) به همراه افزودنیهای Y_2O_3 (Merck، ۹۹٪) و Dy_2O_3 با نسبتهای مختلف توسط ترازوی دیجیتالی با دقت 0.0001 گرم توزین شد و سپس پودرها در محفظه تفلون در استون به مدت ۲۰ دقیقه در آسیاب سیاره‌ای مخلوط شدند. مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در خشک کن تحت حرارت قرار داده شد. پودر خشک شده به همراه ۲٪ وزنی اتیلن گلیکول به عنوان چسب مخلوط شده و تحت پرس با فشار ۸۰ مگا پاسکال قرار گرفت. سپس نمونه‌ها در دمای $850^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت زینتر شدند.

ترکیبات اکسید بیسموت با مقدار مجموع افزودنی ۸، ۹، ۱۰ و ۱۲ mol٪ مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی نمونه‌ها

نسبت $\frac{Dy}{Y}$ ۱ است البته در دو ترکیب با ۱۲، ۱۰ mol٪ مولی افزودنی علاوه بر آن نسبت $\frac{1}{2}$ و $\frac{2}{1}$ نیز بررسی شد.

آنالیز فازی نمونه‌ها به روش پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه (XRD) مدل D500 محصول شرکت زیمنس در زوایای $2\theta = 10-80$ انجام شد. برای آماده سازی، نمونه‌ها توسط هاون عقیق پودر شده و از الک مش ۳۲۵ عبور داده شده‌اند.

برای بررسی تاثیر افزودنیها بر روی پارامتر شبکه، ثابت شبکه ساختار مکعبی ترکیبات با استفاده از نتایج (XRD) و از

$$\text{رابطه } \frac{1}{d^2} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a^2} \text{ محاسبه شد.}$$

دانسیتته پودر توسط دستگاه پیکنومتر گازی مدل Accupyc1330 محصول شرکت Micrometric در حضور گاز هلیم بدست آمد. برای بررسی تشکیل نوع محلول جامد، دانسیته تئوری با دانسیته پودر بدست آمده از روش پیکنومتر گازی مورد مقایسه قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث:

همانطور که در نمودارهای ۱ و ۲ مشاهده می‌شود، طبق بررسیهای الگوی پراش پرتو ایکس، مقادیر ۱۲ mol٪ و ۱۰ mol٪ افزودنی در نسبتهای مختلف ایتريا و دیسپرسیا باعث پایدارسازی فاز مکعبی اکسید بیسموت در دمای اتاق می‌شود. اما با کاهش افزودنی در مقادیر ۹ و ۸ mol٪ فاز تتراگونال به همراه فاز مکعبی بدست می‌آید. شدت پیکهای مربوط به صفحات تتراگونال در ترکیب با ۸ mol٪ افزودنی بیشتر از ۹ mol٪ می‌باشد. کم بودن شدت پیکهای مربوط به فاز تتراگونال در ترکیب ۹ mol٪ نشان دهنده جوانه‌زنی فاز تتراگونال در این ترکیب است و در ترکیب با مقدار افزودنی کمتر افزایش شدت پیکها ناشی از افزایش میزان تتراگونال ایجاد می‌شود. بررسی شدت پیکهای فاز تتراگونال نسبت به دیگر سیستمهای افزودنی

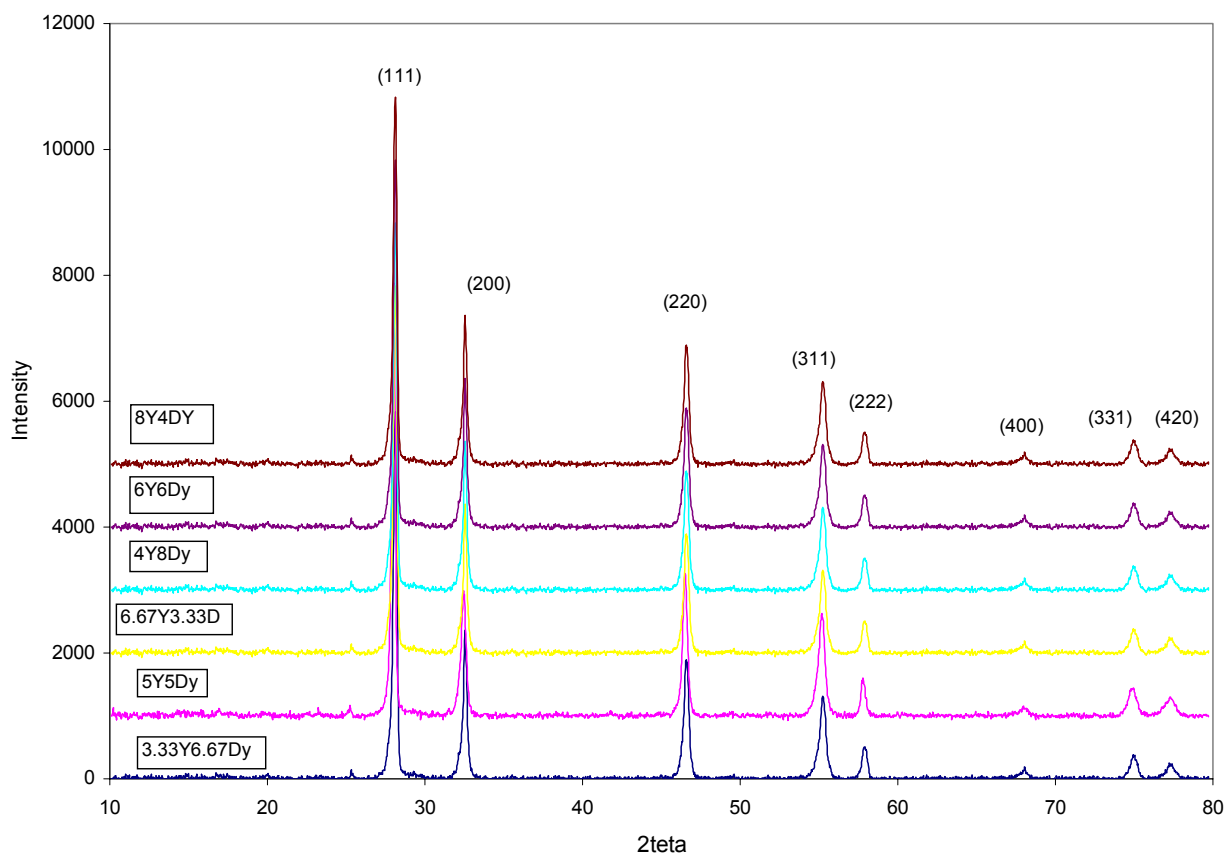


تاثیر چشمگیر این دو افزودنی بر روی کنتیک استحالہ مکعبی به تتراگونال را نشان می‌دهد که باعث کندی سرعت استحالہ می‌شود. بنابراین کمترین حد افزودنی در این سیستم برای پایداری فاز مکعبی ۱۰ mol٪ افزودنی می‌باشد.

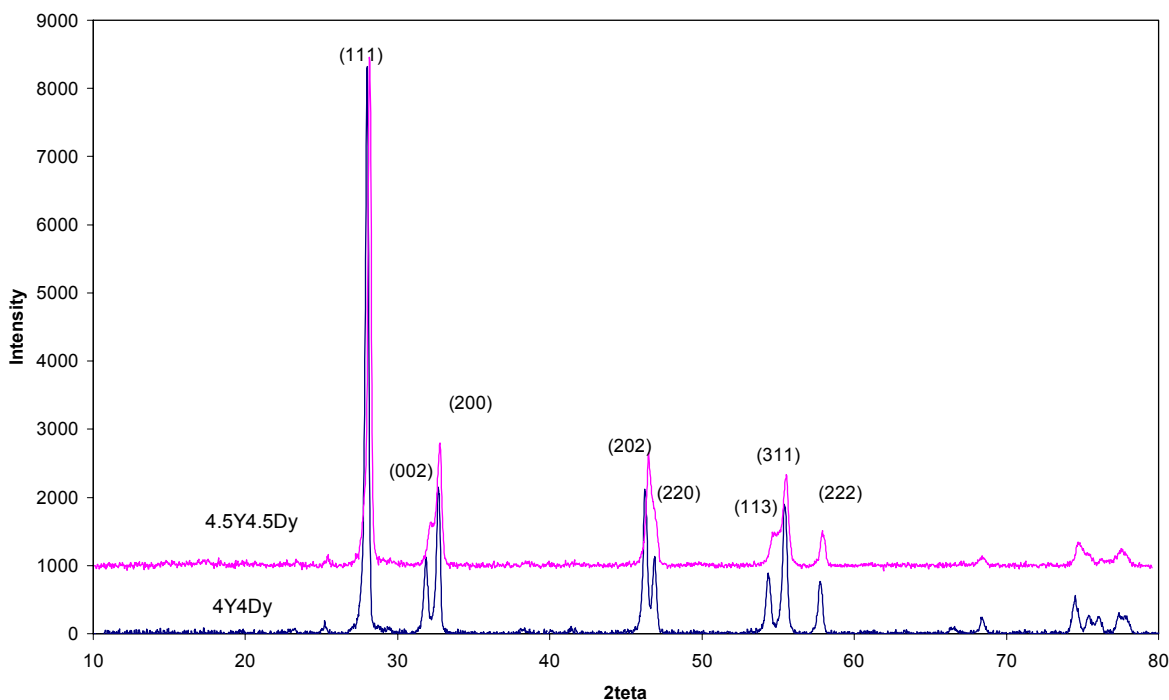
در حالیکه کمترین میزان ایتربا برای پایداری فاز مکعبی ۲۲mol٪ گزارش شده است [۱۱].

البته با افزودن ۱۰ mol٪ افزودنی تک‌جزئی دیسپرسیا نیز امکان پایداری سازی فاز مکعبی اکسید بیسموت به هنگام سرمایش سریع ایجاد شده است [۵].

که به نظر می‌رسد افزودن دیسپرسیا به ایتربا موجب کاهش میزان مورد نیاز ایتربا نسبت به زمانی که به تنهایی استفاده می‌شود شده است.



شکل ۱. آنالیز پراش پرتو ایکس فاز مکعبی اکسید بیسموت پایدار شده با درصد های ۱۰ و ۱۲٪ مولی افزودنی



شکل ۲. آنالیز پرتوپراش ایکس فاز تتراگونال در مقادیر ۸ و ۹ مولی افزودنیهای ایتریا و دیسپرسیا.

محاسبات ثابت شبکه فاز مکعبی اکسید بیسموت با استفاده از نتایج XRD نشان داد (جدول ۱) که در مقادیر ۱۰ و ۱۲ mol٪ افزودنی، پارامتر شبکه در مقایسه با ثابت شبکه اکسید بیسموت خالص کمتر شده است و شبکه اکسید بیسموت در حضور افزودنیهای با شعاع یونی کوچکتر انقباض یافته است.

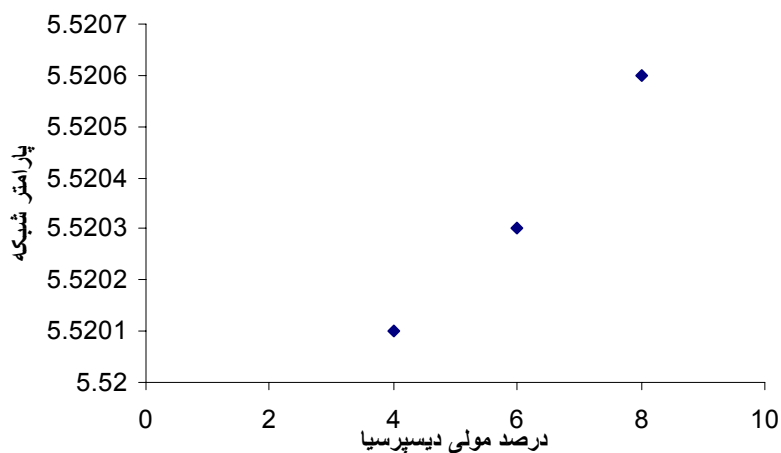
افزایش درصد افزودنی منجر به کاهش بیشتر ثابت شبکه می شود که این امر ناشی از کوچکتر بودن یونهای دیسپرسیم (۰/۹۱۲ Å) و ایتیریم (۰/۹ Å) جایگزین نسبت به یون بیسموت (۱/۰۳ Å) می باشد.

همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود به دلیل اینکه شعاع یونی دیسپرسیم بزرگتر از ایتیریم است با افزایش میزان دیسپرسیم در هر سری از درصد افزودنی ثابت شبکه را تحت تاثیر قرار داده و باعث افزایش آن می شود.

در واقع وجود افزودنیهای با شعاع یونی کوچکتر باعث انقباض شبکه و در نتیجه پایدار شدن فاز مکعبی تا دمای اتاق می شود. البته نوع و مقدار افزودنی بر پایداری فاز مکعبی موثر است. در هر ترکیبی تنها تا درصدی از افزودنی فاز مکعبی ایجاد می شود و در مقادیر کمتر ساختار انقباض کمتری داشته و بازتر است. در نتیجه جابجایی اتمها راحت تر صورت می گیرد و باعث انجام استحاله مکعبی به تتراگونال می شود [۱].

جدول (۱) پارامتر شبکه ترکیب $Bi_2O_3 - Y_2O_3 - Dy_2O_3$.

| پارامتر شبکه (A) | ترکیب |
|------------------|-------------|
| [۱] ۵/۶۵۹۵ | Bi_2O_3 |
| ۵/۵۲۰۱ | ۸Y۴Dy |
| ۵/۵۲۰۳ | ۶Y۶Dy |
| ۵/۵۲۰۶ | ۴Y۸Dy |
| ۵/۵۲۲۸ | ۶,۶۷Y۳,۳۳Dy |
| ۵/۵۲۲۴ | ۵Y۵Dy |
| ۵/۵۲۷۵ | ۳,۳۳Y۶,۶۷Dy |



شکل ۳. رابطه پارامتر شبکه با درصد مولی دیسپرسیا در ترکیب با ۱۲٪ مولی افزودنی

مقایسه پارامتر شبکه این سیستم با ترکیب $Bi_2O_3 - Y_2O_3 - Gd_2O_3$ (جدول ۲) نشان می‌دهد که میزان پارامتر شبکه در ترکیب $Bi_2O_3 - Y_2O_3 - Gd_2O_3$ در مقادیر ۱۲٪ افزودنی با نسبت‌های مختلف ایتریا و اکسید گادالیم در مقایسه با پارامتر شبکه ترکیب $Bi_2O_3 - Y_2O_3 - Dy_2O_3$ بیشتر است. در واقع کوچک‌تر بودن شعاع کاتیون دیسپرسیم نسبت به کاتیون گادالیم (۰,۹۳۸ Å) سبب انقباض بیشتر در شبکه اکسید بیسموت و کاهش پارامتر شبکه می‌شود.



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار بین‌المللی سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



بنابراین به نظر می‌رسد، کمتر بودن شعاع دیسپرسیا و کاهش بیشتر پارامتر شبکه در اثر افزودن Dy_2O_3 و Y_2O_3 سبب پایدار شدن فاز مکعبی در مقدار ۱۰٪ افزودنی می‌شود. در حالیکه در ترکیب $Bi_2O_3 - Y_2O_3 - Gd_2O_3$ در مقادیر ۱۰٪ mol فاز تتراگونال تشکیل می‌شود و در مقادیر بیشتر (۱۲ mol٪) باعث پایداری فاز مکعبی می‌شود.

جدول (۲) پارامتر شبکه اکسید بیسموت دپ شده با ترکیبات $Bi_2O_3 - Y_2O_3 - Gd_2O_3$ [۱۴].

| ترکیب | پارامتر شبکه (Å) |
|-------|------------------|
| ۸Y۴Gd | ۵/۵۴۹۹ |
| ۶Gd۶Y | ۵/۵۵۶۵ |
| ۴Y۸Gd | ۵/۵۶۷۵ |

برای پایداری فاز مکعبی، اکسید بیسموت باید قابلیت تشکیل محلول جامد با افزودنیها را داشته باشد. در تشکیل محلول جامد عواملی مانند ساختار بلوری، شعاع یونی، ظرفیت عناصر و میل ترکیبی موثر است. شرط اصلی تشکیل محلول جامد یکسان بودن ساختار بلوری و تفاوت کم شعاع یونی حلال و محلول است. اختلاف شعاع یونی دو عنصر حلال و محلول باید در محدوده ۸ تا ۱۵٪ باشد. [۱۳].

در سیستم $Bi_2O_3 - Dy_2O_3 - Y_2O_3$ اختلاف شعاع یونهای دیسپرزیم و ایتیریم با بیسموت به ترتیب برابر با ۱۱/۸ و ۱۳٪ می‌باشد که شرط اصلی تشکیل محلول جامد را دارند.

معمولا محلولهای جامد به دو صورت بین نشین و جانشین ایجاد می‌شوند و نوع قرارگیری کاتیونهای افزودنی در ساختار بر روی خواص هدایتی اکسید بیسموت تاثیر گذار است. واکنشهای زیر تشکیل محلولهای جامد جانشین و بین نشین را نشان می‌دهد:



در محلول جامد جانشین کاتیونهای افزودنی به جای اتمهای میزبان قرار می‌گیرند. در حالیکه در محلول بین نشین اتمهای افزودنی در فضای خالی شبکه بین نشین می‌شوند و جاهای خالی یون بیسموت بدست می‌آید.



۷ و ۶ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



برای بررسی نوع محلول جامد تشکیل شده در ترکیب با ۱۰٪ مول افزودنی ($\delta Dy\delta Y$) چگالی تئوری بدست آمده از هر کدام از این واکنشها با چگالی پودر بدست آمده از روش پیکنومتر گازی مورد مقایسه قرار گرفت. برای محاسبه چگالی تئوری، با محاسبه پارامتر شبکه از نتایج پراش اشعه ایکس استفاده شد.

همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، چگالی محلول جامد بین نشین بسیار کمتر از چگالی پیکنومتر گازی است، در حالیکه چگالی محلول جامد جانشین مشابه چگالی پودر است. بنابراین در ترکیب ($\delta Dy\delta Y$) امکان تشکیل محلول جامد جانشین بیشتر از بین نشین است کایتونهای افزودنی به جای کاتیون میزبان قرار می‌گیرند و همین امر بر روی هدایت یونی تاثیر مثبت می‌گذارد.

جدول ۳. چگالی پودر و چگالی تئوری محلولهای جامد بین نشین و جانشین ترکیب $\delta Dy\delta Y$

| محلول جامد | چگالی پودر (g/cm^3) | چگالی تئوری (g/cm^3) |
|------------|-------------------------|--------------------------|
| جانشین | ۸/۹۲۶۹ | ۸/۸۵۸۳ |
| بین نشین | ۸/۹۲۶۹ | ۴/۳۰۵۲ |

۴- نتیجه گیری:

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داد که با افزودن هم‌زمان ایتریا و دیسپرسیا، مقدار مورد نیاز افزودنی برای پایدار شدن فاز مکعبی دما بالا اکسید بیسموت در دمای اتاق کاهش می‌یابد. کمترین مقدار افزودنی در این ترکیب ۱۰٪ مولی است که در مقدار کمتر فاز تتراگونال به همراه فاز مکعبی بدست می‌آید. این افزودنیها بر پارامتر شبکه تاثیر گذاشته و باعث انقباض شبکه می‌شود و پارامتر شبکه با افزایش مقدار افزودنی کاهش می‌یابد. همچنین بررسیها بر روی دانسیته تئوری نشان دهنده تشکیل محلول جامد جانشین می‌شود.

مراجع:

- 1- P. Shuk, H.-D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpeld, M. Greenblatt, "Review Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3 ", Solid State Ionics 89 (1996) 179-196
- 2-Naixiong Jiang, Eric D. Wachsman, Su-Ho Jung, "A higher conductivity Bi_2O_3 - based electrolyte", Solid State Ionics 150 (2002) 347- 353 .



۱۳۸۸ آبان ۷ و ۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار بین سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



- 3- Pamin Su, Anil V. Virkar "Cubic-to-Tetragonal Displacive Transformation in $Gd_2O_3 - Bi_2O_3$ Ceramics", *Journal of American ceramic Society* 76,2513-2520 (1993)
- 4- Eric D. Wachsman, Sai Boyapati, Naixiong Jiang, "Effect of dopant polarizability on Oxygen Sublattice Order in phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides", *Ionics* 7 (2001).
- 5- M.J. Verkerk and A.J. Burggraaf "High Oxygen ion Conduction in sintered oxides of the $Bi_2O_3 - Dy_2O_3$ System", *J. electrochem. soc.* (1981) Vol 128, No1
- 6- Nathan A.S. Webster, Chris D. Ling, Colin L. Raston, Frank J. Lincoln, "The structure and conductivity of new fluorite-type $Bi_2O_3 - Er_2O_3 - PbO$ materials", *Solid State Ionics* 178 (2007) 1451-1457
- 7- Takehiko Takahashi, Hiroyasu Iwahara, Takao Esaka, "High Oxide Ion Conduction In Sintered Oxide Of The system $Bi_2O_3 - M_2O_5$ ", *Journal of electrochemical society* (1977) 1563-1569
- 8- M. Drache, P. Confiant and J.C. Boivin, "Anionic conduction properties of Bi-Ca-Pb mixed oxides", *Solid State Ionics* 57 (1992) 245-249
- 9- Keqin Huang, Man Feng, John b. Goodenough, " $Bi_2O_3 - Y_2O_3 - CeO_2$, solid solution oxide-ion electrolyte", *Solid State Ionics* 89 (1996) 17-24
- 10- Akiteru Watanabe, Masami Sekita, "Stabilized $\delta - Bi_2O_3$ phase in the system $Bi_2O_3 - Er_2O_3 - WO_3$ and its oxide-ion conduction", *Solid State Ionics* 176 (2005) 2429 - 2433
- 11- H. Kruidhof, K.J. De Vries, A.J. Burggraaf, "Thermochemical Stability And Nonstoichiometry Of Yttria-Stabilized Bismuth Oxide Solid Solution" *Solid State Ionics* 37 (1990) 213-215
- 12- M. Omari, M. Drache, P. Confiant, J.C. Bovin, "Anionic conduction properties of the fluorite type phase in the $Bi_2O_3 - Y_2O_3 - PbO$ system", *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 929-933

۱۳- رزاقیان احمد "خواص فیزیکی مواد"، انتشارات نگارش علوم ۵۹-۶۵، ۱۳۸۲.

۱۴- مسعود علیزاده، فتح... مضطرزاده، امیر مقصودی پور، کامران احمدی، محسن صارمی، "بررسی تاثیر افزودنی‌ها بر روی

سینترینگ، ریزساختار و هدایت یونی- الکترونی اکسید بیسموت به عنوان الکترولیت جامد"، پایان نامه دکترا ۱۳۸۵.