



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



بررسی تحول فازی الکترولیت‌های جامد بر پایه سیستم اکسیدی – Bi-Y Yb-Zr

امیر مقصودی پور^۱، مسعود علیزاده^۲

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

a-maghsoudi@merc.ac.ir

چکیده

در این تحقیق اثر افزودن اکسید زیرکونیم بر تحول فازی اکسید بیسموت پایدار شده در سیستم Bi-Yb-Y مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر متفاوتی از ۲ تا ۱۰ درصد مولی زیرکونیا به سیستم مورد نظر افزوده گردید و پایداری فاز مکعبی توسط تکنیک XRD در دمای اتاق در این ماده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعات پراش پرتو X و اندازه‌گیری چگالی پودر نشان داد که زیرکونیای افزوده شده در داخل شبکه بلورین حل شده و این حلالیت خللی در پایداری ساختار مکعبی اکسید بیسموت وارد نکرده است.

واژه‌های کلیدی: اکسید بیسموت، الکترولیت جامد، پیل سوختی اکسید جامد

۱- مقدمه

اکسید بیسموت با فرمول شیمیایی Bi_2O_3 ، ماده‌ای زرد رنگ، کاملاً غیر سمی، و در دمای اتاق جامد است، که کانی آن در طبیعت با نام بیسمیت شناخته می‌شود. سختی آن در مقیاس موهس بین ۴ و ۵ است. این اکسید دارای چهار پلیمر فازی است که از نامهای α ، β ، γ و δ برای مشخص کردن آنها استفاده می‌شود [۵-۱]. فاز α ، که دارای ساختار مونوکلینیک است، از دمای محیط تا دمای ۷۲۸ درجه سانتیگراد پایدار است. با گذر از این دما، اکسید بیسموت با یک استحاله گرمایر که با تغییر حجم نیز همراه است، با ساختار مکعبی با وجوه مرکزدار متبلور می‌شود. این ساختار مکعبی، فاز δ نامیده می‌شود، که به علت رسانایی یونی زیادی که دارد، مورد توجه است. این پلیمر فازی از دمای ۷۲۸ درجه سانتیگراد تا نقطه ذوب آن، در حدود ۸۲۵ درجه سانتیگراد، پایدار است و به هنگام سرد شدن تا ۶۵۰ درجه سانتیگراد پایدار می‌ماند [۱، ۵]. از آنجا که فاز مکعبی δ در دمای اتاق دارای هدایت یونی بالایی است لذا همواره سعی گردیده تا با افزودن مواد افزودنی این فاز در دمای اتاق پایدار شده و از این هدایت یونی بالا در الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد استفاده گردد [۶-۹]. اکسید ایتیریم یکی از معروفترین افزودنی‌های مورد استفاده در پایدار سازی ساختار مکعبی اکسید بیسموت می‌باشد که به مقدار ۲۵ درصد مولی به این سیستم افزوده شده و فاز مکعبی را در دمای اتاق پایدار می‌نماید [۱، ۱۰-۱۲]. در این تحقیق بر اساس پژوهش‌های قبل [۱۳] از اکسید ایتیریم و ایتیریم به طور همزمان برای پایدار سازی اکسید بیسموت استفاده شده است و سپس اثر افزودن اکسید زیرکونیم به عنوان سومین پایدار کننده بر این سیستم مورد بررسی قرار گرفت.

^۱ استادیار

^۲ استادیار m-alizadeh@merc.ac.ir



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



۲- روش کار

مواد اولیه به کار رفته در این پژوهش عبارتند از اکسید بیسموت با خلوص ۹۹ درصد ساخت شرکت MRCK با Art No. ۱۰۱۸۶۲، اکسید ایتربیم با خلوص ۹۹ درصد ساخت شرکت Alfa Acer با Art No. ۱۱۱۸۱، اکسید ایتربیم با خلوص ۹۹ درصد ساخت شرکت Alfa Acer با Art No. ۱۱۱۹۲ و اکسید زیرکونیم با خلوص ۹۹ درصد ساخت شرکت Alfa Acer با Art No. ۱۱۱۴۱.

در ابتدا ترکیب پایه (Yb) در سیستم Bi-Y-Yb بر اساس جدول ۱ آماده شد و سپس بر اساس جدول ۲ مقادیر متفاوت زیرکونیا به آن افزوده شد.

جدول ۱ ترکیب پایه (Yb)

ترکیب پایه	Bi ₂ O ₃ (mol%)	Y ₂ O ₃ (mol%)	Gd ₂ O ₃ (mol%)	Yb ₂ O ₃ (mol%)
Yb	۸۶	۸	-	۶

جدول ۲ ترکیب نمونه های آزمایشی

کد نمونه	ترکیب Yb (mol%)	ZrO ₂ (mol%)
YbZ2	۹۸	۲
YbZ3	۹۷	۳
YbZ5	۹۵	۵
YbZ7.5	۹۲/۵	۷/۵
YbZ10	۹۰	۱۰

به منظور اختلاط نمونه ها پس از توزین در داخل آسیاب ماهواره ای ریخته شده و به مدت ۱۵ دقیقه در محیط استن مخلوط شدند. برای اختلاط بهتر در هر محفظه ۴ عدد گلوله آلومینایی نیز اضافه گردید. جنس محفظه مورد استفاده پلی اتیلن انتخاب گردید. پس از اختلاط سوسپانسیون از داخل محفظه پلی اتیلنی خارج شده و در داخل بشر در داخل خشک کن کاملاً خشک شده و پودر مورد نظر با ۲ درصد پلی اتیلین گلیکول مخلوط شده و پس از عبور دادن از الک ۲۰ مش به صورت گرانول در آمده است. به منظور بهینه شدن گرانول سازی این عمل سه بار تکرار شد. گرانول تهیه شده توسط پرس هیدرولیک به قرص هایی با قطر ۱ cm و ضخامت ۱ mm تبدیل شد. عمل پرس در فشار ۵۰۰ kg/cm³ انجام شد.

آنالیز فازی به کمک پراش پرتو X توسط دستگاه Unisantis 300 انجام شد. در این دستگاه از لامپ مس با طول موج ۱/۵۴ انگسترم استفاده شد. فاز مکعبی اکسید بیسموت با استفاده از کارت 2000-JCPDS به شماره 27-0052 شناسایی شد و فاز تتراکونال نیز با کارت شماره 78-1793 مورد ارزیابی قرار گرفت.

چگالی پودر توسط دستگاه AccuPyc 1330 تحت گاز هلیوم در دمای اتاق اندازه گیری شد. هدایت یونی نمونه ها توسط تکنیک امپدانس اسپکتروسکوپی در دمای ۴۰۰ °C توسط دستگاه Autolab ارزیابی گردید.



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
 October 28 & 29, 2009

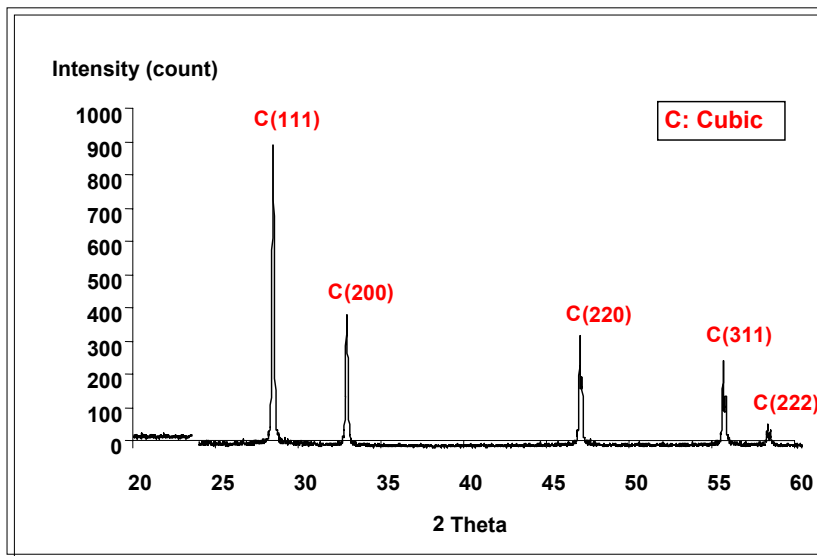
سومین سمینار پیل سوختی ایران



۳- نتایج و بحث

۳- بررسی سیستم Bi-Yb-Y

در ابتدا اکسید بیسموت با افزودن دو افزودنی اکسید ایتريم و اکسید ایتريم به طور همزمان در فاز مکعبی پایدار گردید. الگوی پراش پرتو X در شکل ۱ نشان می‌دهد که نمونه اکسید بیسموت حاوی ۶ درصد مولی Yb_2O_3 و ۸ درصد مولی Y_2O_3 در فاز مکعبی پایدار شده است و تمامی پیک‌های فاز مکعبی در الگوی پراش مشاهده می‌گردد. جهت بررسی چگونگی حلالیت و یا عدم حلالیت اکسیدهای افزودنی به این سیستم ثابت شبکه اندازه‌گیری شد و با نمونه اکسید بیسموت بدون افزودنی مقایسه گردید که نتایج در جدول ۳ آورده شده است.



شکل ۱. الگوی پراش پرتو X نمونه اکسید بیسموت حاوی دو افزودنی اکسید ایتريم و اکسید ایتريم به طور همزمان

جدول ۳. مقایسه ثابت شبکه اکسید بیسموت بدون افزودنی در ساختار مکعبی و نمونه اکسید بیسموت حاوی دو افزودنی به طور همزمان

	ثابت شبکه (Å)
اکسید بیسموت مکعبی بدون افزودنی	۵/۶۴۸
اکسید بیسموت حاوی دو افزودنی Y-Yb به طور همزمان	۵/۵۴۴

مقایسه نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که افزودنی‌های اضافه شده به این سیستم موجب انقباض در شبکه بلورین اکسید بیسموت شده و این انقباض تاییدی بر حلالیت این اکسیدها در داخل شبکه بلورین می‌باشد. جهت بررسی نوع حلالیت در زیر رابطه ۱ پیشنهاد می‌گردد.



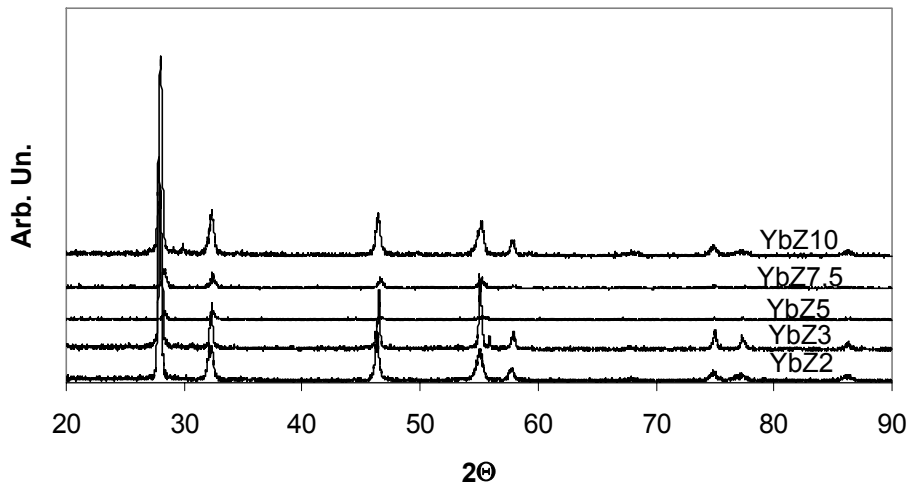
بر اساس رابطه ۱ اکسید اضافه شونده M که شامل Y و Yb می‌باشد در داخل شبکه به جای اکسید بیسموت جانشین شده است. برای تحقیق صحت این رابطه می‌توان چگالی نظری را بر اساس این رابطه محاسبه نمود و با چگالی عملی این ماده که از طریق آزمایش اندازه‌گیری شده مقایسه نمود. برای محاسبه چگالی نظری جرم شبکه بلورین بر اساس اتم‌های جانشین شده مطابق با رابطه ۱ تعیین شده و حجم شبکه نیز بر اساس نتایج ثابت شبکه بدست آمده از الگوی پراش پرتو X محاسبه گردید و با این دو داده چگالی نظری محاسبه گردید. مقایسه چگالی نظری و عملی در جدول ۴ نشان می‌دهد که این دو عدد به طور قابل قبولی به یکدیگر نزدیک بوده و رابطه ۱ در مورد جانشینی یونهای افزودنی در شبکه مورد تایید می‌باشد.

جدول ۴. مقایسه چگالی نظری و چگالی عملی نمونه اکسید بیسموت حاوی دو افزودنی به طور همزمان

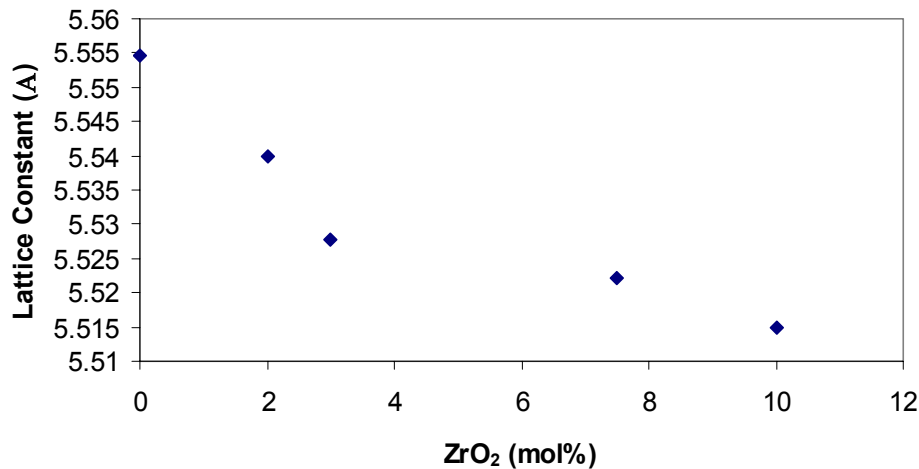
	چگالی نظری (g/cm^3)	چگالی عملی (g/cm^3)
اکسید بیسموت حاوی دو افزودنی Y- Yb به طور همزمان	۸/۹۰۰۱	۸/۹۲۱۰

۲- بررسی سیستم Bi-Yb-Y-Zr

در این مرحله به سیستم پایدار شده در فاز مکعبی که در مرحله قبل بدست آمد مقادیر متفاوت زیرکونیا افزوده شد. شکل ۲ الگوی پراش پرتو X نمونه‌های حاوی مقادیر ۲، ۳، ۵، ۷/۵ و ۱۰ mol% زیرکونیا را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود نمونه‌ها به صورت تک فاز حاوی فاز مکعبی اکسید بیسموت می‌باشند. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود نمونه حاوی ۱۰ mol% ZrO₂ نسبت به نمونه‌ای که ۲ mol% ZrO₂ دارد هیچگونه پیک اضافی ندارد. این امر نشان می‌دهد که تمام ZrO₂ اضافه شده در شبکه اکسید بیسموت حل شده است. از آنجا که الگوهای پراش در زمان‌های مختلفی تهیه شده است لذا در مورد برخی نمونه‌ها از جمله نمونه حاوی ۷/۵ مول ZrO₂ بر اساس تنظیمات دستگاه نويز زياد بوده و شدت پیک‌ها نسبت به بقیه نمونه کمی کمتر شده است. در مورد نمونه‌های آزمایشی ثابت شبکه محاسبه شد. نتایج اندازه‌گیری ثابت شبکه در شکل ۳ نشان داده شده است.

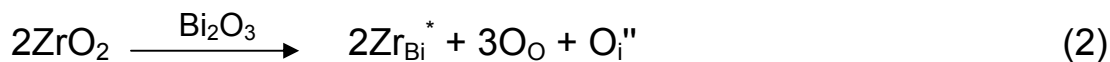


شکل ۲. مقایسه الگوی پراش پرتو X نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوت زیرکونیا



شکل ۳. تغییرات ثابت شبکه نمونه حاوی مقادیر متفاوت زیرکونیا

همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود با افزایش مقدار ZrO₂ ثابت شبکه روند نزولی داشته است. البته باید توجه داشت که با توجه به خطاهای سیستماتیک و اتفاقی موجود نمی‌توان به طور قطعی و مطلق در مورد هر یک از این داده‌ها اظهار نظر کرد ولی روند تغییرات روندی منطقی را نشان می‌دهد. شعاع یونی زیرکونیم ۰/۷۲ آنگسترم و شعاع یونی بیسموت ۱/۰۳ آنگسترم می‌باشد. این مقایسه نشان می‌دهد که با جایگزین شدن Zr به جای Bi در شبکه انقباض صورت خواهد گرفت. در اینجا در مورد حل شدن اکسید زیرکونیم در شبکه اکسید بیسموت معادله ۲ پیشنهاد می‌گردد.





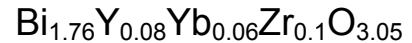
۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

$H_2 + O_2$
3rd Fuel Cell Seminar of Iran



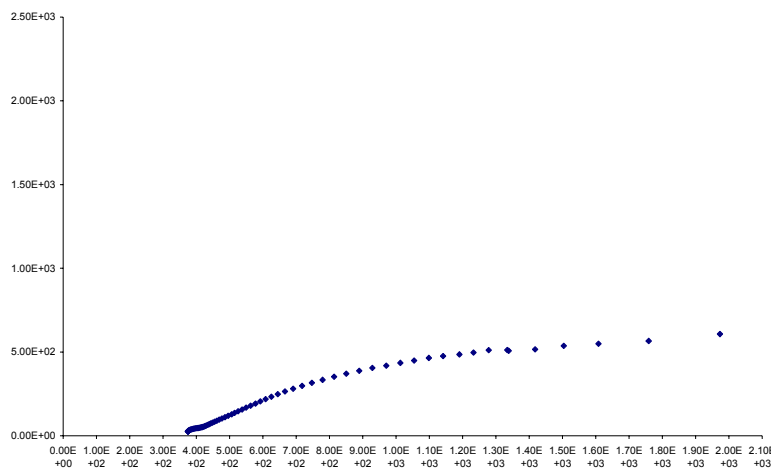
همانطور که دیده می شود در اینجا ۲ مول زیرکونیا در شبکه اکسید بیسموت حل شده است. بر اساس این معادله دو مول زیرکونیم جانشین دو مول بیسموت شده و ۳ اکسیژن هم در جای خودشان در شبکه باقی مانده و تغییری نداشته اند و یک اکسیژن باقیمانده در شبکه اکسید بیسموت بین نشین شده است. به این ترتیب با حل شدن ۱۰ mol% اکسید زیرکونیم در شبکه این ماده اگر حلالیت بر اساس فرمول ۲ انجام شده باشد می توان نوشت:



به این ترتیب همانند حالت قبل چگالی نظری محاسبه شد و با چگالی عملی مورد مقایسه قرار گرفت که نتیجه در جدول ۴ نشان داده شده است. همان طور که در این جدول دیده در مقایسه این دو عدد مشاهده می گردد که عدد چگالی عملی به نتیجه به دست آمده از فرمول (۲) نزدیک می باشد. این در حالیست که معمولاً چگالی پودر کمی کمتر از چگالی نظری خواهد بود که این را می توان به وجود مقداری تخلخل در داخل پودر ربط داد. بنابراین همواره عدد چگالی نظری تفاوت اندکی با چگالی پودر خواهد داشت. در این جا هم مشاهده می گردد که عدد چگالی پودر ۹/۱۷ گزارش گردیده بنابراین می توان حدس زد که چگالی نظری کمی بیشتر از این مقدار خواهد بود و این نشان می دهد که چگالی محاسبه شده از فرمول (۲) قابل اعتماد است.

۳- هدایت یونی

منحنی امیدانس نمونه $YbZ2$ در دمای $400^{\circ}C$ در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می گردد در این دما نمونه دارای مقاومت بالایی در حد ۲۶۰۰ اهم می باشد و انحنای مشاهده شده در ابتدای نمودار را می توان به مقاومت مرز دانه ربط داد.



شکل ۴. منحنی امیدانس نمونه $YbZ2$ در دمای $400^{\circ}C$



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



۷- نتیجه گیری

نتایج نشان داد که افزودن اکسید زیرکونیم تا مقدار ۱۰ درصد مولی در شبکه اکسید بیسموت پایدار شده با دو افزودنی اکسید ایتربیم و اکسید ایتربیم به طور همزمان حل شده و همچنان فاز مکعبی پایدار است. نتایج اندازه گیری ثابت شبکه نشان داد که افزودن اکسید بیسموت موجب کاهش ابعاد شبکه شده و مقایسه چگالی نظری و عملی نشان داد که اکسید زیرکونیم افزوده شده در داخل شبکه جانشین گردیده است. همچنین نتایج امپدانس اسپکتروسکوپی نشان داد که نمونه حاوی ۲ درصد مولی زیرکونیا در دمای $400^{\circ}C$ دارای مقاومتی حدود 26000 اهم می باشد.

فهرست مراجع

- 1- Sames N. M., Tompsett G. A., Naefe H., Aldinger F., Bismuth based oxide electrolytes- structure and ionic conductivity, (1990) J. Mat. Sci., 25, , 1237-1245.
- 2- Su P., Virkar A. V., Subsolid phase diagram of the morphology of phase separation, (1999) J. Am. Ceram. Soc., 82(8), 2225-2232.
- 3- Shuk P., Wiemhofer H. D., Guth U., Goeple W., Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3 , (1996) Solid State Ionics, 89, , 179-196.
- 4- Medvedeva N. I., Zhokov V. P., Electronic structure and chemical bonding in d- Bi_2O_3 , (1996) J. Phys. Chem. Solids, 57(2) 1243-1250.
- 5- Medenrach J. W., Snyder R. L., Powder diffraction patterns and structures of the bismuth oxides, (1978) J. Am. Ceram. Soc., 61, , 494-497.
- 6- Akiteru Watanabe ,Phase relations of Bi_2O_3 -rich Bi_2O_3 - Er_2O_3 system: The appearance of a new stable orthorhombic phase $(Bi_2O_3)_{0.72}(Er_2O_3)_{0.28}$ against the known oxide-ion conductive hexagonal phase, (2005) *Solid State Ionics* 176, 2423 – 2428
- 7- Nathan A.S. Webster , Chris D. Ling , Colin L. Raston , Frank J. Lincoln, The structural and conductivity evolution of fluorite-type Bi_2O_3 - Er_2O_3 - PbO solid electrolytes during long-term annealing, (2008) *Solid State Ionics* 179 697–705
- 8- Akiteru Watanabe, Masami Sekita, Stabilized δ - Bi_2O_3 phase in the system Bi_2O_3 - Er_2O_3 - WO_3 and its oxide-ion conduction, (2005) *Solid State Ionics* 176 2429 – 2433
- 9- 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, (2007) *Solid State Ionics* 178 1451–1457
- 10- Azad A. M., Larose S. A., Review, Bismuth oxide – based solid electrolytes for fuel cells(1994) J. Mat. Sci., 29, , 4135-4151.
- 11- Fung K. Z., Virkar A. V., Phase stability, phase transformation kinetics and conductivity of Y_2O_3 - Bi_2O_3 solid electrolytes containing aliovalent dopants,(1991) J. Am. Ceram. Soc., 74(8), 1970-1980.
- 12- Wachman E. D., Ball G. R., Jiang W., Stevenson D. A., Structural and defect studies in solid oxide electrolytes, (1992) *Solid state Ionics*, 53, 213-218.
- 13- Alizadeh M., Maghsoudipour A., Ahmadi K., Powder diffraction data for new bismuth yttrium ytterbium oxide by XRD, (2009) *Powder diffraction*, 1, 1-3.