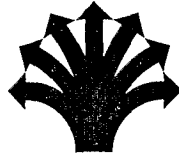


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۹۵۹۱۹



پژوهشگاه مواد و انرژی  
پژوهشکده سرامیک

بررسی تاثیر افزودنی‌ها روی سینترینگ، ریزساختار و هدایت  
یونی - الکترونی اکسید بیسموت بعنوان الکترولیت پیل سوختی

رساله برای دریافت درجه دکترای مواد

مسعود علیزاده

۱۳۸۷ / ۳ / ۷

دکتر امیر مقصودی پور

اساتید راهنما: دکتر فتح ا... مضطرزاده

دکتر محسن صارمی

اساتید مشاور: دکتر کامران احمدی

زمستان ۸۵

۹۳۹۱۹

سازمان اساتید و دستیاران هیئت مدیره



پژوهشگاه مواد و انرژی  
مدیریت تحصیلات تکمیلی

به نام خدا

## صورتجلسه ارزیابی نهایی دفاع

از رساله دکتری

شماره:

تاریخ:

مشخصات دانشجو:

نام: مسعود

رشته: مهندسی مواد

نام خانوادگی: علیزاده

شماره دانشجویی: ۷۹۱۱۳۲۰۵

تاریخ دفاعیه: ۱۳۸۵/۱۲/۱۴

واحد: ۲۴

نمره رساله به عدد: ۱۸

به حروف: هجده تمام

درجه ارزشیابی: خیلی خوب

موضوع رساله: بررسی اثر افزودنیها روی زینترینگ، ریزساختار و هدایت یونی - الکترونی اکسید بیسموت به عنوان الکترولیت پیل سوختی

### استادان راهنما:

نام و نام خانوادگی: دکتر فتح اله مضطرزاده رتبه دانشگاهی استاد از دانشگاه صنعتی امیرکبیر

نام و نام خانوادگی: دکتر امیر مقصودی پور رتبه دانشگاهی استادیار از پژوهشگاه مواد و انرژی

### استادان مشاور:

نام و نام خانوادگی: دکتر محسن صارمی رتبه دانشگاهی دانشیار از دانشگاه تهران

نام و نام خانوادگی: دکتر کامران احمدی رتبه دانشگاهی استادیار از پژوهشگاه مواد و انرژی

### استادان مدعو:

نام و نام خانوادگی: دکتر حسین غریبی رتبه دانشگاهی استاد از دانشگاه تربیت مدرس

نام و نام خانوادگی: دکتر سوسن روشن ضمیر رتبه دانشگاهی استادیار از دانشگاه علم و صنعت

نام و نام خانوادگی: دکتر منصور کیانپورراد رتبه دانشگاهی استاد از پژوهشگاه مواد و انرژی

نام و نام خانوادگی: دکتر تورج عبادزاده رتبه دانشگاهی دانشیار از پژوهشگاه مواد و انرژی

در حضور هیات داوران، جلسه دفاع از ساعت ۱۳:۰۰ تا ساعت ۱۷:۳۰ در پژوهشگاه مواد و انرژی انجام شد و به سئوالات هیات داوران پاسخ داده شد. هیات داوران با توجه به دفاعیه داوطلب و ویژگیهای تالیف رساله و همچنین پاسخگویی به سئوالات، کیفیت و صحت آزمایشها را تایید و امتیاز تحقیقات انجام شده را با میانگین آراء بسیار خوب تعیین می نماید.

تقدیم به :

پدر بزرگوار و مادر مهربانم

همسر فداکار و صبورم

و به عزیزترین هایم

امیرپارسا و گلسا

## سپاسنامه

تجربه به من آموخت که در امر تحقیقات و یا بطور کل در گذر زندگی یاری جستن از همکاران و دوستان دلسوز و استفاده از تجربیات آنها، مسیر رسیدن به هدف را کوتاه‌تر و مطمئن‌تر می‌سازد. در این تحقیق نیز همانند دیگر موارد اگر هم‌فکری و کمک اساتید و دوستان عزیزم پشتوانه من نبود قطعاً نتیجه مطلوب کنونی حاصل نمی‌شد. بدین جهت از اساتید بزرگوایم آقایان دکتر مضطرزاده، دکتر مقصودی‌پور، دکتر احمدی و دکتر صارمی که به جرات می‌توانم اذعان داشته باشم که راهنمایی‌های آنان چراغ روشنی در مسیر حرکت بنده بوده است، سپاسگزارم. همچنین تجربیات گذشته آموخته که در نگارش سپاسنامه بدلیل کثرت همیاران بعضاً در بیان اسامی تعدادی از آنها از قلم افتاده و موجب شرمساری نگارنده می‌گردد بدین ترتیب برای جلوگیری از پیدایش چنین معضلی، بنده از تمامی اساتید، دوستان و همکاران عزیز در پژوهشگاه که به هر نحوی بنده را از کمک بیدریغ شان بهرمند ساختند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

مسعود علیزاده

## چکیده

در پژوهش انجام شده در مرحله اول رفتار سینتریگ ترکیب BY25 ( $75\% \text{mol Bi}_2\text{O}_3, 25\% \text{mol Y}_2\text{O}_3$ ) بررسی شد، سپس تاثیر افزودنی‌های  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Y}_2\text{O}_3$  و  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  به صورت دو جزئی از این اکسیدها با نسبت‌های مختلف روی تشکیل و پایداری فاز  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  مورد ارزیابی قرار گرفت. علاوه بر موارد مذکور بررسی اثر فرآیند پیرسازی روی تغییرات فازی در ترکیب‌های تهیه شده، نیز مطرح شد. در پایان اندازه‌گیری هدایت و مقایسه تاثیر افزودنی‌ها روی هدایت نمونه‌ها انجام پذیرفت.

در بررسی رفتار سینتریگ، تاثیر دما و زمان سینتر روی نمونه‌های BY25، مد نظر قرار گرفت. بدین ترتیب که با اندازه‌گیری چگالی نسبی و انقباض شعاعی نمونه‌های سینتر شده در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰، ۹۵۰، ۹۷۵ و  $1000^\circ\text{C}$  به مدت زمان ۲۴ ساعت بدست آورده شد. با مقایسه نتایج، دمای  $950^\circ\text{C}$ ، دمای مناسب جهت سینتر انتخاب گردید. پس از آن نمونه‌های دیگری در دمای  $950^\circ\text{C}$  به مدت زمان‌های صفر تا ۳۶ ساعت سینتر شدند. با اندازه‌گیری چگالی نسبی و انقباض شعاعی نمونه‌ها زمان ۳۶ ساعت بعنوان زمان مناسب انتخاب شد. در راستای بررسی‌های انجام شده روی رفتار سینتریگ از آنالیز حرارتی DTA و آنالیز پراش پرتو ایکس دما بالا استفاده شد.

ارزیابی تاثیر افزودنی‌های  $\text{Y}_2\text{O}_3$  و  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  روی اکسید بیسموت به صورت دو جزئی با نسبت‌های مختلف که با کدهای BY-Gd1 الی BY-Gd6 نشان داده شدند، انجام شد. همچنین اثر افزودنی‌های  $\text{Y}_2\text{O}_3$  و  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  با نسبت‌های مختلف که با کدهای BY-Yb1 الی BY-Yb6 مشخص گردیدند در تشکیل فاز  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  بررسی شد. برای ارزیابی اثر این افزودنی‌ها روی فازهای ایجاد شده از آنالیز پراش پرتو ایکس روی نمونه‌های سینتر شده استفاده گردید. نتایج حاکی از آن بود که در صورت افزودن حداقل ۱۲٪ مولی از مجموع دو افزودنی (با کدهای BY-Gd1 الی BY-Gd3 و BY-Yb1 الی BY-Yb3) فاز  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  تشکیل گردیده و در دمای محیط پایدار باقی‌ماند. در مقادیر کمتر از ۱۲٪ مولی یعنی ۸ و ۱۰٪ مولی از مجموع دو افزودنی، فاز تراگونال تشکیل گردید.

فرآیند پیرسازی روی نمونه‌های با کدهای BY25 و BY-Gd1 الی BY-Gd3 و BY-Yb1 الی BY-Yb3 در دمای  $600^\circ\text{C}$  به مدت زمان‌های ۷۲، ۱۲۰، ۲۴۰، ۳۰۰ و ۳۵۲ ساعت انجام شد، نتایج بدست آمده از آنالیز پراش پرتو ایکس روی تمامی نمونه‌های پیر شده در

زمان‌های اشاره شده، نشان داد که نمونه‌های BY25 دچار تغییر فاز مکعبی به رموهدرال شده و در نمونه‌های BY-Gd1 الی BY-Gd3 تغییر فاز مکعبی به رموهدرال، بعضاً با زمان‌های متفاوت پیرسازی وابسته به ترکیب و سپس رموهدرال و منوکلینیک ایجاد گردید. همچنین آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های پیرشده با کدهای BY-Yb1 الی BY-Yb3 نشان داد که این نمونه‌ها دستخوش تغییر فاز مکعبی به تتراگونال شده‌اند. در انتها نیز اندازه‌گیری امپدانس نمونه‌های یاد شده با استفاده از روش 2Prob AC Impedance Spectroscopy و محاسبه هدایت نشان داد که نمونه‌های شامل افزودنی‌های دو جزئی مانند ترکیب‌های BY-Gd1 الی BY-Gd3 و BY-Yb1 الی BY-Yb3 که با مقادیر کمتری از افزودنی در مقایسه با BY25 پایدار گردیده‌اند، هدایت بالاتری دارند و همچنین مقایسه نتایج مشخص ساخت که هدایت نمونه‌های حاوی اکسیدهای گادولیم و ایتریم بالاتر از نمونه‌های شامل اکسیدهای ایتریم و ایتربیم است.

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۱		۱- مقدمه
<b>فصل دوم / مروری بر منابع مطالعاتی</b>		
۴	۱- اکسید بیسموت خالص ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )	
۴	۱-۱- ساختار	
۷	۱-۲- خواص الکتریکی اکسید بیسموت ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )	
۹	۲- سیستم‌های اکسید بیسموت آلاینده شده	
۱۰	۱-۱- سیستم $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}_3$ (اکسیدهای خاکی کمیاب یا $\text{M} = \text{Y}$ )	
۱۴	۲-۲- سیستم $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$	
۱۹	۳-۲- سیستم $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$	
۲۱	۴-۲- سیستم $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$	
۲۳	۳- فرآیند پیرسازی (Aging)	
۲۷	۴- پدیده انتقال فاز	
۲۹	۵- عوامل موثر روی هدایت و پدیده پیرسازی	
۳۵	۶- اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی	
۳۶	۱-۶- اندازه‌گیری امپدانس AC	
<b>فصل سوم / فعالیت‌های تجربی</b>		
۴۳	مقدمه	
۴۵	۱-۳- مواد اولیه	
۴۵	۲-۳- آماده سازی نمونه‌ها	
۴۸	۳-۳- عملیات سینترینگ	
۴۸	۴-۳- انقباض سینترینگ	
۴۹	۵-۳- چگالی	
۴۹	۶-۳- آنالیزهای دستگاهی	
۴۹	۱-۶-۳- آنالیز حرارتی همزمان (STA)	
۴۹	۳-۶-۳- آنالیز فازی	



## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

- ۵۰ ۳-۶-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
- ۵۰ ۳-۷- فرآیند پیرسازی
- ۵۱ ۳-۸- اندازه گیری امیدانس

### فصل چهارم / نتایج

- ۵۳ ۴-۱- مقدمه
- ۵۳ ۴-۲- انقباض پخت
- ۵۵ ۴-۳- چگالی
- ۵۶ ۴-۴- آنالیز فازی
- ۵۸ ۴-۵- فرآیند پیرسازی
- ۶۴ ۴-۶- مقاومت الکتریکی

### فصل پنجم / بحث و بررسی

- ۶۸ ۵-۱- مقدمه
- ۶۸ ۵-۲- بررسی رفتار پخت اکسید بیسموت آلاینده شده با اکسید ایتریم
- ۶۹ ۵-۳- تأثیر دمای سینترینگ
- ۷۴ ۵-۴- تأثیر زمان سینترینگ
- ۸۰ ۵-۵- تأثیر افزودنی  $Y_2O_3$  روی ساختار  $Bi_2O_3$
- ۸۳ ۵-۶- پیرسازی ترکیب BY25
- ۸۵ ۵-۷- تأثیر افزودنیهای  $Gd_2O_3$  و  $Y_2O_3$  بطور همزمان روی ساختار اکسید بیسموت
- ۸۹ ۵-۸- پیرسازی ترکیبهای BY-Gd1, BY-Gd2 و BY-Gd3
- ۹۴ ۵-۹- تأثیر افزودنیهای  $Yb_2O_3$  و  $Y_2O_3$  بطور همزمان روی ساختار اکسید بیسموت
- ۹۶ ۵-۱۰- پیرسازی BY-Yb1, BY-Yb2 و BY-Yb3
- ۹۷ ۵-۱۱- بررسی هدایت نمونه‌ها

## مقدمه

امروزه بحرانهای انرژی و آلودگی محیط زیست تبدیل به معضل بزرگی برای بشر شده است. بطوریکه بر اساس آمار ارائه شده عمر ذخایر نفتی حداکثر تا چند دهه آتی بیشتر نیست. همچنین آلودگیهای حاصل از سوخت ترکیبات نفتی مانند CO و CO<sub>2</sub> و... ایجاد مسائل زیست محیطی از قبیل اثر گلخانه ای، اثر النینو و آسیب دیدن لایه ازن شده است. جهت رفع این مشکلات تلاشهای گسترده ای برای جایگزینی سوختهای فسیلی با سایر منابع انرژی صورت گرفته است که نتایج قابل قبولی نیز بدست آمد. انرژیهای تجدید پذیر (پیلهای خورشیدی، نیروگاههای بادی و...) و پیلهای سوختی از جمله منابع انرژی سالم می باشند.

پیل سوختی یک دستگاه الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی یک سوخت را بدون عمل احتراق به انرژی الکتریکی تبدیل می کند. برای نخستین بار در سال ۱۸۳۹ میلادی یک فیزیکدان انگلیسی بنام ویلیام گروو<sup>۱</sup> از انجمن سلطنتی انگلیس روش جدیدی برای تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی ابداع نمود که بعدها از آن بعنوان مبدا تولید پیلهای سوختی یاد می شود.

البته پس از کشف این پدیده مهم استفاده از آن تا دهه شصت به تأخیر افتاد. اولین پیل سوختی با الکترولیت قلیایی در دهه ۱۹۶۰ در فضا پیمای آپولو<sup>۲</sup> مورد استفاده قرار گرفت و هم اکنون نیز منبع تأمین انرژی الکتریکی و آب مورد نیاز شاتل های فضایی است

---

<sup>1</sup> Sir William Grove

<sup>2</sup> APPOLO

## پیل سوختی اکسید جامد<sup>۱</sup> (سرامیکی)

پیل‌های سوختی سرامیکی با کشف الکترولیت‌های اکسید جامد توسط نرنست<sup>۲</sup> در ۱۸۹۹ میلادی تکامل یافت. در سال ۱۹۳۷ اولین پیل سوختی سرامیکی بوسیله باور<sup>۳</sup> و پریس<sup>۴</sup> در  $1000^{\circ}\text{C}$  عملاً شروع بکار کرد.

پیل‌های سوختی سرامیکی معمولاً در دماهای بالا (بیش از  $600^{\circ}\text{C}$ ) عمل می‌کنند. دمای عملکرد بالا، سرعت واکنش کنتیکی را بالا می‌برد که این امر موجب بازیافت سوخت‌های هیدروکربنی در درون پیل سوختی می‌شود. همچنین سیستم‌های قوی بر پایه پیل‌های سوختی سرامیکی می‌توانند ساده‌تر و کارآمدتر نسبت به بسیاری از تکنولوژی‌های دیگر باشند. علاوه بر این بدلیل اینکه همه اجزاء جامد هستند پیل‌های سوختی سرامیکی می‌توانند در لایه‌های بسیار نازک تهیه شده و همینطور اجزاء پیل می‌توانند با شکل‌های مختلف که در سیستم پیل سوختی با یک الکترولیت امکان پذیر نیست طراحی شوند.

وظیفه اصلی الکترولیت‌های پیل سوختی سرامیکی هدایت یونها بین آند و کاتد می‌باشد. یونهای تولید شده در یک الکتروود توسط الکترولیت به الکتروود دیگر منتقل می‌گردد، این امر موجب تعادل بار در اثر سیلان الکترون شده و در نتیجه سیر جریان الکتریکی در پیل سوختی کامل می‌شود. علاوه بر این الکترولیت موجب جدایش سوخت از اکسیدان در پیل سوختی می‌گردد، بنابراین الکترولیت‌ها باید در محیط‌های احیایی و اکسیدی پایدار بوده و در مقابل گازهای واکنشگر غیرقابل نفوذ باشند و در حین عملکرد هدایت کافی یونی داشته باشد.

از آنجائیکه دمای کارکرد پیل سوختی سرامیکی بالاست ( $600$  بالاتر  $1000^{\circ}\text{C}$ ) الکترولیت می‌بایست تطابق حرارتی و شیمیایی با سایر اجزاء پیل هم در دمای اتاق و هم در دمای کارکرد و حتی در دمای بالاتر یعنی دمای ساخت پیل سوختی را داشته باشد.

عوامل مؤثر در ارزیابی الکترولیت‌های سرامیکی، پایداری، هدایت یونی، تطابق شیمیایی، انبساط حرارتی، تخلخل و استحکام بالا، سختی، قابلیت تولید و قیمت کم می‌باشند در حال حاضر در ساخت اکسید جامد از زیر کونیای پایدار شده بویژه با ایتریا ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) بعنوان الکترولیت استفاده می‌شود و از

<sup>1</sup> SOFC

<sup>2</sup> Nernst

<sup>3</sup> Baur

<sup>4</sup> Preis

دیگر هادیهای اکسیژن (از قبیل  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  پایدار شده و دیگر اکسیدهای هادی) بعنوان موادی برای ساخت الکترولیت پیلهای سوختی اکسید جامد پیشنهاد شده است (بویژه جهت کاهش دمای کارکرد پیل سوختی (۶۰۰ تا  $800^\circ\text{C}$ )).

اکسید بیسموت خالص شامل دو ساختار کریستالوگرافی است: فاز  $\delta$  با ساختار فلوئوریت مکعبی بالای  $735^\circ\text{C}$  و دیگری فاز  $\alpha$  با ساختار منوکلینیک زیر دمای  $735^\circ\text{C}$ .

$\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  (شامل ۲۵٪ مکانهای خالی آنیونی) هدایت یون اکسیژن بالایی از خود نشان می دهد (حدود  $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  نزدیک نقطه ذوب  $825^\circ\text{C}$ ). فاز  $\delta$ ، اکسید بیسموت را می توان با افزودن اکسیدهای فلزی مشخص در دماهای پائین پایدار نمود. در دماهای مختلف،  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  پایدار شده، بالاترین مقدار هدایت یونی را در مقایسه با سایر الکترولیت ها دارد. برای مثال در یک محدوده ترکیبی معین، هدایت  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  پایدار شده  $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  در دمای  $700^\circ\text{C}$  و  $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  در دمای  $500^\circ\text{C}$  می باشد که تقریباً ۱ الی ۲ برابر بالاتر از  $\text{ZrO}_2$  پایدار شده است. این ویژگی  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  پایدار شده امکان استفاده از این ماده جهت ساخت الکترولیت پیلهای سوختی سرامیکی در دمای پائین را ایجاد کرده است. معضل اصلی این ماده، احیا شدن آن به فلز بیسموت در فشار جزئی اکسیژن پایین می باشد.

## فهرست جدول‌ها

صفحه

عنوان

### فصل دوم / مروری بر منابع مطالعاتی

- جدول ۱-۱: پارامترهای سلول واحد تمامی فازهای  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ۷
- جدول ۱-۲: هدایت فازهای مختلف اکسید بیسموت ۹
- جدول ۱-۳: تغییرات ساختاری زیر شبکه آنیونی بعد از ۳۰۰ ساعت عمل پیرشدگی ۲۵
- جدول ۱-۴: انرژی اکتیواسیون هدایت نمونه حاوی ۱۳-۱۱٪ افزودنیها ۳۵
- جدول ۱-۵: انرژی اکتیواسیون هدایت نمونه حاوی ۱۷٪ افزودنیها ۳۵

### فصل سوم / فعالیتهای تجربی

- جدول ۱-۳: مشخصات مواد اولیه ۴۵
- جدول ۲-۳: ناخالصی‌های اکسید بیسموت ۴۵
- جدول ۳-۳: ترکیب حاوی اکسیدهای بیسموت و ایتیریم ۴۶
- جدول ۳-۴: ترکیبهای حاوی اکسیدهای بیسموت، ایتیریم و گادولینیم ۴۷
- جدول ۳-۵: ترکیبهای حاوی اکسیدهای بیسموت، ایتیریم و ایتیریم ۴۷

### فصل چهارم / نتایج

- جدول ۱-۴: نتایج آنالیز فازی نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف از  $\text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$  ۵۸

### فصل پنجم / بحث و بررسی

- جدول ۱-۵: ثوابت معادله (۱) برای مدل‌های مختلف سینترینگ ۷۶
- جدول ۲-۵: چگالی محاسبه شده و اندازه‌گیری شده ۸۲
- جدول ۳-۵: ثوابت شبکه  $\delta \text{Bi}_2\text{O}_3$  خالص و ترکیب BY25 ۸۳
- جدول ۴-۵: ثوابت شبکه BY25 در دو حالت سینتر شده و پیرشده ۸۴
- جدول ۵-۵: درصد فازهای مکعبی و رمبوهدرال با زمان پیرسازی ۸۴
- جدول ۶-۵: چگالی محاسبه شده و اندازه‌گیری شده برای ترکیب BY-Gd3 ۸۶
- جدول ۷-۵: ثوابت شبکه ترکیب‌های BY-Gd1، BY-Gd2 و BY-Gd3 ۸۷
- جدول ۸-۵: درصد فازهای رمبوهدرال و منوکلینیک در نمونه‌های پیر شده با زمان ۹۰
- جدول ۹-۵: چگالی محاسبه شده و اندازه‌گیری شده برای ترکیب BY-Yb3 ۹۵
- جدول ۱۰-۵: ثوابت شبکه ترکیب‌های BY-Gd1، BY-Gd2 و BY-Gd3 ۹۶
- جدول ۱۱-۵: ثوابت شبکه ترکیب‌های BY-Yb1، BY-Yb2 و BY-Yb3 ۹۷
- جدول ۱۲-۵: ثوابت شبکه ترکیبهای مختلف ۱۰۱
- جدول ۱۳-۵: چگالی محاسبه شده و اندازه‌گیری شده ترکیبها ۱۰۱
- جدول ۱۴-۵: انرژی اکتیواسیون (KJ/mol) زیر دمای  $600^\circ\text{C}$  ۱۰۳
- جدول ۱۵-۵: انرژی اکتیواسیون (KJ/mol) بالای دمای  $600^\circ\text{C}$  ۱۰۳

## مروری بر منابع مطالعاتی

### ۱- اکسید بیسموت خالص ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

#### ۱-۱- ساختار

در سال ۱۹۶۴ میلادی، تحقیقات در مورد اکسید بیسموت و ساختار آن توسط لوین<sup>۱</sup> و راس<sup>۲</sup> مورد بازبینی قرار گرفت و تاکنون موضوع تحقیقات گسترده‌ای از محققین بوده است [۱]. گزارشها حاکی از وجود چهار ساختار مختلف کریستالی برای اکسید بیسموت می‌باشد که عبارتند از فازهای  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$  و  $\delta$  [۱-۲]. اکسید بیسموت خالص به لحاظ ترمودینامیکی شامل دو ساختار کریستالی پایدار است. یکی از آن دو فاز  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  با ساختار منوکلینیک می‌باشد که در دماهای کمتر از  $730^\circ\text{C}$  پایدار است. این ساختار اکسید بیسموت هدایت نوع p داشته [۳-۶] و برای اولین بار سیلن<sup>۳</sup> آن را اعلام نمود [۷،۸]. نوع دیگر ساختار اکسید بیسموت،  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  با ساختار فلوریت (مکعبی،  $\text{CaF}_2$ ) می‌باشد که در دماهای بالای  $730^\circ\text{C}$  تا دمای ذوب آن ( $825^\circ\text{C}$ ) پایدار است [۱۵-۱۷، ۳، ۷]. اکسید بیسموت با ساختار  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  در دمای  $730^\circ\text{C}$  به  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  تبدیل می‌شود [۹، ۱۰، ۱۶، ۱۷].

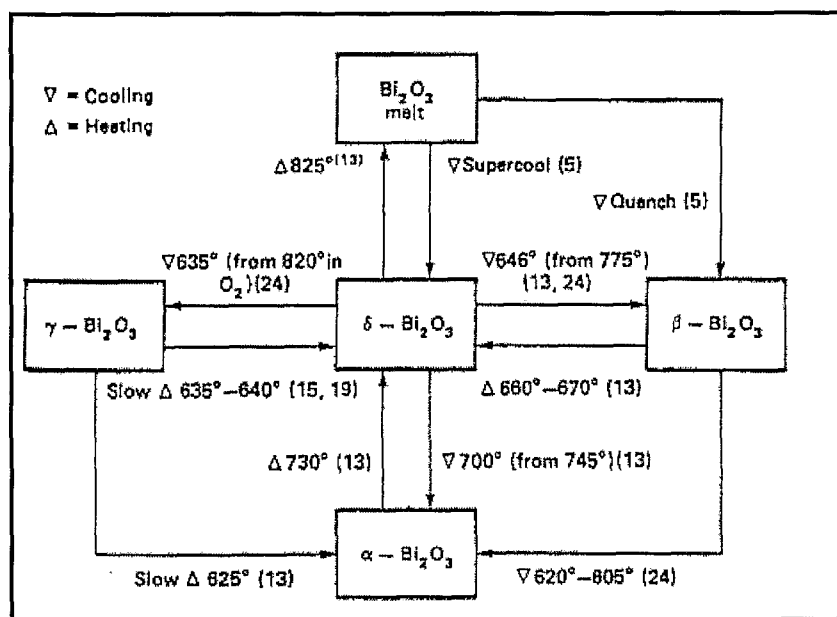
علاوه بر این فازها، دو فاز نیمه پایدار دیگر یعنی  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (تتراگونال) و  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (bcc) نیز مشاهده شده است که عموماً زیر دمای  $650^\circ\text{C}$  تشکیل می‌شوند [۱-۲، ۷، ۱۶، ۱۷].

1- Levin

2- Rath

3- Silen

شکل ۱-۱ دیاگرام تغییرات فاز  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  را نشان می‌دهد [۱۸].



شکل ۱-۱: دیاگرام تغییرات فاز  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [۱۸]

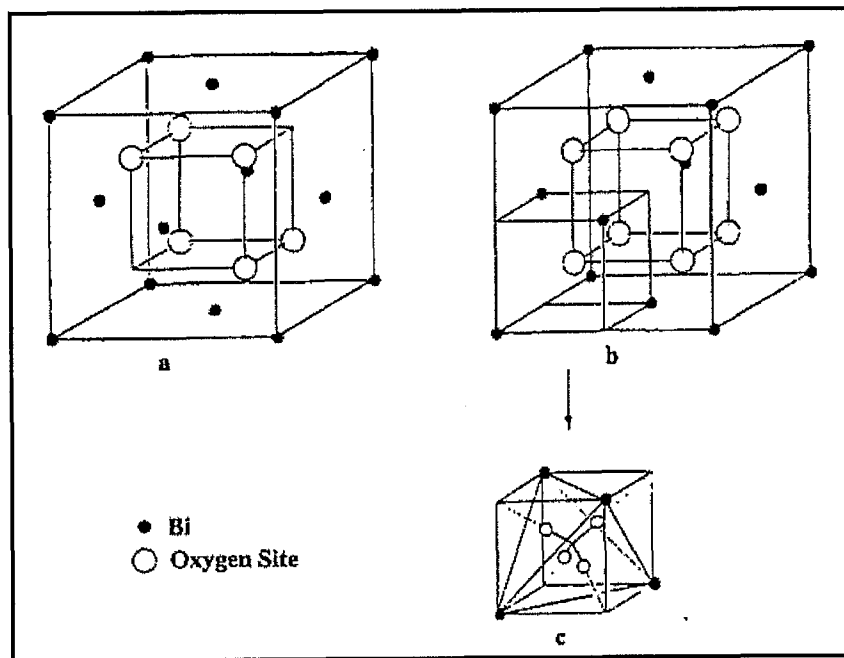
فاز  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  با ساختار  $\text{CaF}_2$  شامل ۲۵٪ جای خالی اکسیژنی (مکان آنیونی) بوده که این امر موجب هدایت یونی (یون اکسیژن) بالای این فاز می‌گردد (تقریباً  $1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  در نزدیکی دمای ذوب [۲۸-۲۹، ۳۰]).

هدایت اکسید بیسموت در مقایسه با هدایت زیرکونیای تثبیت شده که در حال حاضر بعنوان الکترولیت پیل سوختی، سنسورهای اکسیژنی و غیره استفاده می‌شود، تقریباً دو برابر می‌باشد [۳۰، ۲۹، ۳]. در تحقیقی که سیلن با استفاده از آنالیز پراش اشعه X روی پودر حاصل از نمونه سرمایه‌ش سریع اکسید بیسموت انجام داد، مشخص ساخت که ساختار  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  یک فاز مکعبی ساده مشابه با ساختار فلوریت، همراه با عیوب منظم شده در زیر شبکه اکسیژنی در جهت  $\langle 111 \rangle$  است [۳۱].

در ادامه تحقیقات روی اکسید بیسموت، شرودر<sup>۱</sup> و گاتو<sup>۲</sup> با استفاده از آنالیز دما بالای پراش اشعه

1- Schroder  
2- Gattaw

X نشان دادند که  $\delta - Bi_2O_3$  در گروه فضایی  $Fm\bar{3}m$  تبلور یافته است [۱،۳۲،۳۳]. همچنین آنها وجود ساختار  $CaF_2$  را تأیید کرده و بیان نمودند که این ساختار حاوی یک شبکه با نقصان اکسیژنی است، بطوریکه فقط ۷۵٪ مکانهای زیر شبکه اکسیژنی پر شده است [۱۷]. شکل ۱-۲ مدل‌های تعریف شده برای  $\delta - Bi_2O_3$  را نشان می‌دهد [۱۷].



شکل ۱-۲: مدل‌های ساختاری تعریف شده برای  $\delta - Bi_2O_3$  [۱۷]:

(a) مدل Sillen (منظم شدن عیوب در جهت  $\langle 111 \rangle$ )

(b) مدل Gattaw توزیع متوسط ۶ اتم اکسیژن در مکانهای مکعبی ساده از  $Fm\bar{3}m, x=1/4$  ((xxx),x=1/4)

(c) مدل Willis توزیع متوسط ۶ اتم اکسیژن در مکانهای ۳۲f از  $Fm\bar{3}m, x=1/4+\delta$  ((xxx),x=1/4+δ)

هاروینگ<sup>۱</sup> و جرارد<sup>۲</sup> با استفاده از آنالیز دما بالای پراش اشعه X نشان دادند که فاز  $\beta$  یک فاز

تراگونال با ابعاد سلول واحد  $a=7/738 \text{ \AA}$  و  $c=5/731 \text{ \AA}$  است که در دمای  $643^\circ \text{C}$  تشکیل می‌شود.

علاوه بر فاز نیمه پایدار  $\beta - Bi_2O_3$ ، فاز نیمه پایدار دیگری نیز ممکن است در حین سرمایش از فاز

<sup>1</sup> Harving

<sup>2</sup> Gerards



دمای بالا ( $\delta - Bi_2O_3$ ) در دمای  $639^\circ C$  با ساختار bcc تحت عنوان  $\gamma - Bi_2O_3$  تشکیل شود. ابعاد سلول واحد این فاز نیز توسط هاروینگ اندازه گیری شده و مقدار آن در دمای اتاق  $10/268 \text{ \AA}$  ذکر گردید (مطابق نظرات لاوین و راس) [۱،۷].

در جدول ۱-۱ پارامترهای سلول واحد برای تمام فازهای  $Bi_2O_3$  خلاصه شده است [۷].

جدول ۱-۱: پارامترهای سلول واحد تمامی فازهای  $Bi_2O_3$  [۷]

فاز	$\alpha$	$\delta$	$\beta$	$\gamma$
محدوده پایداری فاز (K)	$<1002$	1002-1097	603-923	773-912
ساختار	منوکلینیک	fcc	تتراگونال	bcc
a (nm)	0/58496	0/56595	0/7738	1/0268
b(nm)	0/81648	.....	.....	.....
c (nm)	0/75101	.....	0/5731	.....

## ۱-۲- خواص الکتریکی اکسید بیسموت ( $Bi_2O_3$ )

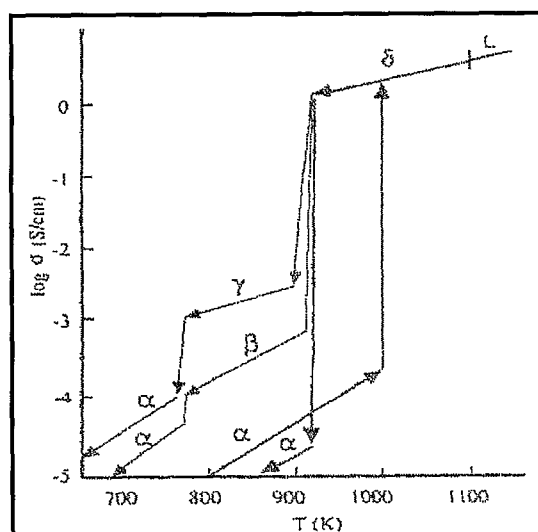
مانسفیلد<sup>۱</sup> و بعدها هاف<sup>۲</sup> و پیتر<sup>۳</sup> روی هدایت الکتریکی  $\alpha - Bi_2O_3$  آزمایش های متعددی را انجام دادند و تحقیق آنها نشان داد که هدایت  $\alpha - Bi_2O_3$  در دمای اتاق از نوع p و با افزایش دما تا  $550^\circ C$  و فشار جزئی اکسیژنی کمتر از  $10^{-5} \text{ atm}$   $1/3 \times 10^{-5}$  هدایت نوع n خواهد داشت [۱،۱۶].

هاروینگ و جرارد نیز تحقیقاتی را روی هدایت های فازهای  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  ی اکسید بیسموت انجام دادند [۱،۷]. شکل ۱-۳ شماتیک تغییرات هدایت بر حسب دما را در طی سیکل های سرمایش و گرمایش نشان می دهد [۱،۷].

<sup>1</sup> Mansfield

<sup>2</sup> Hauffe

<sup>3</sup> Peters



شکل ۱-۳: شماتیک تغییرات هدایت بر حسب دما طی فرآیند سرمایش و گرمایش [۷،۱]

هدایت در حین انتقال از  $\alpha$  به  $\delta$  در دمای  $725^\circ\text{C}$  تا  $3$  برابر افزایش پیدا می‌کند در حقیقت این امر در حالتی است که بیشترین حالت بی‌نظمی در  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  رخ دهد. در حین سرمایش، در انتقال  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  به  $\beta$  یا  $\gamma$  یک منحنی هیستریزس معادل  $80\text{-}90^\circ\text{C}$  مشاهده می‌شود [۱۶،۱۲،۱].

شاک<sup>۱</sup> و موبیس<sup>۲</sup> در پیرو اظهارات هاروینگ و جرارد بیان داشتند که هدایت فازهای  $\delta, \gamma, \beta$  یونی است و عامل اصلی حامل‌های بار یونهای اکسیژن هستند. نتایج تحقیقات حاکی از آن است که فاز  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  نسبت به دو نوع فاز میانی تا  $3$  برابر از قابلیت هدایت بیشتری برخوردار است [۱۶،۱۲،۱].

اخیراً مای‌رس<sup>۳</sup> دلایل عمده هدایت نسبتاً بالای  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  را به شکل زیر خلاصه نمود [۷،۱].

(i)  $1/4$  مکانهای اکسیژن در شبکه فلوریت خالی است.

(ii) ساختار الکترونی  $\text{Bi}^{3+}$  شامل حضور جفت الکترون غیرپیوندی  $6s^2$  است که این امر منجر به

قابلیت پلاریزاسیون بالای شبکه کاتیونی شده و زمینه تحرک یونهای اکسیژن را فراهم می‌سازد

[۳۴،۳۰،۲۹].

1 Shuk  
2 Mobius  
3 Mairesse

(iii) یون  $\text{Bi}^{3+}$  قابلیت ایجاد بالاترین بی‌نظمی را در اطراف خود دارد.

در جدول ۱-۲ هدایت فازهای مختلف خلاصه شده است [۱۷].

جدول ۱-۲: هدایت فازهای مختلف اکسید بیسموت [۷۱]

فاز	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$
محدوده دمایی	۰-۷۳۰	۶۴۸-۵۰۰	۶۵۰-۶۰۰	بیشتر از ۷۳۰
هدایت در $600^\circ\text{C}$ ( $\text{Scm}^{-1}$ )	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	.....
هدایت در $650^\circ\text{C}$ ( $\text{Scm}^{-1}$ )	$3 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	۱

## ۲- سیستم‌های اکسید بیسموت آلاینده شده

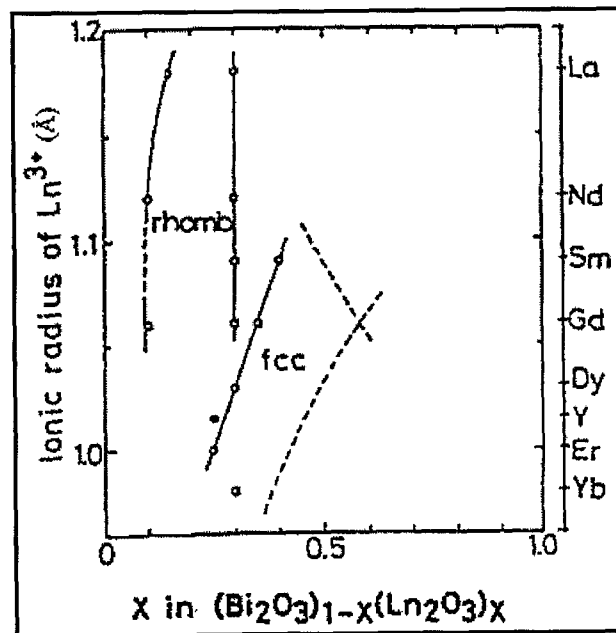
فاز دما بالای اکسید بیسموت ( $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) به لحاظ داشتن هدایت یونی بالا جایگزین مناسبی برای زیرکونیای تثبیت شده بعنوان الکترولیت پیل سوختی به شمار می‌آید. اما از آنجائیکه این فاز در محدوده باریکی از دما ( $825^\circ\text{C}$  -  $730^\circ\text{C}$ ) پایدار است و همچنین تغییر حجم ناشی از تغییر فاز  $\alpha$  به  $\delta$  منجر به ایجاد ترک و تخریب قطعه می‌گردد. برای کاربرد اکسید بیسموت بعنوان یک الکترولیت جامد در پیل‌های سوختی لازم است که فاز مکعبی دما بالا ( $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) پایدار گردد. با افزودن افزودنی‌هایی از قبیل اکسیدهای خاکی کمیاب، قلیایی خاکی فاز مکعبی را می‌توان پایدار ساخت [۳، ۹، ۱۱، ۱۲، ۲۳، ۳۵، ۴۳].

اکسید بیسموت پایدار شده آمادگی احیاء شدن به فلز بیسموت را در فشارهای جزئی اکسیژنی پائین ( $10^{-13}$  atm یا  $10^{-8}$  Pa) در دمای  $600^\circ\text{C}$  دارد. مطالعات نشان دادند که فاز  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  با هدایت بالا را می‌توان با استفاده از افزودنی‌های مختلف در دماهای پایین پایدار نمود [۳، ۴۳]. نوع ساختار فازی  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  آلاینده شده (FCC یا رمبوهدرال) به شعاع یونی و مقدار افزودنی وابسته است.

تحقیقات انجام شده توسط ویرکار<sup>۱</sup> و فانگ<sup>۲</sup>، نشان می‌دهد که فاز  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  را می‌توان با افزودن افزودنی‌هایی از قبیل کلسیم، استرانسیوم، زیرکونیا و یا توریا بدست آورد [۳، ۱۱، ۴۴، ۴۵].

### ۲-۱- سیستم $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$

اکثر محلول‌های جامد سیستم  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$  که بعنوان هادی‌های یونی مطرح می‌شوند یا بر اساس  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  با ساختار fcc (مانند  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) هستند و یا با ساختار رمبوهدرال می‌باشند. نوع ساختار تشکیل شده در این سیستم وابسته به نوع افزودنی (شعاع یونی افزودنی) و مقدار آن است [۱۷]. محدوده تشکیل فازها در سیستم  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (طبق نظر ایواهارا<sup>۳</sup>) در شکل ۱-۴ آورده شده است [۱۷، ۴۵].



شکل ۱-۴: محدوده پایداری فازهای رمبوهدرال و FCC در سیستم  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  بر اساس شعاع یونی برحسب

درصد ترکیب [۴۵، ۷، ۱]

1 Virkar  
2 Fung  
3 Iwahara