

## بررسی تأثیر افزودنی اکسید مس بر روند زینترینگ، ریز ساختار و هدایت پروتونی ترکیب زیرکونات باریم

زهرا شرافت<sup>۱\*</sup> و محمد حسین پایدار<sup>۲</sup>

### چکیده

در این پژوهش، تأثیر افزودن ۲ درصد وزنی اکسید مس بر رفتار زینترینگ، ریز ساختار نهایی و هدایت پروتونی ترکیب خالص زیرکونات باریم مورد بررسی قرار گرفته است. ترکیب زیرکونات باریم حاوی ۲ درصد وزنی اکسید مس به روش سنتز در فاز جامد و از مواد اولیه کربناتی و اکسیدی تهیه شد. بمنظور بررسی ساختار کریستالی فاز سنتز شده از روش تجزیه‌ی XRD استفاده شد. عملیات زینترینگ نمونه‌های خامی که به روش فشردن در قالب، تهیه شده بودند، در محدوده‌ی دمایی ۱۳۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد و به مدت ۵ تا ۲۰ ساعت انجام گرفت. بررسی ریز ساختار نمونه‌ها بمنظور تعیین کیفی اندازه‌ی تخلخل‌های برجامانده و اندازه‌ی تقریبی دانه‌ها، با استفاده از تصویر برداری به روش SEM از سطح مقطع شکست نمونه‌ها انجام گرفت. هدایت پروتونی ترکیبات سنتز شده پس از انجام عملیات زینترینگ در اتمسفر احیا کننده (مرطوب و خشک) و با استفاده از روش تجزیه‌ی امپدانس تعیین گردید. نتایج این پژوهش نشان دادند که کاربرد افزودنی اکسید مس نقشی بسیار موثر در کاهش دمای زینترینگ و رشد دانه‌های ترکیب زیرکونات باریم دارد؛ به گونه‌ای که در حضور ۲ درصد اکسید مس، دمای زینترینگ ترکیب یاد شده تا حدود ۱۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد کاهش یافته و اندازه‌ی دانه‌های آن بیش از ۵ برابر افزایش می‌یابد. این نتایج هم‌چنین، نشان دادند که کاربرد افزودنی اکسید مس، به دلیل تأثیر قابل ملاحظه بر رشد دانه‌ها، بر افزایش هدایت پروتونی نیز تأثیری مثبت دارد.

واژه‌های کلیدی: هادی‌های پروتونی سرامیکی، ساختار پروسکایت، هیدروژن، زیرکونات باریم، کمک زینتر.

۱- دانشجوی دکترا، بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز.

۲- دانشیار بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز.

\*- نویسنده‌ی مسئول مقاله: zsherafat@shirazu.ac.ir

## پیشگفتار

در سال‌های اخیر، مواد سرامیکی هادی پروتون بسیار مورد توجه قرار گرفته و تلاش‌های بسیاری در مورد یافتن مواد سرامیکی با قابلیت هدایت یون پروتون، صورت گرفته است. دلیل این امر قابلیت کاربرد این مواد در پیل‌های سوختی دما بالا، جدا کننده‌های هیدروژن، الکترولیت‌های بخار آب و سنسورهای هیدروژن می‌باشد. در میان مواد سرامیکی به گونه‌ی عمده ترکیبات اکسیدی با ساختار پروسکایت که ماده‌ای افزودنی به آن‌ها افزوده شده، در اتمسفر دارای هیدروژن، هدایت پروتونی از خود نشان می‌دهند که از آن جمله می‌توان به ترکیباتی مانند:  $BaCeO_3$  [۱]،  $BaZrO_3$  [۲-۴]،  $BPrO_3$  [۲۰۵]،  $SrZrO_3$ ،  $CaZrO_3$  [۶-۸] و  $SrTiO_3$  [۹] اشاره کرد. در بین این ترکیبات، ترکیب زیرکونات باریم حاوی ماده‌ی افزودنی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این ترکیب خواص مکانیکی و پایداری شیمیایی مطلوبی از خود نشان می‌دهد، اما به دلیل این که هدایت پروتونی کل آن پایین است کاربردهای آن توسعه نیافته است. هدایت پروتونی پایین این ترکیب ناشی از ویژگی دیرگدازی آن (قابلیت زینتر شدن ضعیف) و مقاومت بسیار بالای مرزخانه‌های آن می‌باشد. به دلیل قابلیت زینتر شدن ضعیف ترکیب زیرکونات باریم، تولید نمونه‌هایی با دانسیته‌ی بالا و اندازه‌ی دانه‌ی نسبتاً بزرگ، بسیار دشوار است. در عمل، برای تهیه کردن نمونه‌های کاملاً چگال زیرکونات باریم، به دماهای زینترینگ بالا، زمان‌های زینترینگ طولانی و پودرهایی با ابعاد نانومتری نیاز خواهد بود. دمای زینترینگ بالا سبب خروج مقداری باریم از ترکیب شده و استوکیومتری ترکیب به هم خورده و همین امر سبب کاهش هدایت پروتونی می‌گردد [۷، ۱۰]. افزون بر این، به دلیل رشد ناکافی دانه‌ها در حین زینتر کردن، دانسیته‌ی مرزخانه در نمونه‌های تولیدی بالاست و از آنجایی که هدایت مرزخانه‌ای این ترکیب بسیار پایین است، هدایت کل بسیار پایین خواهد بود. با بهبود قابلیت زینتر شدن این ترکیب و تولید نمونه‌هایی با دانسیته بالا و اندازه‌ی دانه‌ی بزرگ، هدایت پروتونی کل بهبودی چشم‌گیر می‌یابد. یکی از روش‌های بهبود قابلیت زینتر شدن، استفاده از کمک ذوب می‌باشد. تاثیر استفاده از

کمک ذوب در بهبود قابلیت زینتر شدن ترکیب زیرکونات باریم به وسیله‌ی افراد گوناگونی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱-۱۵]. با استفاده از کمک ذوب، دمای زینترینگ کاهش یافته و نمونه‌هایی با دانسیته بالا تولید می‌شوند. افزون بر این، حضور کمک ذوب سبب رشد دانه‌ها نیز می‌شود. بابیلو (Babilo) و هیل (Haile) [۱۴]، تائو (Tao) و ایروین (Irvine) [۱۵]، نشان دادند که  $ZnO$  موثرترین کمک ذوب برای چگال کردن ترکیب زیرکونات باریم می‌باشد. اکسید فلزهای انتقالی مانند  $NiO$  و  $CuO$  که بسیار شبیه  $ZnO$  می‌باشند نیز تاثیری مشابه بر بهبود قابلیت زینتر شدن ترکیب زیرکونات باریم دارند. با توجه به این موضوع در این پژوهش، از  $CuO$  به‌عنوان کمک ذوب استفاده شده و تاثیر افزودن آن بر رفتار زینترینگ، ریز ساختار نهایی و هدایت پروتونی ترکیب زیرکونات باریم مورد بررسی قرار گرفته است.

## مواد و روش انجام پژوهش

بمنظور تولید ترکیب هادی پروتون  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}$  (BZY20) به گونه‌ی خالص و در حضور افزودنی اکسید مس از روش سنتز در فاز جامد استفاده شد. بدین منظور از پودرهای کربنات باریم ( $BaCO_3$ )، اکسید زیرکونیوم ( $ZrO_2$ )، اکسید یتریوم ( $Y_2O_3$ ) و اکسید مس، همگی با خلوص ۹۹/۹ درصد و ساخت شرکت مرگ، به‌عنوان مواد اولیه استفاده شد. مراحل و چگونگی تهیه‌ی ترکیبات مورد نیاز در شکل ۱ مشخص شده است. همان‌گونه که در این شکل آورده شده، نخستین مرحله از فرآیند تولید، مخلوط سازی مواد اولیه می‌باشد. در این راستا، عملیات مخلوط سازی با بکارگیری یک دستگاه آسیاب گلوله‌ای و در محیط تر (2-propanol) و با استفاده از گلوله‌های زیرکونیایی با قطر ۲ و ۵ میلی‌متر و در مدت زمان ۲۴ ساعت انجام شد. در ادامه، دوغاب بدست آمده از عملیات آسیابکاری در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتیگراد خشک شد و پودر بدست آمده در بازه‌ی دمایی ۹۰۰ تا ۱۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد و به مدت ۵ ساعت کلسینه گردید. برای انجام آزمون اشعه‌ی ایکس، بمنظور تعیین ترکیب و ساختار بلوری پودرهای تولیدی (پس از کلسینه شدن)، از دستگاه XRD

همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، در فرآیند سنتز ترکیب خالص BZY20 در فاز جامد، عملیات تشویه در دمای ۱۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد سبب تشکیل کامل ساختار بلوری پروسکایت می‌گردد. نتایج این پژوهش نشان دادند که در دماهای پایین‌تر نیز امکان تشکیل این ساختار وجود داد، اما با توجه به وجود فازهای ناخالصی که به گونه‌ی عمده کربنات باریم باقی‌مانده می‌باشد، دمای ۱۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، که کم‌ترین دمایی است که در آن اثری از کربنات باقی‌مانده مشاهده نشده و ساختار بلوری کامل پروسکایت شکل می‌گیرد، به‌عنوان دمای بهینه عملیات تشویه بمنظور تولید ترکیب BZY20 به روش سنتز در فاز جامد تعیین گردید. در واقع، افزایش دمای عملیات تشویه بیش از ۱۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد تاثیری بر ساختار بلوری نهایی نداشته و تنها سبب افزایش اندازه‌ی بلورها می‌گردد.

در شکل ۲، الگوی پراش اشعه‌ی ایکس ترکیب BZY20 حاوی ۲ درصد وزنی CuO که در دو دمای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد کلسینه شده‌اند نیز ارائه شده است. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، حضور ۲ درصد ترکیب اکسید مس به‌عنوان کمک زینتر تاثیری در نوع ساختار کریستالی شکل گرفته نداشته است، در حالی‌که ساختار کریستالی پروسکایت به گونه‌ی کامل تشکیل شده است. حضور فاز ثانویه‌ای نیز به‌عنوان ناخالصی قابل تشخیص نمی‌باشد. نکته‌ی دیگری که با توجه به این نتایج قابل برداشت می‌باشد، آن است که در حضور ترکیب افزودنی (کمک زینتر) دمای تشکیل ساختار بلوری پروسکایت همانند ترکیب خالص BZY20، در بازه‌ی ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد قرار دارد. اگرچه در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سانتیگراد نیز این ساختار بخوبی تشکیل شده است.

### رفتار زینترینگ

شکل ۳، تاثیر افزودنی اکسید مس بر چگالی نسبی نمونه‌های زینتر شده را در دمای ۱۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد و زمان ۲۴ ساعت نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزودن اکسید مس، تاثیر چشم‌گیری بر چگالی نمونه‌ها دارد، به گونه‌ای که در حضور اکسید مس چگالی

مدل Rigaku Rint 2500 استفاده شد. بمنظور تولید نمونه‌های خام از فرآیند فشرده سازی در قالب استفاده گردید. این عملیات با اعمال فشاری در بازه‌ی ۱۰۰ تا ۲۰۰ مگاپاسکال انجام شد. زینترینگ نمونه‌های خام در محدوده‌ی دمایی ۱۳۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد و در بازه‌ی زمانی ۵ تا ۲۴ ساعت انجام گرفت (در مواردی نیز از زینترینگ در دمای ۱۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، تنها برای زینترینگ نمونه‌های خالص BZY20، استفاده شد). بمنظور تعیین کیفیت نمونه‌های تولیدی، دانسیته‌ی آن‌ها به روش ارشمیدس تعیین گردید. اندازه‌ی دانه‌ها و میزان تخلخل‌های باقی‌مانده نیز با استفاده از تصویر برداری میکروسکوپی (SEM) از مقاطع شکست نمونه‌ها تعیین شد. هدایت پروتونی نمونه‌های زینتر شده در اتمسفر احیا کننده (مخلوط گاز هیدروژن و آرگون بمنظور تولید محیطی با فشار جزئی اکسیژنی کم‌تر از  $10^{-18}$  اتمسفر)، در شرایط مرطوب (با فشار جزئی رطوبت معادل ۰/۰۳ اتمسفر) و خشک و در بازه‌ی دمایی ۲۵۰ تا ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد بررسی شد. بدین منظور از یک دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات مدل ۱۲۸۷ و یک دستگاه آنالیزور امپدانس مدل ۱۲۵۵ با محدوده‌ی فرکانس ۰/۰۱ Hz تا ۱۳ MHz، ساخت شرکت سولترون استفاده شد.

### نتایج و بحث

#### روش تجزیه‌ی XRD

در این پژوهش، شناسایی و تعیین ساختار بلوری ترکیبات سنتز شده با استفاده از نتایج تجزیه‌ی اشعه‌ی ایکس انجام شد. از نتایج این تجزیه هم‌چنین، بمنظور تعیین کم‌ترین دمای عملیات تشویه برای دستیابی به ساختار بلوری مورد نظر استفاده شد. بدین منظور، مخلوط پودری ترکیبات اولیه در دماهای گوناگون (به گونه‌ی عمده در بازه‌ی دمایی ۸۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد) تشویه و مواد بدست آمده از این عملیات مورد آزمون XRD قرار گرفتند. در شکل ۲، نتایج این تجزیه در راستای تولید ترکیبات مورد نظر در این پژوهش (ترکیب BZY20 به شکل خالص و همراه با ترکیب CuO به‌عنوان کمک زینتر) ارائه شده است.

زمان زینترینگ تغییری محسوس در چگالی ایجاد نمی‌شود. نقطه‌ی شروع اشباع شدن، تعیین کننده‌ی زمان بهینه‌ی زینترینگ در دمای مورد نظر می‌باشد. در نمودار شکل ۵ نیز چنین روندی مشاهده می‌شود و بنظر می‌رسد که دمای ۱۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، زمان بهینه‌ی زینترینگ، ۲۴ ساعت است و چگالی نمونه‌های زینتر شده در این مدت زمان در حد قابل قبولی است.

تمامی نتایج بدست آمده (شکل‌های ۳ تا ۵) نشان دهنده‌ی این است که افزودن اکسید مس سبب بهبود قابلیت زینتر شدن ترکیب BZY20 می‌شود.

شکل ۶، تغییرات چگالی نسبی را بر حسب فشار اعمال شده در حین فرآیند فشرده سازی، بمنظور ساخت دیسک خام اولیه، نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش فشار اعمال شده در یک شرایط زینترینگ ثابت، چگالی نسبی افزایش یافته است. در واقع، با افزایش فشار، چگالی خام نمونه‌ها قبل از عملیات زینترینگ افزایش یافته و این موضوع می‌تواند سبب افزایش چگالی نهایی نمونه‌ها گردد.

### بررسی های ریز ساختاری

بمنظور تایید نتایج اندازه‌گیری دانسیته‌ی نمونه‌های فرآوری شده و هم‌چنین، تعیین میانگین اندازه‌ی دانه‌ها، تصاویری به کمک میکروسکوپ الکترونی از مقطع شکست برخی از نمونه‌های زینتر شده، تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۷، برخی از تصاویر تهیه شده ارائه شده است. همان‌گونه که در این شکل به روشنی دیده می‌شود، نمونه‌ی BZY20 خالص، اگر چه در دمای ۱۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد و به مدت ۲۰ ساعت زینتر شده اند، اما هنوز دارای تخلخل‌های متعددی بوده و دارای ساختار چگالی نمی‌باشد. این در حالی است که در مورد نمونه‌های حاوی ۲ درصد وزنی اکسید مس، برخلاف استفاده از دمای پایین‌تر بمنظور انجام عملیات زینترینگ، ساختاری تقریباً بدون تخلخل بوجود آمده و دانسیته‌ی نمونه‌ها، همان‌گونه که اندازه‌گیری‌ها نیز نشان دادند، نزدیک به دانسیته‌ی تئوری است. نکته‌ی دیگری که از مقایسه‌ی تصاویر ارائه شده در این شکل نتیجه می‌شود، آن است که در حضور ۲ درصد وزنی اکسید مس، اندازه‌ی دانه‌ها رشد چشم‌گیری

از ۶۸ درصد چگالی تئوری به بیش از ۹۵ درصد افزایش یافته است. دلیل این موضوع می‌تواند ناشی از تشکیل فازهای میانی در حضور اکسید مس در دمای زینترینگ و فعال شدن سازوکارهای زینترینگ در حضور فاز مایع باشد که سبب تولید قطعه‌هایی چگال در دماهای نسبتاً پایین می‌گردد. با افزایش ماده‌ی افزودنی از ۱ به ۲ درصد وزنی، افزایش چندان زیادی در چگالی مشاهده نمی‌شود. با افزایش میزان اکسید مس از ۱ به ۲ درصد وزنی، سازوکار زینترینگ تغییری نخواهد کرد و تنها میزان فاز مایع تشکیل شده در حین زینترینگ افزایش خواهد یافت. بنظر می‌رسد استفاده از ۱ درصد وزنی اکسید مس برای دستیابی به چگالی بالا کافی باشد، ولی از آنجایی‌که افزون بر چگالی، میزان رشد دانه‌ها نیز از اهمیتی ویژه برخوردار است، برای تهیه‌ی نمونه‌ها، ۲ درصد وزنی اکسید مس به ترکیب پایه BZY20 افزوده شد. شکل ۴، تاثیر دمای زینترینگ روی چگالی نسبی نمونه‌های دارای ۲ درصد وزنی اکسید مس که به مدت ۵ ساعت زینتر شده‌اند را نشان می‌دهد. همان‌گونه که انتظار می‌رود، با افزایش دمای زینترینگ چگالی افزایش یافته است. افزون بر این، مشاهده می‌شود که در دمای ۱۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، چگالی بیش از ۹۰ درصد چگالی تئوری می‌باشد، در حالی‌که برای تولید نمونه‌ی BZY20 با چگالی حدود ۹۰ درصد چگالی تئوری، عملیات زینترینگ باید در دمای ۱۷۵۰ درجه‌ی سانتیگراد یا بالاتر انجام شود [۱۶]. بنابراین، دیده می‌شود که با افزودن اکسید مس به ترکیب پایه BZY20، کاهش چشم‌گیر در دمای زینترینگ رخ داده است که دلیل این موضوع همان‌گونه که گفته شد تغییر سازوکار زینترینگ در حضور اکسید مس و فعال شدن سازوکار زینترینگ در حضور فاز مایع می‌باشد. شکل ۵ نیز، تغییرات چگالی نسبی نمونه‌های دارای ۲ درصد وزنی اکسید مس که در دمای ۱۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد زینتر شده‌اند را بر حسب زمان زینترینگ نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است با افزایش زمان زینترینگ، چگالی نسبی افزایش یافته است. در بیش‌تر نمودارهای چگالی بر حسب زمان زینترینگ، شیب نمودار با افزایش زمان کاهش می‌یابد و نمودار به یک حد اشباع می‌رسد به گونه‌ای که با افزایش بیش‌تر

تفات شایان توجه در اندازه‌ی دانه‌های نمونه‌های حاوی اکسید مس و نمونه‌های بدون آن باشد. در واقع، مرز دانه‌ها نقشی موثر در تعیین مقاومت کل (یونی و الکترونیکی) نمونه‌ها دارند، به گونه‌ای که با افزایش حجم مرز دانه‌ها مقاومت کل افزایش می‌یابد. با توجه به این موضوع و از آن‌جا که در نمونه‌های حاوی اکسید مس رشدی قابل ملاحظه در اندازه‌ی دانه‌ها رخ داده است، همان‌گونه که نتایج نیز نشان می‌دهند، می‌توان انتظار داشت که هدایت کل نیز افزایش یابد.

نکته‌ی دیگری که از این نتایج برداشت می‌شود، تغییر شیبی است که در دمای بالا و تقریباً برای تمامی خطوط ارایه شده، دیده می‌شود. این تغییر در شیب ناشی از تغییر در عامل غالب در تعیین هدایت کل می‌باشد. از سوی دیگر، از آن‌جا که واکنش (۱) حرارت‌زاست، در دمای بالا عکس واکنش رخ می‌دهد و در نتیجه، رطوبت جذب شده آزاد و عیوب پروتونی که لازمه‌ی هدایت پروتونی است، از بین می‌روند. در نتیجه، در دماهای بالا جاهای خالی اکسیژن و یا حفره‌های الکترونی نقش اصلی را در تعیین هدایت کل ایفا می‌کنند که در اثر آن شیب خطوط که تابعی از سازوکار هدایت عامل غالب در هدایت کل می‌باشد نیز تغییر می‌کند.

### نتیجه‌گیری

افزودن اکسید مس به مواد اولیه‌ی پودری تشکیل دهنده‌ی ترکیب BZY20 نه تنها مانع تشکیل ساختار پروسکایت و ایجاد ناخالصی نگردیده بلکه تا حدودی دمای تشویه (کم‌ترین دمای لازم برای تشکیل ساختار پروسکایت) را نیز کاهش می‌دهد.

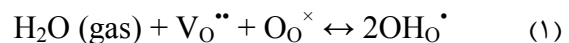
افزودن اکسید مس سبب بهبود قابلیت زینتر شدن ترکیب BZY20 می‌شود. در حضور اکسید مس به دلیل فعال شدن سازوکار زینترینگ در حضور فاز مایع، دما و زمان زینترینگ کاهش یافته و نمونه‌هایی با چگالی بیش از ۹۵ درصد چگالی تئوری (تخلخل بسیار کم) و با اندازه‌ی دانه‌ی نسبتاً درشت قابل تولید می‌باشد.

نتایج اندازه‌گیری هدایت الکترونیکی در اتمسفر خشک و تر حاکی از غالب بودن هدایت پروتونی در ترکیبات BZY20 و BZY20 + 2wt% CuO می‌باشد. رشد

داشته‌اند. به گونه‌ای که که اندازه‌ی آن‌ها نسبت به اندازه‌ی دانه‌ها در نمونه‌ی خالص BZY20 (که حتی در دمای بالاتری نیز زینتر شده است) بین ۵ تا ۱۰ برابر شده است. چگالش بهتر نمونه‌ها در حضور افزودنی اکسید مس و رشد قابل ملاحظه‌ی دانه‌ها در این شرایط، ناشی از تغییر سازوکار زینترینگ از فاز جامد به زینترینگ در حضور فاز مایع می‌باشد. در حقیقت، بکارگیری ۲ درصد وزنی اکسید مس می‌تواند با تشکیل فازهایی با دمای ذوب نسبتاً پایین، شرایط را بمنظور فعال شدن سازوکار زینترینگ در حضور فاز مایع آماده کرده و سبب ارتقای دانسیته در دماهای پایین‌تر و رشد چشم‌گیر اندازه‌ی دانه‌ها شود.

### هدایت پروتونی

هدایت الکترونیکی (عمدتاً یونی) ترکیبات BZY20 و BZY20+2wt% CuO به گونه‌ی تابعی از دما در اتمسفر احیا کننده در محیط‌های تر و خشک در شکل ۸، نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، برای هر دو ترکیب در محیط تر، هدایت بالاتری اندازه‌گیری شده است. این موضوع می‌تواند، شاهدی باشد بر غالب بودن هدایت پروتونی نسبت به دیگر اجزایی که می‌توانند در هدایت کل سهیم باشند. رابطه‌ی زیر گویای همین مطلب است:



در حضور رطوبت در جاهای خالی (Vacancy) اکسیژن یون هیدرواکسید (OH) تشکیل می‌شود. بدین ترتیب، در ساختار کریستالی پروتونی تشکیل می‌شود که باند مستحکمی با هیچ یک از یون‌های اکسیژن ایجاد نمی‌کند و می‌تواند آزادانه از محل یک یون به محل یون دیگر مهاجرت کند و در نهایت سبب هدایت پروتونی گردد. در نبود رطوبت جاهای خالی اکسیژن نقش اصلی را در هدایت یونی ایفا می‌کنند و با توجه به اندازه‌ی بزرگ‌تر آن‌ها و همچنین، متفاوت بودن سازوکار انتقال آن‌ها نسبت به پروتون، در ترکیبات هادی پروتون، در محیط‌های خشک، کاهش هدایت یونی کل مشاهده می‌شود.

نتایج ارایه شده در شکل ۸ هم‌چنین، نشان می‌دهند که هر دو محیط خشک و تر هدایت کل در ترکیب حاوی اکسید مس بیش‌تر می‌باشد. دلیل این امر می‌تواند ناشی از

کشور ژاپن به انجام رسیده است، بدین وسیله از حمایت‌های افراد آن گروه بویژه دکتر نیشیمورا و دکتر کبایاشی تشکر و قدردانی می‌گردد. هم‌چنین، از مسئولین دانشگاه شیراز بخاطر فراهم آوردن شرایط استفاده از فرصت مطالعاتی تقدیر می‌شود.

### منابع

- 1- R. C. T. Slade, "The perovskite-type proton-conducting solid electrolyte  $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$  in high temperature electrochemical cells", *Solid State Ionics*, Vol. 61, pp. 111–114, 1993.
- 2- T. Norby, "Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects", *Solid State Ionics*, Vol. 125, pp. 1–11, 1999.
- 3- K. D. Kreuer, "Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides", *Solid State Ionics*, Vol. 125, pp. 285–302, 1999.
- 4- T. Schober and H. G. Bohn, "Water vapor solubility and electrochemical characterization of the high temperature proton conductor  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ ", *Solid State Ionics*, Vol. 127, pp. 351–360, 2000.
- 5- T. Fukui, S. Ohara, and S. Kawatsu, "Ionic conductivity of gadolinium-doped barium praseodymium oxide", *Solid State Ionics*, Vol. 116, pp. 331–337, 1999.
- 6- S. Shin, H. H. Huang, M. Ishigame and H. Iwahara, "Protonic conduction in the single crystals of  $\text{SrZrO}_3$  and  $\text{SrCeO}_3$  doped with  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ", *Solid State Ionics*, Vol. 40, pp. 910–913, 1991.
- 7- H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki and H. Suzuki, "Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates", *Solid State Ionics*, Vol. 61, pp. 65–69, 1993.
- 8- T. Yajima, H. Kazeoka, T. Yogo and H. Iwahara, "Proton conduction in sintered oxides based on  $\text{CaZrO}_3$ ", *Solid State Ionics*, Vol. 47, pp. 271–275, 1991.
- 9- N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigamw, S. Hosoya, N. Nijmuma and S. Shin, "Site identification of protons in  $\text{SrTiO}_3$ : mechanism for

دانه‌ای که در حضور اکسید مس اتفاق می‌افتد سبب افزایش هدایت پروتونی ترکیب BZY20 می‌گردد.

### تشکر و قدردانی

از آن‌جا که بخشی از این پژوهش در گروه تولید و خالص سازی هیدروژن انسیتو پژوهشی مواد (NIMS)

large protonic conduction", *Physics Reviews*, Vol. B54, pp. 15795–15799, 1996.

10- P. Babilo, T. Uda and S. M. Haile, "Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity", *Journal of Materials Research Society*, Vol. 22, pp. 1322–1330, 2007.

11- D. Gao and R. Guo, "Structural and electrochemical properties of yttrium-doped barium zirconate by addition of  $\text{CuO}$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 493, pp. 288–293, 2010.

12- A. M. Azad, S. Subramaniam and T. W. Dung, "On the development of high density barium metazirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ) ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 334, pp. 118–130, 2002.

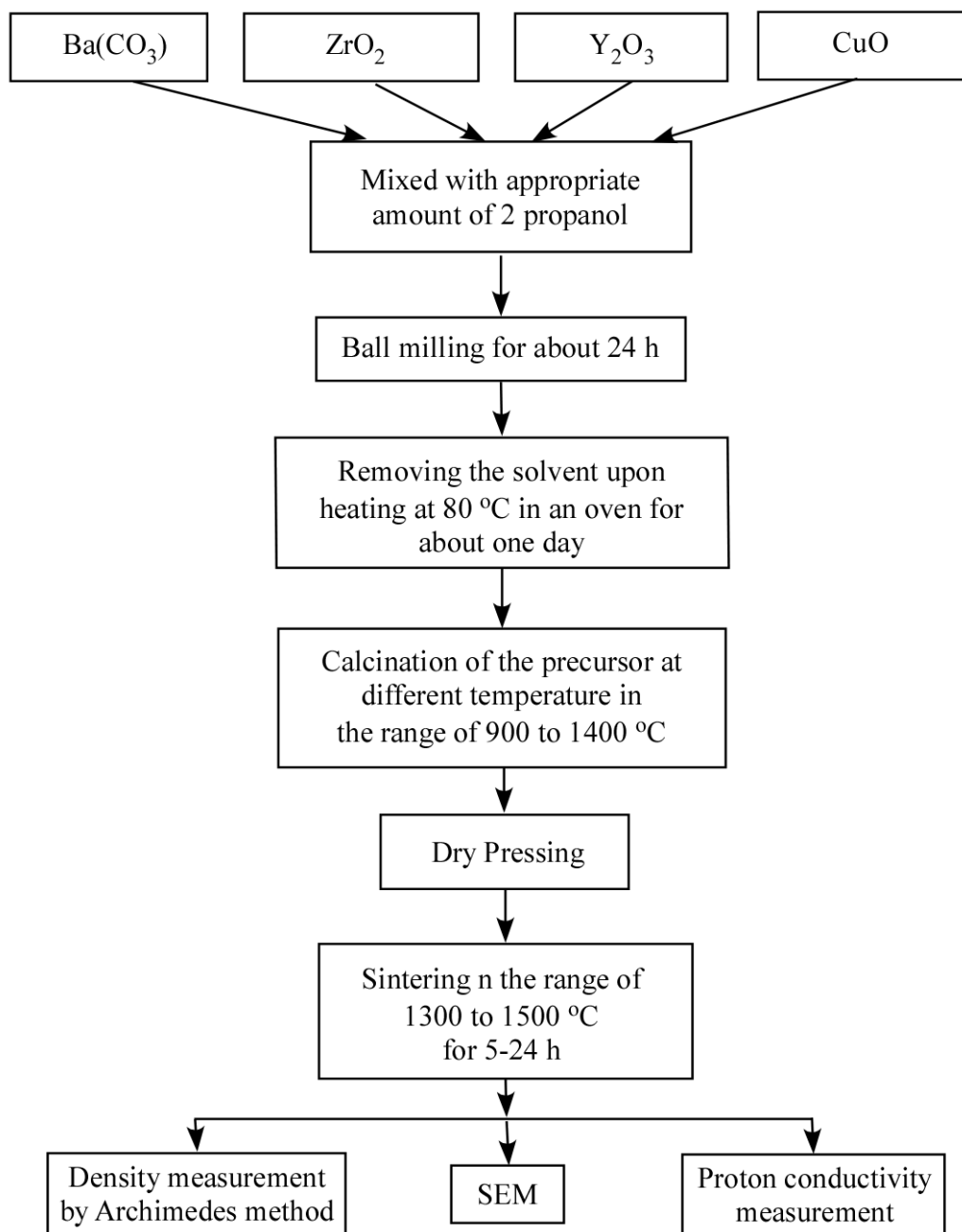
13- J. S. Park, J. H. Lee, H. W. Lee and B. K. Kim, "Low temperature sintering of  $\text{BaZrO}_3$ -based proton conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, Vol. 181, pp. 163–167, 2010.

14- P. Babilo and S. M. Haile, "Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of  $\text{ZnO}$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88, pp. 2362–2368, 2005.

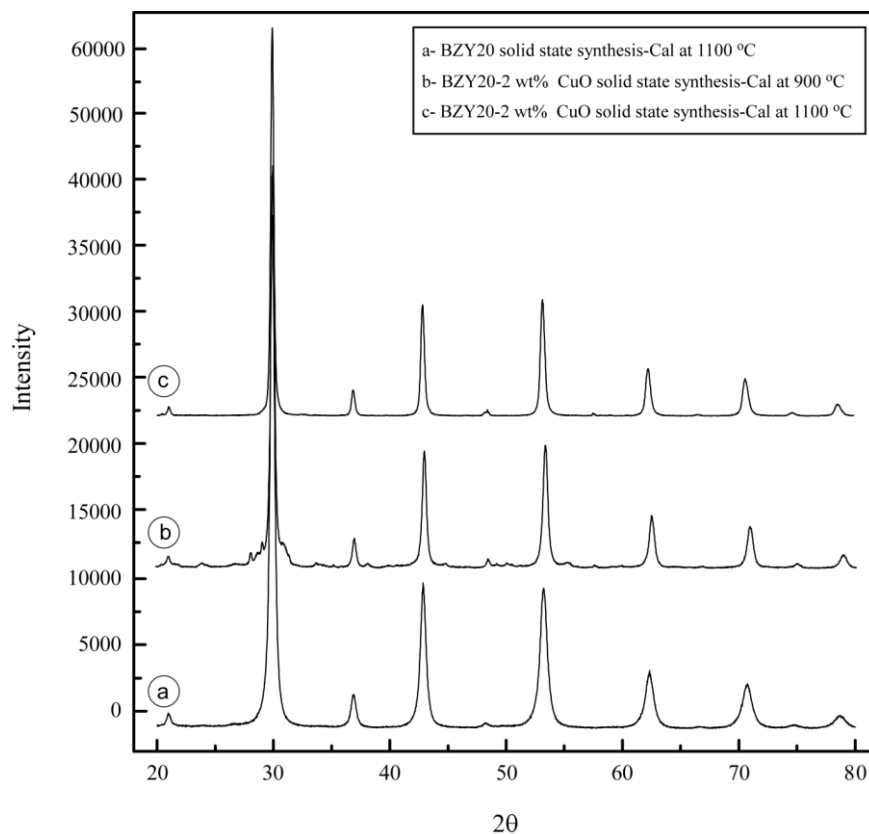
15- S. W. Tao and J. T. S. Irvine, "A Stable, Easily Sintered Proton-Conducting Oxide Electrolyte for Moderate-Temperature Fuel Cells and Electrolyzers", *Advanced Materials*, Vol. 18, pp. 1581–1584, 2006.

16- N. Ito, H. Matsumoto, Y. Kawasaki, S. Okada and T. Ishihara, "Introduction of In or Ga as second dopant to  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  to achieve better sinterability", *Solid State Ionics*, Vol. 179, pp. 324–329, 2008.

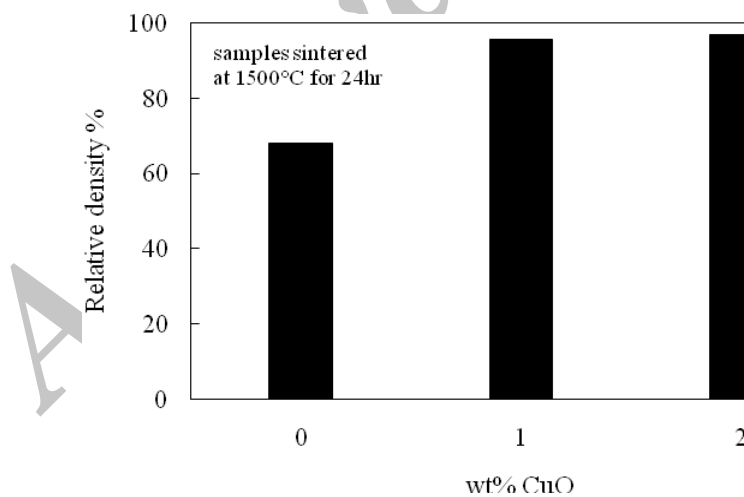
Processing of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 2\text{wt}\% \text{CuO}$  compounds  
by Solid State Reaction method



شکل ۱- فلوچارت مراحل و روش سنتز و بررسی ویژگی‌های ترکیب  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  به صورت خالص و حاوی ۲ درصد وزنی اکسید مس.

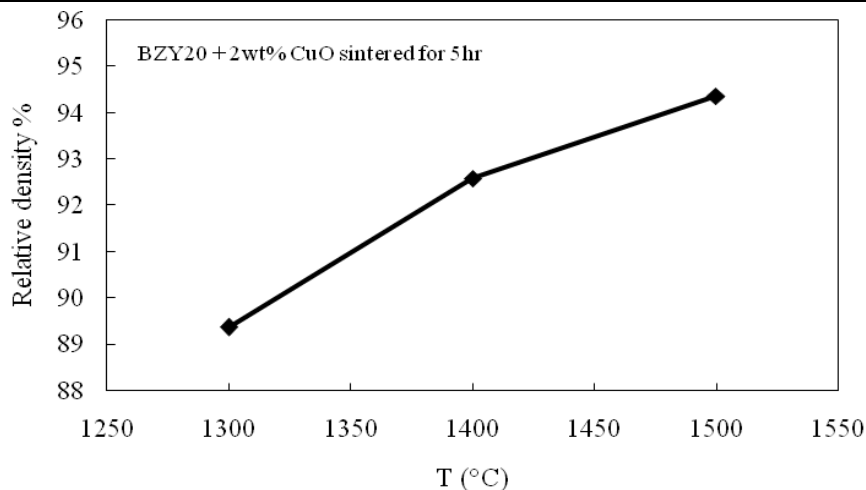


شکل ۲- الگوی پراش اشعه‌ی ایکس ترکیب  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}$  بصورت خالص و حاوی ۲ درصد وزنی اکسید مس پس از سنتز و در دمای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۵ ساعت.

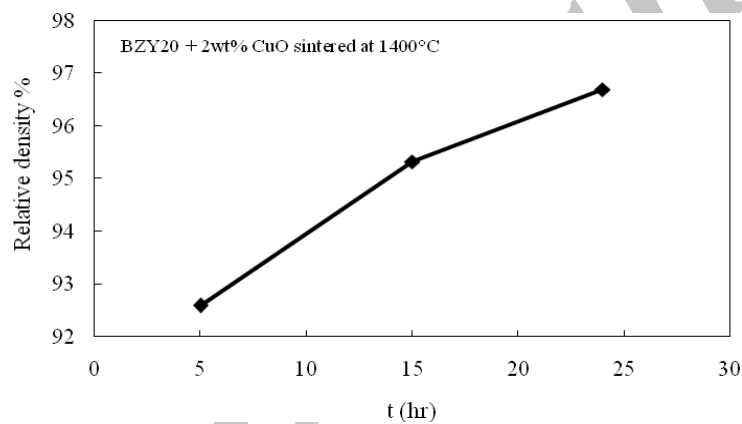


شکل ۳- تغییرات چگالی نسبی بر حسب درصد وزنی اکسید مس برای نمونه های زینتر شده در دمای ۱۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت.

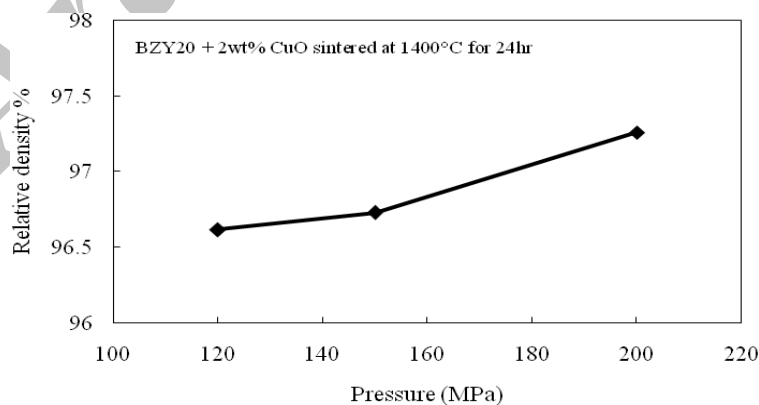




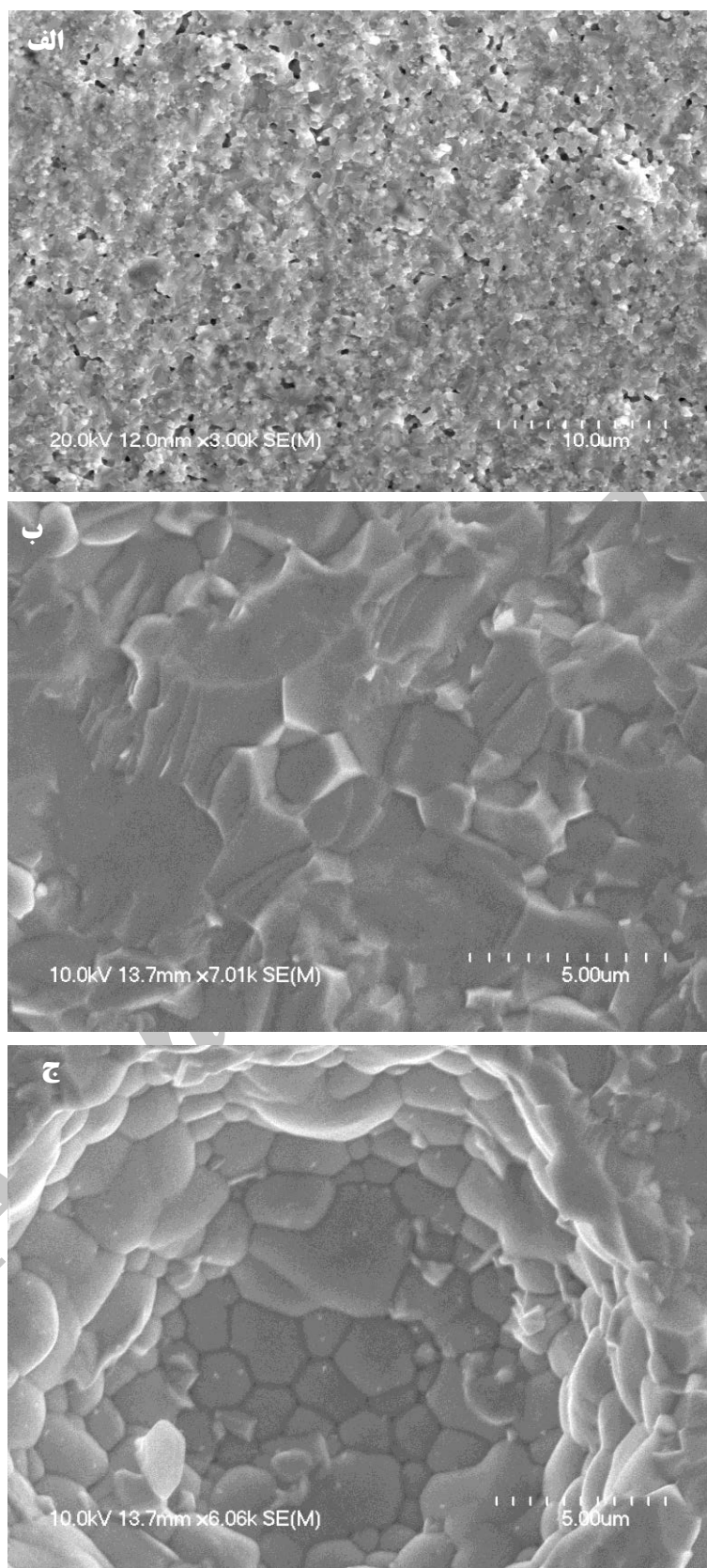
شکل ۴- تغییرات چگالی نسبی بر حسب دمای زینترینگ برای نمونه های حاوی ۲ درصد وزنی اکسید مس زینتر شده به مدت ۵ ساعت.



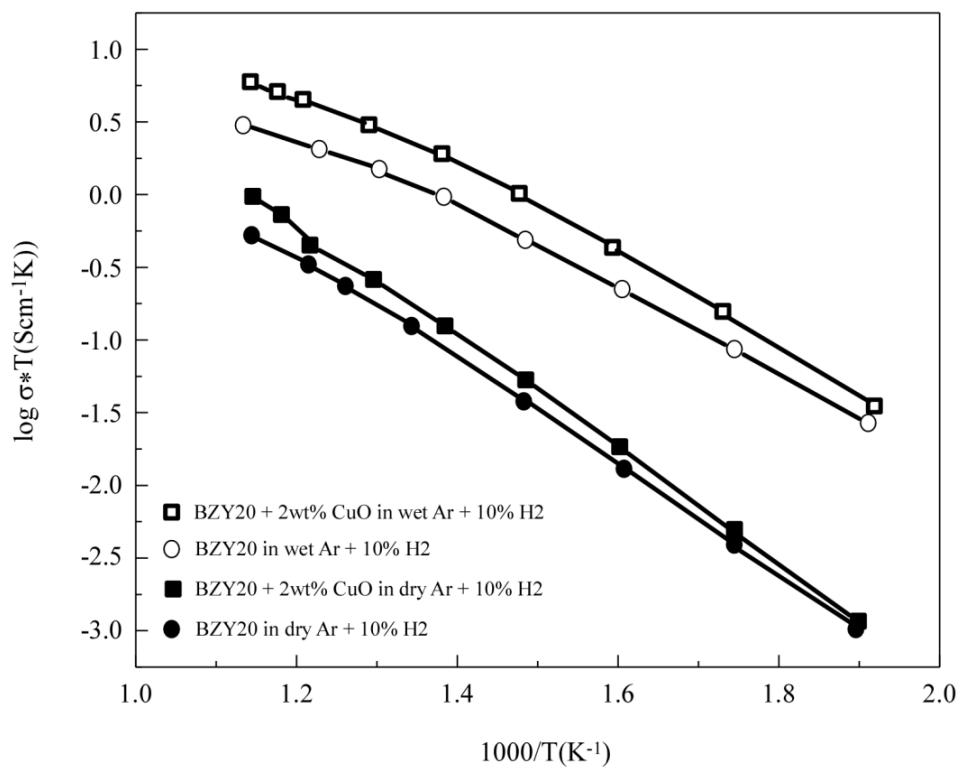
شکل ۵- تغییرات چگالی نسبی بر حسب زمان زینترینگ برای نمونه های حاوی ۲ درصد وزنی اکسید مس زینتر شده در دمای ۱۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد.



شکل ۶- تغییرات چگالی نسبی بر حسب فشار فشرده سازی نمونه های خام برای نمونه های حاوی ۲ درصد وزنی اکسید مس زینتر شده در دمای ۱۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت.



شکل ۷- تصاویر SEM از مقاطع شکست نمونه‌های الف) BZY20 تف جوشی شده در دمای ۱۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲۰ ساعت، ب) و ج) BZY20 + 2wt% CuO تف جوشی شده در دمای ۱۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲۰ ساعت.



شکل ۸- هدایت کل بصورت تابعی از دما در اتمسفر احیا کننده و در شرایط مرطوب و خشک برای دو ترکیب BZY20 و BZY20 + 2wt% CuO.

Archive