

## مقایسه خصوصیات مکانیکی، الکتریکی و پایداری شیمیایی الکترولیت‌های کامپوزیتی هادی پروتون ( $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$ )-(BCZY7)- $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ) تولید شده به روش‌های مخلوط سازی مکانیکی و غوطه وری در مذاب

سمیه امیری<sup>۱</sup>، محمدحسین پایدار\*<sup>۲</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۶، ش.ص: ۳۰-۱۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۸/۰۲)

### چکیده

در تحقیق حاضر، اثر روش ساخت بر استحکام مکانیکی و پایداری شیمیایی الکترولیت کامپوزیتی  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -(Li/Na) $_2\text{CO}_3$  با قابلیت هدایت یون پروتون مورد بررسی قرار گرفته است. الکترولیت کامپوزیتی فوق الذکر به روش مخلوط سازی پودرهای کربنات و ترکیب BCZY7 حاصل از واکنش در حالت جامد و سپس انجام عملیات شکل دهی - تف جوشی و همچنین به روش غوطه وری قطعه متخلخل BCZY7 در مذاب فاز کربنات، تهیه و خصوصیات مکانیکی، الکتریکی و پایداری شیمیایی آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. در این رابطه، به منظور تولید قرص‌های BCZY7 متخلخل جهت استفاده در روش غوطه وری، از پودر نشاسته برای تولید حفرات استفاده شد. برخی از تکنیک‌های استفاده شده در این تحقیق جهت آنالیز ترکیبات سنتز شده و الکترولیت‌های تولیدی شامل مواردی چون XRD و SEM می‌باشد. استحکام مکانیکی قطعات تولیدی از الکترولیت‌های کامپوزیتی با استفاده از روش رینگ بر روی رینگ و اندازه‌گیری هدایت الکتریکی با استفاده از روش آنالیز امیدانس به صورت تابعی از دما، انجام شد. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها نشان دادند که علیرغم توزیع یکنواخت فاز کربنات در بین ذرات BCZY7 در الکترولیت کامپوزیتی ساخته شده به روش مخلوط سازی مکانیکی، استحکام آن‌ها نسبت به نمونه‌های تولید شده به روش غوطه وری کم‌تر است. دلیل این مسئله می‌تواند ناشی از دمای پخت نسبتاً پایین این نمونه‌ها و در نتیجه عدم ایجاد اتصال مستحکم بین ذرات دیر گداز BCZY7 باشد. با این وجود، توزیع یکنواخت فاز کربنات در بین ذرات سرامیکی BCZY7 و وجود تخلخل‌های کم‌تر در الکترولیت ساخته شده به روش مخلوط سازی مکانیکی، آن را از نظر پایداری شیمیایی در مقابل نفوذ گاز  $\text{CO}_2$  مقاوم‌تر ساخته است. نتایج به دست آمده از آنالیز امیدانس، نشان دادند که کامپوزیت تهیه شده به روش مخلوط سازی و تف جوشی نسبت به نمونه تهیه شده به روش غوطه وری در مذاب در محدوده دمایی  $500-700^\circ\text{C}$  دارای هدایت یونی بالاتری می‌باشد. هدایت یونی این کامپوزیت، حاوی ۵۴ درصد حجمی فاز کربنات، در دمای  $700^\circ\text{C}$  در اتمسفر محیط معادل  $0.635 \text{ s.cm}^{-1}$  تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: الکترولیت کامپوزیتی، استحکام مکانیکی، غوطه وری در مذاب، پیل سوختی اکسید جامد.

<sup>۱</sup>- فارغ التحصیل دکتری مهندسی مواد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی-دانشگاه شیراز

<sup>۲</sup>- استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی-دانشگاه شیراز

\*- نویسنده مسئول مقاله: paaydar@shirazu.ac.ir

## پیشگفتار

نشر دی اکسید کربن به علت مصرف مقادیر زیاد سوخت های فسیلی یکی از جدی ترین مشکلات جهانی است [۱،۲]. پیل های سوختی، وسایلی بسیار امید بخش برای تولید توان الکتریکی مؤثر و پاکیزه هستند [۳]. از میان انواع مختلف پیل های سوختی، نوع اکسید جامد آن حاوی الکترولیت هایی با قابلیت هدایت پروتون (PCSOFCs)، دارای پتانسیل بالایی برای تولید توان الکتریکی مطلوب در دمای نسبتاً پایین می باشند. با این حال، تجاری سازی این فن آوری سبز نیاز به تلاش های زیادی دارد. برای مثال، در پیل های سوختی اکسید جامد، دمای کاری نسبتاً بالا نیازمند این است که اجزای پیل، پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی داشته و به خوبی با یکدیگر سازگار باشند چرا که ساختار پیچیده این پیل ها مشکلات زیادی مربوط به پایداری و نیز قیمت بالای آن ها را به همراه دارد [۴]. هر چند مواد و فن آوری به روز شده، این شکاف را تا حد زیادی پر کرده است؛ اما هنوز کاهش هزینه و افزایش طول عمر این پیل ها از خواسته ها و انتظارات بازار پیش از تجاری شدن است. در سال های اخیر، تلاش هایی برای کاهش دمای کاری پیل های سوختی اکسید جامد دما بالا و توسعه پیل های سوختی با دمای کاری متوسط و پایین صورت گرفته است [۵]. الکترولیت های کامپوزیتی متشکل از مخلوطی از هادی های یونی بر پایه سربت باریم و نمک های قلیایی (اکثرأ کربنات های Na، Li و K) از جمله الکترولیت های نوظهوری هستند که به علت هدایت یونی قابل توجه، انتظار می رود بتوانند بطور مؤثر منجر به کاهش دمای کاری پیل های سوختی اکسید جامد شوند. در این نوع از الکترولیت های کامپوزیتی، در دمای حدود  $500^{\circ}\text{C}$ ، هدایت یونی معادل آنچه در الکترولیت های جامد بر پایه اکسید سربیم (سریا) در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  اتفاق می افتد، گزارش شده است [۵-۱۱]. بررسی مواد کامپوزیتی هادی پروتون در سال ۲۰۰۳ با تلاش های آقای ژو، پیگیری شد. او کامپوزیت هایی بر پایه سریا و با استفاده از نمک های مختلف تولید کرد و نتیجه گرفت، کامپوزیت های حاصل مواد سرامیکی کاربردی هستند که کارایی بالاتری نسبت مواد بر پایه سریا در دمای  $400-700^{\circ}\text{C}$  دارند [۱۲]. در

سال ۲۰۰۷ هوانگ و همکارانش<sup>۱</sup> کامپوزیت های بر پایه سریا و کربنات قلیایی دوتایی تولید کردند و به این نتیجه رسیدند که با افزودن ۲۰ تا ۲۵ wt.% کربنات میزان کارایی در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به چندین برابر خود می رسد [۹]. سال ۲۰۰۹ ژن آو همکارانش با استفاده از سولفات سدیم به عنوان فاز ثانویه توانستند هدایت پروتونی زیرکونات باریم را افزایش دهند. طبق دستاوردهای این گروه، علت افزایش هدایت پروتونی الکترولیت کامپوزیتی، اثر فوق یونی فاز سولفات بیان گردید [۱۰]. مطالعات بیش تر بر روی این کامپوزیت های هادی پروتونی در سال ۲۰۱۴ توسط گروه پارک<sup>۳</sup> صورت گرفت. آن ها پیل های سوختی بر پایه الکترولیت کامپوزیتی هادی پروتون تولید کردند که توانستند با استفاده از کربنات دوتایی سدیم و لیتیم که به زیرکونات باریم افزوده شده بود هدایت یونی در دمای متوسط را افزایش دهند. براساس یافته های این گروه هدایت یونی الکترولیت کامپوزیتی چندین برابر بیش تر از BZY در کلیه اتمسفرهای تست شده بود، به گونه ای که هم یون-های  $O^{2-}$  و هم یون های  $CO_3^{2-}$  نقش مهمی در انتقال پروتون ها بازی می کردند [۱۳]. مطالعاتی که تاکنون در این زمینه از الکترولیت های جامد انجام شده است، بیش تر مربوط به معرفی فرآیندهای بکار رفته جهت تولید آن ها و بررسی هدایت یونی در آن ها بوده است و کم تر به بررسی خصوصیات مکانیکی و پایداری شیمیایی آن ها پرداخته شده است [۱۴-۱۷]. با توجه به این موضوع و از آنجا که نوع فرآیند تولید، تأثیر قابل توجهی بر خصوصیات مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی کلیه مواد مهندسی به خصوص این نوع از الکترولیت های کامپوزیتی خواهد داشت، در این تحقیق، سعی شده است اثر روش ساخت بر روی ریزساختار، خواص مکانیکی، پایداری شیمیایی و خواص الکتریکی الکترولیت های کامپوزیتی هادی پروتون مورد بررسی قرار گیرد.

## مواد و روش ها

در تحقیق حاضر از ترکیبات  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{BaCO}_3$ ،  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (با خلوص ۹۹/۹۵٪ از شرکت،  $\text{Inframat}^{\text{TM}}$  Advanced Materials)، جهت تولید فاز سرامیکی هادی یون پروتون و از ترکیبات  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (با خلوص ۹۹/۹۵٪، از شرکت

<sup>3</sup> - Park et al

1- Huang et al

2- Zhenzhen et al

### تهیه نمونه‌های کامپوزیتی به روش غوطه‌وری در مذاب

در این تحقیق نمونه‌های کامپوزیتی حاوی حدوداً ۵۴ درصد حجمی فاز کربنات (معادل با درصد فاز کربنات اضافه شده به کامپوزیت ساخته شده به روش مخلوط سازی مکانیکی) به روش غوطه‌وری در مذاب نیز تهیه شدند. برای این منظور در ابتدا لازم است قطعاتی از ترکیب BCZY7 حاوی ۵۴٪ حجمی تخلخل تهیه شود. در این راستا از مخلوط سازی پودر نشاسته ذرت به میزان تقریبی ۴۲٪ وزنی به عنوان تخلخل زا با پودر سرامیکی BCZY7 استفاده شد. پودرهای به دست آمده با فشار ۱۵۰ MPa در قالب فولادی به قطر ۱۲ mm متراکم شده و قرص‌های حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای نهایی ۱۴۰۰ °C سینتر گردیدند. در این راستا و به منظور حذف کامل نشاسته، ابتدا دما تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و پس از سپری شدن مدت زمانی در حدود یک ساعت، نمونه‌ها تا دمای نهایی پخت (۱۴۰۰ °C) گرم شدند. نمونه‌های تولیدی پس از پخت دارای ۵۴٪ حجمی تخلخل بودند (چگونگی تعیین مقدار پودر نشاسته مورد نیاز برای ایجاد ۵۴٪ حجمی تخلخل در مقاله‌ای که اخیراً توسط نویسندگان این مقاله به چاپ رسیده، آورده شده است [۱۸]). لازم بذکر است که در این تحقیق از اندازه‌گیری ابعاد نمونه‌ها برای تعیین حجم و مشخص نمودن تأثیر مقدار پودر نشاسته بکار برده شده بر چگالی نمونه‌ها بعد از پخت در شرایط ذکر شده، استفاده شد. در ادامه به منظور انجام فرآیند نفوذدهی فاز مذاب به درون نمونه‌های متخلخل، قرص‌های تولیدی حاوی ۵۴ درصد حجمی تخلخل، به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۷۰ °C درون بوتله آلومینایی حاوی ترکیب فاز کربناتی مذاب (تانویه) غوطه‌ور و سپس سریعاً از کوره خارج و تا دمای اتاق سرد شدند. به منظور حذف فاز ثانویه اضافه موجود بر روی سطح خارجی قرص‌های تولیدی، سطح خارجی قطعات پولیش شدند. برای اطمینان از نسبت جرمی و حجمی دقیق فازهای کربنات  $(\text{Na/Li})_2\text{CO}_3$  و BCZY7 تهیه شده توسط دو روش فوق‌الذکر، جرم قرص‌های متخلخل BCZY7 قبل از غوطه‌وری و جرم الکترولیت‌های کامپوزیتی غوطه‌ور شده در مذاب کربنات بعد از حذف کربنات‌ها در سطح، با دقت اندازه‌گیری شد. تفاوت محاسبه شده از این دو مقدار، به-عنوان جرم کربنات نفوذ کرده درون حفرات BCZY7

(Carlo Erba)، جهت تولید فاز کربناتی و از پودر نشاسته ذرت به عنوان تخلخل زا و نیز اتانول خالص به عنوان محیط مخلوط سازی، استفاده شد.

### سنتز پودرهای اولیه

در این تحقیق فاز سرامیکی هادی یون پروتون با فرمول شیمیایی  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  معروف به BCZY7 به روش واکنش در حالت جامد سنتز گردید. برای این منظور مقادیر استوکیومتری از مواد اولیه پس از توزین توسط گلوله‌های زیرکونیایی با قطر ۱ mm و نسبت گلوله به پودر ۴۰ به ۱، توسط دستگاه اتریشن در محیط اتانول مخلوط سازی شد و پس از خشک شدن در دمای ۱۱۰ °C، توسط هاون خرد و از الک با مش ۶۰ عبور داده شدند. سپس پودر حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۱۰۰ °C کلسینه شد. پودر کلسینه شده مجدداً تحت شرایط قبلی و با همان نسبت گلوله به پودر مخلوط سازی شد و مجدداً به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۱۰۰ °C کلسینه گردید تا فاز خالص بدون هر گونه ناخالصی به دست آید. ترکیب  $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$  که به عنوان فاز ثانویه در این مطالعه انتخاب شد، از طریق مخلوط سازی دو ترکیب کربنات سدیم و کربنات لیتیم با نسبت مولی ۴۸ به ۵۲ ( $52 \text{ mol\% Li}_2\text{CO}_3 - 48 \text{ mol\% Na}_2\text{CO}_3$ ) و سپس ذوب نمودن مخلوط حاصل در دمای ۵۷۰ °C درون بوتله آلومینایی و نگه‌داری به مدت ۴۰ دقیقه و سرمایش سریع تا دمای اتاق، تولید شد.

### تهیه نمونه‌های کامپوزیتی به روش مخلوط سازی

#### مکانیکی

جهت تولید نمونه‌های کامپوزیتی به روش مخلوط سازی مکانیکی، پودر BCZY7 تهیه شده همراه با ۵۴٪ حجمی از ترکیب  $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$  با استفاده از اتریشن، مخلوط شد. پودر کامپوزیتی حاصل با اعمال فشار ۱۰ MPa در یک قالب فولادی به قطر ۱۲ mm متراکم و در ادامه نمونه‌های حاصل که دارای ضخامتی در حدود ۲ میلی‌متر بودند، به مدت ۲ تا ۳ ساعت در محدوده دمایی ۵۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و در اتمسفر محیط سینتر شدند.

ترکیب BCZY7 با ساختار کریستالی پروسکایت و بدون حضور فاز ناخالصی مطابق با کد استاندارد 01-070-3682 ایجاد شده است. این شکل همچنین نشان می‌دهد که فاز  $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$  مطابق با کد استاندارد 00-034-1193 با خلوص مطلوب تشکیل شده است. در الگوی ارائه شده برای نمونه‌های کامپوزیتی دیده می‌شود که شدت پیک‌های مربوط به ترکیب BCZY7 نسبت به فاز  $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$  بیش تر می‌باشد. وجود عنا صری با جرم اتمی سنگین در ترکیب BCZY7 نسبت به عناصر تشکیل دهنده فاز کربنات می‌تواند دلیل این موضوع باشد. همچنین کاهش میزان شدت پیک‌ها می‌تواند ناشی از حضور درصد کمتری از هر دو فاز در هر دو نمونه کامپوزیتی باشد که البته این موضوع در نمونه‌های ساخته شده به روش غوطه‌وری به دلیل عدم پیوستگی فاز کربنات و وجود حفرات، مشهودتر می‌باشد.

### بررسی آنالیز ریز ساختاری

تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های الکترولیت بعد از حذف عامل تخلخل زا و کامپوزیت‌های تولید شده به روش غوطه‌وری در مذاب و آسیاب کاری مکانیکی، در شکل ۲ (الف تا ج) نشان داده شده است. این تصاویر به خوبی نشان دهنده قرارگیری فاز ثانویه در میان دانه‌های کریستالی BCZY7 در روش آسیاب کاری مکانیکی و پر شدن حفره‌های موجود در نمونه BCZY7 توسط فاز مذاب کربناتی در روش غوطه‌وری می‌باشد. در نمونه ساخته شده به روش مخلوط سازی مکانیکی فاز مذاب ایجاد شده حین عملیات پخت به خوبی در میان ذرات فاز سرامیکی قرار گرفته و ساختاری متراکم ایجاد کرده و در نتیجه دانسیته‌ای نزدیک به دانسیته نمونه تئوری برای این دسته از نمونه‌ها ایجاد شده است. همچنین بنا بر تصاویر تهیه شده از نمونه ساخته شده به روش غوطه‌وری در مذاب، مشاهده می‌شود که حفرات موجود در نمونه متخلخل به خوبی توسط فاز کربنات پر شده‌اند؛ ولی این فاز نتوانسته حفرات عمیق تر را به خوبی پر کند و در نتیجه نمونه چگالی کاملی به دست نیآورده است.

نظر گرفته شد. بدین ترتیب، نسبت جرمی ترکیب کربناتی تزریق شده در فرآیند غوطه‌وری و BCZY7 با دقت محاسبه شد و در تهیه الکترولیت کامپوزیتی به روش مخلوط سازی مکانیکی نیز با همین نسبت عملیات مخلوط سازی و تولید کامپوزیت انجام پذیرفت.

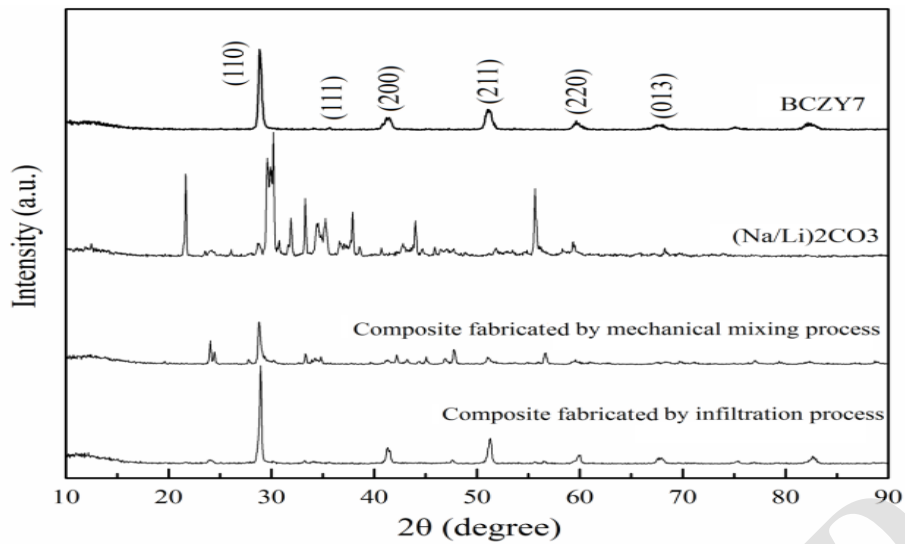
### آنالیزها

در این تحقیق خلوص ترکیبات سنتز شده شامل فاز سرامیکی BCZY7، فاز کربناتی  $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$ ، ترکیب کامپوزیتی ساخته شده به روش مخلوط سازی مکانیکی و ترکیب کامپوزیتی ساخته شده به روش غوطه‌وری در مذاب، قبل و بعد از تست پایداری شیمیایی به روش آنالیز اشعه ایکس (مدل BRUKER X-ray powder diffractometer) با استفاده از تابش طول موج  $\text{Cu K}\alpha$  بررسی گردید. مطالعات ریزساختاری با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (Leica Cambridge S360) انجام شد و به منظور محاسبه استحکام مکانیکی نمونه‌های سرامیکی تولید شده، حاوی درصد‌های مختلفی از تخلخل زا که منجر به تولید نمونه‌هایی با درصد‌های مختلفی از تخلخل باقیمانده می‌شود، از دستگاه رینگ بر روی رینگ استفاده گردید. با توجه به حساسیت نمونه‌های هادی پروتون نسبت به گاز  $\text{CO}_2$ ، پایداری شیمیایی نمونه‌ها توسط قرار گیری نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای  $70^\circ\text{C}$  در معرض گاز دی اکسید کربن و بررسی تغییرات ایجاد شده در ساختار کریستالی توسط روش آنالیز اشعه ایکس تعیین شد [۱۹-۲۲]. هدایت یونی نمونه‌های کامپوزیتی تهیه شده با استفاده از روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱ هرتز تا ۱ مگا هرتز و در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی گراد اندازه گیری گردید.

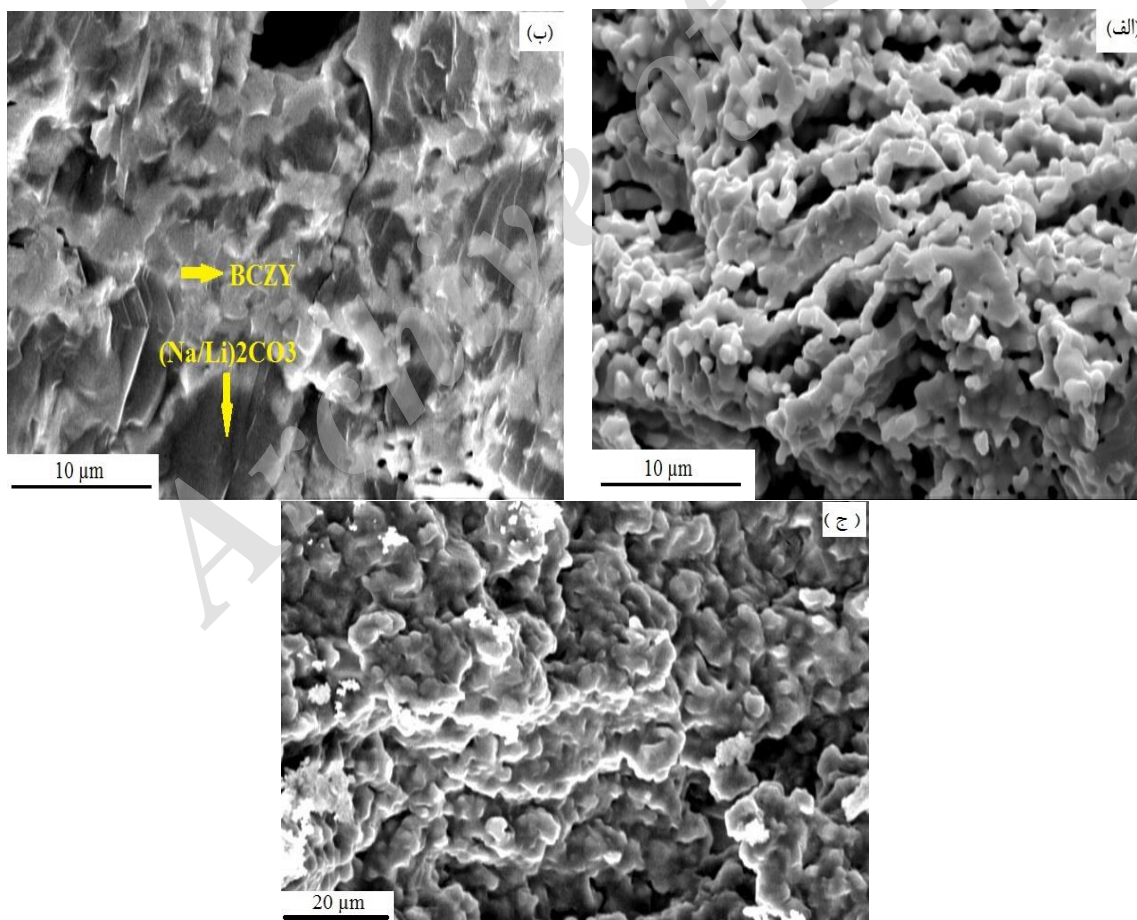
### نتایج و بحث

#### بررسی های فازی و ساختاری

الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به پودرهای سنتز شده از ترکیب BCZY7 و فاز کربناتی  $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$  و همچنین پودر کامپوزیتی BCZY7- $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$  تولید شده به روش مخلوط سازی مکانیکی و غوطه‌وری در کربنات مذاب، در شکل ۱ نشان داده شده است. همان گونه که در این شکل دیده می‌شود،



شکل ۱- نتایج آنالیز اشعه ایکس پودر BCZY7، پودر  $(Li/Na)_2CO_3$  و پودر کامپوزیتی 54 vol.% BCZY7- $(Li/Na)_2CO_3$  ساخته شده به روش مخلوط سازی مکانیکی و غوطه وری در مذاب



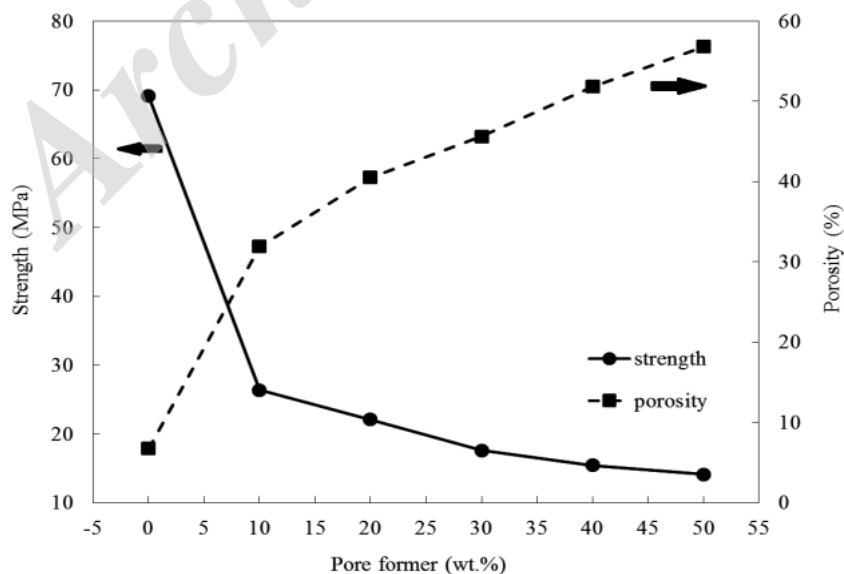
شکل ۲- (الف) تصویر نمونه متخلخل BCZY7، (ب) نمونه متخلخل BCZY7 پس از غوطه وری در مذاب، (ج) نمونه کامپوزیتی تولید شده به روش مخلوط سازی مکانیکی

### بررسی استحکام خمشی

همان گونه که در بخش روش انجام آزمایش ها ذکر شد، استحکام مکانیکی الکترولیت های تهیه شده با استفاده از آزمون رینگ بر روی رینگ مورد ارزیابی قرار گرفت. در این روش از قرص هایی به قطر ۱۸ میلی متر و ضخامت حدود ۲ میلی متر استفاده شد. استحکام مکانیکی نمونه با استفاده از معادله شماره (۱) مطابق با استاندارد شماره ASTM C1499-05 (روش تست استاندارد تنش خمشی یکنواخت برای سرامیک های پیشرفته در دمای محیط) تعیین شد. در این معادله  $F(N)$  نیروی شکست،  $h(mm)$  ضخامت نمونه،  $D_S(mm)$  قطر رینگ ساپورت کننده،  $D_L(mm)$  قطر رینگ در حال بارگذاری،  $D(mm)$  قطر نمونه و  $\nu$  ضریب پواسون می باشد.

$$\sigma_f = \frac{3F}{2\pi h^2} \left[ (1 - \nu) \frac{D_S^2 - D_L^2}{2D^2} + (1 + \nu) \ln \frac{D_S}{D_L} \right] \quad (1)$$

لازم به ذکر است که در انجام این محاسبات مقدار ضریب پواسون معادل ۰/۳ فرض شده است [۲۳]. شکل ۳ نمودار میزان استحکام خمشی و همچنین درصد تخلخل ایجاد شده در نمونه های پخت داده شده BCZY7 را بر حسب درصد وزنی نشاسته اضافه شده به عنوان عامل تخلخل زا نشان می دهد.



شکل ۳- نمودار استحکام مکانیکی و درصد تخلخل ایجاد شده در نمونه های BCZY7 بر اساس درصد های وزنی مختلف عامل تخلخل زای مورد استفاده



شکست قطعات سرامیکی به طور متداول مورد استفاده قرار گرفته است [۲۵-۲۷]. تابع توزیع ویبول یک نوع تابع توزیع آماری دو پارامتری است که پارامتر اول آن مدول ویبول (m) و پارامتر دوم آن استحکام مشخصه قطعه می‌باشد. پارامتر m معرف میزان اطمینان پذیری داده‌های گزارش شده برای استحکام شکست و به عبارتی میزان پراکندگی داده‌ها می‌باشد، به گونه‌ای که اگر این پارامتر عدد نسبتاً بزرگی (بیش‌تر از ۱۰) باشد، بدان معنی است که پراکندگی داده‌ها کم و مقدار متوسط گزارش شده برای استحکام شکست قابل اطمینان می‌باشد [۲۸-۳۲]. در تحقیق حاضر مدول ویبول برای کامپوزیت‌های تولیدی با دو روش غوطه‌وری در فاز مذاب و مخلوط سازی مکانیکی، بر مبنای محاسبه شیب نمودارهای خطی ارائه شده در شکل ۴ تعیین شد.

بر اساس این نتایج، دیده می‌شود که هر چند الکترولیت ساخته شده به روش غوطه‌وری در مذاب استحکام مکانیکی بالاتری دارد؛ اما به دلیل پراکندگی و توزیع غیر یکنواخت فاز کربنات نسبت به کامپوزیت‌های ساخته شده به روش مخلوط سازی مکانیکی و احتمال وجود حفرات بسته در قطعه اولیه متخلخل و عدم ایجاد ارتباط بین دو فاز سرامیکی و کربنات، مدول ویبول این کامپوزیت‌ها کوچک‌تر و در نتیجه پراکندگی در داده‌های به دست آمده برای استحکام آن‌ها بیش‌تر می‌باشد. با توجه به این نتایج می‌توان چنین نتیجه گرفت که روش ساخت الکترولیت‌های کامپوزیتی از طریق مخلوط سازی مکانیکی با توجه به ایجاد توزیع یکنواخت‌تر از دو فاز تشکیل دهنده ساختار، نسبت به روش غوطه‌وری، دارای ضریب اطمینان و قابلیت تکرارپذیری بالاتری است.

### بررسی پایداری شیمیایی

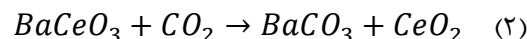
هدایت پروتونی بالا در ترکیبات پروسکایتی، آن‌ها را برای کاربردهای زیادی جذاب کرده است؛ اما به علت پایداری شیمیایی نسبتاً ضعیف، گستردگی کاربرد آن‌ها محدود شده است. در این رابطه ترکیب سریت باریم دارای کم‌ترین پایداری شیمیایی در اتمسفر حاوی دی اکسید

استحکام مکانیکی نمونه‌های کامپوزیتی تولید شده به روش غوطه‌وری در فاز مذاب معادل ۳۰ مگاپاسکال و برای نمونه‌های تولید شده به روش مخلوط سازی مکانیکی، مشابه با نتایجی که توسط کای و همکارانش گزارش شده است [۲۴]، معادل ۱۶/۳۲ مگاپاسکال تعیین شد. اختلاف قابل توجه در استحکام مکانیکی نمونه‌های کامپوزیتی تولید شده با این دو روش، علی‌رغم تشابه در درصد فاز کربنات، ناشی از عدم تشکیل اتصال نفوذی بین ذرات فاز BCZY7 در کامپوزیت تولیدی به روش مخلوط سازی مکانیکی است. در واقع از آنجا که در این فرآیند حداکثر دمای بکار رفته جهت انجام عملیات تف جوشی این نمونه‌ها، ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده است، هیچ‌گونه اتصال مستحکم بین ذرات فاز زمینه (BCZY7) تشکیل نشده است و لذا استحکام نهایی فقط ناشی از اتصالی است که بواسطه وجود فاز کربنات ایجاد شده است. این در حالی است که در کامپوزیت‌های تولید شده به روش غوطه‌وری، ابتدا ذرات فاز سرامیکی BCZY7 در دمای بالا و با انجام فرآیند نفوذ به هم متصل شده‌اند و سپس ساختار متخلخل اما نسبتاً مستحکم BCZY7 به روش غوطه‌وری تبدیل به کامپوزیت مورد نظر شده است. با توجه به این موضوع بدیهی است که استحکام نمونه‌های تولیدی با این روش بیش‌تر از استحکام نمونه‌های تولیدی به روش مخلوط سازی مکانیکی و پخت در دمای پایین باشد.

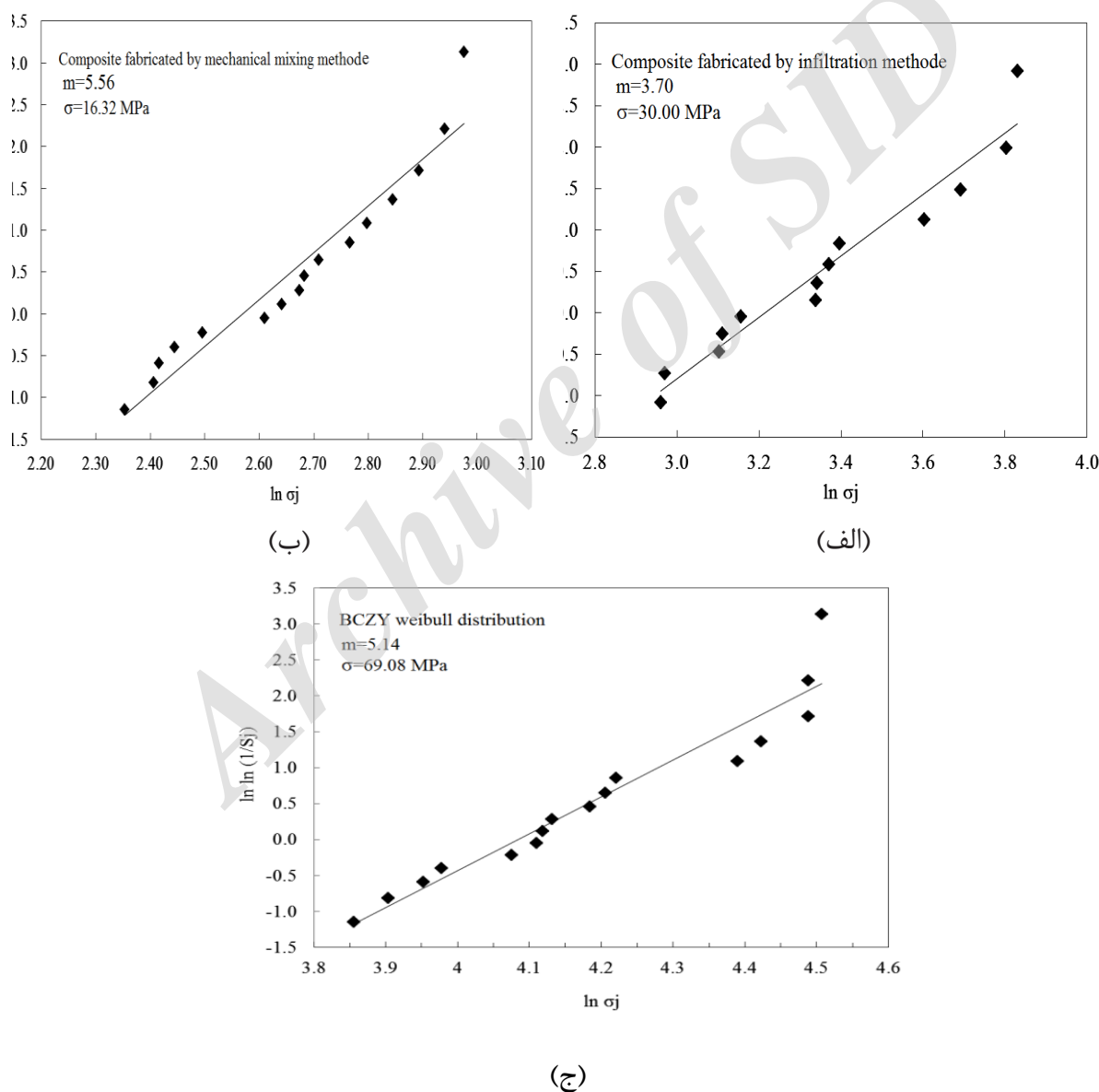
با توجه به اینکه، یکی از مهم‌ترین محدودیت‌هایی که در طراحی مکانیکی قطعات سرامیکی وجود دارد، تنوع و پراکندگی در نوع و اندازه عیوب در قطعات و لذا پراکندگی بسیار زیاد در مقادیر استحکام شکست و وجود عدم اطمینان به خصوصیات مکانیکی قطعات تولیدی می‌باشد، لذا ارائه آنالیزی آماری از مقادیر تعیین شده برای استحکام شکست می‌تواند راهکار مناسبی برای تعیین ضریب اطمینان پذیری داده‌های به دست آمده باشد. از جمله روش‌های آنالیز آماری که برای این منظور بکار برده می‌شود، روشی است که در آن احتمال شکست قطعه در تنش‌های خاص تعیین می‌شود. این روش که در آن توزیع داده‌ها توسط تابع آماری معروف به ویبول مطالعه می‌شود، جهت تعیین میزان اطمینان پذیری داده‌های مربوط به استحکام

برای ترکیب BCZY7 در اتمسفر دی اکسید کربن و در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۵ ارائه شده است. همان گونه که در این شکل دیده می شود، بخشی از ترکیب BCZY7 تجزیه و فازهای کربنات باریم و اکسید سریم ایجاد شده اند. این نتایج نشان می دهد که پایداری ترکیب BCZY7، در اتمسفر دی اکسید کربن در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد چندان مطلوب نمی باشد.

کربن بوده و در دمای کاری پیل های سوختی (۷۰۰-°C) (۵۰۰)، مطابق با واکنش (۲) براحتی تجزیه می شود [۳۲].

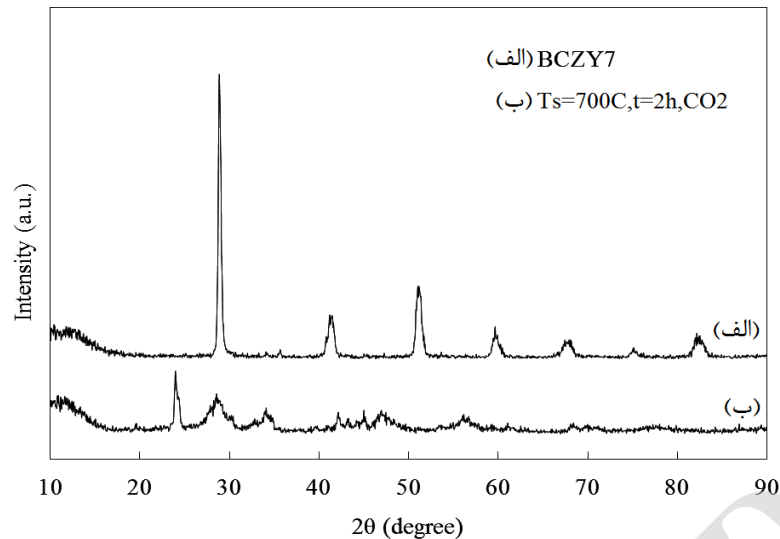


در این رابطه اگرچه جایگزینی بخشی از اکسید سریم با اکسید زیرکونیم می تواند منجر به بهبود پایداری شیمیایی ترکیب محلول جامد حاصل شود؛ اما در صورتی که این جایگزینی به اندازه کافی نباشد، بهبود در پایداری حاصل نیز نسبتاً کم خواهد بود. نتایج بررسی پایداری شیمیایی



شکل ۴- (الف) نمودار ویبول الکترولیت کامپوزیتی به روش غوطه وری در مذاب، (ب) نمودار ویبول الکترولیت کامپوزیتی به روش مخلوط سازی مکانیکی، (ج) نمودار ویبول الکترولیت BCZY7

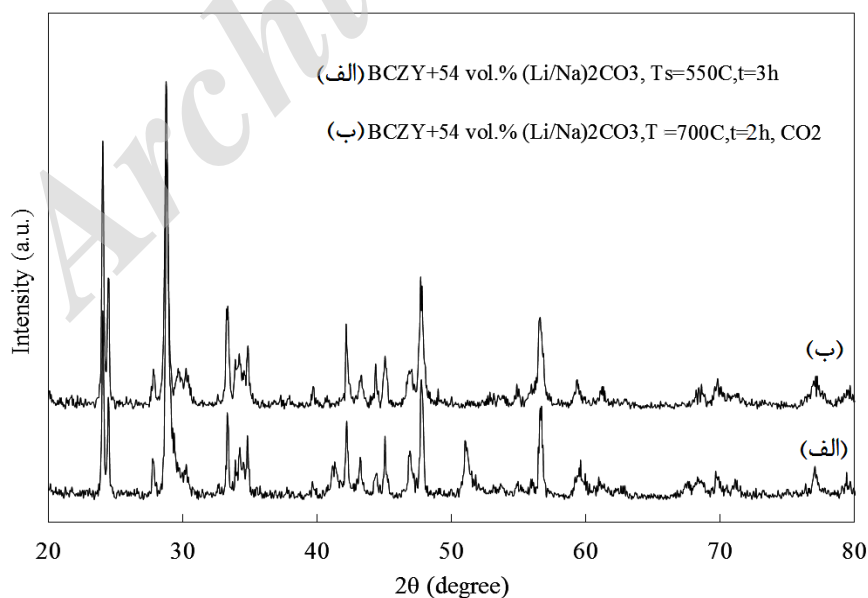




شکل ۵- نمودار XRD الکترولیت BCZY7 سینتر شده به مدت ۲ ساعت در دمای  $700^\circ C$  تحت اتمسفر  $CO_2$

آنالیز XRD را برای نمونه کامپوزیتی ساخته شده به روش مخلوط سازی مکانیکی پس از قرارگیری به مدت ۲ ساعت در معرض گاز  $CO_2$  و دمای  $700^\circ C$  نشان می‌دهد. همان طور که از داده‌های نمودار مشخص است هیچ پیک اضافی تشکیل نشده و لذا برهمکنش چندانی بین گاز ورودی و ترکیب الکترولیت کامپوزیتی رخ نداده است.

با توجه به این موضوع که پیل سوختی که در آن از الکترولیت‌های کامپوزیتی استفاده شده است نیز در محدوده دمایی ۵۰۰ تا حداکثر  $700^\circ C$  کار می‌کنند، لذا به منظور بررسی میزان پایداری شیمیایی الکترولیت‌های کامپوزیتی نیز از در معرض گاز  $CO_2$  قرار دادن آن‌ها در دمای  $700^\circ C$  درجه سانتی گراد استفاده شد. شکل ۶ نمودار



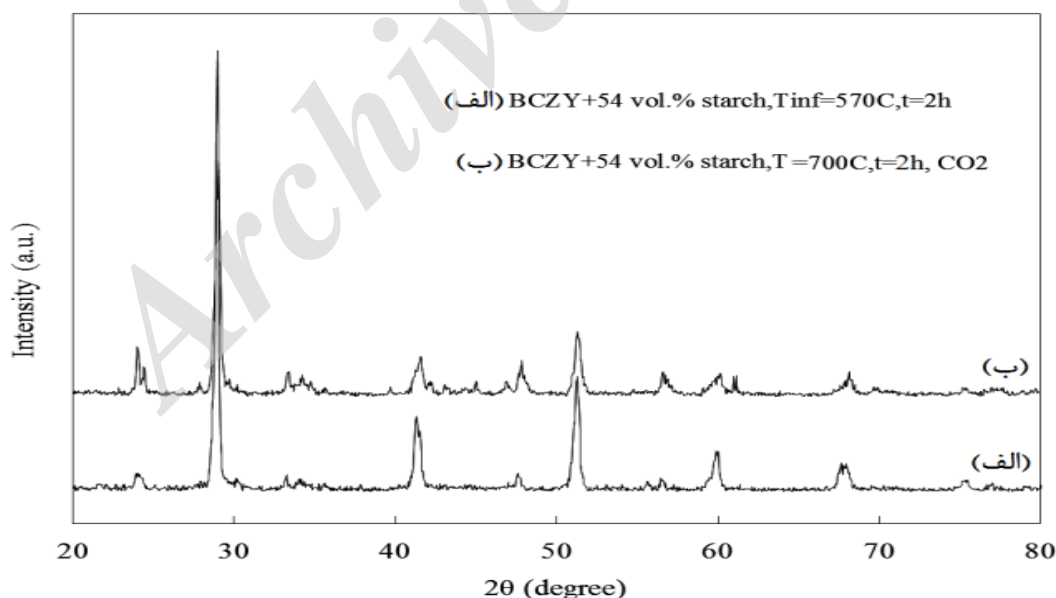
شکل ۶- مقایسه نتایج آنالیز اشعه ایکس نمونه کامپوزیتی ساخته شده به روش مخلوط سازی مکانیکی قبل و بعد از قرار گیری در معرض اتمسفر گاز  $CO_2$

است. همان گونه که در این شکل دیده می شود، در دمای بالا و با ایجاد فاز مذاب کربنات در نمونه های کامپوزیتی، هدایت یونی نسبت به نمونه تک فاز BCZY7، بطور چشم گیری افزایش نشان می دهد. در این شرایط حضور فاز کربنات مذاب می تواند با ایجاد مسیرهای نفوذی سریع و از طریق ایجاد امکان جابجایی سریع یون های  $\text{CO}_3^{2-}$ ، نقش مؤثری در افزایش هدایت یونی کامپوزیت ایفا نماید. در دماهای پایین و با انجماد فاز کربنات، هدایت یونی بشدت کاهش یافته و کم تر از مقدار بدست آمده برای ترکیب خالص قرار می گیرد. در واقع در این شرایط حضور فاز کربنات نه تنها نمی تواند مسیر سریع برای حرکت یون ها ایجاد نماید بلکه مشابه با یک فاز عایق، باعث کاهش هدایت یونی مخلوط ایجاد شده می شود. همچنین با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۸، دیده می شود که میزان هدایت یونی ایجاد شده در نمونه کامپوزیتی تولید شده به روش مخلوط سازی مکانیکی نسبت به نمونه تولید شده به روش غوطه وری در فاز مذاب، بیش تر است. این پدیده می تواند به دلیل پخش یکنواخت تر فاز کربنات در میان کریستال های BCZY7 باشد.

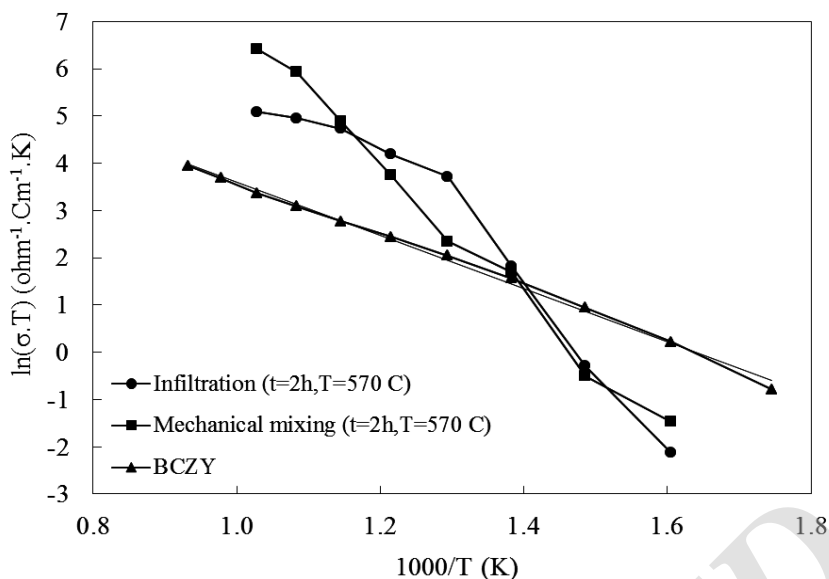
برای نمونه ساخته شده به روش غوطه وری در مذاب، همان گونه که از داده های نمودار شکل ۷ مشخص است. تعدادی پیک های اضافه ایجاد شده اند که می تواند ناشی از بر هم کنش گاز  $\text{CO}_2$  با ذراتی از فاز BCZY7 باشد که در عملیات غوطه وری توسط مذاب ترکیب کربناتی پوشانده نشده اند و در نتیجه بطور مستقیم و بدون محافظت فاز کربناتی در معرض گاز دی اکسید کربن قرار گرفته اند. با توجه به این نتایج به نظر می رسد، تولید الکترولیت های کامپوزیتی به روش مخلوط سازی مکانیکی و سپس انجام عملیات پخت می تواند روش موثرتری در تولید الکترولیت های با پایداری شیمیایی بالاتر باشد.

### بررسی هدایت الکتریکی

هدایت یونی ترکیب تک فاز و خالص BCZY7 و همچنین نمونه های کامپوزیتی تولید شده به دو روش غوطه وری و مخلوط سازی مکانیکی به صورت تابعی از دما در قالب نمودارهای آرنیوسی در شکل ۸ نشان داده شده



شکل ۷- مقایسه نتایج آنالیز اشعه ایکس نمونه کامپوزیتی ساخته شده به روش غوطه وری در مذاب قبل و بعد از قرار گیری در معرض اتمسفر گاز  $\text{CO}_2$



شکل ۸- نمودار هدایت یونی بر حسب دما برای نمونه تک فاز BCZY7 و نمونه‌های کامپوزیتی تولید شده به دو روش غوطه‌وری و مخلوط سازی مکانیکی

### نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، الکترولیت‌های کامپوزیتی فاز کربنات به دو روش مخلوط سازی مکانیکی و غوطه‌وری در مذاب به شکلی موفقیت آمیز تولید شدند و خواص مکانیکی (استحکام شکست) و پایداری شیمیایی آن‌ها در مواجهه با گاز  $CO_2$  با یکدیگر مقایسه شدند. نتایج نشان

دادند که اگرچه نمونه‌های تولید شده به روش مخلوط سازی مکانیکی استحکام مکانیکی کمتری دارند؛ اما با توجه به توزیع آماری ویبال، این روش از اطمینان و تکرار پذیری بالاتری برخوردار است. بررسی نتایج حاصل از مطالعه پایداری شیمیایی و هدایت الکتریکی کامپوزیت‌های تولیدی نیز حاکی از مقاومت شیمیایی بالاتر و مقاومت الکتریکی کمتر کامپوزیت‌های تولیدی به روش مخلوط سازی مکانیکی نسبت به روش غوطه‌وری در مذاب می‌باشد.

### References:

1- Y. Li, Z. Rui, C. Xia et al., "Performance of ionic-conducting ceramic/carbonate composite material as solid oxide fuel cell electrolyte and  $CO_2$  permeation membrane," *Catalysis Today*, vol. 148, no. 3, pp. 303-309, 2009.

2- S. Li, X. Wang, and B. Zhu, "Novel ceramic fuel cell using non-ceria-based composites as electrolyte," *Electrochemistry communications*, vol. 9, no. 12, pp. 2863-2866, 2007.

۳- سارا پایدار، محمد حسین شرافت، سیروس جوادپور، "بهینه سازی پارامترهای فرآیند ریخته گری نواری

زیرکونیا تثبیت شده با ایتریا به وسیله طراحی تاگوچی به عنوان الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد"، *مجله مواد نوین*، جلد ۷، شماره ۴، صفحه ۴۷، تابستان ۹۶.

4- L. Fan, C. Wang, O. Osamudiamen et al., "Mixed ion and electron conductive composites for single component fuel cells: I. Effects of composition and pellet thickness," *Journal of Power Sources*, vol. 217, pp. 164-169, 2012.

5- T. Saradha, A. Ferreira, S. Patrício et al., "Performance of homogeneous and layered ceria/carbonate composite

- electrolytes,” international journal of hydrogen energy, vol. 37, no. 8, pp. 7235-7241, 2012.
- 6- S. Shawuti, and M. A. Gulgun, “Solid oxide-molten carbonate nano-composite fuel cells: Particle size effect,” Journal of Power Sources, vol. 267, pp. 128-135, 2014.
- 7- F. Xie, C. Wang, Z. Mao et al., “Thermal stability study of La<sub>0.9</sub> Sr<sub>0.1</sub> Ga<sub>0.8</sub> Mg<sub>0.2</sub> O<sub>2.85</sub>-(Li/Na)<sub>2</sub> CO<sub>3</sub> composite electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells,” International Journal of Hydrogen Energy, vol. 39, no. 26, pp. 14397-14401, 2014.
- 8- A. Bodén, J. Di, C. Lagergren et al., “Conductivity of SDC and (Li/Na)<sub>2</sub> CO<sub>3</sub> composite electrolytes in reducing and oxidising atmospheres,” Journal of Power Sources, vol. 172, no. 2, pp. 520-529, 2007.
- 9- J. Huang, Z. Mao, Z. Liu et al., “Development of novel low-temperature SOFCs with co-ionic conducting SDC-carbonate composite electrolytes,” Electrochemistry Communications, vol. 9, no. 10, pp. 2601-2605, 2007.
- 10- Z. Peng, R. Guo, Z. Yin et al., “BaZr<sub>0.9</sub> Y<sub>0.1</sub> O<sub>2.95</sub>/Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> composite with enhanced protonic conductivity,” Journal of Wuhan University of Technology--Materials Science Edition, vol. 24, no. 2, pp. 269-272, 2009.
- 11- Z. Gao, J. Huang, Z. Mao et al., “Preparation and characterization of nanocrystalline Ce<sub>0.8</sub> Sm<sub>0.2</sub> O<sub>1.9</sub> for low temperature solid oxide fuel cells based on composite electrolyte,” international journal of hydrogen energy, vol. 35, no. 2, pp. 731-737, 2010.
- 12- B. Zhu, “Functional ceria-salt-composite materials for advanced ITSOFC applications,” Journal of Power sources, vol. 114, no. 1, pp. 1-9, 2003.
- 13- K.-Y. Park, T.-H. Lee, J.-T. Kim et al., “Highly conductive barium zirconate-based carbonate composite electrolytes for intermediate temperature-protonic ceramic fuel cells,” Journal of Alloys and Compounds, vol. 585, pp. 103-110, 2014.
- 14- Y. Zhao, C. Xia, L. Jia et al., “Recent progress on solid oxide fuel cell: lowering temperature and utilizing non-hydrogen fuels,” international journal of hydrogen energy, vol. 38, no. 36, pp. 16498-16517, 2013.
- 15- Y. Hei, J. Huang, C. Wang et al., “Novel doped barium cerate-carbonate composite electrolyte material for low temperature solid oxide fuel cells,” International Journal of Hydrogen Energy, vol. 39, no. 26, pp. 14328-14333, 2014.
- 16- M. Chen, H. Zhang, L. Fan et al., “Ceria-carbonate composite for low temperature solid oxide fuel cell: Sintering aid and composite effect,” International journal of hydrogen energy, vol. 39, no. 23, pp. 12309-12316, 2014.
- 17- Y. Shilong, Y. Zhupeng, L. Chuanming et al., “Theoretical description on the interface-enhanced conductivity of SDC/LiNa-carbonate composite electrolytes,” Materials Letters, vol. 92, pp. 78-81, 2013.
- 18- S. Amiri, and M. Paydar, “Effect of pore formers characteristics and melt infiltration parameters on microstructure and electrical properties of BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-carbonate composite electrolyte,” Journal of Alloys and Compounds, vol. 735, pp. 172-183, 2018.

- 19- A. Azad, and J. Irvine, "Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovskites  $Ba(Ce, Zr)_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ ," *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 7, pp. 635-640, 2007.
- 20- K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura et al., "Protonic conduction in Zr-substituted  $BaCeO_3$ ," *Solid State Ionics*, vol. 138, no. 1, pp. 91-98, 2000.
- 21- Z. Zhong, "Stability and conductivity study of the  $BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{2.95}$  systems," *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 3, pp. 213-220, 2007.
- 22- E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo et al., "Tailoring the chemical stability of  $Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-\delta}$  protonic conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs)," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 15, pp. 558-564, 2008.
- 23- M. Barsoum, and M. Barsoum, *Fundamentals of ceramics: CRC press*, 2002.
- 24- T. Cai, Y. Zeng, S. Yin et al., "Preparation and characterization of  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  (SDC)-carbonates composite electrolyte via molten salt infiltration," *Materials Letters*, vol. 65, no. 17, pp. 2751-2754, 2011.
- 25- P. de Wit, F. S. van Daalen, and N. E. Benes, "The mechanical strength of a ceramic porous hollow fiber," *Journal of Membrane Science*, vol. 524, pp. 721-728, 2017.
- 26- S. Nohut, "Influence of sample size on strength distribution of advanced ceramics," *Ceramics International*, vol. 40, no. 3, pp. 4285-4295, 2014.
- 27- J. G. P. da Silva, A. N. Yamchelou, A. Debris et al., "Mechanical strength and defect distributions in flash sintered 3YSZ," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 8, pp. 2901-2905, 2017.
- 28- D. Munz, and T. Fett, *Ceramics: mechanical properties, failure behaviour, materials selection: Springer Science & Business Media*, 2013.
- 29- R. Clague, A. Marquis, and N. Brandon, "Time independent and time dependent probability of failure of solid oxide fuel cells by stress analysis and the Weibull method," *Journal of Power Sources*, vol. 221, pp. 290-299, 2013.
- 30- R. Jain, J. Lock, and S. F. Duffy, "Effective area and effective volume calculations for ceramic test specimens." pp. 231-239.
- 31- D. Askeland, P. Fulay, and W. Wright, *The science and engineering of materials: Nelson Education*, 2011.
- 32- B. Deng, D. Jiang, and J. Gong, "Is a three-parameter Weibull function really necessary for the characterization of the statistical variation of the strength of brittle ceramics?," *Journal of the European Ceramic Society*, 2017.
- 32- S. Haile, G. Staneff, and K. Ryu, "Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites," *Journal of Materials Science*, vol. 36, no. 5, pp. 1149-1160, 2001.