

# فراوری و بررسی خواص الکتریکی سرامیک BICUVOX.1، هادی یون اکسیژن

محمد حسین پایدار

استادیار بخش مهندسی مواد - دانشکده مهندسی - دانشگاه شیراز

علی محمد هادیان

استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

گوئتر فافلیک

دانشیار انستیتو الکتروشیمی و شیمی حالت جامد- دانشگاه تکنولوژی وین، وین-اٹریش

(تاریخ دریافت ۷۹/۳/۲۳، تاریخ تصویب ۸۰/۵/۳۰)

## چکیده

ترکیبات سرامیکی BIMEVOX که از جایگزینی بخشی از وانادیوم در ترکیب  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  با طیف وسیعی از فلزات (ME: Cu, Ni, Ti, Zr,...) حاصل می گردند، در دمای محیط دارای ساختار تتراگونال بوده و دارای قابلیت هدایت یونی مناسب در دمای پایین می باشند. ترکیب BICUVOX.1 از جمله معروفترین اعضاء این دسته از سرامیکهای هادی یون اکسیژن بوده و در دمای  $400^\circ\text{C}$  امپدانس هدایت یونی آن  $(2 \times 10^{-2} \text{ S.Cm}^{-1})$  بیش از  $50$  تا  $100$  برابر اکسید زیرکونیوم پایدار شده (معروفترین الکترولیت جامد موجود) در شرایط مشابه است.

در پژوهش حاضر ترکیب BICUVOX.1 در حالت جامد سنتز شده و ساختار کریستالی و خلوص آن توسط پراش اشعه ایکس و پایداری فاز تشکیل شده با افزایش دما و به عبارتی احتمال وقوع دگرگونی در دماهای مختلف به روش آنالیز حرارتی (DTA/TG) مورد بررسی قرار گرفت. خواص الکتریکی (هدایت یونی) ترکیب سنتز شده پس از سینترینگ در محدوده دمایی  $750^\circ\text{C}$  -  $1000^\circ\text{C}$  به روش طیف سنجی امپدانس اندازه گیری و تعیین شد. نتایج تحقیق نشان داد که ترکیب BICUVOX.1 در دمای  $650^\circ\text{C}$  سنتز شده و در دمای محیط دارای ساختار کریستالی تتراگونال و تک فاز است. آنالیز حرارتی در دماهای مختلف نیز حاکی از پایداری ساختار تتراگونال از دمای محیط تا نقطه ذوب بوده و تنها استحاله فازی در محدوده دمایی  $400^\circ\text{C}$  -  $500^\circ\text{C}$  رخ داده و مربوط به تبدیل ساختار منظم به نامنظم جاهای خالی اکسیژن می باشد. نتایج اندازه گیریهای هدایت یونی در دماهای مختلف نیز نشان داد که ترکیب سنتز شده در دماهای پایین ( $300^\circ\text{C}$  -  $500^\circ\text{C}$ ) نسبت به زیرکونیا دارای قابلیت هدایت یونی بیشتری بوده و انرژی لازم جهت انجام فرآیند نفوذ یونی در آن به مراتب کمتر  $0.4 \text{ eV}$  در مقایسه با  $1/1 \text{ eV}$  در دمای  $500^\circ\text{C}$  از ترکیب زیرکونیای پایدار شده می باشد.

**واژه های کلیدی:** الکترولیتهای جامد، وانادات بیسموت، پمپ اکسیژن، BIMEVOX

## مقدمه

اخیراً بر سنتز و شناسایی خواص الکترولیتهای جامد بر پایه اکسید بیسموت متمرکز شده است [۱-۳]. این مواد نسبت به اکسید زیرکونیوم پایدار شده (الکترولیت جامد شناخته شده و مورد استفاده در صنعت) دارای رسانایی یونی بالاتری بوده و انرژی محرکه لازم جهت نفوذ یونهای

در دو دهه اخیر تحقیقات گسترده و فراگیری جهت شناسایی ترکیبی باقابلیت هدایت یونی مناسب در دمای پایین، که بعنوان الکترولیت جامد در تجهیزاتی از قبیل پمپ و حسگر اکسیژن و پیل سوختی سرامیکی قابل کاربرد باشد، صورت پذیرفته است. بخشی از این بررسیها

استفاده از آسیای فرسایشی<sup>۲</sup> که در آن از گلوله های زیرکونیایی و همزن پلیمری استفاده شده بود، عملیات مخلوط سازی به مدت یک ساعت و در محیط متانول انجام پذیرفت. در ادامه مخلوط حاصل خشک شده و پس از خردایش کلوخه های تشکیل شده و عبور از الک، در بوتله ای از جنس طلا قرار گرفته و در دمای °C ۶۵۰ و زمان ۱۵ hr کلسینه شدند. دمای شروع عملیات کلسینه با استفاده از آنالیز حرارتی (DTA/TG) مخلوط پودری مواد اولیه، تعیین شد. به منظور حصول اطمینان از انجام کامل واکنش، عملیات کلسینه پس از مخلوط سازی مجدد ترکیب سنتز شده، در دمای °C ۷۵۰ و زمان پنج ساعت مجدداً انجام پذیرفت.

مشخصات ساختاری ترکیبی که بدین شکل سنتز شد، توسط پراش اشعه ایکس (XRD) و وقوع تغییر فازهای احتمالی در دماهای مختلف توسط آنالیز حرارتی (DTA) مورد بررسی قرار گرفت.

در ادامه پودر سنتز شده به مدت ۱۰ ساعت آسیا شده و پس از خشک شدن به منظور شکستن آگلومره های تشکیل شده، از الک ۴۰۰ مش عبور داده شد. عملیات فشرده سازی پودر که به منظور تهیه نمونه هایی جهت بررسی هدایت یونی صورت گرفت، توسط پرس تک محوری و با اعمال فشار ۳۵۰ MPa انجام پذیرفت که در نتیجه آن نمونه هایی با قطر ۱۰ و ضخامت ۱/۵-۱/۳ میلی متر حاصل شد. در این آزمایشها سینترینگ نمونه ها در محدوده دمایی °C ۷۶۰-۷۰۰ و در محدوده زمانی وسیع، از چند دقیقه تا چند ساعت و در اتمسفر محیط انجام شد. دانسیته نمونه ها بعد از سینترینگ با استفاده از استاندارد ASTM C373 اندازه گیری شده و ریزساختار آنها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی SEM مورد بررسی قرار گرفت.

در این آزمایشها به منظور بررسی هدایت الکتریکی (یونی) نمونه های سینتر شده در شرایط بهینه، سطح نمونه ها کاملاً صیقل داده شد و به منظور ایجاد اتصال الکتریکی مناسب توسط پلاتین پوشش داده شدند. هدایت الکتریکی به روش طیف سنجی امپدانس در محدوده فرکانس ۱۰ تا ۱۰<sup>۵</sup> هرتز و در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۷۵۰ درجه

اکسیژن در آنها به مراتب کمتر است. از میان این دسته از الکترولیتهای جامد، خانواده BIMEVOX با ارائه خواص هدایتی عالی، اخیراً بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. این خانواده از الکترولیت ها بر پایه ترکیب وانادات بیسموت  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  بنا شده و از جایگزینی بخشی از وانادیوم با طیف وسیعی از فلزات دو تا چهار ظرفیتی نظیر Ni، Ti، Co و Cu حاصل می شود. ترتیب وانادات بیسموت،  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  در دماهای مختلف دارای ساختارهای کریستالی متفاوتی ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) بوده و فاز گامای آن با ساختار کریستالی تراگونال در دمایی بالاتر از °C ۵۶۷ پایدار بوده و هدایت یونی بالایی از خود نشان می دهد. جایگزینی جزئی از وانادیوم با فلزات مذکور موجب پایداری فاز  $\gamma$  در دمای محیط و در نتیجه تولید ترکیبی با هدایت یونی مناسب در دمای پایین (°C ۳۰۰-۴۰۰) می گردد [۴-۷]. ترکیب BICUVOX.1 که در آن مس جایگزین ۱۰ درصد مولی وانادیوم در ترکیب وانادات بیسموت شده است نسبت به دیگر ترکیبات BIMEVOX بدلیل ارائه خواص مطلوبتر بیشتر مورد توجه قرار گرفته است.

در تحقیق حاضر ضمن فرآوری ترکیب BICUVOX.1 و بررسی پارامترهای مربوطه، سعی شد با توجه به عدم انجام تحقیقات کافی در رابطه با شرایط مطلوب فرآیند سینترینگ و ریزساختار حاصل، شرایط سینترینگ آن نیز مورد بررسی قرار گرفته و شرایط مطلوب جهت تولید نمونه هایی با کیفیت مناسب تعیین گردد. در ادامه خواص الکتریکی ترکیب مذکور به روش طیف سنجی امپدانس اندازه گیری و تغییرات آن با دما نیز تعیین شد.

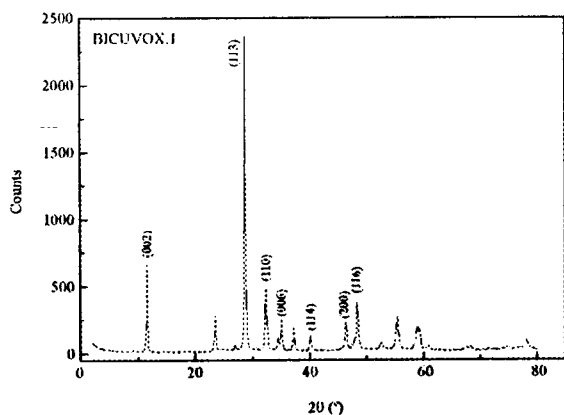
## روش تحقیق

در این پژوهش پودر ترکیب BICUVOX.1 به روش واکنش در حالت جامد و با استفاده از مواد اولیه ای ( $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_5, \text{CuO}$ ) با خلوص بیشتر از ۹۹/۵٪ طی واکنشی به صورت زیر تهیه شد.

$$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.45\text{V}_2\text{O}_5 + 0.1\text{CuO} = \text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35} \quad (1)$$

به این منظور مقادیر مناسبی از مواد اولیه مذکور وزن و با

با توجه به این نتایج و گزارش های دیگر محققان سنتز اولیه در دمای °C ۶۵۰ و زمان ۱۵ ساعت انجام پذیرفت و جهت اطمینان از تشکیل کامل فاز مورد نظر دمای سنتز نهایی °C ۷۵۰ و زمان آن ۵ ساعت انتخاب گردید.



شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس XRD ترکیب BICUVOX.1

شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) پودر سنتز شده را نشان می دهد. از مقایسه الگوی بدست آمده با نتایج دیگر محققان نتیجه شد که کلیه پیک های بدست آمده مربوط به ترکیب تک فاز BICUVOX.1 بوده و فاز پایدار در دمای محیط  $\gamma$  و ساختار کریستالی آن تترائگونال می باشد.

در شکل (۲) پیک های مشخصه فاز  $\gamma$  مطابق با گزارشات ارائه شده توسط دیگر محققان [۳] اندیس گذاری شده و از روی آن با توجه به آنکه فاز  $\gamma$  دارای ساختار تترائگونال می باشد پارامتر شبکه ای محاسبه گردید. نتایج این محاسبه همراه با مقادیر ارائه شده توسط دیگر محققان در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱: پارامتر شبکه ای و دانسیته تنوری فاز  $\gamma$  از ترکیب BICUVOX.1 در دمای محیط.

مرجع	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$d_{th}$
تحقیق حاضر	۳/۹۳	۱۵/۴۴۵	۷/۷۸
[۵]	۳/۹۲	۱۵/۴۴	۷/۷۵
[۴]	۳/۹۷	۱۵/۴۱	۷/۸۲

باتوجه به پارامتر شبکه ای فاز  $\gamma$  و از آنجا که هر واحد (Unit-cell) از آن حاوی دو مولکول از ترکیب

سانتیگراد توسط دستگاه امپدانس تمام اتوماتیک مدل Solarton 1260 تعیین شد.

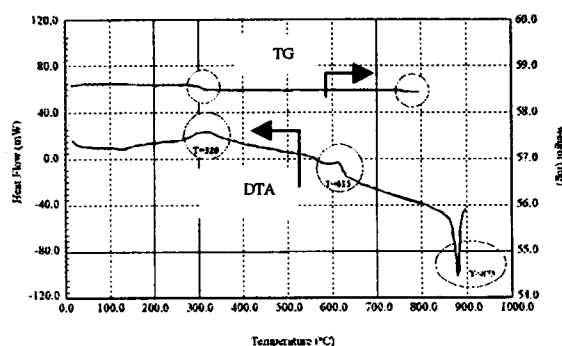
## نتایج و بحث

نتایج این پژوهش در دو بخش :

- ۱- سنتز پودر ترکیب BICUVOX.1 و سینترینگ نمونه هایی از آن همراه با بررسیهای ریزساختاری
- ۲- بررسی خواص الکتریکی ( تعیین هدایت یونی ) نمونه های سینتر شده در شرایط بهینه، به شرحی که در ادامه آورده شده است، مورد بررسی و تحلیل قرار خواهد گرفت.

### سنتز و سینترینگ ترکیب BICUVOX.1

همانطور که در روش تحقیق ذکر شد دمای بهینه جهت عملیات سنتز عملیات ترکیب BICUVOX.1 به روش آنالیز حرارتی (DTA/TG) مخلوط پودری مواد اولیه تعیین شد.

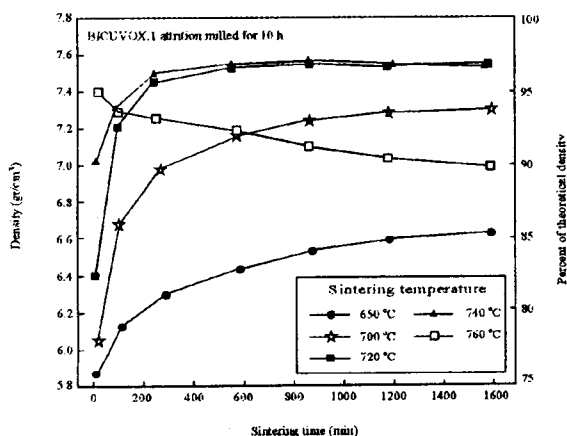


شکل ۱: آنالیز حرارتی مخلوط پودری  $V_2O_5, Bi_2O_3, CuO$  در محدوده دمایی ۲۵ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد.

نتایج حاصل از این آنالیز که در شکل (۱) آورده شده است، مطابق با نتایج ارایه شده توسط دیگر محققان [۵-۶] نشان می دهد که واکنش تشکیل ترکیب مورد نظر در دمای °C ۶۱۵ آغاز و تکمیل می گردد. این نمودار همچنین نشاندهنده وقوع واکنش دیگری در دمای پایین، در محدوده °C ۲۰۰-۳۰۰ نیز می باشد که با توجه به نمودار تغییرات وزن بر حسب دما (TG) و محدوده دمایی انجام واکنش، احتمالاً مربوط به سوختن مواد پلیمری و متانول موجود در مخلوط پودری است. پیک عمیقی که در انتهای نمودار دیده می شود مربوط به ذوب ترکیب می باشد.

پودری که بدین ترتیب فرآوری شد دارای قابلیت شکل پذیری مناسبی بود و در اثر اعمال فشاری حدود  $350 \text{ MPa}$  و با استفاده از پرس تک محوری نمونه هایی با کیفیت مطلوب و دانسیته خام حدود ۷۰ درصد دانسیته تئوری حاصل شد.

نتایج حاصل از سینترینگ نمونه های فشرده شده در شکل (۴) آورده شده است. این شکل تأثیر تغییرات دما و زمان سینترینگ را بر چگالی نمونه ها نشان می دهد.



شکل ۴: تغییرات دانسیته با دما و زمان سینترینگ ترکیب BICUVOX.1

همانطور که دیده می شود، تأثیر دما بر افزایش دانسیته بیش از تأثیر زمان بوده و علاوه بر آن سینتیک فرآیند سینترینگ این ترکیبات سریع بوده و با افزایش دما تشدید می گردد. بطوریکه در محدوده دمایی  $720-750^\circ\text{C}$  دانسیته نمونه ها در کمتر از چند ساعت به بیش از ۹۰ درصد دانسیته تئوری ( $7/8 \text{ g/cm}^3$ ) می رسد. چگالش سریع این ترکیبات از نشانه های انجام فرآیند سینترینگ در فاز مذاب است. عدم تأثیر قابل ملاحظه دانسیته خام نمونه ها بر سینتیک فرآیند سینترینگ (که در حالت جامد از جمله پارامترهای مهم به شمار می آید) نیز احتمال انجام فرآیند سینترینگ در فاز مذاب را افزایش می دهد.

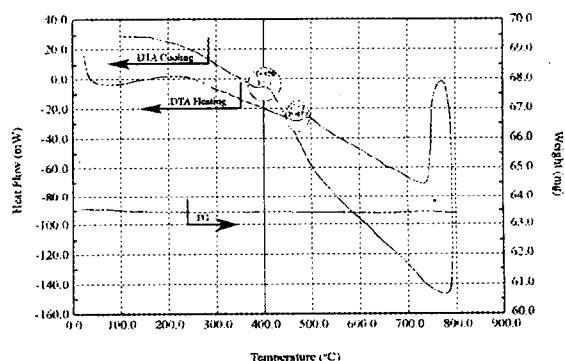
نکته دیگری که از بررسی نمودار ارائه شده در شکل (۴) نتیجه می شود، کاهش دانسیته نمونه ها در دمای بالا ( $T > 740^\circ\text{C}$ ) است. این مسئله که اغلب با تورم<sup>۳</sup> نمونه ها همراه می باشد، احتمالاً ناشی از محبوس شدن

دانسیتته تئوری ترکیب BICUVOX.1 محاسبه شد و در جدول (۱) با نتایج دیگر محققان مقایسه شده است.

$$d_{th} = (1/N_A a^2 \cdot c) [4M_{Bi} + (2-x)M_V + xM_{Cu} + (11-3x)M_O] \quad (2)$$

در این رابطه  $N_A$  عدد آوگادرو،  $M$  جرم اتمی و  $x$  ۱۰ درصد جایگزینی وانادیوم با مس (۲۰) می باشد.

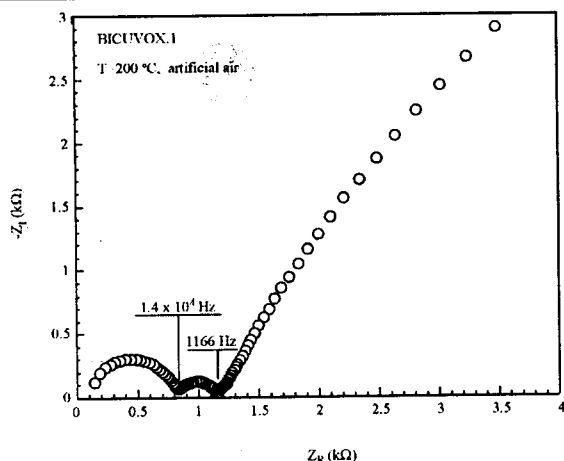
بررسی پایداری فاز  $\gamma$  در دماهای مختلف و تغییر فازهای احتمالی آن توسط آنالیز حرارتی (DTA/TG) انجام شد که نمونه ای از نتایج این آنالیز در شکل (۳) آورده شده است.



شکل ۳: آنالیز حرارتی ترکیب BICUVOX.1 در محدوده دمایی  $25-800^\circ\text{C}$

همانطور که در این شکل مشخص شده است، تنها استحالته انجام شده مربوط به تغییر شیب منحنی در محدوده دمایی  $400-500^\circ\text{C}$  می باشد که هماهنگ با نتایج دیگر محققان [۴-۶، ۹-۱۰] و با توجه به نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس در دمای بالا [۴] و نتایج حاصل از آزمایشهای انجام شده جهت تعیین خواص الکتریکی که در ادامه آورده شده است، استحالته ای از نوع تبدیل ساختار منظم به نامنظم جاهای خالی اکسیژن را نشان می دهد.

در این تحقیق به منظور تولید پودری با اندازه مناسب و قابلیت شکل پذیری مطلوب، پودر ترکیب سنتز شده در مدت زمان ۱۰ ساعت آسیا شد که در نتیجه آن پودری با اندازه ذراتی میکرونی، ۶۰ درصد کوچکتر از ۱ میکرون و ۹۰ درصد ریزتر از ۵ میکرون بدست آمد.



شکل ۶: تغییرات امپدانس با فرکانس ترکیب BICUVOX.1 در دمای ۲۰۰ °C

در واقع در آزمایش طیف سنجی امپدانس، مقاومت سیستم (مجموعه الکترولیت جامد و الکترودها) با تغییر فرکانس در دماهای مختلف اندازه گیری شده و از آنجا که مقاومت فقط از نوع اهمی ساده نمی باشد با تغییر فرکانس سهم اجزاء مختلف سیستم در مقاومت اندازه گیری شده و اختلاف فاز ولتاژ اعمالی با جریان تعیین می گردد. بر این اساس مقاومت اندازه گیری شده دارای دو جزء حقیقی و موهومی است و به صورت زیر نمایش داده می شود [۹-۱۱].

$$Z = Z' + jZ''$$

(۳)

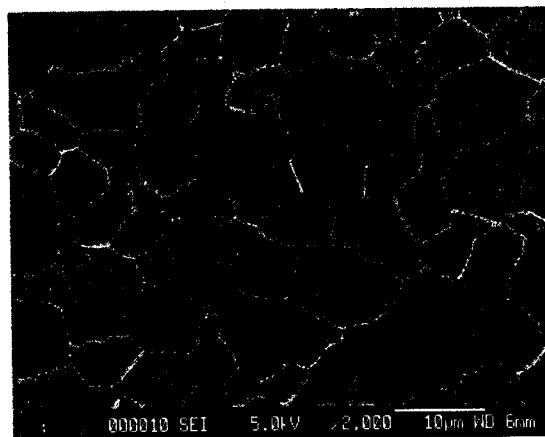
$$|Z| = (|Z'|^2 + |Z''|^2)^{1/2}$$

(۴)

در نمودارهای نایکویست در فرکانسهای مختلف جزء حقیقی مقاومت اندازه گیری شده بر حسب جزء موهومی آن رسم می گردد که در نتیجه آن همانطور که در شکل (۶) نیز دیده می شود، نیم دایره هایی که هر کدام معرف سهم بخشی از سیستم در مقاومت کل می باشند که در محدوده فرکانس مربوطه فعال شده اند، بدست می آید. در این شکل نیم دایره بزرگ که در محدوده فرکانس های بالا حاصل شده است مربوط به خواص الکتریکی الکترولیت (درون دانه) و نیم دایره کوچک تر که منتهی به خطی با زاویه ۴۵ درجه شده است و در فرکانس های کمتر حاصل می شود، مربوط به پلاریزه شدن مرز دانه ها و مقاومت

گاز بدلیل افزایش فشار بخار ترکیب  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  در دمای بالا و همچنین رشد حفرات با مکانیزم استوارد می باشد. بر اساس این مکانیزم حفرات ریزتر از لحاظ ترمودینامیکی میل بیشتری برای حذف شدن داشته و بدین ترتیب با گذشت زمان حفرات ریز از بین رفته و حفرات بزرگ به خرج آنها رشد می نمایند.

با توجه به این نتایج شرایط بهینه جهت انجام عملیات سینترینگ ترکیب مذکور جهت تولید نمونه هایی با کیفیت مطلوب، محدوده دمایی ۷۴۰-۷۲۰ °C و زمان ۳-۵ ساعت تعیین شد. شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM ریزساختار نمونه سینتر شده در شرایط بهینه را نشان می دهد.



شکل ۵: تصویر SEM ریزساختار ترکیب سینتر شده BICUVOX.1 در دمای ۷۳۰ °C و زمان ۵ ساعت.

همانطور که مشاهده می شود، دانه ها هم محور و اندازه متوسط آنها حدود ۱۵ میکرون بوده و ساختار حاصل دارای حفرات نسبتاً کم و از دانسیته بالایی برخوردار می باشد.

#### خواص الکتریکی ترکیب BICUVOX.1

هدایت الکتریکی ترکیب BICUVOX.1 از اطلاعات بدست آمده از آزمایشهای طیف سنجی امپدانس استخراج شد. این اطلاعات در نمودارهایی تحت عنوان ایکویست<sup>۵</sup> ارائه می شود که نمونه ای از آنها که در دمای ۲۰۰ °C بدست آمده در شکل (۶) آورده شده است.

افزایش دما هدایت یونی افزایش یافته و در محدوده دمایی  $400-500^{\circ}\text{C}$  تغییر شیب محسوسی در منحنی هدایت یونی کل<sup>۶</sup> ایجاد می شود. این تغییر شیب که محدوده دمایی وقوع آن منطبق با تغییر شیب ایجاد شده در منحنی حاصل از آنالیز حرارتی (DTA) می باشد گویای تغییر ساختاری است که موجب کاهش انرژی محرکه جهت نفوذ یون اکسیژن شده و قابلیت هدایت یونی الکترولیت را افزایش می دهد. این تغییر ساختار با توجه به گزارش های دیگر محققان [۳-۵] و آزمایشات فاز شناسی در دمای بالا و بررسیهای میکروسکوپ الکترونی از نوع عبوری TEM، ناشی از نظم کوتاه دامنه<sup>۷</sup> جاهای خالی اکسیژن با کاهش دما عنوان شده است. در واقع در دماهای بالا ( $T > 500^{\circ}\text{C}$ ) بدلیل نامنظم بودن جاهای خالی اکسیژن، نفوذ یونهای اکسیژن براحتی اتفاق افتاده و انرژی محرکه مورد نیاز تنها مربوط به انرژی لازم جهت مهاجرت یونهای اکسیژن می باشد. در صورتی که در دمای پایین ( $T < 500^{\circ}\text{C}$ ) بدلیل نظم موضعی جاهای خالی انرژی محرکه علاوه بر انرژی لازم جهت مهاجرت یونهای اکسیژن شامل تأمین انرژی لازم به منظور تولید جاهای خالی با قابلیت تحرک بالا نیز است. در این آزمایشها متوسط انرژی محرکه برای دماهای بالاتر از  $500^{\circ}\text{C}$  و پایین تر از آن به ترتیب  $0.4$  و  $0.675$  eV و هدایت یونی ترکیب BICUVOX.1 در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  در حدود  $0.103$  S/cm و تقریباً معادل هدایت یونی اکسید زیرکونیوم پایدار شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  تعیین شد.

### نتیجه گیری

- ۱- ترکیب تک فاز BICUVOX.1 با ساختار کریستالی تتراگونال، از مخلوط پودری مواد اولیه در محدوده دمایی  $600-650^{\circ}\text{C}$  تشکیل می گردد.
- ۲- ترکیب تک فاز BICUVOX.1 دارای ساختار کریستالی تتراگونال پایدار در محدوده دمایی  $25-900^{\circ}\text{C}$  بوده و تنها استحاله آن در محدوده دمایی  $400-500^{\circ}\text{C}$  رخ می دهد که مربوط به تبدیل ساختار منظم جاهای خالی اکسیژن به نوع نامنظم آن است.

ایجاد شده از این بابت می باشد.

در این شکل مقاومت اهمی سیستم که از روی آن هدایت الکتریکی (یونی) الکترولیت در دماهای مختلف تعیین می گردد، از محل تبدیل نیم دایرها به خط و یا محل برخورد آن با محور x (جزء حقیقی مقاومت کل) بدست می آید. با اندازه گیری مقاومت الکترولیت، از رابطه ای به شکل زیر هدایت یونی محاسبه شد.

$$\sigma = C/ZA$$

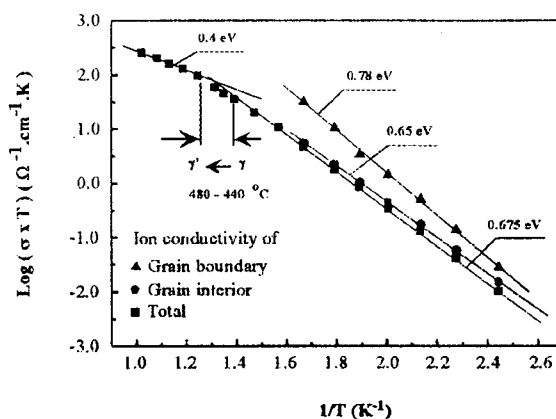
(۵)

در این رابطه  $\sigma$  هدایت یونی ( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )،  $Z$  مقاومت کل ( $\Omega$ )،  $C$  فاصله بین دو الکتروود (ضخامت نمونه) و  $A$  سطح مقطع نمونه ( $\text{cm}^2$ ) می باشد. تغییرات میزان هدایت یونی با دما نیز توسط رابطه معروف آرنیوس به شکل زیر تخمین زده شد.

$$\sigma = \sigma_0/T \exp(-Ea/kT)$$

(۶)

که در آن  $\sigma_0$  ثابت،  $Ea$  انرژی محرکه (eV)،  $k$  ثابت بولتزمن و  $T$  دما (K) است. با توجه به این رابطه از ترسیم  $\text{Log}(\sigma T)$  بر حسب  $1/T$ ، خطی حاصل می شود که شیب آن ضریبی از  $-Ea/k$  بوده که بدین شکل انرژی محرکه لازم جهت هدایت یونی قابل محاسبه می گردد. شکل (۷) نمونه ای از این ترسیمات را برای ترکیب BICUVOX.1 در محدوده دمایی  $100^{\circ}\text{C}$  تا  $700^{\circ}\text{C}$  نشان می دهد.



شکل ۷: تغییرات هدایت یونی ترکیب BICUVOX.1 با دما.

در این شکل تغییرات هدایت یونی ترتیب مذکور بطور مجزا برای درون دانه، مرز دانه ها و مجموعه آنها ترسیم شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود با

ناشی از کاهش انرژی لازم جهت نفوذ یونها ( از ۰/۶۷۵ به ۰/۴ الکترون ولت ) بوده و بدلیل تبدیل ساختار منظم جاهای خالی اکسیژن به ساختار نامنظم آنها می باشد.

### قدردانی

بدین وسیله از آقای دکتر فافیلک برای انجام آزمایشات طیف سنجی امیدانس در انستیتو الکتروشیمی و شیمی حالت جامد دانشگاه تکنولوژی وین قدردانی و تشکر می گردد. هزینه های انجام این تحقیق در قالب طرح پژوهشی تامین شده است که بدین لحاظ از معاونت پژوهشی دانشکده فنی دانشگاه تهران تشکر و قدردانی می شود.

۳- شرایط بهینه جهت فرآوری و تولید نمونه هایی با دانسیته مناسب از ترکیب  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  عبارت از آسیا به مدت تقریبی ۱۰ ساعت، فشرده سازی پودر حاصل با فشار ۳۵۰ MPa و انجام عملیات سینترینگ در محدوده دمایی  $740-720^\circ\text{C}$  و به مدت تقریبی ۳-۵ ساعت می باشد.

۴- هدایت یونی ترکیب  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  در دمای  $400^\circ\text{C}$  معادل  $0.3\text{ S/cm}$  و بیش از ۵۰ تا ۱۰۰ برابر هدایت یونی اکسید زیرکونیوم پایدار شده در شرایط مشابه است.

۵- هدایت یونی ترکیب  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  در محدوده دمایی  $400-500^\circ\text{C}$  تغییر محسوسی نشان می دهد که

### مراجع

- 1 - Cotlow, C. K. A., ed. (1989). *Advances in solid state chemistry*. Y.A.I. Press, New York, PP. 259-293.
- 2 - Shuk, P., Wiemhofer, H. D. and Guth, U. (1996). "Oxide ion conducting solid electrolytes based on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ." *Solid State Ionics*, Vol. 89, P. 179.
- 3 - Boivin, C. J. and Mairesse, G. (1998). "Recent material developments in fast oxide ion conductors." *Chem. Mater.*, Vol. 10, P. 2870.
- 4 - Simner, S. P., Mackenzie, J. D. and Dunn, B. (1997). "Synthesis, densification, and conductivity characteristics of BICUVOX.1 oxygen-ion conducting ceramics." *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80, P. 2563.
- 5 - Kork, F., Bogusz, W. and Dygas, J. R. (1993). "Influence of preparation procedure on some physical properties of BICUVOX." *Mat. Sci. & Eng.*, Vol. B21, P. 70.
- 6 - Reiselhuber, K., Dorner, G. and Breiter, M. W. (1993). "Studies of BICUVOX.1 by conductivity measurements and differential thermal analysis." *Electrochem. Acta*, Vol. 38, P. 969.
- 7 - Krok, F., Bogusz, W., Dygas, J.R. and Bangohango, D. (1994). "Studies on preparation and electrical conductivity of BICOVOX." *Solid State Ionics*, Vol. 70/71, P. 211.
- 8 - Goodenough, J. B., Manthiram, A., Paranthaman, M. and Zhen, Y. S. (1992). "Oxide ion electrolytes." *Mat. Sci. & Eng.*, Vol. B12, P. 357.
- 9 - Iharada, T., Fouletier, J. and Kleitz, M. (1991). "Electrochemical characterisation of BIMEVOX oxide-ion conductors." *Solid State Ionics*, Vol. 48, P. 257.
- 10 - Pernot, E., Anne, M. and Strobel, P. (1994). "Structure and conductivity of Cu and Ni Substituted  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  compounds." *Solid State Ionics*, Vol. 70/71, P. 259.
- 11 - Paydar, M. H., Hadian, A. M. and Fafilek, G. (2001). "Studies on preparation, characterisation and ionic conductivity of Cu-Ti double substituted  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ." *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol.21/10-11, P. 1821.

**واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن**

- 1 - Order/Disorder
- 2 - Attrition Mill
- 3 - Swelling
- 4 - Ostward Ripening
- 5 - Nyquist-Plot
- 6 - Total
- 7 - Short Range Ordering