

بررسی خواص الکترولیت سدیم بتا آلومینا در حضور افزودنی‌های زیر کونیای پایدار شده با ایتیریم و اکسید نایوبیوم

هاجر احمدی مقدم^۱، محمد حسین پایدار^{۲*}

^۱ گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد

^۲ بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

* paaydar@shirazu.ac.ir

چکیده:

سرامیک سدیم بتا آلومینا با خاصیت هادی یون سدیم به عنوان الکترولیت در باتری‌های سدیم سولفور استفاده می‌شود. دست یابی به الکترولیتی با هدایت یونی و خواص مکانیکی مناسب در طی فرآیند ساخت اهمیت زیادی دارد. در این تحقیق، تأثیر استفاده همزمان از دو افزودنی شامل زیرکونیای پایدار شده به صورت جزئی با ایتیریم و اکسید نایوبیوم بر خواص سرامیک سدیم بتا آلومینا مورد بررسی قرار گرفته است. پودر سدیم بتا آلومینا با روش حالت جامد زتا سنتز گردید و نمونه‌های دیسکی شکل با روش پرس تک محوره تهیه گردید. از پراش پرتو اشعه ایکس برای بررسی فازها، میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مطالعه ریز ساختار نمونه‌ها، تست حلقه بر روی حلقه برای اندازه‌گیری استحکام شکست و از امپدانس برای اندازه‌گیری هدایت یونی استفاده شد. نتایج این تحقیق نشان داد که هدایت یونی و استحکام شکست سرامیک سدیم بتا آلومینا در حضور این دو افزودنی بهبود یافته است. افزایش هدایت یونی را می‌توان به افزایش دانسیته و یکنواختی ریز ساختار نسبت داد. حضور ذرات زیرکونیای پایدار شده با ایتیریم به دلیل ایجاد ممانعت برای رشد ترک، منجر به بهبود خواص مکانیکی این الکترولیت می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۳ بهمن ۱۳۹۶

پذیرش: ۳۰ خرداد ۱۳۹۷

کلید واژه:

سدیم بتا آلومینا، افزودنی‌ها، ریزساختار، هدایت یونی، استحکام

۱- مقدمه

کرد. در سل باتری سدیم- سولفور بر خلاف سیستم‌های الکتروشیمیایی رایج، الکترولیت به حالت جامد و الکترودها به صورت مایع است. الکترولیت جامدی که در این باتری به صورت گسترده استفاده می‌شود، سرامیک بر پایه‌ی سدیم بتا آلومینا می‌باشد که به صورت انتخابی اجازه انتقال یون سدیم بین الکتروود مثبت (سولفور مذاب) و منفی (سدیم مذاب) را فراهم می‌کند. این باتری‌ها به دلایل بازدهی بالا،

ذخیره انرژی به یک نگرانی جهانی به دلیل روند افزایش تقاضای انرژی همراه با غیر قابل تجدید بودن منابع سوخت‌های فسیلی تبدیل شده است. در میان تکنولوژی‌های ذخیره‌سازی انرژی، می‌توان به سیستم‌های الکتروشیمیایی یا باتری‌ها مانند باتری سدیم سولفور اشاره



زیرکونیای پایدار شده با ایتیریم به مقدار ۵ درصد وزنی بر خواص الکترولیت سدیم بتا آلومینا به منظور بهبود هر دو خاصیت هدایت یونی و استحکام بررسی می‌شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق ترکیب سدیم بتا آلومینا به روش زتا سنتز شد [۸]. به این منظور از مواد اولیه شامل آلومینا با خلوص ۹۹/۶ درصد، کربنات سدیم و کربنات لیتیم مارک Carlo Erba و اکسید نایوبوم و زیرکونیای پایدار شده به صورت جزئی با ایتیریم (YSZ 3%) مارک Merck همگی با خلوص ۹۹/۹ درصد استفاده گردید. در این روش ابتدا آلومینات لیتیم ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) و آلومینات سدیم ($\text{Na}_2\text{O} \cdot (5.4)\text{Al}_2\text{O}_3$) از طریق واکنش حالت جامد سنتز شدند. برای این منظور کربنات لیتیم و کربنات سدیم به ترتیب و به صورت جداگانه با آلومینا در محیط اتانول مخلوط و بعد از خشک کردن دوغاب در دمای 90°C ، پودرها در کوره در دمای 1250°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند [۱۱]. بر اساس ترکیب شیمیایی سدیم بتا آلومینا ($\text{Na}_{1.67}\text{Al}_{10.67}\text{Li}_{0.33}\text{O}_{17}$)، مقادیر آلومینات لیتیم و آلومینات سدیم لازم محاسبه و دو پودر در محیط اتانول مخلوط و بعد از خشک کردن دوغاب، در دمای 1300°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند. به منظور کاهش اندازه ذرات و دست یابی به مخلوط یکنواخت از پودر سنتز شده و افزودنی‌ها، پودر حاصل از عملیات کلسیناسیون به همراه ۰/۲ درصد وزنی اکسید نایوبوم و ۵ درصد وزنی زیرکونیای پایدار شده با ایتیریم به مدت ۶ ساعت تحت آسیاب سایشی با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه با گلوله‌های زیرکونیایی با قطر

دانسیتته انرژی بالا و توانایی ذخیره انرژی برای چندین ساعت مورد توجه قرار گرفته‌اند و پیشرفت‌های قابل توجهی در تکنولوژی ساخت این نوع باتری‌ها در طی چند دهه اخیر حاصل شده است [۱،۲]. الکترولیت سدیم بتا آلومینا نقش بسیار مهمی در عملکرد باتری ایفا می‌کند و بایستی هدایت یونی بالا و استحکام مناسبی داشته باشد [۳].

ترکیب سدیم بتا آلومینا با روش‌های مختلفی از جمله واکنش حالت جامد، سل-ژل و روش احتراقی سنتز می‌گردد [۴-۷]. در روش واکنش حالت جامد موسوم به زتا، آلومینات سدیم و آلومینات لیتیم به صورت جداگانه از طریق کلسیناسیون پودرهای آلومینا، کربنات سدیم و کربنات لیتیم سنتز و بر اساس ترکیب شیمیایی سدیم بتا آلومینا ($\text{Na}_{1.67}\text{Al}_{10.67}\text{Li}_{0.33}\text{O}_{17}$)، آلومینات‌ها با هم مخلوط می‌شوند [۸]. ریز ساختار بتا آلومینا بعد از زینترینگ به طور معمول شامل دانه‌های بزرگ ($50-500\ \mu\text{m}$) درون یک ماتریس ریز دانه (کمتر از $10\ \mu\text{m}$) می‌باشد که می‌توان با استفاده از افزودنی‌ها و کمک زینترهای مناسب از رشد دانه افراطی جلوگیری نمود [۲،۱]. هدایت یونی و استحکام مناسب الکترولیت سدیم بتا آلومینا مستلزم دستیابی به ریز ساختار یکنواخت و دانسیته بالا در طی فرآیند ساخت الکترولیت بتا آلومینا است. بر طبق نتایج مطالعات منتشر شده، افزودن اکسید نایوبوم به مقدار ۰/۲ درصد وزنی منجر به افزایش هدایت یونی از طریق افزایش اندازه دانه می‌گردد [۹] و هم چنین افزودن اکسید زیرکونیا تا ۱۰ درصد وزنی بدون کاهش در هدایت یونی منجر به بهبود استحکام مکانیکی این الکترولیت می‌گردد [۱۰]. در این تحقیق، تأثیر افزودن همزمان اکسید نایوبوم به مقدار ۰/۲ درصد وزنی و

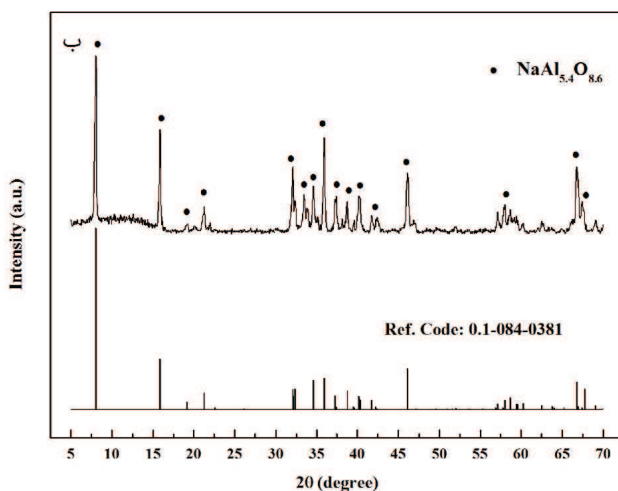
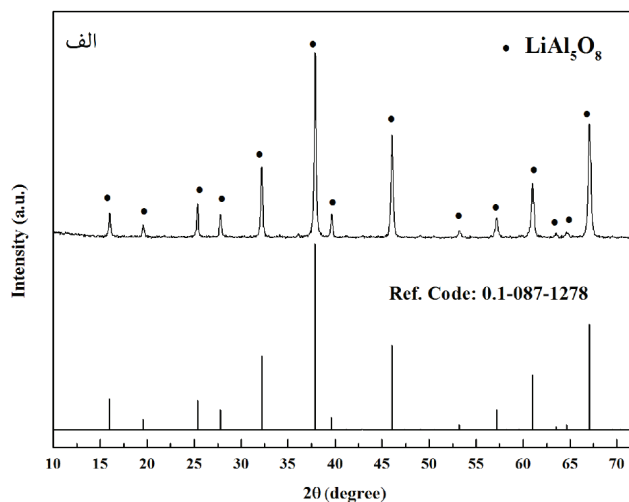
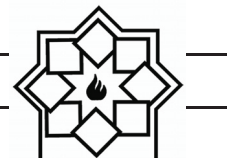


داشتن ابعاد نمونه و محاسبه‌ی مقاومت نمونه‌ها، میزان هدایت یونی تعیین شد.

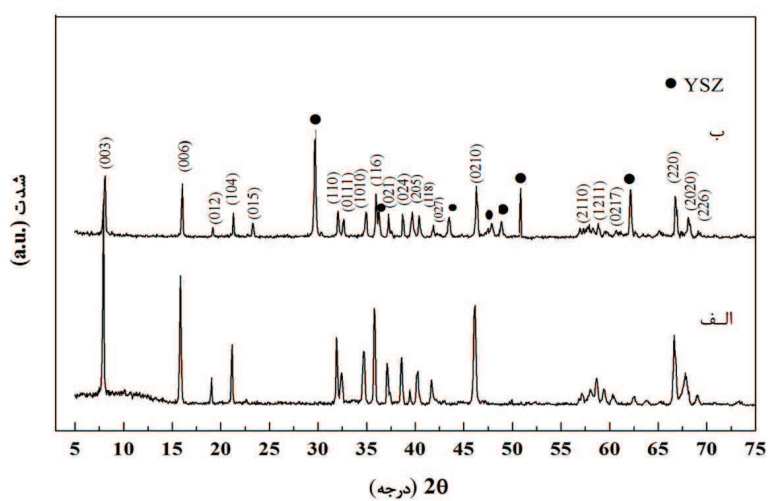
۳- نتایج و بحث

شکل ۱، الگوهای XRD پودرهای آلومینات لیتیم و آلومینات سدیم سنتز شده، در دمای 1250°C به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. مقایسه آنها با الگوهای مرجع، بیان‌گر تشکیل فازهای مورد نظر است [۱۱]. شکل ۲، الگوهای XRD نمونه‌های زینتر شده خالص و حاوی افزودنی‌های YSZ و اکسید نایوبوم را نشان می‌دهد. مقایسه نمونه خالص با الگوهای مرجع با کد 01-084-0210، بیان‌گر تشکیل فاز سدیم بتا آلومینا مورد نظر می‌باشد [۸، ۱۱]. در الگوی XRD نمونه حاوی افزودنی‌ها، پیک‌های مربوط به فاز YSZ مشخص شده است و با توجه به مقدار کم اکسید نایوبوم این فاز یا دیگر فازهای ترکیبی قابل مشاهده نمی‌باشد. ترکیب YSZ مورد استفاده حاوی ۳ درصد Y_2O_3 ، به صورت جزئی پایدار شده است و ترکیبی از ساختارهای تتراگونال و منوکلینیک می‌باشد. دانسیته برای نمونه خالص حدود $3/22 \text{ g/cm}^3$ (۹۸/۲ درصد دانسیته تئوری) و برای نمونه حاوی افزودنی‌ها حدود $3/26 \text{ g/cm}^3$ (۹۹/۴ درصد دانسیته تئوری) اندازه‌گیری شد. استفاده از افزودنی‌ها به منظور افزایش دانسیته و بهبود چگالش سرامیک‌ها از طریق مکانیزم زینترینگ در حضور فاز مایع روش مناسب و متداول می‌باشد [۱۱-۱۴]. حضور کمک زینتر اکسید نایوبوم می‌تواند با ایجاد فاز مایع در طی فرآیند زینترینگ منجر به افزایش دانسیته سرامیک سدیم بتا آلومینا گردد [۹].

۵ میلی متر در محیط اتانول قرار گرفت. بعد از عبور پودر آسیاب شده از الک با مش ۶۰ و گرانوله کردن آن، دیسک‌هایی با قطر ۱۸ mm و ضخامت ۱ mm با روش پرس تک محوره با فشار ۳۰۰ MPa تهیه شد. نمونه‌ها در دمای 1620°C به مدت ۱۵ دقیقه زینتر شدند [۱۱]. با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) تشعشع $\text{Cu-K}\alpha$ با طول موج $1/5419 \text{ \AA}$ ساخت شرکت Bruker آلمان، بررسی فازها صورت گرفت. برای شناسایی فازهای ثبت شده و شدت نسبی پیک‌ها، از نرم افزار X'Pert HighScore استفاده گردید. دانسیته نمونه‌ها با استفاده از روش ارزشمیدس بر اساس استاندارد ASTM C-373 اندازه‌گیری شد. مورفولوژی و ریز ساختار نمونه‌های زینتر شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. برای این منظور، سطح نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سنباده ۳۰۰۰ و خمیر الماسه برای دست‌یابی به سطح آینه‌ای، پولیش و در دمای 1580°C به مدت ۳۰ دقیقه اچ حرارتی شدند. استحکام نمونه‌ها با استفاده از روش حلقه بر روی حلقه بر اساس استاندارد ASTM C-1499, 2003 بر روی نمونه‌های دیسکی شکل محاسبه گردید. به منظور بررسی هدایت یونی، از طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محدوده دمایی $500-200^{\circ}\text{C}$ در اتمسفر هوا استفاده شد. به این منظور از دستگاه‌های Solartron 1260 Solartron Analytical با اعمال ولتاژ سینوسی ۱۰mV در رنج فرکانس ۱۰ Hz تا ۵ MHz استفاده گردید. در اینجا، پلاتین به عنوان الکترود بر سطح نمونه‌ها پوشش داده شد. مدارهای الکتریکی معادل با نرم‌افزار ZPlot طراحی و با



شکل ۱- الگوهای XRD پودرهای آلومینات لیتیم و آلومینات سدیم سنتز شده.

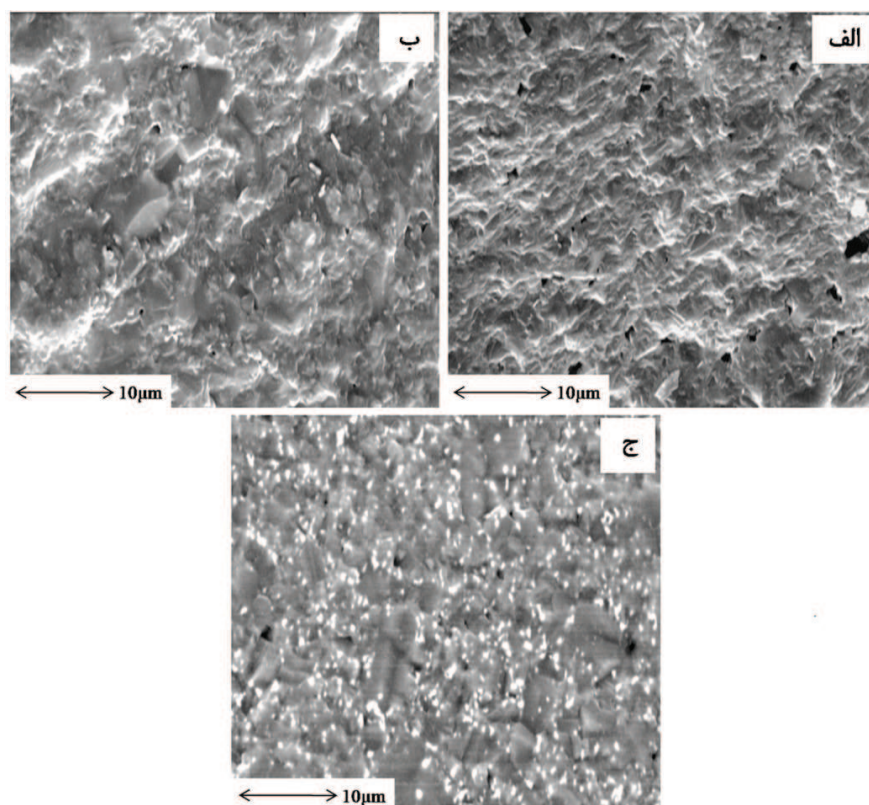


شکل ۲- الگوهای XRD نمونه‌های زینتر شده (الف) خالص و (ب) حاوی افزودنی‌های YSZ و اکسید نایوبوم.



به نمونه حاوی افزودنی‌ها، نشان دهنده ذرات YSZ می‌باشد که توزیع تقریباً یکنواخت آنها نیز مشخص می‌باشند. تصاویر SEM اچ حرارتی نمونه‌های زینتر شده در شکل ۴ آورده شده است.

شکل ۳ تصاویر SEM سطح مقطع شکست نمونه‌های زینتر شده را نشان می‌دهد. وجود حفره و تخلخل در نمونه خالص مشخص است و مشاهده می‌شود که نمونه حاوی افزودنی‌ها دارای ریزساختار متراکم‌تری می‌باشد. نقاط سفید رنگ در شکل ۳ ج تصویر الکترونی برگشتی (BSE) مربوط



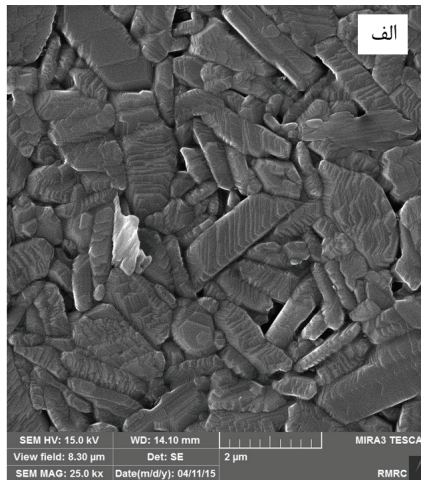
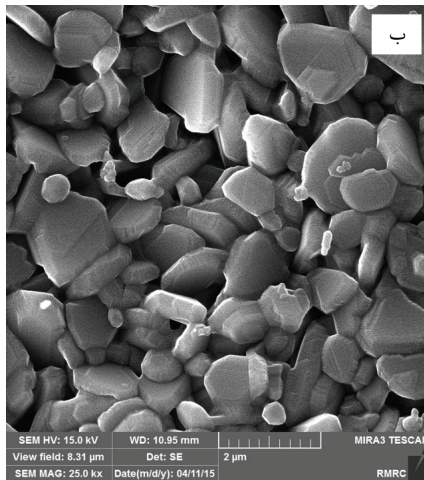
شکل ۳- تصاویر SEM سطح مقطع شکست نمونه‌های زینتر شده (الف) خالص، (ب) حاوی افزودنی‌های YSZ و اکسید نایوبوم و (ج) تصویر BSE حاوی افزودنی‌ها.

با ترکیب شیمیایی $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ و دمای ذوب نزدیک 1000°C وجود دارد که پیک‌های اصلی این فاز در زاویای تفرق 16° ، 22° و 33° درجه قرار دارند که می‌تواند با فازهای ترکیب سدیم بتا آلومینا در این زوایا نیز هم پوشانی داشته باشند [۱۵]. حضور این فاز با دمای ذوب خیلی کمتر از دمای زینترینگ سرامیک سدیم بتا آلومینا می‌تواند منجر به

مطابق با شکل ۴، استفاده از افزودنی‌ها منجر به تغییر شکل دانه‌ها از حالت میله‌ای به شکل‌های منظم چند ضلعی و به سمت کروی شده است. تغییر شکل دانه‌ها و افزایش دانسیته را می‌توان به حضور فاز مایع در نمونه حاوی افزودنی‌ها در طول فرآیند زینترینگ نسبت داد [۱۴-۱۱]. بر طبق نتایج گزارش شده در دیاگرام فازی سیستم $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ فازی



می‌گردد ولی ریز ساختار حاصل از آن به صورت یکنواخت نمی‌باشد [۹]. در اینجا یکنواختی مناسبی در ریزساختار نمونه حاوی افزودنی‌ها وجود دارد. بر طبق نتایج مطالعات انجام شده، حضور ذرات ZrO_2 به صورت پایدار شده یا نشده، رشد دانه را در فاز زمینه سدیم بتا آلومینا محدود و از رشد دانه غیر نرمال و افراطی جلوگیری می‌کند و باعث یکنواختی ریزساختار می‌گردد [۱۰].



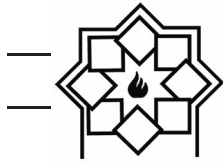
زینترینگ فاز مایع گردد. البته با توجه به مقدار کم اکسید نایوبیوم، مقدار فاز مایع ایجاد شده در طی زینترینگ نیز کم خواهد بود. اولین تأثیر فاز مایع تغییر در شکل ذرات با استفاده از مکانیزم حلالیت و رسوب مجدد در طی زینترینگ و نزدیک شدن شکل ذرات به سمت کروی و منظم و کاهش تخلخل است [۱۶]. با توجه به نتایج دیگر محققان، استفاده از افزودنی اکسید نایوبیوم به تنهایی منجر به افزایش اندازه دانه

شکل ۴- تصاویر SEM اچ حرارتی نمونه‌های زینتر شده الف) خالص و ب) حاوی افزودنی‌های YSZ و اکسید نایوبیوم.

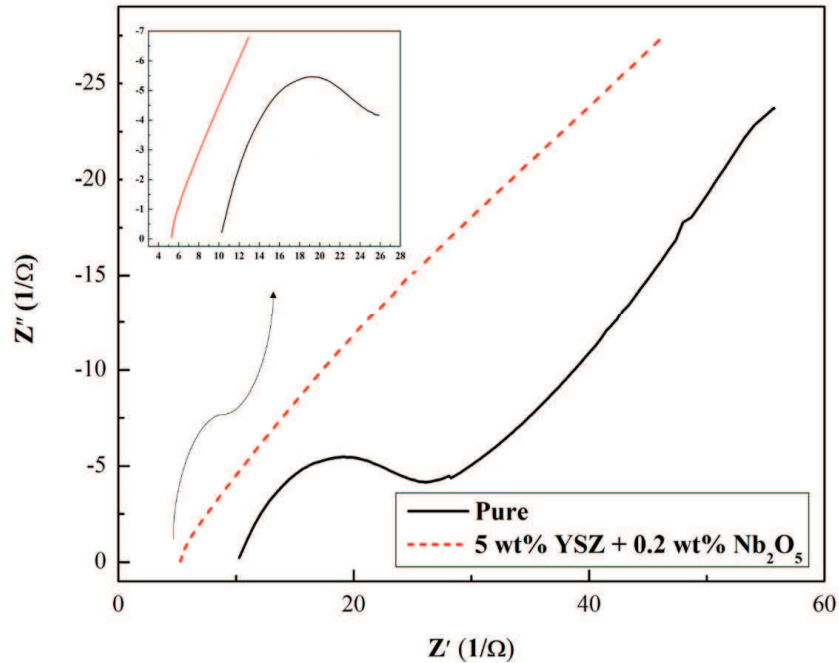
خالص $0.067 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ و برای نمونه حاوی افزودنی‌ها $0.102 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ اندازه گیری شد. انرژی اکتیواسیون با استفاده از شیب نمودارها، برای نمونه خالص 0.35 eV و نمونه حاوی افزودنی‌ها 0.33 eV محاسبه گردید. مطابق با شکل ۶ اختلاف در هدایت یونی نمونه‌ها در دماهای پایین بیشتر می‌باشد. در دماهای پایین سهم مقاومت مرزهای دانه در هدایت بیشتر است. بهبود در خواص هدایت یونی این سرامیک با استفاده از افزودنی‌ها را می‌توان به افزایش دانسیته و در نتیجه افزایش هدایت درون دانه‌ها^۱

نمودارهای حاصل از تست امپدانس برای نمونه خالص و حاوی افزودنی‌ها در دمای 300°C در شکل ۵ با هم مقایسه شده است. در نمودار نمونه خالص نیم دایره مربوط به سهم مرز دانه در ایجاد مقاومت کل می‌باشد. وجود دانه‌های میله ای شکل با نسبت های طول به عرض متفاوت در نمونه خالص می‌تواند بیان گر سهم زیاد مرزدانه‌ها در مقاومت آن باشد. در شکل ۶ نمودار آرنوسی مربوط به هدایت الکتریکی اندازه گیری شده در دماهای مختلف آورده شده است. با توجه به این نتایج مشخص می‌شود که هدایت یونی الکترولیت سدیم بتا آلومینا در حضور افزودنی‌ها بهبود یافته است. هدایت یونی در دمای 300°C برای نمونه

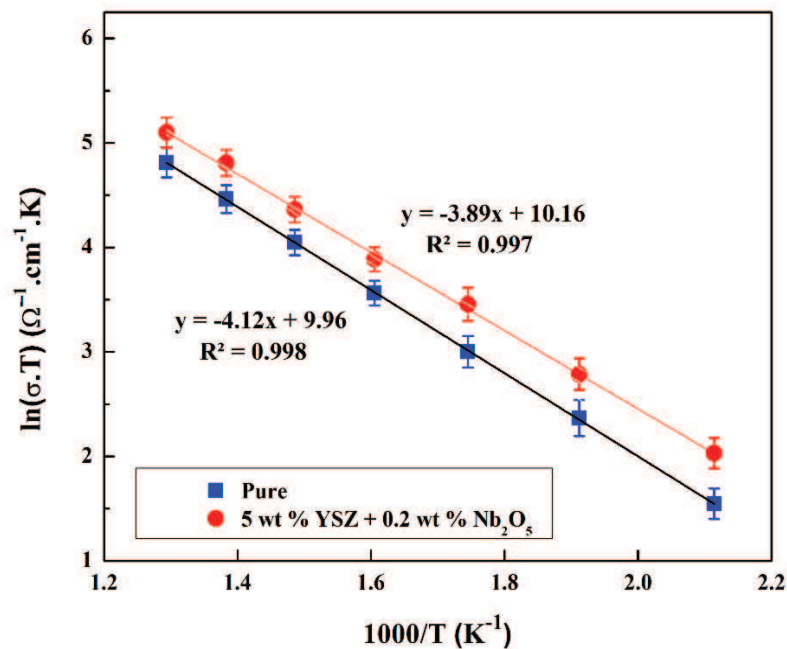
^۱ Bulk



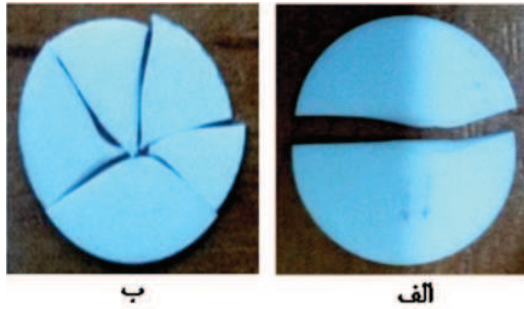
و ریز ساختار یکنواخت و در نتیجه کاهش سهم مقاومت مرزهای دانه نسبت داد [۱، ۹، ۱۳-۱۱].



شکل ۵- نمودار تست امپدانس برای نمونه خالص و حاوی افزودنی‌ها در دمای $300^\circ C$.



شکل ۶- نمودار آرینوسی مربوط به هدایت اندازه گیری شده در دماهای مختلف.



شکل ۷- نحوه شکسته شدن نمونه‌ها در تست حلقه بر روی حلقه الف (نمونه خالص و ب) نمونه حاوی افزودنی‌ها.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، پودر سدیم بتا آلومینا با روش زتا سنتز گردید و تأثیر استفاده همزمان از افزودنی‌های اکسید نایوبوم به مقدار ۰/۲ درصد وزنی و زیرکونیای پایدار شده با ایتیریم به مقدار ۵ درصد وزنی بر خواص الکترولیت بتا آلومینا بررسی گردید. افزایش هدایت یونی و کاهش انرژی اکتیواسیون را می‌توان به افزایش دانسیته و کاهش سهم مقاومت مرزانه‌ها به دلیل ریز ساختار یکنواخت‌تر با استفاده از افزودنی‌ها نسبت داد. وجود ذرات YSZ در فاز زمینه می‌تواند به صورت مانعی برای گسترش ترک‌ها عمل نماید و باعث افزایش استحکام نمونه‌های حاوی افزودنی‌ها به صورت قابل توجهی گردد. طبق نتایج به دست آمده استفاده از افزودنی‌های اکسید نایوبوم و YSZ نه تنها منجر به افزایش استحکام گردید بلکه هدایت یونی را نیز بهبود داد.

مراجع

- [1] J. L. Sudworth and A. R. Tilley, "The Sodium Sulphur Battery", Chapman and Hall, London, 1985.
- [2] L. Xiaochuan, X. Guanguang, P. John and Y. Zhenguo, "Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status,

برای تعیین استحکام مکانیکی متوسط، آزمون حلقه بر روی حلقه بر روی ۱۰ نمونه از هر ترکیب انجام شد. نتایج این تست نشان داد که نحوه شکسته شدن نمونه‌ها با هم متفاوت بود. بطوری که نمونه‌های حاوی افزودنی‌ها به چندین قسمت شکسته می‌شد در حالی که اکثر نمونه‌های خالص به دو قسمت تبدیل می‌شدند (شکل ۷). استحکام شکست متوسط نمونه خالص $17 \pm 150 \text{ MPa}$ به دست آمد و استحکام به مقدار $22 \pm 215 \text{ MPa}$ برای نمونه حاوی افزودنی‌ها افزایش یافت. وجود ذرات YSZ در فاز زمینه می‌تواند مانعی برای گسترش ترک‌ها باشد و به این ترتیب مقاومت نمونه در برابر شکسته شدن بیشتر خواهد بود. با توجه به این که ذرات YSZ به صورت جزئی پایدار شده هستند، می‌توانند از طریق مکانیزم تافنس دهی تغییر فاز^۱ باعث افزایش استحکام و تافنس سرامیک سدیم بتا آلومینا گردد. در این مکانیزم، ذرات تتراگونال ZrO_2 به منوکیلینیک در نوک ترک تبدیل می‌شود و تغییر حجم ناشی از این تبدیل فاز منجر به ایجاد تنش فشاری و در نتیجه افزایش مقاومت سرامیک به گسترش ترک می‌گردد. بنابراین می‌توان، چند تکه شدن نمونه‌های حاوی افزودنی‌ها را به بالاتر بودن تافنس شکست در حضور افزودنی YSZ نسبت داد [۲]. هم چنین از آنجا که با افزایش دانسیته استحکام الکترولیت سدیم بتا آلومینا به شدت افزایش می‌یابد [۱۲]، [۱۶]، می‌توان نتیجه گرفت که دانسیته‌ی بیشتر و شکل دانه‌های تقریباً منظم‌تر و چند ضلعی نمونه‌های حاوی افزودنی‌ها باعث افزایش استحکام شده است [۱۰، ۱۳].

^۱ Transformation toughening



- Y_2O_3 doped Na- β'' - Al_2O_3 solid electrolyte by double zeta process", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 5355–5361, 2015.
- [13] L. Yang, S. Shan, X. Wei, X. Liu, H. Yang, and X. Shen, "The mechanical and electrical properties of ZrO_2 - TiO_2 -Na- β/β'' -alumina composite electrolyte synthesized via a citrate sol-gel method", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 9055–9060, 2014.
- [14] X. Wei, Y. Cao, L. Lu, H. Yang, and X. Shen, "Synthesis and characterization of titanium doped sodium beta"-alumina", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 6222–6226, 2011.
- [15] M.W. Shafer and R. Roy, "Phase equilibria in the system Na_2O - Nb_2O_5 ", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 42, No. 10, pp.482-486, 1959.
- [16] M. W. Barsoum, "Fundamentals of ceramics", CRC Press, USA, 2002.
- [17] I. Wynn Jones, "Recent advances in the development of sodium-sulphur batteries for load levelling and motive power applications", *Electrochimica Acta*, Vol. 22, No. 7, pp. 681–688, 1977.
- challenges and perspectives", *Power Sources*, Vol. 195, pp. 2431-2442, 2010.
- [3] T. Oshima, M. Kajita and A. Okuno, "Development of sodium-sulfur batteries", *Applied Ceramic Technology*, Vol. 1, pp. 269-276, 2004.
- [4] V. Jayaraman, T. Gnanasekaran and G. Periaswami, "Low-temperature synthesis of β -aluminas by a sol-gel technique", *Materials Letters*, Vol. 30, pp. 157-162, 1997.
- [5] A. Mali and A. Petr, "Synthesis of sodium -alumina powder by sol-gel combustion", *European Ceramic Society*, Vol. 32, pp. 1229-1234, 2012.
- [6] S. Sartori, A. Martucci, A. Muffato and M. Guglielmi, "Sol-gel synthesis of Na-beta- Al_2O_3 powders", *European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 911-914, 2004.
- [7] T. Mathews, "Solution combustion synthesis of magnesium compensated sodium- β -aluminas", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 78, pp. 39-43, 2000.
- [8] K. Lee, S. Lee, D. Lee and S. Lim, "Phase formation of Na-beta-alumina synthesized by double zeta process", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 19, pp. 829-837, 2013.
- [9] S.J. Visco, M. Liu, F. Lin, P. Kimes and L. Jonghe, "Properties and morphology of doped polycrystalline Na- β'' -alumina electrolytes", *Solid State Ionics*, Vol. 62, pp. 185-191, 1993.
- [10] Y. Sheng and P. S. Nicholson, "Microstructural development of a ZrO_2 -Na β'' - Al_2O_3 composite", *Journal of Materials Science*, Vol. 23, pp. 982–986, 1988.
- [11] H. Ahmadi Moghadam, M. H. Paydar, "The effect of nano CuO as sintering aid on phase formation, microstructure and properties of Li_2O -stabilized β'' -alumina ceramics", *Journal of Ceramic Science and Technology*, Vol. 07, No. 04, pp. 441-446, 2016.
- [12] D. Xu, H. Jiang, M. Li, O. Hai, and Y. Zhang, "Synthesis and characterization of