

## بهبود هدایت یونی الکترولیت اکسید سریم دوپ شده با گادالونیوم با استفاده

### از کمک زینتر نانو اکسید مس

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مسعود شکرالهی، محمد رضا سائری\*، هاجر احمدی مقدم

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، ایران

\* saeri\_mohammad@yahoo.com

#### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۱ تیر ۱۳۹۹

پذیرش: ۰۱ مهر ۱۳۹۹

#### چکیده:

سرامیک اکسید سریم دوپ شده با گادالونیوم (GDC) به دلیل هدایت یون اکسیژن بالا به عنوان الکترولیت در پیل‌های سوختی حالت جامد کاربرد زیادی دارد. در این مطالعه تاثیر نانو اکسید مس به عنوان کمک زینتر بر خواص الکترولیت GDC شامل ریزساختار و هدایت یونی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور، تأثیر افزودن مقادیر ۰/۲، ۰/۵ و ۱ درصد مولی نانو اکسید مس بر سرامیک GDC سنتز شده به روش حالت جامد مطالعه شد. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که با افزودن نانو اکسید مس به مقدار ۱ درصد مولی فاز ناخالصی مربوط به ترکیب  $\text{CuO}$  شناسایی می‌شود. بر اساس چگالی و هدایت یونی اندازه‌گیری شده، مقدار ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس به عنوان مقدار بهینه معرفی می‌گردد. با افزودن ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس، چگالی سرامیک GDC به ۹۷ درصد چگالی تئوری افزایش و هدایت یونی الکترولیت به مقدار ۸۹ درصد بهبود یافت. بررسی ریزساختار نمونه‌ها نشان داد که نانو اکسید مس تاثیر زیادی بر ریزساختار سرامیک GDC دارد و ریزساختاری با یکنواختی بیشتر از نظر توزیع اندازه دانه حاصل می‌گردد. افزایش در هدایت یونی و کاهش در انرژی اکتیواسیون الکترولیت GDC در حضور کمک زینتر نانو اکسید مس، می‌تواند ناشی از افزایش چگالی، رشد دانه و کاهش مقاومت مرز دانه باشد.

#### کلید واژه:

اکسید سریم دوپ شده با گادالونیوم؛ نانو اکسید مس؛ کمک زینتر؛ ریزساختار؛ هدایت یونی.

#### ۱- مقدمه

پیشرفت‌های صنعتی در طی سال‌های اخیر منجر به افزایش قابل توجه در تقاضا و مصرف انرژی در جهان شده است. معمولی‌ترین و در دسترس‌ترین نوع منابع انرژی، سوخت‌های فسیلی هستند که مصرف آن‌ها با افزایش آلودگی‌های

زیست محیطی همراه است. به همین دلیل پژوهشگران تلاش‌های بسیاری را برای یافتن و جایگزین نمودن منابع انرژی با هدف کاهش آلودگی محیط زیست و افزایش راندمان سوخت‌ها انجام می‌دهند. پیل‌های سوختی با مزیت استفاده از ذخایر گازهای طبیعی یک گزینه مناسب در تولید الکتریسیته با راندمان بالا به شمار می‌روند که انرژی



پودرهای با اندازه ذرات ریز به منظور افزایش نیروی محرکه در طی تف جوشی با استفاده از روش‌های سنتز مانند رسوب گیری مجدد، سل-ژل و محلول هیدروترمال می‌باشد [۹، ۱۰]. راه حل دوم، استفاده از تکنیک‌های تف جوشی مانند اسپارک پلازما یا تف جوشی فلش با اعمال جریان مستقیم است. راه حل سوم، استفاده از کمک زینترها بر پایه‌ی اکسیدهای فلزی در مقادیر کم از قبیل  $\text{CoO}$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Li}_2\text{O}$ ،  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  گزارش شده است [۸، ۱۱].

فاکتورهای زیادی بر هدایت یونی اکسید سریم دوپ شده تاثیر می‌گذارند که از جمله آنها می‌توان به ظرفیت یون دوپنت، غلظت جاهای خالی اکسیژن، شعاع یونی و غلظت دوپنت و ویژگی مرز دانه اشاره کرد. هدایت یونی کل الکترولیت ناشی از سهم هدایت دانه و مرز دانه است. هدایت یونی مرز دانه حدود  $10^5 - 10^2$  برابر کمتر از هدایت دانه می‌باشد، بنابراین مرزدانه منجر به کاهش هدایت یونی کل به ویژه در دماهای متوسط و پایین می‌گردد. مقاومت بالاتر مرز دانه به دلیل وجود لایه بار فضایی نزدیک مرز دانه است. لایه بار فضایی با ایزوله شدن جاهای خالی اکسیژن نزدیک مرز دانه ایجاد می‌شود. به منظور غلبه بر این مشکل، بررسی‌هایی با افزودن دوپنت‌ها با غلظت کم برای بهبود هدایت یونی مرز دانه انجام گردیده است [۱۲]. این دوپنت‌ها و افزودنی‌ها می‌توانند با کاهش اثر بار فضایی، هدایت مرز دانه را بهبود دهند. جی و همکارانش گزارش کردند که اضافه کردن  $\text{ZnO}$  مقاومت مرز دانه اکسید سریم را کاهش می‌دهد [۱۳]. مطالعات محققان نشان داد که با افزودن اکسیدهایی مانند  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Li}_2\text{O}$  هدایت مرزدانه اکسید سریم دوپ شده با استرانسیوم بهبود می‌یابد

الکتریکی توسط واکنش‌های الکتروشیمیایی تولید شده و آلودگی‌های خیلی کمتری نیز در محیط زیست ایجاد می‌کنند. یکی از مهم‌ترین انواع پیل‌های سوختی، پیل‌های سوختی اکسید جامد هستند. ویژگی اصلی این پیل‌های سوختی، راندمان بالای تولید انرژی است که انرژی شیمیایی سوخت مستقیماً و بدون واسطه تبدیل به انرژی حرارتی، به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود. پیل‌های سوختی شامل دو الکتروند آند و کاتد متخلخل هستند که توسط یک لایه کاملاً متراکم الکترولیت از یکدیگر جدا می‌شوند. الکترولیت پیل بایستی هدایت یونی مناسب با کمترین میزان هدایت الکترونی را داشته باشد. از این رو مواد سرامیکی یک گزینه مناسب برای الکترولیت این نوع پیل‌ها به شمار می‌روند [۱-۴].

اکسید سریم به عنوان الکترولیت در پیل‌های سوختی اکسید جامد به دلیل هدایت یون اکسیژن بالا به شدت مورد توجه قرار گرفته است. اکسید سریم خالص یک هادی مخلوط است و به صورت همزمان هدایت یونی و الکترونی را دارد. برای تبدیل شدن این ماده به هادی یون خالص، بایستی با اکسیدهای نادر خاکی سه ظرفیتی به منظور ایجاد جای های خالی اکسیژن در ساختار آن دوپ گردد [۴-۷]. رایج‌ترین این اکسیدها  $\text{La}_2\text{O}_3$  و  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Y}_2\text{O}_3$  هستند [۸، ۲]. طبق مطالعات انجام شده، اکسیدهای ساماریوم و گادالونیوم هدایت یونی بالاتری را فراهم می‌کنند [۲]. چگالش اکسید سریم به عنوان یک چالش مطرح می‌شود چون به دماهای تف جوشی بالا برای دستیابی به چگالی مناسب نیاز است. به منظور غلبه بر این مشکل، راه حل‌های مختلفی پیشنهاد شده است. اولین راه حل، سنتز



[۱۰، ۱۴، ۱۵]. پارک و همکارانش بهبود در هدایت مرز دانه اکسید سربیم دوپ شده با گادالونیوم با افزودن BaO را گزارش نمودند [۱۶]. چن و همکارانش اثر افزودن اکسید مس بر خواص ریزساختار و دی الکتریک سرامیک  $CeO_2$  به منظور کاربردهای مایکروو بررسی نمودند و نتایج آنها رشد دانه در اثر استفاده از اکسید مس را نشان داد [۱۷]. دانگ و همکارانش ترکیب  $Ce_{0.79}Gd_{0.2}Cu_{0.01}O_2$  را از طریق روش شیمیایی سنتز کردند و گزارش دادند با دوپ کردن یک درصد اتمی مس در ساختار  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$  هدایت یون اکسیژن این الکترولیت بهبود می‌یابد [۱۸]. در تحقیق حاضر، اکسید سربیم دوپ شده با گادالونیوم به روش حالت جامد سنتز گردید و تاثیر نانو اکسید مس به عنوان کمک زینتر بر خواص این الکترولیت شامل چگالی، ریزساختار، فازها و هدایت یونی بررسی گردید.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق، اکسید سربیم دوپ شده با گادالونیوم (GDC) به روش حالت جامد سنتز گردید. پودرهای نانو اکسید سربیم (با خلوص ۹۹/۹۹٪ و مارک US NANO, USA) و اکسید گادالونیوم (با خلوص ۹۹/۹۹٪ و مارک Sigma) به عنوان مواد اولیه استفاده شدند. بر اساس ترکیب شیمیایی  $GDC (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95})$ ، مقادیر مورد نیاز  $CeO_2$  و  $Gd_2O_3$  محاسبه و مخلوط کردن یکنواخت دو پودر با استفاده از آسیاب سیاره‌ای با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۳ ساعت با نسبت وزنی گلوله‌های آلومینایی به پودر ۱۰ انجام گردید. بعد از خشک کردن دوغاب در خشک کن، پودر حاصل در دمای  $1300^{\circ}C$  به مدت ۲

ساعت کلسینه شد. از نانو اکسید مس (با خلوص ۹۹/۹۹٪ و مارک US NANO, USA) به عنوان کمک زینتر استفاده شد. پودر حاصل از عملیات کلسیناسیون به همراه نانو اکسید مس (در مقادیر ۰/۲، ۰/۵ و ۱٪ درصد مولی) تحت آسیاب سیاره‌ای با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه با گلوله های آلومینایی با قطر ۵ میلی متر در محیط اتانول به منظور کاهش اندازه ذرات و دستیابی به مخلوط یکنواخت از پودر سنتز شده و افزودنی‌ها قرار گرفت. برای گرانوله کردن، پودر آسیاب شده از الک با مش ۶۰ عبور داده شد و سپس نمونه‌های دیسکی شکل با قطر ۱۰ mm و ضخامت ۲ mm با روش پرس تک محوره با فشار ۲۵۰ MPa شکل داده شدند. نمونه‌ها در دمای  $1500^{\circ}C$  به مدت ۶ ساعت تف جوشی شدند [۱۹].

با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) تشعشع Cu-ka با طول موج  $1.542 \text{ \AA}$  مدل Asenware AW-300، بررسی فازها صورت گرفت. برای شناسایی فازهای ثبت شده، از نرم‌افزار X'Pert HighScore استفاده گردید. چگالی نمونه‌های تف جوشی شده با استفاده از روش ارشمیدس بر اساس استاندارد ASTM C-373 اندازه‌گیری شد. برای بررسی مورفولوژی و ریز ساختار نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, model 450 FEG, FEI QUANTA) استفاده گردید. برای این منظور، سطح نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سنباده ۲۰۰۰ برای دستیابی به سطح آینه‌ای، پولیش و در دمای  $1400^{\circ}C$  به مدت یک ساعت حکاری حرارتی شدند. از طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محدوده دمایی  $600-800^{\circ}C$  در اتمسفر هوا برای تعیین هدایت

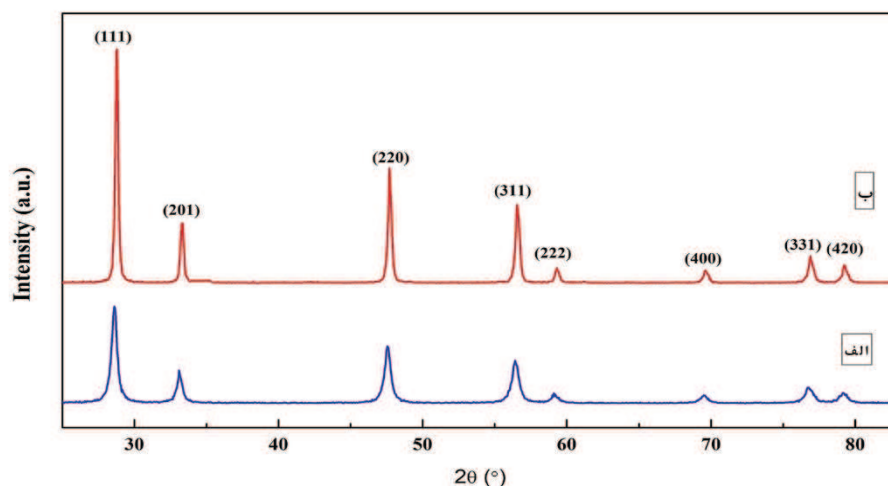


دهد که پودر GDC بدون وجود ناخالصی از طریق روش حالت جامد سنتز شده است [۷، ۱۸، ۲۰]. در شکل ۲ الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های زینتر شده خالص و حاوی مقادیر مختلف نانو اکسید مس آورده شده است. در بررسی نتایج XRD الگوهای ب و ج در این شکل، بترتیب برای نمونه‌های حاوی ۰/۲ و ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس، ساختار تک فاز GDC بدون ناخالصی شناسایی می‌شود. اما با افزایش مقدار نانو اکسید مس به مقدار ۱ درصد مولی، پیک‌های ناخالصی در الگوی XRD شکل ۲ مشاهده می‌شود که این پیک‌ها به فازهای حاوی CuO مربوط می‌شود. کبیر و همکارانش نشان داده‌اند که حد حلالیت اکسید مس در سرامیک GDC را با حضور پیک های ناخالصی از الگوهای XRD می‌توان تشخیص داد [۲۰]. با توجه به نتایج به دست آمده، حد حلالیت اکسید مس در سرامیک GDC کمتر از ۱ درصد مولی خواهد بود.

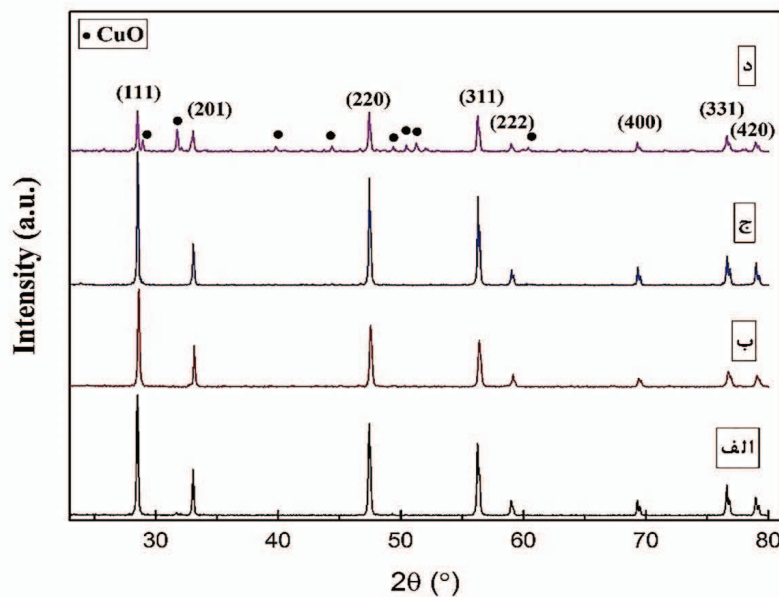
یونی الکترولیت استفاده شد. به این منظور از دستگاه‌های Solartron 1260 Solartron Analytical با اعمال ولتاژ سینوسی ۴۰mV در رنج فرکانس ۱ Hz تا ۳ MHz استفاده گردید. در اینجا، نقره به عنوان الکتروود بر سطح نمونه‌ها پوشش داده شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱، الگوهای XRD مربوط به پودر نانو اکسید سریم و پودر اکسید سریم دوپ شده با گادولونیوم (GDC) بعد از کلسیناسیون را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود پهنای پیک‌های مربوط به پودر اکسید سریم زیاد می‌باشد که به نانو سایز بودن این پودر مربوط می‌شود. پهنای پیک‌ها در پودر سنتز شده GDC کاهش یافته است که دلیل آن به اتصال ذرات در طی فرآیند کلسیناسیون و افزایش اندازه ذرات پودر نسبت داده می‌شود. نتایج XRD و مقایسه آن با الگوی مرجع با کد ۰۱-۰۷۵-۰۱۶۱ نشان می‌



شکل ۱- الگوهای XRD مربوط به (الف) پودر نانو اکسید سریم و (ب) پودر سنتز شده اکسید سریم دوپ شده با گادولونیوم.



شکل ۲- الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های زینتر شده خالص (الف) و حاوی ۰/۲ (ب) و ۰/۵ (ج) و ۱ (د) درصد مولی نانو اکسید مس.

می‌تواند از طریق جایگزینی یون‌های مس (با شعاع یونی  $\text{\AA}$  ۰/۷۳) به جای یون‌های سربیم (با شعاع یونی  $\text{\AA}$  ۰/۹۷۳) طبق واکنش ۱ صورت بگیرد [۱، ۱۸]. در اثر این جایگزینی و ایجاد جاهای خالی اکسیژن، سرعت نفوذ و در نتیجه بهبود در چگالش سرامیک GDC می‌تواند اتفاق افتد. کاهش در چگالی نمونه حاوی ۱ درصد نانو اکسید مس را می‌توان به حضور ناخالصی‌ها در این نمونه نسبت داد.



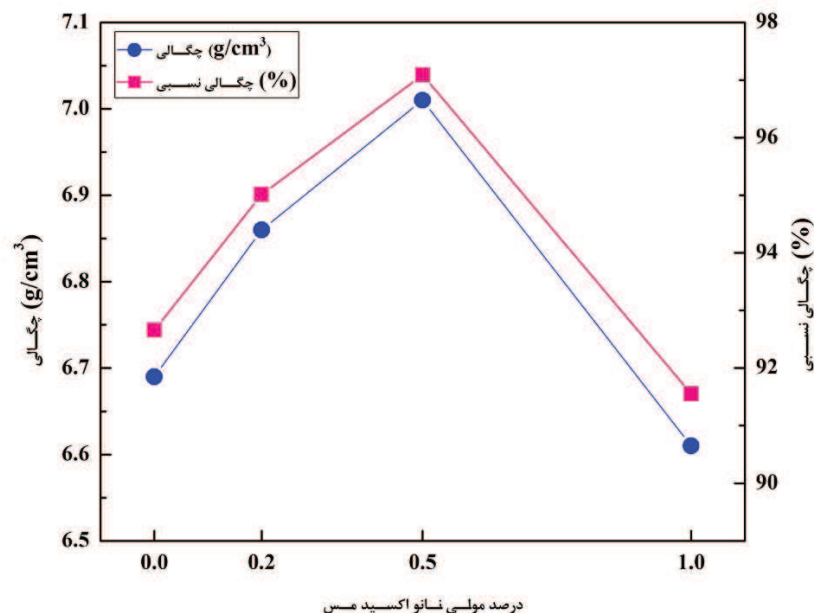
یکی از پارامترهای مهم در سرامیک‌های مهندسی با کاربردهای خاص مانند الکترولیت پیل سوختی، کنترل ریزساختار آنها در طی فرآیند تولید می‌باشد زیرا بسیاری از خواص سرامیک‌ها از جمله هدایت یونی به ریزساختار آنها وابسته است [۵، ۲۳]. مهمترین ویژگی‌های ریزساختار شامل اندازه و شکل دانه‌ها، مقدار تخلخل، اندازه و نحوه توزیع

تغییرات چگالی سرامیک GDC بر حسب مقدار نانو اکسید مس در شکل ۳ آورده شده است. چگالی نمونه خالص GDC حدود  $6/68 \text{ g/cm}^3$  (۹۲/۵ درصد چگالی تئوری) به دست آمد. همان گونه که در مقدمه ذکر شد، یکی از چالش‌های سرامیک GDC، عدم امکان دستیابی به چگالی بالا در روش‌های زینترینگ معمولی می‌باشد [۱۱]. یک روش متداول در زینترینگ سرامیک‌ها برای بهبود چگالش آنها استفاده از کمک زینترها عنوان می‌شود. کمک زینتر مناسب می‌تواند از طریق مکانیزم‌های مختلف مانند زینترینگ در حضور فاز مذاب، ایجاد عیوب نقطه‌ای و افزایش سرعت نفوذ منجر به بهبود چگالی گردد [۲۱، ۲۲]. طبق شکل ۳، استفاده از کمک زینتر نانو اکسید مس منجر به افزایش چگالی نمونه های حاوی ۰/۲ و ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس شده است. بیشترین چگالی برای نمونه حاوی ۰/۵ درصد مولی حدود ۹۷ درصد چگالی تئوری به دست آمد. این بهبود چگالی

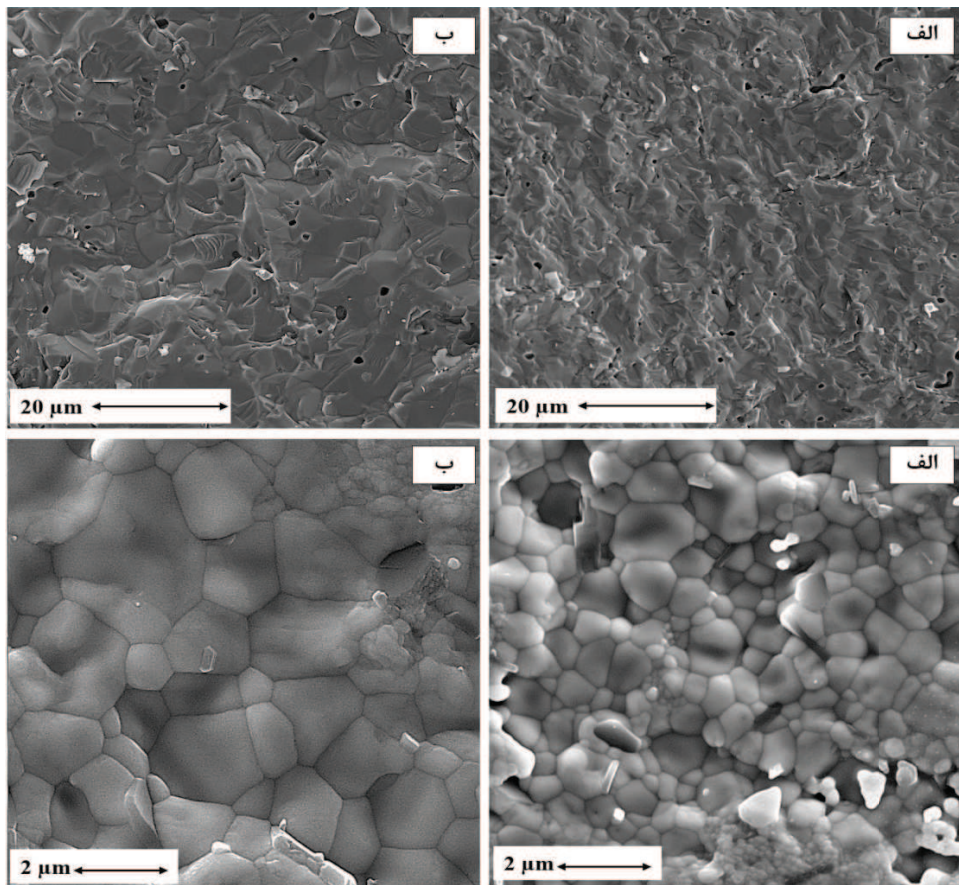


در شکل ۵ مقدار هدایت یونی اندازه گیری شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  (دمای کاری رایج این الکترولیت ها) برای نمونه های مختلف آورده شده است. هدایت یونی نمونه GDC خالص حدود  $0.009 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  و نمونه حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس مقدار  $0.017 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  اندازه گیری شد. ملاحظه می شود با افزودن ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس، هدایت یونی الکترولیت GDC حدود ۸۹ درصد بهبود یافته است. چگالی بالاتر و در نتیجه درصد تخلخل کمتر منجر به بهبود هدایت یونی الکترولیت می گردد. هم چنین در اثر جایگزینی یون های مس به جای یون های سریم در ساختار کریستالی و ایجاد جاهای خالی اکسیژن، هدایت یونی اکسیژن بهبود خواهد یافت [۱۸]. افت در هدایت یونی در نمونه حاوی ۱ درصد مولی نانو اکسید مس را می توان به حضور فاز ناخالصی در این نمونه نسبت داد. با توجه به نتایج حاصل از چگالی و هدایت یونی، مقدار ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس به عنوان مقدار بهینه انتخاب می شود.

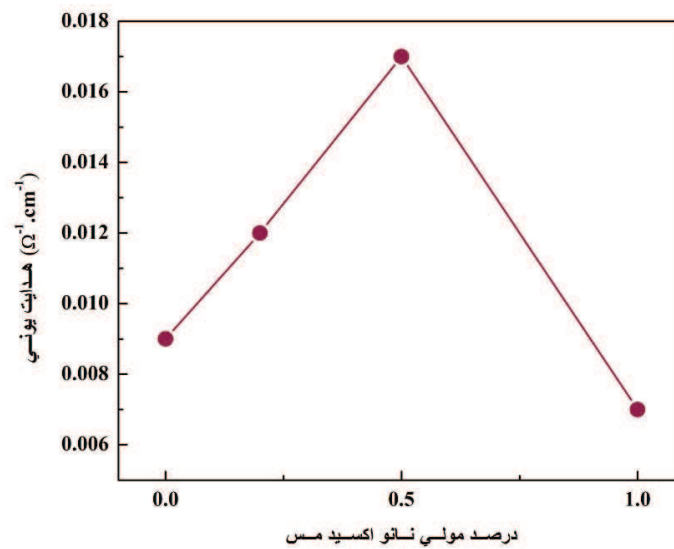
تخلخل بدنه سرامیکی است [۲۲]. تصاویر FE-SEM مربوط به سطح شکست و اچ حرارتی نمونه های زینتر شده خالص و حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس در شکل ۴ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود افزودن کمک زینتر نانو اکسید مس تأثیر چشم گیری بر ریزساختار سرامیک GDC داشته است. در نمونه خالص حضور تخلخل بزرگ با توزیع غیر یکنواخت در تصویر سطح شکست مشاهده می شود که در نمونه حاوی نانو اکسید مس تخلخل کمتر و به شکل کروی قابل رویت است. تصاویر مربوط به ترمال اچ نمونه خالص بیان گر ریزساختار غیر یکنواخت و دانه های با اندازه های متفاوت می باشد. با اضافه کردن نانو اکسید مس علاوه بر رشد دانه و افزایش اندازه دانه ها ریزساختاری با یکنواختی بیشتر از نظر اندازه دانه ها حاصل شده است [۱۷، ۱۸]. تخلخل کروی و رشد دانه ایجاد شده را می توان به زینترینگ در حضور فاز مایع با استفاده از کمک زینتر نانو اکسید مس نسبت داد [۲۲].



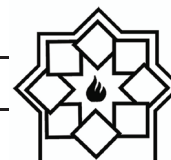
شکل ۳- تغییرات چگالی سرامیک GDC بر حسب مقدار نانو اکسید مس.



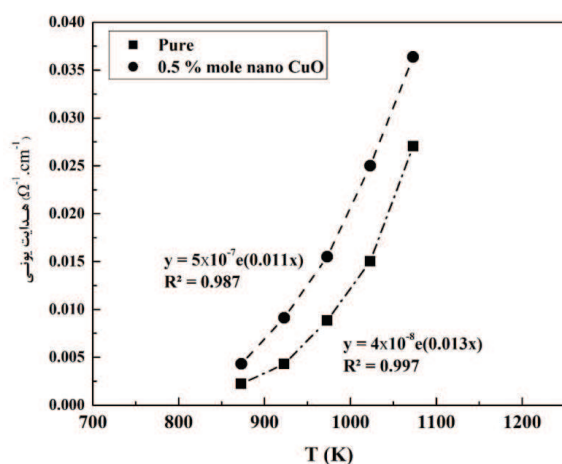
شکل ۴- تصاویر FE-SEM مربوط به سطح شکست و اچ حرارتی (الف) نمونه زینتر شده خالص و (ب) نمونه حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس.



شکل ۵- تغییرات هدایت یونی اندازه گیری شده در دمای ۷۰۰ °C سرامیک GDC بر حسب مقدار نانو اکسید مس.



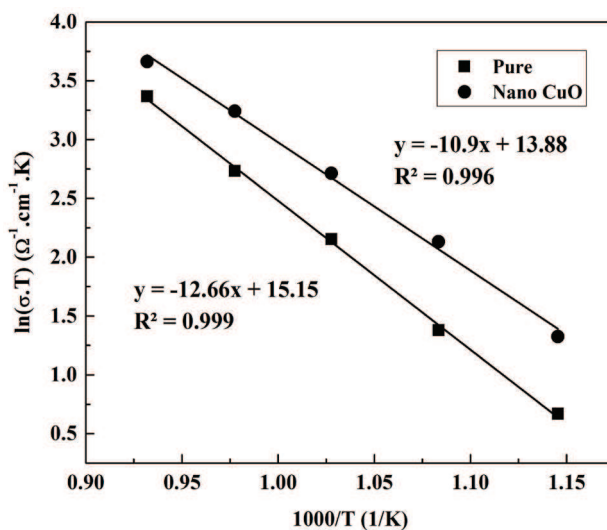
مرزدانه‌های نمونه‌های خالص و نمونه حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس بر حسب دما آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود حضور نانو اکسید مس منجر به بهبود هدایت یونی مرزدانه الکترولیت GDC شده و هدایت یونی مرزدانه را بیش از سه برابر افزایش داده است. این افزایش در هدایت یونی مرز دانه را می‌توان به دست یابی به ریز ساختاری با دانه‌های بزرگتر و در نتیجه مقدار مرز دانه کمتر (شکل ۴) با افزودن نانو اکسید مس نسبت داد. پارامترهایی از قبیل چگالی، غلظت جاهای خالی اکسیژن، اندازه دانه و مرز دانه بر هدایت یونی سرامیک GDC تاثیر زیادی دارند [۱۲، ۲۰]. با توجه به نتایج به دست آمده، بهبود در هدایت یونی نمونه GDC حاوی ۰/۵ درصد مولی را می‌توان به دلایل چگالی بالاتر، ایجاد جای خالی اکسیژن، اندازه دانه بزرگتر و کاهش مقاومت مرز دانه نسبت داد.



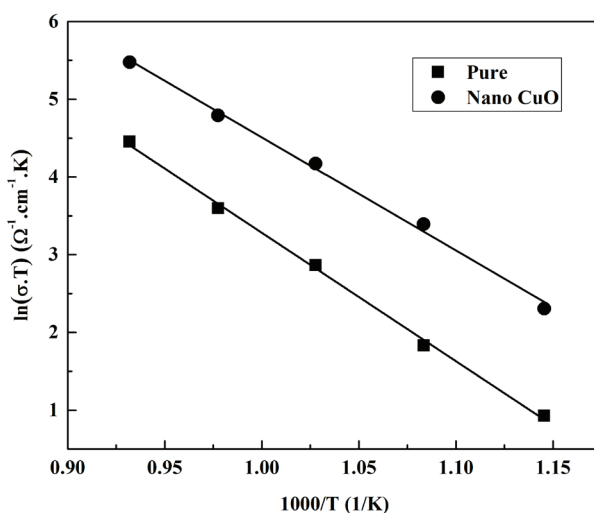
شکل ۶- تغییرات هدایت یونی نمونه‌های GDC خالص و حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس بر حسب دما.

شکل ۶ تغییرات هدایت یونی نمونه‌های GDC خالص و حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس بر حسب دما را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود تغییرات هدایت یونی بر حسب دما به صورت تابع نمایی می‌باشد که بیان گر وابستگی شدید هدایت یونی الکترولیت‌های سرامیکی به دما است [۱۸]. با افزودن نانو اکسید مس، افزایش در هدایت یونی الکترولیت GDC حاصل گردید. نمودار آرنوسی مربوط به هدایت یونی اندازه‌گیری شده در دماهای مختلف در شکل ۷ آورده شده است. با استفاده از شیب این نمودار انرژی اکتیواسیون برای نمونه GDC خالص حدود  $1.08 \text{ eV}$  و برای نمونه حاوی نانو اکسید مس  $0.94 \text{ eV}$  محاسبه شد. مقدار انرژی اکتیواسیون به نوع حامل هدایت الکتریکی وابسته است. در هدایت یون اکسیژن مقدار انرژی اکتیواسیون کمتر از هدایت الکترون‌ها گزارش شده است. با توجه به رابطه واکنش ۱ با افزودن نانو اکسید مس و افزایش غلظت جاهای خالی اکسیژن، هدایت یون اکسیژن افزایش یافته و در نتیجه باعث کاهش مقدار انرژی اکتیواسیون می‌گردد [۱۹]. کاهش در مقدار انرژی اکتیواسیون با استفاده از نانو اکسید مس، می‌تواند مربوط به کاهش مرزهای دانه در ریزساختار و دستیابی به ریزساختاری با یکنواختی بیشتر (شکل ۴) باشد. طبق شکل ۷، اختلاف در هدایت یونی اندازه‌گیری شده نمونه‌ها در دماهای پایین بیشتر می‌گردد. در دماهای پایین سهم مقاومت مرزهای دانه در هدایت کل الکترولیت بیشتر است. در شکل ۸، نمودار آرنوسی هدایت یونی مربوط به سهم





شکل ۷- نمودار آرینوسی مربوط به هدایت یونی اندازه‌گیری شده نمونه خالص و نمونه حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس در دماهای مختلف.

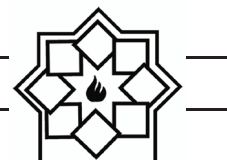


شکل ۸- نمودار آرینوسی مربوط به هدایت یونی مرز دانه اندازه‌گیری شده نمونه خالص و نمونه حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس در دماهای مختلف.

#### ۴- نتیجه‌گیری

الکترولیت GDC مورد بررسی قرار گرفت. با افزودن ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس چگالی الکترولیت GDC از حدود ۹۳ درصد به ۹۷ درصد افزایش یافت. هم‌چنین استفاده از نانو اکسید مس تغییر چشم‌گیری در ریزساختار الکترولیت GDC ایجاد کرد. با افزودن نانو اکسید مس به مقدار ۰/۵ درصد مولی، به دلایل افزایش چگالی، افزایش

در این پژوهش پودر اکسید سریم دوپ شده با گادولونیوم (GDC) با روش حالت جامد در دمای کلسیناسیون ۱۳۰۰°C با موفقیت سنتز گردید و تأثیر نانو اکسید مس به عنوان یک کمک زینتر بر ریزساختار و هدایت یونی

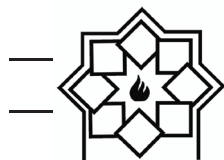


- M.B. Suresh, "Effect of Mg doping and sintering temperature on structural and morphological properties of samarium-doped ceria for IT-SOFC electrolyte", *Applied Nanoscience*, vol. 7, pp. 243–252, 2017.
- [5] D. Luo, Z. Luo, C. Yu, K. Cen, "Study on agglomeration and densification behaviors of gadolinium-doped ceria ceramics", *Journal of Rare Earths*, vol. 25, pp.163-167, 2007.
- [6] S. Anirban, A. Dutta, "Structural and ionic transport mechanism of rare earth doped cerium oxide nanomaterials: Effect of ionic radius of dopant cations", *Solid State Ionics*, vol. 309, pp. 137–145, 2017.
- [7] R.O. Fuentes, R.T. Baker, "Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp.3480-3484, 2008.
- [8] D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.C.C. Abrantes, D.P. Fagg, V.V. Kharton, J.R. Frade, "Effects of firing conditions and addition of Co on bulk and grain boundary properties of CGO", *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 2799–2805, 2005.

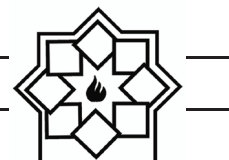
اندازه دانه و کاهش مقاومت مرز دانه منجر به بهبود در هدایت یونی و کاهش انرژی اکتیواسیون الکترولیت GDC گردید. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که ریز ساختار الکترولیت اکسید سریم دوپ شده با گادولونیوم (GDC) تاثیر زیادی بر هدایت یونی آن خواهد داشت.

## مراجع

- [1] H. P. Dasari et al., "Record-low sintering-temperature (600°C) of solid-oxide fuel cell electrolyte", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 672, pp.397-402, 2016.
- [2] P.C.C. Daza, R.A.M. Meneses, J.L. de Almeida Ferreira, J.A. Araujo, A.C.M. Rodrigues, C.R.M. da Silva, "Influence of microstructural characteristics on ionic conductivity of ceria based ceramic solid electrolytes", *Ceramics International*, vol. 44, pp.2138-2145, 2018.
- [3] F. Aydin, I. Demir, M. Dursun, "Effect of grinding time of synthesized gadolinium doped ceria (GDC 10) powders on the performance of solid oxide fuel cell," *Engineering Science and Technology, an International Journal*, vol. 17, pp. 25–29, 2014.
- [4] S.I. Ahmad, T. Mohammed, A. Bahafi,



- conductivity of  $Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{1.9}$  ceramics (Ln=Y, Sm, Gd)", *Journal of Power Sources*, vol. 196, p.p. 6131-6137, 2011.
- [14] T.S. Zhang, J. Ma, L.B. Kong, S.H. Chan, P. Hing, J.A. Kilner, "Iron oxide as an effective sintering aid and a grain boundary scavenger for ceria-based electrolytes", *Solid State Ionics*, vol. 167, p.p.203-207, 2004.
- [15] S. Preethi, M. Abhiroop, K.S. Babu, "Low temperature densification by lithium co-doping and its effect on ionic conductivity of samarium doped ceria electrolyte", *Ceramics International*, vol. 45, p.p.5819-5828, 2019.
- [16] S.Y. Park, P.S. Cho, S. B. Lee, H.M. Park, J.H. Lee, "Improvement of grain-boundary conduction in  $SiO_2$ -doped GDC by BaO addition", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, p.p. B891- B896, 2009.
- [17] W.S. Chen, C.F. Tseng, Y.M. Lee, H.H. Tung, H.T. Yang, C.H. Hsu, "Effect of CuO additives on sintering and dielectric behaviors of  $CeO_2$  ceramics", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, pp. 2277–2281, 2009.
- [9] S. Wang, C. Yeh, Y. Wang, Y. Wu, "Characterization of samarium-doped ceria powders prepared by hydrothermal synthesis for use in solid state oxide fuel cells", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 2, pp. 141–148, 2013.
- [10] G. Accardo, D. Frattini, H.C. Ham, J.H. Han, S.P. Yoon, "Improved microstructure and sintering temperature of bismuth nano-doped GDC powders synthesized by direct sol-gel combustion", *Ceramics International*, vol. 44, pp. 3800-3809, 2018.
- [11] G. Buvat, E. Quarez, O. Joubert, "Influence of  $La_2Mo_2O_9$  on the sintering behavior and electrochemical properties of gadolinium-doped ceria", *Ceramics International*, vol. 43, pp.10137-10143, 2017.
- [12] S. Preethi, K.S. Babu, "Divalent cations modified grain boundary scavenging in samarium doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cells", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 792, pp.1068-1078, 2019.
- [13] L. Ge, S. Li, Y. Zheng, M. Zhou, H. Chen, L. Guo, "Effect of zinc oxide doping on the grain boundary



- [23] S. Ismail, P. K. Rao, I. Ahmed, "Sintering temperature effect on density , structural and morphological properties of Mg- and Sr-doped ceria", Journal of Taibah university for science, vol. 10, pp. 381–385, 2016.
- [18] Y. Dong, S. Hampshire, J. Zhou, G. Meng, "Synthesis and sintering of Gd-doped CeO<sub>2</sub> electrolytes with and without 1 at .% CuO doping for solid oxide fuel cell applications", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, pp. 5054–5066, 2011.
- [19] س. ولی نیا، سنتز و تف جوشی ترکیبات لایه های الکترولیت و کاتد پیل های سوختی اکسید جامد، بر پایه اکسید سریم، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز، ۱۳۹۲.
- [20] A. Kabir et al., "Effect of oxygen defects blocking barriers on gadolinium doped ceria ( GDC ) electro-chemo-mechanical properties", Acta Materialia, vol. 174, pp. 53–60, 2019.
- [21] M. Mori, E. Suda, B. Pacaud, K. Murai, T. Moriga, " Effect of components in electrodes on sintering characteristics of Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> electrolyte in intermediate-temperature solid oxide fuel cells during fabrication ", Journal of Power Sources, vol. 157, pp. 688–694, 2006.
- [22] M. Barsoum, M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, CRC press, 2002.