

بهبود هدایت یونی الکتروولیت اکسید سریم دوب شده با گادالونیوم با استفاده از کمک زینتر نانو اکسید مس

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مسعود شکراللهی، محمد رضا سائری*، هاجر احمدی مقدم

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

* saeri_mohammad@yahoo.com

چکیده:

سرامیک اکسید سریم دوب شده با گادالونیوم (GDC) به دلیل هدایت یون اکسیژن بالا به عنوان الکتروولیت در پیلهای سوختی حالت جامد کاربرد زیادی دارد. در این مطالعه تاثیر نانو اکسید مس به عنوان کمک زینتر بر خواص الکتروولیت GDC شامل ریزساختار و هدایت یونی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور، تأثیر افزودن مقادیر $0/2\%$ ، $0/5\%$ و 1% درصد مولی نانو اکسید مس بر سرامیک GDC ستنتر شده به روش حالت جامد مطالعه شد. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که با افزودن نانو اکسید مس به مقدار 1% درصد مولی فاز ناخالصی مربوط به ترکیب CuO شناسایی می‌شود. بر اساس چگالی و هدایت یونی اندازه‌گیری شده، مقدار 1% درصد مولی نانو اکسید مس به عنوان مقدار بهینه معرفی می‌گردد. با فرودن 5% درصد مولی نانو اکسید مس، چگالی سرامیک GDC به 97% درصد چگالی تئوری افزایش و هدایت یونی الکتروولیت به مقدار 19% 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 الکتروولیت GDC در حضور کمک زینتر نانو اکسید مس، می‌تواند ناشی از افزایش چگالی، رشد دانه و کاهش مقاومت مرز دانه باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۱ تیر ۱۳۹۹

پذیرش: ۰۱ مهر ۱۳۹۹

کلید واژه:

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

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

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 دسترس ترین نوع منابع انرژی، سوخت‌های فسیلی هستند که مصرف آن‌ها با افزایش آلودگی‌های



پودرهای با اندازه ذرات ریز به منظور افزایش نیروی محركه 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 پلاسمایا تف جوشی فلش با اعمال جریان مستقیم است. راه حل سوم، استفاده از کمک زینترها بر پایه‌ی اکسیدهای فلزی در مقادیر کم از قبیل Fe_2O_3 , CoO , Mn_2O_3 , Li_2O گزارش شده است [۸، ۱۱].

فاکتورهای زیادی بر هدایت یونی اکسید سریم دوب شده تاثیر می‌گذارند که از جمله آنها می‌توان به ظرفیت یون دوپن، غلظت جاهای خالی اکسیژن، شعاع یونی و غلظت دوپن و ویژگی مرز دانه اشاره کرد. هدایت یونی کل الکتروولیت ناشی از سهم هدایت دانه و مرز دانه است. هدایت یونی مرز دانه حدود $10^5 - 10^3$ برابر کمتر از هدایت دانه می‌باشد، بنابراین مرز دانه 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 افودن دوپن‌ها با غلظت کم برای بهبود هدایت یونی مرز دانه انجام گردیده است [۱۲]. این دوپن‌ها و افزودنی‌ها می‌توانند با کاهش اثر بار فضایی، هدایت مرز دانه را بهبود دهند. جی و همکارانش گزارش کردند که اضافه کردن ZnO مقاومت مرز دانه اکسید سریم را کاهش می‌دهد [۱۳]. مطالعات محققان نشان داد که با افودن اکسیدهایی مانند Fe_2O_3 , Bi_2O_3 و Li_2O هدایت مرز دانه اکسید سریم دوب شده با استرانسیوم بهبود می‌یابد.

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

اکسید سریم به عنوان الکتروولیت 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 دوب گردد [۴-۷]. رایج ترین این اکسیدها La_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 و Gd_2O_3 هستند [۲، ۸]. 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



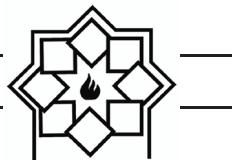
ساعت کلسینه شد. از نانو اکسید مس (با خلوص % ۹۹/۹ و مارک US NANO, USA) به عنوان کمک زینتر استفاده شد. پودر حاصل از عملیات کلسیناسیون به همراه نانو اکسید مس (در مقادیر ۰/۵، ۰/۱ و ۱٪ درصد مولی) تحت آسیاب سیارهای با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه با گلوله های آلومینیمی با قطر ۵ میلی متر در محیط اتانول به منظور کاهش اندازه ذرات و دست یابی 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 MPa ۲۵۰ در XDM 300 Asenware AW-Cu-ka با طول موج Å ۱/۵۴۲ مدل استفاده شد. 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 ASTMC-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 درجه سلسیوس به سطح آینه‌ای، پولیش و در دمای ۲۰۰۰ °C به مدت یک ساعت حکاری حرارتی شدند. از طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محدوده دمایی °C ۸۰۰-۶۰۰ در اتمسفر هوا برای تعیین هدایت ساعت تف جوشی شد [۱۹].

با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) تشعشع XDM 300 Asenware AW- با طول موج Å ۱/۵۴۲ مدل استفاده گردید. چگالی نمونه‌های تف جوشی شده با استفاده از روش ارشمیدس بر اساس استاندارد ASTMC-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 درجه سلسیوس به سطح آینه‌ای، پولیش و در دمای ۲۰۰۰ °C به مدت یک ساعت حکاری حرارتی شدند. از طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محدوده دمایی °C ۸۰۰-۶۰۰ در اتمسفر هوا برای تعیین هدایت

[۱۰، ۱۴، ۱۵]. پارک و همکارانش بهبود در هدایت مرز دانه اکسید سریم دوپ شده با گادالونیوم با افزودن BaO را گزارش نمودند [۱۶]. چن و همکارانش اثر افزودن اکسید CeO₂ مس بر خواص ریزساختار و دی الکتریک سرامیک به منظور کاربردهای مایکروو برسی 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}O₂ را از طریق روش شیمیایی سنتز گردند و گزارش دادند با دوپ Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ کردن یک درصد اتمی مس در ساختار دوپ Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ هدایت یون اکسیژن این الکتروولیت بهبود می‌یابد [۱۸]. در تحقیق حاضر، اکسید سریم دوپ شده با گادالونیوم به روش حالت جامد سنتز گردید و تاثیر نانو اکسید مس به عنوان کمک زینتر بر خواص این الکتروولیت شامل چگالی، ریزساختار، فازها و هدایت یونی برسی گردید.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق، اکسید سریم دوپ شده با گادالونیوم (GDC) به روش حالت جامد سنتز گردید. پودرهای نانو اکسید سریم (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 CeO₂ و Gd₂O₃ 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 آلومینیمی به پودر ۱۰ انجام گردید. بعد از خشک کردن دوغاب در خشک کن، پودر حاصل در دمای °C ۱۳۰۰ به مدت ۲

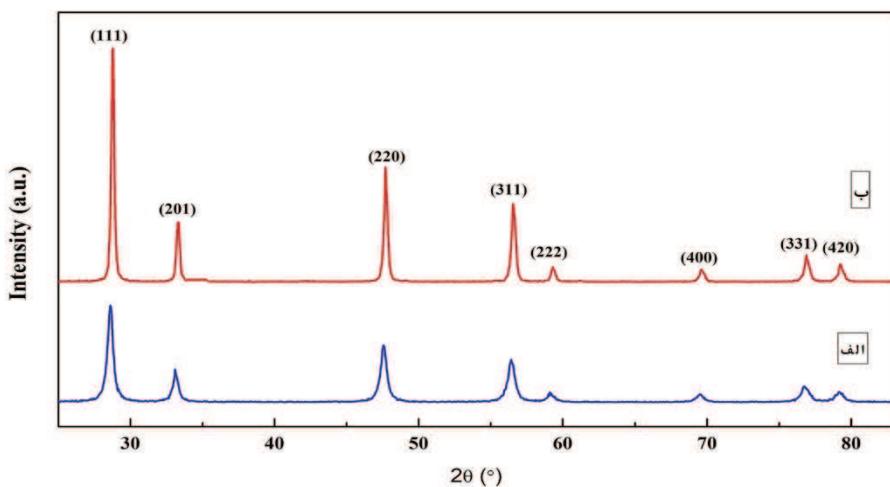


دهد که پودر GDC بدون وجود ناخالصی از طریق روش حالت جامد سنتز شده است [۲۰، ۱۸]. در شکل ۲ الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های زینتر شده خالص و حاوی مقادیر مختلف نانو اکسید مس آورده شده است. در بررسی نتایج XRD الگوهای ب و ج در این شکل، بترتیب برای نمونه‌های حاوی $0/2$ و $0/5$ درصد مولی نانو اکسید مس، ساختار تک فاز GDC بدون ناخالصی شناسایی می‌شود. اما با افزایش مقدار نانو اکسید مس به XRD ۱ درصد مولی، پیک‌های ناخالصی در الگوی XRD شکل ۲ د 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 پیک‌های 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.

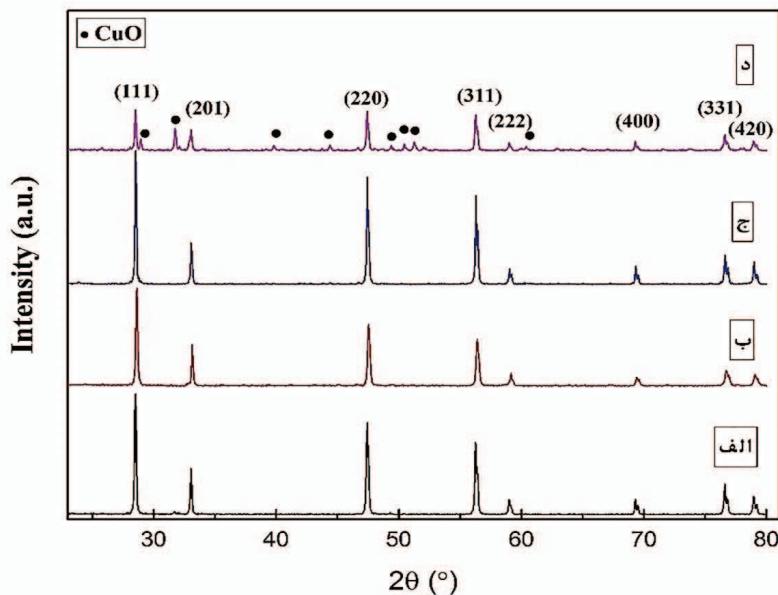
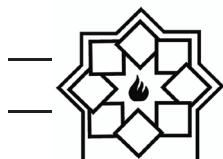
یونی الکتروولیت استفاده شد. به این منظور از دستگاه‌های Solartron 1260 Solartron Analytical سینوسی 40 mV در رنج فرکانس 1 Hz تا 3 MHz استفاده گردید. در اینجا، نقره به عنوان الکترود بر سطح نمونه‌ها پوشش داده شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱، الگوهای XRD مربوط به پودر نانو اکسید سریم و پودر اکسید سریم دوب شده با گادالونیوم (GDC) بعد از کلسیناسیون را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود پهنانی پیک‌های مربوط به پودر اکسید سریم زیاد می‌باشد که به نانو سایز بودن این پودر مربوط می‌شود. پهنانی 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 ۱۶۱-۰۷۵-۰ نشان می-



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



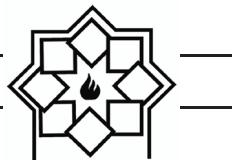
شکل ۲- الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های زینتر شده خالص (الف) و حاوی ۰/۵ (ب) و ۰/۰ (ج) و ۱ (د) درصد مولی نانو اکسید مس.

می‌تواند از طریق جایگزینی یون‌های مس (با شعاع یونی \AA ۰/۷۳) به جای یون‌های سریم (با شعاع یونی \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.



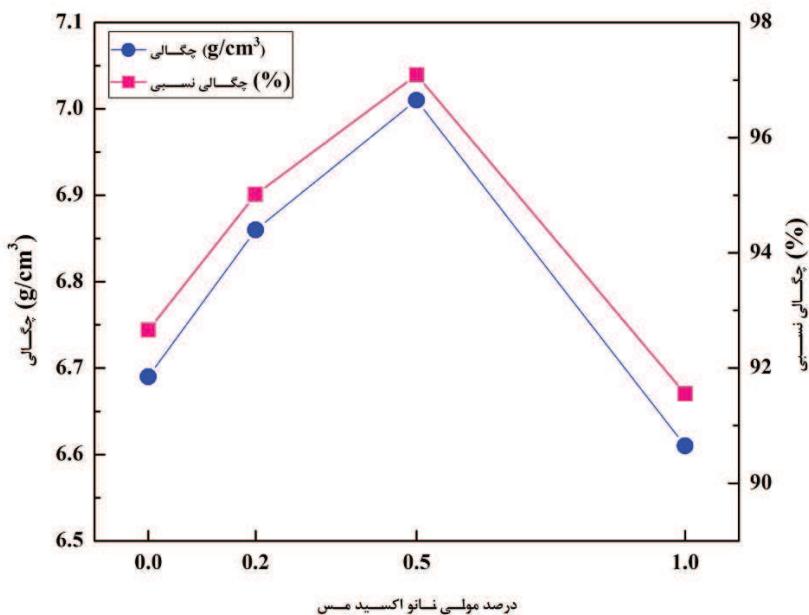
یکی از پارامترهای مهم در سرامیک‌های مهندسی با کاربردهای خاص مانند الکتروولیت پیل سوتی، کترل ریزساختار آنها در طی فرآیند تولید می‌باشد زیرا بسیاری از خواص سرامیک‌ها از جمله هدایت یونی به ریزساختار آنها وابسته است [۵، ۲۳]. مهمترین ویژگی‌های ریزساختار شامل اندازه و شکل دانه‌ها، مقدار تخلخل، اندازه و نحوه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

تعییرات 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 نمونه‌های حاوی ۰/۰ 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

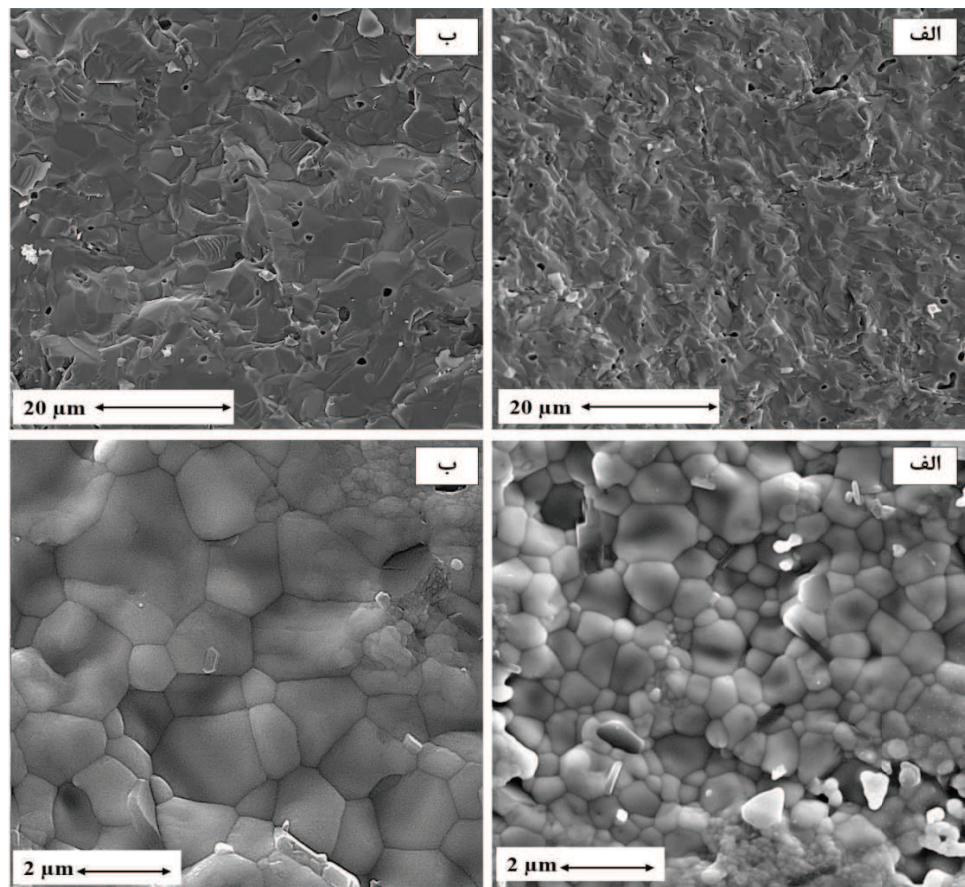
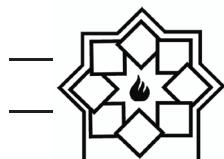


در شکل ۵ مقدار هدایت یونی اندازه گیری شده در دمای 700°C (دمای کاری رایج این الکتروولیت‌ها) برای نمونه‌های مختلف آورده شده است. هدایت یونی نمونه GDC خالص حدود $17\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ و نمونه حاوی $5\text{ }\%$ درصد مولی نانو اکسید مس مقدار $100.9\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ دارد. ملاحظه می‌شود با افزودن $5\text{ }\%$ درصد مولی نانو اکسید مس، هدایت یونی الکتروولیت GDC حدود $89\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ درصد بهبود یافته است. چگالی بالاتر و در نتیجه درصد تخلخل کمتر منجر به بهبود هدایت یونی الکتروولیت می‌گردد. هم چنین در اثر جایگزینی یون‌های مس به جای یون‌های سریم در ساختار کربیستالی و ایجاد جاهای خالی اکسیژن، هدایت یونی اکسیژن بهبود خواهد یافت [۱۸]. افت در هدایت یونی در نمونه حاوی $1\text{ }\%$ درصد مولی نانو اکسید مس را می‌توان به حضور فاز ناخالصی در این نمونه نسبت داد. با توجه به نتایج حاصل از چگالی و هدایت یونی، مقدار $5\text{ }\%$ درصد مولی نانو اکسید مس به عنوان مقدار بهینه انتخاب می‌شود.

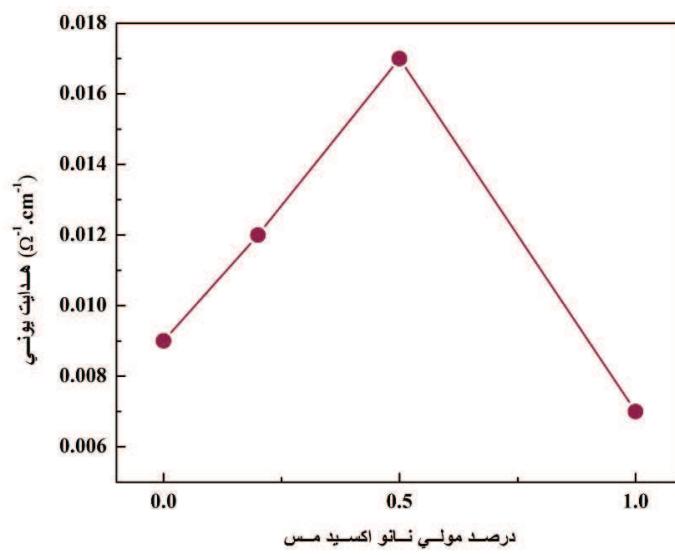
تخلخل بدنی سرامیکی است [۲۲]. تصاویر FE-SEM مربوط به سطح شکست و اج حرارتی نمونه‌های زینتر شده خالص و حاوی $5\text{ }\%$ درصد مولی نانو اکسید مس در شکل ۴ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود افزودن کمک زینتر نانو اکسید مس تأثیر چشم گیری بر ریزساختار سرامیک GDC داشته است. در نمونه خالص حضور تخلخل بزرگ با توزیع غیر یکنواخت در تصویر سطح شکست مشاهده می‌شود که در نمونه حاوی نانو اکسید مس تخلخل کمتر و به شکل کروی قابل رویت است. تصاویر مربوط به ترمال اج نمونه خالص بیان گر ریزساختار غیریکنواخت و دانه‌های با اندازه‌های متفاوت می‌باشد. با اضافه کردن نانو اکسید مس علاوه بر رشد دانه و افزایش اندازه دانه‌ها ریزساختاری با یکنواختی بیشتر از نظر اندازه دانه‌ها حاصل شده است [۱۷، ۱۸]. تخلخل کروی و رشد دانه ایجاد شده را می‌توان 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.



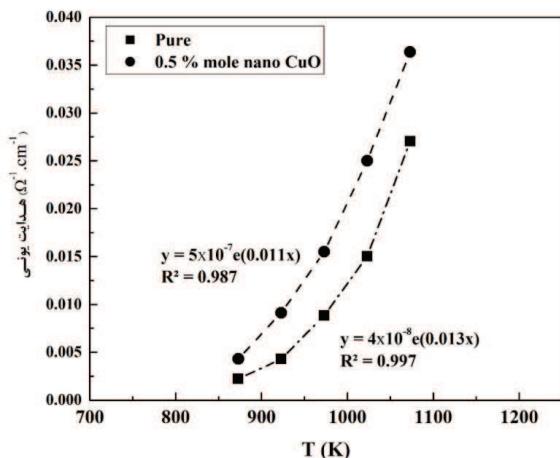
شکل ۴- تصاویر FE-SEM مربوط به سطح شکست و اج حرارتی
الف) نمونه زینتر شده خالص و ب) نمونه حاوی ۵٪ درصد مولی نانو اکسید مس.



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

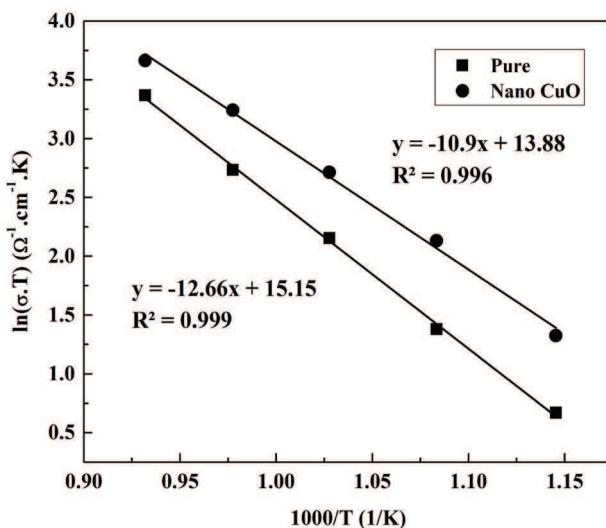
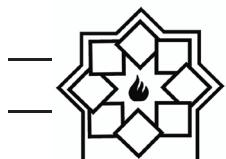


مرزدانه‌های نمونه‌های خالص و نمونه حاوی ۵٪ درصد مولی نانو اکسید مس بر حسب دما آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود حضور نانو اکسید مس منجر به بهبود هدایت یونی مرزدانه الکتروولیت GDC شده و هدایت یونی مرزدانه را بیش از سه برابر افزایش داده است. این افزایش در هدایت یونی مرزدانه را می‌توان به دست یابی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

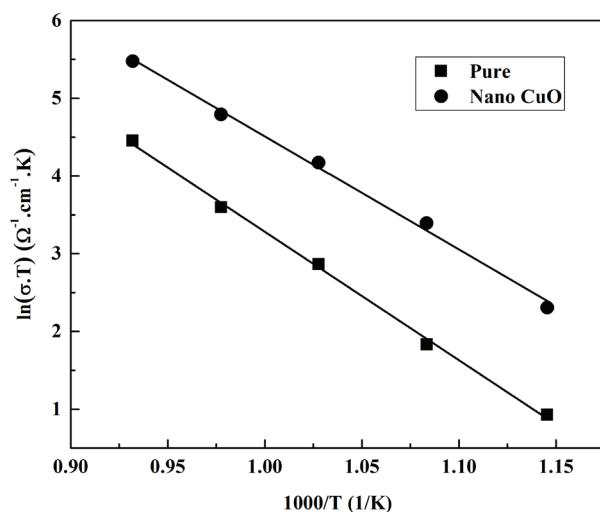


شکل ۶- تغییرات هدایت یونی نمونه‌های GDC خالص و حاوی ۵٪ درصد مولی نانو اکسید مس بر حسب دما.

شکل ۶ تغییرات هدایت یونی نمونه‌های GDC خالص و حاوی 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 الکتروولیت‌های سرامیکی به دما است [۱۸]. با افزودن نانو اکسید مس، افزایش در هدایت یونی الکتروولیت GDC حاصل گردید. نمودار آریونوسی مربوط به هدایت یونی اندازه‌گیری شده در دماهای مختلف در شکل ۷ آورده شده است. با استفاده از شبیه این نمودار انرژی اکتیواسیون برای نمونه GDC خالص حدود ۱/۰۸ eV و برای نمونه حاوی نانو اکسید مس ۰/۹۴ eV محاسبه شد. مقدار انرژی اکتیواسیون به نوع حامل هدایت الکتریکی وابسته است. در هدایت الکترون‌ها گزارش شده است. با توجه به رابطه واکنش ۱ با افزودن نانو اکسید مس و افزایش غلظت جاهای خالی اکسیژن، هدایت بون 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 ۴د) 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 الکتروولیت بیشتر است. در شکل ۸ نمودار آریونوسی هدایت یونی مربوط به سهم



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

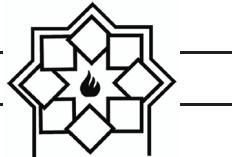


شکل ۸- نمودار آرینوسی مربوط به هدایت یونی مرز دانه اندازه‌گیری شده نمونه خالص و نمونه حاوی ۵٪ درصد مولی نانو اکسید مس در دماهای مختلف.

الکترولیت GDC مورد بررسی قرار گرفت. با افزودن ۵٪ درصد مولی نانو اکسید مس چگالی الکترولیت GDC از حدود ۹۳ درصد به ۹۷ درصد افزایش یافت. هم چنین استفاده از نانو اکسید مس تغییر چشم گیری در ریزساختار الکترولیت GDC ایجاد کرد. با افزودن نانو اکسید مس به مقدار ۵٪ درصد مولی، به دلایل افزایش چگالی، افزایش

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش پودر اکسید سریم دوب شده با گادالونیوم (GDC) با روش حالت جامد در دمای کلسیناسیون ۱۳۰۰°C با موفقیت سنتز گردید و تأثیر نانو اکسید مس به عنوان یک کمک زیتر 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 دوب شده با گادالونیوم (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 $\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ceramics ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}$)", *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 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 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 CeO₂ 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 الکتروولیت 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_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} 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.