

آشنایی با مراحل، ساخت و طریقه کارکرد اجزاء تشکیل دهنده مبدل سرامیکی کاهنده آلاینده های گازی وسایل موتوری

کاوه ارزانی، سید کاظم سعید نژاد

گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی

dr_kaveh_arzani@yahoo.com

چکیده: آلودگی شدید هوا در شهرهای بزرگ تبدیل به مقوله ای بیماری زا گشته که مقابله با آن یافتن یک راه حل مناسب را ایجاب می نماید. امروزه در کشورهای صنعتی استفاده از مبدلهای کاهنده آلاینده های گازی وسایل موتوری بعنوان راه حلی مناسب برای کاهش گازهای آلاینده متصاعده از وسایل موتوری معرفی می شود. لذا در این مطالعه به طور خلاصه ابتدا مبدلهای کاهنده آلاینده های گازی وسایل نقلیه معرفی می گردند و سپس مراحل طراحی و ساخت این مبدلها از مرحله ساخت مبدل سرامیکی (Converter)، مرحله نشانیدن لایه میانی آلومینای گاما (Wash Coat)، مرحله جایگزین کردن فلزات گرانبها در روی لایه میانی و مرحله جلدگیری کردن (Canning) مبدل آماده در پوسته ای از فولاد استیل دیرگداز داخل لوله آگزوز، همراه تعدادی از نتایج تحقیقات آزمایشی گزارش شده است.

۱- مقدمه

آلودگی هوا پدیده مهلکی است که اکثر جوامع بزرگ با آن مواجه هستند. بنا بر مطالعات و تجارب کسب شده در سالهای اخیر بکارگیری مبدلهای کاهنده آلاینده های گازی خروجی از وسایل موتوری یکی از اساسی ترین طرحهای کنترل آلودگی های هوا به شمار می آید. برای اولین بار در سال ۱۹۷۵ شرکت Chrysler Arenger در نزدیکی قسمت خروجی گاز سوخته شده موتور در آگزوزهای وسایل نقلیه تولیدی خود از واکنشگرهای پلاتینی که بوسیله شرکت Johnson Mathey ساخته شده بود استفاده کرد [۱]. این وسیله باعث تبدیل گازهای مضر (هیدروکربن CH) به H_2O و CO_2 شد. در حال حاضر مبدلهای کاهنده مختلفی در داخل آگزوز خودروها بکار می روند که قادر به کاهش گازهای آلاینده از قبیل منو اکسید کربن (CO)، هیدروکربن (CH)، و اکسیدهای نیتروژن (NO_x) هستند [۲]. در حال حاضر مطالعه دانش فنی چگونگی ساخت این مبدلها ارتباط مستقیم با بکارگیری تکنولوژی مصرف خودروها با آلاینده های زیست محیطی کمتر دارد. و لذا یکی از اهداف اصلی این مطالعه دسترسی به دانش فنی ساخت این مبدلها می باشد.

۲- مطالعات نظری

واکنشگرها (کاتالیستها) که بروی مبدل های کاهنده پوشش داده می شوند، عموماً ترکیبی از پلاتین، پالادیم و رودیم می باشند. این واکنشگرها جهت عملکرد خود نیاز به سطح ویژه (BET) وسیعی دارند. لذا مبدل سرامیکی به صورت یک قوطی لانه زنبوری (منولیت یا honey comb) اکستروود می شوند که خود دارای سطح ویژه وسیعی است که آن را به کمک پوشش دادن (Wash Coat) با آلومینای گاما ($\gamma - Al_2O_3$) به حدود دو برابر سطح یک زمین فوتبال می رسانند [۳]. نحوه عمل مبدلهای کاهنده آلاینده های گازی از هر نوع و اندازه ای که باشند در حالت کلی اکسید کردن گازهای سمی CO و CH به گازهای غیر آلاینده CO_2 و H_2O و احیا گازهای مضر (NO_x) به گازهای بی خطر ازت (N_2) و اکسیژن (O_2) می باشد [۳].

۲-۱- انواع مبدل‌های کاهنده آلاینده های گازی

تا به حال چهار نوع مبدل کاهنده آلاینده‌های گازی اختراع شده‌اند که هر کدام دارای مزایای خاصی هستند [۴].

نوع اول: مبدل‌های کاهنده آلاینده های گازی (کاتالیزور) دو منظوره (Two-Way)، این نوع معروف به نوع اکسید کننده (Oxidation Converter) است. بیشتر در موتورهای با سوخت دیزل بکار برده می شود و فقط قادر به تبدیل گاز منواکسید کربن (CO) و هیدروکربنها (CH) به دی اکسید کربن (CO₂) و بخار آب (H₂O) می باشد و هیچ اثری بر گازهای مضر (NO_x) ندارد.

نوع دوم: مبدل‌های کاهنده آلاینده های گازی سه منظوره (Reduction/Oxidation Converter) این مبدلها به مبدل سه منظوره مشهور هستند و قادر به فراهم آوردن شرایط اکسیداسیون برای تغییر ترکیب گازهای سمی منواکسید کربن وهیدروکربنها و شرایط احیا برای (NO_x) هستند.

نوع سوم: مبدل‌های کاهنده آلاینده های گازی سه منظوره با هوا (Three-Way + Air) این مبدلها مشابه مبدل‌های سه منظوره هستند با این تفاوت که مابین آنها هوا دمیده می شود تا به بهتر شدن شرایط اکسیداسیون گازهای مضر کمک نماید.

نوع چهارم: مبدل‌های کاهنده آلاینده های گازی اولیه و ثانویه (Pre Converter & Main Converter) در سه نوع مبدل قبلاً معرفی شده نیاز به صرف زمان تا گرم شدن مبدل و شروع عمل واکنشگرها می باشد. در این مدت به علت سرد بودن مبدل، گازهای مضر بدون هر گونه واکنش از لوله اگزوز خارج می شوند. اخیراً جهت جلوگیری از این عیب یک مبدل سرامیکی کوچک کاهنده آلاینده های گازی بعد از مانیفولد (Manifold) نصب گشته. این مبدل سریع به دمای واکنش می رسد و به صورت کمکی برای مبدل اصلی یا ثانویه تا رسیدن آن به حرارت مورد نیاز فعال شدن واکنشگرها عمل می نماید.

۳- مطالعات تجربی

۳-۱- مواد مصرفی

- ۱۵۰ قطعه مبدل پایه سرامیکی (کوردیریتی) کوچک تولید شرکت NGK ژاپن، مورد کاربرد در اگزوز موتور سیکلت هوندا CG 125
- آلومینای گاما (γ - Al₂O₃) تولید شرکت MERCK آلمان
- چسب سیلیکون آلی
- الکل، اتانول، اتیلن گلیکول، آب
- آمونیوم پلاتین [Pt(NH₃)]⁺² شرکت MERCK آلمان
- کلرو آمونیوم رودیم [Rh(NH₃)Cl]⁺² شرکت MERCK آلمان
- پلادیم نیترات [Pd(NO₃)]⁺² شرکت MERCK آلمان
- نمد الیاف آلومینا با ضخامت ۵۰ میلی متر
- ورقه فلزی استیل دیر گداز کرم- آهن

۳-۲- پروسس کاربرد مواد و تجهیزات در تولید مبدل سرامیکی

۳-۲-۱- ساخت بدنه مبدل

بدنه مبدل که به صورت یک لوله استوانه ای یا بیضوی سرامیکی از جنس کوردیریت است می توان به شکل لانه زنبوری دارای ۲۲۰ الی ۶۰۰ سوراخ در یک اینچ مربع (cpi) باشد. ضخامت دیواره های محفظه در هنگام کاربرد حدود ۰/۳-۰/۲ میلی متر است [۵]. جهت تهیه آن مخلوط فرمول کوردیریت خمیر مانند دارای



خاصیت پلاستیکی را در دستگاه اکستروژن و به صورت قوطی که دارای سوراخ های لانه زنبوری است شکل می دهند. از مواد پلاستی سائزر محلول در آب سرد مثل انواع گلیکولها نیز جهت افزایش انعطاف پذیری و سیالیت بهتر به هنگام اعمال نیرو جهت شکل دهی در اکستروژن استفاده می شود [۵]. البته پروسس تولید یک بدنه مبدل سرامیکی علاوه بر نیاز به فراهم بودن مواد اولیه مناسب، نیاز به اکستروژن یا قالب مخصوص شکل دهی، خشک کردن و کوره های پخت دارد که غیر از مواد اولیه آن بقیه موارد مورد نیاز تولید این بدنه سرامیکی در ایران وجود ندارد لذا در این تحقیق از ۱۵۰ مبدل استوانه ای از نوع سرامیکی مورد کاربرد در لوله آگزوز موتورسیکلت استفاده شد.

۳-۲-۲- ایجاد لایه پوشش میانی (Wash-Coat)

بعد از تهیه بدنه مبدل سرامیکی باید روی کلیه سطوح باز سوراخهای آن یک لایه ۲۰-۱۰ میکرونی یکنواخت دارای سطوح زیاد نشانند. بطوریکه این لایه با بدنه کوردیریت ایجاد یک لایه بافر نموده و از بدنه اصلی جدا نگردد. برای این منظور مخلوطی از آلومینای متخلخل ($\gamma - Al_2O_3$) دارای سطح زیاد (دارای سطح ویژه حدود $400 \text{ m}^2/\text{gr}$) را با یک چسب سیلیکونی آلی و یا ترکیبی از مواد پایدار کننده به صورت دوغاب مخلوط کرده و بدنه مبدل سرامیکی را در آن غوطه ور می نمایند. بطوری که $\gamma - Al_2O_3$ درون حفره ها نفوذ نموده و یک سطح یکنواخت ایجاد کند. سپس بدنه مبدل پوشش داده شده در حرارت ۲۰۰-۴۰۰ درجه سانتی گراد به آرامی خشک می کنند [۶].

جهت کنترل مقدار Wash Coat بدنه مبدل را قبل و بعد از عملیات وزن می کنند و پس از خشک کردن مجدداً وزن می گردد تا مقدار لایه میانی پوشش داده شده آلومینایی بروی بدنه مبدل مشخص گردد. مقدار ایده آل پوشش لایه میانی در جذب مواد واکنشگر و در نتیجه تبدیل گازهای آلوده به گازهای بی ضرر بسیار مؤثر است. لذا مقدار پوشش لایه میانی را می توان با افزودن دانسیته سوسپانسیون محتوی مواد پوشش دهنده و یا تکرار عمل پوشش بهبود بخشید.

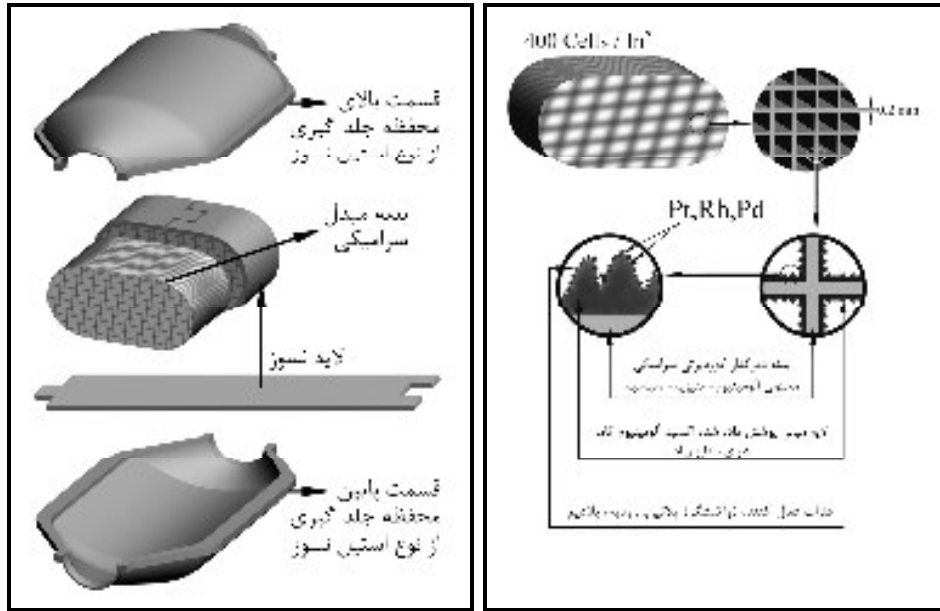
۳-۲-۳- تلقیح اجزاء فعال و واکنشگر (Active Component Impregnation)

در این مرحله باید مواد واکنشگری را که باعث ایجاد واکنش و تغییر ترکیب گازهای آلاینده می شوند را از طریق تلقیح (Impregnation) داخل حفرات متخلخل آلومینای متخلخل ($\gamma - Al_2O_3$) وارد کرد. این مواد باید با جذب یا تعویض یونی تلقیح همزمان (Coimpregnation) خود را در محل وارد شده محکم نگه دارند. برای این کار اکثراً از روش رسوب واکنشگرها استفاده می شود.

برای وارد کردن مواد واکنشگر بروی پوشش لایه میانی ابتدا محلولی از نمکهای فلزات گرانبها مانند آمونیوم پلاتین $[Pt(NH_3)]^{+2}$ کلرو آمونیوم رودیم $[Rh(NH_3)Cl]^{+2}$ و نیترات پلادیم $[Pd(NO_3)]^{+2}$ را به نسبت یک گرم پلاتین، ۰/۲ گرم پلادیم و ۰/۲ گرم رودیم به صورت سوسپانسیون محلول در آب حل کرده و بدنه مبدل سرامیکی را در آن غوطه ور می کنند و سپس در کوره با دمای حدود ۵۲۰ درجه سانتی گراد قرار می دهند تا کلسینه (Calcination) گردد. در اثر حرارت نمکهای فلزات گرانبها تجزیه گشته و فلز مربوطه روی سطح لایه ظاهر می گردد (شکل ۱). طی این مرحله فلزات پلاتین و پلادیم کاشته شده در سطح بعنوان اکسید کننده هیدروکربن (CH) و تبدیل آن به CO_2 و H_2O و یا CO و تبدیل آن به CO_2 عمل می کند و فلز رودیم نیز نقش احیا کنندگی اکسیدهای ازت (NO_x) به N_2 و O_2 را بعهده می گیرند.

۳-۲-۴- جلدگیری (Canning)

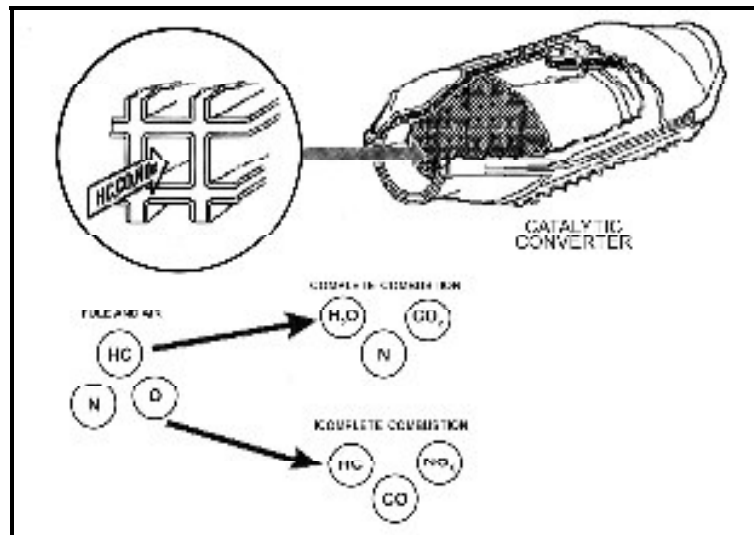
جهت کاربرد مبدل ساخته شده آنرا داخل یک جلد فلزی قرار می دهند. برای این کار بدنه مبدل را در بستری از نمد دیرگداز متراکم شده از الیاف آلومینا قرار داده و آنرا داخل یک محفظه از ورق استیل دیرگداز قرار می دهند [۴]. بطوریکه در شکل (۲) نشان داده شده است. قسمتی که بدنه مبدل در آن قرار می گیرد به شکل مثلی آئوردینامیک جهت ورود و خروج گاز داخل آگزوز درآورده می شود.



شکل ۱- اجزاء بدنه مبدل سرامیکی کاهنده آلاینده‌های گازی [۶]
 شکل ۲- نحوه جلدگیری مبدل کاتالیستی پایه سرامیک گازی وسایل موتوری [۴]

۳-۲-۵- آزمایش کاربرد مبدل

نمونه‌ها بعد از جلدگیری جهت مطالعه کاربرد و نحوه عملکرد مبدل بر اساس استانداردهای کاربردی شماره ۱ الی ۴ اروپایی مورد تست قرار می‌گیرند. در این آنالیز گاز خروجی از اگزوز دارای مبدل با آنالیز گاز خروجی از اگزوز بدون مبدل مقایسه می‌گردد. برای این کار از دستگاه آنالیز کننده گاز خروجی از اگزوز استفاده می‌شود [۷]. (در شکل ۳ چگونگی عملکرد اجزاء درونی مبدل سرامیکی معرفی شده‌اند).



شکل ۳- چگونگی اکسیدکنندگی و احیاکنندگی گازهای خروجی از موتور توسط مبدل کاتالیست پایه سرامیکی [۲]

۳-۳- روش کار آزمایشگاهی

در ساخت نمونه‌ها و مطالعه آنها از مواد و تجهیزات نامبرده در بخش مطالعات تجربی استفاده شد. در مرحله

اول آلومینای گاما در اندازه های ۲۰۰، ۳۲۵ و ۴۰۰ مش دانه بندی گشت، و به صورت مواد مورد مصرف در ایجاد سوسپانسیون واش کوت با توزیع دانه های متفاوت که تعدادی از آنها در جدول ۱ ذکر گشته اند مخلوط گشت.

جدول ۱- نحوه توزیع اندازه ذرات آلومینای گاما بکار رفته در فرمولاسیون تعدادی از واش کدها

اندازه دانه (مش)	فرمول (۱)	فرمول (۲)	فرمول (۳)	فرمول (۴)	فرمول (۵)	فرمول (۶)	فرمول (۷)	فرمول (۸)	فرمول (۹)	فرمول (۱۰)
۲۰۰	٪ ۱۰۰	-	-	٪ ۵	٪ ۵	-	-	-	-	-
۳۲۵	-	٪ ۱۰۰	-	٪ ۵	٪ ۱۰	٪ ۱۵	۱۵	٪ ۲۰	٪ ۳۰	٪ ۳۵
۴۰۰	-	-	٪ ۱۰۰	٪ ۹۰	٪ ۸۵	٪ ۸۰	٪ ۸۵	٪ ۸۰	٪ ۷۰	٪ ۶۵

در مرحله دوم از هر دانه بندی مقادیر متفاوت که تعدادی از آنها در جدول ۲ ذکر شده همراه مواد شناور سازنده اتانول و اتیلن گلیکول به صورت دوغاب تهیه گشتند. در همگن کردن این دوغاب ها از همزن با دور کم طی ۵ دقیقه استفاده گشت. در مرحله سوم مبدل های پایه سرامیکی شماره گذاری شده و وزن گشته و در محل علامت گذاری شده از نظر ضخامت اندازه گذاری شدند و سه مبدل سرامیکی برای پوشش دادن در هر فرمول دوغاب محتوی آلومینا انتخاب گشت. بطوری که مبدل اولی یک دفعه، مبدل دومی دو دفعه، مبدل سومی سه دفعه پوشش داده شدند.

جدول ۲- درصد مواد تشکیل دهنده تعدادی از سوسپانسیون های آزمایش شده در ساخت واش کد

مواد	فرمول (۱)	فرمول (۲)	فرمول (۳)	فرمول (۴)	فرمول (۵)	فرمول (۶)	فرمول (۷)	فرمول (۸)	فرمول (۹)	فرمول (۱۰)
$\gamma - Al_2O_3$	۶۰	۶۰	۶۰	۴۰	۳۰	۲۰	۱۷	۱۵	۱۳	۱۱
اتانول	۴۰	-	۲۰	۳۰	۳۵	۴۰	۴۱	۴۲	۴۳	۴۴
اتیلن گلیکول	-	۴۰	۲۰	۳۰	۳۵	۴۰	۴۲	۴۳	۴۴	۴۵

نمونه ها در آون در ۳۵۰ درجه سانتی گراد طی ۱۰ ساعت به آرامی خشک گشتند و مجدداً از نظر ضخامت و وزن اندازه گیری شدند. و سپس با زره بین دستی با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر مورد بررسی قرار گرفتند. نمونه های ترک خورده شامل نمونه های دارای ضخامت زیاد یا دارای دانه نا متناسب بودند که ایجاد اتصال آنها با بدنه مبدل سرامیکی به اندازه کافی استحکام ندارد و نمونه های معیوب به راحتی ترک خورده و واش کوت آنها با کوچکترین حرکت به صورت لایه های نازک از بدنه سرامیکی جدا می شوند.

جدول ۳- مقدار آلومینای گاما و فلزات گرانبها نشانده شده در پوشش میانی در پنج نمونه مبدل کاهنده آلاینده های گازی

وسایل موتوری

نمونه ۵	نمونه ۴	نمونه ۳	نمونه ۲	نمونه ۱	نوع پوشش
۱/۷۵	۱/۷	۱/۶۵	۱/۶	۱/۵۵	افزایش وزن بدنه مبدل سرامیکی پس از پوشش دادن لایه میانی با آلومینای گاما به گرم
۱/۶۲	۱/۵۵	۱/۴۳	۱/۴۰	۱/۳۷	افزایش وزن بدنه مبدل سرامیکی پس از دو بار غوطه ور کردن در سوسپانسیون نمک فلزات گرانبها و خشک کردن آن در ۵۰۰ درجه سانتیگراد به گرم

نمونه های بررسی شده بدون ترک سطحی مورد تلقیح اجزاء فعال واکنشگر قرار گرفتند در این مورد جهت



مطالعه اثر مقدار فلزات تعدادی از نمونه ها را یکبار و تعدادی را دو بار و تعدادی را سه بار در سوسپانسیون مواد گرانبها غوطه ور شدند. پس از غوطه وری در دمای ۵۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه گشتند و مجدداً مورد بررسی سطحی و تغییرات ضخامت و وزن قرار گرفتند. تفاوت وزنی تعدادی از آنها در جدول ۳ ذکر شده است. پس از جلد گیری مبدل ها را جهت اطمینان از عملکرد آنها، در مقایسه با استانداردهای اروپایی شماره یک در دستگاه گاز آنالیزور مورد بررسی قرار گرفتند.

۴- بحث و نتیجه گیری

در طراحی و ساخت بدنه های مبدل کاهنده آلاینده های گازی وسایل نقلیه، تعداد آزمایشات نقش مؤثری در رسیدن به یک نتیجه بهینه دارد. از حدود یکصد و پنجاه آزمایش انجام گرفته تعدادی از نتایج مهم به شرح زیر حاصل شد:

- ۱- طی تکرار آزمایشات ایجاد پوشش لایه میانی (Wash Coat) به این نتیجه رسیدیم که بهترین سوسپانسیون جهت ایجاد لایه پوشش، سوسپانسیون محتوی ۱۳ درصد آلومینای گاما ($\gamma - Al_2O_3$) است.
- ۲- طی تکرار آزمایشات به منظور کنترل ضخامت لایه پوشش میانی این نتیجه بدست آمد که تکرار عمل پوشش باعث افزایش ضخامت لایه میانی می شود ولی در صورت بیشتر شدن آن از ۲۰ میکرو متر باعث ترک خوردن و ریزش لایه پوشش می گردد. بطوریکه نهایتاً طی دو بار غوطه وری در سوسپانسیون محتوی ۱۳ درصد آلومینای گاما می توان به پوشش مناسب رسید.
- ۳- طی تکرار آزمایشات نتیجه شد که مقدار ریزی دانه های آلومینای گاما باعث بهتر شدن چسبندگی آن در سطح بدنه مبدل می گردد. اما اگر ذرات خیلی کوچک شوند باعث ایجاد آگلومره های بزرگ گشته و باعث خراب کردن لایه پوشش خواهد شد. که بهترین نتیجه، با دانه های حدود ۴۰۰ مش حاصل شد.
- ۴- دوباره غوطه ور کردن بدنه مبدل پوشش داده شده در سوسپانسیون نمک فلزات گرانبها کافی است تا مقدار مناسبی از مواد فوق داخل پوشش لایه میانی قرار گیرند و نتیجه مطلوبی ضمن کاربرد از خود ارائه دهند.

قدردانی و تشکر

از همکاری صمیمانه دکتر مرتضی امرونی حسینی، مدیریت محترم تحقیقات محیط زیست شرکت ساپکو، خانم کبری ارزانی، کارشناس محیط زیست دانشگاه فنی آخن آلمان، آزاده جراجیان دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی شریف، عبدالجیل کریمی دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی اصفهان و فرید مدرس فر که در تحقیقات فوق همکاری داشته اند صمیمانه قدردانی و تشکر می گردد.

مراجع

1. J. Wei, " Catalysis for motor vehicle emission, Advanced catalysis ", [24], (Academic Press, 1975).
2. M. Roland, H. J. Farraut and R. J. Farraut, " Catalytic air pollution control ", (Copyright John Willey and Sons INC. 2002).
3. A. Frennet and J. M. Bastin, " Catalysis and automotive pollution control ", (Elsevier 1995).
4. T. S. R. Prasade Rao and G. Murali Dhar, " Recent advances in basis and applied aspects of industrial catalysis ", (Elsevier 1998).
5. C. H. Bartholomecs and C. A. Fuentes, " Catalyst deactivation ", (Elsevier 1997).
6. G. F. Froment and K. C. Wavgh, " Reaction kinetics and the development and operation of catalytic processes ", (Elsevier 2001).
7. P. Eastwood, " Critical topics in exhaust gas after treatment ", (Ford Motor Company 2000).

بهبود خواص الکتریکی برقی‌های اکسید روی در اثر استفاده از پودرهای نانومتری

محمد علی هوشیار فرد^۱، حسن نوائی الوار^۲، زیارتعلی نعمتی^۱، محمد علی فقیهی ثانی^۱

^۱ دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۲ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

nemati@sharif.edu

چکیده: با توجه به اثرات بسیار مفید کاهش اندازه دانه‌ها بر خواص قرص‌های برقی‌ها در تحقیقات گوناگون گزارش شده است، برقی‌های اکسید روی از پودر نانومتری تهیه شده به روش آسیاب تولید شد. پودر مورد استفاده برای ساخت برقی‌ها توسط آسیاب گلوله‌ای با انرژی بالا (SPEX) در ابعاد نانومتری تولید و سپس توزیع اندازه ذرات پودر توسط دستگاه زتاسایزر و مورفولوژی نانوپودرهای حاصل توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز فازهای حاصل توسط XRD صورت گرفت و سرانجام نمونه‌های پرس شده به شکل قرص، در دماهای مختلف زیتر شدند و در نهایت منحنی ولتاژ- شدت جریان نمونه‌ها توسط دستگاه مولتی‌متر اندازه‌گیری شد.

نتایج حاصل نشان می‌دهد که در برقی‌ها ساخته شده با استفاده از نانوپودر به روش فوق، ضریب غیرخطی (α) برابر ۶۰ و ولتاژ شکست برابر 1000 V/cm می‌باشد که این مقادیر در مقایسه با برقی‌ها ساخته شده از پودر میکرونی به روش مشابه، افزایش چشمگیری نشان می‌دهد. **واژگان کلیدی:** برقی‌ها، ورستور، اکسید روی، نانومواد، آسیاب گلوله‌ای با انرژی بالا

۱- مقدمه

برقی‌های اکسید روی ابزار بسیار مناسبی برای محافظت از اجزاء الکترونیکی خصوصاً در برابر ولتاژهای گذرا می‌باشند. خاصیت محافظت‌کنندگی برقی‌ها ناشی از رابطه غیر خطی شدید بین ولتاژ و شدت جریان آن‌ها در محدوده وسیعی از شدت جریان می‌باشد، که این امر کاملاً وابسته به مرز دانه‌های برقی‌ها می‌باشد. رابطه بین ولتاژ و جریان برقی‌ها به صورت زیر بیان می‌شود:

$$J = C.V^\alpha$$

که در این رابطه V ولتاژ، J چگالی جریان برحسب (A/m^2) یا (A/cm^2) و α ضریب غیرخطی برقی‌ها نامیده می‌شود که از مشخصه‌های اساسی برقی‌ها می‌باشد و بالاتر بودن هر چه بیشتر آن نشان دهنده کیفیت برتر و کارایی بیشتر برقی‌ها می‌باشد.

برقی‌های اکسید روی اصولاً از ترکیبی از اکسیدهای سرامیکی تشکیل شده‌است که رفتار الکتریکی آن، هم به ریزساختار و هم به جزئیات فرآیند ساخت و نیز پدیده‌هایی که در مرز دانه‌های اکسید روی رخ می‌دهد بستگی دارد. پایه اصلی ترکیب برقی‌ها، اکسید روی با بیش از ۸۰٪ مولی می‌باشد. اکسید روی در برقی‌های بر پایه این اکسید، یک نیمه‌هادی با مقاومت ویژه الکتریکی کمتر از $1 \Omega \cdot \text{cm}$ در دمای اتاق می‌باشد. علاوه بر اکسید روی، ترکیب برقی‌ها شامل تعداد دیگری اکسیدهای فلزی می‌باشد. ترکیب مشهور برقی‌ها که توسط Matsuoka معرفی شد حاوی ۹۷٪ مولی ZnO ، ۱٪ مولی Sb_2O_3 و ۰/۵٪ مولی از هر کدام از اکسیدهای Bi_2O_3 ، CoO ، MnO و Cr_2O_3 می‌باشد. مهمترین این اکسیدها Bi_2O_3 می‌باشد که تشکیل دهنده فازهای مرز دانه‌ای برقی‌ها می‌باشد. در مورد نقش Bi_2O_3 بر فازهای مرز دانه‌ای و در نتیجه تأثیر آن بر خواص الکتریکی مهم برقی‌ها نظیر ضریب غیرخطی و ولتاژ شکست در مراجع مفصلاً توضیح داده شده است. [۱-۴]

در مورد نقش سایر افزودنی‌های فوق نیز در مراجع بحث شده است. [۷-۵] علاوه بر افزودنی‌های فوق سایر افزودنی‌ها نظیر Pr_6O_{11} و اکسیدهای آهن و اکسیدهای Al و Ga و ... نیز به برقریر اضافه می‌شوند. در مورد اثر افزودن Pr_6O_{11} در مراجع [۱۱-۸] مفصلاً توضیح داده شده است. گروه دیگر از ناخالصی‌ها باعث به وجود آمدن فازهای مرزدانه‌ای که شامل فازهای غنی از بیسموت فازهای اسپینل و پیرو کلر می‌باشند می‌گردند که مهمترین عضو این دسته Bi_2O_3 می‌باشد [۱۲، ۶]. علاوه بر اینها به منظور کنترل زینترینگ و نیز کنترل اندازه دانه‌های ZnO نیز افزودنی‌های مختلفی به برقریر اضافه می‌شود نظیر Cr_2O_3 و TiO_2 . [۷، ۵]

در مورد ترکیب شیمیایی و فازهای موجود در ریزساختار و خصوصاً در مرزدانه‌ها مطالعات بسیاری انجام شده است که عمده‌تاً این فازها عبارتند از فازهای اسپینل به صورت $Zn_7Sb_2O_{12}$ و یا فاز اسپینل $Zn(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O_4$ و فازهای پیروکلر با ترکیب $Bi_2(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O_6$ یا $Bi_{1.4}Mn_{0.4}Zn_{0.7}Sb_{1.5}O_7$ و واکنشهای بسیاری نیز بین این فازها در دماهای مختلف در نظر گرفته می‌شود. [۱۲]

نشان داده شده است که هدایت الکتریکی برقریر و ولتاژ شکست آن به شدت به ریزساختار وابسته است. تئوریهای زیادی در مورد مکانیزمهای هدایت داده شده است، براساس مطالب گفته شده در بالا نقش بسیار مهم اندازه دانه و مرزدانه‌ها و هموزن بودن ریز ساختار در خواص الکتریکی برقریر کاملاً مشخص است. [۱۲، ۱۳] علاوه بر این استفاده از ذرات بسیار ریز هموژنیت را بالا می‌برد که خواص الکتریکی را بهبود می‌بخشد و همچنین با استفاده از ذرات بسیار ریز زینترپذیری بسیار بهبود می‌یابد. [۱۴]

هدف از انجام این پژوهش بررسی تأثیر استفاده از پودرهای نانومتری تولید شده به وسیله آسیاب گلوله‌ای با انرژی بالا (SPEX) بر روی خواص الکتریکی و ریزساختار برقریر می‌باشد.

۲- روش انجام آزمایش‌ها

برای بررسی خواص برقریر، نمونه‌های آزمایشگاهی با ترکیب شیمیایی مشهور Matsuoka آماده شدند. ترکیب مورد استفاده در جدول (۱) نشان داده شده است که بدین جهت این ترکیب مورد استفاده قرار گرفت تا بتوان نتایج به دست آمده را با تحقیقات بسیاری که بر روی این ترکیب صورت گرفته، مقایسه کرد و در نتیجه اثر اندازه ذرات را که مد نظر است به تنهایی بررسی کرد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی مورد استفاده در ساخت برقریر

مواد اولیه	ZnO	Sb_2O_3	Bi_2O_3	MnO_2	Cr_2O_3	Co_3O_4
ترکیب شیمیایی بر حسب درصد مولی	۹۷	۱	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵

مواد اولیه همگی به صورت پودر با خلوص بالا (Merck, 99.99%) تهیه و پس از مخلوط‌سازی اولیه در حالت خشک، توسط آسیاب دیسکی از جنس کاربید تنگستن در محیط اتانول به مدت یک ساعت آسیاب گردیدند. [۱۴، ۱۵]

توزیع اندازه ذرات پس از این مدت آسیاب توسط دستگاه زتا سایزر تعیین شده است. قسمتی از پودر حاصل که در ابعاد میکرونی می‌باشد در ساخت برقریر مورد استفاده قرار گرفت و قسمتی دیگر توسط آسیاب با انرژی بالا (SPEX) با محفظه و گلوله‌های از جنس کاربید تنگستن تحت شرایط مختلف (نسبت گلوله به پودر و زمان آسیاب) و در محیط الکل آسیاب گردید تا در نهایت، نانوپودر مناسب جهت ساخت برقریر حاصل گردید. سپس توزیع اندازه ذرات حاصل از آسیاب توسط دستگاه زتا سایزر تعیین گردید و نیز توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM عکسهایی از پودرها به منظور بررسی نانوپودرهای حاصل تهیه شد. سپس توسط XRD از پودرهای به دست آمده آنالیز فازی گرفته شد، که بدین منظور از دستگاه XRD (Philips Pw3710) با استفاده از پرتوی $(Cu-K\alpha_1)$ حاصله از (۳۰ mA - ۴۰ KV) استفاده گردید. سپس

پودرهای آسیاب شده به شکل دیسک به قطر 15mm و به ضخامت 3mm توسط پرس هیدرولیک پرس شدند. در فرآیند پرس کردن پودرها، فشار لازم برای پرس قرص با ضخامت هر چه کمتر با توجه به کارهای دیگران و نیز سعی و خطا برابر با مقدار 550MPa به دست آمد و نیز از پلی‌وینیل الکل به عنوان چسب استفاده شد. [۱۶، ۱۷]

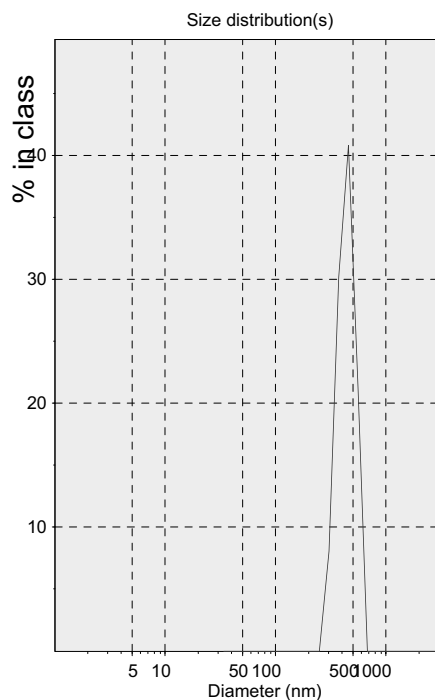
سپس قرص‌های به دست آمده طبق برنامه پخت نشان داده شده در شکل (۷) زینتر شدند. [۱۶] به منظور به دست آوردن دمای بهینه زینترینگ قرص‌های پرس شده، در دماهای 1050°C ، 1100°C ، 1150°C و 1200°C و در اتمسفر هوا زینتر شدند. سپس دانسیته نمونه‌ها در دماهای فوق اندازه‌گیری شد و در نهایت دمای بهینه زینترینگ با توجه به دانسیته بر حسب دمای زینترینگ تعیین شد. به منظور اندازه‌گیری خواص الکتریکی برقگیر، قرص‌های زینتر شده الکتروگذارای شدند و الکترودهای از جنس مس توسط خمیر نقره به نمونه‌ها متصل گردیده، هریک در دمای 550°C به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شدند تا اتصال به خوبی برقرار شود. به منظور رسم منحنی ولتاژ- شدت جریان به نمونه‌ها ولتاژهای مختلف اعمال شد و جریان عبوری توسط دستگاه مولتی‌متر (Keithley 237, Keithley) اندازه‌گیری شد. ولتاژ شکست (V_{BR}) با استفاده از منحنی $I-V$ در دانسیته جریان 0.5mA/cm^2 اندازه‌گیری گردید و همچنین ضریب غیر خطی (α) بر اساس رابطه زیر که در آن V_1 و V_2 در دانسیته جریانهای ۱ و 10mA/cm^2 اندازه‌گیری شده‌اند، محاسبه گردید. [۱۸، ۱۹، ۲۰]

$$\alpha = \log(I_2/I_1) / \log(V_2/V_1)$$

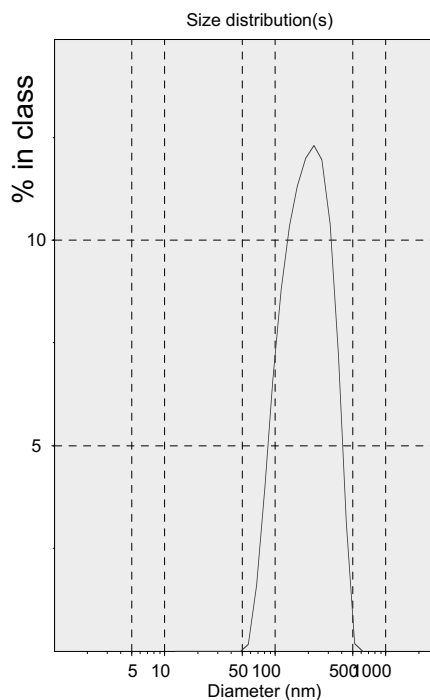
در نهایت از قرص‌های وریستور توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تصاویر گوناگونی تهیه گردید.

۳- بحث و بررسی نتایج

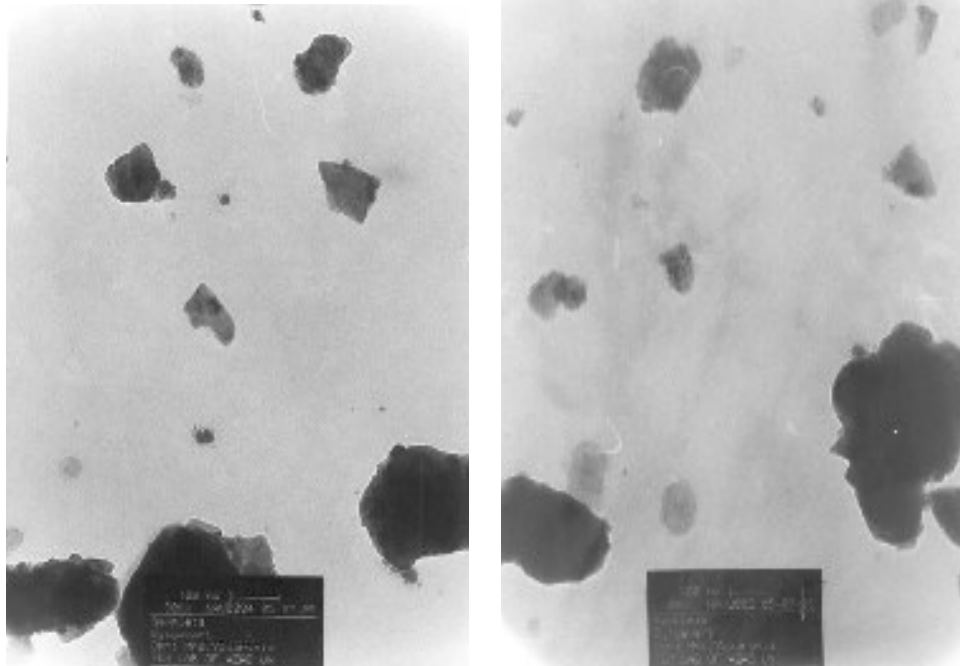
شکل ۱ توزیع اندازه ذرات پودر آسیاب شده توسط آسیاب دیسکی به مدت ۶۰ دقیقه (نمونه‌های a) و شکل ۲ توزیع اندازه ذرات پودر آسیاب شده توسط SPEX به مدت ۶۰ دقیقه و با نسبت گلوله به پودر ۴ (نمونه‌های b) را نشان می‌دهد.



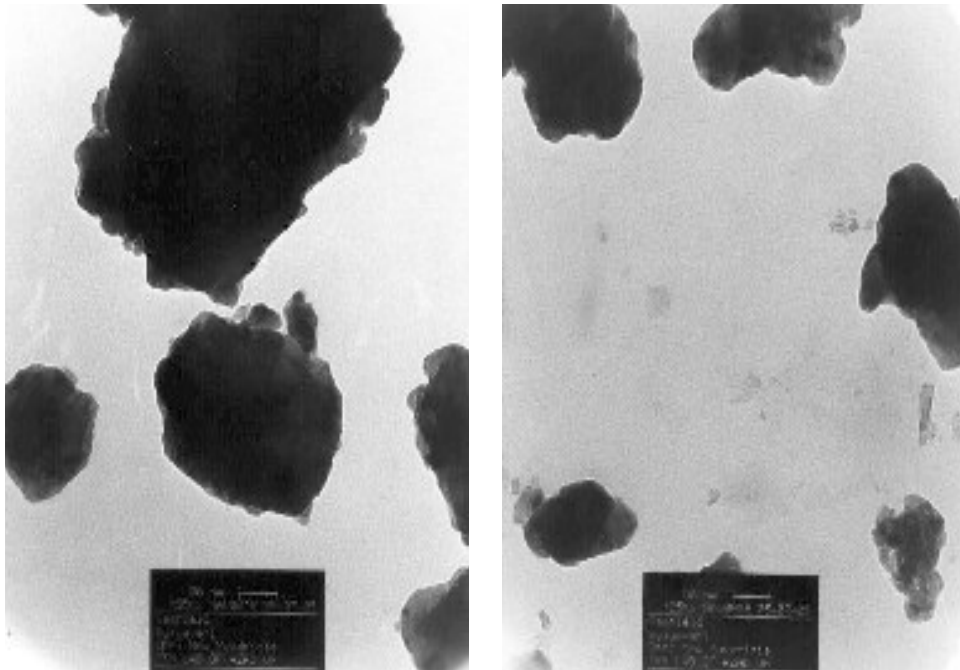
شکل ۲- توزیع اندازه ذرات نمونه b



شکل ۱- توزیع اندازه ذرات نمونه a



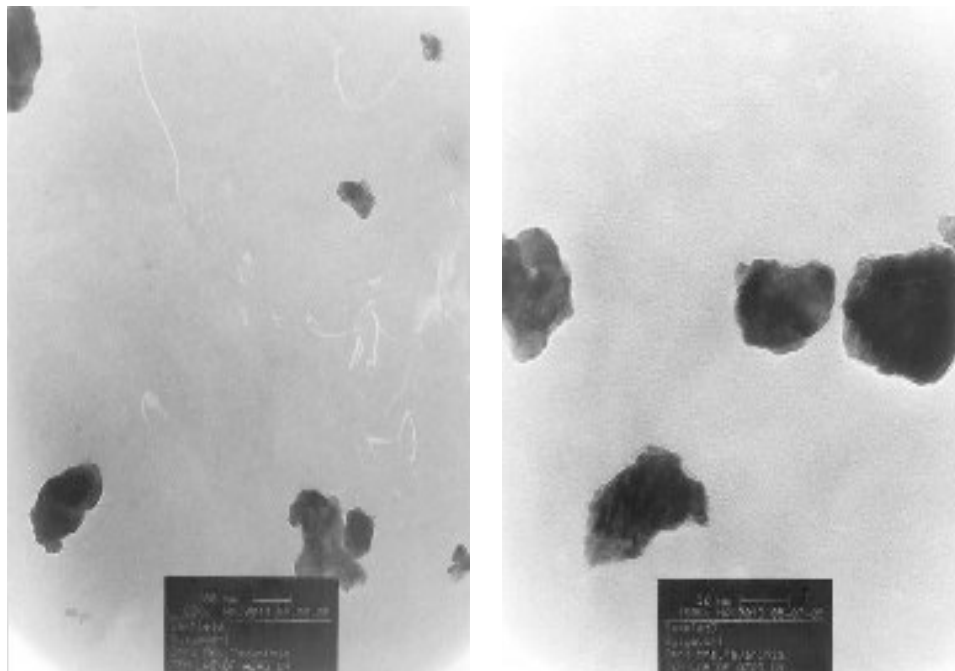
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه a



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه b

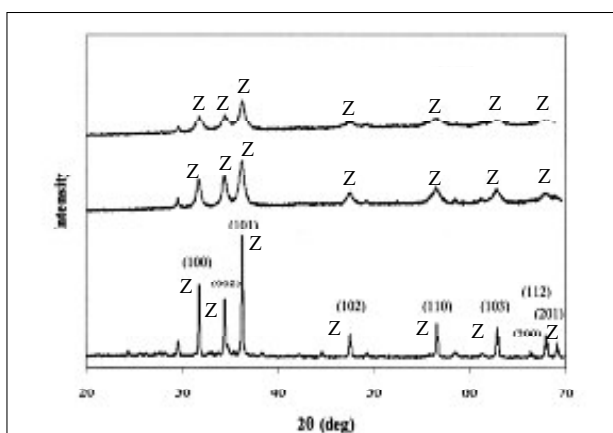
مشاهده می‌شود که اندازه ذرات پودرها پس از آسیاب با انرژی بالا به شدت کاهش یافته است، اما هنوز کاملاً به اندازه نانومتری نرسیده است. با توجه به این مطلب مدت زمان آسیاب به ۸۰ دقیقه و نسبت گلوله به پودر به ۱۰ (نمونه‌های c)، افزایش داده شد و سپس همه پودرها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مورد بررسی قرار گرفتند. شکلهای ۳، ۴ و ۵ عکسهای گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM از پودرها را نشان می‌دهد. چنانچه در این عکسها مشاهده می‌شود، پودرها نسبتاً آگلومره شده‌اند که این مساله بالا بودن نسبی اندازه ذرات را در منحنی‌های توزیع اندازه ذرات توجیه می‌کند. همچنین مشاهده

می‌شود که پس از افزایش مدت زمان آسیاب به ۸۰ دقیقه و نسبت گلوله به پودر به ۱۰، تقریباً اکثر ذرات کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر و بخش قابل توجهی از آنها کوچکتر از ۵۰ نانومتر شده‌اند. در شکل ۵ مشاهده می‌شود که پودرها به شدت آگلومره شده‌اند و میزان آگلومراسیون در این نمونه‌ها به شدت افزایش یافته است که این امر به دلیل فعال شدن سطح پودرها در اثر آسیاب با انرژی بالا می‌باشد.

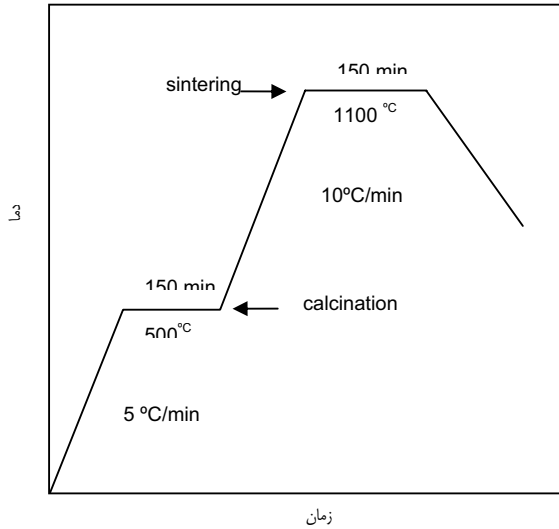


شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه c

شکل (۶) آنالیز فازی XRD را برای پودرهای آسیاب شده توسط SPEX به مدت ۸۰ دقیقه و با نسبت گلوله به پودر ۱۰ و نیز به مدت ۶۰ دقیقه و با نسبت گلوله به پودر ۴ و همچنین پودرهایی که آسیاب با انرژی بالا نشده‌اند نشان می‌دهد. برای پودرهای SPEX نشده پیکهای مربوط به ZnO هگزاگونال در زوایای ۳۶/۲۵، ۳۱/۷۵ و ۳۴/۴۱ که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۱۰۰) و (۰۰۲) می‌باشند کاملاً مشخص است و پیکهای مربوط به اکسیدهای افزودنی به علت مقدار کم آنها که زیر ۱٪ مولی هستند قابل تشخیص نمی‌باشد.



شکل ۶- نتایج آنالیز فازی XRD پودرهای آسیاب شده که پیکهای مربوط به ZnO هگزاگونال در شکل با نماد Z مشخص شده‌اند (با مقایسه با کارت شماره 05-0664) و پیکهای مربوط به اکسیدهای افزودنی به علت مقدار کم آنها که زیر ۱٪ مولی هستند قابل تشخیص نمی‌باشد.



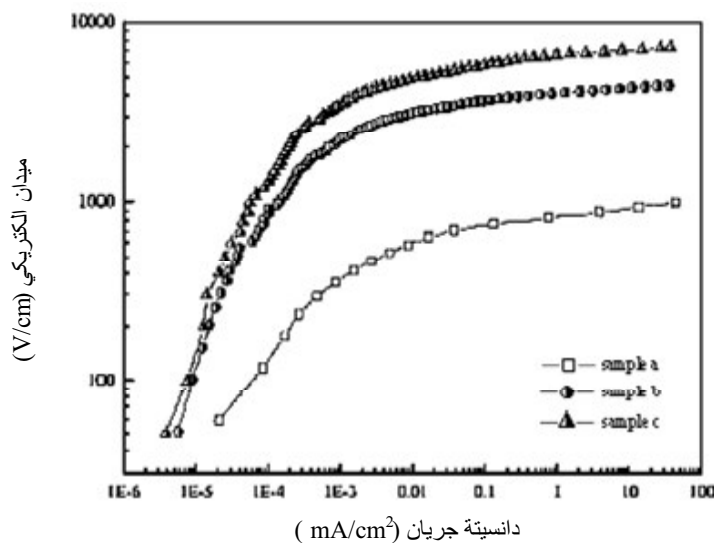
شکل ۷- برنامه پخت قرص‌های برقگیر

همچنین با توجه به نتایج حاصل از آنالیز فازی توسط XRD مشاهده می‌شود که دلیلی بر حضور تنگستن و یا کربن در پودرهای حاصل از آسیاب وجود ندارد لذا می‌توان چنین نتیجه گرفت که فرآیند آسیاب ناخالصی قابل توجهی وارد ترکیب برقگیر نکرده است. برای پودرهای SPEX شده پهن شدن شدید پیکها مشاهده می‌شود که این مساله به دلیل کاهش زیاد اندازه کریستالیتها در اثر آسیاب مکانیکی با انرژی بالا می‌باشد، که این کاهش اندازه ذرات با توجه به منحنی توزیع اندازه ذرات پودرها (شکل‌های ۱ و ۲) و عکسهای گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM، مشخص است. همان‌طور که در عکسهای گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مشاهده می‌شود اندازه ذرات پودر برای نمونه‌های b و c یعنی نمونه‌هایی که SPEX شده‌اند در ابعاد نانومتری می‌باشد که این امر با منحنی‌های توزیع اندازه ذرات حاصل از دستگاه زتاسایزر همخوانی کامل دارد.

بیشترین مقدار دانسیته نسبی برای نمونه‌های ساخته شده از پودرهای با ابعاد میکرونی، در حدود ۹۴ الی ۹۵٪ در دمای زینتر ۱۲۰۰°C و مدت زمان زینتر برابر ۱۵۰ دقیقه به دست آمده است، درحالی که مقدار دانسیته نسبی برای نمونه‌های ساخته شده از پودرهای نانومتری، بالاتر از ۹۸٪ می‌باشد و دمای زینترینگ این نمونه‌ها به ۱۰۰۰°C کاهش یافته است. برای هر دو گروه نمونه‌های SPEX شده مشاهده شد که با افزایش مدت زمان آسیاب، دانسیته نمونه زینتر شده افزایش پیدا کرد که این امر به احتمال بسیار زیاد به علت ریزش شدن کریستالیت‌های مخلوط اکسیدی می‌باشد. پدیده دیگری که در حین زینترینگ نمونه‌ها رخ داد، کاهش دانسیته نمونه‌ها در مدت زمان زینتر بالاتر از ۱۵۰ دقیقه و همین‌طور با افزایش دمای زینتر به بیش از ۱۰۰۰°C برای نمونه‌های b و c بود که این امر چنانکه [۲۱] Asokan و نیز [۲۲] Chen et al در مورد آن بحث کرده‌اند، به دلیل درشت شدن ریزساختار و کاهش مقدار بعضی عناصر نظیر Bi می‌باشد. مسلماً این افزایش دانسیته و در نتیجه کاهش تخلخل موجود در نمونه و همگن‌تر شدن ریزساختار نهایی که در نتیجه آسیاب مکانیکی با انرژی بالا رخ می‌دهد اثر بسیار مطلوبی بر کلیه خواص الکتریکی برقگیر خواهد داشت. همچنین کاهش دمای زینترینگ به مقدار ۲۰۰°C منجر به کاهش اندازه نهایی دانه‌ها می‌شود، که این مساله نیز به شدت باعث افزایش ضریب غیرخطی برقگیر (α) و نیز ولتاژ شکست (V_{BR})، چنانچه در نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های الکتریکی مشخص است، خواهد شد.

شکل (۸) منحنی I-V را برای نمونه‌های a و b و c نشان می‌دهد که به منظور مقایسه کردن، نتایج به صورت میدان الکتریکی (V/cm) بر حسب دانسیته جریان (mA/cm^2) آورده شده است. در جدول (۲) مقادیر

ولتاژ شکست و ضریب غیرخطی برقی α که از منحنی I-V استخراج شده‌اند آورده شده است، مشاهده می‌شود که ولتاژ شکست برای نمونه‌های a و b و c به ترتیب برابر ۷۰۰، ۴۵۰۰ و ۸۰۰۰ (V/cm) می‌باشد، که این افزایش ولتاژ شکست در اثر آسیاب پر انرژی، به علت ریزش دانه‌ها [۲۳] می‌باشد.

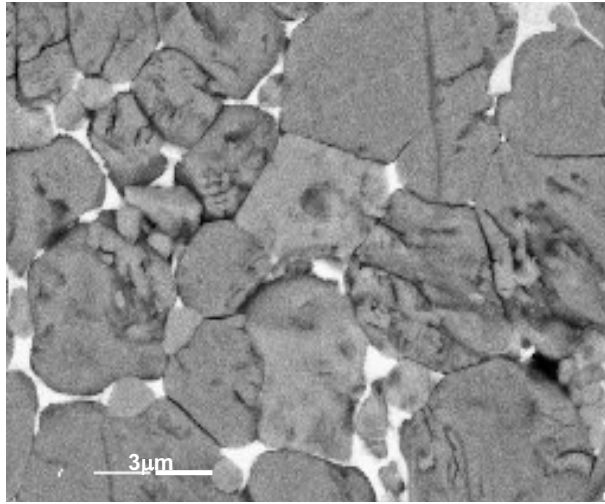


شکل ۸- منحنی I-V نمونه‌های زینتر شده

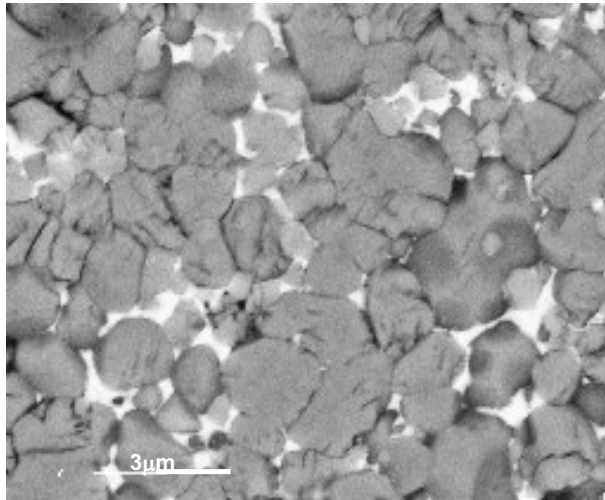
جدول ۲- خواص الکتریکی نمونه‌های مختلف: نمونه a: نمونه ساخته شده از پودری که فقط آسیاب دیسکی شده است، نمونه b: نمونه ساخته شده از پودری که ۱ ساعت SPEX شده است، نمونه c: نمونه ساخته شده از پودری که ۸۰ دقیقه SPEX شده است.

نمونه/خواص	ضریب غیر خطی (α)	ولتاژ شکست (V_{BR})	دمای زینتر ($^{\circ}C$)
نمونه a	۲۵	۷۰۰	۱۲۰۰
نمونه b	۴۵	۴۵۰۰	۱۰۰۰
نمونه c	۶۰	۸۰۰۰	۱۰۰۰

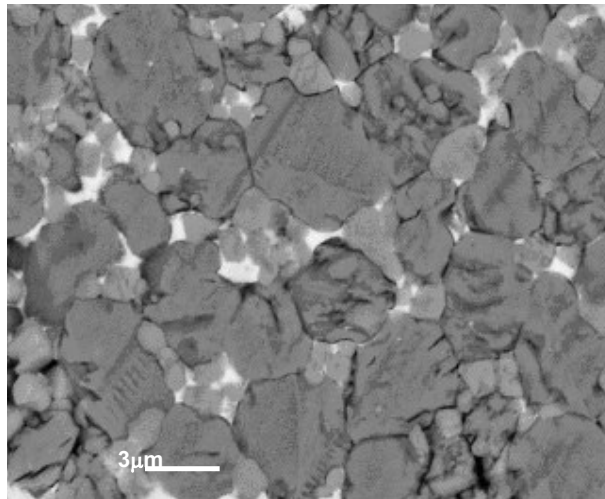
در جدول (۲) همچنین مشاهده می‌شود که مقادیر α برای نمونه‌های a و b و c به ترتیب ۲۵، ۴۵ و ۶۰ به دست آمده است و کم بودن مقدار α برای نمونه a به دلیل رنج وسیع اندازه دانه و کم بودن دانسیته پس از زینتر، در مقایسه با نمونه‌های b و c می‌باشد. همچنین برای هر گروه از نمونه‌ها مشاهده شد که با افزایش دما و یا زمان زینتر از مقادیر بهینه ذکر شده در بالا، مقدار α کاهش قابل توجهی پیدا کرد که این امر به دلیل رشد افراطی اندازه دانه می‌باشد [۲۴]. شکل‌های ۹ و ۱۰ و ۱۱ تصاویر SEM تهیه شده از نمونه‌های نهایی را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود اندازه دانه نهایی از نمونه a تا c به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است که این امر کاملاً منطبق با نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری‌های الکتریکی می‌باشد و لذا می‌توان نتیجه گرفت که آسیاب مکانیکی با انرژی بالا علاوه بر ریزش کردن اندازه دانه نهایی، باعث می‌شود که همگی عناصر افزوده شده یکنواخت‌تر پراکنده شوند که این امر علاوه بر بهبود خواص الکتریکی، خود عاملی در جلوگیری از رشد بی‌رویه دانه‌ها می‌باشد، زیرا عناصری که نقش کنترل اندازه دانه را دارند بهتر می‌توانند در مرز دانه‌ها توزیع شوند و از حرکت آنها جلوگیری کنند.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه a



شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) نمونه b



شکل ۱۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) نمونه c

۴- نتیجه گیری

استفاده از نانوپودرهای تولید شده توسط آسیاب مکانیکی با انرژی بالا (SPEX)، در ساخت برقیگرهای بر پایه اکسید روی سبب بهبود خواص الکتریکی برقیگر، نظیر ولتاژ شکست و ضریب غیر خطی (α) و نیز بهبود زینترپذیری و در نتیجه کاهش دمای زینترینگ برقیگر به میزان چشمگیری می‌شود، که این امر به دلیل کاهش اندازه نهایی دانه‌ها در ریزساختار برقیگر و همچنین هموژنیته بسیار خوب ریزساختار نهایی در اثر استفاده از نانوذرات در ساخت برقیگر می‌باشد.

مراجع

1. Matsuoka, M., Discovery of ZnO varistors and their progress for the two decades. Ceram. Trans., 1982, 3, 3-21.
2. Yet -ming, D.P. Birnie, W.D. Kingery (1997), Physical Ceramics, MIT Series Mat. Sci. & Eng., Wiley, New York.
3. Carlsson, J.M. et al., The effects of doping a grain boundary in ZnO with various concentrations of Bi. Surface Science 2003, 532-535, 351-358.
4. C.-H. Kim, J.-H. Kim, Microstructure and electrical properties of ZnO-ZrO₂-Bi₂O₃-M₃O₄ (M=Co, Mn). J. Eur. Ceram. Soc. Accepted 27 December 2003.
5. Bernik, S. et al., Influence of Bi₂O₃/TiO₂, Sb₂O₃, Cr₂O₃ doping on low-voltage varistor ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 1999, 19, 709-713.
6. Brankovic, Z. et al., Structural and electrical properties of ZnO varistors containing different spinel phases. Ceramic International 2001, 27, 115-122.
7. C. -H. Lu et al., Effects of additives and secondary phases on the sintering behavior of zinc oxide-based varistors. Materials Chemistry and Physics 2000, 62, 164-168.
8. C.-W. Nahm, H.-S. Kim, Effect of Pr₆O₁₁/CoO mole ratio on nonlinear properties and DC accelerated aging characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃-based varistors. Materials Letters 2002, 56, 379-385.
9. C.-W. Nahm, The electrical properties and d.c. degradation characteristics of Dy₂O₃ doped Pr₆O₁₁-based ZnO varistors. J. Eur. Ceram. Soc. 2001, 21, 545-553.
10. C.-W. Nahm, Influence of praseodymium oxide/cobalt oxide ratio on microstructure and electrical properties of zinc oxide varistor ceramics. Materials Chemistry and Physics 2003, 80, 746-751.
11. S.-Y. Chun, Mizutani, N., Mass transport via grain boundary in Pr-based ZnO varistors and related electrical effects. Materials Sci. & Eng. 2001, B 79, 1-5.
12. Hozer L. (1994), Semiconductor Ceramics Grain Boundary Effects, PWN Ltd., Poland.
13. Mahan, G.D., Levinson, M.L., Philipp, H.R., Theory of conduction in ZnO varistors. J. Appl. Phys. 50(4), April 1979.
14. Alamdari, H.D. et al., High Energy Ball milled Nanocrystalline ZnO varistors, Mater. Sci. Forum, 2000, 343, 908-917.
15. Matsuoka, M., Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. Jpn. J. Appl. Phys., 1971, 10, 736-746.
16. U.S. Patent, No. 6,620,346.
17. C. Phui Fah, J. Wang, Effect of high-energy mechanical activation on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors. Solid States Ionics 2000, 132, 107-117.
18. C.-W. Nahm et al./ Materials Chemistry and Physics 82 (2003) 157-164.
19. J. Wu. Et al./ Journal of the European Ceramic Society xxx (2004) xxx-xxx.
20. -C.-H. Kim, J.-H. Kim, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 2537-2546.
21. T. Asokan, G.N.K. Iengar, G.R. Nagabhushana, Studies on microstructure and density of sintered ZnO-based nonlinear resistors, J. Mater Sci. 22 (1987) 2229.
22. C.S. Chen, C.T. Kuo, I.N. Lin, Electrical properties of ZnO varistors prepared by microwave sintering process, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 4696.
23. G. Agarwal, R.F. Speyer, Effect of rate controlled sintering on microstructure and electrical properties of ZnO doped with bismuth and antimony oxides, J. Mater Res. 12 (1997) 2447.
24. X.Y. Kang, Y.Han, M.D. Tao, M.J. Tu, Analysis of ZnO varistors prepared from nanosize ZnO precursors, Mat. Res. Bull. 33 (1998) 1703.



سنتز نانو پودرهای سرامیکی به روش هیدروترمال

الهام خطیبی، پریسا اکبر شاهی، پرستو خوش اخلاق، حسین سرپولکی

گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

hsarpoolaky@iust.ac.ir

۱- مقدمه

تکنیک هیدروترمال در سالهای اخیر منجر به پیشرفتهای شگرفی در زمینه سنتز پودر شده است ولی در مورد تعریف دقیق آن اتفاق نظری وجود ندارد.

بطور کلی معنی لغوی هیدروترمال به آب گرم و اثر گرمایی آن در تولید چشمه ها و مواد معدنی و توزیع آنها اطلاق می شود [۱]. واژه هیدروترمال معمولاً به هر واکنش هتروژن در کنار حلالهای آبی یا مینرالیزرهایی تحت شرایط دما و فشار بالا برای حل کردن و تبلور مجدد موادی که تحت شرایط معمولی غیر قابل حل هستند اطلاق می شود.

در سال ۱۹۱۳ دو محقق دیگر، Morey & Niggli، سنتز هیدروترمال را به صورت زیر تعریف کردند: در سنتز هیدروترمال اجزا در دماهایی غالباً بالاتر یا نزدیک به دمای بحرانی آب (370°C) در ظروف در بسته (closed bombs) و همچنین در فشارهای بالا که منجر به افزایش قابل توجه حلالیت می شود در معرض واکنش با آب قرار می گیرند [۲].

بر طبق نظر Laudise (۱۹۷۰) رشد هیدروترمال به معنای رشد از محلول آبی در حالت محدود یا نیمه محدود میباشد [۳]. در حالیکه سه سال بعد Lobachev آن را به عنوان گروهی از روشها که در آنها کریستالیزاسیون از محلولهای آبی فوق گرمایش در فشارهای بالا انجام می شود، تعریف می کند [۴]. در سال ۱۹۸۵ Rabenau نیز سنتز هیدروترمال را به عنوان واکنشهای هتروژن در محیط آبی در دماهای بالاتر از 100°C و فشار ۱ atm تعریف کرد [۵].

Roy (۱۹۹۴) بیان می کند در سنتزهای هیدروترمال آب به عنوان کاتالیست و گاه به عنوان جزیی از فازهای جامد در دمای بالا (بیشتر از 100°C) و فشار بیشتر از چند اتمسفر عمل می کند [۶]. همچنین Yoshmura (۱۹۹۴) تعریف زیر را برای هیدروترمال ارائه داد: واکنشهایی که تحت شرایط دما و فشار بالا (1 atm و 100°C) در محلولهای آبی در یک سیستم بسته اتفاق می افتد [۷].

اغلب نویسندگان، سنتز هیدروترمال را مثلاً برای دمای بالای 100°C و فشار بالای ۱ atm تعریف می کنند اما در سالهای اخیر در اغلب نشریهها شرایط هیدروترمال بصورت زیر تعریف شده است:

"هر واکنش شیمیایی هتروژن که با حضور حلال (آبی یا غیرآبی) در بالای دمای محیط و در

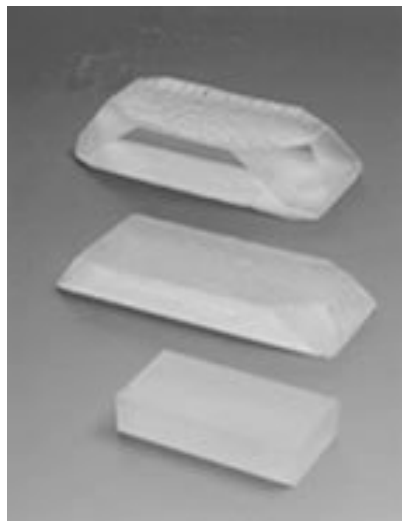
فشار بالای یک اتمسفر در سیستم بسته انجام شود فرایند هیدروترمال نامیده می شود [۸]."

علاوه بر این، با توجه به کاربرد فراوان واژه هیدروترمال و به علت عدم اتفاق نظر در تعاریف، ناهماهنگی بسیاری مشاهده می شود. مثلاً شیمیدانها از اصطلاح وسیع تر سولووترمال "solvothermal" که به معنی هر واکنش شیمیایی در حضور یک محلول در شرایط فوق بحرانی یا نزدیک به فوق بحرانی است، استفاده می کنند. این واژه اخیراً معرفی شده است و در واقع آخرین کار در این زمینه توسط زمین شناسانی که از CO_2 استفاده می کردند صورت پذیرفته است [۹، ۱۰].

از واژههای دیگری نیز مانند ammonothermal، alcohothermal، glycothermal و مشابه آنها، بسته به نوع

حلال مصرفی در چنین واکنش‌های شیمیایی، استفاده شده است. اگرچه هدف استفاده از حلال‌های متفاوت در واکنش‌های شیمیایی، کاهش دما و فشار می‌باشد اما در این زمینه Yoshimura عنوان جدید "فرآیند محلول یکنواخت" (soft solution processing) را برای فرآیندهایی که در دما و فشار نزدیک یا بالای شرایط محیط بودند را معرفی کرد [۱۱].

با وجود اینکه این واژه معنای گسترده‌ای دارد، فقط بخشی از تحقیقات هیدروترمال را می‌پوشاند و عمدتاً به فرآیندهای انحلال در شرایط محیطی و یا نزدیک به آن مربوط می‌شود. شکل (۱) تصویر بلورهای کوارتز سنتز شده به روش هیدروترمال را نشان می‌دهد.



شکل ۱- بلورهای هیدروکوارتز سنتز شده به روش هیدروترمال

۲- تاریخچه روش هیدروترمال

مطابق نظرات پروفیسور Seitaro Tsuboi واژه هیدروترمال در اوایل سال ۱۸۴۹ و توسط زمین‌شناسی انگلیسی (Sir.Rodcrick.Murchison 1792-1871) در رابطه با تاثیر آب و دمای بالا در ایجاد تغییرات در پوسته زمین مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. در فرهنگ زمین‌شناسی و در رابطه با پروسه‌ای که در هر مرحله نزدیک به مرحله انجماد ماگما (magma، گدازه، آمیزه خمیرمانند) باشد این واژه بسیار دیده می‌شود. بخصوص هنگامیکه یک ماگما سرد شده به مرحله‌ای می‌رسد که مایع باقیمانده شامل یک نسبت بزرگ از ترکیبات فرار و بخارشدنی (volatile) و عمدتاً آب است و سرد کردن بیشتر سبب ایجاد مینرال‌های خاص یا ذخایر معدنی می‌شود.

بیشتر توجه Tsuboi به عنوان یک پترولوژیست در تشریح طبیعت و چگونگی واکنش‌های مختلف درگیر با پروسه‌های هیدروترمال بود. قابل توجه است که در دهه‌های بعد آزمایشات وسیعی در دما و فشارهای بالا که آب در آنها نقش مهم و اصلی را ایفا می‌کند در آزمایشگاه‌ها قابل اجرا گردید که این امر مدیون توسعه ابزارها و روش‌های جدید می‌باشد. بغير از مباحث زمین‌شناسی، محققان سنتز مواد مهندسی نیز در بسیاری موارد با عکس‌العمل‌های هیدروترمال مواجه هستند و مطالعات زیادی در خصوص این سنتز مواد با این روش به طور وسیع و مؤثر تحقیق می‌کنند.

در علوم مهندسی مواد به طور معمول واژه سنتز هیدروترمال به "واکنش‌های هتروژن در محیط‌های نیمه آبی بالای دمای ۱۰۰°C و فشار یک اتمسفر اطلاق می‌شود.

تا قبل از سال ۱۹۰۰ میلادی، روش هیدروترمال جهت سنتز مینرال‌های کوارتز، فلدسپار، ولاستونیت و

بسیاری از مینرال‌های دیگر به کار برده می‌شد [۱۳]. متأسفانه اطلاعات مربوط به چنین تحقیقاتی کاملاً شناخته شده نبوده و اغلب در بدست آوردن شرایط رشد حدس و گمان به کار برده شده است.

شاید بتوان گفت اولین تجربه موفق در زمینه رشد کریستال توسط روش هیدروترمال در حدود ۸۰ سال پیش با استفاده از یک هسته کریستالی صفحه ای شکل در یک محلول آبی بوده است. به طوری که در آن زمان کریستال‌های درشت کوارتز آلفا را از این روش بدست آورده اند [۱۴، ۱۵].

در ژاپن برای اولین بار در سال ۱۹۲۶ توسط Dr.Katsurai تحقیقی تحت عنوان رفتار سودا در سنگ معدن آلومینیوم با استخراج هیدروترمال صورت گرفت. در طی جنگ جهانی دوم به دلیل عدم دسترسی برخی از کشورها به کریستال‌های کوارتز طبیعی، روش هیدروترمال در تولید مصنوعی این ماده مورد توجه قرار گرفت. پس از خاتمه جنگ کشورهای آمریکا و انگلستان مبادرت به صنعتی کردن تولید کریستال کوارتز به روش هیدروترمال نمودند همراه با پیشرفتهای تکنولوژیک، تحقیقات تتوریک و ارائه مدل‌های فیزیکی در مورد مکانیزم رشد، سرعت رشد، حالیت و خواص اکوستیکی کریستال‌های رشد یافته نیز سیر تکمیلی خود را طی نموده است [۱۶].

بعد از ۱۹۵۰ محققان دیگری، Prof. E. F. Osborn و Prof. O. F. Tuttle و Prof. Rustum Roy، از دانشگاه پنسیلوانیا از فرایند هیدروترمال برای سنتز مواد و همچنین جهت مطالعات فازی استفاده نمودند. آماده سازی هموزن مواد اولیه در مطالعات تعادل فازی بسیار مهم است و به همین دلیل از شرایط هیدروترمال برای آماده سازی استفاده می‌شود.

تحقیق در مورد نوعی بمب بنام morey که پس از جنگ جهانی دوم مورد استفاده شد توسط پروفیسور کیورا، Prof. Raisaku Kiyoura، در سال ۱۹۵۲ از طریق دگرگونی و سنتز هیدروترمال مورد بررسی قرار گرفت [۱۷]. در اواسط دهه ۷۰ نیز گزارش‌های گوناگونی مربوط به واکنش‌های هیدروترمال تهیه شد. نظر به اینکه این واکنش‌ها می‌توانند برای پروسه‌های سرمایی مثلاً برای آماده سازی پودر، زینترینگ و دیگر موارد بکار روند، بسیار مورد توجه قرار گرفتند. پودری که از این روش بدست می‌آید متراکم نیست بسیار ریز دانه است و توزیع اندازه ذرات آن بسیار محدود است و شامل تک کریستالها می‌باشد.

سپس اولین سیمپوزیم بین‌المللی در خصوص واکنش‌های هیدروترمال در مارس ۱۹۸۲ با هدف برقراری روابط بین محققان علمی در زمینه‌های مختلف را که با موضوع هیدروترمال سروکار دارند آغاز به کار کرد. بالاخره در ۲۵ سپتامبر همان سال گروه تحقیقاتی در زمینه واکنش‌های هیدروترمال شروع به کار کرد [۱۷].

۳- چگونگی فرآیند هیدروترمال

اخیراً در تکنولوژی‌های پیشرفته صنعت سرمایی تهیه پودرهای دانه‌ریز بویژه سنتز نانو پودرها از اهمیت زیادی برخوردار شده است. روش‌های آماده سازی پودرهای ریز را می‌توان به دو پروسه زیر تقسیم نمود:

۱. پروسه خردایش (کاهش سایز-breakdown)
۲. پروسه افزایش تدریجی سایز (build up)

در روش اول ذرات درشت به صورت فیزیکی و مکانیکی از طریق خرد کردن، آسیاب کردن و سایب به ذرات ریز تبدیل می‌شوند.

روش دوم اخیراً برای ایجاد پودرهای بسیار ریز پیشرفت کرده است. در این روش ذرات ریز به صورت شیمیایی از ذرات کوچکتر مثلاً توسط فرایندهای رسوب، سل ژل و آماده سازی هیدروترمال ساخته می‌شوند. بطور کلی پودرهای ایده آل دارای خواص زیر می‌باشد:

۱. ذرات پودر باید ریزتر از ۱ میکرو متر باشند.
۲. محدوده توزیع ذرات باریک باشد.

۳. آگلومره های ماکروسکوپی کم و یا اصلاً وجود نداشته باشد.

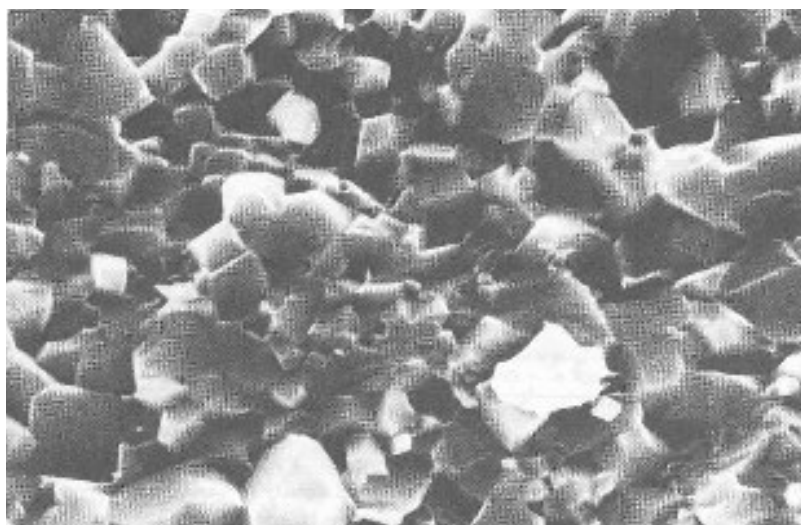
۴. یکنواختی یا هموژنیته

۵. ترکیب و خلوص کنترل شده

۶. خواص مکانیکی کنترل شده

۷. ریز ساختار کنترل شده

بمنظور دست یابی به پودری با چنین مشخصات، یکی از بهترین روشهای پیشنهادی روش سنتز هیدروترمال می باشد. در این روش مواد اولیه باید ترکیبات شناخته شده ای باشند که تا حد امکان خالص، ریز و هموژن شده اند [۱۸]. شکل ۲ ریزساختار پودر ریزدانه اکسید کروم سنتز شده به روش هیدروترمال تحت فشار ۱۰۰ MPa و دمای ۱۰۰°C به مدت ۳ ساعت را نشان می دهد.



شکل ۲- ریز ساختار پودر اکسید کروم تهیه شده به روش هیدروترمال تحت فشار ۱۰۰ مگاپاسکال و دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد بمدت ۳ ساعت

همانطور که گفته شد رشد کریستالی هیدروترمال پروسه ایست که در آن یک محلول آبی در دما و فشار بالا قرار داده می شود تا با انحلال یک ماده در یک بخش از سیستم و انتقال آن به بخش دیگر سیستم و ذخیره بر روی یک دانه یا بر روی کریستال های کوچک که به مخزن حامل epitaxy (رونشانی، رشد یک ماده بلورین روی یک بلور فرعی که در آن بلور فرعی ساختار بلور محصول را تعیین می کند) چسبیده اند صورت گیرد.

این مرحله معمولاً در یک اتوکلاو عمودی آب بندی شده (sealed) با یک اختلاف دمای T که در دو سر بالا و پایین آن وجود دارد و در فشار معینی انجام می شود.

معمولاً تغذیه یا nutrient در پایین ترین و گرمترین نقطه از اتوکلاو جای می گیرد و دانه ها در قسمت بالا و خنک تر انباشته می شوند. دانه ها صفحات تک کریستالی هستند که به طور صحیحی بر روی یک قاب سیمی مناسب جهت گیری کرده و انباشته شده اند.

در شرایط هیدروترمال، واکنش دهنده ها یی که به سختی حل می شوند، با واکنش مینرالایزرها یا حلال ها، به عنوان کمپلکس وارد محلول می شوند. از این رو می توان انتظار شرایط واکنش های انتقالی شیمیایی را داشت. به همین دلیل، برخی از کسانی که روی این مسأله کار می کنند، واکنش هیدروترمال را نوع خاصی از واکنش های انتقالی می دانند. به خاطر خواص ویژه فیزیکی، خصوصاً توان بالای انحلال، قابلیت فشرده گی بالا و انتقال جرم حلالها می توان انتظار وقوع هر یک از کاربردهای زیر را داشت:

- سنتز فازهای جدید یا پایداری کمپلکس‌های جدید
- رشد کریستال چندین ترکیب غیر ارگانیک
- آماده‌سازی مواد میکروکریستال مجزا با سایز و شکل مناسب جهت کاربردهای خاص
- خالص‌سازی سنگ‌های معدنی در استخراج فلزات
- تجزیه، اصلاح، خوردگی، اچ کردن

روش‌های گوناگونی جهت تولید پودرهای ریز تحت شرایط هیدروترمال وجود دارد که از آن جمله اکسیداسیون هیدروترمال، کریستالیزاسیون هیدروترمال، سنتز هیدروترمال، تجزیه هیدروترمال، رسوب دهی هیدروترمال را میتوان نام برد [۱۷].

۴- مزایای روش هیدروترمال

گرچه در هنگام بررسی این روش، از عبارت دمای بالا جهت کریستالیزاسیون استفاده می‌شود ولی در عمل دمای مورد استفاده در سنتز هیدروترمال در مقایسه با نقطه ذوب ماده بسیار کمتر بوده و کلیه مزایای دمای پایین کریستالیزاسیون در آن قابل حصول می‌باشد که عبارتند از:

- ۱- الف- ممانعت از تغییرات پلی مرفیک ناخواسته
ب- جلوگیری از افزایش فشار بخار برخی از مواد در دماهای بالا
ج- جلوگیری از ذوب غیر متجانس (incongruent melting)
د- جلوگیری از تجزیه برخی ترکیبات در دماهای بالا
ه- کاهش حلالیت زیاد ناخالصیهای ناشی از دمای بالا
و- طراحی ساده تر تجهیزات و سهولت کاربرد آنها
ز- کاهش کرنشهای یا تنش حرارتی و بنابراین کاهش مرزدانه با زاویه کم
ح- کنترل افت افزودنی‌ها (dopants) ناشی از فراریت آنها و بنابراین ایجاد یک توزیع مناسب از دوپانت در کریستال
ط- امکان رشد پلی فرمهای دما پایین برخی از مواد
- ۲- استفاده از یک سیستم بسته، توانائی کنترل اتمسفر و شرایط اکسیدی و یا احیای محیط و امکان سنتز مواد تحت شرایط اتمسفر معین را فراهم می‌آورد.
- ۳- از آنجا که محلولهای هیدروترمال نسبت به محلولهای تحت شرایط معمولی ویسکوزیته پایین تری دارند کنوکسیون محلول و انتقال جرم به طور مؤثری انجام گرفته، سبب ایجاد سرعتهای زیاد رشد می‌گردد.
- ۴- انتقال جرم در این روش توسط کنوکسیون انجام گرفته سبب ایجاد کریستالهای درشت در زمانهای معین می‌گردد.
- ۵- فرایند هیدروترمال حاوی یک فرایند جوانه زنی بوده، بنابراین امکان تولید انبوه کریستالهای با کیفیت و یکنواختی مطلوب را فراهم می‌آورد.

۵- تجهیزات روش هیدروترمال

اتوکلاو، کوره ها، ترموکوپل ها، کنترلر های دمایی از جمله تجهیزات اساسی مورد نیاز برای فرایند هیدروترمال می‌باشند.

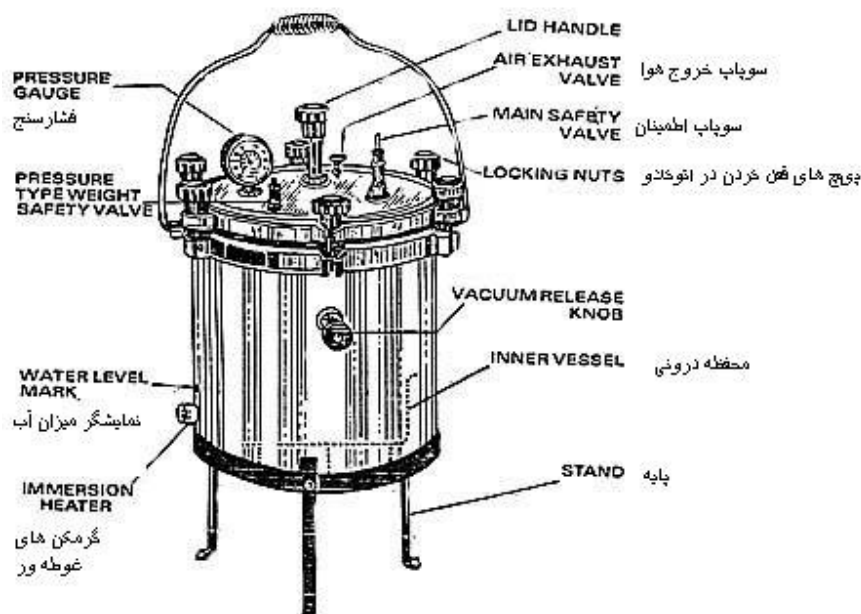
۵-۱- اتوکلاو

اتوکلاو مهمترین وسیله مورد استفاده بوده و بایستی به گونه ای طراحی شده باشد که توانایی تحمل

فشارهای بالا (تا 3000 atm) که همراه با افزایش دما را داشته باشد. ماده مورد مصرف می باید دارای مشخصه های استحکام بالا و مقاومت زیاد در برابر خوردگی قلیایی ها و محلولهای اسیدی باشد. در عین حال باید بتوان دستگاه را به راحتی آب بندی نموده و پس از خاتمه فرایند نیز به سهولت آن را باز نمود. شکل ۳ تصویر شماتیک اتوکلاوهای مصرفی را نشان میدهد.

تاکنون هیچ اتوکلاو ایده آلی طراحی نشده، بنابراین بایستی توجهات لازم در استفاده از دما، فشار و محلول مناسب در ارتباط با نوع اتوکلاو به کار بسته شود. سیستمهای موجود و مورد استفاده را بر اساس فشارهای کم، متوسط و زیاد طبقه بندی می نماید. انواع محفظه های مورد استفاده به طور خلاصه به شرح زیر می باشد:

- فشار پایین: محفظه های شیشه ای
- فشار متوسط: محفظه های فولادی
- فشار بالا: درپوشهای جوش داده شده
- روش بریجمن (Bridgeman) اصلاح شده [۱۹]
- درپوشهای مخروطی



شکل ۳- تصویر شماتیک یک اتوکلاو

۵-۲- کوره ها و اندازه گیری دما

نوع کوره های مورد استفاده در محفظه های هیدروترمال بستگی به چگونگی کنترل دمای مورد نیاز و گرادین های حرارتی مورد استفاده جهت کریستالیزاسیون دارد. از صفحات داغ گرم شده توسط نوارهای نیکروم می توان جهت رسیدن به دماهای تا 400°C استفاده کرد. برای دماهای بالاتر یا تغییرات حرارت کنترل شده تیوب های سرامیکی که توسط سیمهای نیکروم یا کنتال پیچیده شده باشند، مناسب هستند. با تغییر نحوه سیم پیچی و فاصله بین حلقه های آن می توان به محدوده وسیعی از گرادینهای حرارتی دست یافت.

جهت کنترل نه چندان دقیق دما می توان از یک ترانسفورماتور متغیر (variac) جهت منظم کردن کار کوره استفاده کرد. اندازه گیری دما عموماً توسط ترموکوپل های کروم - آلومل که در خارج از محفظه قرار می

گیرند انجام می شود. برای اندازه گیری داخلی از ترموکوپل های صفحه ای با ظرفیت حرارتی کم استفاده می شود. بر خلاف انتظار بایستی خاطر نشان کرد که گرادیان های حرارتی در میان دیواره محفظه بسیار کم و در حدود چند درجه است.

۶- معایب روش هیدروترمال

با وجود مزایای زیاد این روش، وجود برخی معایب مهم مانع از گسترش زیاد آن نسبت به سایر روشهای رشد کریستال شده است، به طوری که روش هیدرو ترمال اصولاً جهت تحقیق اولیه بر روی کریستالیزاسیون یک ماده به کار نمی رود و از آن در بررسیهای دقیق تر و یا تولید صنعتی موادی که در مورد آنها اطلاعات اولیه ای وجود دارد استفاده می گردد.

عمده ترین معایب روش هیدروترمال به صورت زیر می باشد:

- ۱- لزوم یک طراحی دقیق و مطمئن و استفاده از آلیاژهای مخصوص جهت محفظه فشار بالا
 - ۲- لزوم خنثی بودن شیمیایی، همچنین مقاومت در برابر خوردگی برای محفظه رشد
 - ۳- استفاده از دستگاههای بسیار پیچیده
 - ۴- سرعت کم رشد در مقایسه با روشهای رشد کریستال از مذاب
 - ۵- عدم مشاهده پیشرفت فرایند در حین رشد
 - ۶- نیاز به تعیین دقیق شرایط رشد قبل از شروع فرایند
 - ۷- نیاز به حضور مینرالایزر که منجر به تعیین شرایط رشد پس از تجربیات طولانی مدت می گردد.
 - ۸- افزایش هزینه آزمایشات در تجربیات ناموفق
 - ۹- عدم وجود اطلاعات تئوری کافی در مورد شیمی رشد
 - ۱۰- نیاز به وجود هسته های کریستالی با ابعاد قابل قبول و کیفیت بالا
- در ادامه برای آشنایی بیشتر به بررسی چند مثال در زمینه سنتز پودرهای سرامیکی ZrO_2 و $LaCr_2O_3$ به روش هیدروترمال می پردازیم:

مثال ۱- سنتز هیدروترمال اکسید زیرکونیوم ZrO_2

اکسید زیرکونیوم ماده ای دیرگداز است که دارای دانسیته بالا در حدود $5-6 \text{ g/cm}^3$ و سختی و چقرمگی شکست بالاست. این اکسید دارای هدایت حرارتی پائینی است و از لحاظ الکتریکی نیز بالای 600°C رساناست و به همین دلیل به عنوان سنسور اکسیژن کاربرد دارد. این ماده دارای پایداری شیمیایی مناسبی است و دمای کاربردی آن در حدود 2400°C است.

اکسید زیرکونیوم دارای کاربردهای فراوانی از جمله در سنسور اکسیژن، قالب پرس، رولر، گرمکن کوره های القائی و گلوله های آسیاب می باشد.

در کریستالیزاسیون هیدروترمال ZrO_2 ماده اولیه زیرکونیای آبدار آمورف است که از محلول $ZrCl_4$ در محلول ۳ نرمال NH_4OH بدست می آید. رسوب حاصل را در 120°C خشک کرده، و تحت شرایط هیدروترمال زیر فشار 100 atm و در 300°C بمدت ۲۴ ساعت قرار داده تا کریستالیزه شود. ZrO_2 منوکلینیک با اندازه دانه ۲۰ و ۴۰ نانومتر در محلول های KF و $NaOH$ بدست می آید. هم زیرکونیای منوکلینیک و هم زیرکونیای تتراگونال در محلول های آب خالص یا $LiCl$ یا KBr تهیه می شوند. میانگین اندازه کریستالها از طریق اندازه گیری با پراش اشعه X برای ZrO_2 منوکلینیک کمتر از 20 nm و برای تتراگونال زیر 15 nm بدست آمده است. تأثیر فشار بر روی محصول بین محدوده 100 MPa و 10 MPa نامحسوس می باشد.

برای رسوبدهی هیدروترمال ZrO_2 از محلول $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ و $YCl_3 \cdot 6H_2O$ به همراه $CO(NH_2)_2$ و ۳٪ مولی

$Y_2O_3-ZrO_2$ استفاده می شود. رسوب دهی یکنواخت هیدروترمال را تحت فشار ۳-۷ atm در دمای $150-220^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت انجام داده میشود. در دمای $150^{\circ}C$ محصول بدست آمده آمورف شده و در بالای $160^{\circ}C$ تک کریستالهای مکعبی یا منوکلینیک خواهیم داشت. میانگین اندازه کریستال ها برای زیرکونیای مکعبی از ۶ تا ۱۵ نانومتر است که با افزایش دما بیشتر خواهد شد و برای زیرکونیای منوکلینیک با افزایش دما از $160^{\circ}C$ تا $200^{\circ}C$ اندازه بلورها به ۷ تا 14 nm افزایش می یابد. این توزیع اندازه های بدست آمده در مقایسه با روشهای دیگر مانند رسوب دهی همزمان (co-precipitation) و مخلوط کردن اکسیدهای جامد بسیار مناسب می باشد. پس از فرایند هیدروترمال پودرها را شستشو داده و خشک می کنند. آخرین گام در زینترینگ، مقاومت در برابر آگلومراسیون در محصولات است که بسیار مهم است.

برای اکسیداسیون هیدروترمال ZrO_2 از پودر زیرکونیوم بعنوان ماده اولیه استفاده می شود. فلز با آب و یا محلول های تقطیر مجدد (redistilled) در تیوبی از طلا یا پلاتین قرار می گیرد. این کپسول در محفظه های آزمایشی در دمای بالای $700^{\circ}C$ در فشار 10 atm حرارت دیده، در $300^{\circ}C$ زیرکونیوم با آب واکنش داده و زیرکونیای منوکلینیک و آب تولید می نمایند.

برای $400^{\circ}C$ ، زیرکونیای منوکلینیک تنها محصول واکنش است. حین اکسیداسیون و هیدراتاسیون دانه های فلز زیرکونیوم به ذرات ریزتر به اندازه $20-30\text{ nm}$ تقسیم می شوند. اگر محلول $Ca(NO_3)_2$ یا $Y(NO_3)_3$ به جای آب خالص مورد استفاده قرار گیرند، زیرکونیای مکعبی در دمای بالای $500^{\circ}C$ تشکیل خواهد شد.

مثال ۲- سنتز هیدروترمال کرومات لاتانایوم $LaCrO_3$

$LaCrO_3$ و محلول های جامد ساخته شده از آن به علت دمای ذوب بالا ($2400^{\circ}C$)، دارای هدایت الکتریکی خوب و مقاوت شیمیایی زیادی در مقابل اکسیداسیون و خوردگی در دماهای بالا می باشد [۱۷]. تلاشهای زیادی در زمینه تهیه نمونه های خالص و متراکم این ماده صورت گرفته اما متأسفانه این ماده به سادگی و از طریق زینتر کردن توسط واکنش های حالت جامد بدست نمی آید. به طور مثال از حرارت دادن مخلوط La_2O_3 و Cr_2O_3 در هوا و در دمای $1400^{\circ}C$ فاز منفرد $LaCrO_3$ به سادگی تشکیل نمی شود. زینترینگ کرومات لاتانایوم نیز به دمای بالای $1600^{\circ}C$ نیاز دارد، که در چنین دمایی مشکل فراریت ترکیبات اکسید کروم پیش می آید.

$LaCrO_3$ خالص می تواند از طریق تبخیر و تجزیه حرارتی محلول لاتانایوم و کروم بدست آید که دمای مورد نیاز این واکنش $800^{\circ}C$ است. در ادامه نتایج بدست آمده از سنتز $LaCrO_3$ از طریق روش هیدروترمال که نسبت به روشهای دیگر مشکلات کمتری دارد مورد بررسی قرار می گیرد:

برای سنتز هیدروترمال کرومات لاتانایوم از هیدروکسید کروم به همراه $LaCrO_3$ به عنوان ماده اولیه و به منظور واکنش پذیری بهتر استفاده می شود. هیدروکسید کروم انتخابی $Cr_2O_3 \cdot 6/42H_2O$ دارای اگرگیتهای ریزدانه و طبق نتایج پراش اشعه X آمورف است.

La_2O_3 انتخابی نیز دارای مقدار کمی هیدروکسید، $La(OH)_3$ بوده که ترکیب آن توسط آنالیزهای حرارتی L.O.I و TG-DTA به صورت $La_2O_3 \cdot 0.95H_2O$ بدست آمده است.

La_2O_3 و Cr_2O_3 با نسبت مولی ۱:۱ کاملاً در استون با هم مخلوط می شوند. در حدود 1 g از مخلوط توسط قوس الکتریکی در یک کپسول پلاتینی با قطر داخلی $2/7$ و ضخامت $1/15\text{ mm}$ و طول 35 mm تقطیر شده، سپس کپسول تحت فشار بخار آب 100 MPa در دمایی بین 300 تا 700 درجه سانتیگراد و برای مدت ۳ تا ۲۴ ساعت حرارت داده می شود. اندازه گیری دما از طریق ترموکوپل کالیبره شده پلاتینی که به دیواره خارجی ظرف وصل است صورت می گیرد.

به منظور بررسی تأثیر اتمسفر، $1/6$ گرم پودر کروم به مخلوط داخل کپسول اضافه می گردد. کروم در فشار

بالا با H₂O واکنش داده و Cr₂O₃ و H₂ تولید کرده در نتیجه فشار اتمسفر داخل کپسول بتدریج کاهش می یابد.

مخلوط LaCrO₃ بدست آمده از مخلوط اولیه تا دمای ۶۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت در یک بوته پلاتینی حرارت داده شده و سپس به سرعت سرد می گردد.

سنتز LaCrO₃ تحت شرایط هیدروترمال

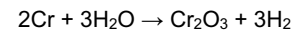
از نتایج آنالیز فازی (XRD) به نظر می رسد که محصولی که در ۳۰۰°C حرارت داده شده شامل La(OH)₃ بلورین و مقدار کمی LaCO₃(OH) باشد. چون در این محصول هیچ ترکیب بلورین یافت نمی شود ممکن است که هیدروکسید کروم هنوز به حالت آمورف وجود داشته باشد.

محصول ۴۰۰°C تقریباً همان LaCrO₃ بلورین است که نشان دهنده واکنش بین هیدروکسید لانتانیم و هیدروکسید کروم و آزاد کردن H₂O است. این محصول شامل LaCrO₃ ریز دانه با قطری در حدود ۰/۱ میلیمتر و بلورهای LaCO₃OH که به طور هیدروترمال رشد کرده اند می باشد. با افزایش دمای واکنش، میزان و اندازه بلورهای LaCO₃OH کاهش می یابد در حالی که میزان تولید LaCrO₃ افزایش می یابد. در دمای ۷۰۰°C تنها بلورهای LaCrO₃ در محصول مشاهده می شود که دارای دانه های هموزنی با سایز ۰/۷ میلیمتر می باشد.

LaCrO₃ بدست آمده به روش هیدروترمال دارای ساختمان اورتورمبیک با ثابت $a = 5.477 \text{ \AA}$ ، $b = 5.511 \text{ \AA}$ و $c = 7.758 \text{ \AA}$ است. برای LaCrO₃ خالص که در هوا تحت دمای بالای ۱۰۰۰°C بدست آمده، $a = 5.476 \sim 5.479 \text{ \AA}$ ، $b = 5.512 \sim 5.515 \text{ \AA}$ و $c = 7.752 \sim 7.758 \text{ \AA}$ است. همانطور که می بینیم نتایج با هم مطابقت قابل قبولی دارند.

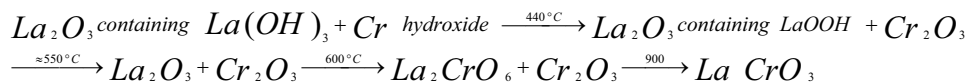
این نتایج نشان می دهد که تشکیل LaCrO₃ در دمایی در حدود ۷۰۰°C تحت شرایط هیدروترمال در زمان کوتاهی در حدود ۳ ساعت کامل می شود.

در آزمایشات انجام شده با پودر کروم، سنتز LaCrO₃ در دمای بالای ۴۰۰°C در داخل کپسول نیز انجام شده است. محصول در آزمایش با پودر کروم با محصول آزمایشهای بدون پودر کروم کاملاً مشابه بود. کاهش فشار اتمسفر توسط تولید هیدروژن در اثر واکنش زیر:



در دماهای بالای ۶۰۰°C تأثیر ناچیزی در تشکیل LaCrO₃ داشته است.

وقتی همان مخلوط اولیه La₂O₃ و هیدروکسید کروم، که در آزمایشات هیدروترمال مورد استفاده قرار گرفت، در هوا و فشار اتمسفر حرارت داده شده منجر به تشکیل LaCrO₃ در دمای بالاتر از ۷۰۰°C گردیده اما در دماهای پائین تر (مثلاً ۶۰۰°C) LaCrO₃ تشکیل نشده است. ولی مخلوطی از La₂CrO₆ همراه با مقدار کمی مخلوط La₂O₃ و Cr₂O₃ یافت شده است. مطابق نتایج حاصل از XRD و TG_DTA می توان گفت پروسه واکنش تشکیل LaCrO₃ در هوا به صورت زیر می باشد:



تشکیل LaCrO₃ به همراه اکسیداسیون اکسید کروم از مشخصه های واکنش بین La₂O₃ و Cr₂O₃ در هوا است. پودر LaCrO₃ بدست آمده در هوا و در دمای بالای ۹۰۰°C به طور غیر عادی متراکم است.

منابع و مراجع

- فرهنگ پیشرو آریانپور (شش جلدی)، منوچهر آریانپور کاشانی- بخرام دلگشایی، نشر الکترونیکی و اطلاع رسانی جهان رایانه، ۱۳۷۷ - جلد سوم

- 2- Morey, G. W. and Niggli, P., *The Hydrothermal Formation of Silicates*, A Review., J. Am. Chem. Soc., 35:1086-1130(1913)
- 3- Laudise, R. A., *The Growth of Single Crystals*, pp. 278-281, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1970)
- 4- Lobachev, A. N., (ed.), *Crystallization Processes under Hydrothermal* Rabenau, A., The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angew. Chem.*, (English Ed.), 24:1026-1040 (1985) *Conditions*, pp. 1-255, Consultants Bureau, New York (1973)
- 5- Roy, R., Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses., *J. Solid State Chem.*, 111:11-17 (1994)
- 6- Yoshimura, M. and Suda, H., Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite:
- 7- Past, Present, and Future, in: *Hydroxyapatite and Related Materials* (P. W. Brown and B. Constanz, eds.), pp. 45-72, CRC Press, Inc (1994)
- 8- handbook of hydrothermal processing/by K.Byrappa and Masahiro Yoshimura – provided by William Andrew Inc. - 2001
- 9- Roy, R., Fifty-year Perspective on Hydrothermal Research, in: *Proc. Workshop on Solvothermal and Hydrothermal Reacts.*, pp. 1.1-1.20, Sun Mess Kogawa (Jan. 22-24, 1996)
- 10- Tamma, G., *The State of Aggregation*, D. Van Nostrand Company (1925) 11-Yoshimura, M., Why, and How about Advanced Inorganic Materials, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 32: I-IV (1995)
- 11- Sir Roderick Murchison (1840s), (cited by S. Somiya)
- 12- Morey, G. W. J. Am. Ceram. Soc. 36 (1953)
- 13- Schafthaul, K. F. E., *Gelehrte Anzeigen Bayer. Akad.*, 20:557, 569, 575, 592 (1845)
- 14- Nacken, R., Hydrothermal Synthese als Grundlage für Züchtung Quarz-Kristallen, *Chem. Z.*, 74:745-749 (1950)
- 15- Ballman A. A., and R.A.laudise “*The art and science of crystal growth*” , Ed by J.J.Gilman Wiley, Newyork , 1963. p.231
- 16- hydrothermal reactions for materials science and engineering, Edited by S. Somiya, Elsevier Applied Science, 1989
- 17- Advanced Ceramics 3 , Ed by Shigeyuki Somiya , “*Hydrothermal synthesis in acid solutions- A review*” . 1990 . p . 163
- 18- Bridgman, p.w , “ *The physics of high pressure*” , Bell , London , 1949



استفاده از کامپوزیتهای سرامیک-فلز با قابلیت هدایت یونی در کاتد پیل‌های سوختی اکسید جامد (SOFC)

بهزاد میرفخرایی، امیر مقصودی پور، بابک رئیسی دهکردی و فتح‌ا... مضطرزاده

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

b-mirfakhraei@merc.ac.ir

چکیده: پیل‌های سوختی ابزاری هستند که انرژی شیمیایی سوخت را به طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند، از این رو، بازده بالاتری از روش‌های ترمومکانیکی دارند و اثر آنها بر محیط زیست بسیار ناچیز است. پیل‌های سوختی اکسید جامد از انواع دمای بالای این نوع ابزار تولید الکتریسیته هستند و قابلیت استفاده مستقیم از گاز طبیعی به عنوان سوخت را دارا هستند. در این مقاله ضمن بیان نحوه عملکرد پیل‌های سوختی اکسید جامد و نیازهای اساسی اجزای مختلف آنها، تاثیر مقدار رسوب اگزالاتی و دمای سینتر بر مشخصات کاتدی کامپوزیت اکسید بیسموت پایدار شده با اکسید ایتیریم و اکسید نقره (که در دمای بالاتر از 180°C تبدیل به نقره فلزی می‌شود)، مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای این منظور، کامپوزیت اکسید بیسموت دارای ۲۵ درصد مولی افزودنی اکسید ایتیریم $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ با ۴۵ درصد وزنی اکسید نقره و مقادیر مختلف رسوب اگزالاتی و دماهای سینتر ۷۵۰، ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد از نظر چگالی نسبی، تخلخل ظاهری، عبورپذیری و هدایت الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین نحوه توزیع نقره و اثر رسوب اگزالاتی بر ریزساختار به وسیله تصاویر SEM ارزیابی شد. اندازه‌گیری‌های انجام شده نشان داد که استفاده از مقادیر ۷ درصد وزنی رسوب اگزالاتی و ۴۵ درصد وزنی اکسید نقره در ترکیب، به تهیه محصولی با قابلیت عبورپذیری و هدایت الکتریکی می‌انجامد.

کلیدواژه‌ها: پیل سوختی اکسید جامد، کاتد کامپوزیت، اکسید بیسموت پایدار شده با اکسید ایتیریم، روش هم‌رسوبی.

۱- مقدمه

پیل سوختی یک دستگاه تبدیل انرژی است که انرژی شیمیایی سوخت را بدون نیاز به مرحله میانی سوختن، به طور مستقیم تبدیل به انرژی الکتریکی و گرما می‌کند. از این رو، بازده آن به مراتب بالاتر از روش‌های ترمومکانیکی می‌باشد. یک پیل سوختی می‌تواند مادامی که سوخت و عامل اکسیدکننده در الکترودها وجود داشته باشند، کار کند و تاثیر آن بر محیط اطراف، قابل صرف نظر کردن است [۱].

در جدول ۱ مشخصات بعضی از انواع مهم پیل‌های سوختی با یکدیگر مقایسه شده‌اند. بازده جریان الکتریسیته این پیل‌ها در حدود ۶۰-۵۰٪ می‌باشد که در صورتی که همانند سیستم‌های ترکیبی، از گرمای حاصل از انجام واکنش نیز استفاده گردد، امکان افزایش بازده تا ۹۰٪ وجود دارد. به علاوه پیل‌های سوختی کربنات مایع و اکسید جامد، به دلیل دمای کارکرد بالایشان، قابلیت استفاده از گاز طبیعی را دارا می‌باشند. امروزه در بین انواع پیل‌های سوختی، پیل‌های سوختی پلیمری و اکسید جامد از اقبال بیشتری برخوردار هستند [۱].

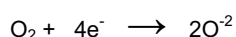
۲- مکانیزم کارکرد پیل‌های سوختی اکسید جامد

به طور کلی یک پیل سوختی از سه قسمت اصلی کاتد، الکترولیت و آند تشکیل شده است. اصول عملکرد پیل‌های سوختی در شکل ۱ نشان داده شده است. در این پیل‌ها، اکسیژن از طریق کاتد متخلخل به سیستم

جدول ۱- مشخصات فنی پیل‌های سوختی مختلف [۱]

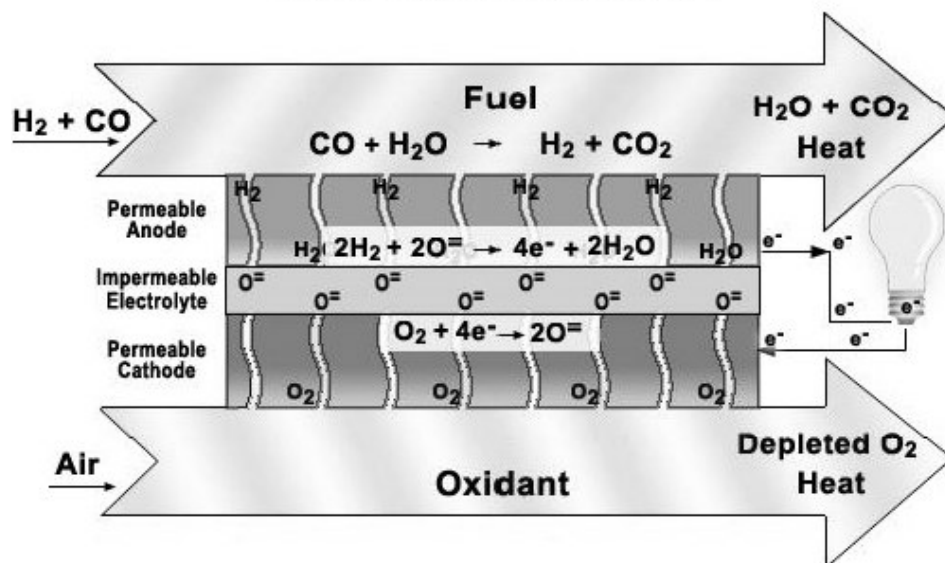
نوع پیل سوختی	الکترولیت	دمای کارکرد	سوخت	بازده الکتریکی
قلیایی (AFC)	هیدروکسید پتاسیم	۵۰-۲۰۰ °C	هیدروژن	۵۵-۵۰٪
متانول مستقیم (DMFC)	پلیمر	۶۰-۲۰۰ °C	متانول مایع	۵۵-۴۰٪
اسید فسفریک (PAFC)	اسید فسفریک	۱۶۰-۲۱۰ °C	هیدروکربن‌ها و الکل	۵۰-۴۰٪
پلیمری (PEMFC)	پلیمر	۵۰-۸۰ °C	هیدروکربن‌ها و متانول	۵۰-۴۰٪
کربنات مایع (MCFC)	نمک‌های مذاب	۶۳۰-۶۵۰ °C	گاز طبیعی و پروپان	۶۰-۵۰٪
اکسید جامد (SOFC)	سرامیک‌های هادی یون اکسیژن مانند YSZ	۶۰۰-۱۰۰۰ °C	گاز طبیعی و پروپان	۶۰-۴۵٪

وارد می‌شود و در مرزهای سه فاز (TPB)، شامل کاتد (هادی الکتریکی)، الکترولیت (هادی یون اکسیژن) و هوا به عنوان جزء دارای اکسیژن مولکولی، طبق واکنش زیر، مولکول اکسیژن تبدیل به یون اکسیژن می‌شود و به درون الکترولیت نفوذ می‌کند:



بدین ترتیب یک کاتد پیل سوختی می‌بایست قابلیت الکتروکاتالیستی مناسبی برای احیای اکسیژن از خود نشان دهد. از آنجایی که این ماده به عنوان یک جمع‌کننده جریان مورد استفاده قرار می‌گیرد، می‌بایست هدایت الکترونی مناسبی نیز داشته باشد. ترکیب دمای بالا و اتمسفر اکسیدکننده، منجر به بروز مشکلات زیادی برای ماده مورد استفاده در کاتد می‌شود. لذا علاوه بر دو مورد فوق، ماده مورد استفاده در کاتد باید در محدوده گسترده‌ای از فشار جزئی اکسیژن پایدار باشد، تخییر نشود، هیچگونه تغییرات فازی مخربی از خود نشان ندهد و در محدوده گسترده دمایی، اتصالی مناسب و با مقاومت بسیار پایین با الکترولیت تشکیل دهد [۹-۲].

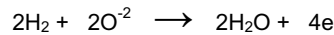
Solid Oxide Fuel Cell



شکل ۱- اصول عملکرد پیل سوختی دمای بالای الکترولیت جامد [۲]

یون اکسیژنی که در فصل مشترک کاتد و الکترولیت تولید می‌شود از طریق الکترولیت که یک هادی قوی یون اکسیژن با ساختاری کاملاً متراکم و فاقد تخلخل می‌باشد به سمت آند (الکتروکود سوخت) منتقل می‌شود. الکترولیت مرسوم از جنس ZrO_2 پایدار شده به وسیله Y_2O_3 می‌باشد که حد افزودنی ۱۰ درصد مولی، ساختار فلئوریت را پایدار می‌کند و به خاطر حضور یونهای متحرک O^{2-} ، هدایت یونی بالایی را دارا خواهد بود. یک الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد می‌بایست هدایت یونی بالا و هدایت الکترونی پایین، پایداری شیمیایی مناسب در مقابل الکترودها و گازهای ورودی، چگالی بالا جهت ممانعت از عبور سوخت و اکسیژن مولکولی و ضریب انبساط حرارتی متناسب با دیگر اجزای پیل سوختی داشته باشد. موادی نظیر CeO_2 و Bi_2O_3 دارای افزودنی‌های مختلف، در دماهای پایین‌تر، هدایت یونی بیشتری نسبت به زیرکونیای پایدار شده از خود نشان می‌دهند، اما با مشکلاتی نظیر پایداری در اتمسفر احیای شدید و استحاله‌های فازی مواجه هستند که جهت فائق آمدن بر این مشکلات مطالعات زیادی بر روی این مواد انجام می‌شود [۱۰].

یون اکسیژنی که از طریق الکترولیت به آند انتقال یافته است، در آند با سوخت مورد استفاده (مانند هیدروژن یا گاز طبیعی) طبق رابطه زیر واکنش کرده و الکترون آزاد می‌کند:



الکترون آزاد شده از طریق مدار خارجی برای واکنش مربوطه به کاتد برده می‌شود. این جابجایی الکترون، جریان الکتروسیسته مورد نظر را ایجاد می‌کند. از این رو ماده مورد استفاده در آند یک پیل سوختی می‌بایست خواص کاتالیستی موثر اکسیداسیون، هدایت الکترونی بالا، پایداری مکانیکی و شیمیایی در اتمسفر احیا (بخصوص قابلیت تحمل ناخالصی سولفور)، ضریب انبساط حرارتی متناسب با الکترولیت و دیگر اجزای پیل سوختی و ساختار فیزیکی با مقاومت کم در برابر انتقال سوخت داشته باشد [۲].

یک سرمت از جنس Ni/YSZ با هدایت الکترونی مناسب، این خواص آندی را در پیل‌های سوختی بر اساس الکترولیت YSZ، دارا می‌باشد. برخلاف الکترودهای سنتی، از آنجایی که امکان اکسیداسیون سوخت در کل سطح این آندهای کامپوزیتی وجود دارد، نیازی به طراحی خاص برای مرزهای سه فازی نیست [۱۰].

تلفات کلی در پیل‌های سوختی اکسید جامد به طور عمده توسط واکنشهای کاتدی کنترل می‌شوند. تلفات کاتدی شامل، قسمت اهمی، نفوذ گازی و مقاومت پلاریزاسیون کاتدی می‌باشند. مقاومت پلاریزاسیون کاتدی به دلیل احیای الکتروشیمیایی اکسیژن و واکنشهای همراه و فرآیندهای انتقال ایجاد می‌شود. برای دستیابی به کاتدی با قابلیت بالا، یک لایه میکروسکوپی متخلخل با توجه به طراحی پیل و ترکیب مواد مورد استفاده در کاتد نیاز است. در صورت کاربرد هندسه مناسب و تأمین گاز، تلفات اهمی به دلیل نفوذ گازی قابل صرف نظر کردن است. تلاشهای بسیاری برای افزایش کارایی کاتد توسط بهینه‌کردن مواد مورد استفاده در کاتد، ریزساختار متخلخل لایه کاتدی و فصل مشترک الکترولیت/کاتد انجام پذیرفته است [۱۱-۱۳].

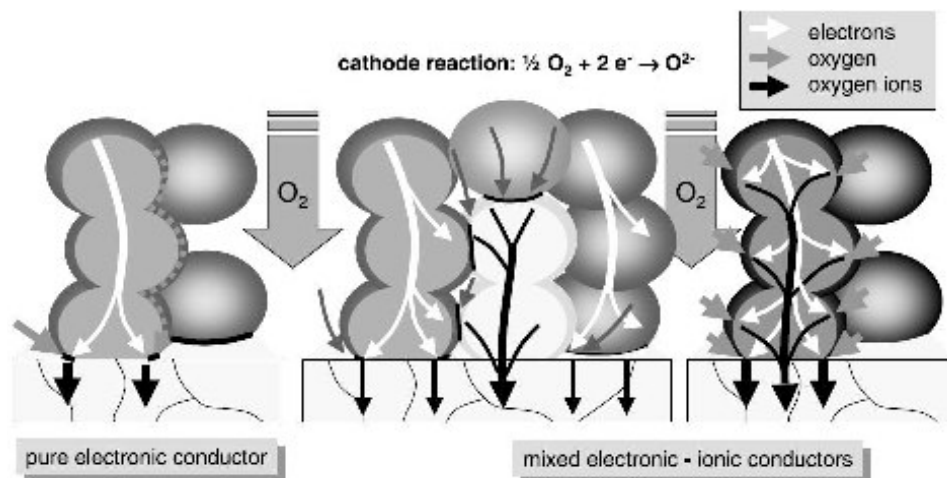
مواد مورد استفاده در کاتد SOFC به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱. هادیهای الکتریکی ۲ (EC) مانند فلزات و بعضی از اکسیدهای فلزی.

۲. هادیهای مخلوط یونی- الکترونی ۳ (MIEC) که به طور عمده اکسیدهای فلزی می‌باشند.

در کاتدهای EC، اکسیژن در فاز گازی (نفوذ گازی) و یا به صورت اجزای جذب شده، بر روی سطح ساختار الکتروکود متخلخل (نفوذ سطحی)، انتقال می‌یابد. با فرض یک الکترولیت ایده‌آل با هدایت الکتریکی ناچیز، اتصال اکسیژن به الکترولیت به مرز سه فازی (TPB) محدود می‌گردد. از این رو، مقاومت پلاریزاسیون به طور مستقیم به ریزساختار الکتروکود ارتباط دارد. در کاتدهای MIEC، یونهای اکسیژن همچنین می‌توانند در طول بالک ماده کاتد به سمت فصل مشترک الکترولیت حرکت کنند. در این حالت، مقاومت پلاریزاسیون به

ضریب نفوذ^۴ (D) یونهای اکسیژن، ضریب تبدیلی سطح^۵ (k) مواد کاتد و مقاومت انتقال از کاتد به الکترولیت وابسته است [۱۴]. در شکل ۲ مرزهای سه فازی و مسیر حرکت مولکول و یونهای اکسیژن در کاتدهای مختلف نشان داده شده است. در کاتدهای EC واکنش احیا به فصل مشترک کاتد و الکترولیت محدود می-شود، در حالی که در کاتدهای کامپوزیت هادی یونی- الکترونی، مرزهای سه فازی به درون حجم کاتد گسترش می-یابند [۱۵].



شکل ۲- مسیرهای حرکت الکترون، مولکول و یون اکسیژن در انواع کاتدهای پیل سوختی [۱۵]. (الف) کاتد هادی مختلط یونی- الکترونی، (ب) کاتد کامپوزیت هادی یونی- الکترونی، (ج) کاتد هادی الکترونی.

با توجه به خواص مورد نیاز برای کاتدهای SOFC، تا به امروز اکسیدهای فلزی بهترین انتخاب محسوب می-گردند. ساختارهای نوع پروسکایت^۶ (ABO_3)، با ترکیب $A(Mn, Co, Fe, Ni, Sr, Ca)$ ، که در آن لاتانیدها (Ln: معمولاً La) با افزودنی فلزهای قلیایی خاکی (Ca, Sr, A) بر روی مکانهای A و فلزات انتقالی (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) روی مکانهای B قرار می-گیرند. عمده-ترین مواد مورد استفاده در کاتد برای SOFC محسوب می-شوند. نوع ترکیب اثر مهمی روی خصوصیات الکترونیکی و الکتروکاتالیستی، پایداری شیمیایی، ضریب انبساط حرارتی و انطباق شیمیایی با الکترولیت دارد [۲].

پیل‌های سوختی اکسید جامد بر پایه YSZ، در دماهای نزدیک به 1000°C کار می-کنند. کارکرد پیل سوختی در این دماها مشکلاتی نظیر تنشهای حرارتی در فصل مشترک الکترولیت و الکتروکاتد، نفوذ درهم اجزای پیل سوختی و افت کارکرد را به همراه دارد. از این رو استفاده از هادیهای یونی که بتوانند در دماهای میانه ($600^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$) کار کنند، باعث دوام بیشتر پیل طی زمانهای طولانی می-شود. استفاده از الکترولیتهایی مانند سرات باریوم دارای افزودنی گادولینیوم^۷ ($BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-\delta}$) که توانایی کارکرد در دماهای فوق-الذکر را دارد، نیازمند الکترودهای جدیدی است که قابلیت کار با شرایط این الکترولیتها را داشته باشند. فلزاتی که فعالیت کاتالیستی مناسب و پایداری خوبی در دماهای بالا دارند (نظیر طلا، پلاتین و پالادیم) به عنوان الکترودهای SOFC بر پایه YSZ مورد بررسی قرار گرفته‌اند، اما قیمت بالای این مواد امکان استفاده تجاری از آنها را غیرممکن می-سازد. اما نقره نیز، که دارای قیمت بسیار پایین‌تری نسبت به موارد فوق است، خاصیت کاتالیستی بالایی برای احیای اکسیژن دارد. متأسفانه نقره به دلیل سرعت تصعید زیاد در دماهای بالا، گزینه

4 - Diffusion Coefficient
5 - Surface Exchange Coefficient
6 - Perovskite
7 - Gadolinium-doped Barium Cerate



مناسبی برای این مجموعه‌ها نیست و کاتدهای مورد استفاده در این پیلها به اکسیدهای پروسکایتی مانند LaMnO_3 و LaCoO_3 محدود می‌شوند [۵].

اما سرعت تصعید نقره در دمای 750°C تقریباً برابر $0.3/\mu\text{m}$ در سال می‌باشد که با کاهش دما بشدت از مقدار آن کاسته می‌شود. از این رو، نقره یک ماده مناسب برای استفاده در پیل‌های سوختی دمای متوسط می‌باشد. در عین حال استفاده از نقره خالص به عنوان الکترود دو مشکل اساسی ایجاد می‌کند. نقره خالص به دلیل اختلاف ضریب انبساط حرارتی زیادی که با الکترولیت‌های سرامیکی دارد، اتصال مناسبی با الکترولیت برقرار نمی‌کند. (ضریب انبساط حرارتی نقره و $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ به ترتیب برابر $10^{-6} \times 19$ و $10^{-6} \times 9$ می‌باشد). مشکل دوم این است که الکترود نقره در دماهای نه چندان زیاد 900°C - 850°C که دمای سینتر نمونه‌ها می‌باشد بسرعت متراکم می‌شود و در نتیجه تخلخل الکترود کاهش می‌یابد. این موضوع باعث کاهش شدید مواضع سه فازی گاز-الکترولیت-فلز می‌شود. اما با استفاده از این ماده به صورت یک کامپوزیت سرامیک-فلز، می‌توان بر مشکلات فوق فائق آمد و الکترودی با تخلخل مناسب به دست آورد. به علاوه در صورتی که این ماده سرامیکی دارای هدایت یونی نیز باشد، کامپوزیت حاصل دارای هدایت یونی-الکترونی خواهد بود که در نتیجه مواضع واکنش‌های الکتروشیمیایی، از فصل مشترک الکترود-الکترولیت فراتر رفته و در بهترین حالت به کل توده الکترود، گسترش پیدا می‌کند [۵].

بنابراین فاز سرامیکی مورد استفاده می‌بایست یک هادی یونی یا یک هادی مختلط یونی-الکترونی باشد. گزارش شده است که اکسید بیسموت پایدار شده با ایتریا (YSB) با ترکیب $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$ دارای خواص منحصر به فردی است. هادی‌های مختلط بر پایه اکسید بیسموت (مانند Ag-YSB) هدایت بالای اکسیژن را در دماهای میانه از خود نشان می‌دهند. مقاومت پلاریزاسیون این کاتدها، در دمای 600°C یک مرتبه توانی کمتر از سایر کاتدهای کامپوزیت (نظیر YSZ-LSM و GDC-LSM) می‌باشد [۱۶-۱۸]. از این رو در این بررسی تاثیر مقدار رسوب اگزالاتی و دمای سینتر بر خواص پس از پخت کامپوزیت اکسید بیسموت پایدار شده با اکسید ایتیریم و نقره با عنایت به خواص مورد نیاز یک کاتد پیل سوختی اکسید جامد مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳- فعالیتهای تجربی

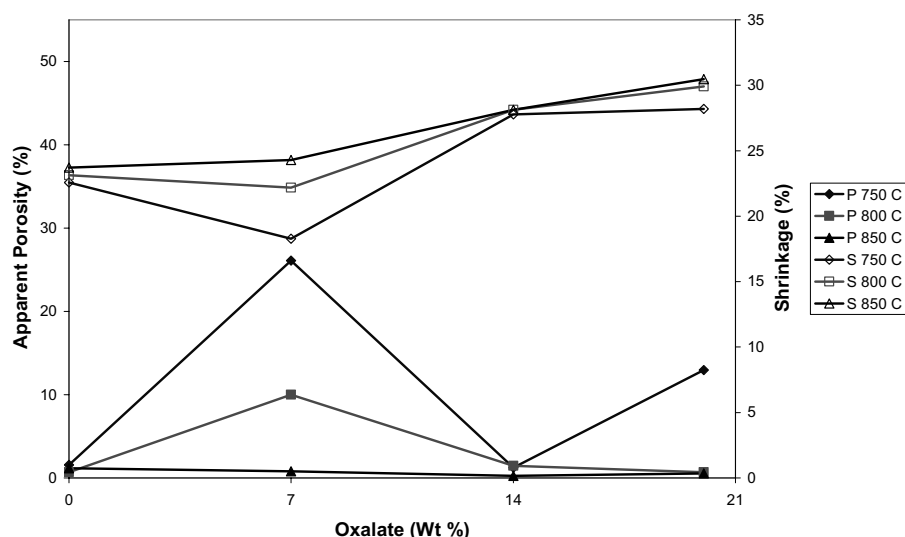
در این بررسی با انتخاب ترکیب اکسید بیسموت دارای ۲۵ درصد مولی افزودنی اکسید ایتیریم BY25 (که از این پس $\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$) که از این پس BY25 نامیده می‌شود، به عنوان یک ترکیب مرجع که دارای ساختار مکعبی می‌باشد، تاثیر مقادیر مختلف رسوب اگزالاتی و دمای سینتر، بر عبورپذیری گاز نیتروژن، چگالی نسبی، تخلخل ظاهری، انقباض پخت، هدایت الکتریکی و ریز ساختار قرص‌های پرس شده با ۴۵ درصد وزنی اکسید نقره (که در دمای بالاتر از 180°C تبدیل به نقره فلزی می‌شود) مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه اکسید بیسموت پایدار شده به وسیله اکسید ایتیریم از روش هم‌رسوبی اگزالات استفاده شد. برای این منظور، ابتدا نسبت‌های استوکیومتری از نیترات بیسموت، $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Riedel} > 98.5\%$) و نیترات ایتیریم، $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Aldrich} > 99.9\%$) توزین شدند و به محلول اسیدنیتریک رقیق اضافه شدند. این مخلوط به مدت دو ساعت به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد تا محلول شفاف حاصل شود. سپس محلول اسید اگزالیک با غلظتی متناسب با یونهای فلزی بیسموت و ایتیریم موجود در محلول اولیه تهیه شد. در ادامه، محلول شفاف اسید نیتریک و نیترات‌های بیسموت و ایتیریم به وسیله بورت و به صورت قطر قطر به محلول اسید اگزالیک که با سرعت همزده می‌شد اضافه گردید تا رسوب سفید رنگ اگزالاتی حاصل شود. پس از پایان مرحله رسوب‌گیری، رسوب حاصل به وسیله کاغذ صافی از محلول جدا شد و در دمای 110°C خشک شد و در ادامه در دمای 800°C حرارت داده شد.

برای بررسی اثر رسوب اگزالاتی کلسینه نشده بر مقدار تخلخل ظاهری و عبورپذیری نمونه‌ها، مخلوط‌هایی با

مقادیر صفر، ۷، ۱۴ و ۲۰٪ وزنی رسوب اگزالاتی تهیه شدند. مقدار پودر BY25 کلسینه شده موجود در ترکیب، تابعی از مقدار اکسید نقره و رسوب اگزالاتی ترکیب می‌باشد. مخلوط مواد مورد بحث جهت هموزن شدن بهتر، ۱۶ ساعت در محیط استن در جارمیل مخلوط شدند. برای بهبود قابلیت پرس، به پودر همگن حاصل پس از خشک شدن در دمای 110°C ، ۵ درصد وزنی محلول CMC با غلظت ۲ g/lit اضافه شد و ۲۴ ساعت جهت همگن شدن پودر به آن زمان داده شد. پس از آماده‌سازی پودر، از پرس تک محور برای شکل‌دهی نمونه‌ها استفاده شد. نمونه‌های پرس شده، قبل از عملیات پخت در دماهای 750°C ، 800°C و 850°C ، در دمای 110°C خشک شدند. برای بررسی شرایط نمونه‌ها جهت استفاده در کاتد پیل‌های سوختی اکسید جامد، انقباض پخت، چگالی نسبی، تخلخل ظاهری و هدایت الکتریکی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. همچنین برای بررسی وضعیت راه به در بودن تخلخل‌های ایجاد شده، عبورپذیری نمونه‌ها به وسیله دستگاه فراتراوا موجود در پژوهشگاه مواد و انرژی اندازه‌گیری شد.

۴- نتایج و بحث

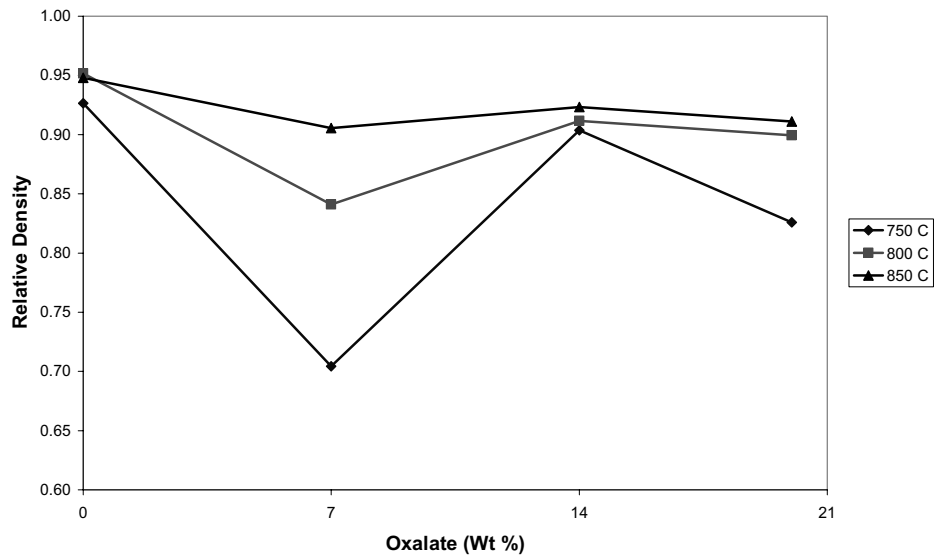
مقادیر چگالی نسبی، تخلخل ظاهری و انقباض پخت نمونه‌های دارای مقادیر مختلف رسوب اگزالاتی که در دماهای 750°C ، 800°C و 850°C سینتر شده‌اند، در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.



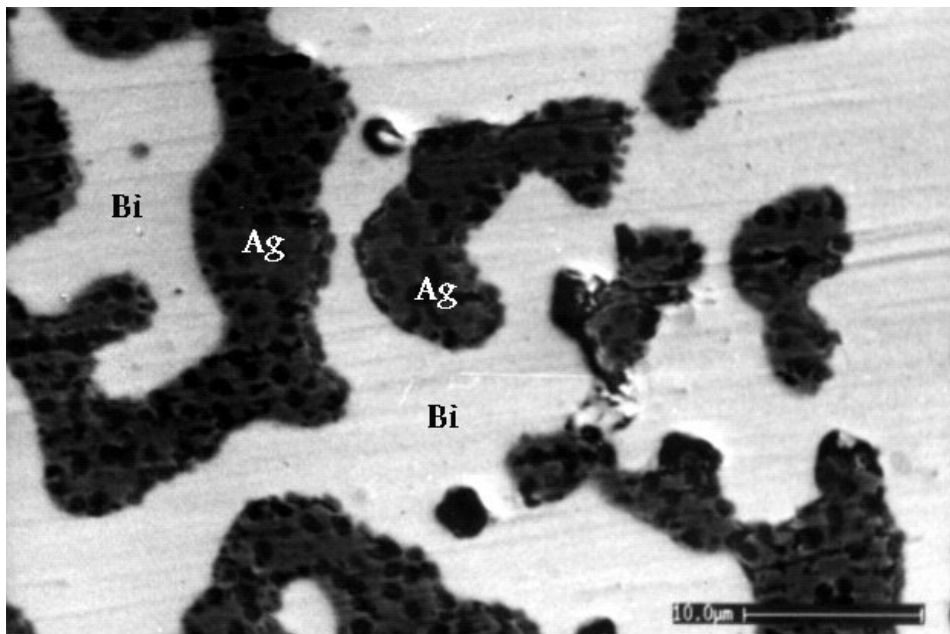
شکل ۳- تغییرات انقباض پخت و تخلخل ظاهری بر حسب میزان رسوب اگزالاتی (S: انقباض پخت، P: تخلخل ظاهری)

بر اساس تئوری گذردهی^۸ در صورتی که توزیع ذرات فاز ثانویه در یک کامپوزیت به صورت بی‌نظم فرض شود، هنگامیکه جزء حجمی آن ماده در ترکیب کلی به بیش از یک سوم افزایش پیدا کند، امکان برقراری ارتباط بین ذرات فاز ثانویه وجود دارد [۵]. از این رو، در این نمونه‌ها با توجه به اینکه جزء حجمی فلز نقره آزاد شده در همه ترکیبها بیش از ۳۳ درصد می‌باشد، لذا ذرات نقره با یکدیگر مرتبط هستند. از آنجایی که هدایت الکتریکی فاز زمینه (اکسید بیسموت) در دمای محیط بسیار ناچیز است، هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها مربوط به فاز نقره است که بر اساس تئوری فوق یک شبکه پیوسته را تشکیل داده است. چگونگی اتصال ذرات نقره به یکدیگر در نمونه سینتر شده در دمای 850°C به وسیله تصویر الکترون برگشتی و تصویر الکترون ثانویه همان سطح در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده‌اند. در شکل ۵ گروهی از ذرات نقره (به

رنگ تیره) که کاملاً به یکدیگر متصل شده‌اند در کنار ذرات مجزای نقره در فاز زمینه نشان داده شده‌اند. بررسی‌های بیشتر میکروسکوپی با بزرگنمایی کمتر ایجاد یک شبکه به هم پیوسته کلی را نشان می‌دهند [۱۹]. این مساله وجود هدایت الکتریکی در نمونه‌ها را توجیه می‌کند. بر این اساس، با توجه به قابلیت سینتر بهتر فلز نقره نسبت به BY25 در دماهای پخت نمونه‌ها، سینتر نمونه‌ها به مقدار زیادی تحت تاثیر نحوه سینتر نقره قرار می‌گیرد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، در نمونه سینتر شده در دمای ۸۵۰°C تخلخل بسیار کمی مشاهده می‌شود که نتایج تخلخل ظاهری این نمونه‌ها را نیز تایید می‌کند.



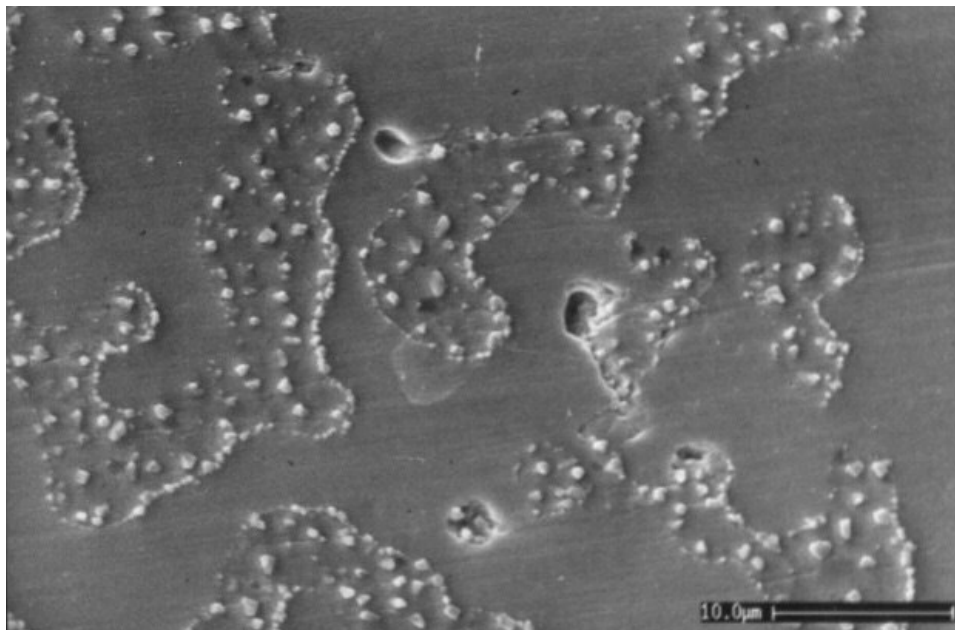
شکل ۴- تغییرات چگالی نسبی بر حسب میزان رسوب اگزالاتی



شکل ۵- تصویر الکترون برگشتی از سطح پولیش شده نمونه فاقد رسوب اگزالاتی (سینتر شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد)

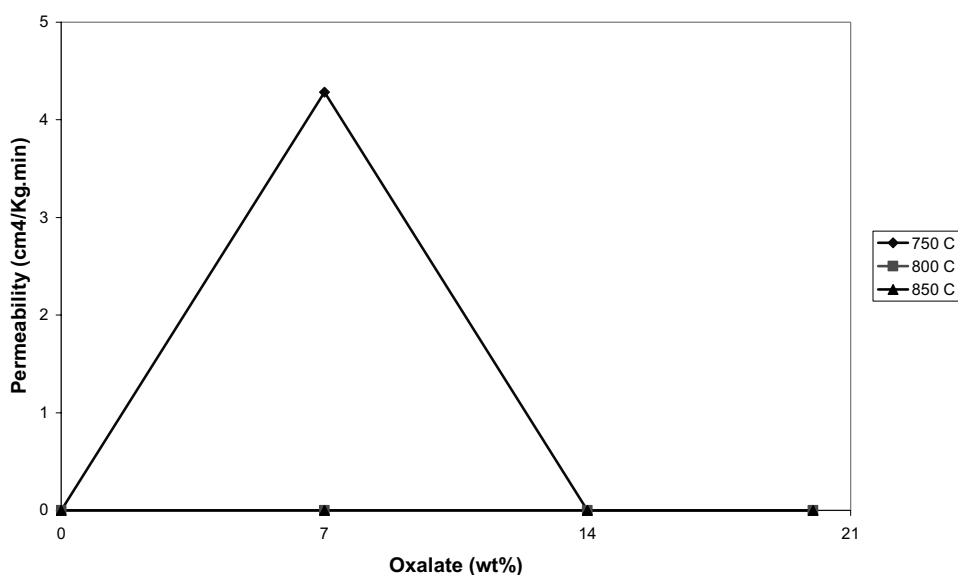
در نمونه‌های فاقد رسوب اگزالاتی، تخلخل ظاهری نمونه‌ها برابر صفر می‌باشد. در این نمونه‌ها، نقره موجود

در قطعه فرایند سینتر را تا جایی پیش برده است که تخلخلهای موجود در قطعه حذف شده‌اند و تنها مقدار کمی تخلخل بسته (با توجه به چگالی نسبی در شکل ۴) در سیستم باقی مانده است.



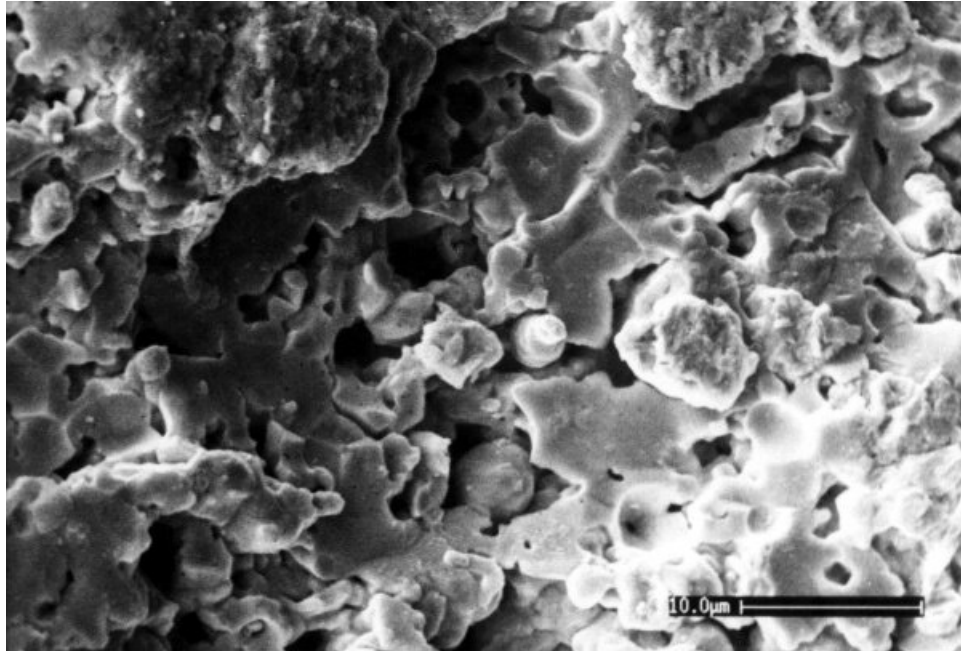
شکل ۶- تصویر الکترون ثانویه از شکل ۵

اما اضافه شدن ۷ درصد وزنی رسوب اگزالاتی به ترکیب باعث ایجاد تخلخلهایی در نمونه می‌شود که تنها سینتر این نمونه‌ها در دمای 850°C توانایی حذف آنها را دارد. عدم حذف این تخلخلها باعث کاهش چگالی نسبی و انقباض پخت نمونه‌ها می‌شود (شکل‌های ۳ و ۴). تخلخل به جا مانده پس از سینتر نمونه در دمای 750°C به صورتی است که در این نمونه عبورپذیری نیز مشاهده می‌شود (شکل ۷). همانطور که شکل ۸ نشان می‌دهد، با اضافه شدن ۷ درصد وزنی رسوب اگزالاتی به ترکیب، تخلخلهایی در نمونه ایجاد می‌شوند که شرایط لازم برای عبورپذیری نمونه را تامین می‌کنند.



شکل ۷- تغییرات عبورپذیری بر حسب مقدار رسوب اگزالاتی

افزایش مقدار رسوب اگزالاتی موجود در ترکیب به ۱۴ درصد وزنی، باعث کاهش مجدد تخلخل و حذف عبورپذیری می گردد. اما افزایش بیشتر رسوب اگزالاتی به ۲۰ درصد وزنی در نمونه سینتر شده در دمای 750°C اندکی تخلخل به جا می گذارد. به نظر می رسد که این حفرات باقی مانده در نمونه بقایای پودر رسوب اگزالاتی تجزیه شده و مسیرهای ایجاد شده به هنگام خروج گازهای حاصل از تجزیه می باشند که دمای سینتر برای حذف آنها کافی نبوده است.



شکل ۸- تصویر ریزساختار سطح شکست نمونه دارای ۷ درصد وزنی رسوب اگزالاتی (نمونه در دمای 750°C درجه سانتیگراد سینتر شده است).

رسوب اگزالاتی اضافه شده به ترکیب اثر دوگانه‌ای بر ریزساختار دارد. در مرحله تجزیه این رسوب که در دمای حدود 300°C اتفاق می افتد، کاهش حجم زیادی حاصل می شود که در نتیجه تخلخل از خود به جا می گذارد. به علاوه تجزیه رسوب مذکور تولید حجم قابل توجهی گاز می کند که این مساله نیز تخلخلهای راه به دری در سیستم ایجاد می کند. اما محصول تجزیه، پودر ریز دانه و فعالی است که با افزایش دما به مقدار ماکزیمم، امکان سینتر سریعتر نمونه را فراهم می کند. افزایش و کاهش مشاهده شده در تخلخل ظاهری و عبورپذیری نمونه‌ها ناشی از رقابت دو عامل فوق‌الذکر می باشد.

۵- نتیجه گیری

اندازه‌گیری‌های انجام شده نشان داد که استفاده از مقادیر ۷ درصد وزنی رسوب اگزالاتی و ۴۵ درصد وزنی اکسید نقره در ترکیب، به تهیه محصولی با قابلیت عبورپذیری می انجامد. از آنجایی که این ترکیب دارای هدایت الکتریکی نیز می باشد، امکان استفاده از آن در کاتد پیل سوختی وجود دارد. بدین ترتیب استفاده از رسوب اگزالاتی به عنوان روشی جهت ایجاد حفرات و تخلخلهای بزرگ و راه به در، که در این پژوهش به صورت ابتکاری مورد بررسی قرار گرفت، روش مناسبی برای ایجاد مقدار بهینه تخلخل در قطعات می باشد. در عین حال، تجزیه رسوب اگزالاتی با رفتاری دوگانه، علاوه بر ایجاد تخلخل، پودر ریزدانه و فعالی از خود به جا می گذارد که افزایش مقدار این پودر به سینتر نمونه کمک می کند و تغییر مقدار آن از حد بهینه، باعث کاهش تخلخل ظاهری و عبورپذیری قطعات می گردد.

مراجع

1. A Boudghene Stambouli and E. Traversa, "Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6 433-455, (2002).
 2. W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm, "Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications", Vol. 1&2, John Wiley & Sons, (2003).
 3. P. Holtappels, "Fabrication and Performance of Advanced Multi-layer SOFC Cathodes", *J. Eur. Cer. Soc.*, 22 41-48 (2002).
 4. R. E. Willford, "Engineered Cathodes for High Performance SOFCs", *J. Power Sources*, 128 45-53 (2004).
 5. Z. Wu, and M. Liu, "Ag-Bi_{1.5}Y_{0.5}O₃ Composite Cathode Materials for BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃-Based Solid Oxide Fuel Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [5] 1215-20 (1998).
 6. J. Fleig, "On the Width of the Electrochemically Active Region in Mixed Conducting Solid Oxide Fuel Cells Cathodes", *J. Power Sources*, 105 228-238 (2002).
 7. K. Sasaki, J. P. Wurth, R. Gschwend, M. Godickemeier and L. J. Gauckler, "Microstructure-Property Relations of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes and Current Collectors", *J. Electrochem. Soc.*, 143 [2] 530-543 (1996).
 8. T. Horita, "Imaging of Oxygen Transport at SOFC Cathode/Electrolyte Interfaces by Novel Technique", *J. Power Sources*, 106 224-230 (2003).
 9. C. Xia, M. Liu, "Composite Cathode Based on Ytria Stabilized Bismuth Oxide for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *Applied Physics Letters*, 82 [6] 1-4 (2003).
 10. S. C. Singhal and K. Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design and Applications", Elsevier, (2002).
 11. C. W. Tanner, K. Z. Fung and A. V. Virkar, "The Effect of Porous Composite Electrode Structure on Solid Oxide Fuel Cell Performance (Theoretical Analysis)", *J. Electrochem. Soc.*, 144 [1] 21-30 (1997).
 12. M. J. Jorgensen, S. Primdahl, and M. Mogensen, "Characterization of Composite SOFC Cathodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 44 4195-4201 (1999).
 13. C. Xia, W. Rauch, W. Wellborn, and M. Liu, "Functionally Graded Cathodes for Honeycomb Solid Oxide Fuel Cells", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 [10] A217-A220 (2002).
 14. M. Liu, "Transport and Surface Properties of Sr_{0.25}Bi_{0.5}FeO_{1.5} Mixed Conductor", *Solid state Ionics*, 149 299-307 (2002).
 - A. Weber and E. I. Tiffee, "Materials and Concepts for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) in Stationary and Mobile Applications", *J. Power Sources*, 127 273-283 (2004).
 15. J. Fouletier, "Low-Temperature Oxygen Electrode Reaction on Bismuth Ruthenium Oxides/Stabilized Zirconia", *Solid states Ionics*, 107 191-201 (1998).
 16. K. Barthel, "Thermal Spraying and Performance of Graded Composite Cathodes as SOFC-Components" 5th international symposium on functionally graded Materials, Germany, (1998).
 17. K. Wu, S. Xie, G. S. Jiang, W. Liu, C.S. Chen, "Oxygen Permeation Through (Bi₂O₃)_{0.74}(SrO)_{0.26}-Ag (40% v/o) Composite", *Journal of Membrane Science*, 188 189-193 (2001).
۱۸. بهزاد میرفخرایی، بررسی عوامل موثر بر رفتار ترکیبات اکسید بیسموت پایدار شده با اکسید ایتیریم جهت کاربرد در کاتد پیل‌های سوختی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۸۴.