

اثر افزودنی اکسیدایتریم بر پایداری ساختار اکسیدبیس‌موت

مسعود علیزاده*، امیر مقصودی پور، فتح الله مضطرزاده، کامران احمدی و فهیمه قادری

پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۶/۴/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۶/۱۰/۱۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۶/۱۲/۲۳

چکیده ترکیب 75% mol Bi₂O₃-25% mol Y₂O₃ در سیستم Bi₂O₃-Y₂O₃ به منزله ترکیب پایه با بالاترین هدایت یونی قابلیت پایداری سازی فاز مکعبی δ-Bi₂O₃ را دارد. این ترکیب به روش مخلوط حالت جامد تهیه شد و پس از گرانول سازی، نمونه‌ها به شکل قرص در آورده شدند. نمونه‌های تهیه شده در دمای ۹۵۰°C و به مدت ۳۶ ساعت تف جوشی شدند. آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان دهنده تثبیت فاز مکعبی در دمای پایین بود. هم چنین با انجام فرآیند پیرسازی در دمای ۶۰۰°C و مدت ۷۲ تا ۳۰۰ ساعت روی نمونه‌های تف جوشی شده و انجام آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد که تغییر فاز مکعبی به رهموهدرال در نمونه‌ها ایجاد می‌شود.

کلمات کلیدی اکسیدبیس‌موت، اکسیدایتریم، فاز مکعبی، پیرسازی، فاز رهموهدرال.

Effect of Yttrium Additive Oxide on Phase Stability of Bismuth Oxide

M. Alizadeh*, A. Maghsoudipoor, F. Moztarzadeh, K. Ahmadi and F. Ghaderi.

Materials and Energy Research Center

Abstract 75% mol Bi₂O₃-25% mol Y₂O₃ has the highest conductivity in Bi₂O₃-Y₂O₃ system. This compound will create δ-Bi₂O₃ cubic phase due to sintering at high temperatures. The mixtures were prepared by solid state reaction technique. After preparing granules, Experimental samples were fabricated by uniaxial pressing and followed isocratic pressing, then samples have sintered at 950°C for 36h. X-ray diffraction (XRD) analyses detected δ-Bi₂O₃ as the sole stable phase in all samples. Also, the annealing process was carried out on samples at 600°C duration between 72 to 300 h. X-ray diffraction (XRD) analyses on samples detected that the δ-Bi₂O₃ phase transfer to rhombohedra phase.

Keywords Bismuth Oxide, Yttrium Oxide, Cubic Phase, Aging Process, Rhombohedra Phase.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی.

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱، دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۸۸، پیام‌نگار: m-alizadeh@merc.ac.ir

۱- مقدمه

اکسید بیسموت دارای دو پلی مرف بلوری مختلف است. فاز مکعبی $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ آن در دماهای بالای 730°C تا دمای ذوب آن یعنی 835°C پایدار است و فاز دیگر آن فاز منوکلینیک است که در دماهای زیر دمای 730°C پایدار است. البته دو فاز میانی دیگر با نام های فاز تراگونال ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) و مکعبی مرکزدار (Bi_2O_3) نیز در تحقیقات مشاهده شده است که این دو فاز میانی نیمه پایدارند [۵،۱].

ساختار $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ از نوع CaF_2 مکعبی است که به دلیل داشتن ۲۵ درصد جای خالی از فضاهای آنیونی آن، هدایت یونی بالایی دارد [۸،۶،۴،۱]. این مسئله موجب شد تا این اکسید به منزله هادی یونی مطرح شود و از آن به صورت پمپ های اکسیژن، سنسورهای اکسیژن و الکترولیت پیل سوختی استفاده شود. مشکل موجود در اکسید بیسموت تبدیل فاز $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ آن به فاز منوکلینیک طی فرآیند سرمایه‌ش است که به تغییر حجم و تخریب نمونه ساخته شده منجر می‌گردد [۱۰،۹،۳،۱]. بنابراین برای آن که به توان از اکسید بیسموت استفاده کرد، باید فاز مکعبی آن را پایدار ساخت. به این ترتیب تحقیقات نشان داده است که با افزودن اکسیدهای خاکی کمیاب و اکسیدهای قلیایی خاکی از جمله اکسید ایتیریم می‌توان فاز مکعبی با دمای بالا را پایدار کرد [۱۱،۸،۷،۵،۱].

هدف از تحقیق حاضر پایداری سازی فاز $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ در دمای اتاق با افزودن Y_2O_3 بود و سپس بررسی تأثیر فرآیند پیرسازی بر تغییر ساختار اکسید بیسموت پایداری شده مدنظر قرار گرفت.

۲- روش آزمایش

۱-۲- مواد استفاده شده

اکسید بیسموت با خلوص ۹۹ درصد محصول شرکت مرک^۱ آلمان، با اندازه متوسط ذرات ۱۵ میکرون و اکسید ایتیریم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد از شرکت آلفا ایسر^۲ و اندازه متوسط ذرات ۴/۴ میکرون تهیه شده‌اند.

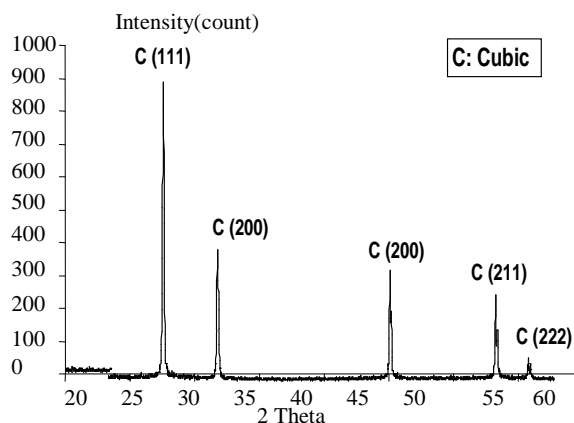
۲-۲- نحوه انجام آزمایش

ترکیب موردنظر حاوی ۷۵ درصد مولی اکسید بیسموت و ۲۵ درصد مولی اکسید ایتیریم (با کد BY25) است و پس از توزین مقادیر مناسب از هر دو پودر، درون ظرف پلی اتیلن همراه با استن و تعدادی گلوله آلومینایی در جارمیل به مدت ۲۴ ساعت مخلوط شدند و مخلوط تهیه شده درون خشک کن به مدت ۶ ساعت قرار گرفت.

برای ساخت نمونه‌ها ابتدا از پرس تک‌محور با فشار ۲ تن برای شکل‌دهی اولیه استفاده شد. لازم به ذکر است قبل از پرس، پودر به شکل گرانول تبدیل شد. بدین منظور مقدار ۱٪ وزن از اتیلن گلیکول ساخت شرکت مرک به پودر اضافه شد و درون دستگاه مخلوط‌کن به مدت نیم ساعت مخلوط شد تا به دین ترتیب مخلوط یکنواختی حاصل گردد. سپس با استفاده از الک با مش ۳۰ گرانول‌های مناسب تهیه شد. پس از انجام فرآیند پرس تک‌محور، شکل‌دهی نهایی با دستگاه پرس ایزواستاتیک با فشار ۱۸۵۰ بار صورت پذیرفت. نمونه‌های آماده شده تحت عملیات سینتر در دمای 950°C به مدت ۳۶ ساعت قرار گرفتند. همچنین برای بررسی تأثیر فرآیند پیرسازی تعدادی نمونه در دمای 600°C و زمان‌های ۷۲، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. آنالیز فازی نمونه‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس، (XRD) مدل PW3710 محصول شرکت فیلیپس در زوایای $20 \leq \theta \leq 2\theta$ انجام شد.

1. Merck Extra Pure.

2. Alfa Aecar, Art.No. 11181.



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه BY25 سنتز شده در دمای 950°C به مدت ۳۶ ساعت.

۲-۳. روش اندازه گیری چگالی تئوری نمونه‌ها

در تحقیق حاضر برای به دست آوردن چگالی تئوری، ابتدا با استفاده از نتایج آنالیز XRD، شکل ۱، ثابت شبکه نمونه BY25 به روش حداقل مربعات [۱۲] به دست آمد و حجم سلول واحد محاسبه شد. سپس با توجه به درصد هر اکسید در ترکیب، $(\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3)$ و معادلات فوق، جرم کل ترکیب شامل جرم‌های اکسیژن، ایتیم و بیسموت در هر حالت محاسبه شد و سپس چگالی تئوری محاسبه گردید.

۳. نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه تف جوشی شده در دمای 950°C به مدت ۳۶ ساعت در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل نشان دهنده ایجاد فاز مکعبی در نمونه های تف جوشی شده است و نشان می دهد که این فاز در دمای محیط پایدار مانده است. به طوری که می توان بیان داشت با افزودن اکسید ایتیم به اکسید بیسموت و سینتر آن محلول جامد $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ با ساختار CaF_2 پایدار می شود

از موارد مهم در تشکیل محلول جامد نزدیک بودن شعاع یونی دو کاتیون، (اختلاف کمتر از ۱۵٪)، ظرفیت و ساختار یکسان است. در بررسی احتمال تشکیل ساختار فلوریت (CaF_2) در اکسید بیسموت خالص به لحاظ تئوری می توان بیان داشت که در ساختار CaF_2 ، عدد همسایگی کاتیون ۸ است و در نتیجه نسبت شعاع کاتیونی به آنیونی طبق قانون پائولینگ باید بین ۱ تا 0.731 قرار گیرد. به این منظور:

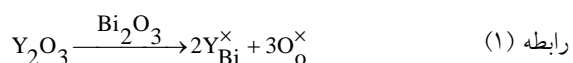
$$0.731 < \frac{r_c}{r_a} < 1$$

با توجه به شعاع یون اکسیژن، (O^{2-}) که برابر با 1.38 \AA است و نیز با توجه به فرمول بالا مقدار شعاع کاتیونی لازم برای

ایجاد ساختار CaF_2 باید بین 1.01 تا 1.38 باشد. در نتیجه با توجه به شعاع کاتیون بیسموت (Bi^{+3})، 1.17 \AA از لحاظ تئوری ایجاد ساختار CaF_2 برای اکسید بیسموت ممکن است.

همان طور که اشاره شد برای پایدار سازی فاز مکعبی، $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ با ساختار فلوریت در دمای محیط افزودنی های مختلفی از جمله اکسید ایتیم به اکسید بیسموت اضافه می شود [۱۳]. افزودنی های اضافه شده با Bi_2O_3 محلول جامد $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ تشکیل می دهند و موجب پایداری فاز مکعبی در دمای اتاق می شوند. اکسید ایتیم نیز همین ویژگی را دارد و با اکسید بیسموت محلول جامد تشکیل می دهد. به علت اینکه شعاع یونی، Y^{+3} ، 1.02 \AA است و کمتر از شعاع، Bi^{+3} ، 1.17 \AA است، موجب انقباض در ساختار می شود و تغییر ساختار $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ به $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ را به تأخیر می اندازد [۱۴].

در تشکیل محلول جامد Bi_2O_3 و Y_2O_3 ممکن است حالات مختلفی ایجاد شود. محتمل ترین حالات به شکل زیراند:



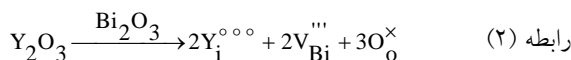
واقع کاهش ثابت شبکه اکسید بیسموت ناشی از افزودن اکسید ایتیریم، ثابت شبکه ترکیب BY25 از روی نتایج XRD و به روش حداقل مربعات محاسبه شد که در جدول ۲ گزارش شده است. ملاحظه می شود که ثابت شبکه در اثر افزودن اکسید ایتیریم نسبت به اکسید بیسموت خالص کوچک تر شده است و این نشان دهنده ایجاد انقباض در ساختار $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ است و موجب پایداری $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ در دماهای پایین شده است.

شکل ۲ نشان می دهد که در اثر فرآیند پیرسازی ترکیب BY25 فاز مکعبی به فاز رمبوهدرال تبدیل می شود. برای انجام هر استحاله یا انتقال فاز، لازم است شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی مناسب آن فراهم شود، در سیستم $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ انتقال فاز از مکعبی به رمبوهدرال نیز از جمله این موارد است. در این تحقیق فاز مکعبی در دمای محیط به لحاظ ترمودینامیکی نیمه پایدار است [۳]؛ اما مشاهده می شود که برای انتقال فاز به رمبوهدرال زمان لازم است. این مسئله گویای آن است که شرط سینتیکی انجام استحاله با دادن زمان مناسب برای انجام تحرکات اتمی یا یونی در شبکه برای تغییر فاز مکعبی به رمبوهدرال برقرار می گردد. بنابراین علت قراردادن نمونه ها در مدت زمان های نسبتاً طولانی قید شده در شکل ۲ آن است که تا حد امکان فرصت مناسب برای تا انتقال جرم به طور کامل یا نسبتاً کامل ایجاد شود [۳].

در ادامه بحث با استفاده از فرمول زیر، درصد حجمی فاز رمبوهدرال تشکیل شده (به طور نسبی) در زمان های مختلف محاسبه شد [۱] و نتایج آن نیز در جدول ۳ گزارش شده است.

$$V_v = \frac{I_{211}^R + I_{333}^R + I_{221}^R}{I_{111}^C + I_{211}^R + I_{333}^R + I_{221}^R}$$

I^C : شدت پیک مربوط به فاز مکعبی و I^R : شدت پیک مربوط به فاز رمبوهدرال.



در واکنش (۱) فرض بر آن است که کاتیون های Y^{+3} جانشین کاتیون های Bi^{+3} در شبکه می شود و یون های اکسیژن نیز در موقعیت آنیونی قرار می گیرند؛ اما در واکنش (۲) فرض بر این است که کاتیون های ایتیریم در داخل شبکه بین نشین می شود و یون های اکسیژن نیز در مواضع اکسیژنی قرار می گیرند. نکته قابل توجه ایجاد جای خالی کاتیون بیسموت در اثر بین نشین شدن ایتیریم در محلول جامد است. برای ارزیابی اینکه کدام یک از واکنش ها و فرضیات فوق صحیح است، می توان چگالی تئوری ترکیب را برای دو حالت قید شده در معادلات (۱) و (۲) به دست آورد و نتایج آن را با چگالی اندازه گیری شده از نمونه BY25 تفجوشی شده با دستگاه پیکنومتر گازی مقایسه کرد. نتایج محاسبات چگالی و اندازه گیری چگالی با پیکنومتر گازی در جدول ۱ گزارش شده است.

نتایج جدول ۱ نشان می دهد که معادله (۱) صحیح است؛ البته اختلاف موجود بین محاسبه و اندازه گیری ممکن است به خطاهای اندازه گیری مربوط باشد؛ هر چند احتمال بین نشین شدن درصد بسیار کمی از کاتیون های افزودنی در شبکه نیز گزارش شده است [۱۶، ۱۵]. اما با توجه به اختلاف بسیار زیاد چگالی محاسبه شده با فرض واکنش (۲) با چگالی اندازه گیری شده، می توان نتیجه گرفت که استفاده از واکنش (۱) درست می باشد. بنابراین محاسبات نشان می دهند که با افزودن اکسید ایتیریم در اکسید بیسموت کاتیون های ایتیریم جایگزین کاتیون های بیسموت در شبکه می شوند. به علت این که شعاع یونی Y^{+3} (1.02 \AA) کوچکتر از Bi^{+3} (1.17 \AA) است، بنابراین با افزودن اکسید ایتیریم به اکسید بیسموت طبق اصل وگارد موجب کوچک تر شدن ثابت شبکه محلول جامد $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ نسبت به $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ اکسید خالص می شود.

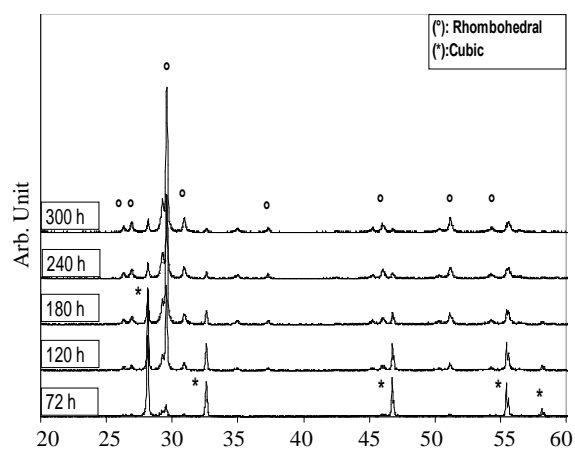
برای بررسی فرضیه فوق مبنی بر ایجاد انقباض یا در

جدول ۱. چگالی محاسبه شده و اندازه گیری شده.

واکنش	چگالی محاسبه شده	چگالی اندازه گیری شده
(۱)	۸/۱۲۰۴	۸/۴۶۸۹
(۲)	۳/۹۳۹۷	۸/۴۶۸۹

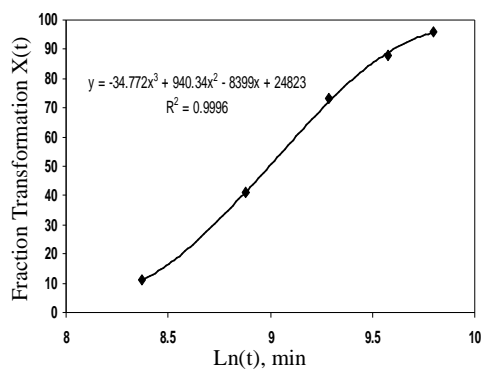
جدول ۲. ثوابت شبکه δ Bi_2O_3 خالص و ترکیب BY25

واکنش	چگالی محاسبه شده	چگالی اندازه گیری شده
(۱)	۸/۱۲۰۴	۸/۴۶۸۹
(۲)	۳/۹۳۹۷	۸/۴۶۸۹

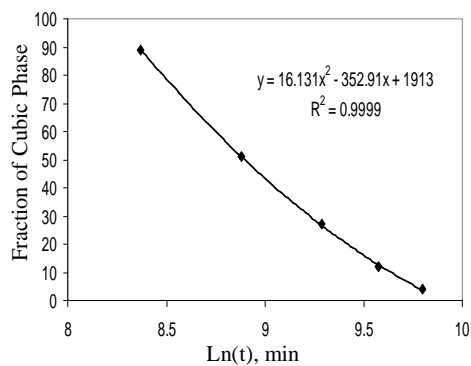
شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه BY25 پیرشده در دمای 600°C و زمان های مختلف.

جدول ۳. درصد حجمی فاز ریموهدرال تشکیل شده (به‌طورنسبی) در زمان‌های مختلف.

زمان	درصد فاز ریموهدرال	درصد فاز مکعبی
۷۲	۱۱	۸۹
۱۲۰	۴۱	۵۹
۱۸۰	۷۳	۲۷
۲۴۰	۸۸	۱۲
۳۰۰	۹۶	۴
۲۴۰	۸۸	۱۲
۳۰۰	۹۶	۴



شکل ۳. درصد تغییر فاز ریموهدرال با زمان پیرسازی.



شکل ۴. درصد تغییر فاز مکعبی با زمان پیرسازی.

مراجع

1. Kuan Zang, F. and Virkar, A., "Phase Stability, Phase Transformation Kinetics and Conductivity of $Y_2O_3 \cdot Bi_2O_3$ Solid Electrolytes Containing Aliovalent Dopants", *Journal Am. Ceram. Soc.* Vol. 74 No. 8 (1991) 1970-1980.
 2. Turkoglu., O, Soylak, M. And Belenli, I., "Synthesis and Characterization of β Type Solid Solution in Binary System of $Bi_2O_3 \cdot Eu_2O_3$ ", *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 25 No. 7 (December 2002).
 3. Kuan Zang, F., Jong, Ch. and Virkar, A., "Effect of Aliovalent Dopants on the Kinetics of Phase Transformation and Ordering in $RE_2O_3 \cdot Bi_2O_3$ ($RE = Yb, Er, Y, \text{ or } Dy$), Solid Solution", *Journal. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76, No. 10 (1993) 2403-18.
 4. Pomin, S. and Virkar, A., "Cubic to Tetragonal Displasive Transformation in $Gd_2O_3 \cdot Bi_2O_3$ Ceramics", *Journal. Am. Ceram. Soc.*, Vol.76 No.10 (1993) 2513-20.
 5. Medvedeva, O. N. I., Zhukov, V. P., Gubanov, V. A., Novikov, D. L. and Klgn, B. M., "Electronic Structure and Chemical Bonding in δBi_2O_3 ", *I. Phys. Chem. Solids* ,Vol. 57 No. 9 (1996) 1243-1250.
 6. Wachsman, E.D., Boyapati, S., Raufman, Micheal J. and Jiang, N., "Modeling of Ordered Structures of Phase - Stabilized Cubic Bismuth Oxides", *Journal. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83 No. 8 (2000) 1969-68.
 7. Pomin, S. and Virkar., "Ionic Conductivity and Phase Transformation in $Gd_2O_3 \cdot$ Stabilized Bi_2O_3 " *Journal. Electrochem. Soc.*, Vol. 139 No. 6 (June 1992).
 8. Ekhelikar, S. and Bichile, G. K., "Synthesis and Structural Characterization of $(Bi_2O_3)_{1-x} (Y_2O_3)_x$ and $(Bi_2O_3)_{1-x} (Gd_2O_3)_x$ Solid Solution", *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 27, No. 1 (February 2004).
 9. Nunn, S. D. and Payazant, E. A., "Properties of Ionic-Conducting $\beta \cdot Bi_2O_3$ Containing Mixed Dopants", *Journal. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 85 No. 11 (2002) 2633-36.
 10. Verkerk, M.J. and Burggraaf, A.J., "High Oxygen Ion Conduction in Sintered Oxides of the $Bi_2O_3 \cdot Dy_2O_3$ System", *Journal. Electrochem. Soc.*, Vol. 128 No. 1 (January 1981).
 11. Takehiko, T. and Hiroyasu, Iwahara., "Oxide Ion Conductors Based on Bismuth Sesquioxide", *Mat. Res. Bull.*, Vol. 13 (1978) 1447-1458.
 12. Lipson, H. and Steeple, H., "Interpretation of X-ray Powder Diffraction Datterns", Mac Millan and Co. Ltd. (1970).
 13. Zhong, G. H., Wang, J. L. and Zeng, Z., "Ionic Transport Properties in Doped $\delta \cdot Bi_2O_3$ ", *Journal. Physics, Conference series* (2006) 29106-109.
 14. Sammes, N. M., Tompsett, G. A., Nafe, H. and Aldinger, F., "Bismuth Based Oxide Electrolytes Structure and Ionic Conductivity", *Journal. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 19 (1999) 1801-1826.
 15. Takahashi, T., Iwahara, H. and Esaka, T., *Journal*
- نمودار تغییرات درصد فاز رمبوهدرال تشکیل شده بر حسب زمان در شکل ۳ و درصد فاز مکعبی با زمان در شکل ۴ مشخص شده است.
- در شکل ۳ مشاهده می شود که نمودار تغییرات سهمی شکل یا به اصطلاح S شکل (Sigmoid) است. همچنین از معادله به دست آمده برای این منحنی می توان درصد انجام استحاله (تشکیل فاز رمبوهدرال) را به طورنسی در هر زمان از انجام استحاله را پیش بینی کرد.
- همچنین در شکل ۴ نیز روند تغییر فاز مکعبی همراه با معادله به دست آمده از آن مشخص شده است؛ به طوری که به کمک آن می توان مقدار فاز مکعبی را در زمان های مختلف انجام استحاله حدس زد.

۵- نتیجه گیری

در این تحقیق نمونه هایی با $5\%/mol Bi_2O_3 \cdot 25\%/mol Y_2O_3$ آماده شدند و سپس تحت عملیات پخت قرار گرفتند. آنالیز پرتو ایکس نشان دهنده تثبیت فاز مکعبی δBi_2O_3 بوده است. همچنین آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه هایی که تحت عملیات پیرسازی قرار گرفته بودند، نشان داد که این نمونه ها دچار تغییر فاز مکعبی به رمبوهدرال می شوند. به طور کلی نتایج این تحقیق را می توان به شکل زیر تقسیم بندی کرد:

۱. تشکیل و تثبیت محلول جامد مکعبی با ساختار CaF_2 اکسید بیسموت در دمای محیط با استفاده از افزودنی اکسید ایتريم.
۲. تغییر فاز مکعبی به رمبوهدرال در نمونه های اکسید بیسموت پایدار شده با اکسید ایتريم در اثر اعمال فرایند پیرسازی.

Based on Bismuths Equioxide”, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 13 (1978) 1447-1453.

Electrochem. Soc., Vol.124 (1977) 1563.
16. Takehiko, T. and Hiroyasu, I., “Oxide Ion Conductors