

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ
ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ
ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ ΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΗΣ ΜΟΡΦΗΣ
 $\text{La}_x\text{A}_{(1-x)}\text{FeO}_{3\pm\delta}$, $\text{A}=\text{Ba},\text{Sr}$ $x=0\dots 1$**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Υποβληθείσα στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Εθνικού
Μετσόβιου Πολυτεχνείου

ΥΠΟ ΤΟΥ
Βασίλειου Σιαπέρα του Δημητρίου

Υπεύθυνος: **Επ. Καθ. Χρήστος Αργυρούσης**

Αθήνα, Ιούνιος 2011

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανοργάνων Υλικών του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς τον καθηγητή μου, Χρήστο Αργυρούση, Επίκουρο Καθηγητή ΕΜΠ για τη βοήθεια και την εμπιστοσύνη του και κυρίως για το γεγονός ότι δέχθηκε να με επιβλέψει όταν ήδη η εργασία ήταν σε αρκετά «ώριμο» στάδιο. Ευγνωμοσύνη θα ήθελα να εκφράσω προς τον Υποψήφιο Διδάκτορα, Παύλο Πανδή, διότι ήταν πάντα δίπλα μου σε όλα τα στάδια της εργασίας παρέχοντάς μου καθοδήγηση και βοηθώντας με σε όποιο πρόβλημα είχε προκύψει δαπανώντας έτσι πολύτιμο χρόνο από την έρευνά του. Ευχαριστώ τον Δρ. Βασίλη Σταθόπουλο για την παραχώρηση του οργάνου XRD της ΕΚΕΠΥ για την πραγματοποίηση αναλύσεων. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα, Πέτρο Σακκά και τον συμφοιτητή μου Ελευθέριο Μιχόπουλο για τις ατέλειωτες και υπέροχες εργαστηριακές ώρες που περάσαμε μαζί καθώς και για την πολύτιμη βοήθειά τους στην μορφοποίηση και τον έλεγχο της εργασίας.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	4
1.1	Περίληψη	4
1.2	Σκοπός	8
2	Οξειδία με δομή Περοβσκίτη	9
2.1	Εισαγωγή	9
2.2	Δομή οξειδίων Περοβσκίτη	10
2.3	Ιοντική Αγωγιμότητα	13
3	Κελιά καυσίμου	16
3.1	Εισαγωγή	16
3.2	Τι είναι ένα κελί καυσίμου;	17
	Δομή και είδη κελιών καύσης (Fuel Cells)	19
3.3	SOFC	21
3.4	Εφαρμογές SOFC στις ένοπλες δυνάμεις	25
4	Πειραματικές μέθοδοι	28
4.1	XRD	28
4.1.1	Η μέθοδος ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ	28
4.2	TEC	31
4.3	SEM	34
4.3.1	Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	34
4.3.2	Οργανολογία	35
5	Πειραματικό μέρος	39
5.1	Σύνθεση	39
5.1.1	Σειρά $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$	40
5.1.2	Σειρά $\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{FeO}_3$	43
5.1.3	Διάλυση – Ανάμιξη – Θερμική Επεξεργασία (Annealing)	45
5.2	Μορφοποίηση	48
5.2.1	Παρασκευή δισκίων 25 mm	50
5.2.2	Παρασκευή μεικτών δισκίων 13 mm	52
5.3	XRD	54
5.3.1	Σειρά $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$	58
5.3.2	Σειρά $\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{FeO}_3$	60
5.4	TEC	63
5.5	SEM	68

5.5.1 Έλεγχος της επιφάνειας δισκίων και EDX.....	68
5.5.2 Έλεγχος αποτελεσματικότητας της άλεσης.....	73
5.6 Μέτρηση ιοντικής αγωγιμότητας.....	76
5.6.1 Προετοιμασία δειγμάτων.....	77
5.6.2 Πειραματική διάταξη.....	78
5.6.3 Μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας.....	81
5.6.4 Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων.....	83
5.6.5 Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων.....	89
5.6.6 Αναγωγή μετρήσεων σε διαπερατότητα οξυγόνου.....	91
6 Συμπεράσματα.....	94
7 Βιβλιογραφία.....	97

1 Εισαγωγή

1.1 Περίληψη

Με τον όρο «κεραμικά υλικά», έχει θεσπιστεί να ορίζονται τα ανόργανα, μη μεταλλικά υλικά τα οποία έχουν υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες είτε κατά το στάδιο της επεξεργασίας τους είτε κατά το στάδιο εφαρμογής τους.

Εξαιτίας του ορισμού αυτού, τα κεραμικά υλικά περιλαμβάνουν μια αρκετά μεγάλη ποικιλία ανόργανων υλικών με τις εξής τρεις κύριες κατηγορίες:

- **Παραδοσιακά ή κλασσικά κεραμικά**
- **Υαλοκεραμικά**
- **Προηγμένα κεραμικά**

Τα κριτήρια ταξινόμησης των παραπάνω κατηγοριών αποτελούν, κατά κύριο λόγο, οι πρώτες ύλες από τις οποίες παράγονται, και έπειτα ο τρόπος παρασκευής τους και οι εφαρμογές τους.

Τα ηλεκτροκεραμικά οξειδία ανήκουν στην κατηγορία των προηγμένων κεραμικών και παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες. Στην παρούσα εργασία, εξετάζονται τα ηλεκτροκεραμικά οξειδία (περοβσκίτες) τα οποία είναι ιοντικοί κρύσταλλοι με πλεγματικές ατέλειες που τους προσδίδουν μεικτή ηλεκτρική και ιοντική αγωγιμότητα.

Τα οξειδία αυτά περιγράφονται με τον γενικό μοριακό τύπο $A^{+3}B^{+3}O_3$ (όπου A: σπάνια ή αλκαλική γαία, B: μέταλλο μεταπτώσεως) και αποτελούν ιοντικά στερεά με μεικτή αγωγιμότητα. Η ιδανική μορφή του πλέγματός τους κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Η κρυστάλλωση περιγράφεται ως ένας κύβος με οκτάεδρα BO_6 στις γωνίες του, με αριθμό εντάξεως των ιόντων A, B, O να είναι 12, 6, 6 αντιστοίχως η θέση του κατιόντος A βρίσκεται στο κέντρο του κύβου (μέσα στα διάκενα των οκταέδρων) και ανάλογα με την ατομική του ακτίνα, δημιουργούνται παραμορφώσεις (αποκλίσεις) από την ιδανική μορφή με αποτέλεσμα να υπάρχει κρυστάλλωση σε άλλο σύστημα. Γενικά, με την έκθεση ενός υλικού σε ηλεκτρικό πεδίο, οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος, στο υλικό αυτό, μπορεί να είναι ηλεκτρόνια, ιόντα ή και τα δύο. Ανάλογα με το

φορέα, λοιπόν, του ηλεκτρικού ρεύματος τα υλικά χαρακτηρίζονται ηλεκτρικοί, ιοντικοί ή μεικτοί αγωγοί αντίστοιχα, ενώ ανάλογα με την αντίσταση που παρουσιάζουν στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, τα υλικά ταξινομούνται σε μονωτές, αγωγούς, ημιαγωγούς και υπεραγωγούς.

Η ιοντική αγωγιμότητα των κεραμικών οξειδίων με δομή περοβσκίτη σχετίζεται κυρίως με τη δομή του κρυστάλλου του υλικού. Γενικά οφείλεται στη διάχυση οξυγόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα η οποία πραγματοποιείται με τον μηχανισμό κίνησης των κενών θέσεων οξυγόνου που βρίσκονται μέσα στο πλέγμα. Οι κενές αυτές θέσεις, βρίσκονται σε ενδιάμεσες θέσεις και αποτελούν μικρό μόνο μέρος των κανονικών ιόντων, ενώ οι συγκεντρώσεις τους μεταβάλλονται μόνο με την προσθήκη κάποιου άλλου στοιχείου στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια. Το πρώτο είναι η σύνθεση μονοφασικών ενώσεων περοβσκιτών, η μορφοποίηση σε πυκνά κυλινδρικά δισκία, ο χαρακτηρισμός των δισκίων αυτών και η μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για τυχόν ατέλειες. Το δεύτερο στάδιο είναι η προσαρμογή των μορφοποιημένων δισκίων στην πειραματική διάταξη, η μέτρηση ιοντικής αγωγιμότητας, η διαπερατότητα οξυγόνου καθώς και η μέτρηση του συντελεστή θερμικής διαστολής.

Παρασκευάστηκαν δύο σειρές συνθέσεων περοβσκίτη (με γενικό τύπο: $\text{La}_x\text{A}_{(1-x)}\text{FeO}_{3-\delta}$, όπου $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) με την τεχνική των άμορφων κητρίκων συμπλόκων και ύστερα μορφοποιήθηκαν σε κυλινδρικά δισκία σε μια ειδική πρέσα κενού και κατόπιν πυροσυσσωματώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με περιθλασίμετρο ακτίνων Χ. Οι μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας έγιναν με κατάλληλη διάταξη σε σωληνωτό φούρνο. Η ένταση του ρεύματος που διέρρεε τα δείγματα ήταν χαμηλή (3 mA) για την αποφυγή πιθανής πόλωσης και τα δείγματα αφέθηκαν να ισορροπήσουν σε κάθε θερμοκρασία μέτρησης.

Στην εργασία από εδώ και στο εξής, χάριν συντομίας θα χρησιμοποιούνται κωδικοί για τις ενώσεις ως εξής LAF $x(1-x)$, έτσι η ένωση $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{FeO}_3$ θα αναγράφεται ως LSF 28.

Η παρασκευή των υλικών των συνθέσεων αποδείχτηκε ότι ήταν αρκετά ακριβής, εφόσον τα δισκία αργότερα χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ και βρέθηκε ότι ήταν μονοφασικά. Αυτό αποδεικνύει ότι η μέθοδος

παρασκευής των άμορφων κητρικών συμπλόκων, σε εργαστηριακή εφαρμογή, είναι ιδανική για επιθυμητή στοιχειομετρική παρασκευή περοβσκιτικών υλικών. Η άλεση επίσης του παραχθέντος υλικού είχε τη σωστή αναλογία σφαιρών στο μύλο, έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή κοκκομετρία, η οποία παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της μορφοποίησης και η οποία ελέγχθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Κατά τη μορφοποίηση των δισκίων με την χειροκίνητη μηχανική πρέσα οι συνθέσεις που είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε La μορφοποιούνταν σχετικά εύκολα ενώ όσο υποκαθιστούταν το La η μορφοποίηση γινόταν πιο δύσκολη. Επίσης μετά από δοκιμές καταλήξαμε ότι οι πιο αποδοτικές συνθήκες πίεσης κατά την μορφοποίηση ήταν 100 MPa. Η πυροσυσσώματωση πραγματοποιήθηκε σε οξειδωτικό περιβάλλον (αέρας), στη θερμοκρασία των 1300 °C και απέδωσε πυκνά μονοφασικά δισκία.

Τα πυκνά δισκία αποδείχτηκαν ικανά να χρησιμοποιηθούν σε μετρήσεις, αφού δεν παρουσίαζαν ρωγμές και έτσι ήταν δυνατή η κοπή τους σε παραλληλόγραμμα για τη μέτρηση του συντελεστή θερμικής διαστολής αλλά και για μελλοντικές μετρήσεις διαπερατότητας σε οξυγόνο. Παρασκευάστηκαν επίσης μεικτά δισκία από YSZ και περοβσκίτη έτσι ώστε να γίνει δυνατή η μέτρηση της ιοντικής αγωγιμότητας χρησιμοποιώντας την ιδιότητα της σταθεροποιημένης με Ύτριο Ζιρκονίας (YSZ), που είναι καθαρά ιοντικός αγωγός, να παίζει το ρόλο του “φίλτρου” ηλεκτρονίων (electron blocking electrode).

Όλες οι συνθέσεις επέδειξαν ημιαγώγιμη συμπεριφορά στις μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας ενώ μεγαλύτερες ιοντικές αγωγιμότητες εμφάνισαν οι συνθέσεις με υποκατάσταση του La από Sr. Οι συνθέσεις στις οποίες έγινε υποκατάσταση από Ba έδειξαν μείωση της ιοντικής τους αγωγιμότητας, όσο αυξάνει η υποκατάσταση, ενώ από τις συνθέσεις με Sr μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα εμφάνισε η LSF64 η οποία ήταν και η μεγαλύτερη από όλες τις μετρούμενες ενώσεις. Τέλος έγινε αναγωγή των ιοντικών αγωγιμοτήτων σε διαπερατότητες οξυγόνου και σύγκρισή τους με πειράματα που έχουν διεξαχθεί στο εργαστήριο Τεχνολογίας Ανοργάνων Υλικών του ΕΜΠ στο παρελθόν.

Οι συνθέσεις οι οποίες μελετήθηκαν έχουν προοπτικές να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη

μέσων θερμοκρασιών (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC). Για να γίνει αυτό όμως θα πρέπει να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα της μεγάλης διαφοράς του συντελεστή θερμικής διαστολής τους με τον κατά κόρον χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολύτη σήμερα, το YSZ. Στις θερμοκρασίες των μετρήσεων (οι οποίες θεωρούνται και οι θερμοκρασίες λειτουργίας των κελιών αυτών) παρατηρούμε σημαντική ιοντική αγωγιμότητα και συγκρίσιμη με άλλες ενώσεις της βιβλιογραφίας. Τα κελιά τέτοιου τύπου έχουν σχεδόν μηδενικές εκπομπές CO₂ με εναλλακτικά καύσιμα. Φυσικά εκτός από ηλεκτρόδια σε SOFC μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μεμβράνες διαχωρισμού οξυγόνου, οι οποίες βρίσκουν άμεσες εφαρμογές σε νοσοκομειακές εγκαταστάσεις για το διαχωρισμό καθαρού οξυγόνου από ατμοσφαιρικό αέρα. Τέλος, λόγω της ημιαγώγιμης συμπεριφοράς τους, τα υλικά αυτά μπορούν να αντικαταστήσουν, σε ορισμένες εφαρμογές, διάφορα υλικά όπως Si σε chip ηλεκτρονικών υπολογιστών με ικανοποιητικές αποδόσεις σε σχέση με τους παραδοσιακούς ημιαγωγούς που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία των υπολογιστών.

1.2 Σκοπός

Ο σκοπός της εργασίας αποτελείται από τα παρακάτω τμήματα:

1. Την παρασκευή μονοφασικών περοβσκιτικών φάσεων, $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{FeO}_{3\pm\delta}$ (A: Sr, Ba) με τη μέθοδο των άμορφων κητρίκων συμπλόκων.
2. Τη μορφοποίηση πυκνών δισκίων τα οποία θα είναι κατάλληλα για τις μετρήσεις διαπερατότητας οξυγόνου σε μελλοντικές μετρήσεις.
3. Το σχεδιασμό κατάλληλης διάταξης η οποία θα έχει την προοπτική να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα μετρήσεων ιοντικής αγωγιμότητας.
4. Τη μορφοποίηση δισκίων που δεν θα επιτρέπουν την ηλεκτρονική αγωγή έτσι ώστε να είναι δυνατή η μέτρηση της ιοντικής αγωγιμότητας.
5. Τη μέτρηση του συντελεστή θερμικής διαστολής.
6. Τη μέτρηση της ιοντικής αγωγιμότητας των περοβσκιτών που παρασκευάσθηκαν.
7. Τη σύγκριση των δυο σειρών συνθέσεων όσον αφορά στις ιδιότητές τους σε σχέση με την υποκατάσταση της A – θέσης του πλέγματος.
8. Τον καθορισμό εάν και κατά πόσο τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδοι σε κελιά καυσίμου στερεού οξειδίου.

2 Οξειδία με δομή Περοβσκίτη

2.1 Εισαγωγή

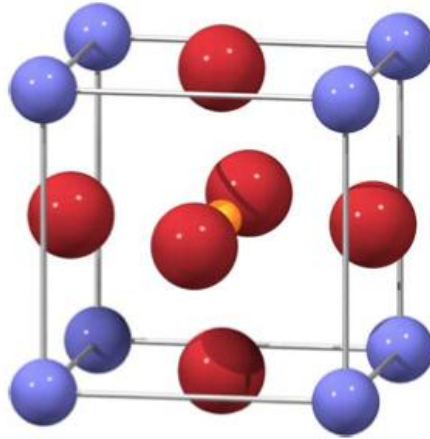
Τα οξειδία με στοιχειομετρία $A^{3+}B^{3+}O_3$ (A: Σπάνια γαία B: Μέταλλο μετάπτωσης) είναι ευρέως γνωστά ως οξειδία με δομή περοβσκίτη. Τα τελευταία χρόνια εξετάζονται με σκοπό τη χρησιμοποίησή τους ως κάθοδοι σε κελιά καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC). Σε υψηλές θερμοκρασίες τα πλέον κατάλληλα υλικά είναι οι μαγγανίτες $La_xSr_{(1-x)}MnO_3$ ^{(1) (2)}. Παρουσιάζουν όμως πολύ χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα με αποτέλεσμα η ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου να λαμβάνει χώρα αποκλειστικά στα όρια των τριών φάσεων (ηλεκτρολύτης, κάθοδος, οξυγόνο).

Σε μέσες θερμοκρασίες λειτουργίας θα πρέπει να αυξηθεί η κινητική της αναγωγής του οξυγόνου. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να χρησιμοποιούνται υλικά με μεικτή ιοντική/ηλεκτρονική αγωγιμότητα τα οποία θα επιτρέπουν την αντίδραση στην επιφάνεια της καθόδου, ακολουθούμενη από διάχυση ιόντων οξυγόνου στο εσωτερικό της προς τη διεπιφάνεια καθόδου – ηλεκτρολύτη. Η διάχυση λαμβάνει χώρα διαμέσω του πλέγματος του οξειδίου και μέσω των ορίων των κόκκων.

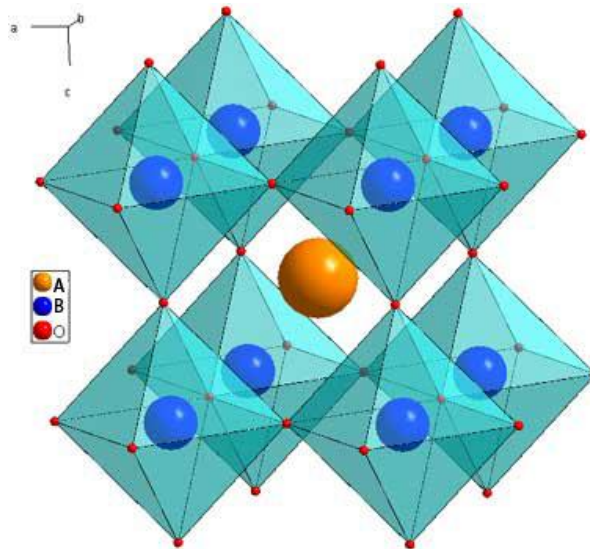
Η διαπερατότητα οξυγόνου αυξάνεται κατά τις σειρές $La < Na < Sr < Ca < Ba$ και $Mn < Cr < Fe < Co < Ni < Cu$ για υποκατάσταση στην A και στη B θέση του περοβσκίτη αντίστοιχα^{(3) (4)}.

2.2 Δομή οξειδίων Περοβσκίτη.

Η ιδανική δομή περοβσκίτη ABO_3 είναι η κυβική, η οποία αποτελείται από οκτάεδρα BO_6 τα οποία καταλαμβάνουν τις κορυφές του κύβου. Στο κέντρο του κύβου βρίσκεται το μεγαλύτερο σε μέγεθος κατιόν Α, στις κορυφές του κύβου βρίσκεται το Β το οποίο βρίσκεται και στο κέντρο του οκταέδρου BO_6 . Στην Εικόνα 2-1 με πορτοκαλί χρώμα φαίνεται το κατιόν Α, με μπλε χρώμα το κατιόν Β και με κόκκινο τα ιόντα οξυγόνου ενώ στην Εικόνα 2-2 φαίνονται χαρακτηριστικά τα οκτάεδρα BO_6 .



Εικόνα 2-1: Ιδανική κυβική δομή περοβσκίτη ⁽⁵⁾.



Εικόνα 2-2: Ιδανική κυβική δομή και οκτάεδρα BO_6 ⁽⁵⁾.

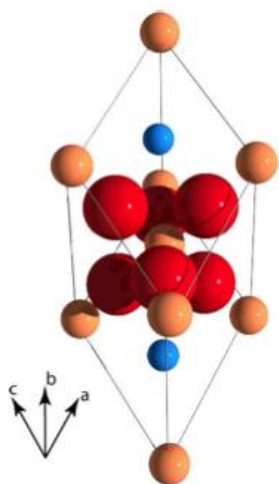
Ο αριθμός ένταξης των ιόντων A, B, O είναι 12, 6, 6 αντιστοίχως. Συνήθως όμως το μέγεθος του ιόντος A είναι μικρότερο από αυτό που απαιτείται για την διατήρηση της κυβικής δομής. Ως εκ τούτου τα οκτάεδρα BO_6 παραμορφώνονται και στρέφονται γύρω από το κατιόν A οδηγώντας έτσι σε αποκλίσεις από την κυβική δομή.

Ο παράγοντας Goldschmidt είναι αυτός που καθορίζει τα όρια των ιοντικών ακτίνων των κατιόντων A και B ⁽⁶⁾:

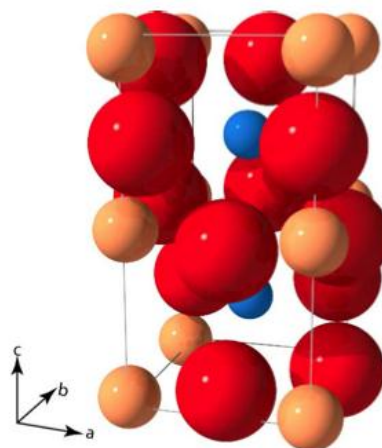
$$t = \frac{r_A(XII) + r_O}{\sqrt{2}(r_B(VI) + r_O)} \quad (2.1)$$

όπου t είναι ο παράγοντας Goldschmidt, r_A (XII), r_B (VI) και r_O είναι οι ιοντικές ακτίνες των κατιόντων A, B και του οξυγόνου αντίστοιχα.

Σταθερή δομή περοβσκίτη έχουμε για τιμές $1 < t < 0,75$ και ιδανική κυβική δομή για τιμές t πάρα πολύ κοντά στη μονάδα. Οι παραμορφώσεις που συνήθως εμφανίζονται είναι η ρομβοεδρική (Εικόνα 2-3) και η ορθορομβική (Εικόνα 2-4).



Εικόνα 2-3: Ρομβοεδρική δομή περοβσκίτη ⁽⁵⁾.



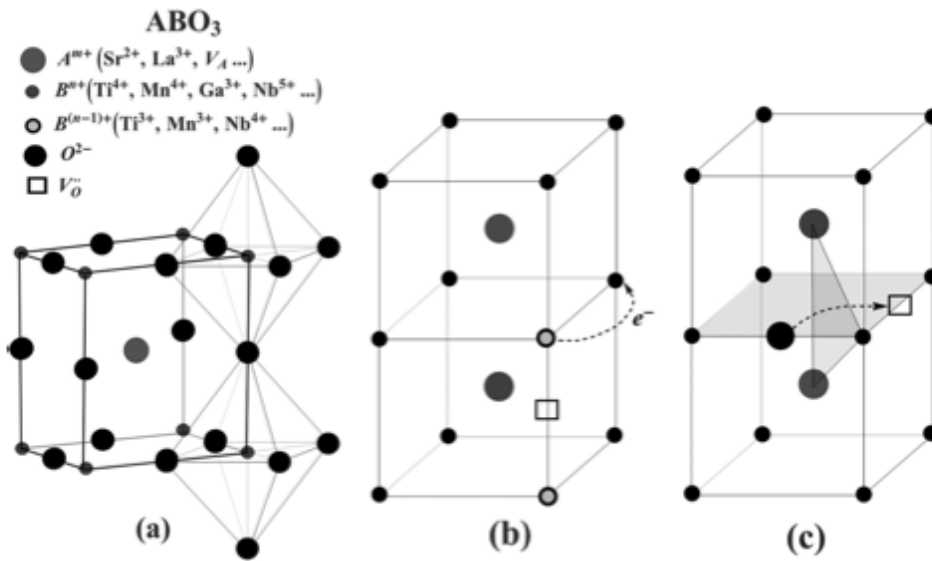
Εικόνα 2-4: Ορθορομβική δομή περοβσκίτη ⁽⁵⁾.

Η δομή του περοβσκίτη είναι σταθερή και αυτό δίνει τη δυνατότητα σημαντικών αποκλίσεων του οξειδίου από την στοιχειομετρία. Έτσι είναι δυνατόν να υποκαθίστανται τα κατιόντα της A και B θέσης από μέταλλα διαφορετικού αριθμού οξειδωσης (για τη B θέση) και αλκαλικές γαίες ή σπάνιες γαίες (για την A θέση). Όταν το οξείδιο καθίσταται υποστοιχειομετρικό σε οξυγόνο οι κενές θέσεις οξυγόνου έχουν τη δυνατότητα να κινούνται μέσα στο πλέγμα προσδίδοντας έτσι στα οξείδια αυτά ιοντική αγωγιμότητα. Η ηλεκτρονική αγωγιμότητά τους οφείλεται στη μετακίνηση ηλεκτρονικού φορτίου μεταξύ των θέσεων B^{3+} και B^{4+} του πλέγματος.

Το κατά πόσο το οξείδιο θα παρουσιάζει περισσότερο ιοντική ή ηλεκτρονική αγωγιμότητα οφείλεται στο είδος του μετάλλου της B θέσης. Αν το B είναι μέταλλο το οποίο οξειδώνεται ή ανάγεται με ευκολία και μπορεί να βρίσκεται στο πλέγμα με διαφορετικούς αριθμούς οξειδωσης (π.χ. Cr, Mn, Fe, Co, Ni) η αγωγιμότητα είναι κυρίως ηλεκτρονική. Αν όμως τη θέση B καταλαμβάνουν μέταλλα με σταθερό αριθμό οξειδωσης τότε η αγωγιμότητα είναι κυρίως ιοντική (π.χ. Al, Ga).

2.3 Ιοντική Αγωγιμότητα

Οι φορείς φορτίου στην περίπτωση της ιοντικής αγωγιμότητας είναι τα ιόντα Οξυγόνου O^{2-} . Όταν η συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου είναι αρκετά μεγάλη τότε μπορεί να παρατηρηθεί ιοντική αγωγή στον κρύσταλλο. Μελέτες^{(7) (8) (9) (10) (11)} έχουν δείξει ότι πιθανότατα το κρίσιμο στάδιο σε αυτήν τη διαδικασία είναι όταν το ιόν οξυγόνου θα μετακινηθεί διαμέσου της στενωπού που ορίζεται από το τρίγωνο A – B – A⁽¹²⁾ όπως φαίνεται στην Εικόνα 2-5.



Εικόνα 2-5: (a) Μοναδιαία κυψελίδα οξειδίου περοβσκίτη με ορισμένα τυπικά κατιόντα που καταλαμβάνουν τις θέσεις A και B. (b) Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας στους περοβσκίτες. Τα ιόντα οξυγόνου παραλείπονται για καλύτερη απεικόνιση. (c) Σχηματική αναπαράσταση της ιοντικής αγωγής στο πλέγμα οξειδίου του περοβσκίτη, τα περισσότερα ιόντα οξυγόνου παραλήφθηκαν για την καλύτερη απεικόνιση⁽¹²⁾.

Η διάχυση του ιόντος οξυγόνου στον κρύσταλλο μπορεί να εκφραστεί με την παρακάτω σχέση⁽¹²⁾:

$$D_{O^{2-}} \sim [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot a^2 \cdot e^{-(\Delta H_f + \Delta H_m + \Delta H_a)/(R \cdot T)} \quad (2.2)$$

Η σχέση αυτή μας δείχνει ότι η διάχυση του οξυγόνου είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου και με το τετράγωνο της παραμέτρου a του κελιού. Η διάχυση επίσης εξαρτάται από τρεις κύριες διαδικασίες και τα συσχετιζόμενα με αυτές θερμικά αποτελέσματα: Σχηματισμός ΔH_f , μετανάστευση ΔH_m και σύνδεση των κενών θέσεων ΔH_a . Ο

τρόπος με τον οποίο οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τη διάχυση μπορεί να γίνει καλύτερα αντιληπτός από την Εικόνα 2-5 (c). Όταν το ιόν αρχίζει να κινείται από τη θέση του θα πρέπει να σπάσει τους δεσμούς με τους οποίους συνδέεται με τα γειτονικά κατιόντα των B – θέσεων (οι δεσμοί A – O είναι σχετικά ασθενείς σε σχέση με τους δεσμούς B – O). Επιπλέον όταν ο δεσμός σπάσει τότε το κατιόν B θα μειώσει τον αριθμό ένταξης του από 6 σε 5. Τα περισσότερα κατιόντα της B – θέσης σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με τα ιόντα οξυγόνου και προτιμούν αριθμό ένταξης 6⁽¹²⁾ ως εκ τούτου η ενέργεια σχηματισμού του κενού, ΔH_f , θα είναι αρκετά μεγάλη. Ορισμένα κατιόντα όπως τα Mn, Co και Ga είναι γνωστό ότι παρουσιάζουν σταθερότητα με αριθμούς ένταξης μικρότερους του 6 και έχουν επιτυχώς χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία υλικών με καλή ηλεκτρονική και ιοντική αγωγιμότητα⁽¹¹⁾. Για να φθάσει το ιόν στην κενή θέση θα πρέπει να περάσει διαμέσω του τριγώνου που ορίζεται από τα δύο A-κατιόντα και από το B-κατιόν. Μεταξύ των παραγόντων που παίζουν ρόλο στο στάδιο αυτό, οι σημαντικότερη είναι, η φύση του A-κατιόντος (ηλεκτρονική δομή, μέγεθος κλπ) και οι παραμορφώσεις του πλέγματος που μπορεί να παρεμποδίσουν το ιόν από το να ακολουθήσει την διαδρομή η οποία φαίνεται στην Εικόνα 2-5. Η πλέον σημαντική παράμετρος που ελέγχει τη μετανάστευση του ιόντος είναι ο βαθμός παραμόρφωσης σε σχέση με ένα πλέγμα που παρουσιάζει υψηλή συμμετρία και μικρά φορτία δυνάμεων, για το οποίο έχει βρεθεί ότι κατέχει τη μεγαλύτερη κινητικότητα κενών θέσεων^{(13) (14)}. Συνήθως η ενέργεια μετανάστευσης είναι μικρότερη από την ενέργεια σχηματισμού⁽⁹⁾. Άλλοι παράγοντες, όπως η σύνδεση κενών θέσεων οξυγόνου (παγίδευση) και άλλες αταξίες στο πλέγμα, μπορούν να οδηγήσουν στη μείωση της διάχυσης οξυγόνου. Τυπικές περιπτώσεις τέτοιων συνδέσεων είναι όταν οι κενές θέσεις οξυγόνου είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες στο πλέγμα και όταν οι κενές θέσεις συνδέονται με τον A-υποκαταστάτη. Όταν οι κενές θέσεις κατανέμονται ομοιόμορφα τότε έχουμε μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας του υλικού, συνεπώς είναι επιθυμητό οι κενές θέσεις να βρίσκονται τυχαία κατανεμημένες στο πλέγμα.

Όταν έχουμε μερική υποκατάσταση του A-κατιόντος τότε είναι δυνατόν να έχουμε παγίδευση της κενής θέσης, κυρίως λόγω διαφοράς μεγέθους του

υποκατεστημένου ιόντος με τον υποκαταστάτη. Όταν το μέγεθος των ιόντων είναι παρόμοιο, π.χ. όταν υποκαθιστούμε La^{+3} (1,36 Å) με Sr^{+2} (1,44 Å) σε LaGaO_3 τότε υπολογίσθηκε ότι $\Delta H_a=0$ ⁽¹⁵⁾.

3 Κελιά καυσίμου

3.1 Εισαγωγή

Στη σημερινή καταναλωτική και παγκοσμιοποιημένη κοινωνία το ζήτημα της ενέργειας είναι ύψιστης σημασίας. Κατά τη διάρκεια των αιώνων η εύρεση ενέργειας από τον άνθρωπο πέρασε πολλά στάδια. Από τη βιομηχανική επανάσταση και μετά η κύρια πηγή ενέργειας είναι τα ορυκτά καύσιμα, είτε υπό τη μορφή άνθρακα αρχικά είτε υπό τη μορφή πετρελαίου, λιγνίτη και φυσικού αερίου σήμερα.

Η εξάρτησή μας από τα ορυκτά καύσιμα έχει επιφέρει μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα στον πλανήτη μας, επίσης ο τρόπος χρησιμοποίησης αυτών (μηχανές εσωτερικής καύσης κλπ) αποδεικνύεται ελάχιστα αποδοτικός, αποβάλλοντας έτσι τεράστιες ποσότητες θερμότητας και ρύπων στην ατμόσφαιρα.

Τα κελιά καυσίμου δεν είναι νέα τεχνολογία, είναι γνωστά από το 1839 όταν ο W.R. Grove πρώτος περιέγραψε μια τέτοια συσκευή⁽¹⁶⁾. Παρόλα αυτά μόνο τα τελευταία 60 χρόνια έχει γίνει στροφή προς την έρευνα για την παραγωγή πραγματικά αποδοτικών μονάδων κελιών καυσίμου. Οι συσκευές αυτές δουλεύουν κατά πολύ πιο αποδοτικά από ότι οι Μηχανές Εσωτερικής Καύσης και με την ευχέρεια χρήσης βιοκαυσίμου (αιθανόλης/μεθανόλης) και κυρίως υδρογόνου, οι ρύποι τους είναι κατά πολύ μικρότεροι σε σχέση με τις μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενες μηχανές παραγωγής ενέργειας.

3.2 Τι είναι ένα κελί καυσίμου;

Είναι δύσκολο να δώσει κάποιος έναν απλό και ακριβή ορισμό για το τι ακριβώς είναι τα κελιά καυσίμου. Το ιδεατό θα ήταν να είχαμε μια απλή συσκευή η οποία τροφοδοτείται με συμβατικό καύσιμο όπως κάρβουνο, πετρέλαιο ή φυσικό αέριο και η οποία παράγει ηλεκτρική ενέργεια απευθείας από ηλεκτροχημικές δράσεις χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα. Αυτό είναι και το ιδανικό, αλλά αν περιορίζαμε την προσοχή μας σε συσκευές οι οποίες πληρούν ακριβώς την προδιαγραφή αυτή δεν θα είχαμε να πούμε και πάρα πολλά.

Σε κοινή χρήση ο όρος “κελί καυσίμου” χρησιμοποιείται για μια πληθώρα συσκευών οι οποίες παράγουν ηλεκτρική ενέργεια ηλεκτροχημικά και υπάρχει μια «γκρίζα ζώνη» όσον αφορά στον ορισμό κελιά καυσίμου. Για παράδειγμα, τα κελιά που χρησιμοποιούν οξυγόνο και υδρογόνο είναι ευρέως διαδεδομένο να περιγράφονται ως κελιά καυσίμου, παρόλο που το υδρογόνο δεν είναι ένα συμβατικό καύσιμο.

Η αρχή λειτουργίας του κελιού καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) είναι η εξής: Ένα μόριο οξυγόνου απορροφάται στην επιφάνεια της καθόδου όπου λαμβάνοντας 4 ηλεκτρόνια μετατρέπεται σε δύο ιόντα O^{2-} . Στη συνέχεια, με τη διάχυσή του μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα της καθόδου και του ηλεκτρολύτη, φθάνει στην άνοδο όπου βρίσκονται πρωτόνια, τα οποία προσλαμβάνονται από το υδρογόνο που χρησιμοποιείται ως καύσιμο. Στο τέλος γίνεται σύνθεση δύο μορίων νερού. Αν η διεργασία ήταν πλήρως αντιστρεπτή από θερμοδυναμικής πλευράς, τότε το κελί θα έδινε τάση ίση με αυτή που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση, 1.23 V.

Ο θεωρητικός βαθμός απόδοσης (n_{max}^c) για μια διάταξη που ακολουθεί το κύκλο Carnot υπολογίζεται από την σχέση 3.1 ⁽¹⁷⁾:

$$n_{max}^c = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

όπου T_1 η θερμοκρασία θερμοδοχείου, και T_2 η θερμοκρασία ψυχροδοχείου ($T_1 > T_2$).

Αντίθετα ο θεωρητικός βαθμός απόδοσης των κελιών καύσης (n_{\max}^{kk}) δίνεται από την σχέση:

$$n_{\max}^{kk} = \frac{\Delta G_T}{\Delta H^0} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

όπου ΔG_T η μεταβολή της ενέργειας Gibbs στη θερμοκρασία T για την αντίδραση και ΔH^0 η μεταβολή ενθαλπίας της αντίδρασης.

Από τη σχέση (3.2), και τη γνωστή από τη θερμοδυναμική σχέση, $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, προκύπτει:

$$n_{\max}^{kk} = \left(1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}\right) \cdot 100\% \quad (3.3)$$

Λόγω της άμεσης, και όχι έμμεσης μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια, τα κελιά καύσης εμφανίζουν μεγαλύτερο θεωρητικό βαθμό απόδοσης από τις θερμικές μηχανές (π.χ. 95% για την αντίδραση H_2/O_2 στους 298 K). Βέβαια στην πράξη, είναι δύσκολο να επιτευχθούν τόσο πολύ υψηλές αποδόσεις μετατροπής ηλεκτρικής ενέργειας/καυσίμου που υπόσχονται τα συστήματα των κελιών καύσης, λόγω των εσωτερικών αντιστάσεων του κελιού, και των πολώσεων που αναπτύσσονται στα ηλεκτρόδια. Γενικότερα, τα προβλήματα που παρουσιάζονται σχετίζονται με την ηλεκτροχημική κινητική ή/και την απαίτηση της αντίδρασης Faraday, επειδή τόσο η μεταφορά μάζας, όσο και ηλεκτρονίων λαμβάνουν χώρα μαζί σε μια περιορισμένη περιοχή, όπου το ηλεκτρόδιο, ο ηλεκτρολύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται σε στενή επαφή. Η περιοχή αυτή ονομάζεται "όρια των τριών φάσεων".

Δομή και είδη κελιών καύσης (Fuel Cells)

Τα επί μέρους στοιχεία που συνθέτουν ένα κελί καύσης είναι η άνοδος, στην οποία πραγματοποιείται η οξειδωση του καυσίμου, η κάθοδος, στην οποία λαμβάνει χώρα η αναγωγή του οξειδωτικού μέσου, και ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος είναι ένας ιοντικός αγωγός που παίζει το ρόλο της διαχωριστικής μεμβράνης για τα αέρια των δύο ηλεκτροδίων.

Οι διάφοροι τύποι των κελιών καύσης έχουν κοινά χαρακτηριστικά. Η αρχή λειτουργίας τους φαίνεται συνοπτικά στο Εικόνα 3-1. Το είδος του ηλεκτρολύτη καθώς και τα υλικά από τα οποία κατασκευάζεται η άνοδος και η κάθοδος εξαρτώνται άμεσα από τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού. Έτσι, με κριτήριο τη θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας τους, τα κελιά καύσης κατατάσσονται σε τρεις κύριες κατηγορίες ⁽¹⁷⁾.

Κελιά καύσης χαμηλών θερμοκρασιών (πρώτης γενιάς).

Αυτά λειτουργούν στη θερμοκρασιακή περιοχή 80 - 200 °C. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν:

- Τα πολυμερικά κελιά καύσης (Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFC), που έχουν ως ηλεκτρολύτη μια μεμβράνη πολυμερούς (NAFION) που άγει πρωτόνια (θερμοκρασία λειτουργίας 80 – 90 °C).
- Τα αλκαλικά κελιά καύσης (Alkaline Fuel Cells, AFC), που έχουν ως ηλεκτρολύτη ένα υγρό διάλυμα καυστικού καλίου (θερμοκρασία λειτουργίας 70 – 100 °C).
- Τα φωσφορικά κελιά καύσης (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC) που έχουν για ηλεκτρολύτη πυκνό φωσφορικό οξύ (θερμοκρασία λειτουργίας 150 – 200 °C).

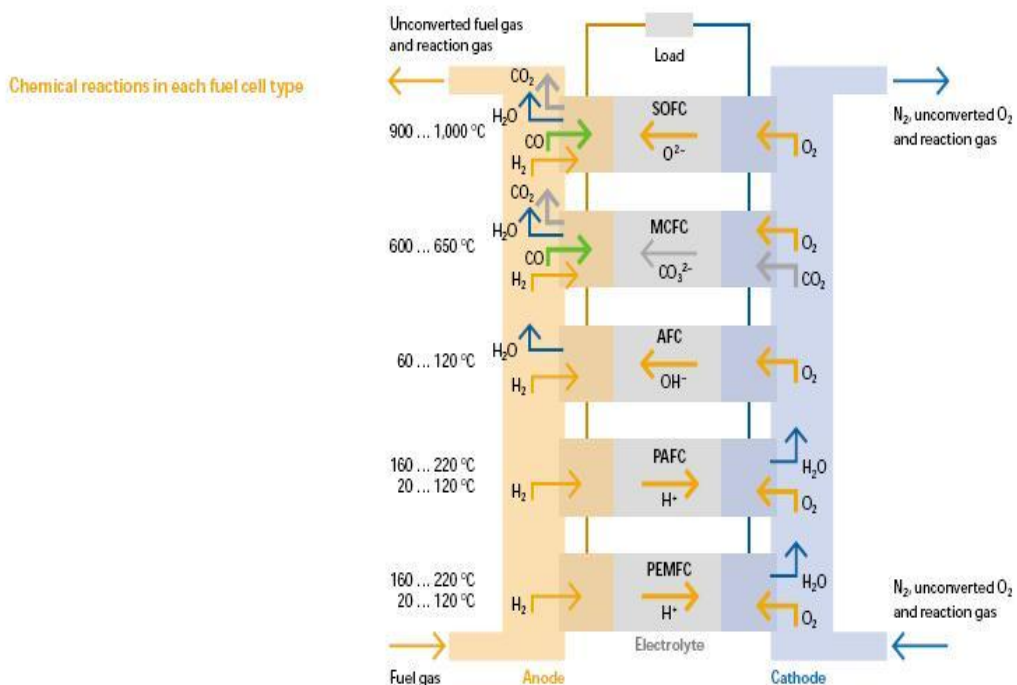
Στα κελιά καύσης πρώτης γενιάς, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους, χρησιμοποιείται ως καύσιμο υδρογόνο ή μεθανόλη, τα οποία πέραν του ότι είναι σχετικά ακριβά καύσιμα (κυρίως το H₂), έχουν σαφώς μικρότερο θερμικό περιεχόμενο από το φυσικό αέριο, το οποίο χρησιμοποιείται ως καύσιμο στα κελιά καύσης δεύτερης και τρίτης γενιάς.

Κελιά καύσης μέσω θερμοκρασιών (δεύτερης γενιάς).

Τα κελιά αυτά χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη ένα εύτηκτο μίγμα ανθρακικού λιθίου και καλίου (ιοντικός αγωγός CO_3^{2-}), και χαρακτηρίζονται ως κελιά τηγμένου ανθρακικού άλατος (MCFC: Molten Carbonate Fuel Cells). Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι μεταξύ 550 °C και 650 °C. Ως καύσιμο για τα MCFC, εκτός από H_2 , μπορεί να χρησιμοποιηθεί φυσικό αέριο ή βιοαέριο, όμως απαιτείται η παρουσία καταλύτη προκειμένου να μετασχηματιστεί αυτό μέσα στο κελί σε H_2 και CO .

Κελιά καύσης υψηλών θερμοκρασιών (τρίτης γενιάς).

Πρόκειται για τα κελιά καύσης στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) που χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη στερεά κεραμικά οξείδια με ιοντική αγωγιμότητα, όπως π.χ. η ζirkόνια σταθεροποιημένη με ασβέστιο (CSZ). Τα SOFCs λειτουργούν σε θερμοκρασίες 800 – 1000 °C, ενώ τα τελευταία χρόνια έχει εντατικοποιηθεί η έρευνα για την αποδοτική λειτουργία τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Εικόνα 3-1: Αρχή λειτουργίας διαφόρων τύπων κελιών καύσης (Πηγή: Bewag, Fuel cell: a technical report).

3.3 SOFC

Τα υλικά τα οποία θα μελετηθούν στην εργασία έχουν την δυναμική να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδοι σε κελιά καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC), για το λόγο αυτό θεωρείται σκόπιμο να γίνει μια μικρή παρουσίαση του τύπου αυτού.

Τα SOFC είναι δυνατόν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 και 1000 °C και το θερμοκρασιακό εύρος αυτό χωρίζεται σε τρεις επί μέρους περιοχές οι οποίες είναι οι εξής:

1. 500 – 700 °C
2. 700 – 900 °C
3. 900 – 1000 °C

Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται κυρίως για τα υλικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή, έτσι στην περιοχή 1 χρησιμοποιείται κυρίως ως ηλεκτρολύτης Gadolinium Doped Ceria CGO ή $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ga}_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ (LGSM) και το άνω όριο των 700 °C ορίζεται από την αντοχή σε οξειδωση του ενδοσυνδετικού υλικού το οποίο είναι ανοξειδωτος χάλυβας⁽¹⁸⁾.

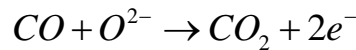
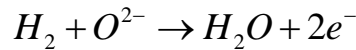
Στην περιοχή 2 χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης σταθεροποιημένη με Ύτριο Ζιρκονία (Yttrium Stabilized Zirconia YSZ) και ως ενδοσυνδετικό υλικό κατάλληλα είναι κράματα που έχουν προταθεί από την Siemens⁽¹⁹⁾ (94% Cr, 5% Fe, 1% Y_2O_3) και από την Tonen⁽¹⁷⁾ (Inconel 600/ Al_2O_3 40/60 v/v %), ενώ ως άνοδος χρησιμοποιείται Ni – YSZ και ως κάθοδος $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$. Η θερμοκρασιακή αυτή περιοχή παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς σε αυτήν έγιναν όλες οι μετρήσεις για τα προς μελέτη υλικά της παρούσας εργασίας.

Τέλος στην περιοχή 3 τα υλικά καθόδου, ανόδου και ο ηλεκτρολύτης είναι τα ίδια, όμως ως ενδοσυνδετικό χρησιμοποιείται κυρίως $\text{LaCr}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{O}_3$.

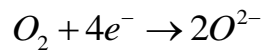
Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3-1 σε ένα SOFC το οξυγόνο προσλαμβάνεται από τον αέρα από το υλικό της καθόδου (εάν αυτή είναι μεικτός ιοντικός/ηλεκτρονικός αγωγός) ή από τον ηλεκτρολύτη (αν η κάθοδος είναι πορώδης ηλεκτρονικός αγωγός όπως η Pt)⁽¹⁷⁾ και στη συνέχεια αφού αναχθεί σε O^{2-} διαχέεται στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη προς την πλευρά της ανόδου όπου και αντιδρά με το υδρογόνο προς το σχηματισμό νερού. Επίσης οξειδώνει το CO προς CO_2 , μόνο σε περίπτωση που ως καύσιμο για το SOFC χρησιμοποιείται κάποιος υδρογονάνθρακας, όπως π.χ. φυσικό αέριο ή μεθανόλη.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια ενός SOFC και οι οποίες μας δίνουν την επιθυμητή ηλεκτρική ενέργεια είναι οι παρακάτω:

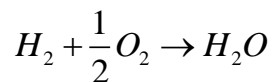
Άνοδος:



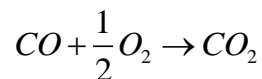
Κάθοδος



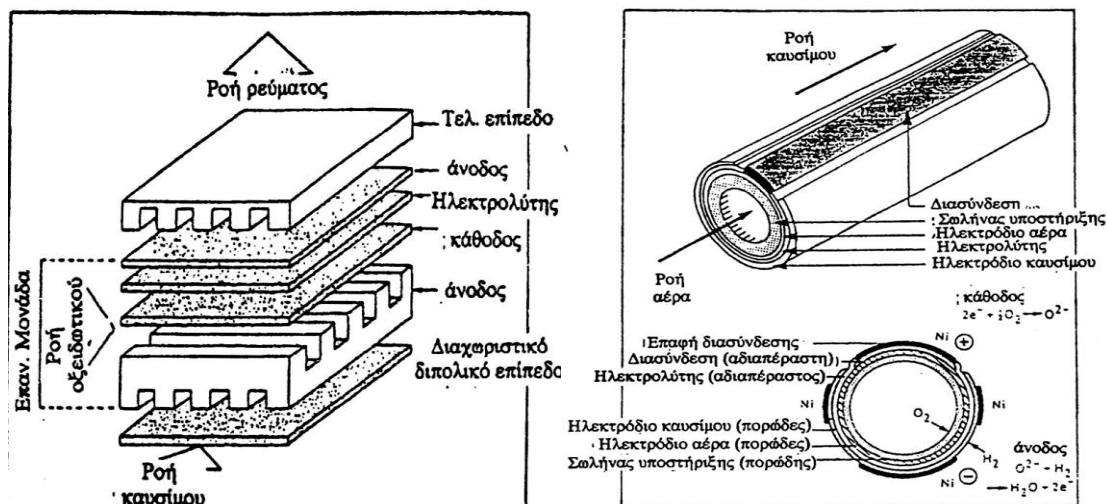
Αν γίνει συνδυασμός των παραπάνω αντιδράσεων οι συνολικές αντιδράσεις που τελικά παρατηρούμε στο κελί καυσίμου είναι:



και



Οι δύο κυρίαρχες μορφές σχεδιασμού των SOFC είναι η κυλινδρική και η επίπεδη οι οποίες φαίνονται στην Εικόνα 3-2.



Εικόνα 3-2 Μορφές σχεδιασμού SOFC, αριστερά επίπεδη, δεξιά σωληνωτή (17).

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα SOFC

Τα SOFC προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα παραδοσιακά συστήματα παραγωγής ενέργειας, αλλά και σε σχέση με άλλους τύπους κελιών καυσίμου ^{(1) (20)}, ορισμένα από τα οποία είναι:

- Υψηλή απόδοση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας 50% η οποία μπορεί να αυξηθεί σε 70% με συμπαραγωγή σε συνδυασμένα κύκλα παραγωγής ενέργειας.
- Σημαντικά μειωμένη εκπομπή ρύπων.
- Η παραγόμενη υψηλής ποιότητας θερμική ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συμπαραγωγή ενέργειας – θερμότητας.
- Σημαντικά μειωμένο κόστος με την εσωτερική αναμόρφωση φυσικού αερίου.
- Με την χρησιμοποίηση κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτών στην άνοδο μπορούν να παραχθούν και διάφορα χημικά προϊόντα.
- Χαμηλά επίπεδα θορύβου.
- Απουσία ακριβών καταλυτών, όπως η πλατίνα.
- Απουσία προβλημάτων διαχείρισης του ηλεκτρολύτη ή διάβρωσης των ηλεκτροδίων όπως υπάρχουν σε άλλα κελιά με υγρό ηλεκτρολύτη.

- Δυνατότητα κατασκευής συστοιχιών.
- Απουσία κινητών μερών.

Όμως τα SOFC παρουσιάζουν και ορισμένα μειονεκτήματα όπως:

- Η αντίσταση του ηλεκτρολύτη και η πόλωση των ηλεκτροδίων είναι ακόμα υψηλές, ιδιαίτερα στις μέσες θερμοκρασίες λειτουργίας.
- Σχηματισμός ανεπιθύμητων φάσεων με χαμηλή αγωγιμότητα, λόγω αντιδράσεων στη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη.
- Ευθραυστότητα των κεραμικών υλικών σε διαστάσεις μεγαλύτερες των $0,2 \text{ m}^2$, κάτι που αποτελεί σημαντικό περιοριστικό παράγοντα στην κατασκευή διατάξεων δυναμικότητας της τάξης του 1 MW.
- Ακόμα υψηλός λόγος κόστους αγοράς προς απόδοση.

3.4 Εφαρμογές SOFC στις ένοπλες δυνάμεις

Τα κελιά καυσίμου, τα οποία θεωρούνται καλύτερα για φορητές εφαρμογές ή για εφαρμογές στις ένοπλες δυνάμεις, είναι τα πολυμερικά κελιά καυσίμου (PEM). Τα πολυμερικά κελιά καυσίμου όμως απαιτούν ως καύσιμο καθαρό H_2 χωρίς καθόλου παρουσία CO για να λειτουργούν ικανοποιητικά. Η παραγωγή όμως καθαρού υδρογόνου από αναμόρφωση των σημερινών καυσίμων (βενζίνη, ντίζελ) είναι εξαιρετικά δαπανηρή και απαιτεί πολύπλοκες διεργασίες. Εκτός των άλλων είναι πολύ δύσκολο να εξαλειφθεί η παρουσία του CO στο ρεύμα του αναμορφωμένου καυσίμου.

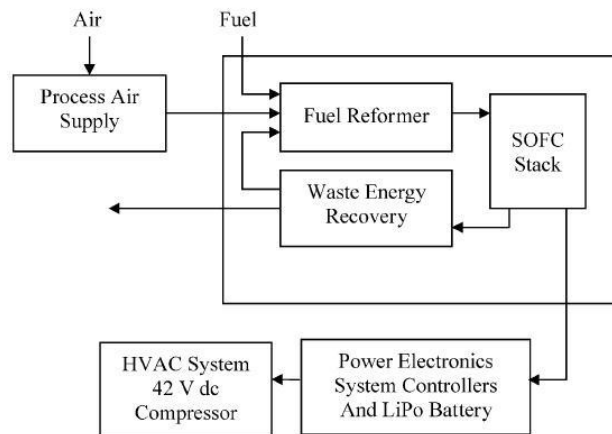
Αντίθετα, τα SOFC μπορούν να χρησιμοποιήσουν το CO ως καύσιμο μαζί με το H_2 και οι μεγάλες θερμοκρασίες στις οποίες λειτουργούν, καθώς και η παρουσία νερού στην πλευρά της ανόδου, καθιστά την αναμόρφωση του καυσίμου υδρογονάνθρακα εντός του κελιού δυνατή. Επιπλέον δεν απαιτείται η χρησιμοποίηση κάποιου ευγενούς μετάλλου ως καταλύτη, όπως η πλατίνα, χαμηλώνοντας έτσι το κόστος παραγωγής.

Η πρωταρχική εφαρμογή των SOFC στον τομέα των μεταφορών θα είναι ως επί του οχήματος, βοηθητικές μονάδες ενέργειας (auxiliary power units APU). Τέτοιες βοηθητικές μονάδες μπορούν να παρέχουν την όλο και αυξανόμενη απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια των οχημάτων, χωρίς να απαιτείται η παραμονή του κινητήρα του οχήματος σε λειτουργία και χωρίς τον φόβο της εξάντλησης των συσσωρευτών του οχήματος. Επιπλέον η λειτουργία των SOFC είναι πρακτικά αθόρυβη καθιστώντας τη χρήση τους ακόμα πιο ελκυστική σε στρατιωτικές εφαρμογές.

Υπάρχουν πολλές εφαρμογές στις ένοπλες δυνάμεις που στις οποίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν τέτοιες βοηθητικές μονάδες ενέργειας και εξαιτίας της υψηλής τους απόδοσης θα έχουν ως αντίκτυπο στη μεγάλη εξοικονόμηση καυσίμου. Τέτοιες εφαρμογές είναι η παροχή ενέργειας σε πλοία ή ακόμα και στην προώθηση αυτών, σε καταυλισμούς εν εκστρατεία, ως φορητές γεννήτριες καθώς και σε οχήματα του στρατού που πλέον με την εισαγωγή των ηλεκτρονικών υπολογιστών στα συστήματά τους (πυροβόλα, άρματα, τροχοφόρα – ερπυστριοφόρα οχήματα) αδιάλειπτη λειτουργία.

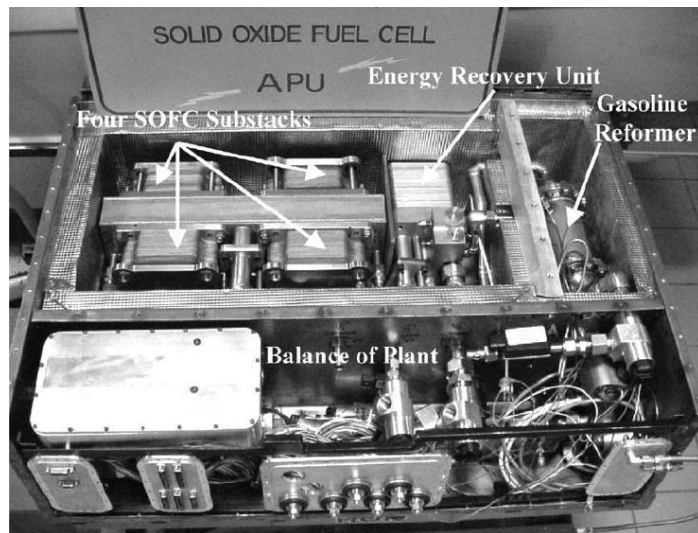
Παρόλο που τα κυλινδρικά SOFC έχουν προχωρήσει περισσότερο και πλέον μπορούν να βγουν σε μαζική παραγωγή, η πυκνότητα ενέργειας που παράγουν είναι σχετικά χαμηλή ($0.25 - 0.30 \text{ W/cm}^2$) και το κόστος παραγωγής αρκετά υψηλό⁽²¹⁾. Η χαμηλή πυκνότητα ενέργειας δεν καθιστά τα κυλινδρικά SOFC ιδιαίτερα ελκυστικά για στρατιωτικές εφαρμογές. Αντίθετα, τα επίπεδα SOFC παρέχουν πολύ υψηλές πυκνότητες ενέργειας της τάξης των 2 W/cm^2 , κάτι το οποίο τα καθιστά ιδανικά για τέτοιου είδους εφαρμογές.

Η Delphi Automotive Systems αναπτύσσει μια τέτοια βοηθητική μονάδα ενέργειας των 5 kW χρησιμοποιώντας επίπεδα κελιά καυσίμου SOFC για τη χρησιμοποίησή της ως μονάδα παροχής ενέργειας σε ηλεκτρικό κλιματιστικό αυτοκινήτου, χωρίς να απαιτείται η λειτουργία του κινητήρα του αυτοκινήτου⁽²²⁾. Η συσκευή αυτή θα λειτουργεί με βενζίνη, η οποία θα αναμορφώνεται με μερική οξειδωση εντός της μονάδας. Τα βασικά της τμήματα είναι: συστοιχία SOFC, υποσύστημα αναμόρφωσης του καυσίμου, μονάδα ανάκτησης ενέργειας, υποσύστημα διαχείρισης θερμότητας, υποσύστημα επεξεργασίας εισερχόμενου αέρα, υποσύστημα ελέγχου, ηλεκτρονικά και συσσωρευτής (για την αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας) καταναμεμημένα όπως φαίνονται στην Εικόνα 3-3.



Εικόνα 3-3: Σχεδιάγραμμα βοηθητικής μονάδας ενέργειας της Delphi Automotive Systems⁽²¹⁾.

Έχει κατασκευασθεί μια πιλοτική συσκευή ισχύος 5 kW από τη Delphi Automotive Systems ως απόδειξη του αρχικού τους σχεδίου και φαίνεται στην Εικόνα 3-4.



Εικόνα 3-4: Δοκιμαστική βοηθητική μονάδα ενέργειας της Delphi Automotive Systems ⁽²¹⁾.

Θα πρέπει ακόμα να γίνουν βελτιώσεις στον αρχικό σχεδιασμό έτσι ώστε να επιτευχθούν οι διάφορες σχεδιαστικές απαιτήσεις και ειδικά το χαμηλό κόστος παραγωγής.

Η πρόκληση της χρησιμοποίησης επίπεδου σχεδιασμού SOFC για διάφορες εφαρμογές απαιτεί επιτυχή ανάπτυξη υλικών που θα επιτρέπουν την απομόνωση του οξειδωτικού από το καύσιμο με μεγάλη διάρκεια ζωής και ανάπτυξη χαμηλού κόστους και ανθεκτικών στην οξείδωση μεταλλικών κραμάτων για τη χρήση τους ως διασυνδετικών.

Συνεπώς τα κελιά καυσίμου SOFC επίπεδου σχεδιασμού αποτελούν μια πολύ ελκυστική λύση για το πρόβλημα της συνεχώς αυξανόμενης ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται στο σημερινό θέατρο επιχειρήσεων, καθώς επιτρέπουν την αθόρυβη και αδιάλειπτη παραγωγή ενέργειας με πολύ υψηλή απόδοση και χαμηλές εκπομπές ρύπων.

4 Πειραματικές μέθοδοι

4.1 XRD

4.1.1 Η μέθοδος ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ.

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη (3D) διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό.

Με την ανάλυση XRD προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας π.χ. η διαπίστωση ότι ένα υλικό αποτελείται από άνθρακα, δεν είναι ικανή για να συμπεράνει κάποιος ότι πρόκειται για γραφίτη ή διαμάντι ή ένα μίγμα τους. Η κρυσταλλική διάταξη των ατόμων του άνθρακα, που προκύπτει από μετρήσεις XRD, προσδιορίζει τις ιδιότητες του υλικού.

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ χρησιμοποιείται ευρέως σε ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς για τη διαπίστωση των διάφορων κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού, όπως και για τη μετατροπή τους σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία, για τη διευκρίνηση της δομής πολύπλοκων φυσικών προϊόντων, π.χ. στεροειδών, βιταμινών, αντιβιοτικών, για τη μελέτη της κατανομής βάθους υμενίων και γενικά για το σχεδιασμό και χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών.

Η XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης (ανακαλύφθηκε το 1912 από τον von Laue) μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ, γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας Χ, σύμφωνα με το νόμο του Bragg (1912):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta (4.1),$$

όπου

d : απόσταση επιπέδων ενός κρυστάλλου

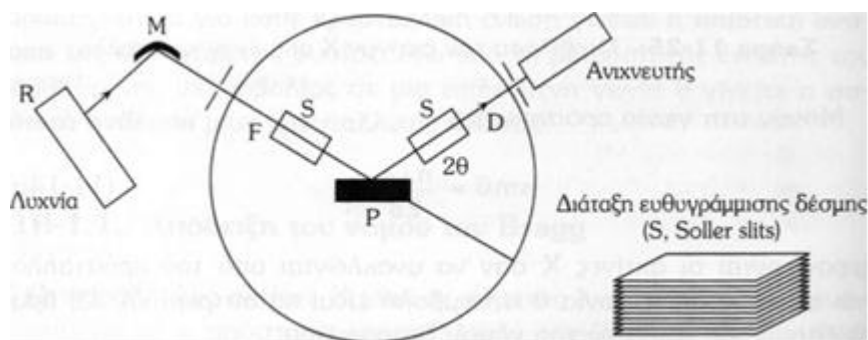
θ : γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας

n : τάξη ακτινοβολίας ($n=1, 2, 3, \dots$).

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας, σε μια επιλεγμένη γωνία θ , γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης.

Οργανολογία

Στην Εικόνα 4-1 ⁽²³⁾ απεικονίζεται ένα περιθλασίμετρο ακτίνων X που χρησιμοποιεί σκόνη δείγματος (Powder Diffractometer) με γεωμετρία Bragg – Brentano.



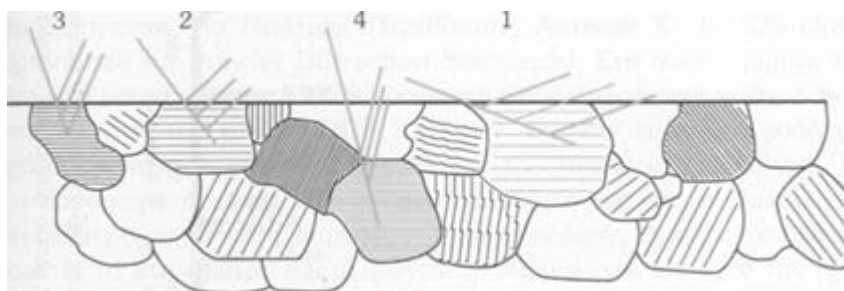
Εικόνα 4-1 Περιθλασίμετρο ακτίνων X με γεωμετρία Bragg – Brentano ⁽²³⁾.

Υπάρχουν 2 τεχνικές ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X:

- 1) Η τεχνική της περίθλασης σε σκόνη δείγματος ή πολυκρυσταλλίτες (Powder Diffraction or Polycrystalline Diffraction).
- 2) Η τεχνική της περίθλασης σε μεμονωμένους (μονο)κρυστάλλους (Single Crystal Diffraction).

Στην πρώτη περίπτωση, η οποία χρησιμοποιείται και ευρέως στην πράξη, το δείγμα βρίσκεται σε μορφή σκόνης μικροκρυσταλλικής δομής, με κρυσταλλίτες μεγέθους $0.5 \cdot 10^{-2} - 0.5 \cdot 10^{-3}$ mm και το ακτινοδιάγραμμα που προκύπτει (ένταση συναρτήσεως γωνίας περίθλασης) χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση ουσιών, τον προσδιορισμό φυσικών ιδιοτήτων, τη μέτρηση κρυσταλλικών μεγεθών και για τη διασάφηση κρυσταλλικής δομής, ιδιαίτερα μετά την εισαγωγή της μεθόδου αξιολόγησης κατά Rietveld. Για τη δεύτερη μέθοδο απαιτούνται μεμονωμένοι μονοκρύσταλλοι μεγέθους 0.1 – 0.6 mm και η αξιολόγηση γίνεται συνήθως με φωτογραφική καταγραφή.

Η πηγή (R) είναι ένας σωλήνας ακτίνων X (συνήθως χρησιμοποιείται λυχνία Cu) και με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτορα (M) (συνήθως από κρυσταλλικό γραφίτη) προκύπτει μονοχρωματική ακτινοβολία ($\text{CuK}\alpha = 1,54\text{\AA}$), η οποία διέρχεται από διάφορες διατάξεις εστιασμού (F) και ευθυγράμμισης της δέσμης ($S = \text{Soller slits}$) πριν πέσει στο δείγμα (P). Το δείγμα είναι κονιοποιημένο σε λεπτή και ομοιογενή σκόνη (κοκκομετρία κάτω από $25 \mu\text{m}$) και ο υποδοχέας του δείγματος μπορεί να περιστρέφεται με σκοπό τη δημιουργία τυχαίων προσανατολισμών των κρυστάλλων. Έτσι, όταν η δέσμη ακτίνων X διέλθει μέσω του δείγματος, αναμένεται ότι ένας σημαντικός αριθμός των κρυσταλλιτών θα είναι προσανατολισμένος, έτσι ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg, για ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων (Εικόνα 4-2).



Εικόνα 4-2 Περίθλαση ακτίνων X σε μικροκρυσταλλίτες (Powder Diffraction)⁽²³⁾.

Η περιθλώμενη ακτινοβολία μετά την ευθυγράμμισή της πέφτει πάνω στον ανιχνευτή (D), ο οποίος περιστρέφεται σε σχέση με το δείγμα με τη διπλή γωνιακή ταχύτητα 2θ .

Ο ανιχνευτής είναι συνήθως ένας απαριθμητής σπινθηρισμού ή ανιχνευτής στερεάς κατάστασης (SSD).

Κατά την προετοιμασία του προς εξέταση δείγματος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η κοκκομετρία του υλικού, το πάχος του δείγματος, ο αυτοπροσανατολισμός των κρυστάλλων και η επίπεδη επιφάνεια του δείγματος, έτσι ώστε τα ακτινογραφήματα που λαμβάνονται να μην παρουσιάζουν πλάτυνση ή μετατόπιση των κορυφών.

4.2 TEC

Ένα άτομο που απορροφά θερμική ενέργεια ταλαντώνεται εντονότερα και συμπεριφέρεται σαν να έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα. Αυτό οδηγεί σε αύξηση των μέσων αποστάσεων των ατόμων και σε αύξηση του συνολικού μήκους του υλικού. Ο συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής α ή TEC (Thermal Expansion Coefficient) δίνει τη μεταβολή του μήκους Δl του υλικού ανά μονάδα μήκους για μεταβολή θερμοκρασίας ΔT και υπολογίζεται από την σχέση⁽¹⁷⁾ 4.2:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (4.2)$$

όπου l : το αρχικό μήκος του υλικού.

Ο συντελεστής α σχετίζεται με την ισχύ των δεσμών μεταξύ ατόμων ή ιόντων.

Σε ένα ιοντικό πλέγμα μεταξύ των ιόντων εμφανίζονται δύο ειδών δυνάμεις:

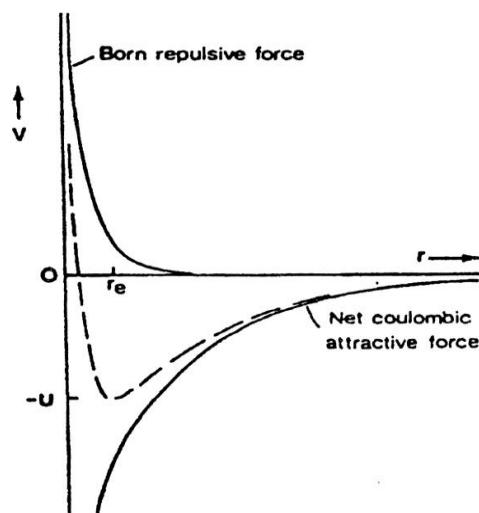
(α) Δυνάμεις Coulomb, οι οποίες είναι ηλεκτροστατικής φύσης. Μεταξύ δύο ιόντων M^{Z^+} και M^{Z^-} , που έχουν μεταξύ τους απόσταση r , αναπτύσσεται ελκτική δύναμη F και η δυναμική ενέργεια υπολογίζεται από τη σχέση:

$$V = \int_{\infty}^r F dr = -\frac{Z^+ Z^- e^2}{r} \quad (4.3)$$

(β) Απωστικές δυνάμεις ιόντων λόγω επικάλυψης των ηλεκτρονικών τους νεφών όταν αυτά βρίσκονται πολύ κοντά. Η απωστική ενέργεια υπολογίζεται από την σχέση που πρότεινε ο Born:

$$V = \frac{B}{r^n} \quad (4.4)$$

όπου B : σταθερά και n : ο εκθέτης Born.



Γράφημα 4-1: Ενέργεια πλέγματος (διακεκομμένη γραμμή) σε συνάρτηση με την απόσταση των ιόντων σε ιοντικούς κρυστάλλους. Η ενέργεια r_e αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια η οποία απαιτείται για να σχηματισθεί ή να σπάσει ο δεσμός⁽¹⁷⁾.

Με συνυπολογισμό της ενέργειας καθαρής ηλεκτροστατικής έλξης και της ενέργειας άπωσης του Born μπορεί τελικά να υπολογισθεί η συνολική ενέργεια του πλέγματος και η οποία δίνεται από τον τύπο:

$$V = \frac{e^2 Z^+ Z^-}{r} NA(4.5)$$

όπου N: ο αριθμός Avogadro και A: η σταθερά Madelung.

Στο σχήμα φαίνονται, η δυναμική ενέργεια λόγω καθαρής ηλεκτροστατικής έλξης, η ενέργεια άπωσης Born και η συνολική ενέργεια πλέγματος (διακεκομμένη γραμμή) η οποία προκύπτει σε συνάρτηση με την απόσταση των ιόντων. Η απόσταση ισορροπίας r_e αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια δεσμού U η οποία είναι και η απαιτούμενη ενέργεια για την δημιουργία ή διάσπαση του δεσμού.

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής (TEC) μπορεί να συσχετιστεί με την καμπύλη ενέργειας – απόστασης. Κατά τη θέρμανση ενός υλικού η απορρόφηση θερμικής ενέργειας από αυτό προκαλεί την αύξηση της απόστασης μεταξύ των ιόντων. Για υλικά που έχουν μεγάλη ενέργεια δεσμού U η επιπλέον απορροφούμενη θερμική ενέργεια προκαλεί μικρή αύξηση της απόστασης των ιόντων και κατά συνέπεια το υλικό έχει και μικρό TEC. Αντίστροφα, μεγάλο TEC περιμένουμε να παρουσιάζουν υλικά με μικρή ενέργεια δεσμού U.

Κατά κανόνα όσο περισσότερο ιοντικό χαρακτήρα έχει ένας δεσμός, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ενέργεια δεσμού του και συνεπώς παρουσιάζει και μικρότερο TEC.

Ο σχηματισμός όμως κενών θέσεων οξυγόνου προκαλεί μείωση στην ενέργεια του δεσμού και αύξηση στην απόσταση των ιόντων. Αυτό προκαλεί μείωση στην κλίση της καμπύλης ενέργειας – απόστασης και μείωση στην ενέργεια δεσμού, το οποίο με τη σειρά του επιτρέπει στα ιόντα να ταλαντώνονται σε μεγαλύτερα πλάτη και έτσι έχουμε τελικά αύξηση του TEC. Τελικά θα πρέπει να έρθουμε σε ένα συμβιβασμό σχετικά με το πλήθος των κενών θέσεων οξυγόνου (που προκαλούν και μεγαλύτερη διαπερατότητα σε οξυγόνο) και του συντελεστή διαστολής ο οποίος θα πρέπει να είναι συμβατός με τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, έτσι οι τιμές TEC θα πρέπει να είναι κάτω από $12 \cdot 10^{-6} \text{ cm}/(\text{cm } ^\circ\text{C})$, αν ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιηθεί YSZ, και κάτω από $14 \cdot 10^{-6} \text{ cm}/(\text{cm } ^\circ\text{C})$, αν ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιηθούν LSGM ή CGO.

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζεται ο συντελεστής θερμικής διαστολής διάφορων περοβσκιτών και η συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου.

Πίνακας 4-1 Συντελεστές θερμικής διαστολής και κενές θέσεις οξυγόνου περοβσκιτών ⁽¹⁷⁾.

Περοβσκίτης	TEC [cm/(cm °C)]	Συγκέντρωση V _o ^{''}
La _{0,55} Ca _{0,45} MnO _{3-δ}	11,7	A
La _{0,84} Sr _{0,16} MnO _{3-δ}	11,9	Υ
La _{0,8} Sr _{0,2} FeO _{3-δ}	12	Ξ
La _{0,5} Sr _{0,5} MnO _{3-δ}	13,2	H
La _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,2} Mn _{0,8} FeO _{3-δ}	14,5	Σ
La _{0,8} Sr _{0,2} CoO _{3-δ}	20	H
La _{0,5} Sr _{0,5} CoO _{3-δ}	23	

4.3 SEM

4.3.1 Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μια από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

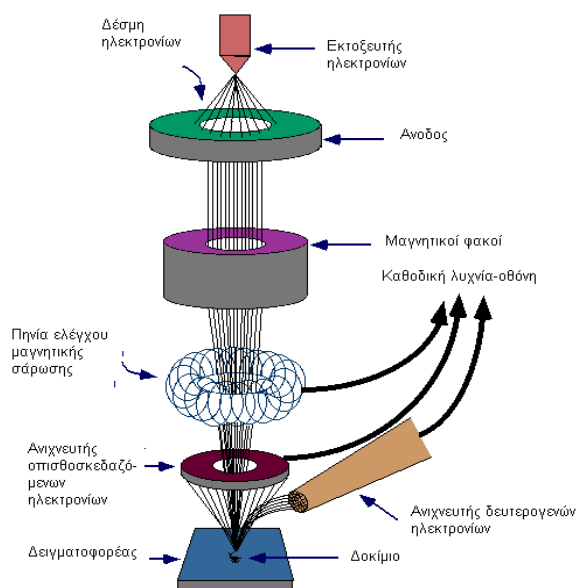
Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται, λόγω της φύσης του φωτός, σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000X και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ) η οποία απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10.000X. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope)⁽²⁴⁾.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την

προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

4.3.2 Οργανολογία



Εικόνα 4-3: Σχεδιάγραμμα SEM ⁽³¹⁾.

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- Σχηματισμός δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
- Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

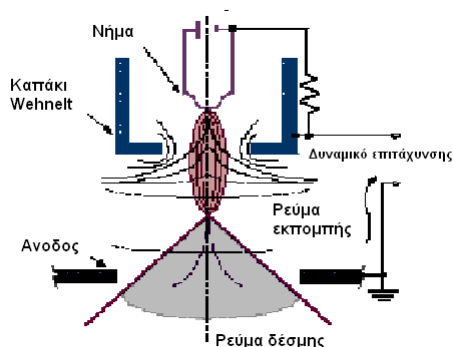
Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

Πηγή ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί ως κάθοδος.

Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1 – 30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική όπως και το κύκλωμα δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους.

Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν



Εικόνα 4-4: Διάγραμμα πηγής εκπομπής⁽³¹⁾.

εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου, δηλαδή το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα

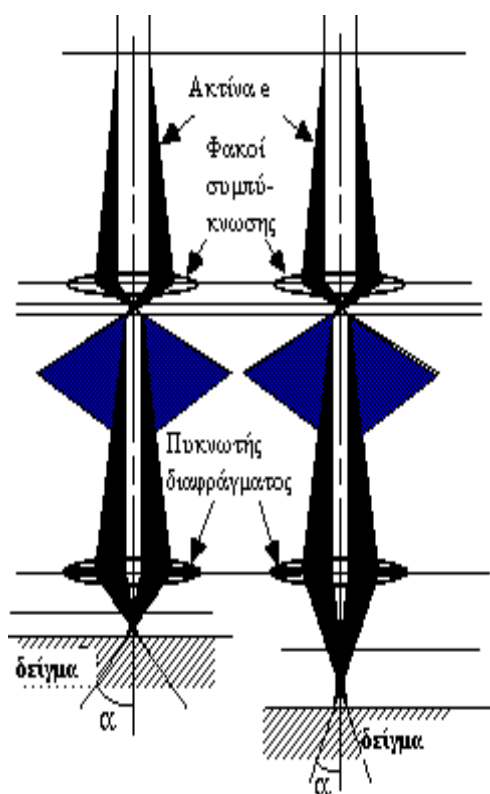
λεπταίνει.

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στη δέσμη ορίζεται ως ρεύμα εκπομπής (emission current – 100 μ A). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής.

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει τη διάμετρο της δέσμης (spot size).

Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Στην Εικόνα 4-5 παρουσιάζονται δύο διαφορετικές συνθήκες εστίασης της δέσμης των ηλεκτρονίων: σε μικρή απόσταση εργασίας από το δείγμα (αριστερά) και σε μεγαλύτερη (δεξιά). Και στις δυο περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ίδιοι φακοί και με το ίδιο μέγεθος διαφράγματος. Όμως, καθώς μετακινείται το δείγμα μακριά από τους φακούς παρατηρούνται τα εξής:

- Η απόσταση εργασίας S αυξάνει
- Η απομεγέθυνση ελαττώνεται
- Το μέγεθος του σημείου αυξάνει
- Η γωνία απόκλισης α ελαττώνεται.



Εικόνα 4-5: Εστίαση δέσμης σε διαφορετικές αποστάσεις⁽³¹⁾.

Η ελάττωση της απομεγέθυνσης συμβαίνει όταν ελαττώνεται το ρεύμα των φακών, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους εστίασης f των φακών. Η ανάλυση του δείγματος ελαττώνεται με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή αυξάνεται το μέγεθος του σημείου. Αντίστροφα, το βάθος του πεδίου αυξάνει με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή η γωνία απόκλισης είναι μικρότερη.

Σύστημα κενού

Κατά τη χρήση του οργάνου, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό ώστε να μπορεί η ακτίνα της δέσμης ηλεκτρονίων να παραμένει σταθερή. Αν υπάρχει

ατμοσφαιρικός αέρας τότε τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόριά του και διασκορπίζονται. Το κενό είναι της τάξης των $2 \cdot 10^{-3}$ Pa.

Εφαρμογές

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το καθιστούν ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παίρνουμε ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και έχουμε τη δυνατότητα να ξεχωρίζουμε φάσεις. Ο συνδυασμός του SEM με το XRD χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση σε ελατές και εύθραυστες φάσεις, για το βάθος των ρηγμάτων, το μέγεθος της ζώνης στη σχισμή, και τον τρόπο δημιουργίας ρωγμών με σκοπό να καθοριστεί ένα ποσοτικό μοντέλο σκληρότητας της δομής.

Η διάβρωση και επικάλυψη επιφανειών μελετώνται επίσης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματά του για τον χαρακτηρισμό των τύπων της διάβρωσης και της επικάλυψης και την κινητική μελέτη των διεργασιών. Οι δομές των προστατευτικών επικαλυπτικών και η αποτελεσματικότητά τους ελέγχονται με τις εικόνες του SEM.

5 Πειραματικό μέρος

5.1 Σύνθεση

Η σύνθεση των κεραμικών τα οποία χρησιμοποιήσαμε για τη μελέτη της μέτρησης ιοντικής αγωγιμότητας, καθώς και για τη μέτρηση του συντελεστή θερμικής διαστολής έγινε με τη μέθοδο σύνθεσης άμορφων κητρίκων συμπλόκων^{(25) (26)}.

Για τη σύνθεσή τους χρησιμοποιούμε αντιδραστήρια τα οποία μας παρέχουν τα απαραίτητα μέταλλα καθώς και τις αλκαλικές και σπάνιες γαίες που απαιτούνται για τις δύο υπό μελέτη σειρές $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{FeO}_3$.

Συγκεκριμένα τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον πίνακα 5-1

Πίνακας 5-1 Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια.

A/A	Χημικός τύπος	Καθαρότητα	Προμηθευτής
1	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99%	FERAK BERLIN
2	La_2O_3	99,9%	ALFA
3	BaCO_3	100%	FERAK BERLIN
4	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	99%	MERCK
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{FeO}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	97%	AGMARTIN
6	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99%	FERAK BERLIN
7	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99%	MERCK

Για τη σύνθεση των ενώσεών μας ακολουθούμε τα παρακάτω βήματα:

- Ζύγιση των αντιδραστηρίων.
- Διάλυσή τους εν θερμώ.
- Ανάμιξή τους με θέρμανση.
- Βρασμός υπό ανάδευση έως εξάντλησης του διαλύτη.
- Annealing στους 1100 °C για 10h.

Ζύγιση των αντιδραστηρίων

Για την επίτευξη της σωστής κάθε φορά στοιχειομετρίας της ένωσης που θέλουμε να παρασκευάσουμε θα πρέπει να ζυγίσουμε συγκεκριμένη ποσότητα από το κάθε αντιδραστήριο πριν να προχωρήσουμε στη σύνθεση. Ο υπολογισμός κάθε φορά βασίζεται στα αντιδραστήρια τα οποία είχαμε στη διάθεσή μας.

5.1.1 Σειρά $La_xSr_{(1-x)}FeO_3$

Ξεκινώντας με την σειρά $La_xSr_{(1-x)}FeO_3$ έχουμε τα εξής ατομικά βάρη

La 138,9055 g

Sr 87,6200 g

Fe 55,8450 g

O 15,9940 g

LSF 82

Το μοριακό βάρος της ένωσης $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ υπολογίζεται από τα ατομικά βάρη των ατόμων που την αποτελούν, πολλαπλασιασμένα με την στοιχειομετρία:

$$MB = 138,9055 \cdot 0,8 + 87,6200 \cdot 0,2 + 55,8450 + 15,9940 \cdot 3 = 232,4316 \text{ g}$$

Έτσι για τη παραγωγή 20 γραμμαρίων θα χρειαστούμε τις ποσότητες αντιδραστηρίων του πίνακα 5-2. Στην πρώτη σειρά κάθε ένωσης φαίνεται το μοριακό της βάρος και η περιεκτικότητα σε κάθε μέταλλο και στη δεύτερη σειρά η απαιτούμενη ποσότητα μετάλλου για την παραγωγή 20 γραμμαρίων και τελικά η απαιτούμενη ποσότητα του αντιδραστηρίου. Το μοριακό βάρος είναι υπολογισμένο σύμφωνα με την καθαρότητα του αντιδραστηρίου:

Πίνακας 5-2 Υπολογισμός απαιτούμενων ποσοτήτων αντιδραστηρίων για την παρασκευή LSF 82.

Ένωση (καθαρότητα)	Βάρος (g)	La (g)	Sr (g)	Fe (g)
La_{0,8}Sr_{0,2}FeO₃	232,4316	111,1244	17,5240	55,8450
La_{0,8}Sr_{0,2}FeO₃	20	9,5594	1,5075	4,8040
La ₂ O ₃ (99,9%)	325,4834	277,8110	-	-
La ₂ O ₃ (99,9%)	11,1998	9,5594	-	-
Sr(NO₃)₂ (99%)	209,5136	-	87,6200	-
Sr(NO₃)₂ (99%)	3,6047	-	1,5075	-
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (99%)	399,96	-	-	55,8450
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (99%)	34,4064	-	-	4,8040

Σύμφωνα με την μέθοδο θα πρέπει επιπλέον να προσθέσουμε κιτρικό οξύ του οποίου το βάρος θα είναι 1,1 φορές επί του συνολικού βάρους των μετάλλων (Η αναλογία αυτή προέκυψε μετά από δοκιμές συνθέσεων στο εργαστήριο, ώστε να προκύπτουν μονοφασικές ενώσεις), έτσι θα έχουμε:

$$C_6H_8O_7 \cdot H_2O = 1,1 \cdot (9,5594 + 1,5075 + 4,8040) = 17,4581 \text{ g}$$

Οι ποσότητες που τελικά ζυγίσθηκαν στον αναλυτικό ζυγό φαίνονται στον πίνακα 5-3:

Πίνακας 5-3: Ληφθείσες ποσότητες αντιδραστηρίων.

Ένωση	Θεωρητική ποσότητα	Ζυγίσθηκε
La ₂ O ₃	9,5594	9,5605
Sr(NO ₃) ₂	1,5075	1,5123
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	4,8040	4,8062
C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	17,4581	17,4623

Σύνοψη ποσοτήτων των απαιτούμενων αντιδραστηρίων

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίσθηκαν οι απαιτούμενες ποσότητες για τα αντιδραστήρια και στις υπόλοιπες ενώσεις της σειράς οι οποίες συνοψίζονται στον πίνακα 5-4:

Πίνακας 5-4: Υπολογισμός απαιτούμενων ποσοτήτων αντιδραστηρίων.

Ένωση	LSF 82	LSF 64	LSF 55	LSF 46	LSF 28
La ₂ O ₃	9,5594	7,5005	6,3981	6,1419	3,2271
Sr(NO ₃) ₂	1,5075	3,1541	4,0358	11,8605	16,6181
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	4,8040	5,0258			
C ₆ H ₅ FeO ₇ ·5H ₂ O			5,1445	30,6617	32,2208
C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	17,4581	17,2484	17,1362	17,0185	16,7652

Και οι ποσότητες που τελικά ζυγίσθηκαν στον ζυγό στον πίνακα 5-5:

Πίνακας 5-5: Ληφθείσες ποσότητες αντιδραστηρίων.

Ένωση	LSF 82	LSF 64	LSF 55	LSF 46	LSF 28
La ₂ O ₃	9,5605	7,5004	6,4012	6,1482	3,2273
Sr(NO ₃) ₂	1,5123	3,1601	4,0367	11,8692	16,6195
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	4,8062	5,0270			
C ₆ H ₅ FeO ₇ ·5H ₂ O			5,1528	30,6619	32,2257
C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	17,4623	17,2515	17,1401	17,0193	16,7691

5.1.2 Σειρά $La_xBa_{(1-x)}FeO_3$

Αντίστοιχα για την σειρά $La_xBa_{(1-x)}FeO_3$ έχουμε:

La 138,9055 g

Ba 137,3270 g

Fe 55,8450 g

O 15,9940 g

LBF 82

Το μοριακό βάρος της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}FeO_3$ υπολογίζεται από τα ατομικά βάρη των ατόμων που την αποτελούν, πολλαπλασιασμένα με την στοιχειομετρία:

$$MB = 138,9055 \cdot 0,8 + 137,3270 \cdot 0,2 + 55,8450 + 15,9940 \cdot 3 = 242,4330 \text{ g}$$

Έτσι για τη παραγωγή 25 γραμμαρίων θα χρειαστούμε τις ποσότητες αντιδραστηρίων του πίνακα 5-6. Στην πρώτη σειρά κάθε ένωσης φαίνεται το μοριακό της βάρος και η περιεκτικότητα σε κάθε μέταλλο και στη δεύτερη σειρά η απαιτούμενη ποσότητα μετάλλου για την παραγωγή 25 γραμμαρίων και τελικά η απαιτούμενη ποσότητα του αντιδραστηρίου. Το μοριακό βάρος είναι υπολογισμένο σύμφωνα με την καθαρότητα του αντιδραστηρίου:

Πίνακας 5-6: Υπολογισμός απαιτούμενων ποσοτήτων αντιδραστηρίων για την Παρασκευή του LBF82.

Ένωση (καθαρότητα)	Βάρος (g)	La (g)	Sr (g)	Fe (g)
$La_{0,8}Ba_{0,2}FeO_3$	232,4316	111,1244	27,5654	55,8450
$La_{0,8}Ba_{0,2}FeO_3$	25	11,4593	2,8323	5,7588
La ₂ O ₃ (99,9%)	325,4834	277,8110	-	-
La ₂ O ₃ (99,9%)	13,4257	11,4593	-	-
Ba(NO₃)₂ (99%)	209,5136	-	87,6200	-
Ba(NO₃)₂ (99%)	5,3362	-	2,8323	-
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (99%)	399,96	-	-	55,8450
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (99%)	41,2444	-	-	5,7588

Σύμφωνα με την μέθοδο θα πρέπει επιπλέον να προσθέσουμε κιτρικό οξύ του οποίου το βάρος θα είναι 1,1 φορές επί του συνολικού βάρους των μετάλλων, έτσι θα έχουμε:

$$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1,1 \cdot (11,4593 + 2,8323 + 5,7588) = 22,0554 \text{ g}$$

Οι ποσότητες που τελικά ζυγίσθηκαν στον αναλυτικό ζυγό φαίνονται στον πίνακα 5-7:

Πίνακας 5-7: Ληφθείσες ποσότητες αντιδραστηρίων.

Ένωση	Θεωρητική ποσότητα	Ζυγίσθηκε
La_2O_3	13,4257	13,4375
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	5,3362	5,4123
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	41,2444	41,2490
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	22,0554	22,0623

Σύνοψη ποσοτήτων των απαιτούμενων αντιδραστηρίων

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίσθηκαν οι απαιτούμενες ποσότητες για τα αντιδραστήρια και στις υπόλοιπες ενώσεις της σειράς οι οποίες συνοψίζονται στον πίνακα 5-8:

Πίνακας 5-8: Υπολογισμός απαιτούμενων ποσοτήτων αντιδραστηρίων.

Ένωση	LBF 82	LBF 64	LBF 55	LBF 46	LBF 28
La_2O_3	13,4375	6,0528	5,0450	4,0408	2,0268
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	5,4123	6,4171	8,0210	9,6250	12,8555
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	41,2490	24,7839	24,7955	24,8137	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{FeO}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$					20,1953
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	22,0623	13,2320	13,2285	13,2262	13,2204

Και οι ποσότητες που τελικά ζυγίσθηκαν στον ζυγό στον πίνακα 5-9.

Πίνακας 5-9: Ληφθείσες ποσότητες αντιδραστηρίων.

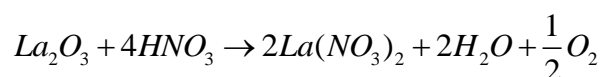
Ένωση	LSF 82	LSF 64	LSF 55	LSF 46	LSF 28
La ₂ O ₃	9,5605	7,5004	6,4012	6,1482	3,2273
Sr(NO ₃) ₂	1,5123	3,1601	4,0367	11,8692	16,6195
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	4,8062	5,0270			
C ₆ H ₅ FeO ₇ ·5H ₂ O			5,1528	30,6619	32,2257
C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	17,4623	17,2515	17,1401	17,0193	16,7691

Πλην της LBF 82 όπου έγινε σύνθεση 25 g, για όλες τις υπόλοιπες ενώσεις της σειράς έγινε σύνθεση 15 g για την αποφυγή υπερχειλίσης από τα ποτήρια ζέσεως κατά το βρασμό.

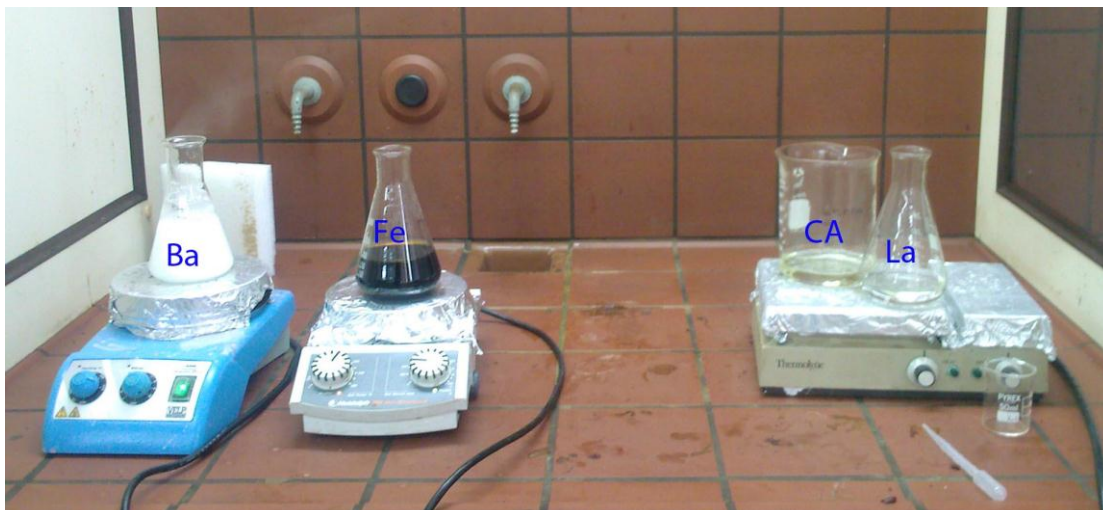
5.1.3 Διάλυση – Ανάμιξη – Θερμική Επεξεργασία (Annealing).

Διάλυση

Αφού πλέον έχουμε τις απαιτούμενες ποσότητες από κάθε συστατικό για την σύνθεση θα πρέπει να τα διαλύσουμε. Ο διαλύτης κατά περίπτωση είναι αποσταγμένο νερό ή νιτρικό οξύ, έτσι τα νιτρικά αντιδραστήριά μας διαλύονται σε νερό ενώ τα λοιπά σε νιτρικό οξύ.



Στην συνέχεια τα νιτρικά άλατα δίστανται στο νερό.



Εικόνα 5-1. Διάλυση αντιδραστηρίων για την σύνθεση LBF 64.

Ανάμιξη εν θερμώ

Αφού πλέον έχουμε διαλύματα των ενώσεών μας όλα αναμιγνύονται σε κωνική φιάλη ή ποτήρι ζέσεως του 1 L και υπό ανάδευση εν θερμώ (σε πλάκα θέρμανσης στους 250 °C) αφήνονται έως ότου ο διαλύτης εξατμισθεί πλήρως.

Στην Εικόνα 5-2 φαίνεται από αριστερά προς τα δεξιά η πορεία της σύνθεσης κατά το βρασμό, αρχικά σε κωνική φιάλη και στη συνέχεια όταν αρκετός διαλύτης έχει εξατμισθεί σε ποτήρι ζέσεως.



Εικόνα 5-2: Πορεία σύνθεσης κατά το βρασμό.

Όταν πλέον ο διαλύτης έχει πλήρως εξατμισθεί, αφήνεται το υπόλειμμα να πυρωθεί έτσι ώστε να διώξουμε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο οργανικό φορτίο καθώς και τα νιτρικά πριν την εισαγωγή του σε φούρνο στους 1100 °C για 10 ώρες.

Annealing.

Το παραληφθέν υπόλειμμα είναι πλέον έτοιμο για την διεργασία της πύρωσης η οποία ως σκοπό έχει να απομακρύνει ότι έχει μείνει από οργανικά και νιτρικά και κυρίως να δώσει την απαραίτητη ενέργεια στο υλικό μας έτσι ώστε να κρυσταλλωθεί στην περοβσκιτική δομή την οποία επιθυμούμε. Το υλικό τοποθετείται σε φούρνο στους 1100 °C για 10 h και το βήμα θέρμανσης είναι 2 °K/λεπτό. Τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων Χ (βλ. παράγραφο 5.3) έδειξαν ότι οι ενώσεις μας κρυσταλλώθηκαν όντως σε περοβσκιτική δομή στο ορθορομβικό, ρομβοεδρικό και κυβικό σύστημα.

5.2 Μορφοποίηση

Το παραχθέν υλικό θα μορφοποιηθεί στη συνέχεια σε δισκία διαμέτρου 2,5 cm και πάχους περίπου 1 mm.

Η μορφοποίηση ακολουθεί δύο βήματα:

- Άλεση
- Μορφοποίηση σε πρέσα.

Αφού παραλάβουμε το υλικό από την πύρωση θα πρέπει να γίνει άλεσή του έτσι ώστε να πετύχουμε τη μικρότερη δυνατή κοκκομετρία του. Η μικρή κοκκομετρία είναι απαραίτητη για να παρασκευάσουμε δισκία τα οποία θα είναι συμπαγή και δεν θα έχουν πορώδες το οποίο θα επιτρέπει τη διάχυση του ατμοσφαιρικού αέρα εντός αυτών. Η άλεση γίνεται με μηχανική μέθοδο, με τη βοήθεια σφαιριδίων ζirkονίας. Συγκεκριμένα τοποθετείται το παραχθέν υλικό σε πλαστικό δοχείο και προσθέτουμε πενταπλάσια ποσότητα σε βάρος σφαιριδίων ζirkονίας.

Επίσης προσθέτουμε οργανικό διαλύτη, ακετόνη ή αιθυλική αλκοόλη και στην συνέχεια τοποθετούμε το πλαστικό δοχείο σε περιστρεφόμενους κυλίνδρους για 48 ώρες. Όσο πιο γρήγορα περιστρέφεται το δοχείο, τόσο πιο ψηλά θα ανεβαίνουν τα σφαιρίδια ζirkονίας στα τοιχώματά του.. Αν η ταχύτητα περιστροφής είναι πολύ μεγάλη τότε θα έχουμε την παράσυρση τους στα τοιχώματα λόγω φυγοκέντρισης. Η ταχύτητα στην οποία συμβαίνει κάτι τέτοιο ονομάζεται κρίσιμη ταχύτητα και n_c ⁽²⁷⁾ και η οποία μπορεί να υπολογιστεί από το ισοζύγιο δυνάμεων μεταξύ των βαρυτικών και φυγοκεντρικών δυνάμεων, από την εξίσωση

$$n_c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{R-r}} \quad (5.1)$$

όπου g: η επιτάχυνση της βαρύτητας, R: (3 cm) η ακτίνα του πλαστικού δοχείου και r: (0.5 cm) η ακτίνα των σφαιριδίων. Η ταχύτητα περιστροφής θα πρέπει να είναι μικρότερη από την κρίσιμη και περίπου 65 – 80 % αυτής. Από τη σχέση προκύπτει $n_c = 190$ σ.α.λ. και επομένως η άλεση έγινε στο 65 – 80 % της ταχύτητας αυτής, δηλαδή 120 – 150 σ.α.λ..

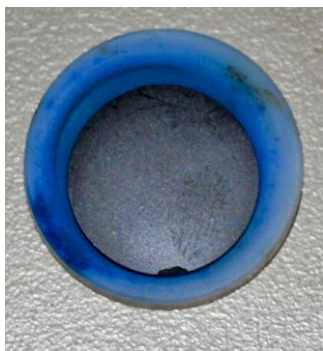
Με την ολοκλήρωση της άλεσης τοποθετούμε το μείγμα σε πυριαντήριο σε θερμοκρασία άνω του σημείου ζέσης του διαλύτη έτσι ώστε τελικά να πάρουμε τη λεπτόκοκκη σκόνη που απαιτείται για τη μορφοποίηση των δισκίων. Τα αποτελέσματα της άλεσης ελέγχθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και αποδείχθηκε ότι πετύχαμε μείωση της κοκκομετρίας περίπου 10 φορές, φθάνοντας σε κόκκο σκόνης περίπου 5 μm (παράγραφος 5.5.2).



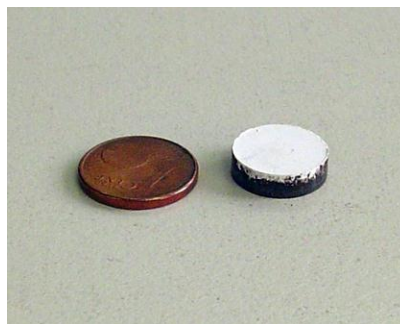
Εικόνα 5-3: Σκόνη περοβσκίτη μετά από έμψηση και άλεση.

Όσον αφορά στην μορφοποίηση αυτή καθ' αυτή παρήχθησαν δύο τύποι δισκίων.

1. Δισκία διαμέτρου 2,5 cm και πάχους 1 mm για τη χρησιμοποίησή τους σε μετρήσεις συντελεστή θερμικής διαστολής καθώς και για μετρήσεις σε διαπερατότητα οξυγόνου.
2. Μεικτά δισκία διαμέτρου 1,3 cm και πάχους 4 mm αποτελούμενα κατά το ήμισυ από σταθεροποιημένη με Ύτριο Ζιρκονία (YSZ) και κατά το υπόλοιπο με περοβσκίτη, για τη μέτρηση ιοντικής αγωγιμότητας των περοβσκιτών.



Εικόνα 5-4: Δισκίο 25 mm



Εικόνα 5-5: Μεικτό δισκίο 13mm.

5.2.1 Παρασκευή δισκίων 25 mm.

Όπως περιγράφηκε και παραπάνω τα δισκία αυτά θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια για τη μέτρηση του συντελεστή θερμικής διαστολής καθώς και για μελλοντική μέτρηση της διαπερατότητας σε οξυγόνο. Ως εκ τούτου είναι κρίσιμο να είναι πυκνά και κατά το δυνατόν χωρίς πορώδες έτσι ώστε να εμποδίζεται η διάχυση ατμοσφαιρικού αέρα στο σώμα τους.

Για το λόγο αυτό εκτός από την άλεση θα πρέπει και κατά την μορφοποίηση με την πρέσα να γίνει η απαραίτητη συμπίεση έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συνοχή του υλικού πριν το δισκίο οδηγηθεί στο φούρνο για πυροσυσσώματωση στους 1300°C (Sintering) έτσι ώστε τελικά να επιτευχθεί η δημιουργία πυκνών δισκίων.

Η μορφοποίηση έγινε με την πρέσα της Graseby που φαίνεται στην Εικόνα 5-7 και το καλούπι που χρησιμοποιήθηκε στην Εικόνα 5-6.



Εικόνα 5-6: Καλούπι μορφοποίησης.

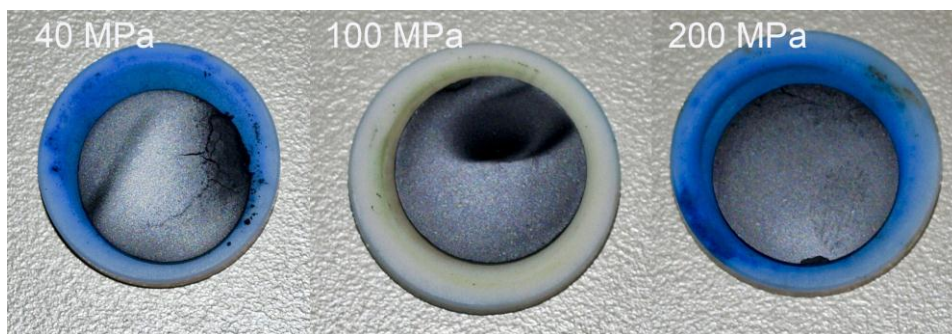


Εικόνα 5-7: Πρέσα μορφοποίησης.

Προφανώς σε όσο μεγαλύτερη πίεση μορφοποιηθούν τα δισκία, τόσο πιο πυκνά θα είναι, όμως στην πράξη αυτό δεν είναι τόσο απλό. Όσο αυξάνεται η πίεση η σκόνη μέσα στο καλούπι τείνει να κολλά στα τοιχώματά του με αποτέλεσμα όταν γίνεται η εξαγωγή του δισκίου αυτό να παρουσιάζει ρωγμές κυρίως στην περιφέρειά του, γεγονός το οποίο κάνει την παραγωγή δισκίων υπό μεγάλη πίεση εξαιρετικά δύσκολη διαδικασία.

Έγιναν αρκετές δοκιμές σε διαφορετικές πιέσεις και καταλήξαμε ότι όταν η μορφοποίηση γίνεται σε πίεση 40 MPa (2 t) παράγονται ομοιόμορφα δισκία χωρίς ρωγμές αλλά παρουσιάζουν μεγάλη ψαθυρότητα, στα 100 MPa (5 t) έχουμε τα καλύτερα αποτελέσματα τόσο από άποψη επαναληψιμότητας, δηλαδή το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων δισκίων ήταν συμπαγή χωρίς ρωγμές, όσο και από άποψη συνοχής, ενώ στα 200 MPa (10 tn) χρειάζονται αρκετές προσπάθειες για την παραγωγή ενός αποδεκτού δισκίου (που τελικά θα είναι και το πυκνότερο σε σχέση με τα προηγούμενα) καθώς τα περισσότερα παρουσιάζουν ρωγμές λόγω της συγκόλλησης της σκόνης με το καλούπι.

Στην Εικόνα 5-8 φαίνονται δισκία μορφοποιημένα στις παραπάνω πιέσεις. Παρατηρείται ότι σε μικρές πιέσεις τα δισκία παρουσίαζαν ψαθυρότητα ενώ σε υψηλές παρουσίαζαν συχνά περιφερειακές ρωγμές.



Εικόνα 5-8: Δισκία 25 mm μορφοποιημένα υπό διαφορετικές πιέσεις.

Τελικά για τις μετρήσεις TEC χρησιμοποιήθηκαν δισκία των 100 MPa ενώ τα δισκία που μορφοποιήθηκαν σε 200 MPa παραμένουν στο εργαστήριο για μελλοντικές μετρήσεις διαπερατότητας σε οξυγόνο.

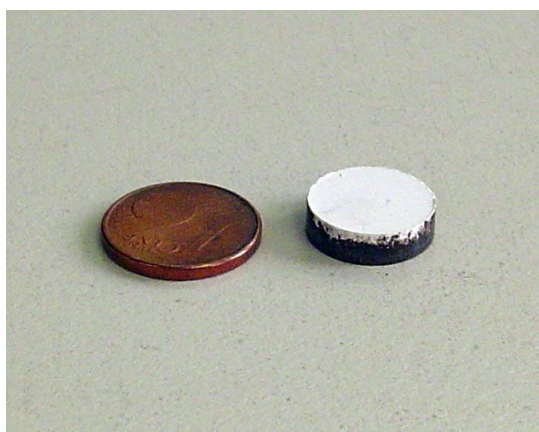
Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι κατά τη μορφοποίηση των δισκίων με τη χειροκίνητη μηχανική πρέσα οι συνθέσεις που είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε

La μορφοποιούνται σχετικά εύκολα ενώ όσο υποκαθιστούταν το La η μορφοποίηση γινόταν όλο και πιο δύσκολη.

5.2.2 Παρασκευή μεικτών δισκίων 13 mm.

Για τις ανάγκες των μετρήσεων ιοντικής αγωγιμότητας έπρεπε να παρασκευασθούν δοκίμια στα οποία ως μοναδικοί φορείς ρεύματος θα είναι ιόντα. Για να καταφέρουμε κάτι τέτοιο παρασκευάσαμε «μεικτά» δισκία στα οποία η μία τους πλευρά αποτελείται από YSZ, το οποίο είναι αποκλειστικά ιοντικός αγωγός και από την άλλη αποτελούνται από περοβσκίτη. Με τον τρόπο αυτόν πετυχαίνουμε το «φιλτράρισμα» των ηλεκτρονίων και έτσι το ρεύμα το οποίο τελικά μετράμε οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην κίνηση ιόντων οξυγόνου στο πλέγμα του περοβσκίτη και του YSZ^{(28) (29)}.

Για την παρασκευή τους χρησιμοποιήθηκε και πάλι η πρέσα της Graseby (Εικόνα 5-7) αλλά αυτή τη φορά χρησιμοποιήσαμε καλούπι μικρότερης διαμέτρου (13 mm). Στην Εικόνα 5-9 φαίνεται μεικτό δισκίο YSZ με LBF 82 το λευκό τμήμα του δισκίου αποτελείται από τον ηλεκτρολύτη YSZ, ενώ το μαύρο τμήμα αποτελείται από τον περοβσκίτη.



Εικόνα 5-9: Μικτό δισκίο 13 mm YSZ/LBF 82.

Προκειμένου να πετύχουμε ομοιομορφία στα μεγέθη των δοκιμίων τα δισκία παρασκευάστηκαν με ζύγιση κάθε φορά από 1 g YSZ και περοβσκίτη αντίστοιχα, έτσι ώστε όλα τα δισκία να έχουν περίπου το ίδιο μέγεθος.

Στον πίνακα 5-10 φαίνονται οι διαστάσεις των δοκιμίων στα οποία μετρήθηκε η ιοντική τους αγωγιμότητα.

Πίνακας 5-10: Διαστάσεις δοκιμίων μέτρησης ιοντικής αγωγιμότητας.

Ένωση	Ακτίνα (mm)	Συνολικό μήκος (mm)	YSZ (mm)	Περοβσκήτης (mm)
LBF 82	13,10	4,80	2,80	2,00
LBF 64	13,10	3,90	0,90	3,00
LBF 55	13,10	3,90	1,70	2,20
LBF 46	13,10	2,40	1,50	0,90
LBF 28	13,10	3,30	1,40	1,90
BF	13,10	4,00	1,85	2,15
LSF 82	13,10	4,20	1,50	2,70
LSF 64	13,10	4,30	2,30	2,00
LSF 55	13,10	3,90	1,95	1,95
LSF 46	13,10	4,10	1,80	2,30
LSF 28	13,10	4,10	1,50	2,60
SF	13,10	3,90	1,80	2,10
LF	13,10	3,70	1,80	1,90

Στο καλούπι έγινε εισαγωγή πρώτα της σκόνης περοβσκήτη και στη συνέχεια της σκόνης της YSZ, φροντίζοντας κάθε φορά η διεπιφάνεια να είναι όσο το δυνατόν επίπεδη, έτσι ώστε το δισκίο ουσιαστικά να αποτελείται από δύο δίσκους διαφορετικών φάσεων.

Μετά από δοκιμές καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες συνθήκες μορφοποίησης είναι άσκηση πίεσης 510 MPa (7 t) στο καλούπι και στη συνέχεια έψηση στους 800 °C.

Τα προβλήματα που προέκυψαν κατά την παρασκευή των δισκίων ήταν:

- Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800 °C, λόγω τις μεγάλης διαφοράς συντελεστή θερμικής διαστολής των δύο φάσεων, είχαμε διαχωρισμό στη διεπιφάνεια.
- Σε πιέσεις μικρότερες των 510 MPa αντιμετωπίσαμε και πάλι το ίδιο πρόβλημα.

5.3 XRD

Η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε με λειοτρίβιση, ήδη πυροσυσσωματωμένου υλικού, του οποίου η πυροσυσσωμάτωση είχε γίνει τους 1300 °C για 10 h. Τα δείγματα τοποθετηθήκαν σε δειγματοφορείς αλουμινίου και στη συνέχεια έγινε ανάλυση με τη συσκευή περίθλασης ακτίνων X της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. καθώς και με το αντίστοιχο όργανο της Ε.ΚΕ.Π.Υ στη Χαλκίδα.

Η ανάλυση περιλαμβάνει την περίθλαση σε γωνίες 2θ από 10° έως 100° και συνολικά ο χρόνος ανάλυσης κάθε δείγματος ήταν περίπου 35 min.

Η ανάλυση αυτή είναι κρίσιμη για την περαιτέρω διενέργεια πειραμάτων των δισκίων που παρασκευάστηκαν, διότι πλέον μπορούμε να είμαστε σίγουροι ότι το παρασκευασθέν υλικό έχει την κρυσταλλική δομή την οποία αρχικά επιθυμούσαμε να έχει.

Από τα ακτινοδιαγράμματα των ενώσεων που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιώντας τη βάση δεδομένων ICDD PDF-2 και το λογισμικό Match! κρίνουμε ότι πρόκειται πράγματι για περοβσκιτικές δομές και μάλιστα μίας φάσης.

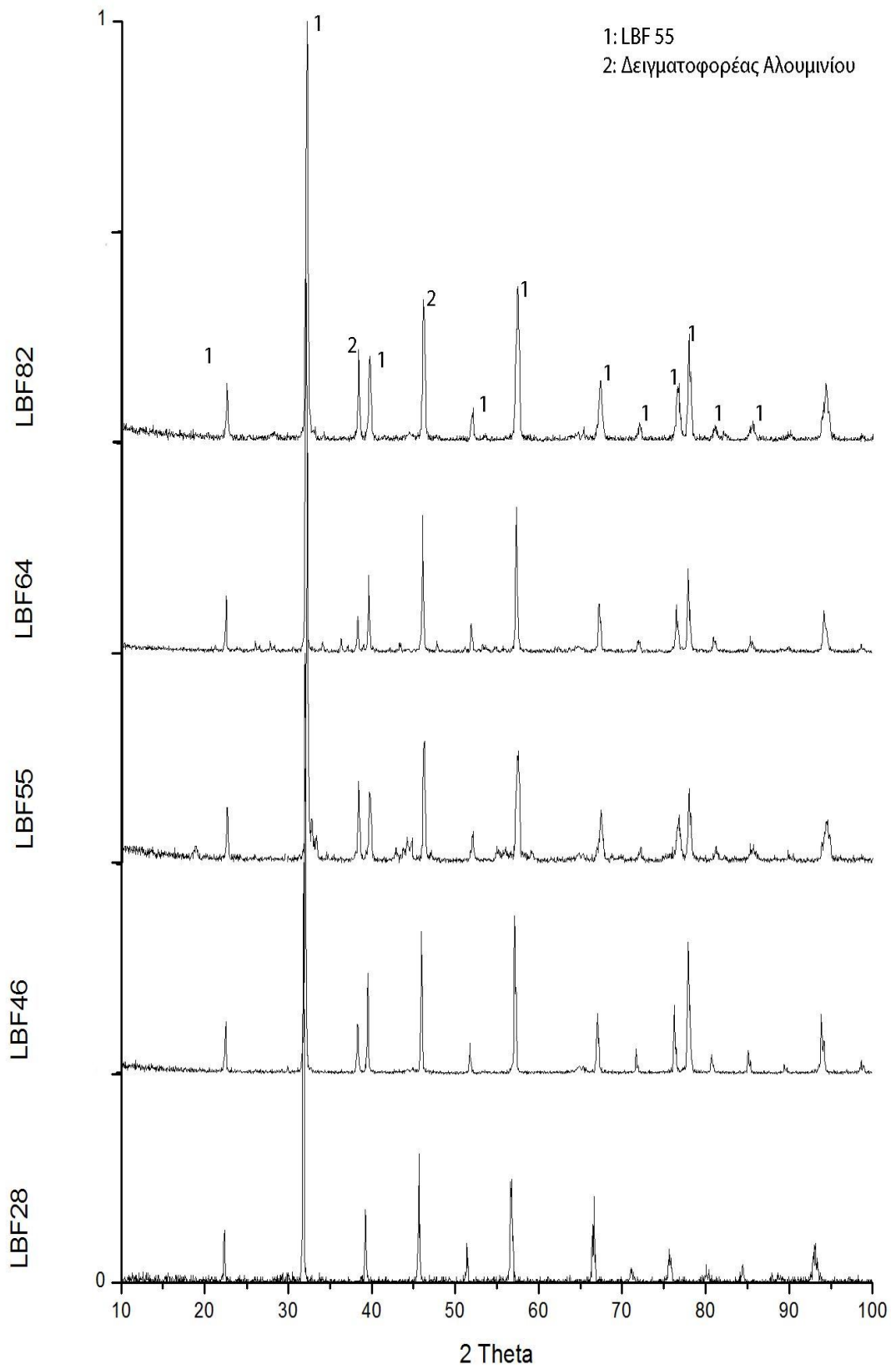
Στον πίνακα 5-11 φαίνονται οι κορυφές τις οποίες πρέπει να ταυτοποιήσουμε σύμφωνα με τη βάση δεδομένων έτσι ώστε να αποφανθούμε για το χαρακτηρισμό των ενώσεών μας. Αυτό που θα αλλάζει κάθε φορά σύμφωνα με τη διαφορετική στοιχειομετρία θα είναι η ένταση των κορυφών και ίσως να έχουμε μικρή μετατόπιση των κορυφών λόγω διαφορετικού κρυσταλλικού συστήματος σε σχέση με αυτό της βάσης δεδομένων. Τέτοια συμπεριφορά δεν παρατηρήθηκε στα δείγματά μας.

Πίνακας 5-11: Γωνίες στις οποίες εμφανίζονται κορυφές σύμφωνα με τη βάση δεδομένων.

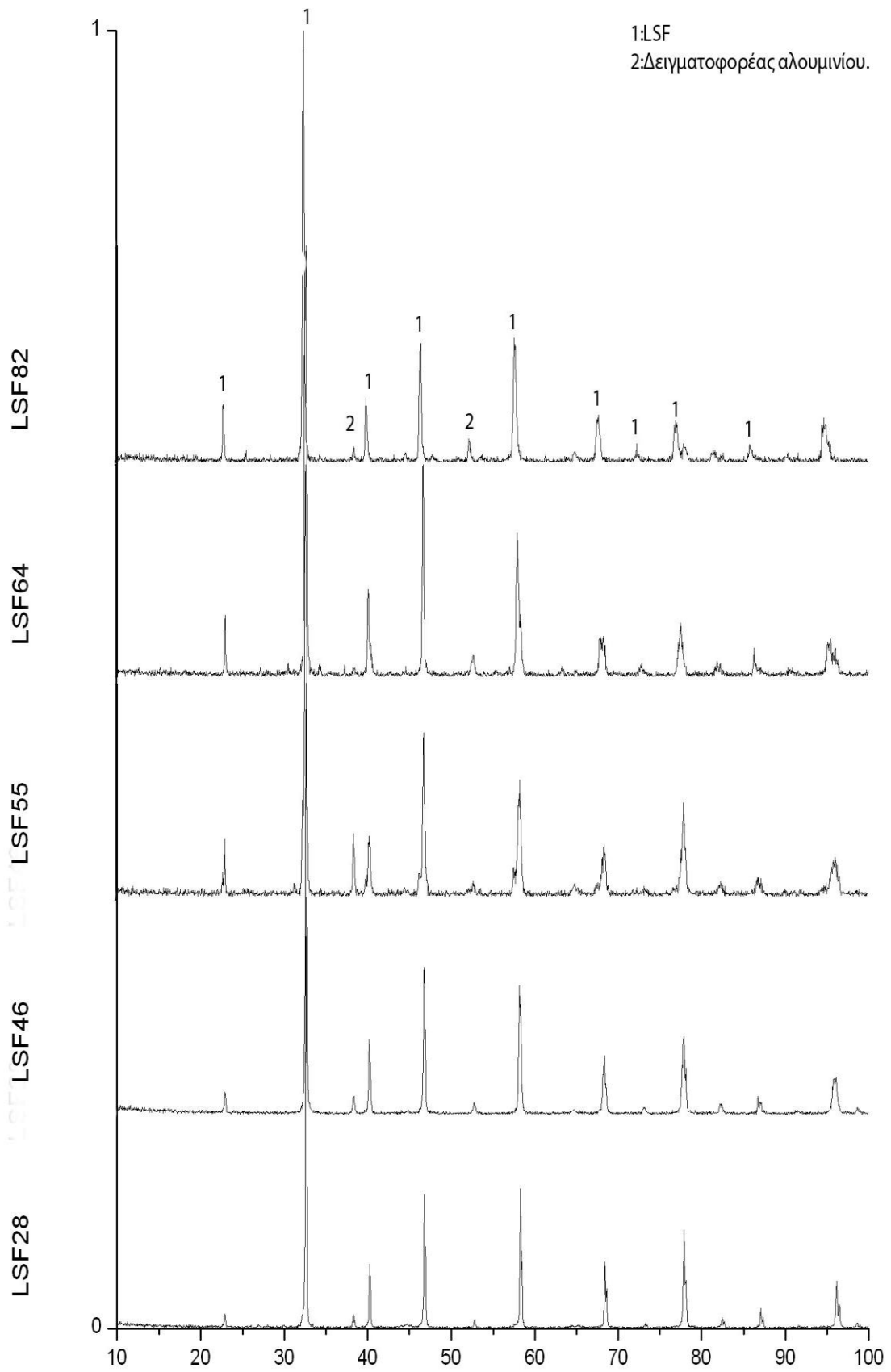
LSF	LBF
2θ	2θ
22,96	22,62
32,66	32,21
38,4	39,7
40,27	46,17
52,74	52,03
58,28	57,46
68,46	67,39
77,94	72,16
87,29	76,67
-	81,17
-	85,69

Στη συνέχεια παρατίθενται τα ακτινοδιαγράμματα των σειρών LBF και LSF στα οποία φαίνεται ότι όλες οι κορυφές που εμφανίστηκαν από την ανάλυση των δειγμάτων αντιστοιχούν στις γωνίες της βάσης δεδομένων.

Όπως φαίνεται καθαρά και στα ακτινοδιαγράμματα οι κορυφές του πίνακα 5-11 ταυτοποιούνται και έχουν ως ένδειξη τον αριθμό 1. Οι κορυφές που έχουν ως ένδειξη τον αριθμό 2 αφορούν κορυφές οι οποίες εμφανίζονται λόγω της χρήσης δειγματοφορέα αλουμινίου και η κορυφή που εμφανίζεται πάνω από τις 90° δεν έχει επισημανθεί διότι στα δείγματα της βάσης δεδομένων δεν έχει γίνει ανάλυση πέρα από τις 90°.



Γράφημα 5-1: Ακτινοδιαγράμματα σειράς LBF.



Γράφημα 5-2: Ακτινοδιαγράμματα σειράς LSF.

5.3.1 Σειρά $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$.

Η ενώσεις αυτές έχουν ήδη μελετηθεί και ως εκ τούτου μπορέσαμε μέσω των ακτινοδιαγραμμάτων και του λογισμικού Match να ταυτοποιήσουμε απευθείας την ένωση, στις περισσότερες περιπτώσεις, αλλά και φυσικά να πάρουμε πληροφορίες για το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας καθώς και για το κρυσταλλικό της σύστημα.

Σύμφωνα με τον παράγοντα Goldschmidt ο οποίος δίνεται από τον παρακάτω τύπο ⁽⁶⁾:

$$t = \frac{r_A(\text{XII}) + r_0}{\sqrt{2}(r_B(\text{VI}) + r_0)} \quad (5.2)$$

όπου $r_A(\text{XII})$, $r_B(\text{VI})$, r_0 : οι ιοντικές ακτίνες των κατιόντων της A – θέσης (με $AE = 12$), της B – θέσης ($AE = 6$) και των ιόντων O^{2-} , αντίστοιχα.

Η ιδανική κυβική δομή διατηρείται για τιμές πολύ κοντά στο 1, ενώ η παραμόρφωση που συνήθως εμφανίζεται είναι ρομβοεδρική ή ορθορομβική.

Στην περίπτωση των παραπάνω ενώσεων όπου έχουμε υποκατάσταση στην A – θέση, τότε ως ιοντική ακτίνα λαμβάνουμε τον σταθμισμένο μέσο, ανάλογα με την υποκατάσταση, των ιοντικών ακτίνων των κατιόντων που συμμετέχουν σε αυτή. Έτσι για την ένωση $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_3$ θα είναι $r_A = 0,2 \cdot r_{\text{La}} + 0,8 \cdot r_{\text{Sr}}$.

Στον πίνακα 5-12 υπάρχουν οι τιμές των ιοντικών ακτίνων για τα στοιχεία που συμμετέχουν στον περοβσκίτη των μετρήσεων ⁽³⁰⁾:

Πίνακας 5-12: Ιοντικές ακτίνες στοιχείων της σειράς $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$.

Στοιχείο	Ιοντική ακτίνα (Å)
La	1,360
Sr	1,440
Fe	0,645
O	1,380

και στον πίνακα 5-13 παρατίθενται οι παράγοντες Goldschmidt της σειράς.

Πίνακας 5-13: Παράγοντες Goldschmidt σειράς LSF

x	Goldschmidt	Ένωση
0	0,9847	SF
0,2	0,9791	LSF28
0,4	0,9735	LSF46
0,5	0,9707	LSF55
0,6	0,9680	LSF64
0,8	0,9624	LSF82
1	0,9568	LF

Παρατηρούμε ότι όλες οι ενώσεις έχουν απόκλιση από τη μονάδα, η οποία μπορεί να μην είναι ιδιαίτερα μεγάλη, είναι όμως αρκετή ώστε να μην έχουμε κρυσταλλικό πλέγμα στην ιδανική του κυβική δομή. Αυτό φαίνεται και από τα αποτελέσματα των αναλύσεων μας με XRD, στα οποία όλες οι ενώσεις με υποκατάσταση είναι κρυσταλλωμένες στο ρομβοεδρικό σύστημα, πλην της LSF 82 η οποία παρουσιάζεται να έχει το κρυσταλλικό της πλέγμα στην ορθορομβική δομή.

Όσον αφορά στις μη υποκατεστημένες «ακραίες» ενώσεις, τόσο η SF όσο και η LF παρουσιάζονται να έχουν το κρυσταλλικό τους πλέγμα στην ορθορομβική δομή.

Από την ανάλυση των ακτινοδιαγραμμάτων είναι εμφανές ότι όλες οι ενώσεις που συντέθηκαν, είναι μονοφασικές και όλες με δομή περοβσκίτη καθώς δεν υπήρξαν κορυφές που να μην ταυτίζονται με τα ακτινοδιαγράμματα της βάσης δεδομένων, κάτι που μας αποδεικνύει πως η μέθοδος σύνθεσης άμορφων κιτρικών συμπλόκων είναι ιδιαίτερος αποτελεσματική.

Στα δεδομένα της βάσης δεν υπήρχε μόνο η ένωση LSF 64 την οποία όμως το λογισμικό Match, ταυτίζει όσον αφορά στη γωνία και την ένταση των κορυφών με την LSF 46. Για το λόγο αυτό δεχόμαστε ότι η δομή της είναι ρομβοεδρική όπως και αυτή της LSF 64 και οι διαστάσεις των μοναδιαίων κυψελίδων τους είναι ίδιες, κάτι το οποίο δεν είναι απόλυτα σωστό γιατί όπως φαίνεται και στον επόμενο πίνακα υπάρχει μια αυξητική τάση στον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας όσο αυξάνει η υποκατάσταση σε Sr και έχουμε ρομβοεδρική δομή.

Στον πίνακα 5-14 συνοψίζονται τα αποτελέσματα όσον αφορά στο κρυσταλλικό σύστημα και στις διαστάσεις των μοναδιαίων κυψελίδων, το LSF 64 είναι σκιασμένο για τους λόγους που μόλις εξηγήθηκαν.

Πίνακας 5-14: Σύνοψη αποτελεσμάτων XRD για τη σειρά $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$

Ένωση	Κρυσταλλικό σύστημα	a (pm)	b (pm)	c (pm)	Όγκος κυψελίδας (pm ³)
LF	Ορθορομβικό	5,553	5,563	7,867	243,02
LSF 28	Ρομβοεδρικό	5,476	13,406		348,16
LSF 46	Ρομβοεδρικό	5,494	13,411		350,51
LSF 55	Ρομβοεδρικό	5,511	13,416		352,87
LSF 64	Ρομβοεδρικό	5,494	13,411		350,51
LSF 82	Ορθορομβικό	5,532	5,553	7,835	240,68
SF	Ορθορομβικό	10,972	7,700	5,471	462,21

5.3.2 Σειρά $\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{FeO}_3$

Στην περίπτωση των ενώσεων αυτών τα πράγματα δεν είναι τόσο απλά όσο με της σειράς του Sr και αυτό γιατί η σειρά του Ba δεν έχει μελετηθεί, οπότε δεν υπάρχουν και αποτελέσματά της στη βάση δεδομένων. Παρόλα αυτά μπορούν από την ανάγνωση των διαγραμμάτων να εξαχθούν κάποια σημαντικά αποτελέσματα.

Η μόνη ένωση της σειράς που υπάρχει στη βάση είναι η LBF 55, η οποία και ταυτοποιήθηκε άμεσα. Οι υπόλοιπες ενώσεις ταυτοποιούνται έμμεσα. Όπως μπορεί κάποιος να δει εύκολα, τόσο από τα ακτινοδιαγράμματα της LSF, όσο και της LBF σειράς, οι κορυφές εμφανίζονται πάντα στις ίδιες γωνίες (με μια πολύ ελαφριά μετατόπιση των γωνιών σε κάθε ένωση). Αυτό που διαφοροποιείται κάθε φορά που αλλάζει η στοιχειομετρία είναι η ένταση της κάθε κορυφής. Επομένως αφού η LBF 55 έχει ταυτοποιηθεί από τη βάση, αν όλες οι υπόλοιπες ενώσεις της σειράς παρουσιάζουν κορυφές στις ίδιες γωνίες, δεδομένου ότι κατά την παρασκευή τους ζυγίσθηκαν οι απαραίτητες ποσότητες κάθε αντιδραστήριου, τότε θα έχουμε φάση αντίστοιχη με αυτή της LBF 55 και επομένως αφού η ένωση αυτή έχει περοβσκιτική δομή το ίδιο θα έχουν και οι υπόλοιπες.

Σημαντικότερο συμπέρασμα για τη διενέργεια των επομένων μετρήσεων της εργασίας μας είναι ότι και πάλι έχουμε μία και μοναδική φάση, αυτή του περοβσκίτη, οπότε θα είναι ασφαλές να αποφανθούμε ότι τα αποτελέσματα των μετρήσεων θα αντιπροσωπεύουν τον εκάστοτε περοβσκίτη της σειράς.

Στο συμπέρασμα ότι έχουμε μία μόνο φάση οδηγούμαστε από το γεγονός ότι όλες οι κορυφές της LBF 55, συμπίπτουν με αυτές της βάσης δεδομένων και καμία άλλη κορυφή δεν μένει χωρίς να αναγνωρισθεί και συνεπώς συνδυασμός μη αναγνωρισθέντος κορυφής με άλλες δεν μας δίνει κάποια άλλη φάση. Όσον αφορά σε όλες τις υπόλοιπες ενώσεις της σειράς, οι γωνίες στις οποίες εμφανίσθηκαν κορυφές ταυτίζονται με αυτές της LBF 55.

Όσον αφορά στον παράγοντα Goldschmidt, οι ιοντικές ακτίνες των στοιχείων που συμμετέχουν φαίνονται στον πίνακα 5-15⁽³⁰⁾:

Πίνακας 5-15: Ιοντικές ακτίνες στοιχείων της σειράς $\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{FeO}_3$.

Στοιχείο	Ιοντική ακτίνα (Å)
La	1,360
Ba	1,610
Fe	0,645
O	1,380

Παρατηρούμε ότι το Ba έχει αρκετά μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα τόσο από το La όσο και από το Sr που χρησιμοποιήθηκε στην προηγούμενη σειρά (1,610 pm έναντι του 1,440 pm) και συνεπώς θα περιμένουμε και διαφορετικούς παράγοντες Goldschmidt. Κάτι το οποίο γίνεται εμφανές στον πίνακα 5-16:

Πίνακας 5-16: Παράγοντες Goldschmidt στοιχείων της σειράς $\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{FeO}_3$.

x	Goldschmidt	Ένωση
0	1,0441	BF
0,2	1,0266	LBF28
0,4	1,0092	LBF46
0,5	1,0004	LBF55
0,6	0,9917	LBF64
0,8	0,9742	LBF82
1	0,9568	LF

Βλέπουμε λοιπόν ότι οι ενώσεις μέσης υποκατάστασης ($0,4 \leq x \leq 0,6$) έχουν τιμές για τον παράγοντα Goldschmidt σχεδόν ίσες με την μονάδα. Αυτό μας υποδεικνύει ότι οι ενώσεις LBF 46, 55, 64 θα έχουν κρυσταλλικό πλέγμα κυβικής δομής. Όσον αφορά στην LBF 55 αυτό πιστοποιείται και από τη βάση δεδομένων.

Τα αποτελέσματα της LBF 55 όπως υπάρχουν στη βάση είναι: κυβικό σύστημα με $a = 3,9268 \text{ nm}$ και όγκο κυψελίδας $60,55 \text{ nm}^3$.

5.4 TEC

Για τη μέτρηση του συντελεστή θερμικής διαστολής χρησιμοποιήθηκε το διαστολόμετρο της BHR DIL801L.



Εικόνα 5-10: Διαστολόμετρο DIL 801L (Πηγή: φυλλάδιο εταιρίας Bahr-thermo, φυλλάδιο οργάνου DIL 801L).

Η μέτρηση του TEC αποσκοπεί στο να καθορίσουμε κατά πόσο τα υλικά που παρασκευάστηκαν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδοι σε κελιά SOFC δεδομένου ότι θα πρέπει να βρίσκονται σε επαφή με στερεό ηλεκτρολύτη, ο οποίος αποτελείται από σταθεροποιημένη με Ύτριο Ζirkονία (YSZ). Ως εκ τούτου θα πρέπει το υλικό που θα επιλέξουμε, εκτός φυσικά από το να έχει τις απαραίτητες ιδιότητες για να χρησιμοποιηθεί ως κάθοδος (ηλεκτρική – ιοντική αγωγιμότητα, διαπερατότητα σε οξυγόνο), θα πρέπει να έχει συντελεστή θερμικής διαστολής παρόμοιο με αυτόν του YSZ, δηλαδή οι τιμές του να είναι κοντά σε αυτές του YSZ αλλά και η μεταβολή του να ακολουθεί αυτή του YSZ, έτσι ώστε να αποφευχθούν αστοχίες κατά τη θέρμανση και ψύξη του κελιού καυσίμου.

Για να γίνουν οι μετρήσεις τα δείγματα έπρεπε να προετοιμασθούν ώστε το σχήμα τους να είναι συμβατό με το όργανο μέτρησης. Για το λόγο αυτό κόπηκαν έτοιμα δισκία 25 mm που παρασκευάστηκαν με συμπίεση σε πρέσα και πυροσυσσωμάτωση στους 1300 °C, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.2. Τα δισκία κόπηκαν σε παραλληλόγραμμα με τη βοήθεια τροχού κοπής και στη συνέχεια μετρήθηκαν οι διαστάσεις τους, ώστε να είναι δυνατός ο υπολογισμός του συντελεστή γραμμικής διαστολής.

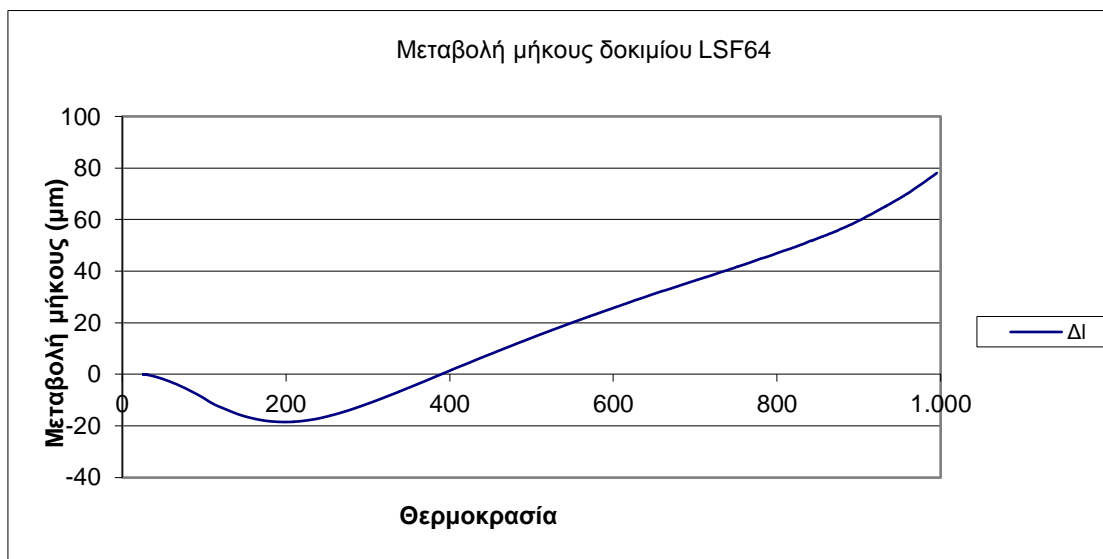
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τη θερμοκρασία των 1000 °C σε οξειδωτικό περιβάλλον (ατμοσφαιρικός αέρας).

Στον πίνακα 5-17 φαίνονται οι διαστάσεις των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις μετρήσεις.

Πίνακας 5-17: Διαστάσεις δοκιμίων μέτρησης TEC

Ένωση	Μήκος (mm)	Πλάτος (mm)	Ύψος (mm)
LBF82	14,043	2,736	1,000
LBF64	14,146	3,253	0,923
LBF55	17,887	2,871	1,367
LBF46	17,166	2,963	1,176
LBF28	17,232	1,923	1,145
BaF	15,491	3,256	1,367
LSF82	10,387	2,01	0,568
LSF64	13,270	2,735	2,224
LSF55	21,576	3,951	0,878
LSF46	13,800	2,620	1,231
LSF28	7,655	2,740	1,349
SF	20,299	2,968	1,165
LF	12,727	2,833	0,827
YSZ	20,665	2,514	2,434

Όλα τα δείγματα παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά, δηλαδή αρχικά παρουσίασαν συστολή, μέχρι περίπου τη θερμοκρασία των 500 °C (± 100 °C), στην συνέχεια παρουσίασαν διαστολή μέχρι και την τελική θερμοκρασία των 1000 °C. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα φαίνεται στο επόμενο διάγραμμα:



Γράφημα 5-3: Μεταβολή συντελεστή θερμικής διαστολής με τη θερμοκρασία.

Αφού έγιναν όλες οι μετρήσεις τα αποτελέσματα που υπολογίσαμε για το συντελεστή θερμικής διαστολής συγκεντρώθηκαν σε συγκριτικό διάγραμμα για τις θερμοκρασίες των 900, 800, 700 και 650 °C.



Γράφημα 5-4: Μεταβολή συντελεστή θερμικής διαστολής με τη θερμοκρασία.

Το γράφημα 5-4 είναι αρκετά διαφωτιστικό, τόσο για το μέγεθος του συντελεστή θερμικής διαστολής, όσο και για το ρυθμό μεταβολής του με τη θερμοκρασία. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω για να επιλέξουμε για κάθοδο μια από τις ενώσεις που παρασκευάσαμε θα πρέπει αυτή να έχει συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη YSZ. Από το διάγραμμα γίνεται εμφανές ότι σχεδόν όλες οι ενώσεις έχουν αρκετά μεγαλύτερο συντελεστή διαστολής από τον ηλεκτρολύτη, κάτι που θα οδηγήσει σε προβλήματα εάν έχουμε διαρκείς μεταβολές στη θερμοκρασία του κελιού καυσίμου. Επίσης παρατηρούμε ότι οι περισσότερες ενώσεις έχουν αρκετά μεγάλη κλίση στη μεταβολή του TEC σε αντίθεση με τον ηλεκτρολύτη που στο εύρος θερμοκρασιών από 650 – 900 °C παρουσιάζει σχεδόν σταθερό TEC.

Παρόλα αυτά παρασκευάστηκαν μεικτά δισκία περοβσκίτη και YSZ για τη μέτρηση της ιοντικής αγωγιμότητας τα οποία από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι και τη θερμοκρασία των 850 °C έδειξαν αρκετά καλή σταθερότητα.

Στη φάση αυτή αν καλούμασταν να επιλέξουμε ένα υλικό καθόδου βασιζόμενοι αποκλειστικά και μόνο στη συμβατότητά του με τον ηλεκτρολύτη όσον αφορά στην θερμική του διαστολή, οι επικρατέστερες ενώσεις είναι η LSF 82 και η LBF 82.

Η LSF 82 παρουσιάζει το μικρότερο συντελεστή από όλες τις ενώσεις που παρασκευάσαμε και συνεπώς παρουσιάζει και τη μεγαλύτερη συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη όσον αφορά στις τιμές του συντελεστή θερμικής διαστολής. Αν όμως λάβουμε υπόψη μας και το ρυθμό μεταβολής του συντελεστή τότε και η LBF 82 αποτελεί καλή επιλογή διότι και έχει σχετικά μικρούς συντελεστές διαστολής αλλά επιπλέον η μεταβολή τους σε σχέση με τη θερμοκρασία είναι η μικρότερη από όλες τις άλλες ενώσεις (εξαιρουμένων των μη υποκατεστημένων ενώσεων).

Υπό το πρίσμα των ανωτέρω θα μπορούσε κανείς να σκεφτεί πως είναι δυνατόν να βελτιώσουμε τη συμπεριφορά των ενώσεών μας όσον αφορά στη θερμική τους διαστολή, αν δημιουργούσαμε μεικτό υλικό του οποίου ένα κλάσμα θα ήταν YSZ και το υπόλοιπο περοβσκίτης. Βέβαια αυτό σημαίνει και αλλαγή στις ιδιότητες που είναι απαραίτητες για τη χρησιμοποίησή του ως κάθοδο και ιδιαίτερα στην ηλεκτρονική του αγωγή καθώς το YSZ είναι

αποκλειστικά ιοντικός αγωγός. Η παρασκευή όμως τέτοιων ενώσεων ξεφεύγει από τα όρια της παρούσας εργασίας. Επίσης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ενδοσυνδετικό υλικό το οποίο να έχει ενδιάμεση συμπεριφορά σε θερμική διαστολή, αλλά παρόλα αυτά να έχει τις απαραίτητες ιδιότητες αγωγιμότητας. Τέτοια υλικά έχουν προταθεί από τις εταιρίες Siemens και Tonen^{(19) (17)}.

5.5 SEM

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.. Το όργανο είναι κατασκευασμένο από την εταιρία FEI και είναι το μοντέλο Quanta 200.

Το Quanta 200 επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 100.000X με διακριτική ικανότητα 6 nm⁽³¹⁾.

Το Quanta 200 χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου ως πηγή ηλεκτρονίων και ανήκει στα σύγχρονα συστήματα τα οποία μπορούν να λειτουργούν σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης όσον αφορά στο θάλαμο του δείγματος :

- Υψηλού κενού (High Vacuum \approx 2 mPa)
- Χαμηλού κενού (Low Vacuum 3 – 12 Pa)
- Περιβάλλοντος (ESEM, Environmental Scanning Electron Microscopy)

Η ανάλυση των περοβσκιτών της εργασίας με SEM αποσκοπεί στο να διαπιστωθεί αν τα δισκία που παρασκευάστηκαν με τη μορφοποίηση είναι πυκνά (δεν εμφανίζουν δηλαδή επιφανειακά ρωγμές ή πόρους) έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η χρήση τους σε διάταξη αέριου χρωματογράφου για τη μέτρηση διαπερατότητας σε οξυγόνο. Επίσης έγινε ανάλυση EDX για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων του περοβσκίτη. Η ανάλυση έγινε δειγματοληπτικά σε τέσσερα τυχαία δισκία.

Επιπροσθέτως λήφθηκαν φωτογραφίες πριν και μετά την άλεση της σκόνης ενός εκ των περοβσκιτών που παρασκευαστήκαν για να καθορίσουμε την αποτελεσματικότητα της διεργασίας της άλεσης.

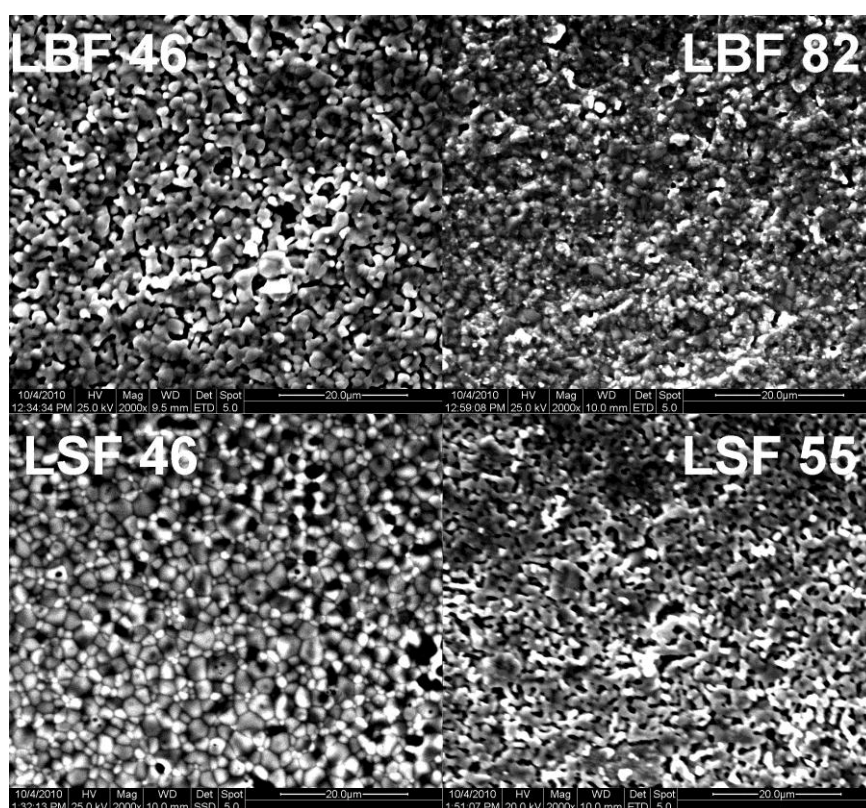
5.5.1 Έλεγχος της επιφάνειας δισκίων και EDX.

Τα δισκία που αναλύθηκαν με το SEM παρασκευάστηκαν όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.2 και ήταν διαμέτρου 25 mm και πάχους περίπου 1 mm. Οι ενώσεις που επιλέχθηκαν ήταν οι LBF 46, 82 καθώς και οι LSF 46, 55. Η επιλογή έγινε τυχαία με μόνο κριτήριο να έχουμε 2 δισκία από κάθε σειρά.

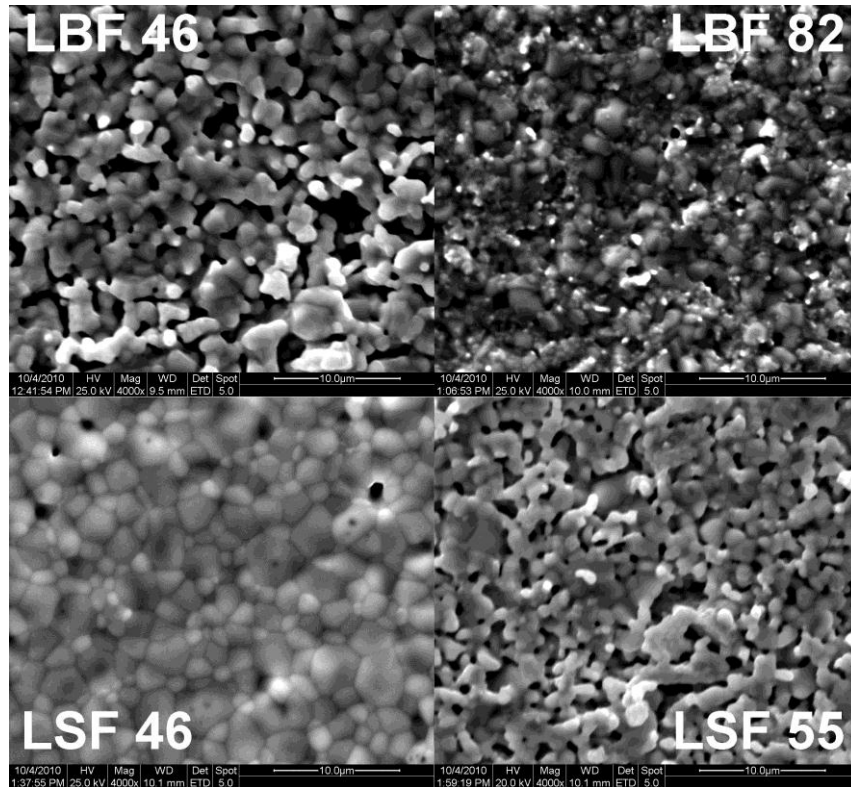
Στην Εικόνα 5-11 φαίνεται φωτογραφία από το SEM σε μεγέθυνση 2000X. Από τις εικόνες είναι εμφανές ότι δεν υπάρχουν ρωγμές στην επιφάνεια των δισκίων, παρόλα αυτά όμως, με εξαίρεση την σύνθεση LSF 46, δεν

μπορούμε να αποφανθούμε για το αν το υλικό μας δεν είναι διαπερατό από αέρια χωρίς να γίνει πειραματική επιβεβαίωση. Οι εικόνες λήφθηκαν χωρίς να έχει γίνει προηγουμένως λείανση της επιφάνειας των δισκίων και είναι πιθανό οι κενές περιοχές που εμφανίζονται στις εικόνες να οφείλονται στην τραχύτητα της επιφάνειας του δισκίου, χωρίς όμως να μπορούμε από τις φωτογραφίες και μόνο να αποκλείσουμε την πιθανότητα ύπαρξης πόρων.

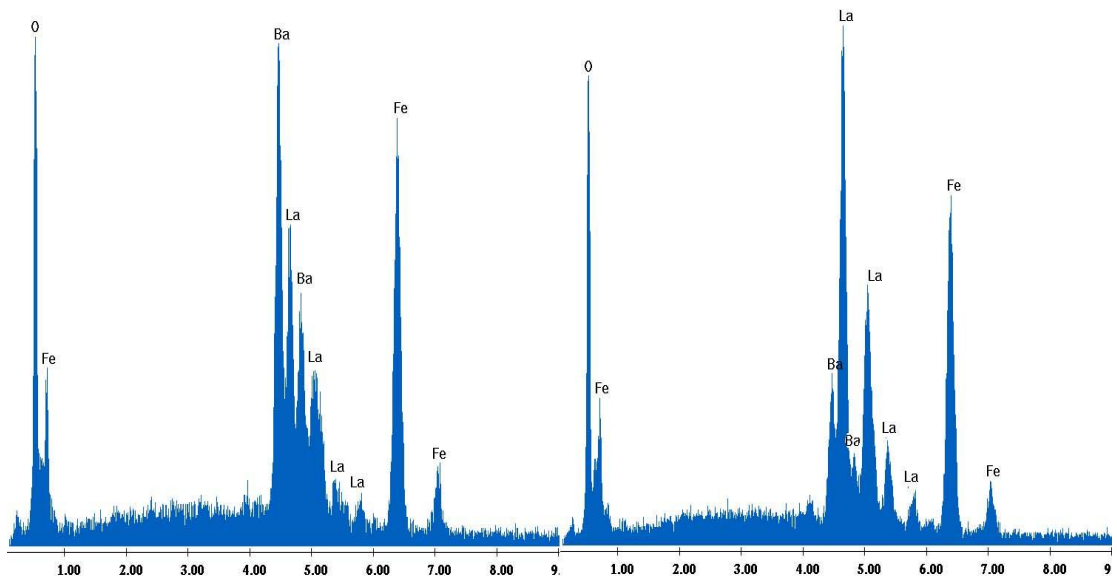
Στην Εικόνα 5-12 βλέπουμε και πάλι τα ίδια δισκία όμως αυτή τη φορά σε μεγέθυνση 4000X όπου είναι ακόμα πιο εμφανής η απουσία ρωγμών.



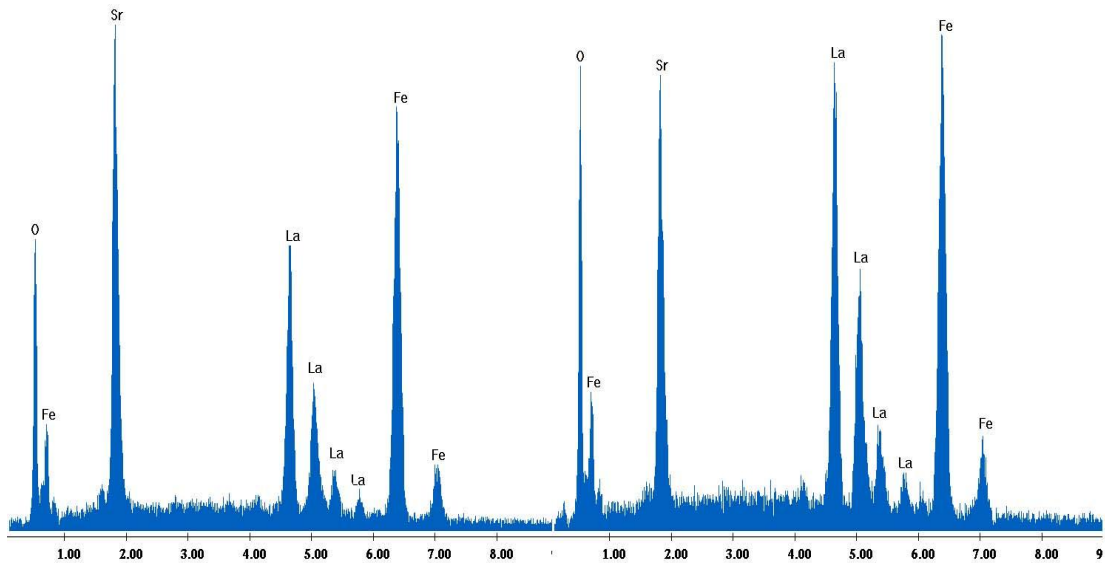
Εικόνα 5-11: Επιφάνεια δισκίων σε μεγέθυνση 2000X



Εικόνα 5-12: Επιφάνεια δισκίων σε μεγέθυνση 4000X.



Γράφημα 5-5: Διάγραμμα ποιοτικού χαρακτηρισμού στο SEM, αριστερά LBF46, δεξιά LBF82.



Γράφημα 5-6: Διάγραμμα ποιοτικού χαρακτηρισμού στο SEM, αριστερά LSF 46, δεξιά LSF 55.

Στο γράφημα 5-5 και στο γράφημα 5-6 βλέπουμε τα διαγράμματα που προέκυψαν μετά από *mapping* των επιφανειών. Όλες οι κορυφές αναγνωρίστηκαν από το όργανο και αντιστοιχούν στα στοιχεία τα οποία περιμέναμε να βρούμε, δηλαδή τα στοιχεία τα οποία προσθέσαμε κατά τη σύνθεση, έτσι όσον αφορά στις ενώσεις LBF 46, 82 βρίσκουμε τα στοιχεία La, Ba, Fe και O που αντιστοιχούν στον τύπο $\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ της σειράς LBF και για τις ενώσεις LSF 46, 55 βρίσκουμε τα στοιχεία La, Sr, Fe και O που αντιστοιχούν στον τύπο $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ της σειράς LSF. Μπορούμε λοιπόν να συμπεράνουμε ότι οι συνθέσεις μας δεν επιμολύνθηκαν με κάποιο άλλο στοιχείο κατά τη διαδικασία της σύνθεσης και επίσης ότι όλο το οργανικό φορτίο καθώς και τα νιτρικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση έχουν απομακρυνθεί με τη διαδικασία της έψησης (Annealing) και στη συνέχεια της πυρροσυσσωμάτωσης (Sintering).

Πίνακας 5-18: Αποτελέσματα EDX.

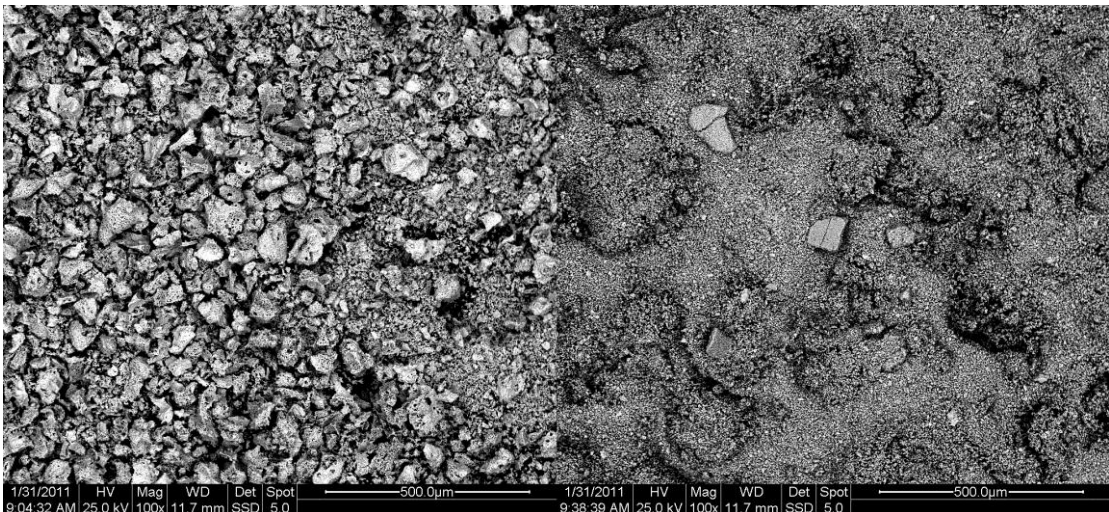
La	Ba	Fe	O	La	Ba	Fe	O
0,4	0,6	1	3	0,8	0,2	1	3
MB		wt%	Error	MB		wt%	Error
241,79	La	22,97862	2,78%	242,43	La	45,83591	0,78%
	Ba	34,07089	-9,15%		Ba	11,32698	16,36%
	Fe	23,09856	5,49%		Fe	23,03758	6,07%
	O	19,85194	6,10%		O	19,79953	0,50%
La	Sr	Fe	O	La	Sr	Fe	O
0,4	0,6	1	3	0,5	0,5	1	3
MB		wt%	Error	MB		wt%	Error
211,97	La	26,21126	1,76%	217,1	La	31,98987	-4,28%
	Sr	24,79596	16,47%		Sr	20,17503	-4,49%
	Fe	26,34807	4,09%		Fe	25,72547	5,31%
	O	22,64471	11,24%		O	22,10963	4,16%

Στον πίνακα 5-18 παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDX που έγινε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Στα αποτελέσματα εμφανίζονται αρκετά μεγάλες αποκλίσεις από τα θεωρητικά ποσοστά κατά βάρος που αντιστοιχούν σε κάθε ένα στοιχείο και για τη στοιχειομετρία κάθε ένωσης. Αυτό σε πρώτη φάση μας οδηγεί σε συμπέρασμα ότι οι φάση που δημιουργήθηκε δεν είναι η ζητούμενη, αλλά κάτι τέτοιο καταρρίπτεται από τις αναλύσεις XRD, όπου βρέθηκαν καθαρά μονοφασικές ενώσεις με τη ζητούμενη στοιχειομετρία. Τα σφάλματα αυτά οφείλονται πιθανότατα στο εύρος της διακριτικής ικανότητας του οργάνου.

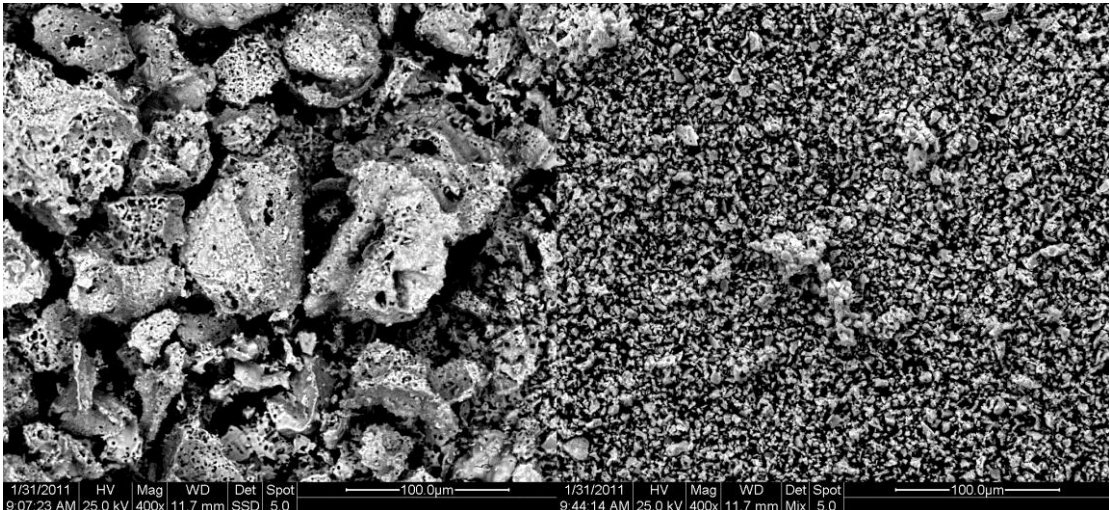
5.5.2 Έλεγχος αποτελεσματικότητας της άλεσης

Όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 5.2 κατά τη διαδικασία της μορφοποίησης, η σκόνη που παρασκευάζεται κάθε φορά, αλέθεται για 48 ώρες με τη βοήθεια σφαιριδίων ζirkονίας. Η άλεση πραγματοποιείται για τη μείωση της κοκκομετρίας του υλικού μας, έτσι ώστε όταν πλέον μορφοποιηθεί σε δισκία να μπορεί να έχει την απαραίτητη συνοχή και να μην δημιουργεί κενά και στην συνέχεια με πυροσυσσωμάτωση να παρασκευάζεται δισκίο το οποίο δεν θα έχει πόρους ώστε να επιτρέπει την διάχυση του αέρα (ή άλλου ρευστού) δια μέσω του σώματός του.

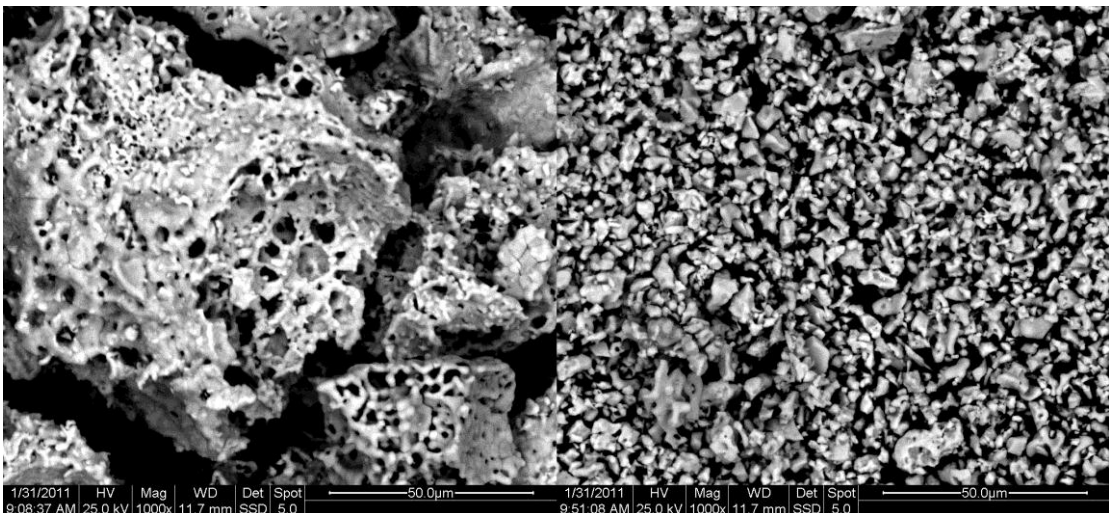
Ο στόχος λοιπόν της άλεσης είναι πλήρως καθορισμένος. Πετυχαίνουμε όμως τον στόχο αυτό με την άλεση της σκόνης; Για να δοθεί απάντηση στο ερώτημα αυτό αναλύθηκε σκόνη του υλικού πριν και μετά την άλεση και τα αποτελέσματα φαίνονται από την Εικόνα 5-13 έως την Εικόνα 5-16.



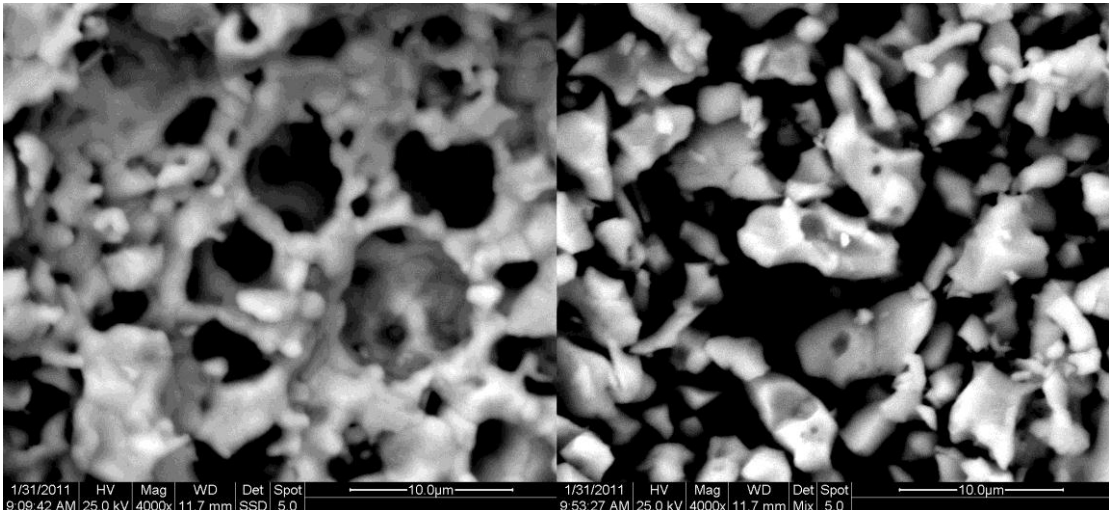
Εικόνα 5-13: Σύγκριση Αλεσμένου (δεξιά) και μη (αριστερά) υλικού σε μεγέθυνση 100X.



Εικόνα 5-14: Σύγκριση Αλεσμένου (δεξιά) και μη (αριστερά) υλικού σε μεγέθυνση 400X.



Εικόνα 5-15: Σύγκριση αλεσμένου (δεξιά) και μη (αριστερά) υλικού σε μεγέθυνση 1000X.



Εικόνα 5-16: Σύγκριση αλεσμένου (δεξιά) και μη (αριστερά) υλικού σε μεγέθυνση 4000X.

Ακόμα και εκ πρώτης όψεως γίνεται εμφανές ότι κατά την άλεση η κοκκομετρία του υλικού έχει μειωθεί δραστικά. Στην Εικόνα 5-16 παρατηρούμε ότι ενώ οι κόκκοι του αλεσμένου υλικού είναι της τάξης των 5 μm, το μη αλεσμένο υλικό όχι μόνο έχει πολύ μεγαλύτερη κοκκομετρία, της τάξης των 50 μm, αλλά επίσης εμφανίζει πόρους στην επιφάνειά των κόκκων μεγέθους 5 – 10 μm. Όσο μας επιτρέπει η διακριτικότητα της φωτογραφίας στην μεγέθυνση 4000X παρατηρούμε ότι στην επιφάνεια των κόκκων του αλεσμένου υλικού δεν παρατηρούνται πόροι. Παρόλα αυτά όμως στην Εικόνα 5-16 φαίνεται ότι ορισμένοι κόκκοι κατάφεραν να παραμείνουν άθικτοι κατά την άλεση.

Συνεπώς η απάντηση στην ερώτηση για το αν τελικά πετυχαίνουμε τον στόχο που θέσαμε κατά την άλεση του υλικού είναι καταφατική. Βλέπουμε μια μείωση στο μέγεθος των κόκκων της σκόνης περίπου κατά 10 φορές και επίσης δεν έχουμε μεγάλους πόρους που θα επιδρούσαν αρνητικά στις τελικές ιδιότητες του υλικού.

5.6 Μέτρηση ιοντικής αγωγιμότητας.

Η μέτρηση της ιοντικής αγωγιμότητας έγινε με τη μέθοδο συνεχούς ρεύματος δύο σημείων DC2P (Direct current 2 probe) και η περιγραφή της μεθόδου γίνεται αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους. Η επιλογή της μεθόδου DC2P έναντι της DC4P, η οποία παρουσιάζει μικρότερα σφάλματα λόγω μειωμένης πόλωσης, έγινε διότι η παρασκευή παραλληλεπίπεδων δειγμάτων τα οποία στα άκρα τους θα έχουν YSZ ως «φίλτρο» ηλεκτρονίων είναι εξαιρετικά πολύπλοκη καθώς χρειάζεται συνδετικό μεταξύ του περοβσκίτη και του YSZ το οποίο να είναι επίσης καθαρά ιοντικός αγωγός⁽³³⁾⁽³⁴⁾. Στην Εικόνα 5-17 φαίνεται μια από τις αρχικές αποτυχημένες προσπάθειες παρασκευής δοκιμίου μέτρησης ιοντικής αγωγιμότητας με τη μέθοδο DC4P. Τα προβλήματα που προέκυπταν ήταν ότι λόγω του μικρού μεγέθους του δοκιμίου η πάστα πλατίνας που χρησιμοποιούταν ως συνδετικό δεν ήταν δυνατόν να μην έρχεται σε επαφή με τα σύρματα πλατίνας και ως εκ τούτου τελικά μετρούσαμε ηλεκτρική και όχι ιοντική αγωγιμότητα, επίσης το δείγμα ήταν ιδιαίτερα εύθραυστο καθώς τα ηλεκτρόδια YSZ αποκολλιόντουσαν πολύ εύκολα από την ράβδο του περοβσκίτη.



Εικόνα 5-17: Προσπάθεια παρασκευής δοκιμίου για μέτρηση ιοντικής αγωγιμότητας με την μέθοδο DC4P.

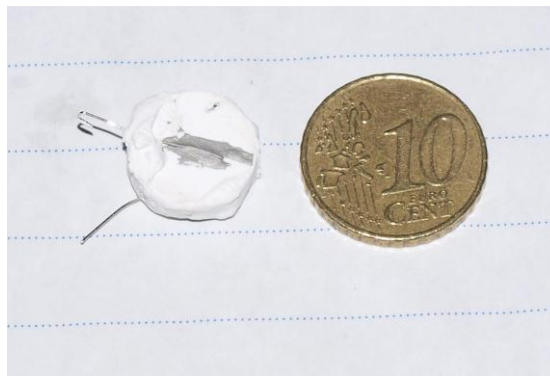
Για να αντιπαρέλθουμε λοιπόν τα προβλήματα αυτά προχωρήσαμε στην παρασκευή μεικτών κυλινδρικών δισκίων τα οποία μορφοποιήθηκαν σε

πρέσα και μας παρείχαν τις απαραίτητες ιδιότητες για να προχωρήσουμε σε μετρήσεις.

5.6.1 Προετοιμασία δειγμάτων.

Στην παράγραφο 5.2.2 έγινε η περιγραφή της μορφοποίησης των δισκίων που αποτέλεσαν δοκίμια για τις μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας.

Στην συνέχεια στα δισκία αυτά προσαρμόσθηκαν ηλεκτρόδια από πλατίνα, ένα σε κάθε τους πλευρά. Για να υπάρχει επαφή των ηλεκτροδίων με την επιφάνεια των δοκιμίων, χρησιμοποιήθηκε πάστα πλατίνας η οποία προσαρμόσθηκε επί των δοκιμίων. Για την σταθεροποίηση των ηλεκτροδίων χρησιμοποιήθηκε κεραμική κόλλα Leco, η οποία επίσης προσαρμόσθηκε και στην περιφέρεια του δοκιμίου έτσι ώστε να δίνει στα δοκίμια αυξημένη αντοχή σε κραδασμούς και να μην έχουμε αποκόλληση στην διεπιφάνεια των δύο φάσεων, κάτι το οποίο ήταν συχνό φαινόμενο πριν την εφαρμογή της. Στην Εικόνα 5-18 βλέπουμε το δοκίμιο έτοιμο για την εισαγωγή του στην διάταξη μέτρησης.



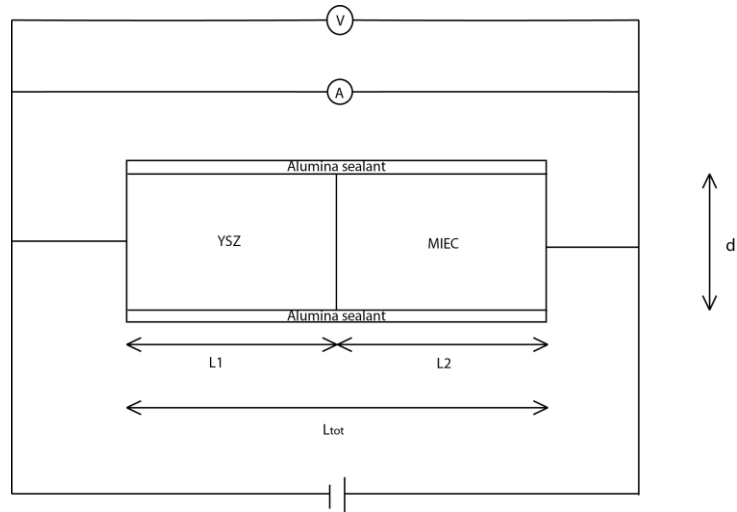
Εικόνα 5-18: Έτοιμο δοκίμιο για τη μέτρηση ιοντικής αγωγιμότητας.

5.6.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τα παρακάτω τμήματα:

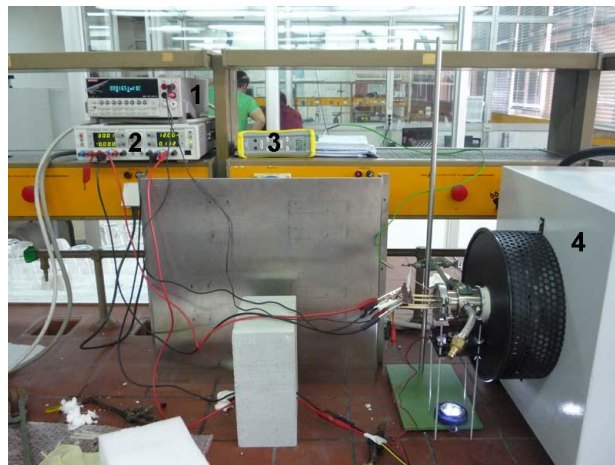
- Τροφοδοτικό υψηλής ακριβείας (Hameg 8142 HO88), το οποίο συνδέεται μέσω καλωδίων με σύρματα πλατίνας και τα οποία με τη σειρά τους είναι προσαρμοσμένα στο δείγμα.
- Πολύμετρο (Keithley Model 2000), το οποίο είναι συνδεδεμένο μέσω διαύλου IEEE με ηλεκτρονικό υπολογιστή και με τα σύρματα Pt του δείγματος. Με τη συγκεκριμένη συσκευή και μέσω ειδικού λογισμικού (Labview) μετρήθηκε η τάση στα άκρα του δείγματος για ένταση ρεύματος 3 mA. Το πολύμετρο θα πρέπει να τίθεται σε λειτουργία τουλάχιστον 20 min πριν τη λήψη της μέτρησης για βελτιστοποίηση της διαδικασίας.
- Σωληνωτός φούρνος υψηλών θερμοκρασιών.
- Θερμοστοιχείο τύπου K προσαρμοσμένο στο σημείο το οποίο βρισκόταν το δείγμα εντός του φούρνου.
- Διάταξη η οποία περιλαμβάνει 5 λεπτούς σωλήνες αλούμινας μέσα από τους οποίους περνούν τα σύρματα πλατίνας και το θερμοστοιχείο.
- Κυλινδρικό σωλήνα από χαλαζία εντός του οποίου βρίσκεται το δείγμα και η προηγούμενη διάταξη.
- Αλούμινα σε μορφή βάμβακα για τη μόνωση της ανοιχτής πλευράς του φούρνου
- Ηλεκτρονικό υπολογιστή για την καταγραφή των μετρήσεων.

Σχηματική παράσταση της συνδεσμολογίας φαίνεται στην Εικόνα 5-19.



Εικόνα 5-19: Σχηματική αναπαράσταση συνδεσμολογίας.

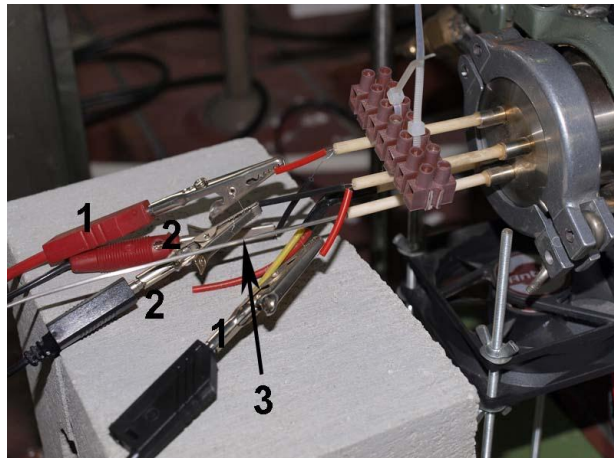
Ενώ στις Εικόνα 5-20 έως Εικόνα 5-23 φαίνονται αναλυτικά τα τμήματα της πειραματικής διάταξης.



Εικόνα 5-20: Πειραματική διάταξη μέτρησης ιοντικής αγωγιμότητας. 1: Πολύμετρο. 2: Τροφοδοτικό. 3: Θερμοστοιχείο. 4: Σωληνωτός φούρνος.



Εικόνα 5-21: Δείγμα επί της διάταξης.



Εικόνα 5-22: Εξωτερική συνδεσμολογία. 1: Ακροδέκτες τροφοδοτικού. 2: Ακροδέκτες πολύμετρου. 3: Θερμοστοιχείο.



Εικόνα 5-23: Διάταξη σωλήνων αλούμινας εντός του σωλήνα χαλαζία.

5.6.3 Μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας.

Αφού πλέον η διάταξη της προηγούμενης παραγράφου είναι έτοιμη και έχει εισαχθεί δείγμα για μέτρηση, είναι δυνατόν να προχωρήσουμε σε μετρήσεις.

Για τις μετρήσεις μας δημιουργήσαμε πρόγραμμα θέρμανσης το οποίο με ρυθμό $5\text{ }^{\circ}\text{K}/\text{min}$ ανεβάζει τη θερμοκρασία του φούρνου από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος σε αυτή των $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία αυτή αφορά το θερμοστοιχείο του φούρνου το οποίο βρίσκεται στα τοιχώματα του φούρνου και όχι στο δείγμα, το οποίο όπως περιγράψαμε βρίσκεται στο κέντρο του φούρνου και εντός σωλήνα χαλαζία. Η πραγματική θερμοκρασία στο δείγμα, μετρούμενη με το θερμοστοιχείο το οποίο προσαρμόσθηκε στο σημείο που βρισκόταν το δείγμα, κυμαινόταν από 80 έως $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ χαμηλότερα από αυτή που έδειχνε το θερμοστοιχείο του φούρνου.

Οι μετρήσεις που θέλουμε να κάνουμε αφορούν το θερμοκρασιακό εύρος $600 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, για το λόγο αυτό ο φούρνος προγραμματίσθηκε να φθάνει τη θερμοκρασία των $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ και στη συνέχεια, μετά από κάθε μέτρηση, πάλι με ρυθμό $5\text{ }^{\circ}\text{K}/\text{min}$, προγραμματίσθηκε να ισορροπεί στις θερμοκρασίες των 750 , 800 , 850 και $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Είναι σημαντικό σε κάθε θερμοκρασία που λαμβάνουμε μέτρηση να αφήνουμε το δείγμα να ισορροπεί, δηλαδή αφενός να επιτρέπουμε να επέλθει χημική ισορροπία στους φορείς φορτίου και αφετέρου να αποφεύγουμε μεταβατικά φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας εντός του δείγματος. Για το λόγο αυτό κάθε φορά που ο φούρνος έφθανε τη θερμοκρασία που θέσαμε ως στόχο για μέτρηση αφήναμε το δείγμα τουλάχιστον μία ώρα και ενδιάμεσα λαμβάναμε μετρήσεις για να διαπιστώσουμε αν υπάρχει μεταβατική κατάσταση. Διαπιστώθηκε ότι μετά από περίπου 15 λεπτά οι μετρήσεις παραμένανε σταθερές και αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι εφόσον στο δείγμα σταματούσαν τα όποια φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας και αυτό αποκτούσε ομοιόμορφο θερμοκρασιακό προφίλ, τότε οι μετρήσεις παραμένουν σταθερές.

Εφόσον ισχύουν οι παραπάνω προϋποθέσεις μπορούμε να πάρουμε μέτρηση. Οι μετρήσεις που λάβαμε έγιναν σε ένταση ρεύματος 3 mA και

λαμβάνουμε ως αποτέλεσμα την ένδειξη τάσης στα άκρα του δοκιμίου έτσι ώστε τελικά να καθορίσουμε την αγωγιμότητά του. Για κάθε θερμοκρασία με τη βοήθεια του λογισμικού Labview λαμβάνουμε 40 μετρήσεις τάσης έτσι ώστε να μπορέσουμε από το μέσο όρο να υπολογίσουμε την τάση στη συγκεκριμένη θερμοκρασία και στη συνέχεια με τη βοήθεια του τύπου 5.3 να υπολογίσουμε την αγωγιμότητα.

$$\sigma = \frac{L}{A} \cdot \frac{dI}{dV} \quad (5.3)$$

όπου:

σ : Ειδική αγωγιμότητα (S/cm).

L: Μήκος δοκιμίου (cm).

A: Επιφάνεια δοκιμίου (σταθερή 1,347 cm²).

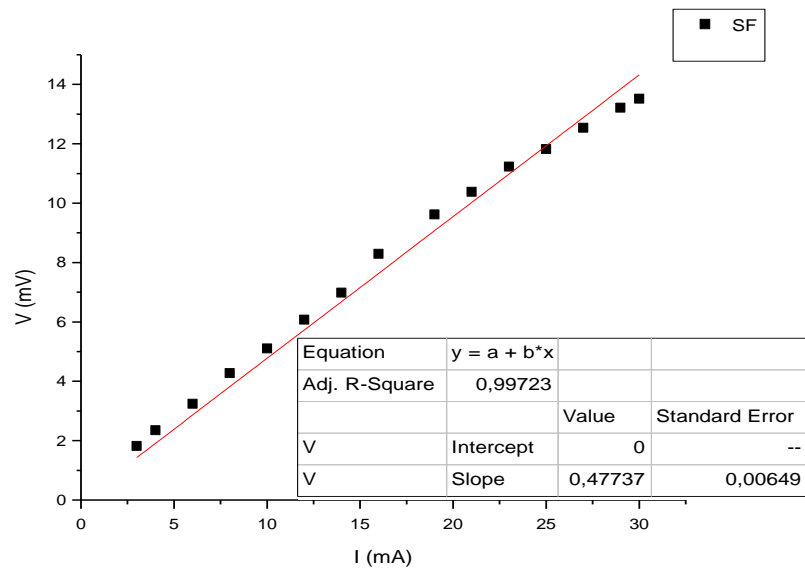
dI: Ένταση ρεύματος (σταθερή 3 mA).

dV: Μέσος όρος των 40 μετρήσεων της τάσης σε κάθε θερμοκρασία (mV).

Οι μετρήσεις έγιναν σε μικρή ένταση ρεύματος (3 mA) έτσι ώστε να αποφύγουμε φαινόμενα πόλωσης τα οποία θα προκαλούσαν την αύξηση της τάσης και ως εκ τούτου την εσφαλμένη ερμηνεία, από μέρους μας, ως χαμηλή αγωγιμότητα του υλικού.

Πέραν όμως του γεγονότος ότι οι μετρήσεις έγιναν σε χαμηλές εντάσεις, για να αποκλείσουμε την ύπαρξη πόλωσης σε κάθε θερμοκρασία λήφθηκαν μετρήσεις αλλάζοντας την πολικότητα του ρεύματος και οι οποίες ήταν ταυτόσημες. Εάν υπήρχε πρόβλημα πόλωσης τότε αλλάζοντας την πολικότητα θα παρατηρούσαμε διαφορετική ένδειξη τάσης. Αυτό διότι αν στη διεπιφάνεια του ηλεκτρολύτη και του περοβσκίτη είχαμε συσσώρευση ιόντων λόγω μικρότερης αγωγιμότητας του περοβσκίτη (ισχύει και το αντίστροφο) και τα οποία θα προκαλούσαν πόλωση στο υλικό, τότε με την αλλαγή πολικότητας το φαινόμενο αυτό δεν θα υπήρχε.

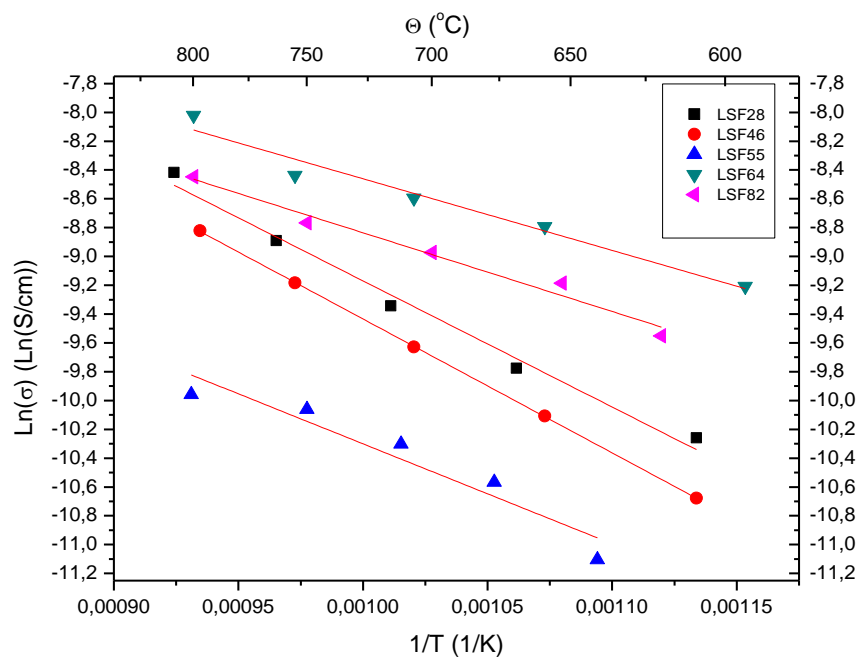
Επίσης έγιναν δοκιμές με αύξηση της έντασης του ρεύματος έως τα 30 mA (γράφημα 5-7) και παρατηρήσαμε γραμμική σχέση μεταξύ τάσης και έντασης, κάτι το οποίο ισχύει για κάθε ωμική αντίσταση. Έτσι μπορούμε να συμπεράνουμε ότι αν υπάρχει πόλωση στα δείγματά μας τότε αυτή δεν είναι σε τέτοιο βαθμό που να επηρεάζει τις μετρήσεις μας.



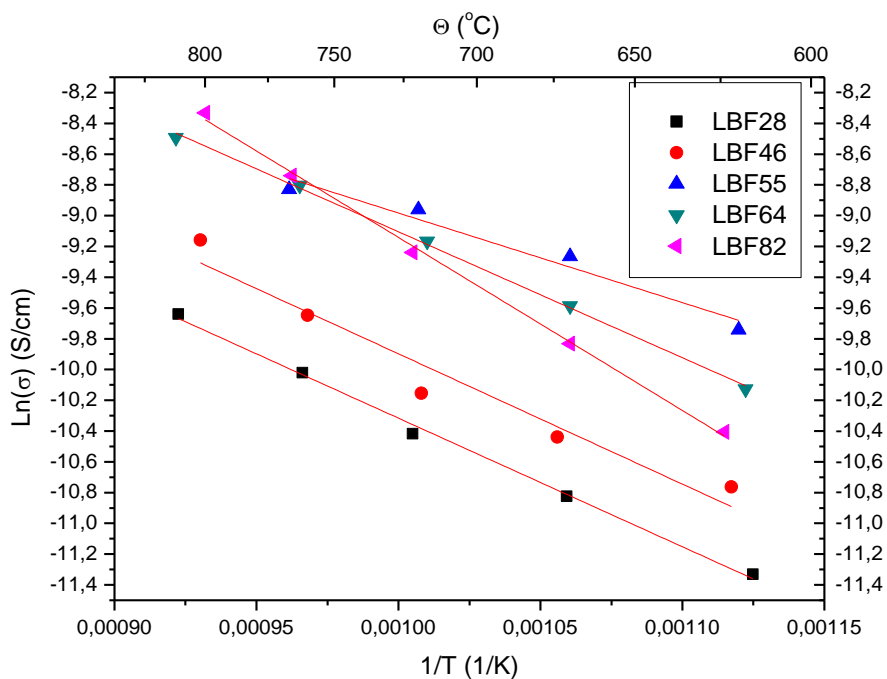
Γράφημα 5-7: Σχέση τάσης με ένταση ρεύματος στους 800 °C σε δοκίμιο SrFeO₃.

5.6.4 Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων.

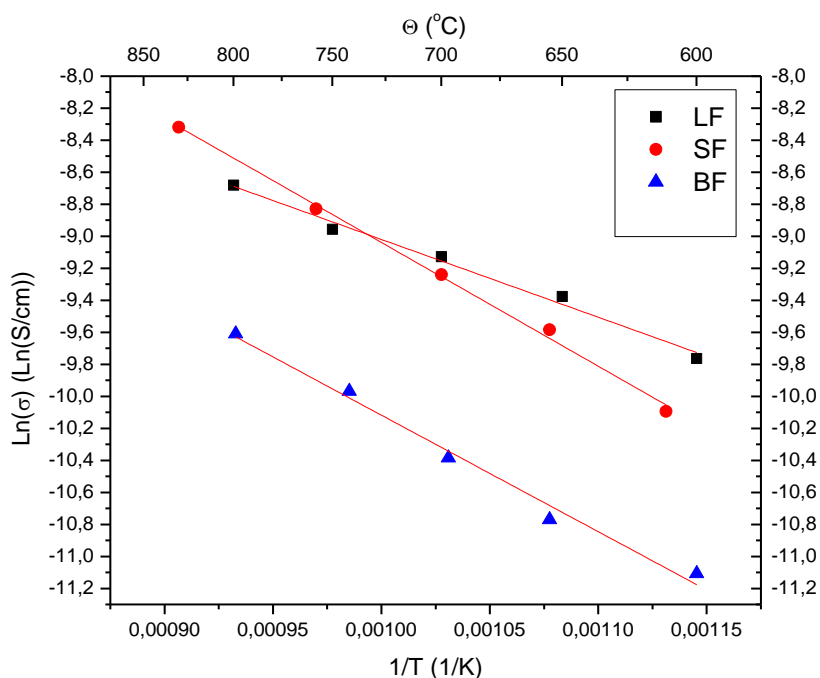
Μετά από επεξεργασία των μετρήσεων για κάθε υλικό παρατίθενται τα γραφήματα Arrhenius που δίνουν την εξάρτηση της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία. Με την επεξεργασία των διαγραμμάτων αυτών μπορούμε να λάβουμε χρήσιμες πληροφορίες για τα υπό μελέτη υλικά.



Γράφημα 5-8: Ιοντική αγωγιμότητα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία σειράς LSF.



Γράφημα 5-9: Ιοντική αγωγιμότητα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία σειράς LBF.



Γράφημα 5-10: Ιοντική αγωγιμότητα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία μη υποκατεστημένων ενώσεων.

Από τα παραπάνω γραφήματα βλέπουμε ότι όλα τα υλικά επέδειξαν ημιαγώγιμη συμπεριφορά, δηλαδή αύξηση της αγωγιμότητάς τους με αύξηση της θερμοκρασίας τους.

Η εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{k \cdot T}\right) \quad (5.4)$$

όπου:

σ_0 : προεκθετικός παράγοντας (S/cm).

Ea : ενέργεια ενεργοποίησης άλατος του ιόντος.

k : σταθερά Boltzman ($1,3806 \cdot 10^{-23}$ J/K).

T : θερμοκρασία (K).

Αν η παραπάνω σχέση λογαριθμηθεί τότε έχουμε:

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{Ea}{k \cdot T} \quad (5.5)$$

και επομένως μπορούμε να υπολογίσουμε από τα διαγράμματα Arrhenius τις ενέργειες ενεργοποίησης για κάθε μία από τις ενώσεις που μελετήσαμε.

Στους πίνακες 5-19 και 5-20 φαίνονται οι τιμές που υπολογίσθηκαν και αφορούν την ενέργεια ενεργοποίησης καθώς και το σφάλμα υπολογισμού της,

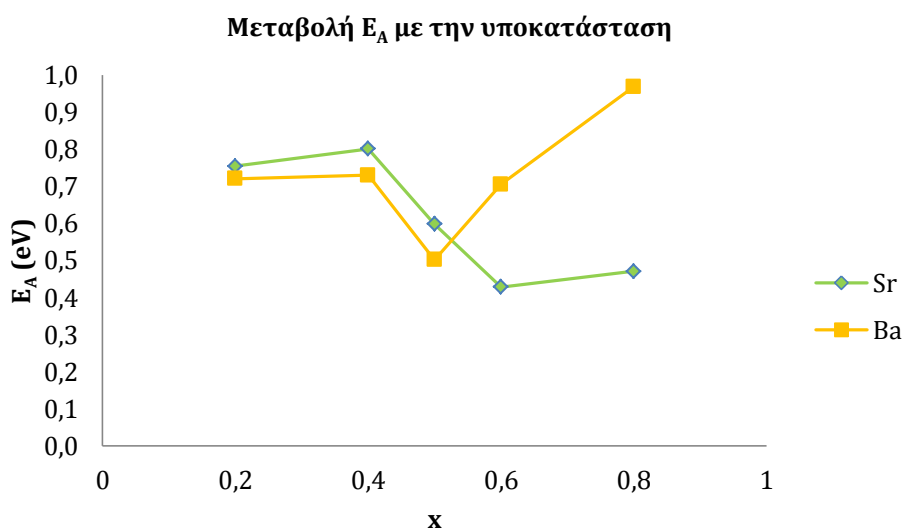
Πίνακας 5-19: Ενέργειες ενεργοποίησης σειράς LSF.

Σύνθεση	Ea (eV)	Σφάλμα (eV)
LSF28	0,754	±0,103
LSF46	0,801	±0,045
LSF55	0,598	±0,103
LSF64	0,429	±0,045
LSF82	0,471	±0,040

Πίνακας 5-20: Ενέργειες ενεργοποίησης σειράς LBF.

Σύνθεση	Ea (eV)	Σφάλμα (eV)
LBF28	0,720	±0,023
LBF46	0,730	±0,095
LBF55	0,502	±0,068
LBF64	0,705	±0,015
LBF82	0,969	±0,024

ενώ στο γράφημα 5-11 φαίνεται η μεταβολή της σε σχέση με την υποκατάσταση του κατιόντος της A – θέσης.



Γράφημα 5-11: Μεταβολή ενέργειας ενεργοποίησης σε συνάρτηση με την υποκατάσταση του κατιόντος A – θέσης.

Παρατηρούμε ότι στην σειρά LBF έχουμε πτώση της ενέργειας ενεργοποίησης σε μέσες υποκαταστάσεις, ενώ στην σειρά LSF με μείωση της υποκατάστασης έχουμε και μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης.

Οι ενώσεις αυτές δεν έχουν μελετηθεί όσον αφορά στην ιοντική τους αγωγιμότητα. Συγκεκριμένα για τις υποκατεστημένες με βάριο ενώσεις δεν έχει μελετηθεί ούτε η διαπερατότητά τους σε οξυγόνο,. Συνεπώς δεν μπορούμε να έχουμε άμεση σύγκριση με άλλους ερευνητές. Μπορούμε όμως να πούμε ότι οι τιμές τόσο για την ιοντική αγωγιμότητα, όσο και για την ενέργεια ενεργοποίησης είναι συγκρίσιμες με άλλες συνθέσεις περοβσκιτών που έχουν μελετηθεί^{(32) – (35)}.

Στον πίνακα 5-21 φαίνονται δημοσιευμένες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας (800 °C) και ενέργειας ενεργοποίησης για διάφορες ενώσεις περοβσκιτών, καθώς και οι δύο ενώσεις της εργασίας με τη μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα.

Πίνακας 5-21: Ιοντική αγωγιμότητα και ενέργεια ενεργοποίησης υλικών δημοσιευμένων στη διεθνή βιβλιογραφία σε σύγκριση με υλικά της παρούσας εργασίας.

Σύνθεση	$\sigma_{i 800\text{ }^\circ\text{C}}$ (mS/cm)	$E_{a i 800\text{ }^\circ\text{C}}$ (eV)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ⁽³²⁾	0.2	0.9
$\text{LaAl}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ⁽³³⁾	1	1.4
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ⁽³²⁾	0.5	0.5
$\text{LaSc}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ⁽³⁴⁾	0.2	0.95
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ⁽³²⁾	95	1.2
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ⁽³⁵⁾	1.1	0.85
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$	0.33	0.49
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$	0.24	0.97

Βλέπουμε λοιπόν ότι οι ενέργειες ενεργοποίησης που έχουν δημοσιευθεί για διάφορες ενώσεις βρίσκονται στην ίδια τάξη μεγέθους και μάλιστα είναι πολύ κοντά σε αυτές που υπολογίσθηκαν στην εργασία αυτή.

Όσον αφορά στην ιοντική αγωγιμότητα, τα υλικά που μελετήθηκαν δείχνουν να έχουν χαμηλές σχετικά ιοντικές αγωγιμότητες ειδικά αν γίνει σύγκρισή τους με ενώσεις οι οποίες στη Β – θέση έχουν κατιόντα Ga και Mg κάτι όμως το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς ενώσεις με Ga είναι καθαρά ιοντικοί αγωγοί.

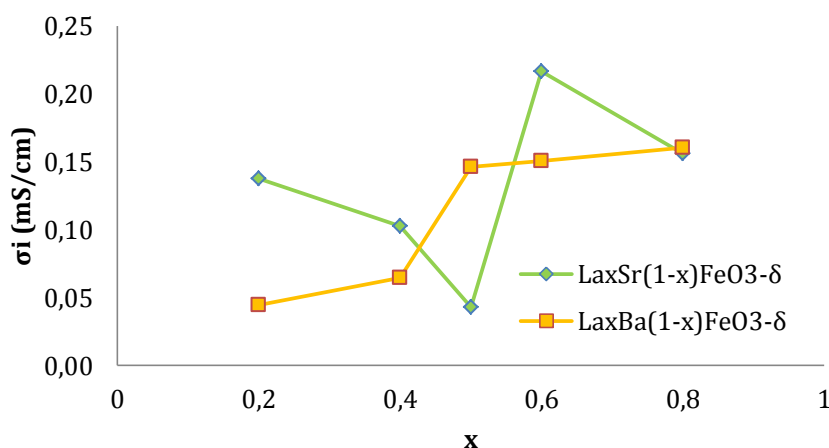
5.6.5 Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων

Όσον αφορά στην ιοντική αγωγιμότητα των υλικών που μελετήθηκαν, παρατηρούμε ότι η υποκατάσταση με Sr δίνει γενικά καλύτερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας, με εξαίρεση την ένωση LSF 55 η οποία παρουσιάζει μικρότερη ιοντική αγωγιμότητα της αντίστοιχης LBF 55. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από τον πίνακα 5-22 και το γράφημα 5-12 όπου βλέπουμε την ιοντική αγωγιμότητα σε σχέση με την υποκατάσταση της A – θέσης στους 750 °C.

Πίνακας 5-22: Τιμές ιοντικής αγωγιμότητας στους 750 °C.

x	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_{3-\delta}$ (mS/cm)	$\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{FeO}_{3-\delta}$ (mS/cm)
0,2	0,14	0,04
0,4	0,10	0,06
0,5	0,04	0,15
0,6	0,22	0,15
0,8	0,16	0,16

Μεταβολή ιοντικής αγωγιμότητας με την υποκατάσταση στην A-θέση (750 °C).



Γράφημα 5-12: Μεταβολή ιοντικής αγωγής με την υποκατάσταση του κατιόντος της A – θέσης.

Για τη σειρά του Ba παρατηρούμε ότι η ιοντική αγωγιμότητα παραμένει περίπου σταθερή για μικρές έως μέσες υποκαταστάσεις, ενώ όταν αυξάνεται

η υποκατάσταση του La από Ba σε ποσοστά πάνω από 50 % παρατηρούμε μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας.

Για τη σειρά του Sr, για να εξάγουμε κάποια τάση θα πρέπει να δούμε την καμπύλη ως δυο ξεχωριστά τμήματα: ένα για $x = 0.2 - 0.5$ και ένα για $x = 0.6 - 0.8$. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να παρατηρήσουμε μια τάση αύξησης της ιοντικής αγωγιμότητας για μεσαίες προς υψηλές υποκαταστάσεις, όμως τις μεγαλύτερες ιοντικές αγωγιμότητες μας δίνει το LSF 64 και το LSF 82.

Σε σχέση με άλλες μελετημένες ενώσεις που έχουν δημοσιευθεί όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα και από τα δεδομένα του πίνακα 5-21 οι ενώσεις που μελετήσαμε βρίσκονται στα ίδια επίπεδα αλλά υστερούν σημαντικά από ενώσεις στις οποίες γίνεται υποκατάσταση στην B – θέση με Ga – Mg.

Τέλος όσον αφορά στις ενέργειες ενεργοποίησης η υποκατάσταση στην A – θέση με Sr δίνει σε γενικές γραμμές χαμηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης από ότι η υποκατάσταση με Ba (εξαίρεση αποτελεί η LSF 64 η οποία παρουσιάζει σχεδόν την ίδια ενέργεια ενεργοποίησης με τη LBF 64) βλ. γράφημα 5-11.

5.6.6 Αναγωγή μετρήσεων σε διαπερατότητα οξυγόνου

Η διάταξη με την οποία λήφθηκαν η μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας, με την εφαρμογή μιας τάσης ηλεκτρικού ρεύματος στα άκρα του δοκιμίου, προκαλεί την κίνηση ιόντων οξυγόνου μέσα στη μάζα του κεραμικού, δηλαδή αυτό που ουσιαστικά κατασκευάστηκε είναι μια αντλία οξυγόνου.

Εφόσον πλέον οι τιμές ιοντικής αγωγιμότητας είναι γνωστές, θα μπορούσαν αυτές να αναχθούν σε τιμές διαπερατότητας οξυγόνου; Η απάντηση στην ερώτηση αυτή είναι καταφατική και η αναγωγή αυτή μπορεί να γίνει με τη βοήθεια της σχέσης του Wagner⁽³⁶⁾ (17):

$$J = \left(\frac{RT}{4F^2}\right) \cdot \left(\frac{\sigma_{O^{2-}}}{x}\right) \ln \frac{P_{O_2,e}}{P_{O_2,a}} \quad (5.6)$$

όπου:

- J: Ρυθμός ροής οξυγόνου (mol/cm²·s)
- R: Σταθερά τελείων αερίων (8,314 J/K·mol)
- F: Σταθερά Faraday (96485,3399 C/mol)
- $\sigma_{O_2^-}$: Ιοντική αγωγιμότητα (S/cm)
- x: Πάχος της μεμβράνης (cm)
- $P_{O_2,e}$: Υψηλή μερική πίεση οξυγόνου
- $P_{O_2,a}$: Χαμηλή μερική πίεση οξυγόνου.

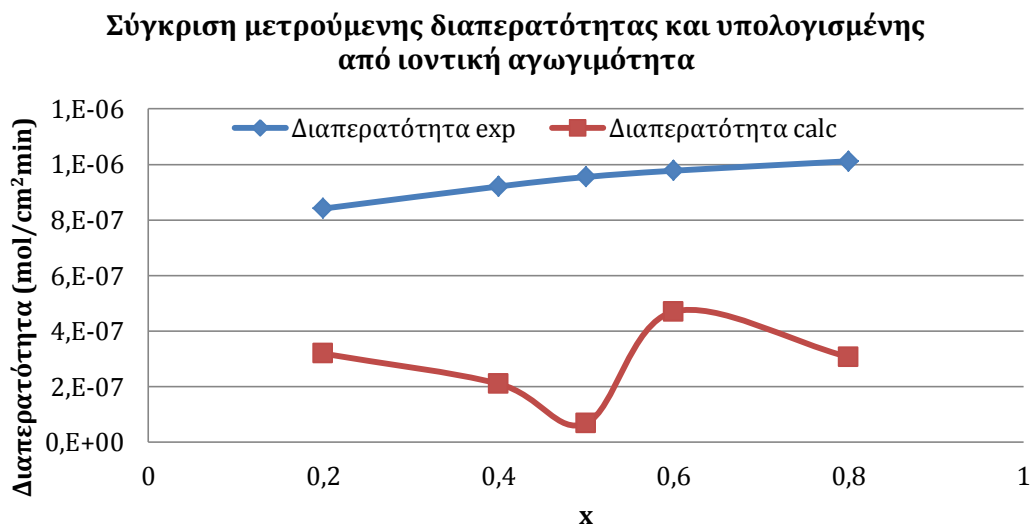
Στο εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών του Ε.Μ.Π. έγιναν μετρήσεις διαπερατότητας οξυγόνου μέσω λεπτών μεμβρανών⁽³⁷⁾ (38). Στις μετρήσεις αυτές συμπεριλαμβάνονται και οι ενώσεις LSF που πραγματεύεται η παρούσα εργασία, έτσι μπορεί να γίνει μια σύγκριση των αποτελεσμάτων που αφορούν την πειραματική μέτρηση διαπερατότητας οξυγόνου και τον έμμεσο υπολογισμό της από μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας. Αν λοιπόν στη σχέση του Wagner τεθεί ως υψηλή μερική πίεση οξυγόνου η ατμοσφαιρική (0,21 bar) και χαμηλή $1 \cdot 10^{-5}$ bar, έτσι ώστε να έχουμε τη βαθμίδα μερικής πίεσης οξυγόνου με την οποία έγιναν οι μετρήσεις διαπερατότητας, το πάχος της μεμβράνης ως 1 mm και αντικαταστήσουμε κάθε φορά όπου $\sigma_{O_2^-}$ τις τιμές

ιοντικής αγωγιμότητας τις σειρές LSF για τους 800 °C, τότε τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 5-23 μαζί με τις μετρήσεις διαπερατότητας.

Πίνακας 5-23: Σύγκριση αποτελεσμάτων άμεσης και έμμεσης μέτρησης διαπερατότητας οξυγόνου σε μεμβράνες κεραμικών οξειδίων.

LSF	Άμεσα μετρούμενη Διαπερατότητα ⁽³⁷⁾ (mol/cm ² ·min)	Έμμεσα μετρούμενη διαπερατότητα (mol/cm ² ·min)
28	8,41043E-07	3,18788E-07
46	9,20601E-07	2,10293E-07
55	9,54697E-07	6,78101E-08
64	9,77428E-07	4,69712E-07
82	1,01152E-06	3,06528E-07

Στο σχήμα φαίνεται γραφικά η μεταβολή διαπερατότητας σε σχέση με την υποκατάσταση του La.



Εικόνα 5-24: Σύγκριση άμεσα και έμμεσα μετρούμενης διαπερατότητας οξυγόνου από μεμβράνες LSF 1 mm στους 800 °C.

Από τις τιμές του πίνακα 5-23 και από τις καμπύλες του σχήματος μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι:

- Οι τιμές που λαμβάνουμε από τη σχέση του Wagner είναι περίπου μία τάξη μεγέθους μικρότερες από τις άμεσα μετρούμενες.
- Στις άμεσα μετρούμενες παρατηρούμε ότι όσο η υποκατάσταση σε Sr γίνεται μικρότερη τόσο αυξάνεται η διαπερατότητα, κάτι τέτοιο όμως δεν φαίνεται στις έμμεσα μετρούμενες.

Οι διαφορές αυτές, εν μέρει, μπορούν να εξηγηθούν διότι στις μετρήσεις διαπερατότητας διοχετευόταν ρεύμα αέρα από την πλευρά της μεμβράνης, η οποία ήταν εκτεθειμένη στον αέρα, μειώνοντας με τον τρόπο αυτό το οριακό στρώμα του οξυγόνου στην επιφάνεια της μεμβράνης με αποτέλεσμα μεγαλύτερους ρυθμούς διάχυσης του οξυγόνου από τον αέρα προς την επιφάνεια της μεμβράνης. Κάτι αντίστοιχο δεν συνέβη στις μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας.

Το γεγονός ότι δεν έχουμε την ίδια συμπεριφορά στη σχέση υποκατάστασης – ιοντικής αγωγιμότητας (έμμεσα μετρούμενης διαπερατότητας) όπως έχουμε σε εκείνη της άμεσα μετρούμενης, μένει να μελετηθεί. Ένας παράγοντας που μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά αυτή είναι ο τελείως διαφορετικός τύπος μεμβρανών που μετρήθηκαν, δηλαδή οι μεικτές μεμβράνες YSZ/Περοβσκήτη.

6 Συμπεράσματα.

Τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από τα πειράματα της εργασίας είναι τα παρακάτω:

- Η μέθοδος των άμορφων κητρικών συμπλόκων απέδωσε μονοφασικές ενώσεις της επιθυμητής στοιχειομετρίας.
- Κατά τη μορφοποίηση δισκίων διαμέτρου 25 mm παρατηρήθηκε μετά από δοκιμές ότι η πιο κατάλληλη εφαρμοζόμενη πίεση στην πρέσα κενού για την επαναλαμβανόμενη παρασκευή δισκίων ήταν τα 100 MPa. Σε μεγαλύτερες πιέσεις τα δισκία παρουσίαζαν περιφερειακές ρωγμές ενώ σε χαμηλότερες παρουσίαζαν ψαθυρότητα.
- Όσο η υποκατάσταση του La από Ba και Sr γινόταν μεγαλύτερη τόσο δυσκολότερη ήταν η παρασκευή των δισκίων.
- Τα μεικτά δισκία διαμέτρου 13 mm YSZ/Περοβσκίτη μορφοποιήθηκαν με μεγαλύτερη επιτυχία υπό πίεση 510 MPa. Σε μικρότερες πιέσεις κατά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης είχαμε αποκόλληση του δισκίου στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων.
- Η πυροσυσσωμάτωση των μεικτών δισκίων έγινε στους 800 °C διότι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες είχαμε αποκόλληση του δισκίου στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων λόγω μεγάλης διαφοράς του μεταξύ τους συντελεστή θερμικής διαστολής.
- Με την ανάλυση των παρασκευασθέντων υλικών με περίθλαση ακτίνων X, παρατηρήθηκε ότι όλες οι ενώσεις ήταν μονοφασικές και ότι όλες είχαν περοβσκιτική δομή.
- Στη σειρά LSF όλες οι ενώσεις κρυσταλλώνονται στο ρομβοεδρικό σύστημα πλην της LSF 82 που κρυσταλλώθηκε στο ορθορομβικό.
- Από τη σειρά LBF μόνο η ένωση LBF 55 υπήρχε στη βάση δεδομένων, οι υπόλοιπες ταυτοποιήθηκαν έμμεσα καθώς όλες οι κορυφές των ακτινοδιαγραμμάτων τους εμφανίστηκαν στις ίδιες γωνίες με αυτού της LBF 55.
- Ο συντελεστής θερμικής διαστολής των ενώσεων είναι αρκετά μεγαλύτερος από αυτόν του YSZ που χρησιμοποιείται ως

ηλεκτρολύτης σε κελιά καυσίμου SOFC. Ως εκ τούτου για να χρησιμοποιηθούν οι ενώσεις αυτές ως κάθοδοι θα χρειαστεί κάποιο ενδοσυνδεδετικό υλικό ή η παρασκευή υλικού το οποίο θα αποτελείται από κλάσμα YSZ και περοβσκίτη έτσι ώστε να μετριαστεί η διαφορά αυτή.

- Το μικρότερο συντελεστή θερμικής διαστολής μας έδωσε το LSF 82 ενώ την μικρότερη κλίση στη μεταβολή του μας έδωσε το LBF 82 το οποίο παρουσιάζει και από τους χαμηλότερους συντελεστές θερμικής διαστολής, κάτι το οποίο το κάνει ιδιαίτερα ελκυστικό εάν κριτήριο επιλογής αποτελούσε καθαρά μόνο ο συντελεστής θερμικής διαστολής.
- Η ανάλυση με SEM έδειξε ότι τα παρασκευασθέντα δισκία δεν παρουσίαζαν μικρορωγμές και επιβεβαιώθηκε η μονοφασικότητά τους.
- Η ανάλυση με SEM των κόννεων πριν και μετά την άλεση έδειξε ότι με την άλεση για 48 ώρες πετυχαίνουμε μείωση μεγέθους περίπου 10 φορές και το λεπτόκοκκο υλικό που παράγεται δεν έχει πόρους.
- Τα μεικτά δισκία ήταν κατάλληλα για τη μέτρηση της ιοντικής αγωγιμότητας των υλικών.
- Όλες οι ενώσεις έδειξαν ημιαγώγιμη συμπεριφορά.
- Οι μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας έδειξαν ότι το υλικό με τη μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα ήταν το LSF 64.
- Η σειρά LSF παρουσιάζει εν γένει μικρότερες ενέργειες ενεργοποίησης από τη LBF, με τη χαμηλότερη να εμφανίζεται στην ένωση LSF 64.
- Στην σειρά LBF όσο γίνεται υποκατάσταση του La από Ba τόσο έχουμε μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας, ενώ στην σειρά LSF παρουσιάζεται μια τάση αύξησης της ιοντικής αγωγιμότητας για υποκαταστάσεις από τις μεσαίες προς τις υψηλές. Όμως τις μεγαλύτερες ιοντικές αγωγιμότητες μας δίνει το LSF 64 και το LSF 82.

- Εάν μετά από τα παραπάνω καλούμαστε να επιλέξουμε ένα υλικό ως κάθοδο σε κελί SOFC τότε αυτό θα ήταν το LSF 64 με τη χρησιμοποίηση όμως κατάλληλου ενδοσυνδετικού υλικού διότι παρουσιάζει μεγάλη διαφορά συντελεστή θερμικής διαστολής από το χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολύτη, δηλαδή από το YSZ.
- Η πειραματική διάταξη με την οποία έγιναν οι μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας μας δίνει τη δυναμική να μετρήσουμε έμμεσα τη διαπερατότητα των υλικών αυτών σε οξυγόνο, χωρίς πολύπλοκες διατάξεις και ακριβά αναλώσιμα.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελλοντικά είναι δυνατόν να γίνουν μετρήσεις σε χαμηλότερες εντάσεις ρεύματος της τάξης των μA ή ακόμα και nA έτσι ώστε να γίνει επιβεβαίωση ότι φαινόμενα πόλωσης δεν επηρέασαν τις μετρήσεις. Μετρήσεις ολικής αγωγιμότητας θα δώσουν τη δυνατότητα πλήρους χαρακτηρισμού των ενώσεων όσον αφορά στη χρήση τους ως καθόδους για SOFCs. Επίσης μπορούν να γίνουν μετρήσεις διαπερατότητας οξυγόνου στα παρασκευασμένα δισκία της σειράς LBF.

7 Βιβλιογραφία

1. N.Q. Mihn, "Ceramic Fuel Cells". *J. Am. Ceram. Soc.*, 76. (1993),p. 563.
2. A. Hammou, in Advances in electrochemical Science and Engineering, Vol.2, ed. H.Gerischer and C.W. Tobias. VCH, Weinheim, Germany (1992), p 87.
3. Y.Teraoka, H.M. Zhang, S.Furukawa, N.Yamazoe, "Oxygen Permeation through Perovskite-type Oxides", *Chem .Lett.*, 14. (1985), p.1743.
4. Y.Teraoka, .T.Nobunaga,K.Okamoto,.N.Miura,.N.Yamazoe, "Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO₃ on mixed conductivity and oxygen permeability", *Solid state ionics*,48 (1991), p. 207.
5. M.R. Levy, "Investigation of Ceramic Lattice Defects", *Ph.D thesis, Imperial College of Science Technology and Medicine.* (2005), p. 79-85.
6. V.M.Goldschmidt. *Acad. Oslo A42,(1942),p.224.*
7. T.Ishihara.in "*Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*", ISBN 978-0-387-77707-8, New York: Springer, (2009).
8. H.Iwahara. [book auth.] T.Ishihara. in "*Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*", ISBN 978-0-387-77707-8, New York: Springer, (2009).
9. J.A. Kilner, A. Berenov J.Rossiny, [book auth.] T.Ishihara. in "*Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*", ISBN 978-0-387-77707-8, New York: Springer, (2009).
10. P.R. Slater, J.T.S. Irvine ,T.Ishihara Y.J. Takita, "High-Temperature Powder Neutron Diffraction Study of the Oxide Ion Conductor La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}". *Solid State Chemistry*, 139, (1998),p. 135.
11. M.Yashima. [book auth.] T.Ishihara in "*Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*", ISBN 978-0-387-77707-8, New York: Springer, (2009).
12. D. Neagu, J.T.S. Irvine, "Enhancing Electronic Conductivity in Strontium Titanites through Correlated A and B-Site Doping", *Chemistry of Materials*,23, (2011), p. 1607.
13. M. Mogensen D. Lybye, N. Bonanos, P. Hendriksen F. Poulsen,. "Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides. *Solid State Ionics*", 174 (2004), p. 279.

14. O. Schulz, M. Martin, Chr. Argirusis and G. Borchardt, "Cation tracer diffusion of ^{138}La , ^{84}Sr and ^{25}Mg in polycrystalline $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ ", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, (2003), p. 2308.
15. M.S. Islam, R.A.J. Davies, "Atomistic study of dopant site-selectivity and defect association in the lanthanum gallate perovskite". *Chem.Mater.* 14, (2004), p. 86.
16. W.R. Grove, "On a Gaseous Voltaic Battery. *Journal of the Franklin Institute*". 35, (1843), p. 277.
17. Χρήστος Π. Φτίκος, "Επιστήμη και τεχνική των κεραμικών": Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, (2005).
18. W.F.Smith, "Structures and properties of engineering alloys". ISBN 0070591725, McGraw Hill, New York, (1993).
19. L.Blum et al, "Multi kW SOFC development at Siemens". *4th international symposium on SOFC, Yokohama*, (1995), p. 163.
20. A. Hammou, J. Guindet, P.J.Gellings and H.J.Bouwmeester. "The CRC Handbook of Solid State Chemistry". ISBN: 978-0-8493-8956-6, CRC Press, Boca Raton, USA, (1997), p. 407.
21. S.C. Singhal. "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications". *Solid State Ionics*, 152-153. (2002), p. 405.
22. J. Zizelman, J. Botti, J. Tachter, W. Strobl, "Solid -oxide fuel cell auxiliary power unit: a paradigm shift in electric supply for transportation", *Automotive Engineering International*, 14.(2000), p. 14.
23. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, "Φασματομετρικές Μέθοδοι", Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, (2008).
24. Skoog, Holler, Nieman, Harcourt. "Principles of Instrumental Analysis", ISBN 0030020786, Harcourt Brace College Publishers, (1998).
25. F. Riza, Ch. Ftikos, F. Tietz, W. Fischer. "Preparation and characterization of $\text{Ln}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)", *Journal of the European Ceramics Society*, 21, (2001), p. 1769.
26. X. Qing, D. Huang, W. Chen, J. Lee, H, Wang, E. Yuan, "Citrate method synthesis, characterization and mixed electronic–ionic conduction properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite-type complex oxides", *Scripta Materialia*, 50, (2004), p. 165.

27. W.L. McCabe, J.C. Smith, P. Harriot, "Βασικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής". 6η.εκδ. Εκδόσεις Τζιόλα, (2008), σ. 1120.
28. W.Zipprich, H.D. Wiemhofer, "Measurement of ionic conductivity in mixed conducting compounds using solid electrolyte microcontacts." *Solid State Ionics*, 135, (2000), p. 699.
29. V.V.Kharton, E.N.Naumovich, A.V.Nikolaev, "A method to investigate oxide ionic transport for materials with high electronic conductivity", *Solid State Ionics*, 83, (1996), p. 301.
30. R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta. Cryst.*, A32, (1976), p. 751.
31. Μ.Κούη. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Με Φασματοόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ (Σημειώσεις εργαστηριακής άσκησης). 2005.
32. D. Lybye, F.W. Poulsen, Mogens Mogensen, "Conductivity of A- and B-site doped LaAlO_3 , LaGaO_3 , LaScO_3 and LaInO_3 perovskites", *Solid State Ionic*, 128, (2000), p. 91.
33. J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, D.E. McCready, L.R. Pederson, W.J. Webber, "Processing and Electrical Properties of Alkaline Earth-Doped Lanthanum Gallate", *J. Electrochem. Soc.*, 144, (1997), p. 3613.
34. H. Fujii, Y. katayama, T. Shimura, H. Iwahara, "Protonic Conduction in Perovskite-type Oxide Ceramics Based on LnScO_3 (Ln=La, Nd, Sm or Gd) at High Temperature", *J. electroceram.*, 2, (1998), p. 119.
35. P. Huang, A. Petric, "Superior Oxygen Ion Conductivity of Lanthanum Gallate Doped with Strontium and Magnesium", *J. Electrochem. Soc.* , 143, (1996), p. 1644.
36. C. Wagner, "Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals", *Progress in Solid State Chemistry*, 10 , (1975), p. 3.
37. Β.Σιαπέρας, Π.Πανδής, Πέτρος Σακκάς, Γεωργία Σουρκούνη, Χρήστος Αργυρούσης, Χρήστος Φτίκος, "Διαπερατότητα σε οξυγόνο υποκατεστημένων οξειδίων $\text{La}_x\text{A}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ με αλκαλικές γαίες (A=Ca, Sr)" 8ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, (2011).

38. P.Pandis, V.Siaperas, Ch.Ftikos, "*Structural integrity after long-term oxygen permeation studies at. $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{B}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ compounds (A: Sr, Ba, B: Ti, Co)*", 7th International Conference on Inorganic Materials, Biarritz, (2010).