



**Υπολογισμός Συντελεστών Διάχυσης Υδρογόνου Από Προφίλ  
Εμφύτευσης Υδρογόνου Σε Μονοκρυσταλλικό Τιτανικό  
Στρόντιο ( $\text{SrTiO}_3$ )**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**



**ΓΕΩΡΓΟΥΣΗΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ**

**Υπεύθυνος Καθηγητής:**

**Χρ. Αργυρούσης, Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**ΑΘΗΝΑ 2011**

## Περιεχόμενα

Υπολογισμός Συντελεστών Διάχυσης Υδρογόνου Από Προφίλ Εμφύτευσης Υδρογόνου Σε Μονοκρυσταλλικό Τιτανικό Στρόντιο ( $\text{SrTiO}_3$ ) .....	0
Περιεχόμενα .....	1
Ευχαριστίες .....	2
Εισαγωγή .....	3
Περίληψη .....	5
Abstract .....	7
Θεωρητικό Μέρος .....	8
Τιτανικό Στρόντιο ( $\text{SrTiO}_3$ ) .....	11
Εισαγωγή στην Θεωρία της Διάχυσης .....	21
Θεωρία της διάχυσης (Diffusion Theory) .....	23
Μηχανισμοί Διάχυσης .....	24
Οι νόμοι του Fick. ....	29
Συντελεστής Διάχυσης .....	30
Διάχυση Υδρογόνου (H-Diffusion) .....	32
Διάχυση (υδρογόνου) μέσα σε Τιτανικό στρόντιο ( $\text{SrTiO}_3$ ) .....	37
Πειραματικό Μέρος .....	39
Η μέθοδος SIMS .....	39
Πειραματική Διάταξη .....	42
Περιγραφή του Μοντέλου .....	45
Επεξεργασία των Μετρήσεων .....	48
Άλλες μέθοδοι υπολογισμού του συντελεστή διάχυσης .....	58
Αποτελέσματα – Συζήτηση Αποτελεσμάτων .....	59
Αποτελέσματα .....	59
Συζήτηση Αποτελεσμάτων .....	59
Συμπεράσματα .....	61
Βιβλιογραφία .....	62
Παραρτήματα .....	64
Παράρτημα I .....	64
Παράρτημα II .....	65

## **Ευχαριστίες**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους με βοήθησαν στην εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Πρώτον, τον καθηγητή μου κ. Χρ. Αργυρούση που μου εμπιστεύτηκε το συγκεκριμένο θέμα και με καθοδήγησε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης, δεύτερον τους υποψήφιους διδάκτορες κ.κ. Π. Πανδή και Π. Σακκά για τη βοήθειά τους και βέβαια όλους αυτούς που με στήριξαν καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων και της συγγραφής αυτής.

Αθήνα 11/10/11

## Εισαγωγή

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει στον προσδιορισμό των συντελεστών διάχυσης υδρογόνου από προφίλ εμφύτευσης Fe-doped τιτανικού στρόντιου  $\text{Sr}(\text{Fe})\text{TiO}_3$ . Στην βιβλιογραφία δεν υπάρχουν πολλές αναφορές ή μελέτες για την διάχυση πρωτονίων, σε περοβσκιτικά υλικά πέρα από τις μελέτες του Kreuer<sup>1 2</sup>. Το τιτανικό στρόντιο είναι ένα υλικό τέτοιας μορφής με πολύ καλές ιδιότητες. Έχει πολύ μικρό κρυσταλλικό πλέγμα και επομένως οι θέσεις των πρωτονίων θα είναι πολύ κοντά, γεγονός που συμβάλλει σημαντικά στην σταθερότητά του και στην καταλληλότητά του για χρήση σε κελιά καυσίμου (και πιο συγκεκριμένα σε SOFCs). Όλα τα παραπάνω καθιστούν το τιτανικό στρόντιο ιδανικό για μελέτη καθώς τα αποτελέσματα θα είναι πολύ χρήσιμα για την χρήση του σε πληθώρα εφαρμογών που σχετίζονται με τις ιδιότητές του. Για τα περισσότερα υλικά υπάρχουν στην βιβλιογραφία στοιχεία και τιμές για τους συντελεστές διάχυσής τους. Για το υδρογόνο όμως, δεν υπάρχουν τέτοιες βιβλιογραφικές αναφορές, εκτός από κάποιες δημοσιεύσεις του Kreuer<sup>3 4</sup>. Ένα από τα υλικά που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου είναι το υδρογόνο, το οποίο είναι ένα από τα 27 απαραίτητα χημικά στοιχεία για τη ζωή. Μαζί με τον άνθρακα, το οξυγόνο και το άζωτο αποτελούν, σε ποσοστό, το 96% (κατά βάρος) των ζωντανών οργανισμών και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως φορέας ενέργειας. Αυτή τη στιγμή γίνονται σημαντικές προσπάθειες, για τη μετατροπή της προσαρμοσμένης στα συμβατικά καύσιμα υποδομής σε υποδομή με βάση το υδρογόνο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα για το πώς το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί ενέργεια είναι οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells), στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με βάση το υδρογόνο. Περισσότερα για τις κυψέλες καυσίμου αναφέρονται πιο κάτω. Η τάση κατανάλωσης καυσίμων όλο και μικρότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα είναι ιστορικά εμφανής. Το υδρογόνο, απαλλαγμένο από κάθε ποσοστό άνθρακα, μπορεί να προσφέρει αρκετή ενέργεια για καθημερινές χρήσεις, όπως η ηλεκτροδότηση κτιρίων ή η κίνηση μεταφορικών μέσων. Οι λόγοι για τους οποίους είναι σαφής ένας προσανατολισμός προς την κατεύθυνση του υδρογόνου είναι αρκετοί. Αρχικά, το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο, 120,7 kJ/g και 3 φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης. Επίσης, κάνει "καθαρή" καύση, δηλαδή όταν καίγεται με οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα. Όταν όμως καίγεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ο όγκος του οποίου αποτελείται κατά 78% από άζωτο, παράγονται επίσης μερικά οξείδια του αζώτου, σε αμελητέο ωστόσο βαθμό. Αυτό συνεπάγεται πως όταν γίνεται καθαρή καύση υδρογόνου, δεν συμβάλλει στη μόλυνση του περιβάλλοντος. Το ποσό του νερού που παράγεται κατά τη καύση είναι τέτοιο, ώστε να θεωρείται επίσης αμελητέο και επομένως μη ικανό να επιφέρει κάποια κλιματολογική αλλαγή δεδομένης ακόμα και μαζικής χρήσης. Ωστόσο, υπάρχουν και ορισμένα μειονεκτήματα στη χρήση του ως καύσιμο, τα περισσότερα από τα οποία σχετίζονται με την ελλιπή σημερινή υποδομή και αποτελούν κυρίως τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύση. Το κυριότερο πρόβλημα είναι αυτό

<sup>1</sup> K.D.Kreuer, 'Proton-Conducting Oxides', Annu. Rev. Mater. Res., (2003)

<sup>2</sup> K.D.Kreuer, S.J.Paddison, 'Transport in Proton Conductors for fuel cells Applications: Simulations, Elementary reactions and Phenomenology', Chem. Rev., 104, (2004), 4637-4678

<sup>3</sup> K.D. Kreuer, Th. Dippel, 'Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped  $\text{BaCeO}_3$ : A single crystal analysis', Solid State Ionics, 86-88, (1996), 613-620

<sup>4</sup> K.D.Kreuer, 'On the Complexity Of Proton Phenomena', Solid state Ionics, 136-137, (2000), 149-160

της αποθήκευσής του. Δεδομένου του ότι το υδρογόνο είναι πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητας σε μικρού μεγέθους δεξαμενή είναι δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται για να επιτευχθεί η υγροποίηση. Πρόβλημα επίσης αποτελεί η έλλειψη οργανωμένου δικτύου διανομής του. Τέλος, υπάρχει, επίσης, το ζήτημα της προέλευσης της ενέργειας που δαπανάται για την παραγωγή του. Γι' αυτούς τους λόγους επιλέχθηκε ως στοιχείο προς μελέτη για την παρούσα διπλωματική. Ποιος είναι όμως ο ρόλος του συντελεστή διάχυσης ενός υλικού; Για ποιόν λόγο είναι σημαντικό να γνωρίζουμε την τιμή του, τι πληροφορίες μας δίνει και γιατί μας ενδιαφέρει ο συντελεστής διάχυσης του υδρογόνου;

## Περίληψη

Ο συντελεστής διάχυσης είναι ένας δείκτης που ορίζει την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η μεταφορά των μορίων και εμφανίζεται στο νόμο του Fick. Εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση και είναι συγκεκριμένος για κάθε υλικό καθώς και για συγκεκριμένες συνθήκες. Εκφράζει σε ορισμένες περιπτώσεις (cation demixing) την μακροχρόνια σταθερότητα ενός στοιχείου (long term stability) και δίνει την δυνατότητα της πρόβλεψης ιδιοτήτων με το χρόνο. Επίσης, παρέχει πληροφορίες για το πόσο γρήγορα μπορεί να επανέλθει η ισορροπία ύστερα από μία μεταβολή στις συνθήκες ενός κελιού καυσίμου αν χρησιμοποιείται σε τέτοιου είδους εφαρμογές. Έτσι για ένα ενδεχόμενο βραχυκύκλωμα, λόγω διάχυσης κατιόντων, τα οποία μετά από αναγωγή σχηματίζουν μεταλλικά σωματίδια, με γνώση του συντελεστή διάχυσης είναι εύκολος ο υπολογισμός του χρόνου που θα διαρκέσει, καθώς επίσης και η εύρεσή του και εύρεση ενός τρόπου αντιμετώπισης. Η διάχυση είναι η διαδικασία με την οποία η ύλη μεταφέρεται από ένα μέρος ενός συστήματος σε ένα άλλο, ως αποτέλεσμα τυχαίων μοριακών κινήσεων. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία θα ασχοληθούμε με την διάχυση υδρογόνου σε κρυσταλλικά υλικά, και πιο συγκεκριμένα με τη διάχυση σε τιτανικό στρόντιο. Το τιτανικό στρόντιο είναι ένα υλικό μορφής περοβσκίτη και έχει κρυσταλλική δομή. Χάρη στις πολύ καλές του ιδιότητες μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές, με σημαντικότερη αυτή σε κελιά καυσίμου. Οι κυψέλες καυσίμου (Fuel Cells), γνωστές και ως ενεργειακές κυψέλες ή ως κελιά καυσίμου ή στοιχεία καυσίμου, είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν την χημική ενέργεια ενός καυσίμου (όπως φυσικό αέριο, υδρογόνο, μεθανόλη) απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια. Η αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου είναι παρόμοια με αυτή των μπαταριών (συσσωρευτών). Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου έχει προσελκύσει έντονα το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια, λόγω της μεγάλης αποδοτικότητας τους στην παραγωγή ενέργειας αλλά και της φιλικής προς το περιβάλλον λειτουργίας τους. Ως άνοδοι στα SOFCs χρησιμοποιούνται κεραμομεταλλικά υλικά με μεταλλική φάση. Η κάθοδος ενός SOFC αποτελείται συνήθως από υλικά με περοβσκιτική δομή. Το τιτανικό στρόντιο είναι οξειδίο δομής περοβσκίτη, επομένως είναι υλικό κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί σε κελιά καύσης στερεού οξειδίου (Solide Oxide Fuel Cells SOFCs). Σύμφωνα με μελέτες ανοδικά στοιχεία που είναι βασισμένα σε στοιχεία με δομή περοβσκίτη είναι πολύ καλοί υποψήφιοι για τα SOFCs.

Οι μετρήσεις έγιναν με τη μέθοδο SIMS<sup>5</sup> και η επεξεργασία των δεδομένων με το πρόγραμμα Origin. Από τις συγκεντρώσεις του υδρογόνου με το βάθος της διάχυσης, για διάφορα δείγματα και θερμοκρασίες, προέκυψαν ύστερα από γραφική προσομοίωση, οι συντελεστές διάχυσης και η ενέργεια ενεργοποίησης του υδρογόνου. Για τα δείγματα αυτά η ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με 0,497eV, που συμπίπτει με την ενέργεια ενεργοποίησης που εκτιμάται από τον Kueuer<sup>1</sup>, σύμφωνα με τον οποίο η αναμενόμενες ενέργειες ενεργοποίησης για τη διάχυση του υδρογόνου σε περοβσκιτικά υλικά αναμένεται να είναι μεταξύ 0,4 και 0,6eV. Επίσης οι τιμές των συντελεστών διάχυσης, τόσο για τα δείγματα υψηλής, όσο και τα χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο είναι εντός των αναμενόμενων τιμών με βάση τη

---

<sup>5</sup> E.de Hoffmann and V. Stroobant, 'Mass Spectrometry: Principles and Applications', John Wiley and Sons, Ltd (2007) Third Edition.

βιβλιογραφία., δηλαδή οι συντελεστές διάχυσης του υδρογόνου θα είναι της τάξεως των  $10^{-8} \text{cm}^2/\text{sec}$  για τα δείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο και της τάξεως των  $10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$  για τα δείγματα χαμηλής. Συγκρινόμενη με την ενέργεια ενεργοποίησης του υδρογόνου για άλλα στοιχεία, συμπεραίνεται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης και κατ' επέκταση ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται από τη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος, με τα στοιχεία που εμφανίζουν τη μεγαλύτερη συμμετρία, δηλαδή την μικρότερη απόκλιση από την κρυσταλλική (κυβική) δομή, όπως το  $\text{SrTiO}_3$  και το  $\text{CaTiO}_3$  να εμφανίζουν την καλύτερη συμπεριφορά. Επίσης, συγκρινόμενο με άλλα στοιχεία παρατηρήθηκε ότι το υδρογόνο έχει τη χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Είναι δηλαδή θερμοδυναμικά πιο εύκολη η διάχυση σε αυτό από ότι σε οποιοδήποτε άλλο στοιχείο, από όσα εξετάστηκαν.

## Abstract

The diffusion coefficient is an index that defines the speed at which the transfer of molecules happens and appears in Fick's law. It depends on the temperature and pressure and is specific for each material and for specific conditions. Expresses in some cases (cation demixing) the long-term stability of a material and enables prediction of properties with time. It also provides information on how quickly the equilibrium can be restored after a change in the conditions of a fuel cell due to cation diffusion, which after conduction forms metal particles, if used in similar applications. For example, for a possible short-circuit, with knowledge of the diffusion coefficient is easy to calculate the time it would take, and find a way to deal with it. Diffusion is the process by which matter is transferred from one part of one system to another as a result of random molecular motion. In this thesis we deal with diffusion in crystalline materials, namely the diffusion in strontium titanate. The strontium titanate is a perovskite type material and has a crystalline structure. Due to the very good properties of strontium titanate can be used in many applications, with more important the use in fuel cells. Fuel Cells are electrochemical devices that convert the chemical energy of a fuel (like natural gas, hydrogen, methanol) directly into electricity. The principle of operation of fuel cells is similar to that of batteries (battery). The fuel cell technology has attracted strong interest from the scientific community in recent years because of the high efficiency in energy production but also environmentally friendly operation. Sintered materials with a metal phase are used as anodes in SOFCs. The cathode material of a SOFC is usually made from materials with perovskite structure. The strontium titanate is a perovskite structure oxide, so it is a material suitable for use in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs). According to researchers, anode materials based on elements with perovskite structure are very good candidates for SOFCs.

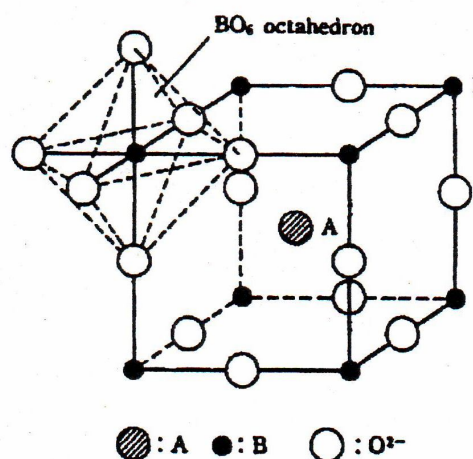
The measurements were made with the SIMS<sup>5</sup> method and data processing with the program Origin. From the concentrations of hydrogen in the depth of diffusion for different samples and temperatures, obtained after a graphic simulation, the diffusion coefficients and activation energy of hydrogen are calculated. For these samples the activation energy was found to be 0,497 eV, which coincides with the activation energy estimated by Kreuer, whereby the expected activation energy for diffusion of hydrogen in perovskite materials is expected to be between 0,4 and 0,6eV. Also the values of the diffusion coefficients for both high and low iron concentration samples is within the expected values based on literature, i.e. the diffusion coefficients of hydrogen is about  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/sec for samples high iron content and order of  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/sec for samples low. Comparing the activation energy of hydrogen to other elements, it is concluded that the activation energy and therefore the diffusion coefficient depends on the structure of the crystal lattice, with figures showing the greatest symmetry, i.e. the smallest deviation from the crystalline (cubic) structure, such as SrTiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub> to demonstrate the better behavior. Also, compared to other elements, it was observed that hydrogen has the lowest activation energy. That means that it is thermodynamically easier than any other element to diffuse.



## Θεωρητικό Μέρος

### Οξείδια με μορφή περοβσκίτη<sup>6</sup>

Γενικά, οι περοβσκίτες είναι κεραμικά με ηλεκτρικές ιδιότητες (ηλεκτροκεραμικά). Είναι ετεροπολικές ενώσεις-ιοντικοί κρύσταλλοι. Τα οξείδια με δομή περοβσκίτη έχουν γενικό τύπο  $A^{3+}B^{3+}O_3$  (όπου A= σπάνια γαία, B= μέταλλο μετάπτωσης) και έχουν ευρεία εφαρμογή τα τελευταία χρόνια ως ηλεκτρόδια καθόδου σε κελιά καύσης στερεού οξειδίου (SOFC). Η ιδανική δομή του περοβσκίτη είναι κύβος στις κορυφές του οποίου υπάρχουν οκτάεδρα  $BO_3$ , ενώ στο κέντρο του κύβου βρίσκεται το μεγαλύτερο σε μέγεθος κατιόν A. Το κατιόν A είναι σπάνια γαία (RE= La, Pr, Nd, Sm,...) ή αλκαλική γαία (Sr, Ca, Ba) και το B είναι μέταλλο μετάπτωσης (Cr, Mn, Fe, Co, Ni).



Εικόνα 1

Ιδανική κυβική μορφή περοβσκιτικών υλικών<sup>6</sup>

### Ιδανική κυβική δομή

Ο αριθμός εντάξεως (AE) των ιόντων A, B και O είναι 12, 6 και 6, αντίστοιχα. Η απόκλιση από την ιδανική κυβική δομή παρατηρείται συχνά σε περιπτώσεις όπου το μέγεθος του κατιόντος RE είναι μικρότερο από αυτό που απαιτείται για την διατήρηση της κυβικής δομής και ως εκ τούτου τα οκτάεδρα  $BO_3$  παραμορφώνονται και στρέφονται γύρω από το κατιόν A. Η δομή του περοβσκίτη είναι αρκετά σταθερή και δίνει την δυνατότητα ύπαρξης έως και σημαντικών αποκλίσεων του οξειδίου από

<sup>6</sup>Χρήστος Π. Φτίκος, 'Επιστήμη και τεχνική των Κεραμικών', ISBN 960-254-648-4, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π (2005).

την στοιχειομετρία των μετάλλων της A- ή της B-θέσης ή του οξυγόνου, σε περιπτώσεις υποκατάστασης των μετάλλων A ή / και B από μέταλλα διαφορετικού αριθμού οξείδωσης, ή εξαιτίας των ισχυρότων οξειδοαναγωγικών συνθηκών. Όταν το οξείδιο καθίσταται υποστοιχειομετρικό σε οξυγόνο ( $\delta < 0$ ), οι κενές θέσεις οξυγόνου δύνανται να μετακινούνται μέσα στο πλέγμα, προσδίδοντας ιοντική αγωγιμότητα στο οξείδιο. Η ηλεκτρονική αγωγιμότητα οφείλεται στην μετακίνηση ηλεκτρονικού φορτίου μεταξύ των θέσεων  $B^{3+}$  και  $B^{4+}$  του πλέγματος. Ανάλογα με το είδος του μετάλλου που υπάρχει στην B-θέση επικρατεί η ηλεκτρονική ή η ιοντική αγωγιμότητα. Έτσι, αν το B είναι μέταλλο που εύκολα οξειδώνεται ή ανάγεται, και μπορεί να υφίσταται στο πλέγμα με διαφορετικούς αριθμούς οξείδωσης (π.χ. Cr, Mn, Fe, Co, Ni), η αγωγιμότητα είναι κυρίως ηλεκτρονική. Αν τη θέση B καταλαμβάνουν μέταλλα με σταθερό αριθμό οξείδωσης (π.χ. Al, Ga), η αγωγιμότητα είναι κυρίως ιοντική. Ενδογενής ηλεκτρονική αταξία επίσης, μπορεί να οφείλεται στην θέση A, η οποία περιέχει π.χ. La και Sr αντί για ένα μόνο στοιχείο.

## **Θερμική Διαστολή και Αγωγιμότητα**

### **Θερμική διαστολή<sup>7</sup>**

Τα άτομα ενός στερεού δεν παραμένουν ακίνητα, αντίθετα διαθέτουν κινητική ενέργεια με την οποία ταλαντώνονται γύρω από μια θέση ισορροπίας η οποία σχετίζεται με την μέση απόσταση μεταξύ των ατόμων. Απορροφώντας θερμική ενέργεια το άτομο ταλαντώνεται εντονότερα, και συμπεριφέρεται σαν να έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα. Η μέση απόσταση μεταξύ των ατόμων, και οι συνολικές διαστάσεις του υλικού αυξάνουν με αποτέλεσμα να παρατηρείται διαστολή του σώματος. Υπάρχουν πάντως και υλικά τα οποία με αύξηση της θερμοκρασίας συστέλλονται.

### **Αγωγιμότητα<sup>8</sup>**

#### **1. Ιοντική Αγωγιμότητα**

Γενικά, η ιοντική αγωγιμότητα σχετίζεται με τη δομή του κρυστάλλου και οφείλεται στην διάχυση οξυγόνου μέσα στο πλέγμα η οποία λαμβάνει χώρα με μηχανισμό κίνησης των κενών θέσεων οξυγόνου ( $V_O^{\bullet\bullet}$ ). Τα ιόντα μπορούν διαδοχικά να καταλαμβάνουν γειτονικά κενά κι έτσι να κινούνται μέσα στον κρύσταλλο. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ιοντική αγωγιμότητα είναι το ηλεκτρικό φορτίο, το μέγεθος του ιόντος και η πλεγματική γεωμετρία. Για καθαρές ουσίες η ενέργεια ενεργοποίησης αντιπροσωπεύει την ενέργεια που απαιτείται για να δημιουργηθούν και να κινηθούν οι πλεγματικές ανωμαλίες. Στην περίπτωση προσμίξεων στον

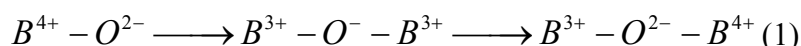
<sup>7</sup> Χρήστος Π. Φτίκος, 'Επιστήμη και τεχνική των Κεραμικών', ISBN 960-254-648-4 , Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π (2005), 538-541

<sup>8</sup> Χρήστος Π. Φτίκος, 'Επιστήμη και τεχνική των Κεραμικών', ISBN 960-254-648-4 , Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π (2005), 534-538.

κρύσταλλο η ενέργεια ενεργοποίησης ισούται μόνο με την ενέργεια μετακίνησης τους.

## 2. Ηλεκτρονική Αγωγιμότητα

Η ηλεκτρονική συμπεριφορά των περοβσκιτών μπορεί να περιγραφεί από το πρότυπο αγωγιμότητας άλματος μικρού πολαρονίου. Πολαρόνιο σε έναν μονωτή ονομάζεται ο συνδυασμός του ηλεκτρονίου και του πεδίου τάσεως του. Η αγωγιμότητα άλματος λαμβάνει χώρα όταν ιόντα του ίδιου στοιχείου αλλά διαφορετικής οξειδωτικής βαθμίδας υπάρχουν σε ισοδύναμες πλεγματικές θέσεις και συνεπώς είναι δυνατό να εμφανιστεί στην περίπτωση οξειδίων των στοιχείων μετάπτωσης. Ως πολαρόνιο θεωρείται το ιόν  $B^{4+}$  μαζί με την πολωμένη περιοχή του ιοντικού πλέγματος που το περιβάλλει. Υπό ορισμένες συνθήκες, το πολαρόνιο μπορεί να μετατραπεί από το ιόν  $B^{4+}$  στο ιόν  $B^{3+}$ , με μεταφορά σε αυτό ενός ηλεκτρονίου από διπλανό ιόν  $B^{3+}$ . Με αυτόν τον τρόπο το πολαρόνιο μετακινείται στο πλέγμα από θέση σε θέση και ταυτόχρονα μετακινούνται με την ίδια ταχύτητα, αλλά προς την αντίθετη κατεύθυνση ηλεκτρόνια. Η μεταφορά αυτή ηλεκτρονικού φορτίου με μηχανισμό άλματος μεταξύ δύο γειτονικών θέσεων B στο πλέγμα ενός περοβσκίτη γίνεται με διπλή εναλλαγή, μέσω του ενδιάμεσου ιόντος οξυγόνου σύμφωνα με τη σχέση:



Η αγωγιμότητα άλματος εξαρτάται από την συγκέντρωση των ιόντων  $B^{4+}$  καθώς και από την ευκινησία τους η οποία ενεργοποιείται με αύξηση της θερμοκρασίας. Η συγκέντρωση των ιόντων  $B^{4+}$  θεωρητικά αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης του υποκαταστάτη  $Sr^{2+}$ , μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση της  $PO_2$  και εξαρτάται από το είδος του μετάλλου μετάπτωσης B. Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με μηχανισμό μικρού πολαρονίου από την θερμοκρασία εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)} \quad (2)$$

όπου  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης για την αγωγιμότητα άλματος,  $k$  η σταθερά του Boltzmann,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία και  $A$  ένας προεκθετικός όρος που περιλαμβάνει έναν αριθμό σταθερών, όπως η μέση απόσταση των ιόντων B-θέσης και ο αριθμός των φορέων φορτίου. Τα υλικά με δομή περοβσκίτη παρουσιάζουν υψηλές τιμές ηλεκτρονικής αγωγιμότητας, μεγαλύτερες κατά μερικές τάξεις μεγέθους από αυτές της ιοντικής.

## Εφαρμογές περοβσκιτών<sup>9</sup>

Οι περοβσκίτες είναι από τα πιο διαδεδομένα κεραμικά στα κελιά καυσίμων (SOFC). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται ως κάθοδοι. Βασικότερη προϋπόθεση για τη λειτουργία του κελιού είναι η κάθοδος να αποτελείται από ένα υλικό που είναι μεικτός αγωγός. Έτσι δικαιολογείται και η χρήση του συγκεκριμένου ηλεκτροκεραμικού. Οι κάθοδοι στα κελιά καύσης πρέπει να πληρούν τις παρακάτω απαιτήσεις:

- Υψηλή ηλεκτρονική (>1 S/cm) και ιοντική αγωγιμότητα.
- Υψηλή καταλυτική ενεργότητα για αναγωγή οξυγόνου.
- Μη εμφάνιση μετατροπής κρυσταλλικής μορφής σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας του κελιού.
- Συμβατότητα θερμικών διαστολών με τα άλλα υλικά του κελιού.
- Χημική συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη και το ενδοσυνδετικό υλικό.
- Δυνατότητα διαμόρφωσης σε λεπτά στρώματα με επιθυμητή μικροδομή και καλή πρόσφυση στα υλικά με τα οποία έρχεται σε επαφή.

Οι περοβσκίτες χρησιμοποιούνται επίσης και στους αισθητήρες ανίχνευσης. Οι αισθητήρες ανίχνευσης μετρούν χημικά ή φυσικά μεγέθη. Το βασικότερο μέρος τους είναι ο αισθητήρας ο οποίος είναι ένα τεχνικό κεραμικό το οποίο παρουσιάζει ηλεκτρονική, ή ιοντική, ή μεικτή αγωγιμότητα. Οι χημικοί αισθητήρες προσδιορίζουν μόρια ή ιόντα και βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε πολλά συστήματα. Για παράδειγμα, οι αισθητήρες οξυγόνου που χρησιμοποιούνται στις μηχανές αυτοκινήτων (λ-αισθητήρες) παίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της καύσης προστατεύοντας το περιβάλλον και εξοικονομώντας καύσιμα.

## Τιτανικό Στρόντιο (SrTiO<sub>3</sub>)

Το τιτανικό στρόντιο είναι ένα οξείδιο με κρυσταλλική δομή περοβσκίτη<sup>10</sup> και είναι της μορφής  $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$  (όπου A=Sr, B=Ti). Σε θερμοκρασία δωματίου, είναι κεντροσυμμετρικό (centrosymmetric) παραηλεκτρικό (paraelectric) υλικό. Σε χαμηλές θερμοκρασίες πλησιάζει μια φάση φεροηλεκτρικής μετάταξης (ferroelectric phase transition) με μία μεγάλη διηλεκτρική σταθερά. Το τιτανικό στρόντιο παρασκευάζεται<sup>11</sup> σε μονοκρυσταλλική μορφή σε χαμηλές θερμοκρασίες με τη μέθοδο single crystal Verneuil<sup>12</sup> (Παράρτημα I). Στην παρούσα διπλωματική εργασία τα προς εξέταση δείγματα τιτανικού στρόντιου περιέχουν προσμίξεις σιδήρου (Fe-doped), δηλαδή είναι της μορφής Sr(Fe)TiO<sub>3</sub>.

<sup>9</sup> Χρήστος Π. Φτικός, 'Επιστήμη και τεχνική των Κεραμικών', ISBN 960-254-648-4 , Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π (2005),550-563

<sup>10</sup> W. Fan and L. Niinisto, 'Preparation of Strontium Titanate Using Strontium Titanyl Oxalate as Precursor', Materials Research Bulletin Vol.29 (1994) 451-458.

<sup>11</sup> Y. Wang, H. Xu, X. Wang, X. Zhang, H. Jia, L. Zhang,\*, and J. Qiu 'A general approach to porous Crystalline TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> spheres', J.Phys. Chem. B 110 (2006) 13835-13840.

<sup>12</sup> 'Verneuil process', Encyclopedia Britanica, 2011

## Ιδιότητες<sup>13</sup> τιτανικού στρόντιου

Το SrTiO<sub>3</sub> δεν είναι διαλυτό στο νερό και αν και συνήθως είναι διαφανές, μπορεί να 'βαφτεί' κόκκινο, μπλε, κίτρινο ή καφέ, αν εμβαπτιστεί σε κάποιο μέταλλο. Είναι πολύ πιο πυκνό και πολύ πιο μαλακό από ένα διαμάντι. Το κρυσταλλικό του σύστημα είναι κυβικό και ο ανακλαστικός δείκτης του ταυτίζεται περίπου με αυτό του διαμαντιού, αλλά η διασπορά του είναι τέσσερις φορές μεγαλύτερη. Το σημείο τήξης του είναι στους 1807K και σε θερμοκρασίες κάτω από τους 105K η κυβική του μορφή μετατρέπεται σε τετραγωνική. Επίσης αξίζει να αναφερθεί ότι κάτω από τους 0,35K το τιτανικό στρόντιο γίνεται υπεραγώγιμο. Οι ηλεκτρικές του ιδιότητες οφείλονται στο περιεχόμενο οξυγόνου. Στην φάση μειωμένου οξυγόνου, η ένωση γίνεται μεταλλική. Αντίθετα, όταν οι στοιχειομετρία επανέρχεται το τιτανικό στρόντιο εμφανίζει διηλεκτρικά χαρακτηριστικά. Κατά τη διάρκεια της φεροηλεκτρικής φάσης, το τιτανικό στρόντιο έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά, της τάξεως 10<sup>4</sup>. Όσο αυξάνει αυτή η σταθερά, αυξάνει και η ηλεκτρική πυκνότητα ροής, εφόσον όλοι οι υπόλοιποι παράγοντες παραμένουν σταθεροί. Η ιδιότητα του αυτή επιτρέπει στο τιτανικό στρόντιο να διατηρήσει το ηλεκτρικό του φορτίο ή μεγάλες ποσότητες φορτίου. Το τιτανικό στρόντιο είναι κατάλληλο υλικό για χρήση στην ηλεκτρονική καθώς είναι ηλεκτρικά αγώγιμο. Υψηλής ποιότητας φύλλα τιτανικού στρόντιου μπορούν να προστεθούν σε πυρίτιο Si χωρίς να σχηματίζουν οξειδία, καθιστώντας το ιδανικό ως εναλλακτικό διηλεκτρικό αγώγιμο υλικό<sup>14</sup>. Αυτή η ιδιότητα του επιτρέπει την ένταξη (integration) και άλλων λεπτών φύλλων οξειδίων περοβσκιτών πάνω στο Si.

Αξίζει επίσης να αναφερθεί, ότι η κυβική του δομή και η υψηλή του διασπορά έφεραν το SrTiO<sub>3</sub> την δεκαετία του '50 στην πρώτη θέση των υποψήφιων υποκαταστατών για το διαμάντι. Σε σύγκριση με την τιτανία που ήταν επίσης ένα υλικό που πλησίαζε πολύ τις ιδιότητες του διαμαντιού, είχε το πλεονέκτημα ότι από το τιτανικό στρόντιο έλειπε η κίτρινη χροιά (tinge) της τιτανίας και η σκληρή διπλή διάθλασή της (birefringence) και αν και ήταν μαλακότερο, ήταν πιο κοντά στις ιδιότητες του διαμαντιού από αισθητικής πλευράς, γι' αυτό και υπερίσχυσε τις τιτανίας. Με την κατασκευή καλύτερων υποκαταστατών η χρήση του ως υποκατάστατο του διαμαντιού περιορίστηκε πολύ. Όμως η σπανιότητα με την οποία χρησιμοποιείται στην κατασκευή κοσμημάτων έχει οδηγήσει τους συλλέκτες στο να ξοδεύουν μεγάλα ποσά για την απόκτηση των σπάνιων αυτών κομματιών.

## Dopant υλικά (Υλικά προσμίξεων)

Το τιτανικό στρόντιο μπορεί να δεχθεί υψηλά επίπεδα ντόπινγκ χωρίς να παρουσιάσει αλλαγές στη φάση<sup>15</sup> της κρυσταλλικής περοβσκιτικής δομής του και να είναι σταθερό

<sup>13</sup> K. Nassau and A.E. Miller, 'Strontium Titanate: an index to the literature of properties and the growth of single crystals', journal of crystal growth 91 (1988) 373-381 North Holland, Amsterdam

<sup>14</sup> Chr. Argirusis, Fr. Jomard, 'Study of the oxygen incorporation and diffusion in Sr(Ti<sub>0.65</sub>Fe<sub>0.35</sub>)O<sub>3</sub> ceramics', Solid State Ionics 192, 9-11 (2011)

<sup>15</sup> W. Menesklou, H. Schreiner, 'High Temperature sensors based on doped SrTiO<sub>3</sub>', Sensors and Actuators B, 59, (1999), 184-189

σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών<sup>16</sup>. Η πρόσμιξη (doping) (στην συγκεκριμένη διπλωματική σε σίδηρο (Fe-doped Strontium Titanate)), αλλάζει τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες, εμβαπτίζοντας το καθαρό οξείδιο με διαφορετικά μεταλλικά ιόντα που εμφανίζουν μία σειρά από ενδιαφέρουσες ιδιότητες, οι οποίες καθιστούν το τιτανικό στρόντιο κατάλληλο για χρήση σε αισθητήρες οξυγόνου.

Στην παραγωγή ημιαγωγών, το doping εισάγει σκόπιμα προσμίξεις σε έναν εξαιρετικά καθαρό ημιαγωγό (που αναφέρεται επίσης και ως εξωγενής ημιαγωγός), με σκοπό τη διαμόρφωση ηλεκτρικών ιδιοτήτων του. Οι ακαθαρσίες εξαρτώνται από τον τύπο του ημιαγωγού. Μερικά υλικά προσμίξεων προστίθενται καθώς ο μονοκρυσταλλός μεγαλώνει, δίνοντας σε κάθε δισκίο ένα σχεδόν ομοιόμορφο αρχικό doping. Για να οριστούν στοιχεία κυκλώματος, επιλεγμένες περιοχές, που συνήθως ελέγχονται από φωτολιθογραφία, ενισχύονται περαιτέρω από διεργασίες όπως η διάχυση και η εμφύτευση ιόντων. Μικροί αριθμοί των ατόμων προσμίξεων μπορούν να αλλάξουν την ικανότητα ενός ημιαγωγού να άγει ηλεκτρισμό. Όταν προστίθεται ένα dopant υλικό ανά 100 εκατομμύρια άτομα, το ντόπινγκ θεωρείται ότι είναι χαμηλό ή ελαφρύ (Low Content). Όταν έχουν προστεθεί πολλά περισσότερα άτομα δότη, δηλαδή περίπου ένα ανά δέκα χιλιάδες άτομα, το ντόπινγκ θεωρείται βαρύ ή υψηλό (High Content). Στις περισσότερες περιπτώσεις, πολλά είδη των προσμίξεων θα είναι παρόντα στον doped ημιαγωγό. Εάν ένας ίσος αριθμός των δοτών και αποδεκτών είναι παρών σε έναν ημιαγωγό, τα επιπλέον ηλεκτρόνια πυρήνα που παρέχονται από το δότη, θα χρησιμοποιηθούν για να ικανοποιήσουν τους σπασμένους δεσμούς που οφείλονται στον αποδέκτη, με τέτοιο τρόπο ώστε το ντόπινγκ δεν παράγει ελεύθερα φορτία μεταφοράς κανενός τύπου. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως **αντιστάθμιση**, και εμφανίζεται στη συντριπτική πλειονότητα των συσκευών ημιαγωγών. Μερική αντιστάθμιση, όπου οι δότες υπερτερούν αριθμητικά των αποδεκτών ή το αντίστροφο, επιτρέπει στους κατασκευαστές συσκευών να αντιστρέψουν επανειλημμένα τον τύπο ενός υλικού εφαρμόζοντας διαδοχικά υψηλότερες δόσεις των προσμίξεων. Παρά το γεγονός ότι η αντιστάθμιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αυξηθεί ή να μειωθεί ο αριθμός των δωρητών ή αποδεκτών, η κινητικότητα των ηλεκτρονίων και των οπών πάντα μειώνεται κατά την αντιστάθμιση, επειδή η κινητικότητα επηρεάζεται από το άθροισμα των ιόντων του δότη και του αποδέκτη. Αγωγή πολυμερή μπορεί να είναι ενισχυμένα με την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων για να οξειδωθούν, ή μερικές φορές για να μειώσουν το σύστημα έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να οδηγηθούν στα τροχιακά της αγωγής στο ήδη υπάρχον σύστημα αγωγής. Τα υλικά που έχουν επιλεγεί ως κατάλληλα για dopants εξαρτώνται από τις ατομικές ιδιότητες τόσο του δότη υλικού όσο και του υλικού που πρόκειται να γίνει ντόπινγκ. Γενικά, οι προσμίξεις που παράγουν τις επιθυμητά ελεγχόμενες αλλαγές χαρακτηρίζονται είτε ως αποδέκτες είτε ως δότες ηλεκτρονίων. Ένα άτομο δότη που ενεργοποιεί (δηλαδή, ενσωματώνεται στο κρυσταλλικό πλέγμα) δωρίζει ασθενώς δεσμευμένα ηλεκτρόνια σθένους στο υλικό, δημιουργώντας πλεόνασμα αρνητικών φορέων φορτίου. Αυτά τα ασθενώς δεσμευμένα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα σχετικά ελεύθερα και μπορούν να διευκολύνουν την αγωγή με την παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου. Αντίθετα, ένας ενεργοποιημένος αποδέκτης δημιουργεί μία οπή. Ημιαγωγοί στους οποίους έχει γίνει ντόπινγκ με προσμείξεις δότη ονομάζεται n-τύπου, ενώ αυτοί στους οποίους έχει γίνει ντόπινγκ με προσμείξεις αποδέκτη είναι γνωστοί ως p-τύπου.

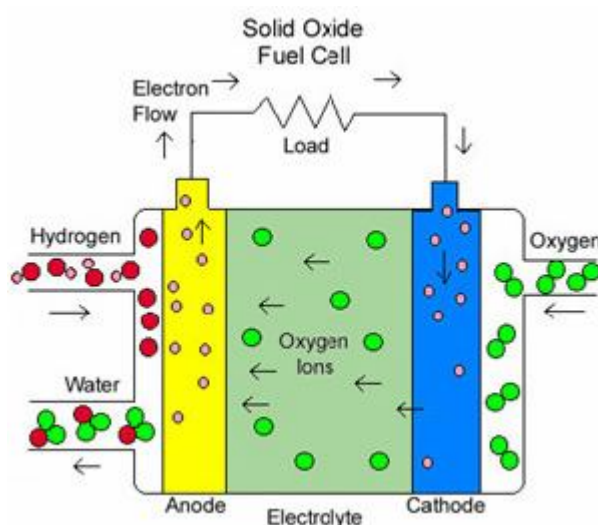
---

<sup>16</sup> K.Gomann, G.Borchardt, 'Sr diffusion in undoped and La-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals under oxidizing conditions', Phys. Chem. Chem. Phys., (2005), 2053-2060

Οι n και p-τύπου ονομασίες, δείχνουν ποια μεταφορά φορτίου επιδρά ως η κύρια μεταφορά για το υλικό. Το αντίθετο φορτίο καλείται μεταφορέας μειονότητας, η οποία υφίσταται λόγω της θερμικής διέγερσης σε πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση σε σύγκριση με την κύρια μεταφορά.

## Κελιά Καυσίμου (Fuel Cells)

Οι κυψέλες καυσίμου (Fuel Cells), γνωστές και ως ενεργειακές κυψέλες ή ως κελιά καυσίμου ή στοιχεία καυσίμου, είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν την χημική ενέργεια ενός καυσίμου (όπως φυσικό αέριο, υδρογόνο, μεθανόλη) απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια. Οι κυψέλες καυσίμου είναι γαλβανικά στοιχεία στα οποία η συνολική αντίδραση είναι η αντίδραση οξείδωσης ενός καυσίμου. Η βασική δομή μιας κυψέλης καυσίμου αποτελείται από έναν ηλεκτρολύτη, υγρό ή στερεό, σε επαφή με πορώδη ηλεκτρόδια τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα. Σε αυτά τα ηλεκτρόδια τροφοδοτούνται τα αέρια αντιδρώντα έτσι ώστε να πραγματοποιείται αντίδραση οξείδωσης στο ανοδικό ηλεκτρόδιο και αντίδραση αναγωγής στο καθοδικό ηλεκτρόδιο. Από τις δυο αυτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο καταναλώνεται στο εξωτερικό κύκλωμα. Η αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου είναι παρόμοια με αυτή των μπαταριών (συσσωρευτών). Η διαφορά τους εντοπίζεται στο γεγονός ότι οι μπαταρίες είναι ηλεκτροχημικές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, και κατά συνέπεια όταν καταναλωθούν τα χημικά αντιδρώντα μιας μπαταρίας, αυτή θα πρέπει να επαναφορτιστεί ή να αντικατασταθεί. Αντίθετα, μία κυψέλη καυσίμου μπορεί να λειτουργεί συνεχώς, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια, εφ' όσον τροφοδοτείται με καύσιμο και οξειδωτικό και απομακρύνονται τα προϊόντα της αντίδρασης. Εκτός από την δυνατότητα παραγωγής ενέργειας, με πολλά περιβαλλοντικά αλλά και λειτουργικά οφέλη, οι κυψέλες καυσίμου δίνουν την δυνατότητα συμπαραγωγής χρήσιμων χημικών ή άλλων παροχών, όπως π.χ. ζεστό νερό, ταυτόχρονα με την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

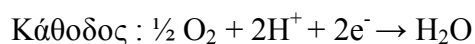
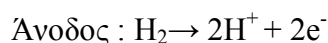


Εικόνα 2

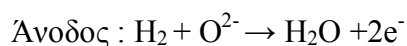
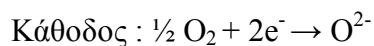
Διάταξη ενός κελιού καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC)

## Αρχή λειτουργίας κελιών καυσίμου

Η τεχνολογία των κελιών καυσίμου έχει προσελκύσει έντονα το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια, λόγω της μεγάλης αποδοτικότητας τους στην παραγωγή ενέργειας αλλά και της φιλικής προς το περιβάλλον λειτουργίας τους. Μία κυψέλη καυσίμου αποτελείται από τρία κύρια μέρη: τον ηλεκτρολύτη, το ηλεκτρόδιο της ανόδου και το ηλεκτρόδιο της καθόδου. Η λειτουργία των κελιών καυσίμου, βασίζεται στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια του συστήματος, μία αντίδραση οξείδωσης του καυσίμου (συνήθως υδρογόνο) που λαμβάνει χώρα στην άνοδο και μία αντίδραση αναγωγής ενός οξειδωτικού μέσου (συνήθως αέρας) που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο, και στην συνεπαγόμενη από αυτές μεταφορά φορτίου. Σε κάθε περίπτωση η λειτουργία του κελιού καυσίμου είναι αυθόρμητη με κινούσα δύναμη τη διαφορά χημικού δυναμικού του καυσίμου ή του οξειδωτικού μέσου μεταξύ ανόδου και καθόδου. Η συνολική αντίδραση σε ένα κελί καυσίμου αντιστοιχεί σε μια ηλεκτροχημική διεργασία που λαμβάνει χώρα με την μορφή δύο ξεχωριστών ηλεκτροχημικών ημιαντιδράσεων στην άνοδο και στην κάθοδο της κυψέλης αντίστοιχα. Ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη οι δύο ηλεκτροχημικές ημιαντιδράσεις διαφοροποιούνται. Στην περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης είναι αγωγός πρωτονίων ( $H^+$ ), το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) δρα σαν ηλεκτροκαταλύτης για την ηλεκτροχημική οξείδωση του αερίου  $H_2$  σε  $2H^+$  και το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) αποτελεί τον ηλεκτροκαταλύτη για την ηλεκτροχημική αναγωγή του αερίου  $O_2$  σε  $H_2O$ .



Στην περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου ( $O^{2-}$ ), το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) ως ηλεκτροκαταλύτης για την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του αερίου  $O_2$  (g) σε  $O^{2-}$  και το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) ηλεκτροκαταλύει την αντίδραση των ιόντων  $O^{2-}$  με το καύσιμο  $H_2$ :





## Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)

Ένα κελί καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) χαρακτηρίζεται από την χρήση ενός κεραμικού οξειδίου ως στερεού ηλεκτρολύτη, λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες (700-1100 °C) και χρησιμοποιεί αέριο καύσιμο και οξειδωτικό μέσο. Ο μηχανισμός λειτουργίας ενός κελιού καυσίμου SOFC είναι ο ακόλουθος: οξυγόνο διασπάται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου σε κατιόντα  $O^{2-}$ , τα οποία διαχέονται μέσω του ιοντικού αγωγού-στερεού ηλεκτρολύτη προκειμένου να φτάσουν στο ηλεκτρόδιο της ανόδου όπου αντιδρούν με το καύσιμο (υδρογόνο), παράγοντας νερό και απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των κελιών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι ότι λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους (700-1100 °C) έχουν την δυνατότητα “εσωτερικής αναμόρφωσης” του καυσίμου που επιτρέπει την χρήση καυσίμων όπως το μεθάνιο  $CH_4$  χωρίς προηγούμενη επεξεργασία (pre-reforming).

### Πλεονεκτήματα κυψελών καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν μία εναλλακτική προς τις θερμικές μηχανές λύση για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με υψηλό βαθμό απόδοσης και με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον. Η συμπαραγόμενη θερμότητα στις κυψέλες καυσίμων μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί, αυξάνοντας περαιτέρω την απόδοση ενός συστήματος κυψελών καυσίμων. Σημαντικό επίσης πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμων είναι η φιλικότητα της τεχνολογίας αυτής προς το περιβάλλον, δεδομένου ότι η επιβάρυνση από εκπεμπόμενους ρύπους κατά την λειτουργία των κυψελών καυσίμου είναι αμελητέα. Στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται υδρογόνο ως καύσιμο δεν εκπέμπονται ρύποι, ενώ στην περίπτωση άλλων καυσίμων, όπως το φυσικό αέριο, η ποσότητα των εκπεμπόμενων αέριων ρύπων είναι κατά τουλάχιστον δύο τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από εκείνη της περίπτωσης των συμβατικών θερμικών συστημάτων. Η ποσότητα παραγομένου  $CO_2$  είναι επίσης μικρότερη στην περίπτωση των κυψελών καυσίμων, λόγω της συγκριτικά υψηλότερης απόδοσής τους. Οι κυψέλες καυσίμου απαιτούν ελάχιστη συντήρηση, καθώς δεν αποτελούνται από κινητά μέρη ενώ η λειτουργία τους είναι απαλλαγμένη από κάθε είδος θορύβου και δόνησης. Προσφέρουν μεγάλη ευχρηστία δεδομένου ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές. Ως άνοδοι στα SOFCs χρησιμοποιούνται κεραμομεταλλικά υλικά με μεταλλική φάση. Η κάθοδος ενός SOFC αποτελείται συνήθως από υλικά με περοβσκιτική δομή<sup>6</sup>. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας ενός SOFC καθιστά την επιλογή των υλικών αρκετά κρίσιμη καθώς είναι περιορισμένος ο αριθμός των υλικών που μπορούν να λειτουργούν υπό τέτοιες συνθήκες χωρίς να υποβιβάζεται η ποιότητα και η απόδοσή τους έπειτα από μακρόχρονη λειτουργία. Όμως οι αναμενόμενες υψηλές αποδόσεις των SOFCs συστημάτων αποτελεί πολύ ελκυστική παράμετρο και πολλές έρευνες εστιάζονται στη μελέτη και έρευνά τους.

## Πλεονεκτήματα

- Υποστηρίζουν την εσωτερική αναμόρφωση υδρογονανθράκων.
- Αποτελούνται από στερεό ηλεκτρολύτη, αποφεύγοντας προβλήματα που συνδέονται με τη χρήση ρευστών ηλεκτρολυτών.
- Παρουσιάζουν ευελιξία στην κατασκευή.
- Δεν απαιτείται η χρήση ακριβών καταλυτών (ευγενή μέταλλα).
- Υψηλή απόδοση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (50%) μπορεί να επιτευχθεί σε συνδυασμένους κύκλους. Ακόμη υψηλότερες αποδόσεις που φτάνουν και το 70%, δίνει ο συνδυασμός κελιού καυσίμου και αεροστροβίλου.
- Σημαντικά μειωμένη εκπομπή αερίων ρύπων.
- Χαμηλά επίπεδα θορύβου.
- Υψηλής ποιότητας θερμότητα που είναι χρήσιμη σε περιπτώσεις συμπαραγωγής ενέργειας θερμότητας.
- Προσφέρεται για την εσωτερική αναμόρφωση του φυσικού αερίου, με συνέπεια να μειώνεται σημαντικά το κόστος.
- Η χρήση ακριβών καταλυτών, όπως η πλατίνα, δεν είναι απαραίτητη
- Η συμπαραγωγή ενέργειας και χημικών είναι δυνατή όταν χρησιμοποιηθούν κατάλληλοι ηλεκτροκαταλύτες στην άνοδο.
- Δεν υπάρχουν προβλήματα διαχείρισης του ηλεκτρολύτη ή διάβρωσης των ηλεκτροδίων που εμφανίζονται σε άλλους τύπους κελιών καυσίμου.
- Τα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη μπορούν εύκολα να προσαρμοστούν στις ανάγκες απόδοσης ισχύος για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, λόγω της δυνατότητας κατασκευής σε συστοιχίες.
- Τέλος υπάρχει η δυνατότητα τα κελιά καυσίμου να χρησιμοποιηθούν στην ηλεκτρόλυση του νερού χωρίς σημαντικές τροποποιήσεις.

## Μειονεκτήματα

- Απαιτείται η ανάπτυξη κατάλληλων υλικών, που να συγκεντρώνουν πλήθος ιδιοτήτων, που αφορούν την αγωγιμότητά τους, τη μηχανική και χημική τους σταθερότητα, τη θερμική τους διαστολή, τη χημική τους συμβατότητα και την αντοχή τους.
- Η ευθραυστότητα των κεραμικών υλικών από τα οποία αποτελείται το κελί, δυσκολεύει την κατασκευή κελιών με διαστάσεις μεγαλύτερες από 0,2 m<sup>2</sup>.
- Η αντίσταση του ηλεκτρολύτη και τα φαινόμενα πόλωσης στα ηλεκτρόδια που αποτελούν ακόμη ανασταλτικούς παράγοντες ιδιαίτερα σε κελιά που λειτουργούν σε μέση θερμοκρασία.
- Ο πιθανός σχηματισμός ανεπιθύμητων φάσεων σε χαμηλή αγωγιμότητα, λόγω αντιδράσεων στη διεπιφάνεια της καθόδου του ηλεκτρολύτη, πρέπει να αποφευχθεί.
- Η υποβάθμιση της απόδοσης της ανόδου, λόγω φαινομένων συσσωμάτωσης που εμφανίζει ο καταλύτης.
- Ο υψηλός λόγος κόστους επένδυσης προς απόδοση που ισχύει σήμερα για τα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

## Εφαρμογές Τιτανικού Στροντίου

Το τιτανικό στρόντιο είναι οξείδιο με δομή περοβσκίτη, επομένως είναι υλικό κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί σε κελιά καύσης στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells SOFCs). Σύμφωνα με μελέτες<sup>17</sup> ανοδικά στοιχεία που είναι βασισμένα σε στοιχεία με δομή περοβσκίτη είναι πολύ καλοί υποψήφιοι για τα SOFCs. Ανοδικά στοιχεία από Fe-doped τιτανικό στρόντιο έδειξαν μεγάλη αντοχή σε ατμόσφαιρες που περιείχαν οξυγόνο, άνθρακα και θείο. Επίσης, το τιτανικό στρόντιο παρουσιάζει θερμοδυναμική σταθερότητα, γι' αυτό και θεωρείται πολύ καλό υλικό για χρήση σε κελιά SOFCs. Μία από τις εφαρμογές του τιτανικού στρόντιου είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν στοιχείο ανόδου<sup>18</sup> σε μπαταρίες λιθίου (lithium-ion batteries) εξαιτίας των πολύ καλών ηλεκτρικών ιδιοτήτων του. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεταβλητές αντιστάσεις, καθώς και σε φίλτρα μικροκυμάτων<sup>15</sup> HTS<sup>19</sup>. (High temperature Superconductive filters).

## Αισθητήρες Οξυγόνου<sup>15</sup>

Μία εφαρμογή του τιτανικού στρόντιου είναι η χρήση του στους αισθητήρες ανίχνευσης (oxygen sensor<sup>20</sup>),<sup>21</sup> σε αντλίες οξυγόνου, καθώς και σε μεμβράνες διαχωρισμού οξυγόνου. Οι αισθητήρες ανίχνευσης είναι όργανα που μετρούν χημικά ή φυσικά μεγέθη. Για να είναι πρακτικά πρέπει να έχουν γρήγορη απόκριση, να μεταφέρονται γρήγορα και η χρήση τους να είναι εύκολη. Επομένως τα σήματα εξόδου είναι συνήθως ηλεκτρικά. Το βασικότερο μέρος μίας τέτοιας συσκευής είναι ο αισθητήρας το οποίο είναι ένα κεραμικό που παρουσιάζει ηλεκτρονική, ιοντική ή μεικτή αγωγιμότητα. Ένα τέτοιο υλικό είναι και το τιτανικό στρόντιο γι' αυτό και χρησιμοποιείται ως υλικό στους αισθητήρες οξυγόνου. Οι αισθητήρες οξυγόνου που χρησιμοποιούνται στις μηχανές αυτοκινήτου (λ-αισθητήρες), παίζουν σπουδαίο ρόλο στον έλεγχο της καύσης, και εκτός του ότι προστατεύουν το περιβάλλον, εξοικονομούν επίσης καύσιμο.

Στους αισθητήρες οξυγόνου, λαμβάνει χώρα αμφιπολική διάχυση (ambipolar diffusion), σύμφωνα με το ακόλουθο διάγραμμα ροής:

---

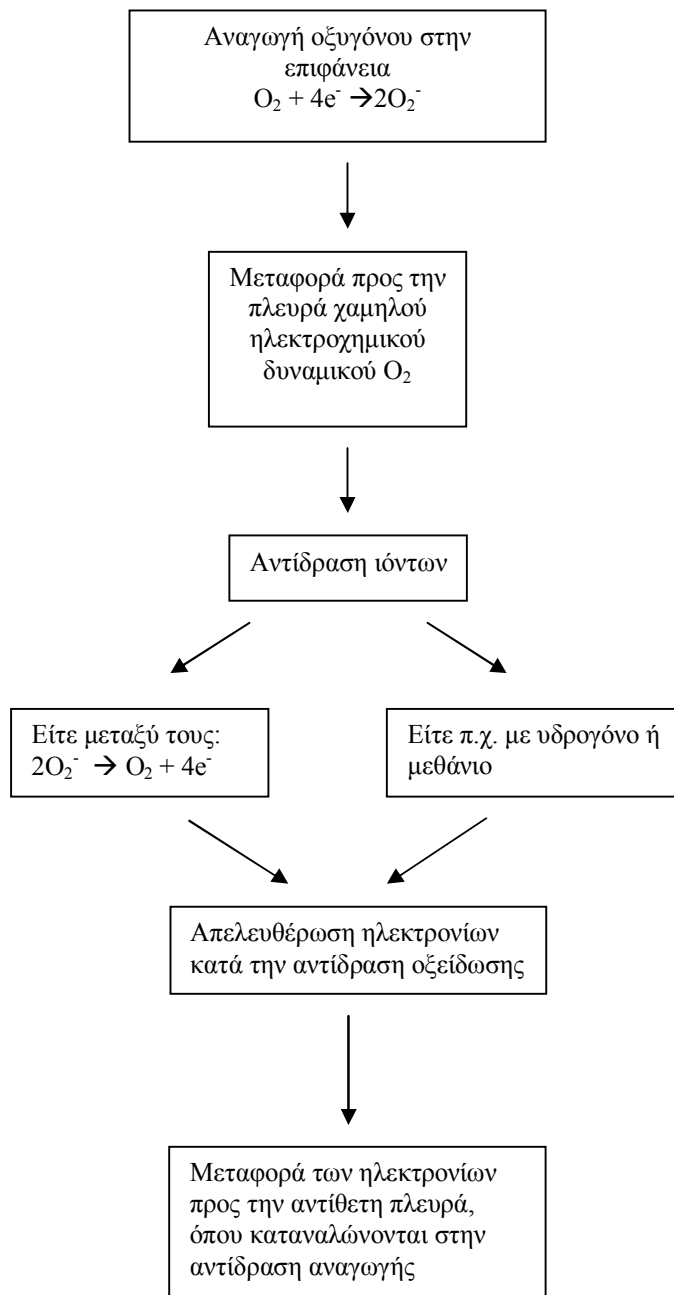
<sup>17</sup> P. Blennow, Kent K. Hansen, 'Strontium Titanate-Based Composite Anodes for Solid Oxide Fuel Cells', ECS Transactions, 13 (26) 181-194 (2008)

<sup>18</sup> D. C. Johnson, A. L. Prieto \*, 'Use of stontium titanate (SrTiO<sub>3</sub>) as anode material for lithium-ion batteries', journal of power sources (2011), Department of chemistry, Colorado state university, Fort Collins, Usa.

<sup>19</sup> I.Beszeda, T.Kocsis, 'Behaviour of discontinuous gold films on SrTiO<sub>3</sub> substrates under annealing', Applied Surface Science, 253, (2006), 1160-1164

<sup>20</sup> Chr. Argirusis, F.Voigts, 'Oxygen incorporation into strontium titanate single crystals from CO<sub>2</sub> dissociation', Phys.Chem.Chem.Phys, 11 3152-3157 (2009)

<sup>21</sup> Chr. Argirusis, Stefan Wagner, 'Enhancement of oxygen surface exchange kinetics of SrTiO<sub>3</sub> by alkaline earth metal oxides', Phys. Chem. Phys, 7 3523-3525 (2005)



**Σχήμα1**

**Ambipolar diffusion in Sr(Fe)TiO<sub>3</sub>**

## **Υδρογόνο (Hydrogen)**

Το υδρογόνο, παρόλο που βρίσκεται σε αφθονία στο σύμπαν, δεν βρίσκεται απομονωμένο, καθώς αντιδρά με άλλα στοιχεία. Γι' αυτό το λόγο, η πλειοψηφία του υδρογόνου βρίσκεται μέσα σε μοριακές δομές. Για να ληφθεί το υδρογόνο σημαίνει ότι πρέπει να αποδεσμευτεί από τα μόρια. Όσον αφορά την ενέργεια που χρειάζεται, είναι εύκολο να παραληφθεί υδρογόνο από δομές οι οποίες βρίσκονται σε μεγάλη

ενεργειακή κατάσταση, όπως είναι τα ορυκτά καύσιμα. Αυτή η διαδικασία απελευθερώνει ενέργεια, η οποία όμως είναι μικρότερη από την ποσότητα της ενέργειας που χρειάζεται για την διαδικασία. Η διαδικασία με την οποία λαμβάνεται υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα ονομάζεται αναμόρφωση. Δυστυχώς, η αναμόρφωση εκπέμπει ρύπους και καταναλώνει μη ανανεώσιμα καύσιμα. Η διαδικασία παραγωγής υδρογόνου από το νερό ονομάζεται ηλεκτρόλυση. Θεωρητικά, η ηλεκτρόλυση μπορεί να είναι πλήρως μη ρυπογόνα και ανανεώσιμη, αλλά χρειάζεται μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας. Επομένως, η συνολική επίδραση της λήψης υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης εξαρτάται από την πηγή της ενέργειας. Ένας τρόπος να κάνουμε μια συγκριτική ανάλυση για την περιβαλλοντική επίπτωση της ηλεκτρόλυσης και της διαμόρφωσης διαφόρων καυσίμων γίνεται συγκρίνοντας την συνολική ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπεται.

Εναλλακτικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου περιλαμβάνουν θερμοχημική αποσύνθεση νερού, φωτολυτικές μετατροπές, φωτοβιολογικές διαδικασίες, παραγωγή από βιομάζα και βιομηχανικές διαδικασίες. Παρόλο που μερικές από αυτές τις μεθόδους δείχνουν να είναι υποσχόμενες για το μέλλον, βρίσκονται ακόμα σε πειραματικό στάδιο και έχουν την δυνατότητα να παρέχουν μόνο μικρές ποσότητες υδρογόνου. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί σε μεγάλη κλίμακα σε εργοστάσια αποκλειστικής παραγωγής υδρογόνου, ή σε μικρή κλίμακα σε τοπικές διαδικασίες παραγωγής. Η παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλες ποσότητες έχει το μειονέκτημα ότι πρέπει να είναι δίπλα σε νερό ή σε άλλη μορφή ενέργειας και έτσι δυσχεραίνονται οι μεταφορές υδρογόνου. Μερικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου, όπως είναι το κάρβουνο και η βιομάζα, μπορούν να ληφθούν μόνο σε μεγάλη κλίμακα. Η παραγωγή υδρογόνου σε μικρή κλίμακα μπορεί να μειώσει τα προβλήματα της μεταφοράς κάνοντας χρήση της ενέργειας που είναι κοντά στο χώρο κατανάλωσης, όπως είναι το ρεύμα και το φυσικό αέριο.

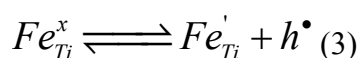
Στον αντίποδα, το ποσό του εξοπλισμού που χρειάζονται για την παραγωγή υδρογόνου είναι αισθητά μεγαλύτερο από ότι στην παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα, όσον αφορά τον οικονομικό τομέα. Σε μία μικρή κλίμακα, τα ορυκτά καύσιμα μπορούν να μετατραπούν σε υδρογόνο επάνω σε ένα αυτοκίνητο κυψελών καυσίμου, αλλά τα συστήματα είναι πεπλεγμένα και δαπανηρά. Η πλειοψηφία όλου του υδρογόνου που παράγεται παγκοσμίως προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα, ως υποπροϊόν σε χημικές βιομηχανίες ή σε διαδικασία δύλισης ακατέργαστων καυσίμων. Η παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές δεν είναι ακόμα εφικτή σε μεγάλη κλίμακα. Η παραγωγή υδρογόνου κοστίζει από 3 έως 15 φορές περισσότερο από το φυσικό αέριο, και 1.5 με 9 φορές περισσότερο από την βενζίνη, ανάλογα με την μέθοδο που χρησιμοποιείται. Όταν παράγεται από ορυκτά καύσιμα, η αρχική παραγωγή και δύλιση του καυσίμου αυξάνει επιπλέον το συνολικό κόστος.

Το υδρογόνο χρησιμοποιείται κυρίως σε κυψέλες καυσίμου. Οι κυψέλες καυσίμου μπορεί να είναι, πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell PEM), φωσφορικές (Phosphoric Acid Fuel Cell), τηγμένων καρβιδίων (Molten Carbonate Fuel Cell) ή κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell SOFC). Στην συγκεκριμένη διπλωματική θα αναφερθούμε στις τελευταίες, οι οποίες έχουν ήδη περιγραφεί.

Το υδρογόνο έχει την μικρότερη πυκνότητα από όλα τα αέρια και το δεύτερο πιο χαμηλό σημείο βρασμού ανάμεσα σε όλα τα στοιχεία. Σαν αέριο, χρειάζεται μεγάλος

όγκος και πίεση για την αποθήκευση του. Για την αποθήκευσή του σε υγρή μορφή απαιτείται κρυογενικό σύστημα αποθήκευσης. Η μικρή πυκνότητα του υδρογόνου, έχει ως αποτέλεσμα την πολύ μικρή ενεργειακή πυκνότητα. Αυτό αυξάνει το σχετικό μέγεθος της δεξαμενής αποθήκευσης, καθώς περισσότερο υδρογόνο απαιτείται π.χ. για τις απαιτήσεις ενός αυτοκινήτου. Το ποσό υδρογόνου που χρειάζεται για τις κυψέλες καυσίμου αντισταθμίζεται από το γεγονός ότι χρησιμοποιείται πιο αποτελεσματικά παρά από όταν καίγεται στις μηχανές εσωτερικής καύσης, κι έτσι λιγότερο καύσιμο χρησιμοποιείται για την απόδοση του ίδιου αποτελέσματος. Παρόλη αυτή την χαμηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα, το υδρογόνο έχει την μεγαλύτερη αναλογία ενέργειας προς βάρος από κάθε άλλο καύσιμο. Δυστυχώς, αυτό το πλεονέκτημα βάρους συνήθως υπερκαλύπτεται από το βάρος της δεξαμενής και από τον υπόλοιπο εξοπλισμό που χρειάζεται για την αποθήκευση του υδρογόνου.

Παρόλα αυτά τα συστήματα για την αποθήκευση υδρογόνου είναι εμφανώς πιο ογκώδη και βαρύτερα σε σχέση με αυτά που χρησιμοποιούνται για βενζίνη και ντίζελ. Για όλες τις πρακτικές εφαρμογές, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σαν αέριο υψηλής πίεσης, σαν υγρό σε κρυογενικές δεξαμενές, ή σαν αέριο χημικά ενωμένο με καθορισμένα μέταλλα (υδρίδια). Σε ερευνητικό στάδιο βρίσκεται μια ποικιλία μεθόδων αποθήκευσης του υδρογόνου, οι οποίες δεν αποτελούν εμπορικά βιώσιμες λύσεις. Ανάμεσα σε αυτές είναι η απορρόφηση άνθρακα, υαλώδη μικροσφαιρίδια και τεχνικές οξειδωσης του σιδήρου. Ο σίδηρος αντικαθιστά το Ti στο κρυσταλλικό πλέγμα και η εσωτερική αντίδραση που συμβαίνει θα είναι η ακόλουθη<sup>22</sup>:



### Εισαγωγή στην Θεωρία της Διάχυσης<sup>23</sup>

Η διάχυση είναι η διαδικασία με την οποία η ύλη μεταφέρεται από ένα μέρος ενός συστήματος σε ένα άλλο, ως αποτέλεσμα τυχαίων μοριακών κινήσεων. Περιγράφεται συνήθως από το κλασικό πείραμα στο οποίο ένα ψηλό κυλινδρικό δοχείο έχει στο κατώτερο μέρος του γεμάτο με διάλυμα ιωδίου, για παράδειγμα, και μια στήλη καθαρού νερού χύνεται από πάνω, προσεκτικά και αργά, έτσι ώστε να μην δημιουργηθούν ρεύματα μεταφοράς. Στην αρχή το χρωματιστό μέρος χωρίζεται από το καθαρό από ένα απότομο, καλά καθορισμένο όριο. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι το επάνω μέρος αρχίζει να χρωματίζεται με το χρώμα να ξεθωριάζει προς την κορυφή, ενώ το κάτω μέρος γίνεται αντίστοιχα λιγότερο έντονα χρωματισμένο. Μετά από αρκετό χρόνο όλο το διάλυμα εμφανίζει ομοιόμορφο χρώμα. Υπάρχει προφανώς μεταφορά μορίων ιωδίου από το κάτω προς το επάνω μέρος του δοχείου που γίνονται απουσία ρεύματα μεταφοράς. Το ιώδιο λέγεται τότε ότι έχει διαχυθεί στο νερό. Εάν ήταν δυνατόν να παρακολουθήσουμε μεμονωμένα μόρια ιωδίου, και αυτό μπορεί να γίνεται αποτελεσματικά με την αντικατάσταση τους από σωματίδια αρκετά μικρά μεν, ώστε να έχουν τις ίδιες μοριακές κινήσεις, αλλά αρκετά μεγάλα για να είναι

<sup>22</sup> I.Denk, U.Traub, 'In-situ Optical investigation of oxygen Diffusion Profiles in SrTiO<sub>3</sub>', Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 99, (1995), 798-801

<sup>23</sup> J.Crank, 'The mathematics of Diffusion', 2<sup>nd</sup> edition Oxford (1975)

ορατά από το μικροσκόπιο, θα διαπιστώναμε ότι η κίνηση του κάθε μορίου είναι τυχαία. Σε ένα αραιό διάλυμα κάθε μόριο ιωδίου συμπεριφέρεται ανεξάρτητα από τα άλλα, με το οποίο σπάνια έρχεται σε επαφή, και υποβάλλεται διαρκώς σε σύγκρουση με μοριακούς διαλύτες μορίων, που έχει ως αποτέλεσμα των συγκρούσεων την κίνηση άλλοτε προς την κατεύθυνση μιας περιοχής υψηλότερης, μερικές φορές χαμηλότερης, συγκέντρωσης. Η κίνηση ενός μόριο μπορεί να περιγραφεί από την «random walk diffusion», και ενώ είναι δυνατόν να υπολογιστεί η μέση τετραγωνική απόσταση που έχει διανυθεί σε ένα δεδομένο χρονικό διάστημα δεν είναι δυνατόν να πούμε προς ποια κατεύθυνση θα κινηθεί εκείνη τη στιγμή. Αυτή η εικόνα των τυχαίων μοριακών κινήσεων, κατά την οποία κανένα μόριο δεν έχει επιλεγμένη κατεύθυνση κίνησης, πρέπει να λάβει υπ' όψιν το γεγονός ότι παρατηρείται η μεταφορά των μορίων ιωδίου από την περιοχή της υψηλότερης προς εκείνη της μικρότερης συγκέντρωσης. Θεωρήστε οποιοδήποτε οριζόντιο τμήμα στο διάλυμα και δύο λεπτές, ίσες περιοχές όγκου, ένα λίγο πιο κάτω και ένα λίγο πάνω από το οριζόντιο αυτό τμήμα. Αν και δεν είναι δυνατόν να πούμε προς ποια κατεύθυνση κάποια συγκεκριμένη το κάθε μόριο ιωδίου θα κινηθεί σε ένα δεδομένο χρονικό διάστημα, μπορεί να ειπωθεί ότι κατά μέσο όρο ένα καθορισμένο ποσοστό των μορίων στο κάτω στοιχείο του όγκου θα διασχίζουν το τμήμα από κάτω, και το ίδιο κλάσμα των μορίων του πάνω στοιχείου θα διασχίζουν το τμήμα από πάνω, σε μια δεδομένη χρονική στιγμή. Έτσι, απλά επειδή υπάρχουν περισσότερα μόρια ιωδίου στο κατώτερο στοιχείο σε σχέση με την ανώτερο, υπάρχει μια καθαρή μεταβίβαση από το κατώτερο στο ανώτερο μέρος του τμήματος ως αποτέλεσμα των τυχαίων μοριακών κινήσεων.

Πιο συγκεκριμένα, διάχυση (ή παθητική μεταφορά), χαρακτηρίζεται η τάση των μορίων μιας ουσίας να διασπείρονται από περιοχές υψηλότερης συγκέντρωσης προς τις περιοχές χαμηλότερης συγκέντρωσης. Η τάση αυτή εκδηλώνεται με αντίστοιχη μετακίνηση των μορίων. Αυτό σημαίνει πως η μετακίνηση των μορίων γίνεται και προς τις δύο κατευθύνσεις, όμως γίνεται με μεγαλύτερο ρυθμό από τη περιοχή της υψηλότερης συγκέντρωσης. Κάποια στιγμή οι συγκεντρώσεις εξισώνονται, κάτι το οποίο δεν εμποδίζει την μετακίνηση των μορίων, η οποία συνεχίζεται, αυτή τη φορά με σταθερό ρυθμό. Επίσης, ως διάχυση ορίζεται το φαινόμενο της αυθόρμητης ανάμιξης δύο ή περισσοτέρων χημικών ουσιών, που βρίσκονται σε επαφή και που σχηματίζουν (με την πάροδο του χρόνου) μίγμα ή διάλυμα. Όταν έρχονται σε επαφή δύο αέρια διασπείρονται μεταξύ τους, γιατί τα κινούμενα μόρια του ενός αερίου αναμιγνύονται με τα μόρια του άλλου. Αυτό συμβαίνει και σε υγρά ή στερεά που διαλύονται με διάχυση. Τα ιόντα ή τα μόρια της διαλυμένης ουσίας διαχέονται σιγά στα αντίστοιχα του διαλύτη, δημιουργώντας τελικά ένα διάλυμα με μια ομοιόμορφη συγκέντρωση. Μοριακή διάχυση (molecular diffusion) είναι το φαινόμενο που προκαλείται από τη διαφορά χημικού δυναμικού ανάμεσα σε δύο σημεία, εξελίσσεται με την τυχαία κίνηση μορίων ή ιόντων εξαιτίας της θερμικής τους ενέργειας και οδηγεί σε κατάσταση φυσικοχημικής ισορροπίας. Αντίστοιχα, στη τυρβώδη διάχυση, η μεταφορά μάζας οφείλεται στη τυχαία κίνηση των δινών (οι οποίες μεταφέρουν μάζα, θερμότητα και ορμή από περιοχή υψηλών σε περιοχή χαμηλών συγκεντρώσεων). Σε ένα διφασικό σύστημα που δεν βρίσκεται σε ισορροπία παρατηρούνται αυθόρμητες μεταβολές στις συστάσεις των δύο φάσεων, εξαιτίας του φαινομένου της διάχυσης, που οδηγούν τελικά το σύστημα σε κατάσταση ισορροπίας. Μετά την επίτευξη της ισορροπίας δεν μπορούν να παρατηρηθούν μακροσκοπικά περαιτέρω μεταβολές. Στη κατάσταση ισορροπίας, η σύσταση της κάθε φάσης παραμένει σταθερή και ομοιόμορφη σε όλο της τον όγκο, παρόλο που οι

συγκεντρώσεις των διαλυμένων συστατικών μπορεί να διαφέρουν μεταξύ τους από τη μια φάση στην άλλη. Αντίθετα, το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού εν διαλύσει μέσα στις δύο φάσεις θα είναι ομοιόμορφο και σταθερό σε όλο τον όγκο του συστήματος που βρίσκεται σε ισορροπία. Το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού εξαρτάται με διαφορετικό τρόπο από τη συγκέντρωση στην κάθε φάση και η επίτευξη της ομοιομορφίας του χημικού δυναμικού, για το κάθε συστατικό ξεχωριστά αλλά και για όλο τον όγκο του συστήματος, είναι η αιτία που οδηγεί στην παύση του φαινομένου της διάχυσης. Από τα παραπάνω, συνεπάγεται ότι η κινητήρια δύναμη του φαινομένου της διάχυσης είναι το χημικό δυναμικό (ή η ενεργότητα) και όχι η συγκέντρωση. Ωστόσο, σε πολυφασικά συστήματα, το φαινόμενο της διάχυσης εξετάζεται για κάθε φάση ξεχωριστά και η περιγραφή του φαινομένου θα γίνεται με όρους συγκέντρωσης. (αυτό συμβαίνει γιατί θεωρείται ότι κινητήρια δύναμη του φαινομένου είναι η διαφορά της συγκέντρωσης).

### Θεωρία της διάχυσης<sup>24</sup> (Diffusion Theory)

Υπάρχουν δύο βασικές προσεγγίσεις για τη θεωρία της διάχυσης: η μοριακή διάχυση (atomistic), όπου λαμβάνεται ρητά υπ' όψιν η ατομική φύση της διαχεόμενης ουσίας και ορίζεται ως η καθαρή μεταφορά των μορίων από μία περιοχή μεγαλύτερης συγκεντρώσεως σε μία άλλη μικρότερης με τυχαία μεταφορά των μορίων, και η συνεχής προσέγγιση (continuum approach), σύμφωνα με την οποία η διαχεόμενη ουσία εξετάζεται σαν ένα σταθερό μέσο και η ατομική φύση της διάχυσης δεν λαμβάνεται υπ' όψιν. Μια πιο ολοκληρωμένη ιδέα του φαινομένου της διάχυσης δίνεται αν ληφθούν υπ' όψιν και οι κινήσεις των μορίων. Υπάρχουν εξισώσεις που συσχετίζουν μακροσκοπικές ποσότητες, όπως η ροή της διάχυσης με τις ατομικές ποσότητες, όπως η συχνότητα άλματος ενός ατόμου. Συχνά, αρκετές μακροσκοπικές (diffusion quantities) ποσότητες της διάχυσης σχετίζονται με την ίδια ατομική παράμετρο. Επομένως η μοριακή διάχυση (atomistic approach) επιτρέπει το συσχετισμό διαφόρων μακροσκοπικών ποσοτήτων με τρόπους που δεν είναι δυνατοί από την προσέγγιση της συνέχειας. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία θα μελετηθεί κυρίως η πρώτη προσέγγιση. Η διάχυση είναι μια πολύ σημαντική διαδικασία σε αρκετές διεργασίες, στη φυσική στη χημεία και στη βιολογία, όπως η πυροσυσσωμάτωση για την παραγωγή κόννεων, ο σχεδιασμός χημικών αντιδραστήρων, η κατάλυση, κ.α.. Η μοριακή διάχυση χωρίζεται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- Την tracer diffusion (ιχνηθέτη). Είναι η μείξη των σωματιδίων, η οποία πραγματοποιείται απουσία βαθμίδας συγκέντρωσης ή χημικού δυναμικού. Αυτή η διάχυση μπορεί να ανιχνευτεί με ιχνηθέτη και συνήθως λαμβάνεται ως ίδιου τύπου με την αυτοδιάχυση (self-diffusion). Πραγματοποιείται σε συνθήκες ισορροπίας.
- Την chemical diffusion (χημική). Πραγματοποιείται με την παρουσία βαθμίδας συγκέντρωσης (ή χημικού δυναμικού γενικότερα) και καταλήγει σε μεταφορά μάζας. Σε αυτή την κατηγορία διάχυσης, αυξάνεται η εντροπία του συστήματος, καταλήγοντας τελικά σε ισορροπία.

<sup>24</sup> J.Manning, 'Diffusion Kinetics For Atoms In Crystals', D.van Nostrand Company, INC, (1968).



## Μηχανισμοί Διάχυσης

Κάθε θεωρία που περιγράφει το φαινόμενο της ατομικής διάχυσης πρέπει να ξεκινά λαμβάνοντας υπ' όψιν της τους μηχανισμούς της διάχυσης. Είναι απαραίτητη η γνώση του τρόπου με τον οποίο ένα συγκεκριμένο άτομο αλλάζει θέση στο χώρο. Στα αέρια (gases) όπου τα μόρια (molecules) έχουν μεγάλες αποστάσεις μεταξύ τους, θεωρείται ότι κάθε μόριο κινείται σε ευθεία γραμμή μέχρι τη στιγμή που θα συγκρουσθεί με ένα άλλο μόριο (ή με τα τοιχώματα του δοχείου). Αυτή η σύγκρουση αλλάζει την ταχύτητα και την κατεύθυνση του μορίου, το οποίο συνεχίζει σε μία νέα κατεύθυνση μέχρι να συναντήσει και να συγκρουσθεί με ένα ακόμα μόριο. Αυτή η προσέγγιση έχει οδηγήσει σε μία ικανοποιητική κινητική θεωρία διάχυσης για τα αέρια στην οποία ο συντελεστής διάχυσης συσχετίζεται με τη μέση ταχύτητα και το μέση ελεύθερη διαδρομή (mean free path) του μορίου. Στα υγρά οι συνθήκες είναι περισσότερο περίπλοκες. Ένα μόριο δεν μπορεί να κινηθεί ελεύθερα μεταξύ των γειτονικών μορίων του. Η κίνησή του περιγράφεται ως μία ακανόνιστη κίνηση σπρωξίματος (irregular jostling motion). Η περιγραφή της διάχυσης σε αυτές τις περιπτώσεις, καθώς και στην περίπτωση άμορφων στερεών που δεν έχουν κανονική δομή, είναι πολύ δύσκολη. Η διάχυση σε άμορφα στερεά είναι δύσκολο να αναλυθεί. Αντίθετα, στα κρυσταλλικά στερεά οι μηχανισμοί διάχυσης περιγράφονται με απλούς όρους. Το διατεταγμένο κρυσταλλικό πλέγμα (ordered crystal lattice) περιορίζει τις πιθανές κινήσεις των ατόμων και επιτρέπει μία απλή περιγραφή του τρόπου μετακίνησης κάθε μορίου. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την κατάσταση στα αέρια, όπου γίνεται η υπόθεση μιας τελείως τυχαίας διάταξης στο χώρο και με την κατάσταση στα υγρά και στα άμορφα στερεά τα οποία δεν είναι ούτε πλήρως, αλλά ούτε και εντελώς τυχαία διατεταγμένα. Στην παρούσα εργασία θα γίνει αναφορά κυρίως σε κρυσταλλικά στερεά και γενικά σε κρυστάλλους, αφού αυτή είναι άλλωστε και η δομή του τιτανικού στροντίου, που είναι και το αντικείμενο μελέτης. Σε κάθε κρύσταλλο, υπάρχει μια συνηθισμένη τάξη-σειρά θέσεων πλέγματος (array of lattice sites), που θεωρούνται ευνοούμενες ενεργειακά θέσεις για τα άτομα. Η βασική υπόθεση που γίνεται για να εξηγήσει την διάχυση είναι ότι κάθε άτομο που διαχέεται εκτελεί μια σειρά από 'άλματα' ανάμεσα στις διάφορες κρυσταλλικές θέσεις ισορροπίας. Αυτά τα 'άλματα' γίνονται προς τυχαίες κατευθύνσεις και επιτρέπουν στα άτομα να κινούνται μέσα στον κρύσταλλο (migration). Μένει μόνο η περιγραφή των ατομικών αυτών 'αλμάτων'. Ανάλογα με τον τύπο του άλματος υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί διάχυσης οι οποίοι περιγράφονται στην συνέχεια:

1. Exchange (or Interchange) mechanism
2. Ring mechanism
3. Interstitial mechanism
4. Interstitialcy mechanism
5. Crowdion mechanism
6. Divacancy mechanism
7. Divacancy mechanism
8. Relaxion mechanism
9. Dislocation pipe diffusion mechanisms
10. Grain boundary diffusion mechanisms
11. Surface diffusion mechanisms

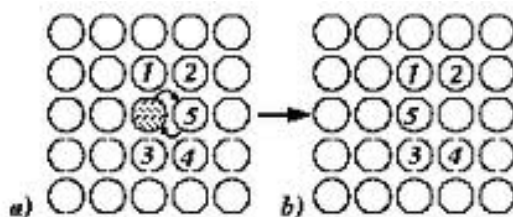
Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία θα ασχοληθούμε με την διάχυση σε κρυστάλλους, αφού όπως προαναφέρθηκε, το τιτανικό στρόντιο είναι οξειδίο μορφής περοβσκίτη<sup>6</sup> και έχει κρυσταλλική μορφή. Οι πιο συνηθισμένοι από αυτούς τους μηχανισμούς είναι οι vacancy και interstitial mechanisms. Πιο αναλυτικά:

### Μηχανισμός Ανταλλαγής (Exchange mechanism)

Πιθανότατα ο πιο απλός μηχανισμός που μπορεί να υποτεθεί για το elementary 'άλμα' είναι αυτός της άμεσης εναλλαγής δύο γειτονικών ατόμων. Ο μηχανισμός αυτός δεν εμφανίζεται σε κρυστάλλους με ισχυρή ατομική δομή καθώς σε αυτές τις περιπτώσεις, το κάθε άτομο είναι περικυκλωμένο και εγκλωβισμένο στα γειτονικά του. Αντιθέτως ο μηχανισμός αυτός μπορεί να εφαρμοστεί σε κρυστάλλους με πολύ χαλαρούς δεσμούς. Για να γίνει η αλλαγή θέσης μεταξύ των μορίων το άτομο θα χρειαστεί να συμπιεστεί.

### Μηχανισμός Δακτυλιδιού (Ring mechanism)

Ο μηχανισμός δακτυλίου είναι μια παραλλαγή του μηχανισμού εναλλαγής. Σε αυτή την περίπτωση, ένας αριθμός ατόμων που σχηματίζει έναν κύκλο κινείται ταυτόχρονα, με τέτοιο τρόπο ώστε ο κύκλος να περιστρέφεται με απόσταση ενός ατόμου κάθε φορά. Η συμπίεση σε αυτό τον μηχανισμό είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτή που απαιτείται στον μηχανισμό άμεσης εναλλαγής.



Εικόνα 3

Ring Mechanism<sup>23</sup>

Οι δύο ακόλουθοι μηχανισμοί εφαρμόζεται σε τέλειους κρυστάλλους και αφορούν σημειακές αταξίες (mechanisms involving point defects):

## Ενδοπλεγματοί Μηχανισμοί

### 1. Interstitial mechanism

Όταν υπάρχουν ατέλειες όπως είναι τα ενδιάμεσα άτομα εφαρμόζονται μηχανισμοί που απαιτούν σημαντικά μικρότερη ενέργεια. Ένας τέτοιος μηχανισμός είναι ο μηχανισμός ενδιάμεσου πλέγματος, επίσης γνωστός και ως άμεσος μηχανισμός ενδιάμεσου (direct interstitial mechanism). Σύμφωνα με αυτό τον μηχανισμό, ένα άτομο κινείται κατά μήκος του κρυστάλλου 'πηδώντας' απ' ευθείας από τη μία ενδιάμεση θέση στην άλλη. Εφαρμόζεται σε περιπτώσεις διάχυσης ατόμων χαμηλής καθαρότητας, που εισέρχονται εύκολα σε ενδιάμεσες θέσεις και με το 'άλμα' τους δεν μετακινούν πολύ τα άτομα του διαλύτη από την κανονική τους θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα.

### 2. Interstitialcy mechanism

Όταν το ενδιάμεσο άτομο είναι σχεδόν ίσο σε μέγεθος με τα άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος η διάχυση είναι πιο πιθανό να συμβεί με βάση τον έμμεσο μηχανισμό ενδιάμεσου. Εδώ η κίνηση των ατόμων δεν γίνεται απ' ευθείας από τη μία ενδιάμεση θέση στην άλλη, αλλά ως εξής: το άτομο της ενδιάμεσης θέσης μετακινείται σε μία θέση του κρυσταλλικού πλέγματος, ενώ το άτομο που βρισκόταν σε εκείνη τη θέση οδηγείται σε μία γειτονική ενδιάμεση.

### 3. Crowdion mechanism

Ο μηχανισμός αυτός είναι ένας τρίτος τύπος ενδιάμεσου σχηματισμού. Εδώ το επιπρόσθετο άτομο προστίθεται σε μία σειρά ατόμων. Κάθε άτομο της σειράς μετακινείται από την θέση ισορροπίας του στο κρυσταλλικό πλέγμα κατά μήκος αυτής της σειράς. Στις περισσότερες περιπτώσεις όπου έχουμε διάχυση αντικατάστασης, με περίπου ίδιο μέγεθος για όλα τα άτομα, κυρίαρχος μηχανισμός είναι ο vacancy mechanism ο οποίος και προτιμάται στη θέση των τριών αυτών μηχανισμών (interstitial, interstitialcy και crowdion).

## Μηχανισμοί Κενών Θέσεων

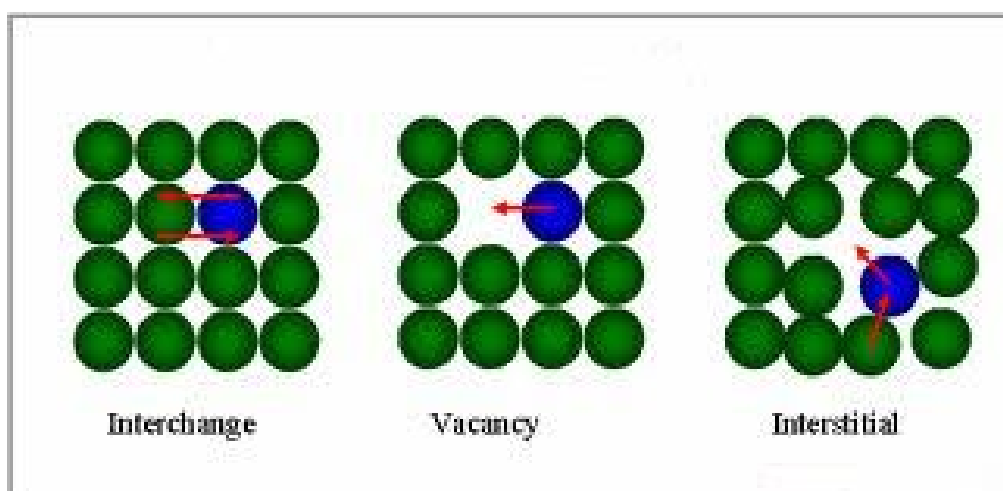
### 1. Vacancy mechanism

Στη θερμική ισορροπία, κάθε κρύσταλλος σε θερμοκρασίες πάνω από το απόλυτο μηδέν, περιέχει έναν συγκεκριμένο αριθμό κενών κρυσταλλικών θέσεων. Αυτές οι κενές θέσεις παρέχουν μία εύκολη διαδρομή για τη διάχυση. Το στοιχειώδες ατομικό 'άλμα' στο μηχανισμό κενών θέσεων είναι το 'άλμα' ενός ατόμου σε μια γειτονική του θέση. Η θέση που κατείχε το συγκεκριμένο άτομο είναι τώρα κενή, έτσι ώστε στην πραγματικότητα τα άτομα να ανταλλάσσουν θέσεις. Το κάθε άτομο κινείται

κατά μήκος του κρυστάλλου κάνοντας μια σειρά από ανταλλαγές μεταξύ των κενών θέσεων που υπάρχουν σε μία κοντινή περιοχή.

## 2. Divacancy mechanism

Όταν υπάρχει ενέργεια σύνδεσης που τείνει να δημιουργήσει divacancies, η διάχυση με τον divacancy mechanism είναι αποδεκτή, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Εξαιτίας των δεσμών και την επακόλουθη έλλειψη συμμετρίας, η διάχυση μέσω divacancies δεν υπακούει σε όλες τις εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για τον μηχανισμό κενών θέσεων.



Εικόνα 4  
Μηχανισμοί Διάχυσης<sup>24</sup>

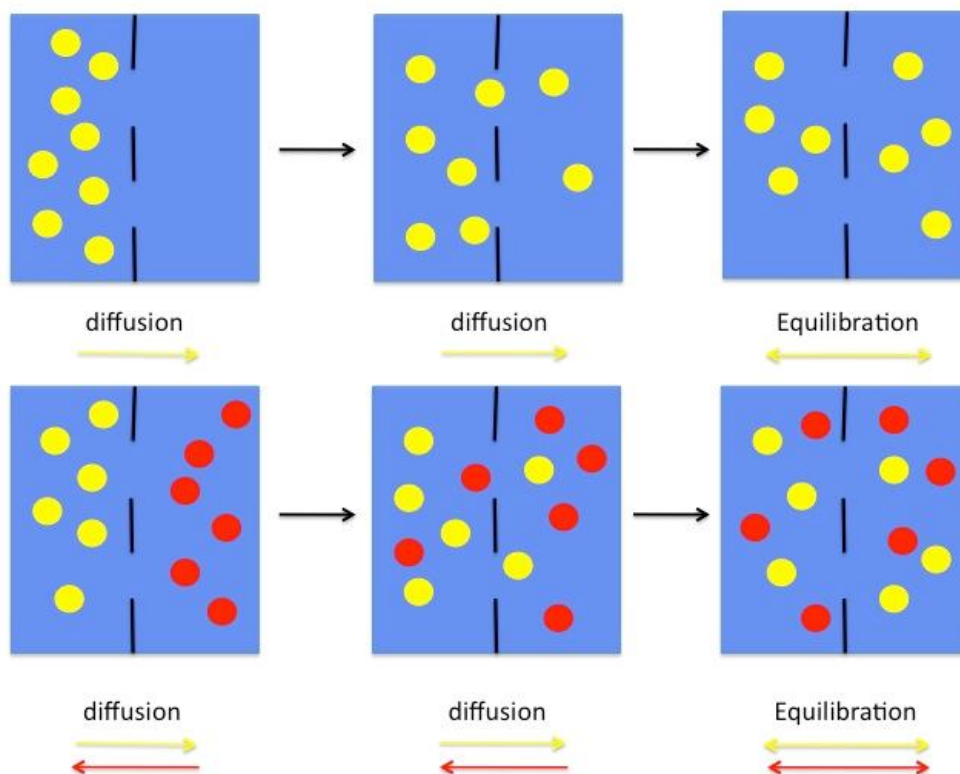
## 3. Relaxion mechanism

Ο μηχανισμός αυτός είναι ένας τροποποιημένος μηχανισμός κενών θέσεων (vacancy mechanism). Αν τα άτομα στην περιοχή μιας κενής θέσης χαλαρώνουν προς το εσωτερικό, σε τέτοιο βαθμό ώστε να χάνεται η κανονική δομή του κρυσταλλικού πλέγματος, η περιοχή που δημιουργείται, ονομάζεται relaxion region. Τα άτομα σε αυτή την περιοχή μπορούν να διαχέονται με μία ακανόνιστη κίνηση σπρωξίματος (irregular jostling motion), παρόμοια με την κίνηση σε ένα υγρό.

### Μηχανισμοί Σωλήνα διαταραχής, Διάχυσης στο όριο κόκκων, και Επιφανειακής διάχυσης (Dislocation pipe, Grain boundary and Surface diffusion mechanisms)

Οι τρεις αυτοί μηχανισμοί αφορούν τη διάχυση σε περιοχές όπου η δομή του κρυσταλλικού πλέγματος σπάει. Περιλαμβάνουν ασυνέχειες στην επιφάνεια και τη

δομή του κρυστάλλου. Αυτοί οι μηχανισμοί δεν είναι εύχρηστοι για διεξοδική κινητική ανάλυση. Καθώς ο αριθμός των dislocations, grain boundaries και των surfaces είναι ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία, η διάχυση με αυτούς τους μηχανισμούς αναμένεται να έχει μικρότερη θερμοκρασιακή εξάρτηση από τους μηχανισμούς που αφορούν ελαττωματικά σημεία στο κρυσταλλικό πλέγμα (vacancy mechanism) και στους οποίους η συγκέντρωση αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι σχετικά σημαντικοί για τη μελέτη του φαινομένου της διάχυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά συνήθως δεν είναι τόσο σημαντικοί για υψηλές θερμοκρασίες, ειδικά αν συγκριθούν με τους υπόλοιπους μηχανισμούς που προαναφέρθηκαν.



Εικόνα 5

Το φαινόμενο της διάχυσης

### Random Walk Diffusion

Γενικά το άτομο σε έναν κρύσταλλο πραγματοποιεί άλματα με κάποιον από τους μηχανισμούς που έχουν ήδη περιγραφεί. Αν όμως τα άλματα πραγματοποιούνται με τυχαίο τρόπο, τότε κάθε άτομο ακολουθεί ένα τυχαίο μονοπάτι. Η διάχυση σε κρυστάλλους περιλαμβάνει το φαινόμενο της τυχαίας διάχυσης και στην πραγματικότητα μπορεί να αποτυπωθεί σε μονοδιάστατη θεώρηση και με εξισώσεις που περιγράφουν άμεσα το μηχανισμό interstitialcy.

## Οι νόμοι του Fick.

Η θεωρία της διάχυσης εκφράζεται με τους **νόμους του Fick**. Οι νόμοι του Fick περιγράφουν την τάση να διαμορφωθεί μια ομογενής κατανομή στο χώρο. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν επίσης και ροές ύλης που οφείλονται σε πεδία δυνάμεων, οι οποίες δεν περιγράφονται από αυτούς τους νόμους.

### Πρώτος νόμος του Fick

Η μαθηματική θεωρία της διάχυσης σε ισοτροπικές ουσίες δίνεται με βάση την υπόθεση ότι ο ρυθμός μεταφοράς για τη διάχυση μιας ουσίας μέσω μιας επιφάνειας είναι ανάλογη με την κλίση της συγκέντρωσης που μετράται, προς την επιφάνεια. Ο συντελεστής διάχυσης για επίπεδη διάχυση (planar diffusion) ορίζεται από την εξίσωση (1):

$$J = -D(\partial c / \partial x) \quad (1)$$

όπου το  $J$  είναι ο καθαρός αριθμός των ατόμων της ουσίας που διαχέεται, που περνούν μέσα από μία επιφάνεια ενός επιπέδου, συνήθως κατά τη  $x$ -διεύθυνση σε μονάδες χρόνου, και  $c$  είναι η συγκέντρωση των ατόμων αυτής της ουσίας σε αυτό το επίπεδο (αριθμός ανά μονάδα όγκου). Η εξίσωση (1) παρουσιάζει ομοιότητες τόσο με το νόμο του Fourier για τη ροή θερμότητας:

$$J_q = -k(\partial T / \partial x) \quad (2)$$

όσο και με το νόμο του Ohm για τη ροή ηλεκτρικού φορτίου:

$$i = -\sigma(\partial V / \partial x) \quad (3)$$

Συνήθως ο συντελεστής διάχυσης  $D$  εκφράζεται σε  $\text{cm}^2/\text{sec}$ . Το αρνητικό πρόσημο στον πρώτο νόμο του Fick οφείλεται στο ότι η ροή συνήθως γίνεται στην κατεύθυνση μειούμενης συγκέντρωσης. Σε ένα απομονωμένο σύστημα, αυτό κάνει τη βαθμίδα συγκέντρωσης να εξαφανιστεί. Η εξίσωση (1) ονομάζεται **Πρώτος Νόμος του Fick** για επίπεδη διάχυση και είναι ανάλογος με την εξίσωση για τη ροή θερμότητας, όπου η ροή θερμότητας είναι ανάλογη της βαθμίδας της θερμοκρασίας. Εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου όλες οι ροές, οι δυνάμεις και οι βαθμίδες ασκούνται κατά μήκος μιας δεδομένης κατεύθυνσης.

## Δεύτερος Νόμος του Fick

Η τρισδιάστατη εξίσωση της συνέχειας δηλώνει ότι η διαφορά συγκέντρωσης σε κάθε όγκο ισούται με την καθαρή ροή (net flow) μέσα σε αυτόν τον όγκο:

$$\frac{dc}{dt} = -\nabla \cdot J \quad (4)$$

Για planar diffusion η εξίσωση (2) μετατρέπεται στην:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{dJ}{dx} \quad (5)$$

όπου με αντικατάσταση στην εξίσωση (1) θα προκύψει η εξίσωση:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d(D \frac{dc}{dx})}{dx} \quad (6)$$

Η εξίσωση αυτή ονομάζεται δεύτερος νόμος του Fick. Στην περίπτωση που ο συντελεστής διάχυσης  $D$  είναι σταθερός ( $D=ct$ ), δηλαδή, είναι ανεξάρτητος από το  $x$ , η εξίσωση (4) παίρνει την παρακάτω μορφή:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7)$$

## Συντελεστής Διάχυσης

Συντελεστής διάχυσης είναι ένας δείκτης που ορίζει την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η μεταφορά των μορίων και εμφανίζεται στο νόμο του Fick. Εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση και είναι συγκεκριμένος για κάθε ένωση και συνθήκες. Η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης  $D$  από την θερμοκρασία, δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$D = D_0 e^{(-E_a/RT)} \quad (8)$$

όπου  $D_0$  είναι ο προεκθετικός παράγοντας Arrhenious, (σε  $\text{cm}^2/\text{sec}$ ),  $E_a$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (σε  $\text{J/mol}$ ),  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων ( $R=8,414\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ) και  $T$  η θερμοκρασία σε βαθμούς Κέλβιν ( $\text{K}$ ).

## Φαινομενολογικοί συντελεστές διάχυσης

Τις περισσότερες φορές οι συντελεστές διάχυσης δεν μπορούν να προσδιοριστούν εύκολα με κάποιο πείραμα. Για το λόγο αυτό καλούνται και microscopic coefficients.

Tracer diffusion: Βασίζεται στην εναλλαγή του περιβάλλοντος  $O_2$  που καλύπτει το υλικό με κάποιο ισότοπο  $^{17}O_2$  ή  $^{18}O_2$ . Αυτό προκαλεί την εισαγωγή ιχνηθέτη (tracer) από τον αέρα στο στερεό. Με τον τρόπο αυτό η tracer diffusion είναι μία διάχυση που βασίζεται στην εναλλαγή δύο ισωτόπων οξυγόνου.

Chemical coefficient: Ο πιο σημαντικός συντελεστής διάχυσης για τη χημεία και την επιστήμη των υλικών, είναι ο chemical diffusion coefficient. Οφείλεται στη διάχυση ουδέτερων συστατικών και για ιοντικές ενώσεις εξηγείται με αμφοιολική διάχυση τουλάχιστον δύο διαφορετικών σωματιδίων.

## Παράγοντας συσχέτισης

Στη 'Random walk diffusion', θεωρήθηκε ότι η πιθανότητα άλματος ενός ατόμου σε έναν κρύσταλλο δεν εξαρτάται από τις κατευθύνσεις προηγούμενων αλμάτων. Σε πραγματικούς κρυστάλλους όμως, τα άλματα εξαρτώνται συχνά από τις κατευθύνσεις των αλμάτων των ατόμων. Τα διαδοχικά άλματα των ατόμων συσχετίζονται το ένα με το άλλο και αντί να εκτελούν τυχαία άλματα, ακολουθούν το ένα το άλλο (correlated walk). Γι' αυτό το λόγο εισέρχεται ένας παράγοντας συσχέτισης (correlation factor), που εξηγεί τη συσχετισμένη κίνηση των ατόμων. Ο συντελεστής συσχέτισης ορίζεται ως το κλάσμα των αποτελεσματικών αλμάτων, ικανά να προκαλέσουν διάχυση, προς τα πραγματικά (actual):

$$f = \left( \frac{v^e}{v^a} \right) \quad (9)$$

όπου  $v^e$  είναι η αποτελεσματική συχνότητα τυχαίων αλμάτων (effective jump frequency)

και  $v^a$  η πραγματική συχνότητα αλμάτων (actual jump frequency)

Η σημασία του συντελεστή συσχέτισης είναι μεγάλη καθώς επιτρέπει την εκτίμηση συντελεστών διάχυσης στερεών για τα οποία δεν υπάρχουν καθόλου πληροφορίες. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης  $f_0$  συναρτήσει του μηχανισμού διάχυσης και της κρυσταλλικής δομής.



**Πίνακας 1**  
**Συντελεστές συσχέτισης για διαφορετικούς**  
**μηχανισμούς και για τις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές**

Μηχανισμός	Κρυσταλλική δομή	$f_0$
Vacancy	Square	0,467
	Triangular	0,56
	Simple cubic	0,653
	BCC	0,727
	FCC	0,7815
	Ideal HCP	$f_x=f_y=0,7812$ $f_z=0,7815$
Divacancy	FCC	0,458
Interstitial	All structures	1
Dumbbell interstitial	FCC	0,88

### Διάχυση Υδρογόνου (H-Diffusion)<sup>1</sup>

Το πρωτόνιο είναι το μοναδικό ιόν που δεν έχει δικό του κέλυφος (shell). Ως εκ τούτου, επιδρά σημαντικά με το περιβάλλον του, το οποίο πολώνεται, γεγονός που οδηγεί σε υψηλές ενέργειες (binding energies). Υπάρχουν δύο βασικοί μηχανισμοί που περιγράφουν την διάχυση πρωτονίων. Ο πρώτος βασίζεται στην υποβοήθηση της μεταφοράς πρωτονίων από τη μεταφορά άλλων στοιχείων (vehicle mechanism). Το πρωτόνιο διαχέεται μαζί με έναν φορέα (vehicle), για παράδειγμα (H<sub>3</sub>O)<sup>25</sup> ή (H<sub>2</sub><sup>18</sup>O)<sup>26</sup>, το οποίο επιτρέπει τη συνολική μεταφορά πρωτονίων, δεδομένου ότι το μη πρωτονιομένο στοιχείο (unprotonated species) είναι επίσης κινητό (H<sub>2</sub>O και OH<sub>0</sub><sup>•</sup> αντίστοιχα). Στον δεύτερο, οι φορείς (vehicles) εμφανίζουν τοπικό δυναμικό, αλλά παραμένουν στις θέσεις τους και τα πρωτόνια μεταφέρονται διαμέσου των δεσμών υδρογόνου από τον ένα φορέα στον άλλο. Παράλληλα λαμβάνει χώρα και δομική αναμόρφωση. Ο μηχανισμός αυτός είναι γνωστός ως Grotthuss mechanism<sup>27</sup>. Η μεταφορά πρωτονίων και η δομική αναμόρφωση λαμβάνει χώρα σε διαφορετικά σημεία της δομής των δεσμών υδρογόνου. Έτσι, οι δύο αυτοί τρόποι διάχυσης μπορούν να πραγματοποιούνται ταυτόχρονα με γρήγορο ρυθμό. Ο μηχανισμός αγωγής πρωτονίων (proton-conducting mechanism) στα οξείδια δεν είναι πολύπλοκος. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του γεγονότος ότι τα πρωτόνια υπάρχουν συνήθως σε χαμηλές συγκεντρώσεις σαν ένα κομμάτι μη εμπλεκόμενων θετικά φορτισμένων αστοχιών (point defects). Αυτές οι αστοχίες (defects) εμφανίζουν σημαντικούς δεσμούς υδρογόνου με τις γειτονικές θέσεις οξειδίων.

<sup>25</sup> K.D. Kreuer, 'Proton Conductivity: Materials and Application', Chem.Mater., 8, (1996), 610-614

<sup>26</sup> C.Argirusis, J. Grosse-Bauckmann, 'Water as a source for oxygen incorporation into acceptor doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals', Solid State Ionics, 192, (2011), 21-24

<sup>27</sup> van Grotthuss, C.J.D. Ann. Chim., 58, (1806), 54

## Θέσεις πρωτονίων

Οι πιθανές θέσεις ενός πρωτονίου σε υλικά με δομή περοβσκίτη περιορίζονται από την ισχυρή αλληλεπίδραση με το οξυγόνο. Με άλλα λόγια, τα πρωτόνια εντοπίζονται εντός της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σθένους του οξυγόνου. Ο προσανατολισμός του υδροξειδίου εξαρτάται κυρίως από το δεσμό υδρογόνου με γειτονικές θέσεις οξειδίων και με την αλληλεπίδραση με τα κατιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος. Σε απλή κυβική περοβσκιτική δομή, κάθε οξυγόνο έχει οχτώ γειτονικές θέσεις (nearest) και τέσσερις next-nearest γειτονικές, που βρίσκονται στις κορυφές των τεσσάρων γειτονικών οκταέδρων της επιφάνειας. Για περοβσκιτικά υλικά με μικρή σταθερά κρυσταλλικού πλέγματος, όπως το  $\text{SrTiO}_3$  και το  $\text{CaTiO}_3$ , οι θέσεις πρωτονίων βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια που σχηματίζεται από το υδροξείδιο (OH) και τις τέσσερις next-nearest γειτονικές θέσεις οξυγόνου.

## Μηχανισμός της διάχυσης Υδρογόνου (Proton-Conducting Mechanisms)<sup>2</sup>

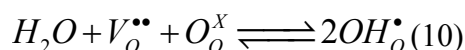
Παρά τον μεγάλο αριθμό proton-conducting υλικών, οι ατέλειες πρωτονίων σχηματίζονται μόνο από κάποιες συγκεκριμένες ουσίες (compounds). Τέτοιες ουσίες είναι το νερό και τα οξείδια, τα οποία σχηματίζουν ένα υδροξείδιο στην θέση του οξυγόνου σε μία θέση οξειδίου στο κρυσταλλικό πλέγμα. Οι ουσίες αυτές συμμετέχουν στο σχηματισμό των πρωτονιακών φορέων φορτίου (protonic charge carriers) και στον μηχανισμό αγωγής πρωτονίων (proton-conducting mechanism). Ένα κοινό και σημαντικό χαρακτηριστικό όλων αυτών των μηχανισμών είναι η συμμετοχή τους στους δεσμούς υδρογόνου (Hydrogen Bonding). Οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου θεωρούνται ότι είναι πρόδρομοι (precursor) για τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων (proton-transfer), παρ' όλα αυτά, μεταφορά πρωτονίων σε μεγάλη απόσταση (long range) απαιτεί επίσης γρήγορο ρυθμό διάσπασης των δεσμών καθώς και γρήγορη διαδικασία σχηματισμού. Αυτό αναμένεται να συμβεί μόνο σε συστήματα που έχουν αδύναμους δεσμούς υδρογόνου.

## Περοβσκίτες απλής κυβικής δομής

Από το 1966 και την εργασία των Stotz και Wagner<sup>28</sup>, η ύπαρξη των ατελειών των πρωτονίων (proton defects) στα οξείδια σε υψηλές θερμοκρασίες έχει καθιερωθεί και η υπόθεση ότι αυτές οι ατέλειες είναι ένα υδροξείδιο που βρίσκεται σε μία θέση οξειδίου, μεταφέροντας ένα θετικό φορτίο είναι σε ισχύ μέχρι σήμερα. Η μη σταθερότητα των acceptor-doped οξειδίων για τις συνθήκες λειτουργίας των κελιών καυσίμων παραμένει μέχρι σήμερα ένα άλυτο πρόβλημα. Οι μελέτες επικεντρώνονται σε οξείδια μορφής περοβσκίτη<sup>6</sup> ( $\text{ABO}_3$ ) με κυβική συμμετρία, τα οποία παρουσιάζουν τις υψηλότερες αγωγιμότητες. Οι ατέλειες πρωτονίων σχηματίζονται από την απορρόφηση νερού, η οποία απαιτεί την παρουσία κενών θέσεων (vacancies) οξειδίων ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ). Αυτές οι κενές θέσεις μπορούν να σχηματιστούν εσωτερικά, αλλάζοντας το ρυθμό των κυρίων συστατικών, ή εξωτερικά (extrinsically) για να

<sup>28</sup> S. Stotz, C Wagner, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. (1966), 70, 781

αναπληρώσουν έναν acceptor-dopant. Για να δημιουργηθούν protonic defects, νερό από την αέρια φάση διασπάται σε ένα υδροξείδιο και ένα πρωτόνιο, με το υδροξείδιο να γεμίζει μία κενή θέση οξειδίου στο κρυσταλλικό πλέγμα και το πρωτόνιο να δημιουργεί έναν covalent δεσμό με ένα οξυγόνο του πλέγματος. Σύμφωνα με την αντίδραση (Kroger-Vink notation) θα ισχύει:



σύμφωνα με την οποία, δύο υδροξείδια αντικαθιστούν ένα οξείδιο. Καθώς ένα μόριο νερού χωρίζεται σε ένα υδροξείδιο και ένα πρωτόνιο, η αντίδραση σχηματισμού των ατελειών πρωτονίων μπορεί να θεωρηθεί μία αμφοτέρη αντίδραση, όπου τα οξείδια συμπεριφέρονται είτε ως ένα οξύ, (απορρόφηση του υδροξείδιου από κενές κρυσταλλικές θέσεις οξειδίου), είτε ως βάση (protonation των οξειδίων του πλέγματος. Σύμφωνα με μελέτες<sup>30</sup>, παρατηρείται ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η διάχυση πρωτονίων κυριαρχεί σε σχέση με το μηχανισμό διάχυσης λόγω κενών (vacancies) οξυγόνου. Όμως σε θερμοκρασίες πάνω από τους 800°C οι αστοχίες συγχωνεύονται, υποδηλώνοντας ότι τα πρωτόνια και το οξυγόνο κινούνται συνδυαστικά. Μελέτες έχουν διεξαχθεί επίσης για τον βαθμό με τον οποίο οι δομικές και χημικοί παράμετροι καθορίζουν την ενθαλπία της αντίδρασης. Επιβεβαιώνεται ότι η ενθαλπία της αντίδρασης της ενυδάτωσης τείνει να γίνει πιο εξώθερμη με μείωση της ηλεκτραρνητικότητας των κατιόντων που αλληλεπιδρούν με το οξυγόνο του κρυσταλλικού πλέγματος. Πρόσφατα βρέθηκε ένας καλύτερος συσχετισμός μεταξύ αυτής της ενθαλπίας και των διαφορών στην ηλεκτραρνητικότητα των A και B κατιόντων των περοβσκιτών. Το εύρος τιμών για την ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων της B-θέσης είναι πολύ μεγάλο και υπάρχει μια ξεκάθαρη τάση για την σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ενυδάτωσης, η οποία μειώνεται σύμφωνα με τη σειρά cerate-zirconate-stannate-niobate-titanate για αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας του κατιόντος της B-θέσης. Η ενθαλπία ενυδάτωσης επηρεάζεται επίσης και από το είδος και την συγκέντρωση του acceptor-dopant. Παρά το μεγάλο εύρος τιμών για την ενθαλπία, υπάρχει μικρή απόκλιση της θερμοκρασίας αφυδάτωσης, που δείχνει τη σταθερότητα των ατελειών των πρωτονίων. Παρ' όλα αυτά, αξίζει να σημειωθεί ότι η θερμοδυναμική του σχηματισμού των πρωτονιακών ατελειών (protonic defects) είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του acceptor-dopant μόνο αν ο τελευταίος δεν αλλάζει τον χημικό χαρακτήρα του οξυγόνου του κρυσταλλικού πλέγματος (lattice oxygen).

Υπάρχουν οχτώ πιθανοί προσανατολισμοί του υδροξείδιου, το οποίο σταθεροποιείται από την αλληλεπίδραση ενός δεσμού υδρογόνου με τις οχτώ επόμενες πλησιέστερες (next-nearest) γειτονικές θέσεις στην κυβική περοβσκιτική δομή. Οι δεσμοί υδρογόνου περιορίζεται μόνο στην περιοχή της ατέλειας (defect). Σε αυτή την περιοχή, λαμβάνουν χώρα και άλλες χημικές αντιδράσεις με τις οποίες αλληλεπιδρά και καθορίζει τελικά τη δυναμική και τη δομή της defect περιοχής. Τα βασικά στοιχεία του μηχανισμού μεταφοράς είναι η περιστροφική διάχυση (rotational diffusion) της ατέλειας πρωτονίων και η μεταφορά πρωτονίων προς μια γειτονική θέση οξειδίου. Μόνο τα πρωτόνια εμφανίζουν long-range διάχυση, ενώ αντίθετα το οξυγόνο παραμένει στην κρυσταλλογραφική του θέση. Στα περοβσκιτικά υλικά η μεταφορά πρωτονίων είναι αυτή που επηρεάζει σημαντικότερα τη διάχυση. Οι

ισχυροί δεσμοί υδρογόνου ευνοούν τις γρήγορες αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων σε σχέση με την προσανατολιστική διάχυση, που προϋποθέτει το σπάσιμο αυτών των δεσμών. Η ελεύθερη ενέργεια που κερδίζει το σύστημα από το σχηματισμό των δεσμών υδρογόνου ανταγωνίζεται την ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για την παραμόρφωση του πλέγματος. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι η δομική oxygen separation είναι μεγαλύτερη από 250pm στα περισσότερα οξειδία μορφής περοβσκίτη, ενώ ισχυροί δεσμοί οξυγόνου μπορούν να σχηματιστούν σε σημαντικά μικρότερες αποστάσεις. Έχει αποδειχτεί ότι αυτές οι δύο ενέργειες σχεδόν αλληλοαναιρούνται, για ένα μεγάλο εύρος oxygen separators (περίπου 250-300pm). Επομένως οι short oxygen separations που ευνοούν την μεταφορά πρωτονίων (proton transfer) και οι large oxygen separations που επιτρέπουν το γρήγορο ρυθμό για το σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου, έχουν την ίδια πιθανότητα να εμφανιστούν.

## **H-Diffusion σε κελιά καυσίμου<sup>2</sup>**

Ο ηλεκτρολύτης είναι η καρδιά ενός κελιού καυσίμου. Ιδανικά το στοιχείο αυτό διαχωρίζει αποτελεσματικά τα αέρια και /ή υγρά της ανόδου και της καθόδου, με την ηλεκτροχημική αντίδραση να συμβαίνει στα ηλεκτρόδια διαμέσου αγωγής συγκεκριμένων ιόντων σε υψηλό ρυθμό κατά τη διάρκεια λειτουργίας του κελιού. Με άλλα λόγια, η αγωγή μέσω ενός ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι γρήγορη και εκλεκτική. Proton-conducting υλικά χρησιμοποιούνται για χαμηλής και μέτριας θερμοκρασιακής λειτουργίας κελιά καυσίμου και γι' αυτό το λόγο έχουν προκαλέσει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον. Η καταλληλότητα των υλικών αυτών ως διαχωριστές σε συγκεκριμένες εφαρμογές είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τις ιδιότητες μεταφοράς και την ανθεκτικότητά τους. Οι περισσότερες μελέτες προσπαθούν να επεκτείνουν τα όρια εφαρμογής αυτών των υλικών, διατηρώντας παράλληλα τα πλεονεκτήματά τους. Η χρήση proton-conducting οξειδίων, θα βοηθήσει στην μείωση της θερμοκρασιακής λειτουργίας των SOFCs. Το νέο κελί θα είναι αρκετά διαφορετικό από το αρχικό. Πιο συγκεκριμένα, τα κυρίαρχα κινητά όρια φορτίου (predominant mobile charge barriers) είναι αστοχίες πρωτονίων (proton-defects) και αλλάζουν τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και την κάθοδο. Στην περίπτωση της καθαρής proton conductivity, το υδρογόνο οξειδώνεται στην άνοδο για να σχηματίσει προϊόντα τα οποία ενσωματώνονται στον ηλεκτρολύτη. Τα πρωτόνια που προκύπτουν, καταναλώνονται στην άνοδο με μείωση υδρογόνου από την παραγωγή νερού, που μπορεί να αφαιρεθεί πολύ εύκολα από τη ροή οξυγόνου. Όταν χρησιμοποιούνται ηλεκτρολύτες οξειδίου ιοντικής αναγωγής, (ion-conducting oxide) στην άνοδο σχηματίζεται νερό σαν προϊόν της συνολικής αντίδρασης, όπου αραιώνει το κελί καυσίμου από το οποίο έχει αφαιρεθεί. Λόγω του ότι δεν υπάρχει μεταφορά νερού κατά μήκος αγωγών καθαρού οξειδίου, το αντιδρών νερό συσσωρεύεται στην άνοδο, όπου ανακατεύεται με την αντίδραση διαμόρφωσης ατμού, με τρόπο, τέτοιο ώστε να συμβεί even coking της ανόδου. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση των proton-conducting οξειδίων ως διαχωριστών. Στο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των κελιών καυσίμου, τα οξείδια αυτά είναι συνήθως μερικώς ενυδατωμένα. Επομένως, protonic defects ( $OH_{\circ}^{\bullet}$ ) και ιοντικά κενά οξειδίων (oxide ion vacancies) ( $V_{\circ}^{\bullet\bullet}$ ) συνυπάρχουν ως φορείς φορτίου και καθώς και οι δύο αυτοί μηχανισμοί είναι κινητοί, σε πολλές περιπτώσεις λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση νερού. Η χημική αντίδραση εξαρτάται από το ρυθμό Hydration και προοδευτικά

αυξάνει με μείωση του ρυθμού αυτού, ώσπου τελικά να φτάσει την υψηλότερη τιμή της σταθεράς της αυτοδιάχυσης των protonic defects σε ξηρή κατάσταση. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποτελέσει τη βάση για την αναμόρφωση αυτορρυθμιζόμενου μεθανίου.<sup>29</sup> Το νερό που καταναλώνεται σε αυτή την αντίδραση προέρχεται από τον ηλεκτρολύτη. Αυτό οδηγεί σε μία μερική ξήρανσή του στην πλευρά της ανόδου, που αυξάνει τη διάχυση νερού κατά μήκος του ηλεκτρολύτη, επιταχύνοντας έτσι την αντίδραση αναμόρφωσης (reforming reaction). Ο ηλεκτρολύτης παρέχει τόσο νερό όσο απαιτείται για την αναμόρφωση της διαθέσιμης ουσίας (π.χ. μεθανόλη). Αυτή οδηγείται στην άνοδο ως ξηρό αέριο, εμποδίζοντας έτσι το coking και αυξάνοντας την θερμοδυναμική αποτελεσματικότητα. Μία ακόμα χαρακτηριστική συνέπεια της εναλλαγής νερού με τον ηλεκτρολύτη είναι η αλλαγή στις διαστάσεις του κελιού. Η θερμική επέκταση (thermal expansion) στην ξηρή και υγρή κατάσταση σχεδόν εξαφανίζεται στο θερμοκρασιακό εύρος της ενυδάτωσης. Σε ένα κελί καυσίμου που λειτουργεί, ακόμα και μία βαθμίδα ενυδάτωσης μπορεί να δημιουργηθεί κατά μήκος του ηλεκτρολύτη, αν και δεν είναι ακόμα γνωστή η επίδραση που έχουν στις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες οι παραπάνω αλλαγές.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι κάθε διαταραχή της συμμετρίας της περοβσκιτικής δομής, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του ρυθμού της μεταφοράς πρωτονίων για μεγάλες αποστάσεις (long-range). Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε σε μείωση της συμμετρίας της κρυσταλλογραφικής δομής, είτε τοπικά, από την παρουσία ατελειών σημείου (acceptor dopants, oxide ion vacancies).

Η κινητικότητα των πρωτονίων είναι πολύ ευαίσθητη, όχι μόνο ως προς τη μείωση της κρυσταλλογραφικής συμμετρίας, αλλά επίσης και ως προς τοπικές δομικές και χημικές διαταραχές που προκαλούνται από τον acceptor-dopant ή από ανάμικτη κατάληψη της B-θέσης του πλέγματος. Για να επιτρέψουν τον σχηματισμό protonic defects από διασχιστική απορρόφηση νερού, τα οξειδία με μορφή περοβσκίτη συνήθως εμβαπτίζονται σε acceptor-dopants που έχουν παραπλήσια ιοντική ακτίνα με το κατιόν της B-θέσης. Όμως όσον αφορά την αγωγή πρωτονίων στα οξειδία, η προσέγγιση αυτή αποτυγχάνει. Η πιο συνήθης παρατήρηση είναι ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του dopant παρατηρείται μείωση της κινητικότητας των πρωτονίων και αύξηση της ενθαλπίας ενεργοποίησης. Στο τιτανικό στρόντιο ακόμα και αλληλεπίδραση των protonic defects με τις κενές θέσεις οξυγόνου επηρεάζουν τοπικά το δυναμικό. Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι το τιτανικό στρόντιο είναι το οξείδιο (μαζί με το BaZrO<sub>3</sub>) για το οποίο έχει παρατηρηθεί η υψηλότερη κινητικότητα πρωτονίων. Σύμφωνα με μελέτες<sup>30</sup>, παρατηρείται ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η διάχυση πρωτονίων κυριαρχεί σε σχέση με το μηχανισμό διάχυσης λόγω κενών (vacancies) οξυγόνου. Όμως σε θερμοκρασίες πάνω από τους 800°C οι αστοχίες συγχωνεύονται, υποδηλώνοντας ότι τα πρωτόνια και το οξυγόνο κινούνται συνδυαστικά.

<sup>29</sup> W.G. Coors, J. Power Sources, (2003)

<sup>30</sup> K.D. Kreuer, Th. Dippel, 'Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped BaCeO<sub>3</sub>: A single crystal analysis', Solid State Ionics (1996), 86-88, 613-620

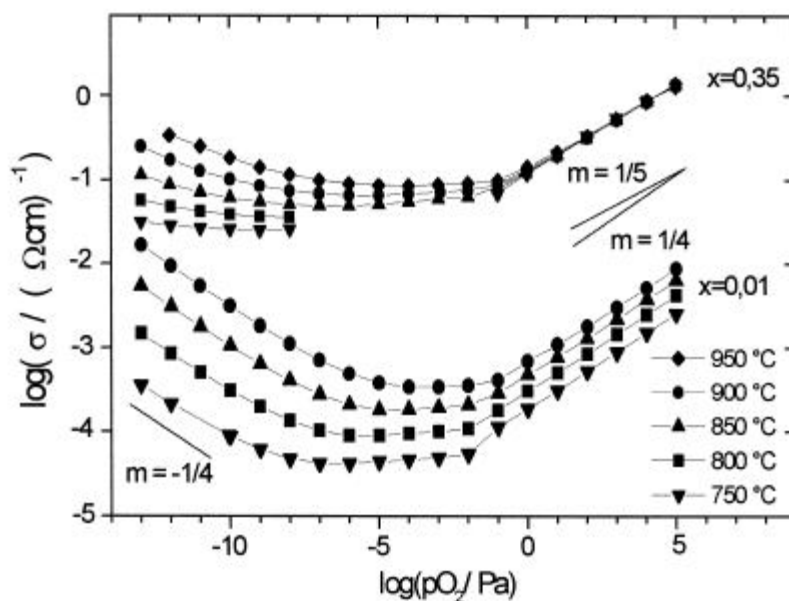
## Proton-diffusion στο Τιτανικό στρόντιο

Στην βιβλιογραφία δεν υπάρχουν πολλές αναφορές ή μελέτες για την διάχυση πρωτονίων, σε περοβσκιτικά υλικά πέρα από τις μελέτες του Kreuer. Το τιτανικό στρόντιο είναι ένα υλικό τέτοιας μορφής με πολύ καλές ιδιότητες. Έχει πολύ μικρό κρυσταλλικό πλέγμα και επομένως οι θέσεις των πρωτονίων είναι πολύ κοντά, γεγονός που συμβάλλει σημαντικά στην σταθερότητά του και στην καταλληλότητά του για χρήση σε κελιά καυσίμου (και πιο συγκεκριμένα σε SOFCs). Όλα τα παραπάνω καθιστούν το τιτανικό στρόντιο ιδανικό για μελέτη καθώς τα αποτελέσματα θα είναι πολύ χρήσιμα για την χρήση του σε πληθώρα εφαρμογών που σχετίζονται με τις ιδιότητές του. Στην παράγραφο που ακολουθεί περιγράφεται η διάχυση στο τιτανικό στρόντιο, γιατί μας ενδιαφέρει η μελέτη της και πως γίνεται.

### Διάχυση (υδρογόνου) μέσα σε Τιτανικό στρόντιο ( $\text{SrTiO}_3$ )

Τιτανικό στρόντιο με προσμίξεις αποδέκτη (Acceptor doped strontium titanate)<sup>15</sup>

Η υποκατάσταση μέρους της τιτανίας από σίδηρο υποδηλώνει την προέλευση του  $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ . η περοβσκιτική δομή διατηρείται για υποκατάσταση μέχρι και για  $x=0,5$ , δεν παρατηρείται δημιουργία δεύτερης φάσης ούτε από X-ray μετρήσεις, ούτε από μικροφωτογραφίες από το μικροσκόπιο SEM. Η αγωγιμότητα του  $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  ως συνάρτηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου και της θερμοκρασίας μπορεί να χωριστεί σε τρεις κατηγορίες (περιοχές), όπως φαίνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Εικόνα 6

Η αγωγιμότητα<sup>15</sup> ως συνάρτηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου και της θερμοκρασίας για το  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$

Σε χαμηλές μερικές πιέσεις ( $<10^{-8}$  Pa), η αγωγιμότητα n-τύπου μειώνεται όσο αυξάνεται η μερική πίεση του οξυγόνου. Αυτό οφείλεται στη μείωση του αριθμού των κενών οξυγόνου, που συμπεριφέρονται σαν δότες. Σε αυτό το κομμάτι, η αγωγιμότητα εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Με άνοδο της θερμοκρασίας, αυξάνεται η αγωγιμότητα και παράγονται περισσότερα κενά οξυγόνου, παράγοντας ηλεκτρόνια. Από την άλλη μεριά, θα σχηματιστούν επίσης και οπές ηλεκτρονίων. Επομένως, η πυκνότητα των n-τύπου φορτίων αυξάνει και άρα η αγωγιμότητα αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Σε ενδιάμεσες μερικές πιέσεις (από  $10^{-8}$  Pa μέχρι  $10^{-2}$  Pa) η ιοντική αγωγιμότητα θα κυριαρχεί της ηλεκτρικής. Η τρίτη περιοχή είναι αυτή που παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για εφαρμογές σε αισθητήρες, ανεξάρτητους από τη θερμοκρασία. Για μερικές πιέσεις οξυγόνου μεγαλύτερες από  $10^{-2}$  Pa παρατηρείται αγωγιμότητα p-τύπου. Η αγωγιμότητα αυξάνει με αύξηση της μερικής πίεσης. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία δεν είναι τόσο ισχυρή όσο για την περιοχή n-τύπου. Για περιεχόμενο σίδηρο όπου  $x=0,35$  δεν υπάρχει εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Το  $\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_3$  είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για αισθητήρα φτωχού μίγματος, αφού συνδυάζει την χρήσιμη ευαισθησία του οξυγόνου, μία εξαφανιζόμενη εξάρτηση από τη θερμοκρασία και μια πολύ γρήγορη συμπεριφορά απόκρισης. Το acceptor-doped τιτανικό στρόντιο δεν παρουσιάζει διαλυτότητα στο νερό<sup>31</sup> ή σε υγρή ατμόσφαιρα, όπως και τα περισσότερα οξειδία δομής περοβσκίτη. Η μεταφορά φορτίου σε αυτό το στοιχείο, φαίνεται να επηρεάζεται από αρνητικά φορτισμένο υδρογόνο, δηλαδή από πρωτόνια, με βάση τον μηχανισμό της διάχυσης υδρογόνου που περιγράφηκε παραπάνω. Από τη βιβλιογραφία<sup>32</sup> για το acceptor-doped τιτανικό στρόντιο, αναμένεται ότι η αγωγιμότητα πρωτονίων θα κυριαρχεί στην συνολική αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες μικρότερες από  $500^\circ\text{C}$  σε υγρές ατμόσφαιρες.

---

<sup>31</sup> M. Wideroe, R. Waser, 'Transport of Hydrogen species in single Crystal  $\text{SrTiO}_3$ ', Solid State Ionics, 177, (2006), 1469-1476

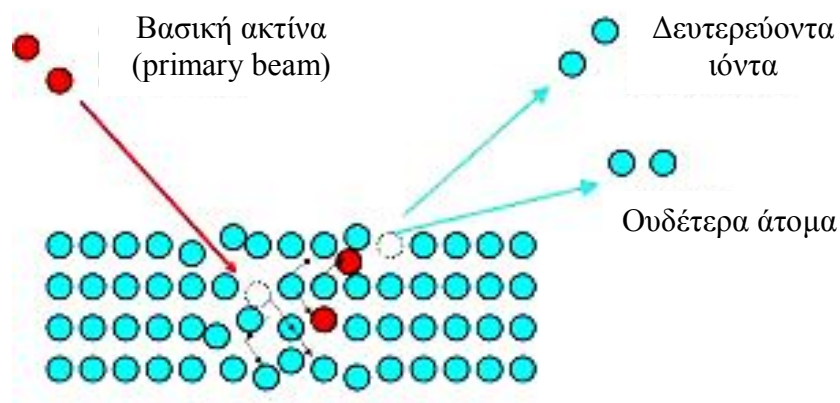
<sup>32</sup> S. Steinvik, Y. Larring, Solid State Ionics, 143, (2001), 103

## Πειραματικό Μέρος

### Η μέθοδος SIMS<sup>33</sup> 5

Ο 'βομβαρδισμός' (bombarding) ενός υλικού με μία δέσμη ιόντων υψηλής ενέργειας (1-30 keV) έχει ως αποτέλεσμα την εκτίναξη (ejection) ή το διαχωρισμό (sputtering) ατόμων από ένα υλικό. Αυτή είναι η βασική αρχή λειτουργίας της μεθόδου SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). Ένα μικρό ποσοστό από αυτά τα εκτινασσόμενα (ejected) άτομα, φεύγουν είτε ως θετικά είτε ως αρνητικά φορτισμένα ιόντα και αναφέρονται ως δευτερεύοντα (secondary) ιόντα. Η συλλογή αυτών των διαχωρισμένων sputtered secondary ιόντων και η ανάλυσή τους από μία mass-to-charge (μάζα προς φορτίο) μέθοδο σπεκτρομετρίας (spectrometry method) δίνει πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος, με τα υπάρχοντα στοιχεία να αναγνωρίζονται διαμέσου της ατομικής τους μάζας. Η μέτρηση του αριθμού αυτών των συλλεγόμενων δευτερευόντων ιόντων μπορεί να δώσει και ποσοτικά (quantitative) δεδομένα για τη σύσταση του προς εξέταση δείγματος. Επομένως, η μέθοδος SIMS λειτουργεί αναλύοντας υλικό που έχει αφαιρεθεί από το δείγμα με το διαχωρισμό και γι' αυτό το λόγω θεωρείται ως μία τοπικά καταστροφική μέθοδος.

#### Αρχή λειτουργίας



Εικόνα 7

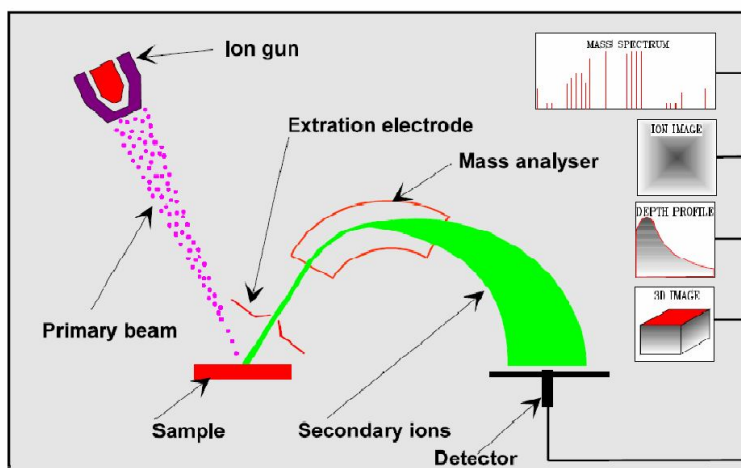
Αρχή λειτουργίας της μεθόδου SIMS

<sup>33</sup> Mostafa Fayek, 'Secondary Mass Spectrometry in the Earth Sciences: Gleaning the big picture from a small spot.', Mineralogical Association of Canada Short Course Series Volume 41, Department of Geological Sciences, University of Manitoba Winnipeg, Manitoba, Canada, R3T 2N2.



Ένα τυπικό όργανο για τη μέθοδο SIMS αποτελείται από:

1. Μία πηγή για την βασική ακτίνα (primary beam) η οποία θα προσφέρει την ενέργεια που είναι απαραίτητη για τον 'βομβαρδισμό' του δείγματος (Ion Source<sup>34</sup>). Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε ακτίνα ιόντων  $C_s^+$
2. Ένα στόχο ή δείγμα, το οποίο θα πρέπει να είναι στερεό και να σταθεροποιηθεί μέσα σε κενό (vacuum)
3. Έναν τρόπο (μέθοδο) για τη συλλογή των εκπεμπόμενων δευτερευόντων ιόντων
4. Έναν αναλυτή μάζας (Mass Analyzer<sup>35</sup>) για να απομονώνονται τα επιθυμητά ιόντα προς εξέταση. Ο αναλυτής μάζας μπορεί να είναι είτε τετραπολικός, μαγνητικού τομέα, διπλής εστίασης η χρόνου πτήσης (quadrupole, magnetic sector, double focusing or time of flight) αντίστοιχα
5. Έναν ανιχνευτή ιόντων (Detector<sup>36</sup>) για να καταγράψει το εύρος (magnitude) του σήματος των δευτερευόντων ιόντων. Ο ανιχνευτής των ιόντων μπορεί να είναι είτε φωτογραφικό πιάτο, ένα κύπελλο Faraday, πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων ή μια CCD κάμερα (photografic plate, faraday cup, electron multiplier or a CCD camera and image plate) αντίστοιχα



Εικόνα 8  
Τυπική διάταξη μεθόδου SIMS

<sup>34</sup> E.de Hoffmann and V. Stroobant, 'Mass Spectrometry: Principles and Applications', John Wiley and Sons,Ltd (2007) Third Edition (15-84).

<sup>35</sup> E.de Hoffmann and V. Stroobant, 'Mass Spectrometry: Principles and Applications', John Wiley and Sons,Ltd (2007) Third Edition (85-174).

<sup>36</sup> E.de Hoffmann and V. Stroobant, 'Mass Spectrometry: Principles and Applications', John Wiley and Sons,Ltd (2007) Third Edition (175-180).

## Πλεονεκτήματα Μεθόδου SIMS

- Έχει μεγάλο εύρος στοιχείων που μπορούν να εξεταστούν, από H (Υδρογόνο) μέχρι U (ουράνιο)
- Έχει πολύ μεγάλη ευαισθησία. Τα περισσότερα στοιχεία μπορούν να ανιχνευτούν σε συγκεντρώσεις 1ppm ή 1ppb
- **Isotopic ratios** μπορούν να μετρηθούν συνήθως με ακρίβεια από 0,5-0,05%
- Μπορούν να ληφθούν δισδιάστατες και τρισδιάστατες εικόνες. Οι τρισδιάστατες εικόνες μπορούν να ληφθούν ύστερα από **scanning** της βασικής ακτίνας και ανίχνευση του σήματος των ιόντων όσο το δείγμα διαβρώνεται σταδιακά λόγω βομβαρδισμού με πρωτογενή ιόντα
- Ελάχιστη έως καθόλου προετοιμασία δείγματος
- Πολύ μικρή επιφάνεια ανάλυσης (100x100μm<sup>2</sup> ή μεγαλύτερο)
- Πολύ καλό δυναμικό εύρος (μέχρι 6 τάξεις μεγέθους)
- Ακρίβεια της τάξης περίπου 5-10%

## Μειονεκτήματα Μεθόδου SIMS

- Το υλικό που αποκολλάται (sputtered) από την επιφάνεια του δείγματος αποτελείται, όχι μόνο από μονοατομικά ιόντα, αλλά και από μοριακά είδη (molecular species), τα οποία μπορούν να κυριαρχήσουν στο φάσμα (spectrum) μάζας, καθιστώντας την ανάλυση κάποιων στοιχείων αδύνατη
- Η διαδικασία του sputtering είναι δυσνόητη. Προς το παρόν δεν υπάρχει κάποιο ποσοτικό (quantitative) μοντέλο που να μπορεί να προβλέψει με ακρίβεια την διαδικασία του ιονισμού των δευτερευόντων ιόντων. Γι' αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η χρήση προτύπων από βιβλιοθήκη δεδομένων καθώς και εμπειρικές διορθώσεις
- Έχει περιορισμένο εύρος διαμέτρου για την αρχική ακτίνα (1-200microns). Η ευαισθησία κάθε στοιχείου είναι ισχυρά συνδεδεμένη με τη σύσταση και τον τύπο της ακτίνας. Επίσης η ευαισθησία μειώνεται όσο ελαττώνεται η διάμετρος, αφού όλο και λιγότερα ιόντα 'φεύγουν' από το δείγμα για ανάλυση
- Είναι τοπικά καταστροφική μέθοδος
- Το δείγμα πρέπει να είναι στερεό και συμβατό με υψηλό κενό (ultra high vacuum)

## Σύγκριση της μεθόδου SIMS με άλλες μεθόδους

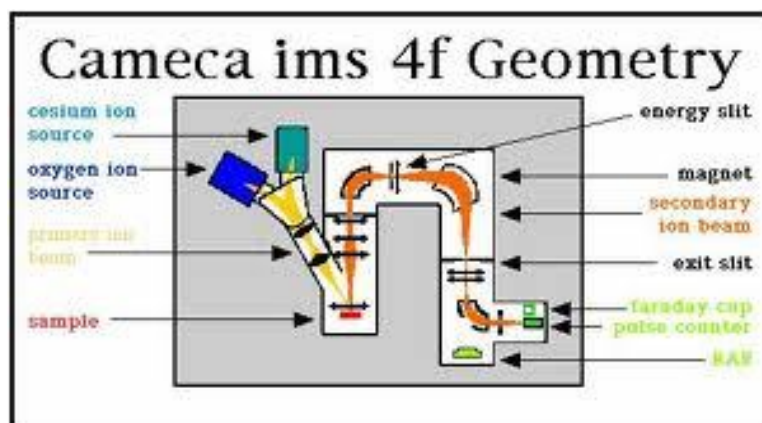
Σε σύγκριση<sup>37</sup> με άλλες μεθόδους, όπως η BLE (Bombardment-induced Light Emission), που βασίζεται στην διέγερση και εκπομπή φωτονίων και η ISS (Ion scattering spectroscopy), η οποία στηρίζεται στην μέτρηση της ενέργειας των εκτοξευόμενων σωματιδίων, η μέθοδος SIMS υπερτερεί σε ότι αφορά το εύρος των στοιχείων προς εξέταση καθώς και της συγκέντρωσής τους. Όμως υστερεί σημαντικά λόγω του ότι δεν έχει την δυνατότητα απευθείας απεικόνισης των αποτελεσμάτων της

<sup>37</sup> H.W. Werner and P.R.Boudewijn, 'A comparison of SIMS with other techniques based on ion-beam solid interactions', Vacuum, vol. 34, (1984), 83-101

και μετά τη χρήση της είναι απαραίτητη η χρήση και άλλης μεθόδου για την επεξεργασία και τον έλεγχο των αποτελεσμάτων. Η μέθοδος SIMS εφαρμόζεται καλύτερα για ανάλυση δειγμάτων χαμηλής συγκέντρωσης, μικρότερης του 1%. Επομένως μπορεί να ειπωθεί ότι επεκτείνει της δυνατότητες της EMPA (electron probe microanalysis). Το υδρογόνο είναι ένα στοιχείο που δεν μπορεί να προσδιοριστεί με AES, XPS ή EPMA<sup>38</sup>. Παρ' όλα αυτά, με την μέθοδο SIMS είναι δυνατός ο προσδιορισμός του. Όμως, η λεπτή επιφάνεια γύρω από ένα οξείδιο σε κάποιο μέταλλο δεν μπορεί να προσδιοριστεί απευθείας με αυτή τη μέθοδο, καθώς η ανάλυση μιας περιοχής δεν μπορεί να διαφοροποιηθεί για την επιφάνεια και το οξείδιο που την περιβάλλει. Η SIMS είναι μία συμπληρωματική τεχνική σε πολλές περιπτώσεις καθώς δεν έχει την δυνατότητα να προσφέρει απευθείας μια εικόνα και έχει ευρεία εφαρμογή στην ανίχνευση ατελειών ή εμφυτευμάτων σε ημιαγωγούς και βιομηχανίες.

### Πειραματική Διάταξη

Στόχος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας ήταν ο υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης του υδρογόνου, από προφίλ εμφύτευσης υδρογόνου σε μονοκρυσταλλικό τιτανικό στρόντιο SrTiO<sub>3</sub>. Οι πειραματικές μετρήσεις έγιναν με τη μέθοδο SIMS (η οποία περιγράφεται παρακάτω). Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκε το όργανο Cameca IMS 4F (Εικόνα 9) και έγινε βομβαρδισμός των δειγμάτων με χρήση C<sub>s</sub><sup>+</sup> ως δέσμη πρωτογενών ιόντων, εντάσεως 12 έως 15 nA. Επίσης, έγινε επικάλυψη των δειγμάτων με χρυσό για να αποφευχθούν φαινόμενα φόρτισης τους (charging effects).



Εικόνα 9

### Γεωμετρία του οργάνου της SIMS

<sup>38</sup> C.Kenway-Jackson, 'Secondary ion Mass spectrometry', Vacuum, vol34, (1984),479-480

Στα δείγματα προς μελέτη έγινε διάχυση μέσω μίας συσκευής διάχυσης και στη συνέχεια μελετήθηκαν με τη μέθοδο SIMS (η οποία περιγράφηκε νωρίτερα) και προέκυψαν δεδομένα για τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στα δείγματα, απ' όπου στη συνέχεια έγινε ο προσδιορισμός του βάθους της διάχυσης, των συντελεστών διάχυσης καθώς και της ενέργειας ενεργοποίησης του υδρογόνου.

### Διάταξη Διάχυσης

Στην παράγραφο που ακολουθεί γίνεται μια περιγραφή μίας τυπικής διάταξης διάχυσης, όπως αυτή στην Εικόνα 10. Η διάταξη αυτή αποτελείται από 7 μέρη. Από το φούρνο, το δειγματοφορέα, δύο αντλίες κενού, έναν αισθητήρα πίεση και έναν θερμοκρασίας, μία φιάλη που θα περιέχει το αέριο το οποίο θέλουμε να διαχυθεί στο δείγμα, συνήθως  $^{18}\text{O}_2$  και τον PID-ρυθμιστή του φούρνου. Αρχικά, το δείγμα τοποθετείται στον δειγματοφορέα, όπου συνδέεται με το θερμοστοιχείο για να είναι δυνατή η παρακολούθηση της θερμοκρασίας του δείγματος καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής του πειράματος. Στη συνέχεια ο δειγματοφορέας και το δείγμα καλύπτονται από έναν 'μανδύα', δηλαδή έναν σωλήνα αλούμινας με το ένα άκρο του κλειστό μέσα στο οποίο εισέρχονται, ώστε στη συνέχεια να μπορέσει να δημιουργηθεί κενό, και κατ' επέκταση υποπίεση, στην περιοχή του δείγματος. Στη συνέχεια το σύστημα αυτό του δείγματος και του μανδύα εισέρχονται στον φούρνο, με τέτοιο τρόπο, ώστε το δείγμα να βρεθεί στον άξονα της θερμικής ζώνης του φούρνου. Το άλλο άκρο του δειγματοφορέα συνδέεται με τέσσερις διαφορετικούς σωλήνες. Όλες οι συνδέσεις των τμημάτων της διάταξης, δηλαδή με το δειγματοφορέα, με τις αντλίες κενού, με τον ρυθμιστή του φούρνου και με το δοχείο του αερίου προς διάχυση διασυνδέονται μεταξύ τους αεροστεγώς, μέσω ενός διπλού σταυρού τύπου KF40. Ο πρώτος σωλήνας θα συνδέει το δείγμα με τις αντλίες κενού (δύο συνδεδεμένες σε σειρά) για την καλύτερη επίτευξη κενού. Στο σημείο αυτό υπάρχει μία βαλβίδα αποκοπής για την διακοπή της εφαρμογής κενού, όταν θα έχει επιτευχθεί η μέγιστη και σταθερή υποπίεση. Ο δεύτερος θα καταλήγει στον αισθητήρα πίεσης, ο οποίος δίνει πληροφορίες για την πίεση στο εσωτερικό του φούρνου. Ο τρίτος σωλήνας θα καταλήγει στον PID-ρυθμιστή του φούρνου, όπου θα λαμβάνει το σήμα από το δείγμα για τη θερμοκρασία του φούρνου στην περιοχή του πειράματος και θα ρυθμίζει κατάλληλα τις αντιστάσεις του φούρνου για την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας. Τέλος ο τέταρτος θα καταλήγει σε μία φιάλη στην οποία θα βρίσκεται το υλικό που θέλουμε να διαχυθεί στο προς εξέταση δείγμα. Συνήθως το υλικό αυτό θα είναι αέριο οξυγόνο,  $^{18}\text{O}_2$ .

Για την πραγματοποίηση της διάχυσης του υδρογόνου στο τιτανικό στρόντιο, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη διάχυσης που φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί:



Εικόνα 10

#### Διάταξη διάχυσης στο

Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών του Ε.Μ.Π.

Στο πείραμά μας θέλουμε να μελετήσουμε τους συντελεστές διάχυσης του υδρογόνου, οπότε είναι απαραίτητη η διάχυση δευτερίου ( $^2\text{H}$ ) στο υλικό. Για τη διάχυση του δευτερίου στο τιτανικό στρόντιο χρησιμοποιήθηκε νερό με δευτέριο και  $^{18}\text{O}_2$ , δηλαδή  $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$  double label water<sup>26</sup>. Αυτό δρα ως πηγή ενσωμάτωσης του οξυγόνου  $^{18}\text{O}_2$  σε Fe-doped τιτανικό στρόντιο. Στην κοντινή περιοχή της επιφάνειας του τιτανικού στρόντιου παρατηρείται ολική διάσπαση του νερού και εισάγεται σε αυτό τόσο οξυγόνο όσο και υδρογόνο.

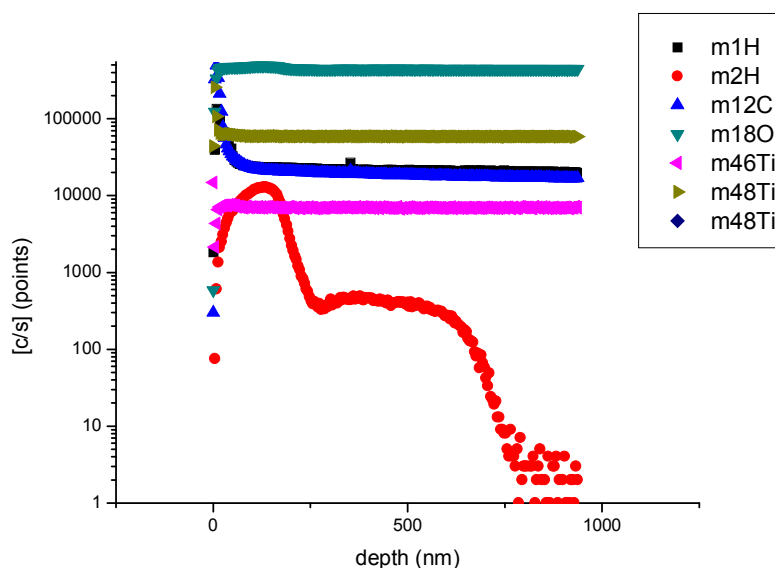
#### Πειραματική διαδικασία

Αρχικά εφαρμόζεται κενό στην περιοχή του δείγματος. Για την επίτευξη του κενού θα χρησιμοποιηθούν δύο αντλίες κενού συνδεδεμένες σε σειρά. Αρχικά λειτουργεί η πρώτη η οποία δημιουργεί ένα κενό, παρέχοντας στη δεύτερη αντλία τη δυνατότητα να δημιουργήσει ένα ακόμη καλύτερο κενό. Στη συνέχεια το δείγμα θερμαίνεται σύμφωνα με ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα μέχρι τους  $1000^\circ\text{C}$ . Λαμβάνονται συνεχώς τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας για έλεγχο τυχόν απωλειών που θα φαίνονται από πιθανές αποκλίσεις στις τιμές της θερμοκρασίας ή της πίεσης. Όταν επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία και σταθεροποιηθεί η υποπίεση, κλείνουμε τη βαλβίδα αποκοπής των αντλιών κενού και περιμένουμε να σταθεροποιηθεί η πίεση στην περιοχή του δείγματος. Τυχόν αποκλίσεις παρέχουν πληροφορίες για τυχόν απώλειες και για τη στεγανότητα και μόνωση της διάταξης. Στη συνέχεια ανοίγουμε την παροχή του αερίου που θέλουμε να διαχυθεί στο προς εξέταση δείγμα. Με την ολοκλήρωση του πειράματος οικονομικοί λόγοι επιβάλλουν την ανάκτηση του εναπομείναντος αερίου από την περιοχή του δείγματος. Για το λόγο αυτό το δοχείο που το περιείχε αρχικά και εξακολουθεί να είναι συνδεδεμένο, ψύχεται με υγρό

άζωτο. Με τον τρόπο αυτό η πίεση του δοχείου μειώνεται, μέχρι να γίνει μικρότερη από την πίεση στην περιοχή του δείγματος, δημιουργώντας έτσι τις προϋποθέσεις (διαφορά δυναμικού), ώστε το αέριο να οδηγηθεί τελικά πίσω στο δοχείο. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι κατάλληλα διαμορφωμένη, έτσι ώστε αντί για  $^{18}\text{O}_2$  να μπορεί να διαχέεται  $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$  ή  $\text{D}_2$  ( $^2\text{H}$ ) στο δείγμα. Τέλος, για την αφαίρεση του δείγματος χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή, για την αποφυγή σχηματισμού προσμίξεων στην επιφάνειά του. Γι' αυτό το λόγο το δείγμα ψύχεται πολύ γρήγορα τραβώντας το από το φούρνο και αφήνοντάς το σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά εντός του μανδύα. Μετά από αυτό το βήμα, το δείγμα θα είναι έτοιμο για να οδηγηθεί για περαιτέρω ανάλυση στη μέθοδο SIMS που αναφέρθηκε πιο πάνω.

## Περιγραφή του Μοντέλου

Για την επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν από τη μέθοδο SIMS και τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Origin το οποίο είναι ένα λογισμικό με εργαλεία για ανάλυση δεδομένων και σχεδιασμό γραφημάτων (αντίστοιχο του Excel). Από τη μέθοδο SIMS προέκυψαν δεδομένα για τη συγκέντρωση τιτανίου, οξυγόνου και υδρογόνου σε συνάρτηση με το βάθος της διάχυσης, που όπως φαίνεται και στην Εικόνα 11 δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις του τιτανίου και του οξυγόνου παραμένουν σταθερές (σταθεροποιούνται δηλαδή σε σύντομο χρονικό διάστημα).



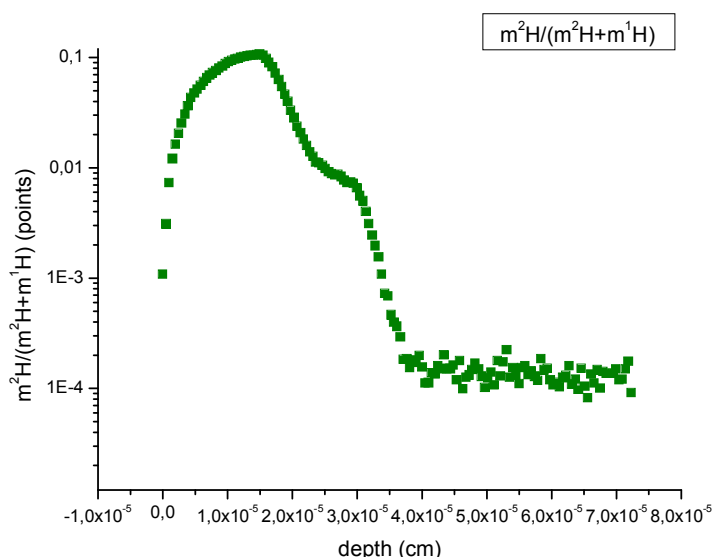
Εικόνα 11

Συγκέντρωση τιτανίου, οξυγόνου και υδρογόνου  
σε συνάρτηση με το βάθος της διάχυσης

Αντίθετα η συγκέντρωση του υδρογόνου παρουσιάζει μια μεγάλη αυξομείωση. Αυτή η μεταβολή της συγκέντρωσης του υδρογόνου είναι μια καμπύλη, η οποία μπορεί να

‘χωρισθεί’ σε δύο μέρη. Στην καμπύλη της συγκεντρώσεως του υδρογόνου<sup>39</sup> παρατηρείται ότι στο πρώτο μέρος της έχει τη μορφή μίας καμπύλης Gauss. Στο δεύτερο κομμάτι της (βλ. Εικόνα 14 (κόκκινο χρώμα)) παρατηρείται μια πτώση της συγκέντρωσης. Αυτή η εξάρτηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου σε σχέση με την θερμοκρασία θα είναι το αντικείμενο μελέτης αυτής της διπλωματικής καθώς και η εύρεση του συντελεστή διάχυσης από αυτή την διαφορά. Από την Εικόνα 11 είναι εμφανές ότι κατά τη διάρκεια του πειράματος το ρεύμα διατηρήθηκε σταθερό.

Παρατηρήθηκε ότι για διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης (annealing), το εμβαδόν της αρχικής καμπύλης Gauss είναι σχεδόν ίδιο για κάθε δείγμα, ή για κάθε μέτρηση σε διαφορετική θερμοκρασία. Η αλλαγή που παρατηρείται στην καμπύλη της συγκέντρωσης είναι το πλάτος του δεύτερου μέρους της καμπύλης. Παρατηρήθηκε ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας του πειράματος αυξάνει και το πλάτος αυτού του μέρους της καμπύλης (σύγκριση εικόνων: Εικόνα 12 και Εικόνα 13). Αυτή η αλλαγή στο πλάτος της καμπύλης συγκέντρωσης φανερώνει την εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από τη θερμοκρασία. Στις εικόνες που ακολουθούν είναι εμφανές το ότι το πρώτο κομμάτι της καμπύλης παραμένει σταθερό, ενώ στο δεύτερο παρατηρείται μία πλάτυνση της καμπύλης, φανερώνοντας την ύπαρξη φαινομένων διάχυσης που εξαρτώνται από την θερμοκρασία. Αυτό το δεύτερο κομμάτι της καμπύλης παρατηρείται ότι ακολουθεί την κατανομή μίας καμπύλης Gauss και σύμφωνα με την βιβλιογραφία<sup>40</sup> μπορεί να προσομοιωθεί ώστε να υπολογισθεί από αυτό ο συντελεστής διάχυσης του προς μελέτη υλικού. Έγιναν πειράματα τόσο υψηλής, όσο και χαμηλής περιεκτικότητας (high-low content αντίστοιχα) σε σίδηρο σε διάφορες θερμοκρασίες και για διαφορετικά χρονικά διαστήματα ‘βομβαρδισμού’ του προς εξέταση δείγματος.

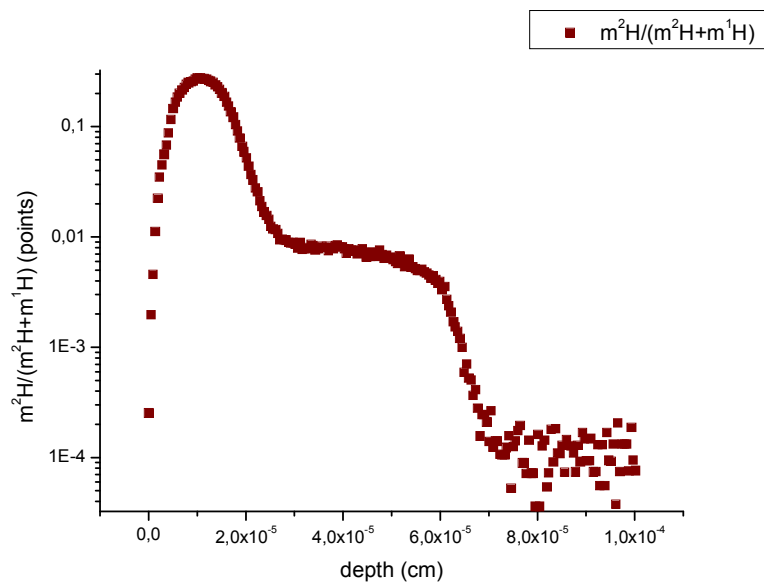


**Εικόνα 12**  
**Δείγμα G1HC as received**

<sup>39</sup> I.Sakaguchi, S.Hishita, ‘Diffusion and aggregation of Si implant in (1 0 0) single crystal SrTiO<sub>3</sub>’, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 173, (2001), 436-440

<sup>40</sup> R.E. de Lamaestre, H.Bernas, ‘Effect of diffusion on ion beam-synthesized PbS nanocrystals’, Nuclear Instruments and methods in Physics Research B, 216, (2004), 402-406





Εικόνα 13

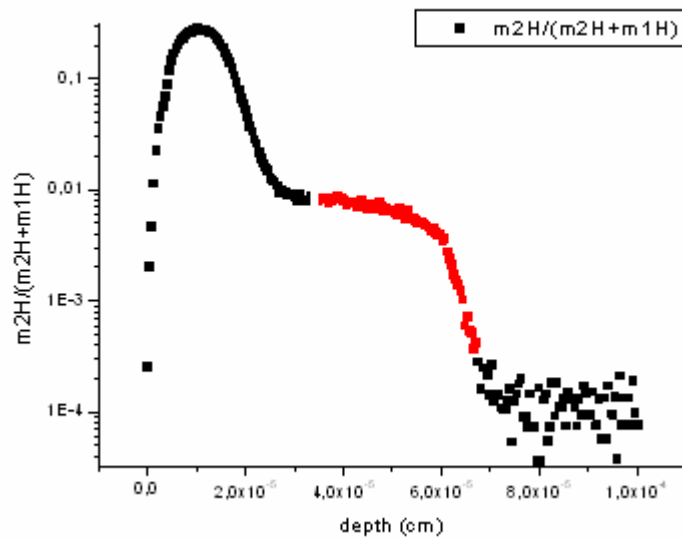
Δείγμα G1HC στους 225 °C για ανόπτηση για 2 λεπτά

### Παραδοχές

Για την επεξεργασία των μετρήσεων και την εύρεση του συντελεστή διάχυσης από την καμπύλη της συγκέντρωσης θα πρέπει να γίνει η εξής παραδοχή:

Για να είναι δυνατή η σύγκριση του δεύτερου μέρους (βλ. Εικόνα 14) της καμπύλης συγκέντρωσης και ανάλογα το κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο να είναι δυνατός ο υπολογισμός των συντελεστών διάχυσης για τις διάφορες θερμοκρασίες θεωρούμε ότι το πρώτο μέρος της καμπύλης, το κομμάτι εκείνο δηλαδή που έχει τη μορφή καμπύλης Gauss (βλ. Εικόνα 14 (μαύρο)), είναι ίδιο σε όλα τα δείγματα και σε όλες τις θερμοκρασίες, δηλαδή το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη εκείνη είναι ίδιο για όλα τα δείγματα. Αυτό σημαίνει ότι στην αρχή γίνεται η υπόθεση ότι υπάρχει μία σταθερή πηγή σε όλα τα πειράματα, οπότε είναι δυνατή η προσομοίωση από εκείνο το σημείο που τελειώνει η σταθερή αυτή πηγή και μετά, χωρίς να λαμβάνεται υπ' όψιν.





Εικόνα 14

Με κόκκινο χρώμα φαίνεται η καμπύλη πάνω στην οποία θα γίνει η προσομοίωση, δηλαδή η εφαρμογή του κάθε μοντέλου υπολογισμού (gauss-fit ή user-defined function) για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης και του συντελεστή διάχυσης  $D_0$ .

## Επεξεργασία των Μετρήσεων

Για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης, σχεδιάστηκε η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης του  $^2\text{H}$  (δευτερίου) προς το βάθος της διάχυσης και προέκυψε μία καμπύλη που θα έχει τη μορφή της καμπύλης που φαίνεται στην Εικόνα 14. Στη συνέχεια έγινε προσομοίωση της καμπύλης αυτής μέσω του προγράμματος Origin και βρέθηκε ο συντελεστής διάχυσης σύμφωνα με ένα από τα ακόλουθα μοντέλα κάθε φορά. Η προσομοίωση αυτή των πειραματικών δεδομένων έγινε με δύο διαφορετικούς τρόπους:

1. Με την υπόθεση ότι η καμπύλη ακολουθεί την κατανομή Gauss
2. Με την υπόθεση ότι η καμπύλη δεν ακολουθεί την κατανομή Gauss και με χρήση κατάλληλης εξίσωσης για την χάραξη της καμπύλης:

### 1. Προσομοίωση (fit) των πειραματικών δεδομένων με την υπόθεση ότι η καμπύλη ακολουθεί την κατανομή Gauss

Κάνοντας την παραδοχή ότι η συγκεκριμένη καμπύλη ακολουθεί την κανονική κατανομή Gauss, επιλέχθηκε το προς μελέτη κομμάτι της καμπύλης (Εικόνα 14) (κόκκινο κομμάτι της καμπύλης) και έγινε προσαρμογή των συγκεκριμένων πειραματικών δεδομένων με μία καμπύλη Gauss (Εικόνα 15), (gauss-fit πάνω στην καμπύλη). Το Origin παρέχει πληροφορίες για το πλάτος της καμπύλης Gauss και για

την απόκλιση της από μία καμπύλη Gauss κανονικής κατανομής. Προσομοίωση έγινε για όλα τα δείγματα σε όλες τις θερμοκρασίες, καθώς και για τα δείγματα για τα οποία είχε γίνει ανάλυση SIMS χωρίς να έχει γίνει ανόπτηση (annealing). Για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης με αυτό το μοντέλο θα γίνει διόρθωση, με αφαίρεση από κάθε δείγμα, της καμπύλης για τα μη-annealed δείγματα (as received). Πιο αναλυτικά, από το Origin, μετά το Gauss-fit, θα προκύψουν στοιχεία για το πλάτος της καμπύλης Gauss κάθε δείγματος για συγκεκριμένο χρόνο ανοπτήσεως (annealing) (Πίνακας 2), απ' όπου θα προκύψουν και οι αντίστοιχοι συντελεστές διάχυσης κάθε δείγματος.

Για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης κάθε δείγματος θα ισχύει ο παρακάτω τύπος:

$$D = \frac{w - w_0}{4t} \quad (11)$$

όπου:  $w$  είναι το πλάτος της καμπύλης Gauss στο μέσο ύψος της καμπύλης που δίνεται μετά την προσομοίωση (gauss-fit) από το Origin για το συγκεκριμένο δείγμα σε  $\text{cm}^2$ ,  $w_0$  είναι το πλάτος της καμπύλης Gauss στο μέσο ύψος της καμπύλης που δίνεται μετά την προσομοίωση (gauss-fit) από το Origin για το δείγμα χωρίς ανόπτηση (as received) σε  $\text{cm}^2$  και  $t$  είναι ο χρόνος ανοπτήσεως του κάθε συγκεκριμένου δείγματος σε sec. Επομένως ο συντελεστής διάχυσης θα έχει μονάδες: ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ). Οι υπολογιζόμενοι συντελεστές διάχυσης φαίνονται στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακας 5 και Πίνακας 6, για HC και LC αντίστοιχα).

**Πίνακας 2**

**Δείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο**

όνομα	T(°C)	w	χρόνος (s)
G1HC150	150	1,71612E-5	360
G2HC150	150	1,21294E-5	120
G1HC175	175	2,68888E-5	300
D1HC200	200	3,42758E-5	240
D2HC200	200	1,98733E-5	240
G1HC225	225	1,90472E-4	120
G3HC225	225	1,72612E-4	120
B1HC415	415	7,57824E-5	240
D1HC4152	415	7,64915E-4	480

Πίνακας 3

Δείγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο

όνομα	T(°C)	w	χρόνος(s)
G1LC150	150	3,60757E-4	180
G1LC175	175	6,70359E-4	120
D1LC200	200	3,41714E-4	60
G1LC225	225	9,83907E-4	60

Για τα as received δείγματα που δεν έχουν υποστεί ανόπτηση θα ισχύει ο ακόλουθος πίνακας:

Πίνακας 4

δείγματα για τα οποία δεν έχει γίνει ανόπτηση, τα οποία χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης (αφαίρεση τους από τα δείγματα για τα οποία έχει γίνει ανόπτηση)

Not annealed	w <sub>0</sub>
A1HC	8,302300E-6
B1HC	8,103504E-6
B2HC	2,842360E-6
C1HC	7,296080E -6
G1HC	5,994910E-6
G2HC	5,219260E-6
C1LC	1,720340E-4
B1LC	7,436270E-5
B2LC	6,450260E-5
G1LC	8,728540E-5

## 2. Προσομοίωση (fit) των πειραματικών δεδομένων με την υπόθεση ότι η καμπύλη δεν ακολουθεί την κατανομή Gauss

α) Η προσομοίωση (δηλαδή το fit) των πειραματικών δεδομένων θα γίνει με την εξίσωση(12)<sup>41 42</sup>:

$$C = C_o + (C_s - C_o) \cdot \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2 \cdot (D \cdot \text{time} \cdot 3600)^{0.5}} \right) \right] \quad (12)$$

όπου, C είναι η συγκέντρωση, D ο συντελεστής διάχυσης, t ο χρόνος της διάχυσης και erf η συνάρτηση σφάλματος, γνωστή και ως error integral of Gauss.

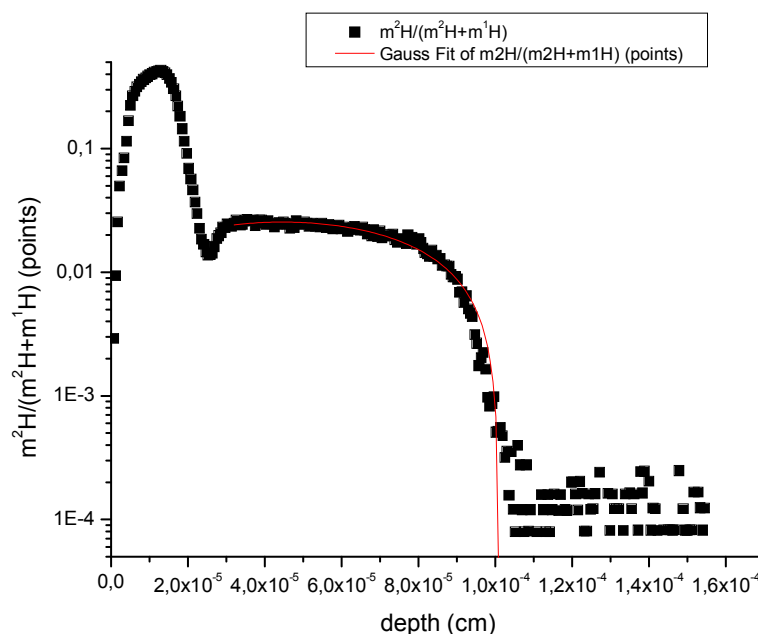
<sup>41</sup> J.Philibert, 'Atom movements: Diffusion and mass transport in solids', Les editions de physique (1989)

<sup>42</sup> J.Crank, 'The mathematics of Diffusion', 2<sup>nd</sup> edition Oxford (1975), 206

Ο χρόνος θα δίνεται σε ώρες (hours). Από την προσομοίωση μέσω του Origin είναι εμφανές ότι η εξίσωση αυτή δεν μπορεί να εφαρμόσει ικανοποιητικά στα πειραματικά δεδομένα. Η καμπύλη δεν περιγράφει ικανοποιητικά τα δεδομένα και επίσης οι υπολογιζόμενοι συντελεστές διάχυσης δεν είναι οι αναμενόμενοι. Επομένως συμπεραίνεται ότι με αυτό το μοντέλο, τα στοιχεία της προσομοίωσης θα απέχουν αρκετά από τα πραγματικά καθώς και από αυτά της προσομοίωσης με τον πρώτο τρόπο. Γι' αυτό το λόγο τα αποτελέσματα αυτής της προσομοίωσης δεν θα ληφθούν σοβαρά υπ' όψιν. Στα ακόλουθα γραφήματα φαίνεται η γραφική παράσταση (βέλτιστη καμπύλη) των πειραματικών δεδομένων με βάση την εκάστοτε μέθοδο προσομοίωσης. Η συνάρτηση erf είναι η συνάρτηση λάθους (error function), η οποία περιγράφεται στο Παράρτημα II.

Στα σχήματα που ακολουθούν έχει σχεδιαστεί η σχέση της συγκέντρωσης του υδρογόνου σε σχέση με το βάθος της διάχυσης. Με μαύρο χρώμα φαίνεται η καμπύλη των πειραματικών δεδομένων (μεμονωμένα στοιχεία) και με κόκκινο χρώμα η καμπύλη που χαράσσεται κάθε φορά από το πρόγραμμα για την προσομοίωση με μία καμπύλη Gauss για την πρώτη εικόνα και για προσομοίωση με βάση την εξίσωση (12) για την δεύτερη. Τα δύο γραφήματα που έχουν επιλεγεί αφορούν το ίδιο δείγμα, για το οποίο έχει γίνει ανόπτηση (annealing), στους 150°C για 3λεπτά.

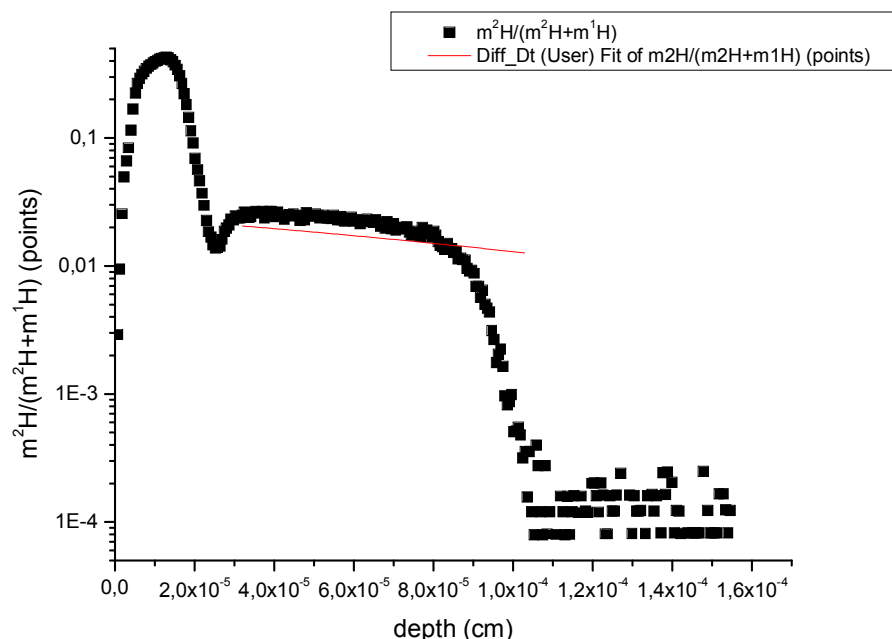
Εικόνα για Gauss fit:



Εικόνα 15

Δείγμα G1LC150 (150°C για 3min) Gauss fit

Εικόνα για fit των πειραματικών δεδομένων με βάση την εξίσωση(12):



Εικόνα 16

Δείγμα G1LC150 (150 °C για 3min) fit με βάση την εξίσωση (12)

### Υπολογισμός της ενέργειας Ενεργοποίησης και του $D_o$

Στη συνέχεια με χρήση των συντελεστών διάχυσης που υπολογίσθηκαν, θα γίνουν υπολογισμοί για τη εύρεση τόσο του παράγοντα Arrhenius,  $D_o$  όσο και της ενέργειας ενεργοποίησης  $E_a$ . Ο τύπος που ακολουθεί, δείχνει την εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από τη θερμοκρασία:

$$D = D_o e^{-(E_a/RT)} \quad (13)$$

Η εξίσωση (13), μετατρέπεται στην ακόλουθη, λογαριθμίζοντας:

$$\ln D = \ln D_o - \frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

Για τον υπολογισμό τόσο της ενέργειας ενεργοποίησης, όσο και του  $D_0$ , θα γίνει η γραφική παράσταση των πειραματικών δεδομένων για τις τιμές του συντελεστή διάχυσης  $D$  (σε λογαριθμική κλίμακα), σε συνάρτηση με την αντίστροφη θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση (14). Η εξίσωση αυτή είναι η εξίσωση ευθείας της μορφής:

$$y = ax + b \quad (15)$$

Από την αντιστοιχία των δύο τελευταίων εξισώσεων ( (14) και (15)), προκύπτει ότι θα ισχύει αναλογικά ότι:

$$y = \ln D, \quad a = -E_a/R, \quad b = \ln D_0 \quad \text{και} \quad x = 1/T$$

Ο σχεδιασμός της εξίσωσης (14) με το πρόγραμμα Origin (**γράφημα**) δίνει πληροφορίες για την κλίση της ευθείας και για την τομή της ευθείας με τον άξονα των  $y$ . Επομένως, αφού η εξίσωση (14) θα έχει τη μορφή (15), είναι εύκολο να υπολογίσουμε την ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$ , η οποία θα ισούται με την κλίση της ευθείας πολλαπλασιασμένη με την παγκόσμια σταθερά των αερίων  $R$  ( $R=8,314\text{J/molK}$ ) και τον παράγοντα Arrhenius,  $D_0$ . Για τον  $D_0$  θα ισχύει ο τύπος:

$$D_0 = e^b \quad (16)$$

Όπου  $b$  θα είναι το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα των  $y$ , το οποίο θα υπολογίζεται από το γράφημα. Επίσης για την ενέργεια ενεργοποίησης θα ισχύει:

$$E_a = -\text{κλίση} \cdot R \quad (17)$$

Η εξίσωση (17) δίνει την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης σε kJ. Για να μετατραπούν σε eV έτσι ώστε να μπορεί να είναι συγκρίσιμη με τις βιβλιογραφικές παραδοχές, θα διαιρεθεί με το 96500.

Οι παραπάνω υπολογισμοί και οι γραφικές παραστάσεις θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν και με το πρόγραμμα excel, παρέχοντας το ίδιο ακριβή αποτελέσματα. Προτιμήθηκε όμως το πρόγραμμα Origin γιατί, προσφέρει καλύτερες γραφικές επιλογές για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων.

## Υπολογισμός του $D_0$ και της Ενέργειας Ενεργοποίησης

Προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με την υπόθεση ότι η καμπύλη ακολουθεί την κατανομή Gauss

α) Για τα δείγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο (Fe)

Πίνακας 5

Τιμή του συντελεστή διάχυσης  $D$  και εύρεση του  $\ln D$   
για τα διάφορα δείγματα στις διάφορες θερμοκρασίες

όνομα	T(°C)	t(sec)	D(cm <sup>2</sup> /sec)	lnD
G1HC150	150	360	8,02369E-9	-18,64086730
G2HC150	150	120	4,52939E-9	-19,21267958
G1HC175	175	300	1,77348E-8	-17,84773914
D1HC200	200	240	2,87565E-8	-17,36440359
D2HC200	200	240	1,37539E-8	-18,10194703
G1HC225	225	120	3,85135E-7	-14,76967129
G3HC225	225	120	3,47927E-7	-14,87127342
B1HC415	415	240	7,19925E-8	-16,44670394
D1HC4152	415	480	3,94919E-7	-14,74458395

β) Για τα δείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο (Fe)

Πίνακας 6

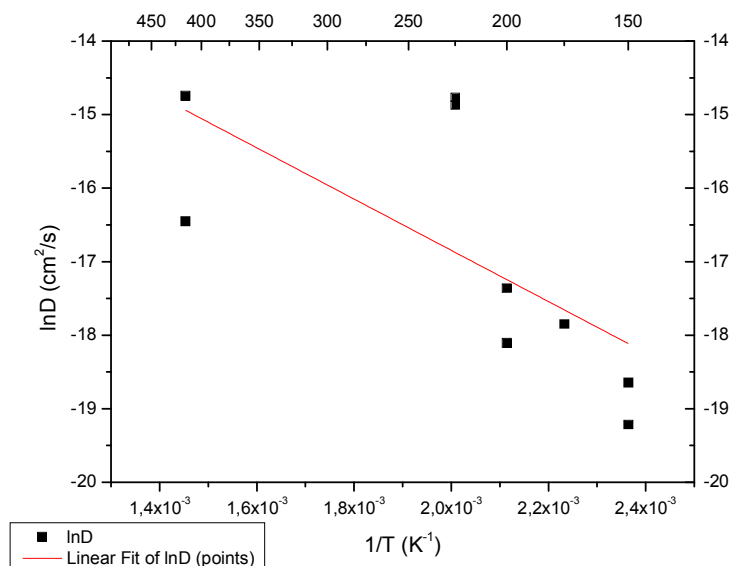
Τιμή του συντελεστή διάχυσης  $D$  και εύρεση του  $\ln D$   
για τα διάφορα δείγματα στις διάφορες θερμοκρασίες

όνομα	T(°C)	t(sec)	D(cm <sup>2</sup> /sec)	lnD
G1LC150	150	180	3,79822E-7	-14,78356
G1LC175	175	120	1,21474E-6	-13,62098
D1LC200	200	60	1,20614E-6	-13,62808
G1LC225	225	60	3,73592E-6	-12,49752

Συγκεντρώνοντας τα δεδομένα των πινάκων στα γραφήματα που ακολουθούν, (ένα γράφημα για δείγματα υψηλής και ένα για δείγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο), είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης καθώς και του  $D_0$ . (βλ. θεωρία) Στο γράφημα που δημιουργείται με τη βοήθεια του προγράμματος του Origin φαίνεται η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από τη θερμοκρασία και με χάραξη της βέλτιστης ευθείας στο διάγραμμα, είναι δυνατός ο υπολογισμός των παραπάνω μεγεθών σε αναλογία με την εξίσωση (14), σύμφωνα με τον τρόπο που αναφέρθηκε νωρίτερα.

## Γραφήματα

### 1. Δείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο (High Content)



Εικόνα 17

Από το πρόγραμμα θα προκύψουν και τα στοιχεία της παραπάνω ευθείας, τα οποία συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 7

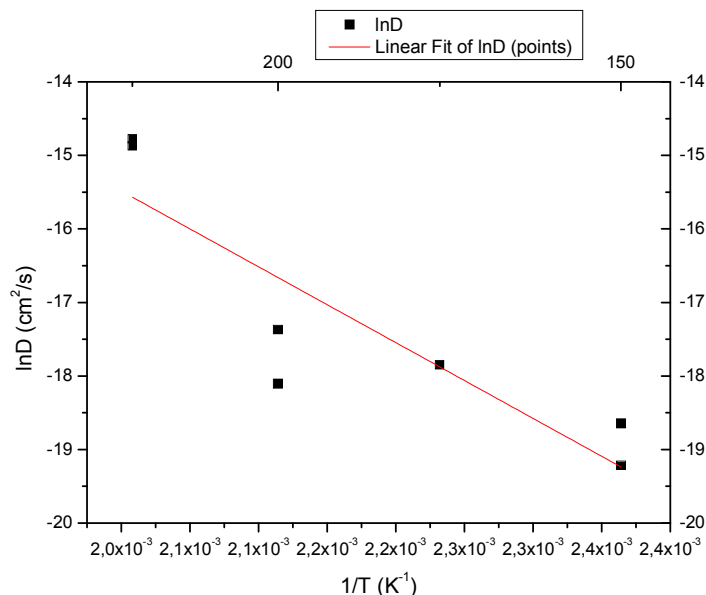
Στοιχεία γραφήματος: κλίση, σημείο τομής με τον άξονα των y και συντελεστής R-square, που δείχνει την απόκλιση της ευθείας από τα πειραματικά δεδομένα

Τομή με άξονα y	-9,87636
Κλίση	-3484,64298
Συντελεστής [R <sup>2</sup> ]	0,3915

Από τα παραπάνω γραφήματα προκύπτει ότι η κλίση της ευθείας θα είναι -3484,64 και το σημείο τομής με τον άξονα τον y που θα είναι ίσο με -9,876. Παρατηρείται ότι ο συντελεστής R<sup>2</sup> απέχει κατά πολύ από τη μονάδα και επομένως η ευθεία αυτή δεν εφαρμόζει στα πειραματικά μας δεδομένα με ακρίβεια. Από την εξίσωση (14) θα ισχύει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης θα είναι ίση με 0,3eV και ο παράγοντας Arrhenius, D<sub>0</sub> θα είναι ίσος με 5,139 · 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/sec.



Παρατηρείται ότι αν αγνοηθούν τα δείγματα των θερμοκρασιών 415°C τότε η καμπύλη που χαράσσεται είναι πιο ακριβής αφού ο συντελεστής  $R^2$  σε αυτή την περίπτωση θα είναι 0,74016. τα δεδομένα της καμπύλης αυτής φαίνονται στην εικόνα και τον πίνακα που ακολουθούν:



Εικόνα 18

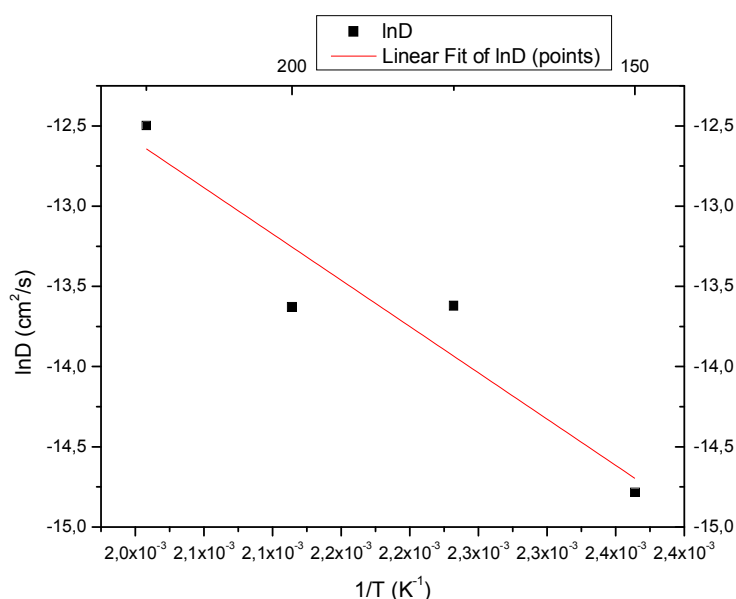
Πίνακας 8

Στοιχεία γραφήματος: κλίση, σημείο τομής με τον άξονα των y και συντελεστής R-square, που δείχνει την απόκλιση της ευθείας από τα πειραματικά δεδομένα

Τομή με άξονα y	5,1294
Κλίση	-10306,98859
Συντελεστής [ $R^2$ ]	0,74016

Επομένως για τα δείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο η ενέργεια ενεργοποίησης θα είναι ίση με 0,888eV και ο παράγοντας Arrhenius,  $D_0$  θα είναι ίσος με 1,635cm<sup>2</sup>/sec.

## 2. Δείγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο (Low Content)



Εικόνα 19

Από το πρόγραμμα θα προκύψουν και τα στοιχεία της παραπάνω ευθείας, τα οποία συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 9

Στοιχεία γραφήματος: κλίση, σημείο τομής με τον άξονα των y και συντελεστής R-square, που δείχνει την απόκλιση της ευθείας από τα πειραματικά δεδομένα

τομή με άξονα y	-1,05856
κλίση	-5768,93189
Συντελεστής [R <sup>2</sup> ]	0,84685

Από τα παραπάνω γραφήματα προκύπτει ότι η κλίση της ευθείας θα είναι -5768,93 και το σημείο τομής με τον άξονα τον y που θα είναι ίσο με -1,059. Επίσης παρατηρείται ότι ο συντελεστής R<sup>2</sup> είναι κοντά στη μονάδα και επομένως η ευθεία αυτή εφαρμόζει στα πειραματικά μας δεδομένα με μεγάλη ακρίβεια. Επομένως από την εξίσωση (14) θα ισχύει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης θα είναι ίση με 0,497eV και ο παράγοντας Arrhenius, D<sub>0</sub> θα είναι ίσος με 0,34694cm<sup>2</sup>/sec. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων για την ενέργεια ενεργοποίησης και τον προεκθετικό παράγοντα Arrhenius:

Πίνακας 10

Περιεκτικότητα σε Fe	E <sub>a</sub> (eV)	D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /sec)
υψηλή (HC)	0,888	1,635
χαμηλή (LC)	0,497	0,34694

## Άλλες μέθοδοι υπολογισμού του συντελεστή διάχυσης

Αξίζει να αναφερθεί ότι βρέθηκε στη βιβλιογραφία μία μέθοδος<sup>43</sup> για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης μέσω προσομοίωσης με χρήση του λογισμικού προγράμματος Matlab<sup>44</sup>: Το MATLAB, είναι ένα λογισμικό πακέτο, που παίρνει το όνομά του από τις λέξεις Matrix Laboratory, είναι ένα σύγχρονο ολοκληρωμένο μαθηματικό πακέτο που χρησιμοποιείται εκτενώς στα πανεπιστήμια και στη βιομηχανία. Είναι ένα διαδραστικό (interactive) πρόγραμμα για αριθμητικούς υπολογισμούς και για κατασκευή γραφημάτων, αλλά παρέχει επίσης και τη δυνατότητα προγραμματισμού, κάτι που το καθιστά ένα χρησιμότερο εργαλείο για όλους όσους ασχολούνται με τις θετικές επιστήμες. Όπως υποδηλώνεται και από το όνομα του, το MATLAB είναι ειδικά σχεδιασμένο για υπολογισμούς με πίνακες. Επιπλέον είναι εφοδιασμένο με πολλές επιλογές για γραφικό σχεδιασμό. Είναι σχεδιασμένο για την αριθμητική επίλυση προβλημάτων σε αριθμητική πεπερασμένη ακρίβειας (finite-precision arithmetic). Με άλλα λόγια, δεν βρίσκει την ακριβή αλλά μια προσεγγιστική λύση ενός προβλήματος. Σύμφωνα με τη διδακτορική διατριβή, η οποία περιγράφει αυτή τη μέθοδο, γίνεται προσομοίωση των πειραματικών στοιχείων, στην οποία θα δίνεται μια αρχική τιμή για τον συντελεστή διάχυσης και στη συνέχεια με μία επαναληπτική μέθοδο γίνεται interpolation των δεδομένων και χαράσσεται η βέλτιστη καμπύλη. Επιπλέον θα προκύψει από αυτή την επαναληπτική μέθοδο και η τιμή του συντελεστή διάχυσης για αυτή την βέλτιστη καμπύλη. Δυστυχώς, δεν κατέστη δυνατό να εφαρμοστεί το συγκεκριμένο μοντέλο για τα δικά μας πειραματικά δεδομένα, καθώς η επιθυμητή σύγκλιση της καμπύλης της προσομοίωσης με τα πειραματικά δεδομένα δεν γινόταν να επιτευχθεί.

---

<sup>43</sup> R.E.de Lamaestre, 'Syntese assistee par faisceau d'ions d'agregats dans les verres, Universite de Paris sud UFR Scientifique D'Orsay, (2005), Annexe G (244-247)

<sup>44</sup> B.R.Hunt, R.L.Lipsman, 'A Guide to Matlab', ISBN 9780521803809, Cambridge (2001)

## Αποτελέσματα – Συζήτηση Αποτελεσμάτων

### Αποτελέσματα

Συνοψίζοντας τα δεδομένα που προέκυψαν πειραματικά οι συντελεστές διάχυσης του υδρογόνου θα είναι της τάξεως των  $10^{-8} \text{cm}^2/\text{sec}$  για τα δείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο και της τάξεως των  $10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$  για τα δείγματα χαμηλής ενώ οι ενέργειες ενεργοποίησης θα είναι 0,88eV και 0,497eV αντίστοιχα.

### Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Η επεξεργασία των μετρήσεων και ο υπολογισμός των συντελεστών διάχυσης έγινε με δύο τρόπους. Με τον πρώτο τρόπο, έγινε προσομοίωση (fit) των πειραματικών δεδομένων με μια καμπύλη Gauss και με τον δεύτερο τρόπο το fit έγινε σύμφωνα με την εξίσωση (12). Και οι δύο προσομοιώσεις έγιναν μέσω του προγράμματος Origin, και τα αποτελέσματά τους φαίνονται στις εικόνες (Εικόνα 15) και (Εικόνα 16) αντίστοιχα. Από τις δύο εικόνες είναι προφανές ότι η προσομοίωση με Gauss εφαρμόζει σχεδόν τέλεια στην καμπύλη των πειραματικών δεδομένων, ενώ για την εξίσωση (12) παρατηρείται μεγάλη απόκλιση, καθώς η καμπύλη που χαράζεται από το πρόγραμμα είναι σχεδόν ευθεία και δεν εφάπτεται τόσο καλά στα πειραματικά δεδομένα. Για το λόγο αυτό προτιμήθηκε να μην ληφθούν υπ' όψιν οι προσομοιώσεις με τον δεύτερο τρόπο στον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης και κατ' επέκταση της ενέργειας ενεργοποίησης, αλλά να χρησιμοποιηθούν μόνο τα δεδομένα που προέκυψαν από το fit με Gauss δεδομένου ότι η καμπύλη που χαράσσεται εφάπτεται στα πειραματικά δεδομένα με μεγάλη ακρίβεια. Παρατηρείται ότι για τα δείγματα υψηλής περιεκτικότητας δεν θα ληφθούν υπ' όψιν οι τιμές των συντελεστών διάχυσης για τη θερμοκρασία των  $415^\circ\text{C}$  καθώς δυσχεραίνουν την εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης, καθώς επηρεάζουν αρνητικά την κλίση της ευθείας (Εικόνα 17) της οποίας ο συντελεστής [ $R^2$ ] αποκλίνει πολύ από την μονάδα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην συγκεκριμένη θερμοκρασία και άλλα δείγματα παρουσίασαν ιδιαιτερότητες, καθώς και προβλήματα στην μέτρηση της συγκέντρωσης των συστατικών. Αυτό συνέβη λόγω λάθος σχεδιασμού του πειράματος. Αυτές οι μετρήσεις ήταν από τις πρώτες που έγιναν και ο συνδυασμός της θερμοκρασίας και του χρόνου για τον οποίο εφαρμόστηκε έδωσαν ένα προφίλ διάχυσης που δεν ήταν σωστό. Δηλαδή εφαρμόστηκε πολύ μεγάλη θερμοκρασία και η διάχυση έγινε πολύ γρήγορα μην δίνοντας τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Όπως φαίνεται στους πίνακες (Πίνακας 5 και Πίνακας 6), για τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι όσο αυξάνει η θερμοκρασία του πειράματος, θα αυξάνει και η τιμή του συντελεστή διάχυσης, τόσο για τα δείγματα υψηλής όσο και για αυτά χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο. Αυτό επιβεβαιώνει τη θεωρία για το συντελεστή διάχυσης και την εξάρτησή του από τη θερμοκρασία. Παρατηρείται επίσης ότι για τα δείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο οι συντελεστές διάχυσης είναι μικρότεροι κατά δύο τάξεις μεγέθους περίπου, από τους αντίστοιχους για τα δείγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο στην ίδια θερμοκρασία. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μία πειραματικά προσδιοριζόμενη παράμετρος που δείχνει την ευαισθησία του ρυθμού της αντίδρασης από τη θερμοκρασία. Όσο χαμηλότερη είναι

η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο πιο εύκολη από θερμοδυναμική άποψη θα είναι η αντίδραση. Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για τα δείγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο είναι κατά πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτά με υψηλή. Από την βιβλιογραφία, είναι γνωστό ότι σε ένα υλικό, στην συγκεκριμένη περίπτωση στο τιτανικό στρόντιο, δηλαδή σε ένα οξειδίο μορφής περοβσκίτη, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του dopant υλικού, τόσο περισσότερα κενά θα υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Λαμβάνοντας αυτό ως δεδομένο, αναμενόταν ότι τα δείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο θα εμφάνιζαν μεγαλύτερους συντελεστές διάχυσης και άρα η διάχυση θα ήταν πιο γρήγορη σε σχέση με τα δείγματα χαμηλής περιεκτικότητας, κάτι που είναι γνωστό ότι ισχύει για το οξυγόνο. Όμως για το υδρογόνο, αυτό δεν φαίνεται να ισχύει καθώς οι συντελεστές διάχυσης για τα χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο δείγματα ήταν μεγαλύτεροι και η ενέργεια ενεργοποίησης ήταν πολύ μικρότερη υποδηλώνοντας ότι στα δείγματα αυτά η διάχυση ήταν πιο γρήγορη.

Μία πιθανή εξήγηση για το γεγονός ότι η διάχυση ήταν πιο γρήγορη στα δείγματα χαμηλής περιεκτικότητας, μπορεί να εξηγηθεί από τον proton-conducting μηχανισμό του Kreuer<sup>1</sup> που περιγράφηκε παραπάνω. Επίσης ισχύει ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου, θα σχηματισθούν περισσότερες κενές θέσεις στο πλέγμα, γεγονός που υποδηλώνει και την ύπαρξη λιγότερου οξυγόνου. Σύμφωνα με τον μηχανισμό του Kreuer<sup>1</sup>, το υδρογόνο διαχέεται πάνω στο οξυγόνο, οπότε με μείωση του οξυγόνου, η διάχυση θα είναι πιο αργή. Επίσης, η ύπαρξη κενών θέσεων φανερώνει ότι σε εκείνες τις θέσεις, αντί να υπάρχει οξυγόνο που θα βοηθά τη διάχυση, υπάρχει μία θέση κενού που θα έχει αντίθετο φορτίο και επομένως θα απωθεί το υδρογόνο, εμποδίζοντας έτσι την διάχυσή του. Επομένως η διάχυση θα είναι πιο δύσκολη και γι' αυτό το λόγο, πιο αργή.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>31</sup> για το acceptor-doped τιτανικό στρόντιο, αναμένεται ότι η αγωγιμότητα πρωτονίων θα κυριαρχεί στην συνολική αγωγιμότητα για θερμοκρασίες κάτω από τους 500 °C σε υγρές ατμόσφαιρες, οι οποίες αντιστοιχούν και στο θερμοκρασιακό εύρος των πειραμάτων που διεξήχθησαν. Σημαντικό ρόλο επίσης έχει η χημική σύσταση του dopant υλικού, το οποίο ήταν σίδηρος. Επίσης, ο σίδηρος αντικαθιστά το Ti στο κρυσταλλικό πλέγμα σύμφωνα με την εξίσωση (3). Άρα όσο αυξάνει η συγκέντρωση του σιδήρου, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η παραγωγή πρωτονίων και κατ' επέκταση τόσο πιο αργή η συνολική διάχυση.

Επομένως, την καλύτερη συμπεριφορά εμφανίζουν τα δείγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο. Για τα δείγματα αυτά η ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με 0,497eV, που συμπίπτει με την ενέργεια ενεργοποίησης που εκτιμάται από τον Kreuer<sup>4</sup>, σύμφωνα με τον οποίο η αναμενόμενες ενέργειες ενεργοποίησης για τη διάχυση του υδρογόνου σε περοβσκιτικά υλικά αναμένεται να είναι μεταξύ 0,4 και 0,6eV. Επίσης οι τιμές των συντελεστών διάχυσης, τόσο για τα δείγματα υψηλής, όσο και τα χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο είναι εντός των αναμενόμενων τιμών με βάση τη βιβλιογραφία. Συγκρίνοντας τις τιμές για την ενέργεια ενεργοποίησης με αυτές άλλων περοβσκιτικών υλικών από τη βιβλιογραφικές αναφορές<sup>45</sup>, παρατηρείται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι αντιστρόφως ανάλογη της παραμέτρου του κρυσταλλικού πλέγματος, δηλαδή, όσο μεγαλύτερο είναι ένα οξειδίο, τόσο μικρότερη

<sup>45</sup> A.Mitsui,M.Miyayama,'Evaluation of the activation Energy for Proton Conduction in Perovskite-type oxides', Department of Industrial Engineering, University of Tokyo, (1986)

ενέργεια ενεργοποίησης και κατ' επέκταση, τόσο πιο εύκολη θερμοδυναμικά θα είναι η διάχυση. Πιο συγκεκριμένα<sup>46</sup>, στο  $\text{CaTiO}_3$  αντιστοιχεί μία ενέργεια ενεργοποίησης για το υδρογόνο 0,42eV επιβεβαιώνοντας τον πιο πάνω ισχυρισμό. Συγκρίνοντας τις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης του υδρογόνου, με αυτές για το οξυγόνο<sup>47</sup> βλέπουμε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για το οξυγόνο είναι ελαφρώς μεγαλύτερη<sup>14</sup> 0,76eV. Επομένως, αξίζει να αναφερθεί ότι από όλα τα στοιχεία για τα οποία συγκρίθηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης, αυτή του υδρογόνου ήταν η μικρότερη, επιβεβαιώνοντας τις πολύ καλές του ιδιότητες και υποδηλώνοντας ότι σε αυτό η διάχυση είναι θερμοδυναμικά πιο εύκολη από κάθε άλλο στοιχείο.

## Συμπεράσματα

Έγινε υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης του υδρογόνου, από προφίλ εμφύτευσης υδρογόνου σε μονοκρυσταλλικό τιτανικό στρόντιο με προσμίξεις σιδήρου. Έγιναν προσομοιώσεις των δειγμάτων αυτών και βρέθηκε ότι χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης εμφανίζουν τα δείγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο, η οποία βρέθηκε ίση με 0,497eV, που συμπίπτει με την ενέργεια ενεργοποίησης που εκτιμάται από τη βιβλιογραφία<sup>4</sup>, σύμφωνα με την οποία έχει βρεθεί να είναι μεταξύ 0,4 και 0,6eV. Συγκρινόμενη με την ενέργεια ενεργοποίησης υδρογόνου για άλλα στοιχεία, συμπεραίνεται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης και κατ' επέκταση ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται από τη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος, με τα στοιχεία που εμφανίζουν τη μεγαλύτερη συμμετρία, δηλαδή την μικρότερη απόκλιση από την κρυσταλλική (κυβική) δομή, όπως το  $\text{SrTiO}_3$  και το  $\text{CaTiO}_3$  να εμφανίζουν την καλύτερη συμπεριφορά. Επίσης, συγκρινόμενο με άλλα στοιχεία παρατηρήθηκε ότι το υδρογόνο έχει τη χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Είναι δηλαδή θερμοδυναμικά πιο εύκολη η διάχυση σε αυτό από ότι σε οποιοδήποτε άλλο στοιχείο, από όσα εξετάστηκαν.

---

<sup>46</sup> W.Munch,K.D.Kreuer,'A quantum molecular dynamics study of proton diffusion in  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{CaTiO}_3$ ',Solid State Ionics, 125 (1999) 39-45

<sup>47</sup> Roger A.de Souza,'A computational study of cation defects in  $\text{LaGaO}_3$ ', Phys. Chem. Chem. Phys., (2003),5,740-748

## Βιβλιογραφία

- 1) K.D. Kreuer, Th. Dippel, 'Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped BaCeO<sub>3</sub>: A single crystal analysis', Solid State Ionics (1996), 86-88, 613-620
- 2) W. Fan and L. Niinisto, 'Preparation of Strontium Titanate Using Strontium Titanyl Oxalate as Precursor', Materials Research Bulletin Vol.29 (1994) 451-458.
- 3) Y. Wang, H. Xu, X. Wang, X. Zhang, H. Jia, L. Zhang,\*, and J. Qiu 'A general approach to porous Crystalline TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> spheres', J.Phys. Chem. B 110 (2006) 13835-13840.
- 4) 'Verneuil process', Encyclopedia Britannica, 2011
- 5) Χρήστος Π. Φτίκος, 'Επιστήμη και τεχνική των Κεραμικών', ISBN 960-254-648-4, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π (2005).
- 6) K. Nassau and A.E.Miller, 'Strontium Titanate: an index to the literature of properties and the growth of single crystals', journal of crystal growth 91 (1988) 373-381 North Holland, Amsterdam
- 7) Chr. Argirusis, Fr. Jomard, 'Study of the oxygen incorporation and diffusion in Sr(Ti<sub>0.65</sub>Fe<sub>0.35</sub>)O<sub>3</sub> ceramics', Solid State Ionics 192, 9-11 (2011)
- 8) P. Blennow, Kent K. Hansen, 'Strontium Titanate-Based Composite Anodes for Solid Oxide Fuel Cells', ECS Transactions, 13 (26) 181-194 (2008)
- 9) D. C. Johnson, A. L. Prieto \*, 'Use of strontium titanate (SrTiO<sub>3</sub>) as anode material for lithium-ion batteries', journal of power sources (2011), Department of chemistry, Colorado state university, Fort Collins, Usa.
- 10) Chr. Argirusis, F. Voigts, 'Oxygen incorporation into strontium titanate single crystals from CO<sub>2</sub> dissociation', Phys.Chem.Chem.Phys, 11 3152-3157 (2009)
- 11) C. Argirusis, Stefan Wagner, 'Enhancement of oxygen surface exchange kinetics of SrTiO<sub>3</sub> by alkaline earth metal oxides', Phys. Chem. Phys, 7 3523-3525 (2005)
- 12) J.Crank, 'The mathematics of Diffusion', 2<sup>nd</sup> edition Oxford (1975)
- 13) J.Manning, 'Diffusion Kinetics For Atoms In Crystals', D.van Nostrand Company, INC.
- 14) Mostafa Fayek, 'Secondary Mass Spectrometry in the Earth Sciences: Gleaning the big picture from a small spot.', Mineralogical Association of Canada Short Course Series Volume 41, Department of Geological Sciences, University of Manitoba Winnipeg, Manitoba, Canada, R3T 2N2.
- 15) E.de Hoffmann and V. Stroobant, 'Mass Spectrometry: Principles and Applications', John Wiley and Sons, Ltd (2007) Third Edition.
- 16) R.E.de Lamaestre, 'Syntese assistee par faisceau d'ions d'agregats dans les verres, Universite de Paris sud UFR Scientifique D'Orsay, (2005), Annexe G (244-247)
- 17) B.R.Hunt, R.L.Lipsman, 'A Guide to Matlab', ISBN 9780521803809, Cambridge (2001)
- 18) J.Philibert, 'Atom movements: Diffusion and mass transport in solids', Les editions de physique (1989)
- 19) K.D. Kreuer, S.J. Paddison, 'Transport in Proton Conductors for Fuel Cells Applications: Simulations, Elementary reactions and Phenomenology', Chem.Rev. (2004), 104, 4637-4678
- 20) S. Stotz, C Wagner, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. (1966), 70, 781

- 21) K.D. Kreuer, 'Proton-Conducting Oxides', *Annu.Rev.Mater.Res.* (2003)
- 22) K.D.Kreuer, 'On the Complexity Of Proton Phenomena', *Solid state Ionics*, 136-137,(2000),149-160
- 23) A.Mitsui,M.Miyayama,'Evaluation of the activation Energy for Proton Conduction in Perovskite-type oxides', Department of Industrial Engineering, University of Tokyo, (1986)
- 24) Roger A.de Souza,'A computational study of cation defects in LaGaO<sub>3</sub>', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2003),5,740-748
- 25) W.Menesklou,H.Schreiner,'High Temperature sensors based on doped SrTiO<sub>3</sub>', *Sensors and Actuators B*,59, (1999),184-189
- 26) K.Gomann, G.Borchardt, 'Sr diffusion in undoped and La-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals under oxidizing conditions', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2005), 2053-2060
- 27) C. Kenway-Jackson, 'Secondary ion Mass spectrometry', *Vacuum*, vol34, (1984), 479-480
- 28) H.W. Werner and P.R.Boudewijn, 'A comparison of SIMS with other techniques based on ion-beam solid interactions', *Vacuum*, vol. 34, (1984), 83-101
- 29) I.Denk, U.Traub, 'In-situ Optical investigation of oxygen Diffusion Profiles in SrTiO<sub>3</sub>', *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 99, (1995), 798-801
- 30) M.Wideroe,R.Waser, 'Transport of Hydrogen species in single Crystal SrTiO<sub>3</sub>', *Solid State Ionics*, 177, (2006), 1469-1476
- 31) S. Steinvik, Y. Larring, *Solid State Ionics*, 143, (2001), 103
- 32) I.Sakaguchi,S.Hishita, 'Diffusion and aggregation of Si implant in (1 0 0) single crystal SrTiO<sub>3</sub>', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 173, (2001), 436-440
- 33) I.Beszeda,T.Kocsis, 'Behaviour of discontinuous gold films on SrTiO<sub>3</sub> substrates under annealing', *Applied Surface Science*, 253, (2006), 1160-1164
- 34) Chr. Argirusis, J.Grosse-Brauckmann, 'Water as a source for oxygen incorporation into acceptor doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals', *Solid State Ionics*, 192, (2011), 21-24
- 35) R.E. de Lamaestre, H.Bernas, 'Effect of diffusion on ion beam-synthesized PbS nanocrystals', *Nuclear Instruments and methods in Physics Research B*, 216, (2004), 402-406



# Παραρτήματα

## Παράρτημα I

### Η μέθοδος Verneuil<sup>12</sup>

Η μέθοδος **Verneuil**, που είναι γνωστή επίσης και ως flame-fusion process, είναι μία μέθοδος παρασκευής συνθετικών ρουμπινιών και ζαφειριών (rubies and sapphires). Η μέθοδος που αρχικά αναπτύχθηκε το 1902 από ένα γάλλο χημικό, τον Auguste Verneuil, παράγει ένα συνθετικό κρύσταλλο (μάζα αλουμίνας με τα ίδια φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά, όπως το κορούνδιο), από ορυκτό λεπτών φύλλων αλούμινας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Με μικρές τροποποιήσεις, αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για την παραγωγή σπινελίου, ρουτίλιο, και τιτανικό στρόντιο. Υψηλής καθαρότητας αλούμινα (στην περίπτωση μας τιτανικό στρόντιο ( $\text{SrTiO}_3$ )) τοποθετείται σε ένα δοχείο με ένα λεπτό κόσκινο στη βάση της. Όταν το δοχείο χτυπηθεί από ένα μηχανικά ενεργοποιούμενο σφυρί, το τιτανικό στρόντιο πέφτει μέσα από το κόσκινο στο κάτω μέρος σε έναν κλειστό χώρο. Το οξυγόνο περνά σε αυτό το χώρο και μεταφέρει τα σωματίδια στην έντονη θερμότητα στο κεντρικό τμήμα της φλόγας, όπου διαχέονται και πέφτουν πάνω στην λιωμένη πάνω επιφάνεια του κρυστάλλου σαν σταγόνες. Τα χαρακτηριστικά της φλόγας και ο ρυθμός της τροφοδοσίας και η μείωση των κρυστάλλων προσαρμόζονται για την παραγωγή ενός κρυστάλλου ενιαίας διαμέτρου. Η θερμοκρασία της άνω επιφάνειας του κρυστάλλου διατηρείται λίγο πάνω από το σημείο τήξης, το οποίο για άχρωμο ζαφείρι είναι  $2030^\circ\text{C}$ . Όταν ένας κρύσταλλος φτάσει στο επιθυμητό μέγεθος, συνήθως 150 έως 200 καράτια, η κάμινος κλείνει, και ο κρύσταλλος ψύχεται. Κατά τη διάρκεια της ψύξης, επειδή η εξωτερική επιφάνεια ψύχεται πιο γρήγορα από την εσωτερική, παρατηρείται παραμόρφωση (strain). Το φαινόμενο αυτό προκαλεί σημαντική απώλεια από ρωγμές κατά τη διαδικασία κατασκευής. Η παραμόρφωση απομακρύνεται με την κατάτμηση του κρυστάλλου κατά μήκος, η οποία γίνεται προκαλείται από το σπάσιμο του επίμηκες στελέχους του. Μερικά υπολείμματα στελέχους δεν ζημιώνουν τον κρύσταλλο και στις περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές χρήσεις έχει παραμείνει σε μισό-κρυστάλλους που αναπτύσσονται από διάσπαση. Κρύσταλλοι απαλλαγμένοι από παραμορφώσεις, μπορούν να παραχθούν από ανόπτηση στους  $1950^\circ\text{C}$ .

Συνθετικό κορούνδιο.

Πριν από το 1940 όλα τα συνθετικό κορούνδιο κατασκευαζόταν στην Ελβετία, τη Γερμανία και τη Γαλλία. Για αρκετά χρόνια μετά την ανακάλυψη της διαδικασίας κατασκευής, το σύνολο της παραγωγής χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή πολύτιμων λίθων. Το συνθετικό ρουμπίνι ήταν το κυρίαρχο προϊόν και παραγόταν με τη χρήση ένα ιδιαίτερου μείγματος αλουμινίου και οξειδίου του χρωμίου: 5% οξείδιο του χρωμίου ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) παράγει έναν κρύσταλλο με μια απαλή-ροζ απόχρωση και 6% μια βαθύ-κόκκινη. Όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό του οξειδίου του χρωμίου, τόσο πιο δύσκολο είναι να ελεγχθεί η αύξηση του κρυστάλλου και τόσο μεγαλύτερη η απώλεια από το ράγισμα στην ψύξη. Το μπλε ζαφείρι παράγεται με την προσθήκη σιδήρου και τιτανίου, το πράσινο από κοβάλτιο, και το κίτρινο από το νικέλιο και από τα οξείδια του μαγνησίου.

Ρουμπίνια και ζαφείρια αστέρων (Star rubies and sapphires), αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά το 1947 στις Ηνωμένες Πολιτείες, παρασκευάζονται με την προσθήκη 1% ρουτιλίου (οξείδιο του τιτανίου,  $\text{TiO}_2$ ) στην αρχική σκόνη, σχηματίζοντας

κρυστάλλους με το συνήθη τρόπο και στη συνέχεια με θερμική επεξεργασία τους σε θερμοκρασίες μεταξύ 1100 και 1500°C. Το ρουτίλιο σχηματίζει μικρούς κρυστάλλους που μοιάζουν με βελόνα που είναι προσανατολισμένες κατά μήκος της εξαγωνικής επιφάνειας στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Αυτά είναι παρόμοια με τους κρυστάλλους στο φυσικό ζαφείρι αστέρων (star sapphires). Τα συνθετικά διαμάντια έχουν μεγαλύτερη και πιο ευδιάκριτα ανεπτυγμένα αστέρια από τους φυσικούς κρυστάλλους. Είναι πολύ δύσκολο να γίνει διάκριση μεταξύ φυσικών και συνθετικών άχρωμων ζαφειριών. Οι φυσικοί κρύσταλλοι έχουν μικροσκοπικούς ακανόνιστου σχήματος εγκλεισμούς (αερίων και υγρών). Αντίθετα οι συνθετικοί κρύσταλλοι εμφανίζουν συνήθως μικροσκοπικές ρωγμές. Κάτω από το μικροσκόπιο, χρωματισμένοι συνθετικοί λίθοι εμφανίζουν καμπύλες παράλληλες με την επιφάνεια του κρυστάλλου. Αυτές οι ρωγμές αντιπροσωπεύουν ανόμοια κατανομή του αποχρωματισμού (pigmentation). Περιστασιακά, ειδικά στο μπλε ζαφείρι, είναι ορατό και με γυμνό μάτι.

## Παράρτημα II

### Η error function $\operatorname{erf}z$ <sup>48</sup>

Μία συνηθισμένη μαθηματική συνάρτηση, για την οποία υπάρχει μεγάλη βιβλιογραφία είναι η error function, που συνήθως γράφεται ως  $\operatorname{erf} z$  και για την οποία ισχύει:

$$\operatorname{erf}z = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z e^{-n^2} dn \quad (18)$$

Η συνάρτηση αυτή έχει τις ακόλουθες ιδιότητες:

$$\operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf}z, \operatorname{erf}(0) = 0, \operatorname{erf}(\infty) = 1 \text{ και } \operatorname{erfc}z = 1 - \operatorname{erf}z$$

όπου ως  $\operatorname{erfc}$  αναφέρεται ως το complement της error-function. Η error function εισέρχεται στην επίλυση ενός προβλήματος διάχυσης ως συνέπεια του αθροίσματος της επίδρασης μιας σειράς η οποία επιφέρει μια εκθετική συμβολή.

<sup>48</sup> J.Crank, 'The mathematics of Diffusion', 2<sup>nd</sup> edition Oxford (1975),21