



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΣΕ ΚΕΡΑΜΙΚΟ
ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ

Διπλωματική Εργασία

Ιωάννης Φ. Καϊματζόγλου

Επιβλέπων Καθηγητής: Αθηνά Τσετσέκου, Αν. Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΣΕ ΚΕΡΑΜΙΚΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ

Διπλωματική Εργασία

Ιωάννης Φ. Καϊματζόγλου

Επιβλέπων Καθηγητής: Αθηνά Τσετσέκου, Αν Καθηγήτρια

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή

Δρ. Αθηνά Τσετσέκου, Αν. Καθηγήτρια.....

Δρ. Κωνσταντίνος Ράπτης, Καθηγητής.....

Δρ. Ιωάννης Ράπτης, Αν. Καθηγητής.....

ΑΘΗΝΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012

Μιας και η πλειοψηφία των ανθρώπων συνήθως δεν ενδιαφέρεται για μια βαθύτερη πνευματική αναζήτηση, αλλά αρκείται στα υλικά αγαθά που προσφέρει η κοινωνία στην οποία βρίσκεται ένα άτομο, κάτι το οποίο είναι χρονοανεξάρτητο από όσο δείχνει η εμπειρία, πρέπει να σημειωθεί κάτι. Η επιστήμη δεν διαμορφώνεται από κάποιο “άυλο χέρι” που γνωρίζει τα πάντα και εξελίσσει την ιστορία του ανθρώπου επάνω στην Γη.

Οι καθηγητές οι οποίοι διαμόρφωσαν την τελική μορφή αυτής της μελέτης, ήταν οι Αθηνά Τσετσέκου, Ιωάννης Ράπτης και Κωνσταντίνος Ράπτης. Ο Δρ. Ιωάννης Ράπτης, ανοίγοντας μία “πόρτα” συνεργασίας κατά την εκδήλωση ενδιαφέροντος για μελέτη κελιών καύσεως με την ΣΜΜΜ, την ίδια στιγμή που στην ΣΕΜΦΕ υπήρχε αδράνεια για ένα τόσο επίκαιρο ζήτημα, έδειξε την θέλησή του να δώσει διέξοδο στο επιστημονικό ενδιαφέρον. Η Δρ. Αθηνά Τσετσέκου, πιστεύοντας στον στόχο αυτόν, ανέλαβε την ευθύνη της επίβλεψης της εργασίας, με σπάνιο ενδιαφέρον για κάθε πειραματικό αποτέλεσμα και την επιβεβαίωσή του. Ο Δρ. Κωνσταντίνος Ράπτης, με τις γνώσεις του πάνω στα κεραμικά υλικά, δέχτηκε ευχάριστα την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, δίνονται ευχαριστίες, στην Ιωάννα Κίτσου, την Ελένη Ρούσση, την Δέσποινα Μπρασινίκα και την Φωτεινή Πετρακλή που προσέφεραν κάτι και στην παρούσα έρευνα. Ως διδακτορικές φοιτήτριες, δεν διευκόλυναν μόνο την διεκπεραίωση των εργαστηριακών πειραμάτων, αλλά δημιούργησαν και ένα περιβάλλον επιστημονικής δραστηριότητας, μέσα στο οποίο ο ενδιαφερόμενος βρίσκει την δυνατότητα ελεύθερης έκφρασης. Ο χώρος του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας, οι επιστημονικοί συνεργάτες και όλοι οι φοιτητές, δίνουν ένα παράδειγμα για το τι είναι ικανοί να πετύχουν οι άνθρωποι που γνωρίζουν τον στόχο τους.

Γράφοντας τα παραπάνω, όλες οι επίπονες διαδικασίες που υπήρξαν κατά την χρονική διάρκεια της διπλωματικής εργασίας, μένουν ως ευχάριστα στοιχεία ανάμεσα σε πολλές άλλες αναμνήσεις που διαμορφώνουν μία περίοδο σπουδαστικής εξερεύνησης.

Η αιτία που κάθε φορά αναγκάζει κάποιον να αισθάνεται ευθύνη απέναντι στην γνώση, είναι η στάση των προγόνων του και των γονέων του κατά την ανάπτυξή του. Είναι το “άυλο χέρι”, και είναι αυτό που σε μαθαίνει πως ποτέ κανείς δεν θα ξέρει τα πάντα, αλλά όμως, εκείνος που από όλα τα υπόλοιπα όντα έχει την ικανότητα να μάθει τα πάντα είναι ο άνθρωπος. Στους δικούς μου,

Φώτη και Αζνίβ

Περίληψη	6
Εισαγωγή.....	8
Κεφάλαιο 1: Ιδιότητες της Ζirkονίας	10
1.1 Φυσικές Ιδιότητες	11
1.1.1 Κρυστάλωση	11
1.1.2 Αλλαγή Φάσης.....	11
1.2 Σταθεροποίηση της Δομής	12
1.2.1 Τρόποι Σταθεροποίησης	12
1.2.2 Σταθεροποίηση με Υττρια	12
1.2.3 Μηχανική Αντοχή	13
Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό Μέρος Ζirkονιούχων Υμενίων	14
2.1 Δομικά Στοιχεία.....	15
2.1.1 Ηλεκτροχημικές Αντιδράσεις	15
2.1.2 Τμήματα των Sofc	17
2.2 Μορφές Κελιών	20
2.2.1 Μορφές Sofc	20
2.2.2 Κυλινδρική Κατασκευή	20
2.2.3 Κωνική Κατασκευή.....	21
2.2.4 Σύστημα Κελιών.....	22
2.2.5 Επίπεδη Κατασκευή	24
2.3 Βελτίωση Ηλεκτρολύτη	26
2.3.1 Βελτίωση Υλικών.....	26
2.3.2 Βελτίωση Κατασκευής	26
2.4 Εξέλιξη Sofc με Μελέτη Μεταβλητών	29
2.4.1 Προσδοκίες	29
2.4.2 Αντίσταση	29
2.4.3 Πίεση	30
2.4.4 Θερμοκρασία.....	31
2.4.5 Αναλογίες Στοιχείων	33
2.4.6 Σύνθεση και Ρυθμός Κατανάλωσης Αερίων.....	36
2.4.7 Καθαρότητα Στοιχείων.....	37
2.4.8 Πυκνότητα Ρεύματος.....	39
2.4.9 Χρόνος Ζωής.....	40
2.4.10 Ο Ρόλος του Ce	40
Κεφάλαιο 3: Κελιά Καύσεως	42
3.1 Εισαγωγή	43
3.1.1 Ιστορική Αναδρομή.....	43
3.1.2 Κατηγορίες Κελιών	44
3.1.3 Τρόπος Λειτουργίας	45
3.2 Απώλειες.....	47
3.2.1 Ενεργή και Ωμική.....	47
3.2.2 Συγκεντρωτική	48
3.3 Γενικά Χαρακτηριστικά Απόδοσης	50
3.3.1 Διαφορά Sofc και Μηχανών Εσωτερικής Καύσεως	50
3.3.2 Συντελεστής Απόδοσης.....	51
3.3.3 Συσχέτιση Απόδοσης και Πυκνότητα Ρεύματος.....	52
3.3.4 Θερμοδυναμική Ανάπτυξη των Σχέσεων Nernst	52
3.3.5 Απόδοση σε Κελιά Καύσεως και Μηχανών Εσωτερικής Καύσεως	54
3.4 Συνθήκες Ιδανικής Λειτουργίας	56
3.4.1 Απώλειες και Δυναμικά Λειτουργίας.....	56
3.4.2 Σχέσεις Nernst και Επιδώσεις	59

3.4.3 Καύσιμα	60
3.4.4 Ισχύς	62
3.4.5 Πίεση, Θερμοκρασία και Ρυθμός Κατανάλωσης Καυσίμου	63
Κεφάλαιο 4: Βελτιστοποίηση Δυναμικού Λειτουργίας.....	70
4.1 Μέθοδοι Παρασκευής	71
4.1.1 Γενική επιροή αγωγιμότητας-καυσίμων και θερμοκρασίας στην τεχνολογία	71
4.1.2 Μέθοδοι Μερικής Συμπήκνωσης και Διάλυσης	72
4.1.3 Σύνθεση Ζirkονίας Παρουσία Οργανικού Διαλύτη και Χρήση Ύττριας	74
4.1.4 Σύνθεση Δημητριάς σε NH ₄ OH.....	75
4.2 Βελτιστοποίηση Λειτουργίας	77
4.2.1 Τρόποι Βελτίωσης.....	77
4.2.2 Αποτελέσματα Αύξησης Ηλεκτρολυτικής Επιφάνειας	77
4.2.3 Περαιτέρω Ανάλυση.....	80
Κεφάλαιο 5: Πειραματικό Μέρος.....	82
5.1 Sol-Gel Αλουμίνιο και διάβρωση	83
5.1.1 Εισαγωγή στην Τεχνική Επικάλυψης.....	83
5.1.2 Πρόδρομες ενώσεις	84
5.1.3 Υδρόλυση και Συμπήκνωση	85
5.1.4 Πήξη	87
5.1.5 Γήρανση	87
5.1.6 Ξήρανση.....	87
5.1.7 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Μεθόδου Sol-Gel.....	88
5.1.8 Εφαρμογές της Μεθόδου Sol-Gel	89
5.2 Dip-Coating: Τεχνική Εναπόθεσης.....	91
5.2.1 Πλεονεκτήματα Τεχνικής	91
5.2.2 Στάδια Τεχνικής	91
5.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού.....	93
5.3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-SEM.....	93
5.3.2 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων X-XRD.....	96
Κεφάλαιο 6: Πειραματικά Αποτελέσματα	100
6.1 Ανάπτυξη Sol-Gel Επικάλυψης με Αιθυλοακετόνη	101
6.1.1 Σύνθεση χωρίς συνδέτη πολυαιθυλενογλυκόλης Peg 2000.....	103
6.1.2 Σύνθεση με 0,2 gr συνδέτη πολυαιθυλενογλυκόλης Peg 2000.....	107
6.1.3 Σύνθεση με 0,4 gr συνδέτη πολυαιθυλενογλυκόλης Peg 2000.....	113
6.2 Ανάπτυξη Sol-Gel επικάλυψης με προπανόλη.....	115
6.2.1 Σύνθεση με 0,2 gr συνδέτη πολυαιθυλενογλυκόλης Peg 2000.....	117
6.3 Ανάπτυξη Sol-Gel επικάλυψης με αιθυλοακετόνη και επιτυχής σχηματισμός YSZ119	
6.3.1 Σύνθεση με συνδέτη πολυαιθυλενογλυκόλης Peg 4000.....	122
6.3.2 Σύνθεση με συνδέτη πολυαιθυλενογλυκόλης Peg 400.....	128
6.4 Αναλύσεις EDS και XRD.....	130
Συμπεράσματα	135
Συνομογραφίες.....	136
Αναφορές	137
Γενική Βιβλιογραφία.....	139

.....
Όνομα Επώνυμο

© (2006) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Μελετάται ένα θέμα που επηρεάζει τις φυσικές πηγές του πλανήτη, τις ισχυρότερες βιομηχανικές οικονομίες που είναι οι αυτοκινητοβιομηχανίες, όπως επίσης και την καθημερινότητα των ανθρώπων, λόγω της ενεργειακής δαπάνης.

Στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφονται οι φυσικές ιδιότητες της ζirkονίας όπως επίσης και διαδικασίες που οδηγούν στην σταθεροποίηση της δομής της έτσι ώστε να γίνεται χρήσιμη σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές.

Το δεύτερο κεφάλαιο περιγράφει τα κελιά καύσεως στερεού οξειδίου, τα οποία χρησιμοποιούν το κεραμικό που θα μελετήσουμε διεξοδικά, την ζirkονία. Υπάρχουν διάφορες δομές και μορφές που μπορούμε να μελετήσουμε όπως επίσης και πολλές δυνατότητες βελτίωσης και εξέλιξής τους.

Στο τρίτο κεφάλαιο, περιγράφονται τα βασικά στοιχεία που σχετίζονται με τα κελιά καύσεως. Περιγράφεται ο τρόπος λειτουργίας τους και τα προβλήματα που αντιμετωπίζει κανείς όταν χρησιμοποιούνται στην παραγωγή έργου.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά σε ένα τελευταίο επίτευγμα των Πανεπιστημίων της California και της Osaka, όπου έγινε δυνατή η λειτουργία μίας συγκεκριμένης δομής κελιού καύσεως στο οποίο οι ωμικές αντιστάσεις μετρήθηκαν να προσεγγίζουν την μηδενική τιμή. Αν και η αύξηση της επιφάνειας, η οποία οδήγησε σε αυτό το αποτέλεσμα δεν ήταν δυνατόν να εφαρμοσθεί κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων μας, το αποτέλεσμα παρουσιάζεται ώστε να δοθεί μία πλήρης εικόνα του τρέχοντος επιπέδου λειτουργίας των κελιών καύσεως.

Το πέμπτο κεφάλαιο δίνει τα βασικά στοιχεία στον αναγνώστη που θα τον κάνουν να αποκτήσει μία εικόνα για τις μεθόδους και τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστήριο για την ανάπτυξη της επικάλυψης των νανοκρυστάλλων ζirkονίας σε υπόστρωμα αλούμινας.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα μετά από μία σειρά μελετών σχετικά με τη ζirkονία, σταθεροποιημένης με ύττρια ή δημητρία. Με την τεχνική sol-gel έγινε εφικτή η παρασκευή ενός υμενίου ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια YSZ (yttria stabilized zirconia). Η αλλαγή κάποιων παραμέτρων οδήγησε σε αρκετά αποτελέσματα που μελετήθηκαν μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

Τέλος, η εργασία ολοκληρώνεται με την παρουσίαση των συμπερασμάτων.

Λέξεις Κλειδιά.

Ζirkονία, Αλούμινα, Ύττρια, Κελιά Καύσεως Στερεού Οξειδίου, Μηχανές Εσωτερικής Καύσεως, Νανοκατασκευή Συστοιχίας Εξαγωνικών Πυραμίδων, Τεχνική Λύματος-Πηκτής

Abstract

The present work analyzes an issue that affects the natural resources of the planet, the strongest industrial economies which are the automotive, as well as people's daily life, because of energy costs.

The first section describes the physical properties of zirconia as well as processes that stabilize the structure in order to be useful in various technological applications.

The second chapter describes the solid oxide fuel cells, which use the compound that will be studied, the zirconia. There are various structures and forms that we can study as well as many opportunities for improvements and advancements.

The third chapter describes the basic elements associated with the fuel cells. Describing how they work and the problems encountered when they are used in production work.

The fourth chapter refers to a last achievement of the Universities of California and Osaka, where a particular fuel cell structure was enabled to function in which the ohmic resistance was measured to be close to zero. Although the increase of the surface, which led to this result, could not be directly applied in our experiments, our result is presented in order to give a complete overview of the current state-of-the art in fuel cells.

The fifth chapter describes the basic methods and techniques that were employed in the laboratory to develop nanocrystalline zirconia coatings on alumina substrate.

The sixth chapter presents the experimental results concerning the development of yttria stabilized zirconia (YSZ) films with the sol-gel technique. A discussion of the important parameters that affected the quality of these films as observed by scanning electron microscope (SEM) is also taking place.

Finally, the work is completed with the description of the conclusions.

Keywords.

Zirconia, Alumina, Yttria, Solid Oxide Fuel Cells, Heat Engines, Hexagonal Pyramid Array Nanostructure, Sol-Gel Technique.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα κελιά καύσεως είναι συστήματα μετατροπής ενέργειας. Μετασηματίζουν την χημική ενέργεια του εισερχόμενου καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια, με την βοήθεια φυσικά του οξυγόνου.

Αποτελούν το επόμενο βήμα στην τεχνολογία παραγωγής ενέργειας, εξαιτίας του συνδυασμού υψηλής απόδοσης-χαμηλών ρύπων. Έχοντας ως κύριο καύσιμο το υδρογόνο, η λειτουργία τους ενισχύεται κατά την παράλληλη χρήση διαφόρων υδρογονανθράκων, κάτι που τα κάνει να ξεχωρίζουν από τις υπόλοιπες διατάξεις/συσσωρευτές οι οποίες αναπτύσσουν διαφορά δυναμικού, αλλά χωρίς συνεχόμενη παροχή καυσίμου όπως γνωρίζουμε από την καθημερινή εμπειρία μας. Βέβαια και οι συσσωρευτές (μπαταρίες), έχουν ίδια δομή με τα κελιά καύσεως.

Τα κελιά καύσεως τα συναντούμε σε διάφορα μεγέθη, ανάλογα με την διαφορά δυναμικού που έχουν σχεδιαστεί να αναπτύσσουν. Κατά την λειτουργία τους παράγουν νερό και θερμότητα, η οποία σε ορισμένες περιπτώσεις επαναχρησιμοποιείται με διαφόρους τρόπους. Τα δομικά στοιχεία που παρατηρούνται σε ένα κελί, είναι η άνοδος, ο ηλεκτρολύτης και η κάθοδος, και είναι δύο οι αντιδράσεις που σχετίζονται με την ανάπτυξη ηλεκτρικού ρεύματος οι οποίες πραγματοποιούνται στις διεπιφάνειες των παραπάνω τμημάτων. Το πιο ενδιαφέρον από φυσικής έρευνας στοιχείο όμως, είναι ο ηλεκτρολύτης. Είναι το τμήμα του κελιού, όπου αναπτύσσεται αγωγιμότητα ιόντων που φέρουν ηλεκτρόνια, τα οποία πρέπει να μεταφερθούν από την κάθοδο στην άνοδο. Κάτι τέτοιο πραγματοποιείται με επιλογή κατάλληλου υλικού, το οποίο θα πρέπει καταρχάς να αναπτύσσει μέσα του φαινόμενα διάχυσης, να είναι αγωγίμο σε ιόντα και να έχει μηδενική αγωγιμότητα ηλεκτρονίων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, πρέπει να είναι ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες και σε διάφορες μηχανικές καταπονήσεις. Ακόμα, στην άνοδο η αντίδραση απελευθερώνει ηλεκτρόνια και παράγεται νερό και στην κάθοδο σχηματίζονται τα ιόντα που θα μεταφερθούν διάμεσο του ηλεκτρολύτη.

Υπάρχουν οι εξής κατηγορίες κελιών καύσεως. Αρχίζοντας με αυτά που έχουν την χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας, αναφέρουμε τα PEMFC. Είναι αρχικά των proton exchange membrane fuel cell, που έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε ο ηλεκτρολύτης τους να είναι μία πολυμερική μεμβράνη που να είναι καλός αγωγός πρωτονίων και φυσικά μεσολαβεί ανάμεσα σε άνοδο και κάθοδο. Σε θερμοκρασίες ίδιας τάξης μεγέθους, λειτουργούν τα AFC (alkaline fuel cell) που χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη αλκαλικά υγρά διαλύματα, όπως καυστικό κάλιο και τα PAFC (phosphoric acid fuel cell) που χρησιμοποιούν πυκνό φωσφορικό οξύ. Τα αμέσως επόμενα είναι τα MCFC, που είναι αρχικά των molten carbonate fuel cell και χρησιμοποιούν τηγμένο ανθρακικό άλας και επιτρέπει την ροή ανθρακικών ιόντων. Την επόμενη κατηγορία εκπροσωπούν τα SOFC αρχικά των solid oxide fuel cell, που για ηλεκτρολύτη έχουν την σταθεροποιημένη με ύττρια ζirkονία.

Οι κυριότερες τεχνολογικές εφαρμογές των κελιών καύσεως σχετίζονται με τον χώρο της αυτοκινητοβιομηχανίας. Οικολογική είναι όμως η βασικότερη αιτία που οδηγεί στην πραγματοποίηση του επόμενου βήματος, ύστερα από τις μηχανές εσωτερικής καύσεως (M.E.K.) και τα ηλεκτροκίνητα με μπαταρίες οχήματα. Συγκεκριμένα, η καταστροφή του περιβάλλοντος από την βιομηχανική επανάσταση έως σήμερα στην οποία συνέβαλαν και οι M.E.K., όπως επίσης και το υψηλό ενεργειακό κόστος κατασκευής συσσωρευτών με τον μικρό χρόνο ζωής που τελικά τα χαρακτηρίζει, δίνει ως μοναδική διέξοδο την τεχνολογία κελιών καύσεως. Αν και τα SOFC χαρακτηρίζονται από υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας, κάτι που καθυστερεί αρκετά τον χρόνο εκκίνησης ενός αυτοκινήτου, ταιριάζουν για μία τέτοια εφαρμογή όπως θα δούμε στην παρακάτω εργασία.

Κύριος σκοπός μας όμως είναι η ανάπτυξη ηλεκτρολυτικής επιφάνειας, μιας και αποτελεί την σημαντικότερη πρόκληση από ερευνητικής άποψης όπως αναφέραμε. Το ενδιαφέρον για την εφαρμογή των κελιών καύσεως στην καθημερινή μηχανοκίνητη ζωή, θέτει ως αντικείμενο μελέτης την σταθεροποιημένη με ύττρια ζirkονία, η οποία είναι το βασικότερο δομικό στοιχείο των SOFC. Αφού λοιπόν κατανοήσουμε σε βάθος τα συστατικά στοιχεία και την δομή των κελιών καύσεως στερεού οξειδίου, όπως και την γενικότερη λειτουργία των κελιών αναφέροντας κάποιο από τα τρέχοντα επιτεύγματα στο χώρο, θα ασχοληθούμε με την ανάπτυξη μίας επικάλυψης. Αυτό θα γίνει επιλέγοντας την κατάλληλη τεχνική που θα μας οδηγήσει στην δημιουργία νανοκρυστάλλων ζirkονίας ελπίζοντας πως θα οδηγηθούμε σε θετικά αποτελέσματα, ανεξάρτητα από τους αρνητικούς παράγοντες του υποστρώματος της αλούμινας (όπως το υψηλό πορώδες). Ας αρχίσουμε όμως να αναλύουμε τα πράγματα.

Κεφάλαιο 1

Ιδιότητες της ζirkονίας

1.1 Φυσικές ιδιότητες

1.1.1 Κρυστάλλωση

Το ζirkόνιο (Zr^{+4}) είναι ένα στοιχείο μικρό σε σχέση με τα υπόλοιπα άτομα, ανάλογα και με το υψηλό φορτίο που φέρει, το οξειδίο του οποίου είναι ένωση της μορφής AB_2 και συμπεριφέρεται ως ένα ιοντικό ψαθυρό κεραμικό. Παρουσιάζει ψαθυρότητα ως ένα “ψαθυρό στοιχείο κατά Griffith” όπως και το κορούνδιο ($\alpha-Al_2O_3$) και τα υπόλοιπα κεραμικά. Σχηματίζει διάφορες κρυσταλλικές δομές μεταξύ των οποίων και κυβική διάταξη κατιόντων μέγιστης πυκνότητας που ακολουθεί την δομή φθορίτη CaF_2 . Ο λόγος των ακτινών r/r' όπου r η ακτίνα του κατιόντος Zr^{+4} και r' η ακτίνα του ανιόντος O^{2-} πλησιάζει οριακά την τιμή ιδανικής πρότυπης δομής φθορίτη $r/r'=0,57$. Τα οκτώ O^{2-} γύρω από ένα Zr^{+4} οδηγούνται σε έναν σχηματισμό κυβικής διάταξης ή με άλλα λόγια τέσσερα Zr^{+4} πλαισιώνουν τετραεδρικά ένα O^{2-} έχοντας καταλάβει όλες τις τετραεδρικές θέσεις. Υπάρχουν τέσσερις τυπικές μονάδες ανά κυψελίδα [$Zr^{+4}2O^{2-}$], όπου Zr^{+4} και $2O^{2-}$ είναι η βάση του πλέγματος. Αντίστοιχα, λέμε ότι είναι κυβικά συντεταγμένα με αριθμό σύνταξης 8 και τετραεδρικά συντεταγμένα με αριθμό σύνταξης 4.

1.1.2 Αλλαγή φάσης

Το οξειδίο του ζirkονίου ανάλογα με την θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται, έχει και την αντίστοιχη φάση. Σε θερμοκρασίες από $40\text{ }^\circ\text{C}$ – $1200\text{ }^\circ\text{C}$ και γενικότερα κάτω των $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (όπου συναντάμε τον μπαντελείτη να είναι ο φορέας του ZrO_2 ως ελεύθερη μορφή στη φύση, η οποία δεν συνίσταται προς χρήση λόγω υψηλού επιπέδου ραδιενέργειας εκτός των προβλεπόμενων ορίων εξαιτίας της ύπαρξης ουρανίου και θορίου) διακρίνουμε την μονόκλινη m-phase, με τη στοιχειώδη κυψελίδα να έχει πλευρές $a=0,5174\text{nm}$, $b=0,5266\text{nm}$, $c=0,5308\text{nm}$ και η γωνία $\beta=80,8^\circ$. Πάνω από τους $1000\text{ }^\circ\text{C}$, και πιο συγκεκριμένα από $1150-2680\text{ }^\circ\text{C}$ η μονοκλινή στοιχειώδη κυψελίδα παίρνει τετραγωνική μορφή και οι πλευρές γίνονται $a=0,50\text{nm}$ και $c=0,18\text{nm}$, με την γωνία να είναι $\beta=90^\circ$. Αυτή είναι η t-phase δομή.

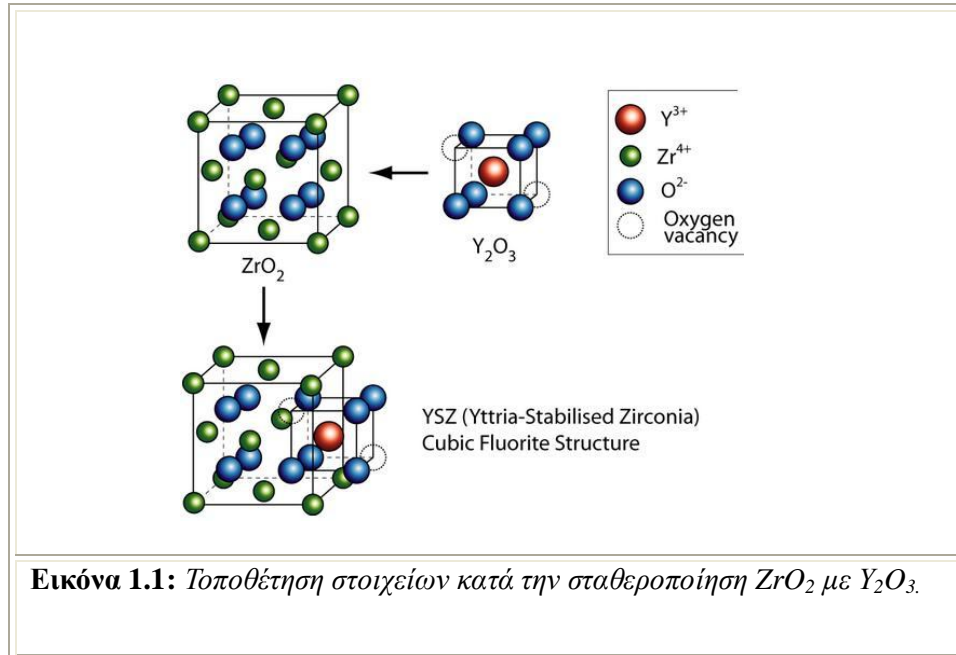
Στους $2280-2850\text{ }^\circ\text{C}$, και συγκεκριμένα άνω των $2680\text{ }^\circ\text{C}$ παρατηρείται η κυβική c-phase. Από ένα πολύεδρο, η δομή μετασχηματίζεται σε κυβική τύπου φθορίτη μέσω ελαστικών μετασχηματισμών.

Οι αλλαγές φάσεως που αφορούν την ζirkονία είναι ετερογενείς, δηλαδή υπάρχει πιθανότητα συνύπαρξης και μετασχηματισμένου και μη μετασχηματισμένου υλικού. Επίσης είναι ευμετάβλητη η αλλαγή φάσης, μιας και υπάρχει μεγάλη ευαισθησία σε τάσεις, ειδικά όταν το υλικό είναι σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σημειώνονται αλλαγές στις θέσεις των στοιχείων με περιφερειακή μετακίνησή τους κατά $0,12\text{ nm}$ [1].

1.2 Σταθεροποίηση της δομής

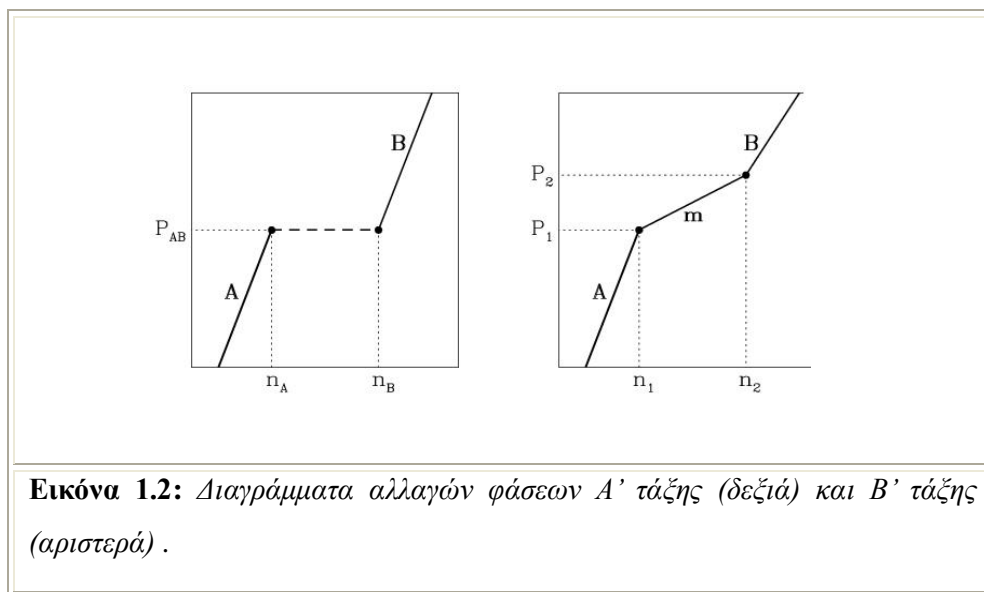
1.2.1 Τρόποι σταθεροποίησης

Ο μετασχηματισμός από την μονοκλινική στην τετραγωνική φάση είναι μαρτενσιτικού τύπου συνοδευόμενος από αύξηση όγκου 3% με παράλληλη ανάπτυξη ρωγμών κατά την ψύξη του υλικού. Για την αποφυγή του φαινομένου, προσθέτονται οξείδια Ca, Mg, Y ή Ce δηλαδή CaO, MgO, Y₂O₃ ή CeO₂ που οδηγούν σε σχηματισμό στερεών διαλυμάτων σταθεροποιώντας την δομή.



1.2.2 Σταθεροποίηση με ύττρια

Η μέγιστη διαλυτότητα της Y₂O₃ στη ζirkονία είναι 8% κατά mol. Με προσθήκη 8% κατά mol Y₂O₃ αναπτύσσεται η πλήρως σταθεροποιημένη ζirkονία, FSZ (Fully Stabilized Zirconium) που έχει κυβική δομή και παρουσιάζει ιοντική αγωγιμότητα. Σε ποσοστό από 3% έως 5% προκύπτει η μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία, PSZ (Partially Stabilized Zirconium) η οποία αποτελείται και από τις τρεις φάσεις (κυβική, τετραγωνική, μονοκλινής). Αυτό παρατηρείται αφού η κυβική παρεμποδίζει τον πλήρη μετασχηματισμό της τετραγωνικής φάσης σε μονοκλινή και η ελαστική παραμόρφωση που αναπτύσσεται θα αντισταθμιστεί από την αύξηση του όγκου, χωρίς κάποιο πεδίο τάσεων να κατανέμεται στην δομή τελικά. Οι αλλαγές, είναι α΄ τάξης, δηλαδή η ελεύθερη ενέργεια είναι συνεχής ως προς θερμοδυναμικές μεταβλητές όπως P ή V ή T. Χαρακτηριστικό φαινόμενο που παρατηρείται είναι η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Μάλιστα παραμένει αμετάβλητη με αλλαγή της θερμοκρασίας. Ακόμα ο συντελεστής θερμικής γραμμικής διαστολής είναι πολύ υψηλός.



1.2.3 Μηχανική αντοχή

Η μηχανική αντοχή του συστήματος είναι επίσης πολύ καλή. Για ποσοστό κάτω του 3% εμφανίζεται τετραγωνική πολύ-κρυσταλλική ζirkονία TZP (Tetragonal Zirconium Polycrystals). Η δομή της αποτελείται από λεπτόκοκκους μεγέθους μικρότερους του 1 μ m εξαιρετικής μηχανικής αντοχής. Πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες παρουσιάζει επίσης και ο συνδυασμός ζirkονίας-αλούμινας [2],[3].

Κεφάλαιο

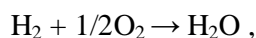
2

Θεωρητικό μέρος ζirkονιούχων υμενίων

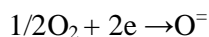
2.1 Δομικά στοιχεία

2.1.1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

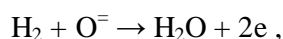
Οι ηλεκτροχημικές διαδικασίες που πραγματοποιούνται σχετίζονται κυρίως με το υδρογόνο και το οξυγόνο. Η πιο απλή αντίδραση ανάμεσα στα παραπάνω στοιχεία, είναι αυτή κατά την οποία σχηματίζεται το μόριο του νερού



Η αντίδραση που πραγματοποιείται εντός ενός κελιού καύσεως, παράγει και ηλεκτρικό ρεύμα. Συγκεκριμένα συμβαίνει το εξής. Το οξυγόνο έχει την δυνατότητα λήψης δύο επιπλέον ηλεκτρονίων, στην κάθοδο

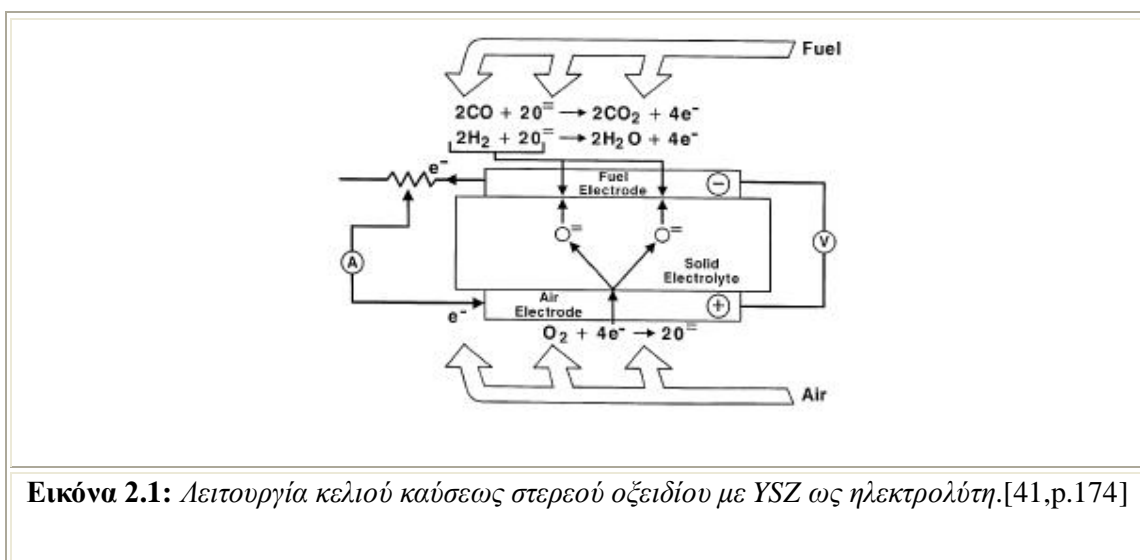


Στην άνοδο, ένα μόριο υδρογόνου λαμβάνει το ιονισμένο άτομο του οξυγόνου που έχει περάσει μέσα από τον ηλεκτρολύτη λόγω της ιοντικής του αγωγιμότητας, και αφού αποβάλει τα δύο ηλεκτρόνια, σχηματίζεται και το νερό

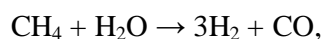
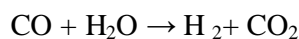


Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας διαφοράς δυναμικού, αφού στην άνοδο παρατηρείται πλεόνασμα αρνητικού φορτίου, αφού εκεί απελευθερώνονται τα ηλεκτρόνια. Στην κάθοδο, η συνεχόμενη εισαγωγή οξυγόνου δεν θα επιτρέψει την συγκέντρωση ηλεκτρονίων, αλλά όποια υπάρχουν θα μεταφέρονται μέσω αυτού από τον ηλεκτρολύτη στην άνοδο. Ορίζεται έτσι μία διαφορά δυναμικού σχετικά και αναπτύσσεται ηλεκτρικό ρεύμα, από τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά τον σχηματισμό νερού. Αυτά επιστρέφουν στην κάθοδο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Η αντίστοιχη σχέση Nernst που δίνει το δυναμικό που αναπτύσσεται κατά την παραπάνω αντίδραση είναι

$$E = E^0 + (RT/2F) \ln(P_{\text{H}_2}P_{\text{O}_2}^{1/2}/P_{\text{H}_2\text{O}})$$



Το μονοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο όπως και άλλοι υδρογονάνθρακες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα στα SOFC [4]. Συγκεκριμένα όμως για αυτές τις ενώσεις, οι αντιδράσεις τους με H₂O για παραγωγή υδρογόνου συμφέρουν, και οδηγούν σε υψηλότερες αποδόσεις από απευθείας χρήση CO ή CH₄. Αυτές είναι:



αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες. Φαίνεται ότι η χρήση του μεθανίου στην παραπάνω αντίδραση παραγωγής υδρογόνου, υπερτερεί σε αυτές τις διατάξεις και είναι προτιμότερο από το μονοξείδιο του άνθρακα. Δεν έχουν μελετηθεί βέβαια τόσο στο παρελθόν όσο και τελευταία η άμεση οξείδωση του μεθανίου για τα Sofc, από όσο φαίνεται στην βιβλιογραφία, κάτι που έχει γίνει για το μονοξείδιο του άνθρακα όμως.

2.1.2 Τμήματα των Sofc

Ο παρακάτω πίνακας 2.2, δείχνει τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί, σε κάθε τμήμα του κελιού, κυρίως για κελιά κυλινδρικού τύπου.

Component	ca. 1965	ca. 1975	Current Status ^a
Anode	<ul style="list-style-type: none"> • Porous Pt 	<ul style="list-style-type: none"> • Ni/ZrO₂ cermet^a 	<ul style="list-style-type: none"> • Ni/ZrO₂ cermet^b • Deposit slurry, EVD fixed^c • 12.5 x 10⁻⁶ cm/cm^oC • ~150 μm thickness • 20-40% porosity
Cathode	<ul style="list-style-type: none"> • Porous Pt 	<ul style="list-style-type: none"> • Stabilized ZrO₂ impregnated with praesodymium oxide and covered with SnO doped In₂O₃ 	<ul style="list-style-type: none"> • Doped lanthanum manganite • Extrusion, sintering • ~2 mm thickness • 11 x 10⁻⁶ cm/cm^oC expansion from room temperature to 1000^oC • 30-40% porosity

Component	ca. 1965	ca. 1975	Current Status ^a
Electrolyte	<ul style="list-style-type: none"> • Ytria stabilized ZrO₂ • 0.5-mm thickness 	<ul style="list-style-type: none"> • Ytria stabilized ZrO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Ytria stabilized ZrO₂ (8 mol% Y₂O₃) • EVD^d • 10.5 x 10⁻⁶ cm/cm^oC expansion from room temperature to 1000^oC • 30-40-μm thickness
Cell Interconnect	<ul style="list-style-type: none"> • Pt 	<ul style="list-style-type: none"> • Mn doped cobalt chromite 	<ul style="list-style-type: none"> • Doped lanthanum chromite • Plasma spray • 10 x 10⁻⁶ cm/cm^oC • ~100 μm thickness

Εικόνα 2.2: Κυριότερα δομικά στοιχεία κελιού καύσεως [5].

Στην άνοδο, για την κατασκευή της οποίας χρησιμοποιείται νικέλιο, περιέχει ποσοστό ζirkονίας σταθεροποιημένη με ύτριο. Κατά την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, συγκεντρώνονται ατμοί ZrO₂, μεταξύ ανόδου και ηλεκτρολύτη, δημιουργώντας επίστρωση που δεν είναι επιθυμητή. Κάτι τέτοιο, περιορίζεται με πυροσυσσωμάτωση της ανόδου. Ακόμα, εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας (~1000^oC) χάνεται η χημική συγκρότηση, περιορίζεται η αγωγιμότητα και χάνεται η ενιαία θερμομηχανική συμπεριφορά του κελιού.

Η κατασκευή του κελιού έχει βελτιστοποιηθεί. Τελευταία, χρησιμοποιείται μία ηλεκτροχημική διαδικασία κατά την οποία εναποθέτονται ατμοί γνωστή ως electrochemical vapor deposition

(EVD). Αυτό αποσκοπεί στην δημιουργία λεπτών υμένων ηλεκτροδίων και ηλεκτρολύτη που διασυνδέονται μέσω επίστρωσης. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με πυροσυσσωμάτωση σε όποια σημεία απαιτείται.

Η EVD, αναπτύχθηκε κυρίως στη Siemens Westinghouse ώστε να κατασκευάσει στα τέλη του 1998 τον ηλεκτρολύτη. Οι χημικές διαδικασίες που συμμετέχουν στην κατασκευή είναι γνωστές ως μέθοδοι γαλβανισμού και περιγράφονται από τις



Ατμοί χλωρίου εισάγονται από την μία πλευρά μιας κυλινδρικής επιφάνειας και οξυγόνο με H_2O από την άλλη. Τα αέρια στις δύο πλευρές του κυλίνδρου αντιδρούν και σχηματίζουν μία πυκνή και ομοιόμορφη στρώση οξειδίου. Ο ρυθμός εναπόθεσης ελέγχεται από την διάχυση των ιονισμένων σωματιδίων. Κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται με τον έλεγχο της συγκέντρωσης των φορέων του ηλεκτρικού φορτίου που συμμετέχουν στην αντίδραση όπως φαίνεται στην παραπάνω σχέση.

Η άνοδος αποτελείται από Ni, προσαρμοσμένη σε σκελετό ZrO_2 σταθεροποιημένη με Y_2O_3 . Αν ήταν κατασκευασμένη από 100% νικέλιο, θα είχε εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, αλλά 50% διαφορά στον θερμικό συντελεστή από τον ηλεκτρολύτη και την κάθοδο. Η αναλογία μεταξύ Ni και YSZ που χρησιμοποιείται είναι 30-70. Με την χρήση αυτού του συνδυασμού αναστέλλεται η ανεπιθύμητη πυροσυσσωμάτωση και επιτυγχάνεται συντελεστής θερμικής διαστολής συγκρίσιμος με το υπόλοιπο κελί. Ακόμα, δημιουργείται πορώδες σε ποσοστό 20-40% έτσι ώστε να πραγματοποιείται ελεύθερα μεταφορά μάζας των αντιδρώντων και των προϊόντων. Η κάθοδος δομείται με ενισχυμένο οξείδιο μαγγανίου-λανθάνιου. Όμοια με την άνοδο, είναι και αυτή μία πορώδης κατασκευή. Το υλικό διασύνδεσης των τμημάτων του κελιού, είναι συνήθως ενισχυμένο χρωμιούχο λανθάνιο. Πρέπει να είναι αδιαπέραστο από τα καύσιμα και τα οξειδωμένα αέρια. Παράλληλα πρέπει να είναι και καλός αγωγός ηλεκτρισμού. Ακόμα, οι διασυνδέσεις του κελιού, εκτίθενται στο περιβάλλον της καθόδου και της ανόδου. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να είναι χημικώς σταθερά κάτω από τις μερικές πιέσεις του οξυγόνου που αναπτύσσονται, αλλιώς θα προκαλέσουν δυσμενή αποτελέσματα ειδικά στους 1000°C.

Ο ηλεκτρολύτης πρέπει όπου απαιτείται να έχει μηδενικό πορώδες αφού η μεταφορά μάζας γίνεται με διάχυση ιόντων. Πρέπει ταυτόχρονα να είναι λεπτός έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι ωμικές απώλειες. Επιπλέον ο ηλεκτρολύτης πρέπει να χαρακτηρίζεται από αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου και ταυτόχρονα να έχει μηδενική ηλεκτρονική αγωγιμότητα, έτσι ώστε να διατηρούνται τα φορτία επάνω στο οξυγόνο. Η ζirkονία σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, γίνεται κατάλληλη για ηλεκτρολύτης, γιατί χαρακτηρίζεται από καθαρή αγωγιμότητα ανιόντων μέσα σε ένα μεγάλο φάσμα πίεσης του οξυγόνου, από μια ατμόσφαιρα έως 10^{20} atm.

Οι ειδικές ηλεκτρικές αντιστάσεις ενός κελιού στους 1000°C, υπό την παρουσία καυσίμων και αερίων στο περιβάλλον του, είναι [6]:

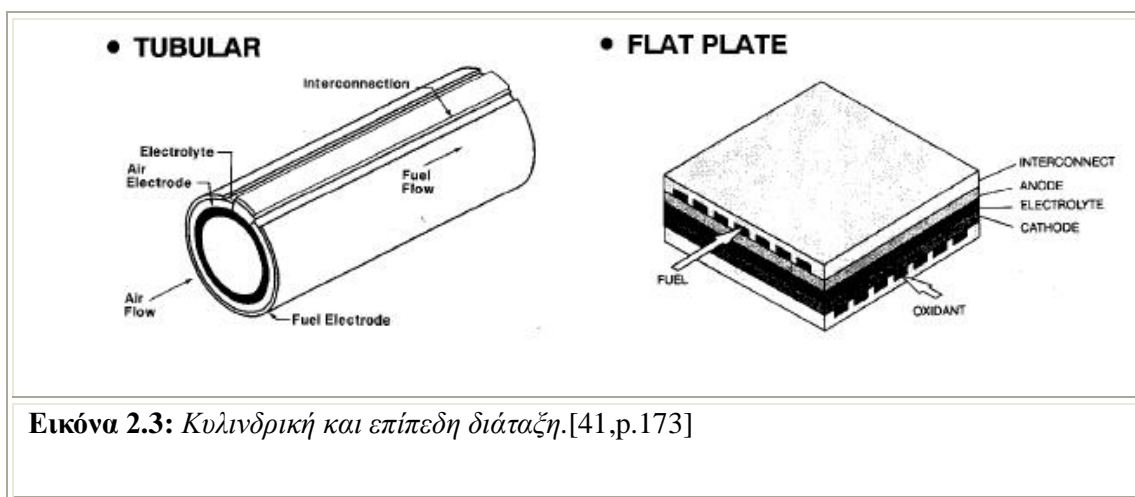
- ⋈ 10 ohm x cm για μεταφορά ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη, με 8-10 % mol πρόσμιξη Y_2O_3 , στο ZrO_2
- ⋈ 1 ohm x cm για τα ηλεκτρόνια που μετακινούνται ανάμεσα στις διασυνδέσεις που περιέχουν $LaCrO_3$
- ⋈ 0,01 ohm x cm για τα ηλεκτρόνια της καθόδου που περιέχουν προσμίξεις $LaMnO_3$
- ⋈ 3×10^{-6} ohm x cm για τα ηλεκτρόνια της ανόδου τώρα που περιέχει Ni/ZrO_2

Φαίνεται πως ο ηλεκτρολύτης είναι το λιγότερο αγώγιμο τμήμα μαζί με τις ενδιάμεσες συνδέσεις του κελιού. Το πάχος καλύτερης ωμικής αντίστασης βρίσκεται στα 25-50μm για λειτουργία στους 1000°C, και μάλιστα είναι συγκρίσιμο με εκείνο των PAFC [7]. Στα 40 μm όμως, παρατηρείται το φαινόμενο EVD αυθόρμητα εντός του κελιού, αλλά και η πυροσυσσωμάτωση κάποιων σημείων, όταν τα στρώματα κατασκευάζονται με χύτευση ή ακόμα και με κάποια μέθοδο κεραμικής επεξεργασίας. Η θερμοκρασία λειτουργίας των 1000°C που αναφέρεται παραπάνω, είναι απαραίτητη, και μάλιστα η αγωγιμότητα των ιόντων σε αυτές τις θερμοκρασίες είναι ίδιας τάξης μεγέθους με την αγωγιμότητα ηλεκτρολυτών υγρής μορφής.

2.2 Μορφές κελιών

2.2.1 Μορφές Sofc

Η στερεή φύση των SOFC, επιτρέπει την δημιουργία κυλινδρικής αλλά και επίπεδης μορφής κελιού [8]. Όπως βλέπουμε στο παρακάτω σχήμα 2.3, μπορεί να γίνει επιλογή ανάμεσα στις δύο διατάξεις για κάποια εφαρμογή:



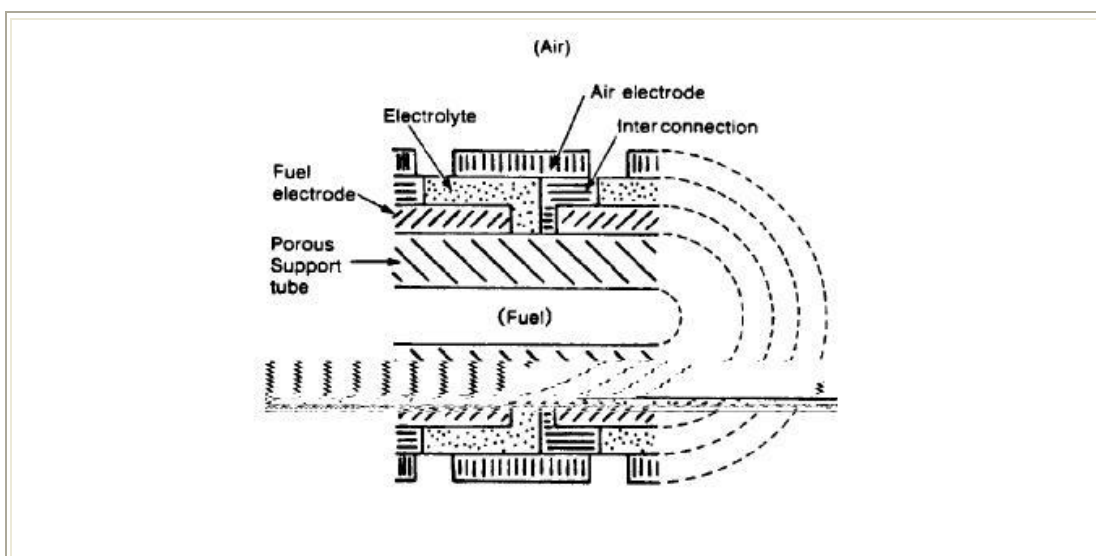
Εικόνα 2.3: Κυλινδρική και επίπεδη διάταξη.[41,p.173]

Ο κυλινδρικός τύπος αναπτύχθηκε στα 1950 στην συντεχνία της Siemens Westinghouse. Σήμερα, έχει αναπτυχθεί μία κατασκευή που αποδίδει ενέργεια της τάξης των 100 kW μέσω εναλλασσόμενου ρεύματος.

2.2.2 Κυλινδρική κατασκευή

Μεγαλύτερη απόδοση, εξοικονόμηση καυσίμου, αύξηση ισχύος και της τάσης λειτουργίας επιτυγχάνεται όταν τοποθετούνται περισσότερα από ένα κελιά καύσεως σε μία διάταξη παραγωγής έργου. Ελάσματα νικελίου τοποθετούνται μεταξύ των κελιών, ώστε να αποδίδουν παράλληλα την ισχύ τους, αν και ξεπερνούν τις διαστάσεις των κελιών. Το ρεύμα που αναπτύσσεται από τα φορτία που απελευθερώνονται, ρέει περιμετρικά της διάταξης, προκαλώντας υψηλότερες ωμικές απώλειες. Αυτό είναι κάτι που λύνεται εύκολα όμως περιορίζοντας την διάμετρο των κελιών. Ακόμα, αν κάποιος έπρεπε να επιλέξει ανάμεσα σε επίπεδη ή κυλινδρική μορφή, αποδοτικότερο θα ήταν το δεύτερο. Η επίπεδη διάταξη παρουσιάζει προβλήματα όταν χρειάζεται σύνδεση πολλών κελιών.

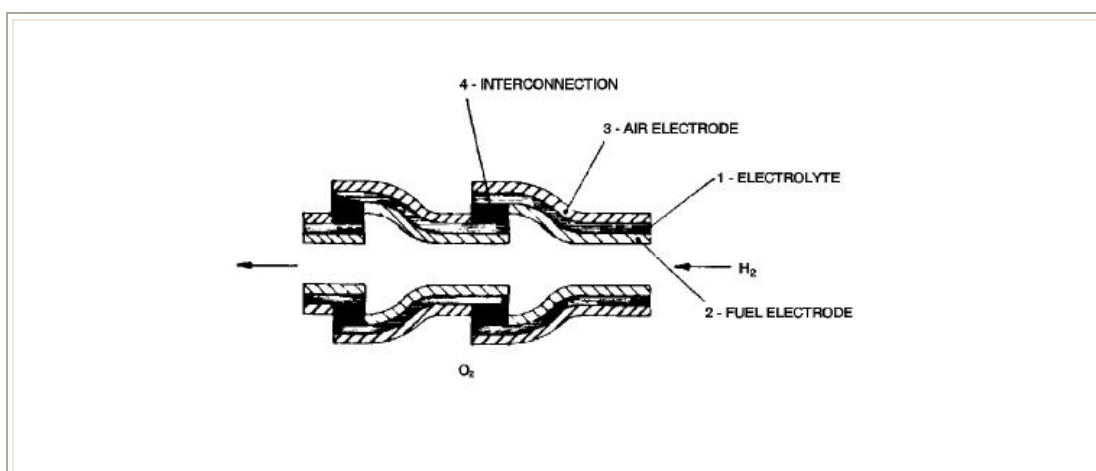
Παρακάτω παρουσιάζεται ένα κυλινδρικό κελί καύσεως (εικόνα 2.4). Τα ηλεκτρόδια, ο ηλεκτρολύτης και οι εσωτερικές διασυνδέσεις έχουν τοποθετηθεί μέσα σε μία πορώδη δομή ζirkονίας σταθεροποιημένη με ασβέστιο. Αυτά βρίσκονται σε υπόστρωμα αλούμινας επιτρέποντας μεταξύ τους επικοινωνία.



Εικόνα 2.4: Εσωτερική δομή κελιού κυλινδρικής μορφής.[41,p.180]

2.2.3 Κωνική κατασκευή

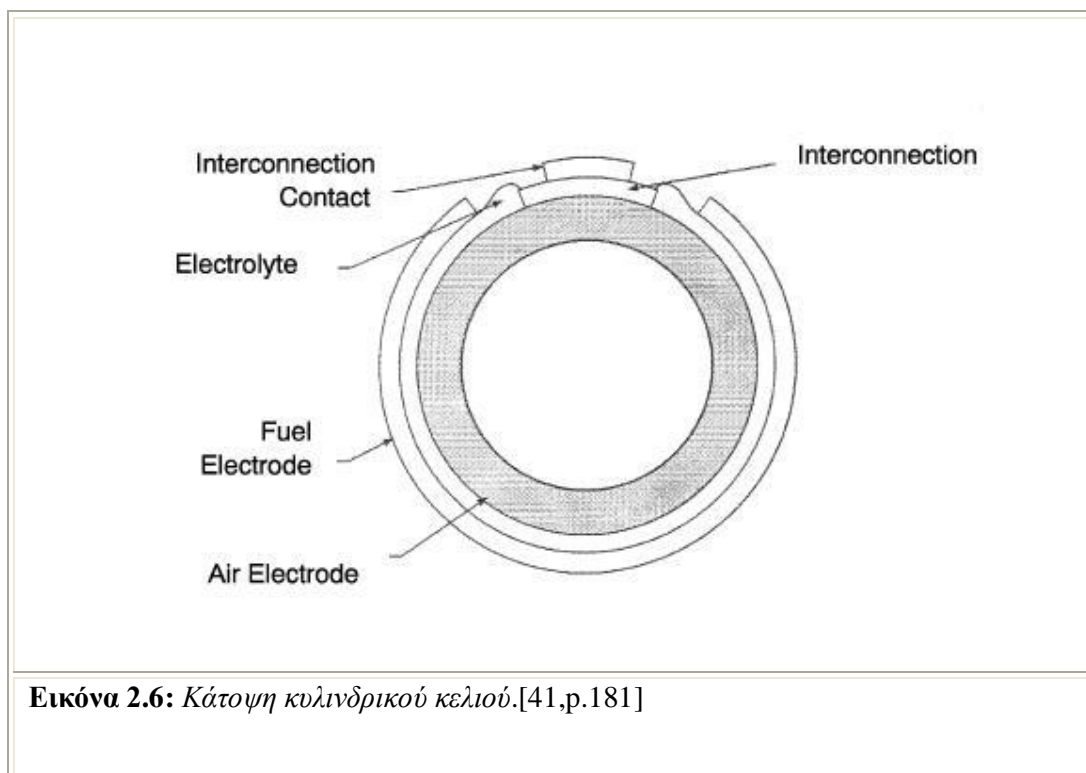
Μια άλλη κατηγορία και πιο σύγχρονη, η οποία βρίσκεται γενικότερα σε πειραματικό στάδιο, είναι η παρακάτω (εικόνα 2.5) [9,10]. Έχει την μορφή κωνικής στρόφιγγας, και αναπτύχθηκε λόγω των εξαιρετικών επιδόσεων που παρουσίασε. Είναι μία μακρά σε μήκος δομή μέσα στην οποία υπάρχουν κοντά κυλινδρικά τμήματα ηλεκτρολύτη.



Εικόνα 2.5: Εσωτερικά στοιχεία κελιού με μορφή κωνικής στρόφιγγας. [41,p.180]

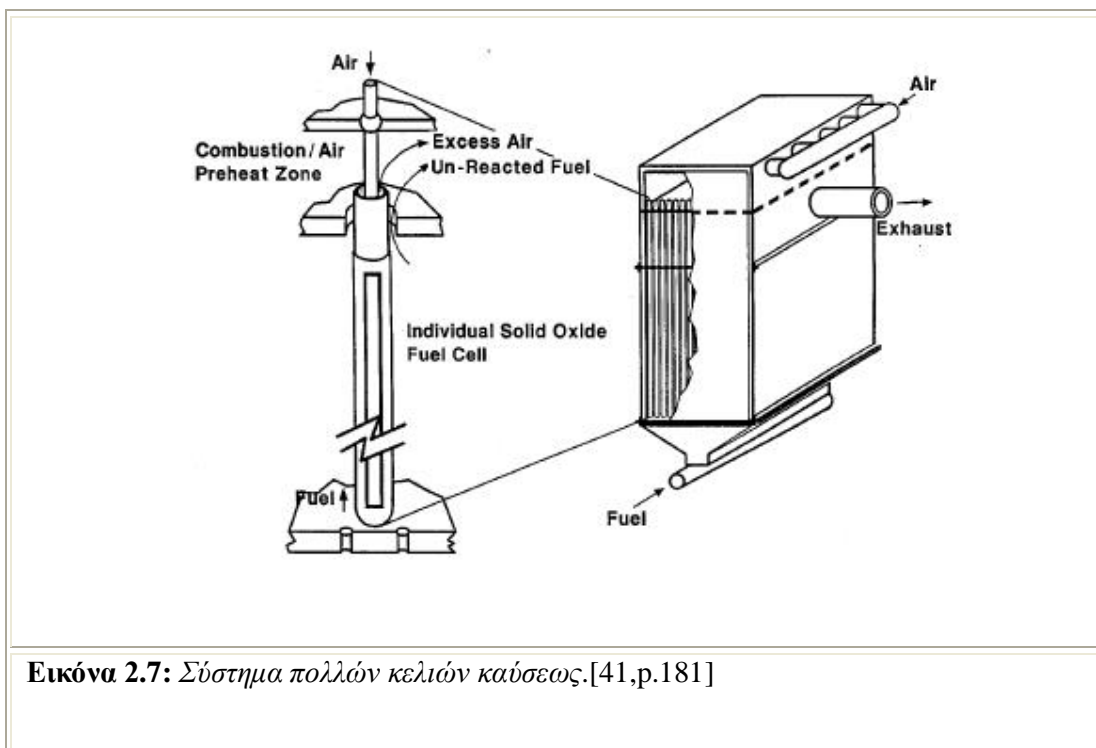
2.2.4 Σύστημα κελιών

Η συγκεκριμένη έχει αναπτυχθεί στην Siemens Westinghouse:

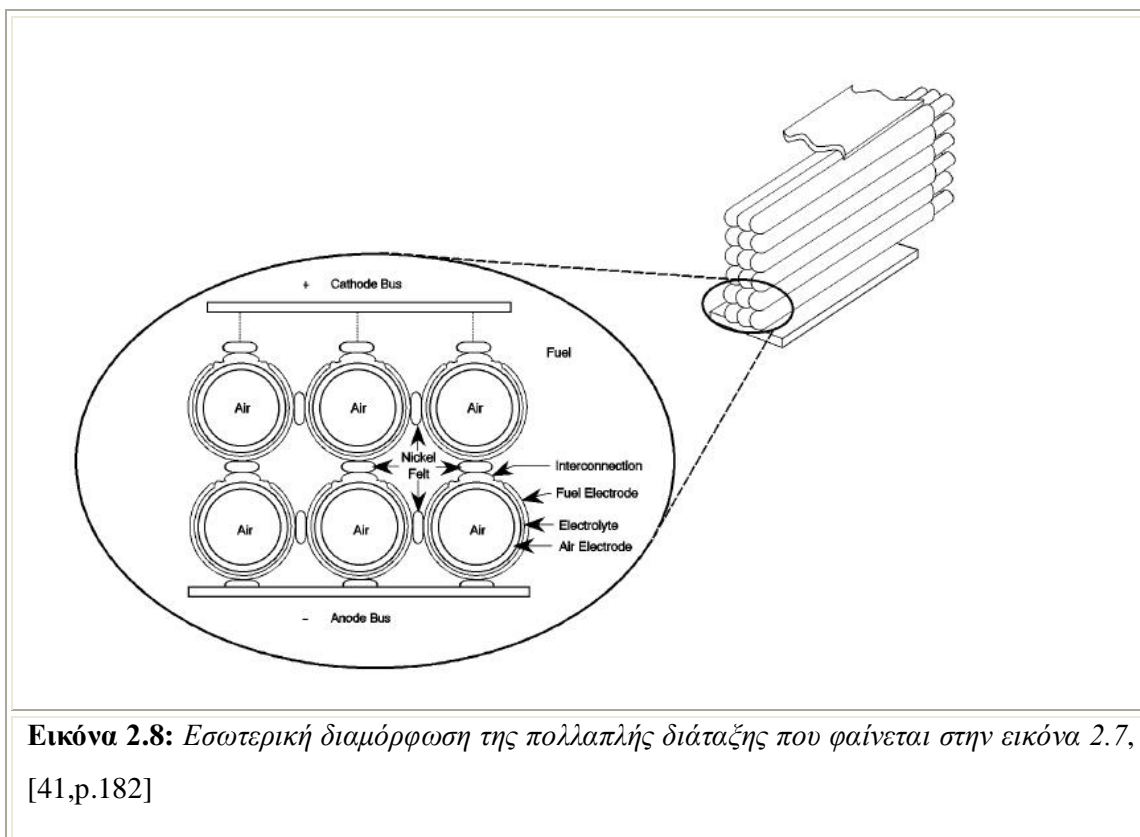


Χρησιμοποιείται η μέθοδος EVD για την κατασκευή των εσωτερικών τμημάτων, συγκεκριμένα ο ηλεκτρολύτης, η κάθοδος και οι εσωτερικές διασυνδέσεις. Η άνοδος σχηματίζεται τμηματικά, πάνω στο στρώμα του ηλεκτρολύτη, με όμοιο τρόπο, εναποθέτοντας σιγά σιγά τα δομικά της μέρη. Ας δούμε πρώτα όμως πως λειτουργεί τελικά το σύστημα αυτής της μορφής κελιού.

Η μία πλευρά του κυλίνδρου είναι κλειστή, κάτι που βοηθά στην κίνηση του αερίου εντός της διάταξης. Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.7, από μία διάοδο Al_2O_3 εισέρχεται ο αέρας και αυτός ο σωλήνας εκτείνεται ως το κλειστό μέρος ενός κελιού καύσεως. Το καύσιμο ρέει από μία διάοδο που υπάρχει στο περίβλημα του εξωτερικού τμήματος. Ο αέρας ή το καθαρό οξυγόνο, εισέρχεται και ρέει παράλληλα της καθόδου, εκτελώντας τις απαραίτητες χημικές διαδικασίες. Αφού φτάσει στον πυθμένα, ανεβαίνει παράλληλα της προηγούμενης διαδρομής προς ένα ανοιχτό τμήμα που οδηγεί έξω από το κελί, φυσικά από ξεχωριστή σωλήνωση της εισροής. Ένα σύστημα εξαγωγής αποβάλλει όλα τα υπόλοιπα αέρια που δεν συμμετέχουν στην αντίδραση. Αυτά προθερμαίνονται τα εισαγόμενα αέρια κάτι που βοηθά και στην ομοιόμορφη κατανομή τους για την επανάληψη της διαδικασίας.



Το τμήμα της ανόδου, περιβάλλεται όπως δείξαμε παραπάνω από το καύσιμο που καλύπτει όλο τον χώρο του συστήματος. Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στα εξωτερικά τμήματα των κελιών, όπως φαίνεται. Τα αέρια διανύουν γύρω από τα κελιά μια μεγάλη διαδρομή, κάνοντας την διάταξη να υπολειτουργεί σχετικά. Αυξάνοντας όμως το μήκος των κελιών, από 30 σε 150 cm περιορίστηκε κάπως η απώλεια.



Εικόνα 2.8: Εσωτερική διαμόρφωση της πολλαπλής διάταξης που φαίνεται στην εικόνα 2.7, [41,ρ.182]

Μάλιστα αξίζει να σημειωθεί ότι κάθε κυψέλη από τις παραπάνω παράγει 35W , ενώ χρειάζονται περίπου 28 ώστε να παραχθεί 1kw. Η κατασκευή είναι τέτοια ώστε να συνδέει μεταξύ τους τα ηλεκτρόδια του αέρα και να τα ανάγει σε έναν καθοδικό δίαυλο, μέσω πλακιδίων νικελίου. Με τον ίδιο τρόπο σχεδιάζεται και η διάταξη για τα ηλεκτρόδια του καυσίμου, κάτι που οδηγεί στην παραπάνω επίδοση.

2.2.5 Επίπεδη κατασκευή

Η επίπεδη διαμόρφωση είναι αποτελεσματικότερη στις PAFC και MCFC μορφές, όπου δεν απαιτείται εσωτερική διασύνδεση όπως στα Sofc[11,12]. Οι ωμικές αντιστάσεις είναι μικρές και η απόδοση αυξάνεται. Στα Sofc, τα μειονεκτήματα είναι τα εξής: διαρροή αερίων και ανόμοιοι συντελεστές θερμικής διαστολής των στοιχείων που αποτελούν το κελί. Στα μέσα του 70' αναπτύχθηκαν για να εξυπηρετήσουν τις παραπάνω ανάγκες επίπεδα ηλεκτρόδια και η χρήση τους κάλυψε τις παρακάτω απαιτήσεις, δικαιολογώντας την επιλογή επίπεδης μορφής Sofc [13,14]:

- ▲ υψηλές ποσότητες ισχύος
- ▲ κατασκευαστική αντοχή

-
- ▲ καλυπτόμενα ηλεκτρόδια
 - ▲ απλή αποβολή θερμότητας
 - ▲ χαμηλές μηχανικές καταπονήσεις

Η επίπεδη μορφή ζirkονίας, που σταθεροποιείται με ύττρια, έχει διάμετρο επιφανείας 10cm και πάχος μόλις 0.25mm, και με ακρίβεια του σχηματισμένου επιπέδου μεγαλύτερη των 25μm. Στα κελιά αυτού του τύπου, εκμεταλλευόμαστε το ηλεκτρικό πεδίο που αναπτύσσεται από την άνοδο και την κάθοδο. Τα αέρια διαχωρίζονται με τον τρόπο αυτό και κατευθύνονται στα σημεία αντίδρασης, λόγω της διαφορετικής διπολικότητας κάθε στοιχείου.

Φαίνεται όμως ακόμα πως η κατασκευή μίας επίπεδης διάταξης να είναι πιο απλή από τις υπόλοιπες. Ο ηλεκτρολύτης και οι διασυνδέσεις κατασκευάζονται σε καλούπια χύτευσης, ενώ τα ηλεκτρόδια ενσωματώνονται ενώ κρέμονται ενδιάμεσα της διάταξης, και σταθεροποιούνται με ψεκασμό πλάσματος.

Ιδανική δομή είναι εκείνη που αναλογεί σε 0.12 W/cm² πυκνότητα ισχύος [15]. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της κατασκευής είναι πως δεν υπάρχει κίνδυνος θραύσης κατά την έκταση μίας τέτοιας διαδοχικής τοποθέτησης επιπέδων Sofc. Μάλιστα έχει βρεθεί πως η αντοχή σε έκταση είναι μόλις 20% της ίδιας αντοχής σε συμπίεση, αλλά παρόλα αυτά είναι αρκετή για σταθερή λειτουργία. Οι στρώσεις του οξειδίου της ζirkονίας θρυμματίζονται εύκολα σε μία ανομοιόμορφη κατανομή τάσεων. Βέβαια το θετικό είναι πως δύο στρώσεις είναι ικανές να αντέξουν πέντε κύκλους θερμικής διαδικασίας χωρίς να υποστούν σημαντικές φθορές εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας που η επίπεδη μορφή απαιτεί.

2.3 Βελτίωση ηλεκτρολύτη

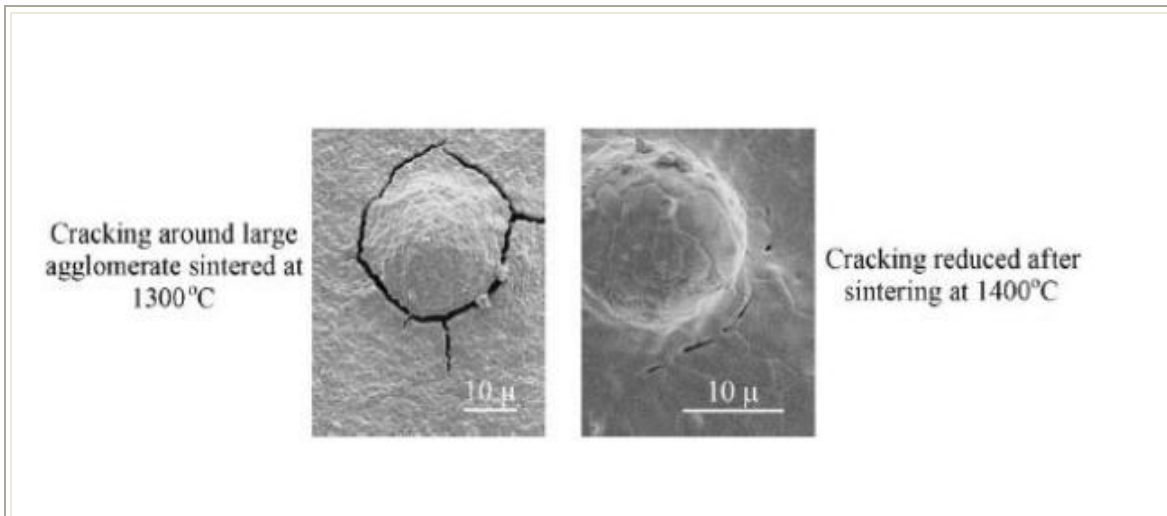
2.3.1 Βελτίωση υλικών

Η πλήρως σταθεροποιημένη με ύττρια ζirkονία είναι μια αποτελεσματική επιλογή ηλεκτρολύτη σύμφωνα με τις υπάρχουσες πληροφορίες. Αλλά επίσης, δεν παύει να μελετάται και η μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία [16]. Αναφορές δείχνουν πως για σταθεροποιημένη ζirkονία με 7,5 % mol ύττριας (Y_2O_3), ποσοστό που οδηγεί σε PSZ, αν και η αντίσταση αυξάνεται λίγο, η αντοχή σε κάμψη αυξήθηκε στα 1200 MPa, και φαίνεται εξαιρετικά υψηλή σε σχέση με την τιμή των 300 MPa που παρατηρήθηκε στην κυβική ζirkονία. Ακόμα, στην πλήρως σταθεροποιημένη ζirkονία η χρήση Al_2O_3 , βοηθά στην σκλήρυνση του πλέγματος του ηλεκτρολύτη. Κάτι τέτοιο οδηγεί στην καθιερωμένη χρήση της αλούμινας ως υπόστρωμα. Έρευνες έγιναν και για την τετραγωνική φάση της ζirkονίας (TZP) που είναι λεπτότερη και δίνει λιγότερες αντιστάσεις.

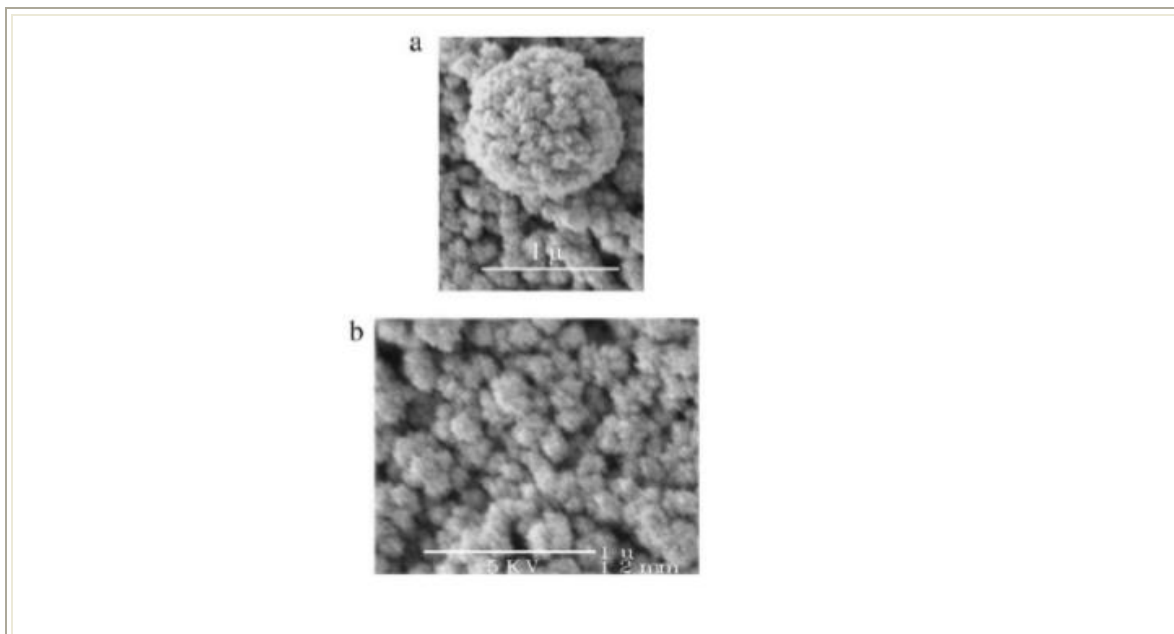
2.3.2 Βελτίωση κατασκευής

Η πυροσυσσωμάτωση των διασυνδέσεων σε θερμοκρασίες της τάξης των 1550°C μειώνει την αλληλεπίδραση των στοιχείων τους, λόγω αύξησης της πυκνότητά τους, και μειώνει τις φθορές [17,18]. Οι σύγχρονες μέθοδοι κατεργασίας των SOFCs απαιτούν υψηλή θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, δηλαδή της τάξης των 1400°C, πράγμα που οδηγεί σε καλύτερη λειτουργία τα SOFC αφού η κατασκευή έχει γίνει σε θερμοκρασίες ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές της θερμοκρασίας λειτουργίας. Υπάρχουν όμως ακόμα αρκετά μειονεκτήματα. Αυτή η τεχνική επεξεργασίας προκαλεί μη αντιστρέψιμες συνέπειες σε στοιχεία του κελιού και περιορίζονται σχετικά τα όρια λειτουργίας.

Όταν όμως περιορίζεται η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης της YSZ, είναι δυνατόν να δημιουργηθούν μικρότερα σε μέγεθος συσσωματώματα [19,20]. Κάτι τέτοιο βελτιώνει τη πυκνότητα ισχύος, και είναι δυνατή η δημιουργία λεπτότερων ηλεκτρολυτικών στρώσεων. Στην εικόνα 2.10 φαίνονται οι κόκκοι που σχηματίζονται μετά από την παραπάνω διαδικασία. Σχηματίστηκαν συσσωματώματα τάξεως 0,3-0,5 μm , παράγοντας 5-20 μm πάχους ηλεκτρολυτικές στρώσεις. Οι αλληλεπιδράσεις επίσης των στοιχείων εντός του κελιού μπορούν να περιοριστούν με μία επιτυχημένη επίστρωση, αφού δημιουργώντας ένα κατάλληλο υπόστρωμα ανάμεσα στην περιοχή της ανόδου και του ηλεκτρολύτη (yttria stabilized zirconia) κυρίως, οι κύκλοι λειτουργίας αυξάνονται και οι επιδώσεις προσεγγίζουν τα υψηλότερα σημεία. Στην εικόνα 2.9 φαίνεται το συνηθισμένο πρόβλημα ρωγμάτωσης της επίστρωσης.



Εικόνα 2.9: Δημιουργία και προσπάθεια εξάλειψης ρωγμών με αύξηση της θερμοκρασίας έψησης.[42,p.116]



Εικόνα 2.10: Σμίκρυνση κόκκων. .[42,p.117]

Για την αύξηση της πυκνότητας, έχουν αναπτυχθεί αρκετές τεχνικές. Μπορεί να συμβεί αρχικά με χημική μέθοδο. Χρησιμοποιούνται συνθετικά μικροσκοπικά σωματίδια καταστρέφοντας ή εμπλουτίζοντας μόνο κατιόντα όλη την επιφάνεια της διάταξης. Τοποθετούνται με τον τρόπο αυτό στοιχεία λανθανίου και ύττριας στην κάθοδο και στο πλέγμα του ηλεκτρολύτη αλλά η συγκέντρωση Cr στις διασυνδέσεις μένει σταθερή σε σχέση με τα γύρω στοιχεία και δεν επηρεάζονται οι ιδιότητες αυτών των τμημάτων.

Η ηλεκτροχημική εναπόθεση της σκόνης με την μέθοδο EVD που αναφέρθηκε, αλλά και μέθοδος ψεκασμού μέσω τζετ ψεκαστήρων, jet vapor deposition (JVD), οδηγούν σε μεγάλες πυκνότητες. Δημιουργείται με την JVD μια στρώση ενός υπέρλεπτου φιλμ, αφού περισκοπικά τζετ ψεκασμού πετάνε στοιχεία σε κενό αέρος με αποτέλεσμα την τέλεια εναπόθεσή τους. Τα αποτελέσματα είναι, οι στρώσεις των YSZ να είναι πυκνές και χωρίς πόρους. Η διαδικασία αυτή σφράγισε μάλιστα τα ηλεκτρόδια. Το ποσοστό των πόρων ήταν τέτοιο ώστε η εισχώρηση των γύρω αερίων ήταν ανύπαρκτη. Αυτό φυσικά είναι καταστροφικό για την λειτουργία του κελιού αλλά επιτυγχάνεται υψηλότερη πυκνότητα όπως γίνεται αντιληπτό. Το τεράστιο επίτευγμα θα είναι η κατεργασία με JVD η οποία θα δημιουργεί λεπτούς υμένες στερεού ηλεκτρολύτη και ηλεκτροδίων. Κάτι τέτοιο θα επιτρέψει και την κατασκευή μιας μεταλλικής καθόδου, για παράδειγμα κάθοδος που δομείται από λεπτά στρώματα Ag. Οι παραπάνω τεχνικές οδηγούν σε καλύτερη κρυστάλλωση του πλέγματος αλλά και κατανομή των στοιχείων έτσι ώστε να μην προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις οι διαφορετικοί θερμικοί συντελεστές των μετάλλων.

Τέλος, η εναπόθεση Ni, πάνω στον ηλεκτρολύτη YSZ, ακολουθείται από πυροσυσσωμάτωση. Όσο αφορά λοιπόν στην αγωγιμότητα των ηλεκτροδίων που αναπτύσσεται, αφού έχει γίνει χρήση της EVD τεχνικής συγκεκριμένα, παρατηρείται πως είναι ισοδύναμη με την αγωγιμότητα που καταγράφεται μετά από πυροσυσσωμάτωση χωρίς EVD. Άρα δεν μειώνεται η αγωγιμότητα χωρίς την πυροσυσσωμάτωση.

2.4 Εξέλιξη SOFC με μελέτη μεταβλητών

2.4.1 Προσδοκίες

Παρακάτω, στον πίνακα 2.11, φαίνονται οι στόχοι για τα επόμενα χρόνια:

Characteristic	Units	2017 Targets
Maximum operating temperature	°C	>95
Maximum pressure differential between wet and dry sides	kPa	75
Maximum pressure drop at full flow (each side)	kPa	3.5
Water transfer at full flow ^a	g s ⁻¹	5
Durability ^b	h	5,000
Maximum air leakage at full flow	%	0.5
Volume	L	5
Weight	kg	5
Cost ^c	\$	100

Εικόνα 2.11: Οι προσδοκίες για τα κελιά καύσεως [21].

Αρχικά να αναφέρουμε πως τα παραπάνω στοιχεία χαρακτηρίζουν διάταξη των 80Kw με καύσιμο το υδρογόνο. Αν υποθέσουμε ότι η μελέτη μας σχετίζονταν με κάποια ισχυρά σε ιπποδύναμη αμάξια της τάξης των 250hp και υπενθυμίζοντας ότι μια από τις αποδοτικότερες παραπάνω κατασκευές είχαν ανάγκη για 1Kw, 28 κυψέλες, φτάνουμε σε 5.400 κυψέλες περίπου για την παραπάνω ισχύ. Από τις προσδοκίες του 2017, αυτές θα ζυγίζουν γύρω στα 15kg, ενώ δεν θα καταλαμβάνουν χώρο πάνω από 15lt.

2.4.2 Αντίσταση

Για τα κυλινδρικού τύπου κελιά, η ωμική αντίσταση ($V=iR$) παρατηρείται στα παρακάτω σημεία με τα αντίστοιχα ποσοστά:

- 45% για την κάθοδο, πάχους 2,2 mm : 0.013 ohm x cm
- 18% για την άνοδο, πάχους 0,1mm : 3×10^{-6} ohm x cm
- 12% για τον ηλεκτρολύτη, πάχους 0,04 mm : 10 ohm x cm
- 25% ανάμεσα στις διασυνδέσεις, 0,085 mm : 1 ohm x cm

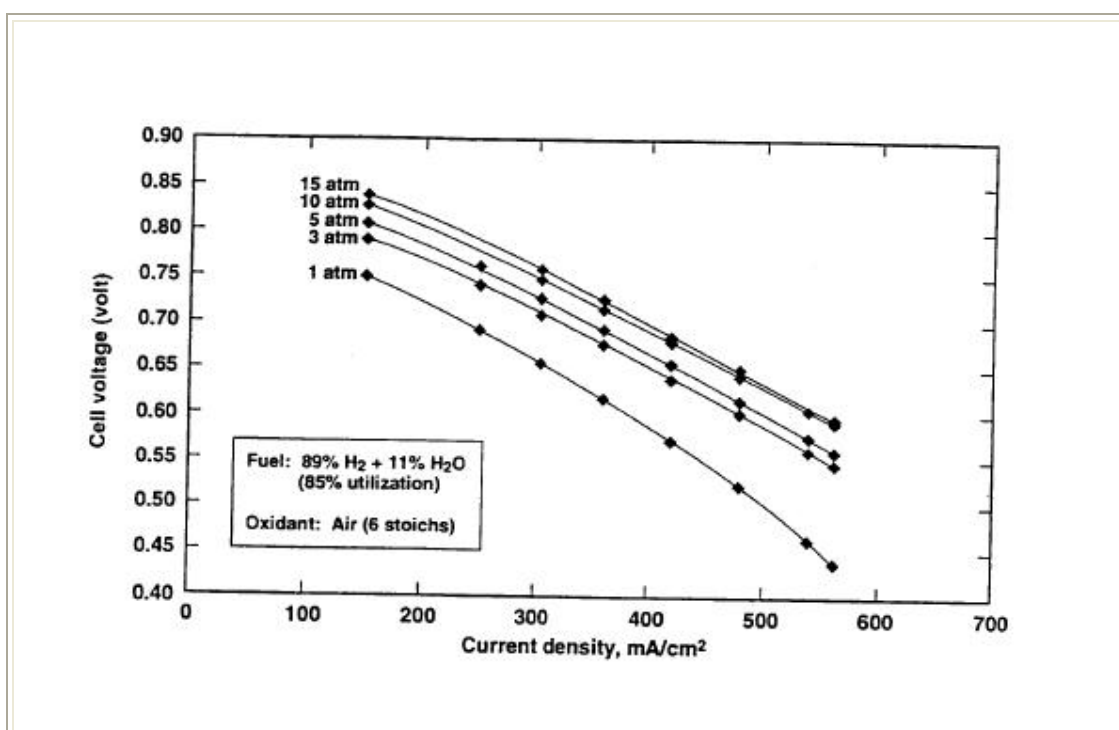
Οι τιμές που αναφέρονται παραπάνω είναι για θερμοκρασία λειτουργίας 1000°C.

Η κυρίαρχη απώλεια παρατηρείται στην κάθοδο, άσχετα από την υψηλή αντίσταση του ηλεκτρολύτη και των διασυνδέσεων. Αυτό εξηγείται εύκολα, με τη μικρή διαδρομή που συνδέει τα στοιχεία αυτά συγκριτικά με αυτήν της καθόδου.

2.4.3 Πίεση

Η πίεση παίζει έναν σημαντικό ρόλο στην λειτουργία. Όταν αυξάνεται η πίεση γενικά, ενισχύεται η απόδοση. Μάλιστα στους 1000°C προκύπτει η σχέση,

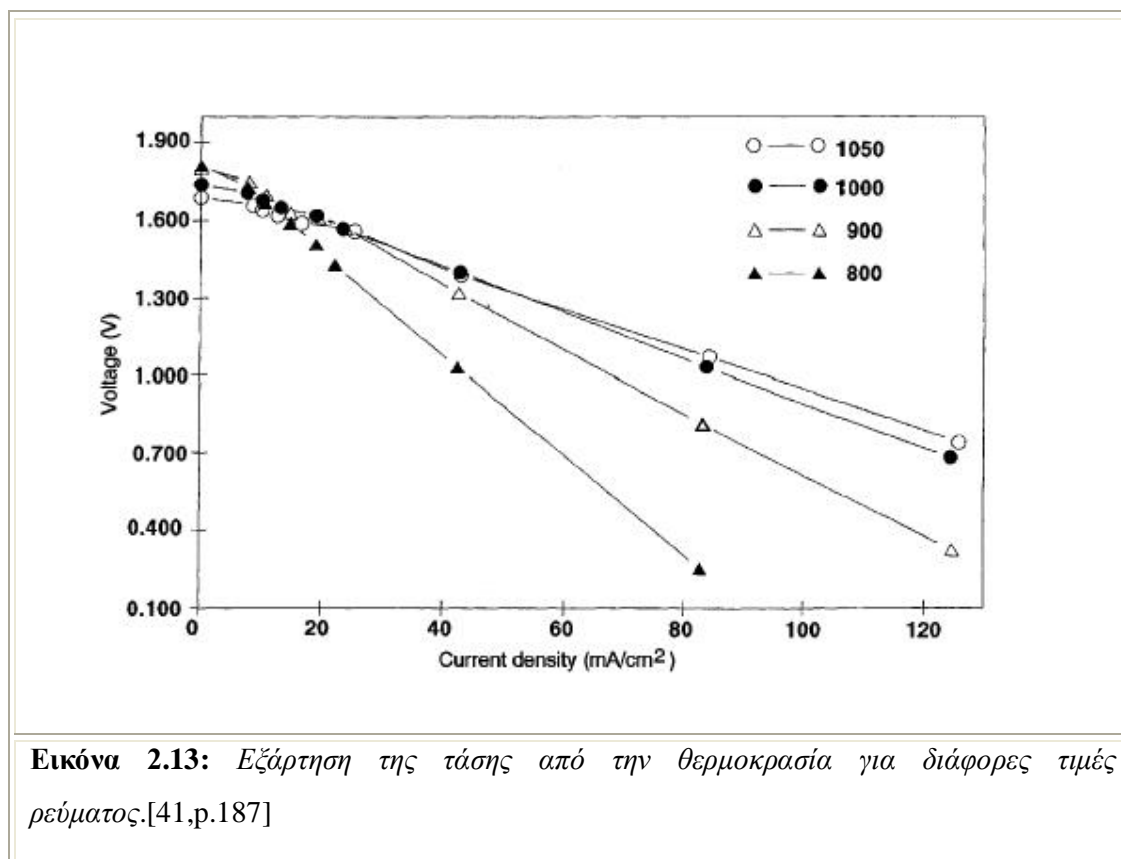
$$\Delta V_P (\text{mV}) = 59 \log(P_2/P_1)$$



Εικόνα 2.12: Εξάρτηση του δυναμικού από την πίεση και μεταβολή του με το ρεύμα[41,p.186].

Η παραπάνω γραφική παράσταση 2.12 μας δείχνει την εξάρτηση της τάσης λειτουργίας και της πυκνότητας ρεύματος από την πίεση. Για το υδρογόνο, παρατηρούμε ότι μία αλλαγή στις πιέσεις περιβάλλοντος από ένα σημείο και μετά, οδηγεί σε μεταβολή που γίνεται λιγότερο σημαντική.

2.4.4 Θερμοκρασία



Το ίδιο συμβαίνει και με την θερμοκρασία. Η εξάρτηση της απόδοσης των κελιών από την θερμοκρασία, εικονίζεται παραπάνω (εικόνα 2.13). Συγκεκριμένα, έχουν τοποθετηθεί δύο κελιά σε σειρά, με μέτρια κατανάλωση καυσίμου και αέρα συγκριτικά με την μέγιστη δυνατή παροχή. Τα ποσοστά είναι 67% κατανάλωση υδρογόνου H₂, 22% μονοξείδιο άνθρακα CO και σχηματισμός 11% νερού H₂O. Η απότομη μείωση της τάσης που παρατηρείται στους 800°C είναι αποτέλεσμα των υψηλών ωμικών αντιστάσεων του ηλεκτρολύτη. Όπως είναι γνωστό, η αντίσταση αυξάνεται όσο μειώνεται η θερμοκρασία. Μικρότερη πτώση σημειώνεται βέβαια κατά την μείωση από τους 1050°C στους 1000°C. Μάλιστα η απώλεια που καταγράφεται σχετίζεται με την αγωγιμότητα των ιόντων.

Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, οι αντιστάσεις μειώνονται με αποτέλεσμα την μικρή αύξηση του ρεύματος, γι' αυτό και τα σημεία μετατοπίζονται δεξιότερα. Ακόμα, όσο οι θερμοκρασίες αυξάνονται οι διαφορές στην τάση ανάμεσα στις δύο θερμοκρασίες για συγκεκριμένες τιμές της πυκνότητας ρεύματος φυσικά μειώνονται. Έτσι η τάση και η πυκνότητα ρεύματος σχετίζεται άμεσα με την θερμοκρασία [22]. Συγκεκριμένα

$$\Delta V_T(\text{mV})=1.3(T_2-T_1)$$

δίνει την έκφραση για λειτουργία στους 1000°C με πυκνότητα ρεύματος 160mA/cm².

Η παρακάτω σχέση εκφράζει την αλλαγή της τάσης κατά την αλλαγή της θερμοκρασίας που φαίνεται στο παραπάνω γράφημα. Μελετώνται συγκεκριμένες τιμές ρεύματος. Πρέπει να σημειωθεί ακόμα ότι δεν λαμβάνονται υπόψη τα σημεία με πολύ χαμηλές ενδείξεις τάσεως, συγκεκριμένα τα ~0.300V και ~0.400V που βρίσκονται στις καμπύλες θερμοκρασίας 800 °C και 900 °C βαθμούς αντίστοιχα. Ακόμα, όπως φαίνεται ανάμεσα στις θερμοκρασίες 1000°C και 1050°C δεν καταγράφεται κάποια σημαντική αλλαγή της τάσης με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος. Κάτι τέτοιο αναμένεται και για οποιαδήποτε άλλη θερμοκρασία γύρω από τους 1000°C. Έτσι ορίζεται συγκεκριμένος συντελεστής K όπως θα δούμε για αυτήν την περίπτωση. Με την βοήθεια της μεταβλητής K τα παραπάνω δίνονται από την

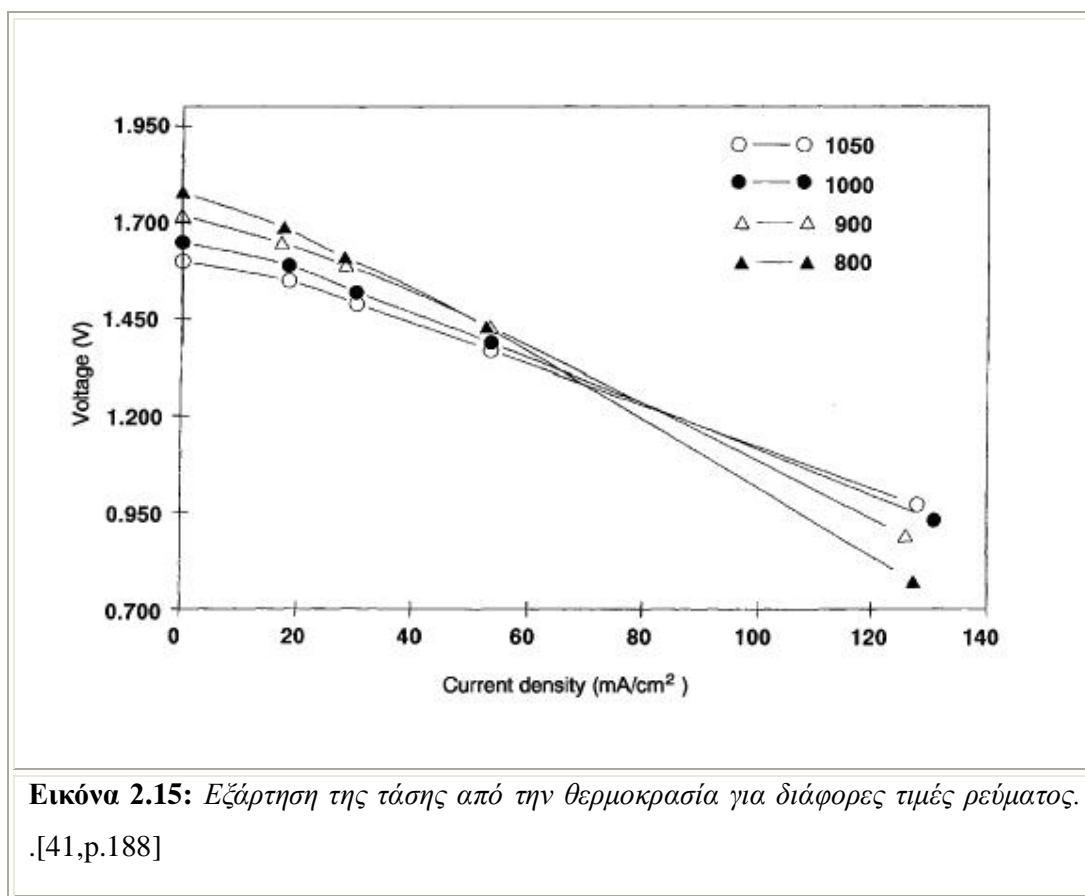
$$\Delta V_T(\text{mV})=K (T_2-T_1) \times J$$

όπου J η πυκνότητα ρεύματος και K όπως δίνεται από τον πίνακα για ίδιες αναλογίες αερίων με αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Για 40mA/cm², η K=0.003 και για 80mA/cm², η K=0.014. Για 20mA/cm², η K=0.009 και για 40mA/cm², η K=0.068. Οι υπόλοιπες τιμές δεν οδηγούν σε κάποια καίρια παρατήρηση.

K	Temperature (°C)
0.008	~1000
0.006	1000 - 1050
0.014	900 - 1000
0.068	800 - 900
0.003	900 - 1000
0.009	800 - 900

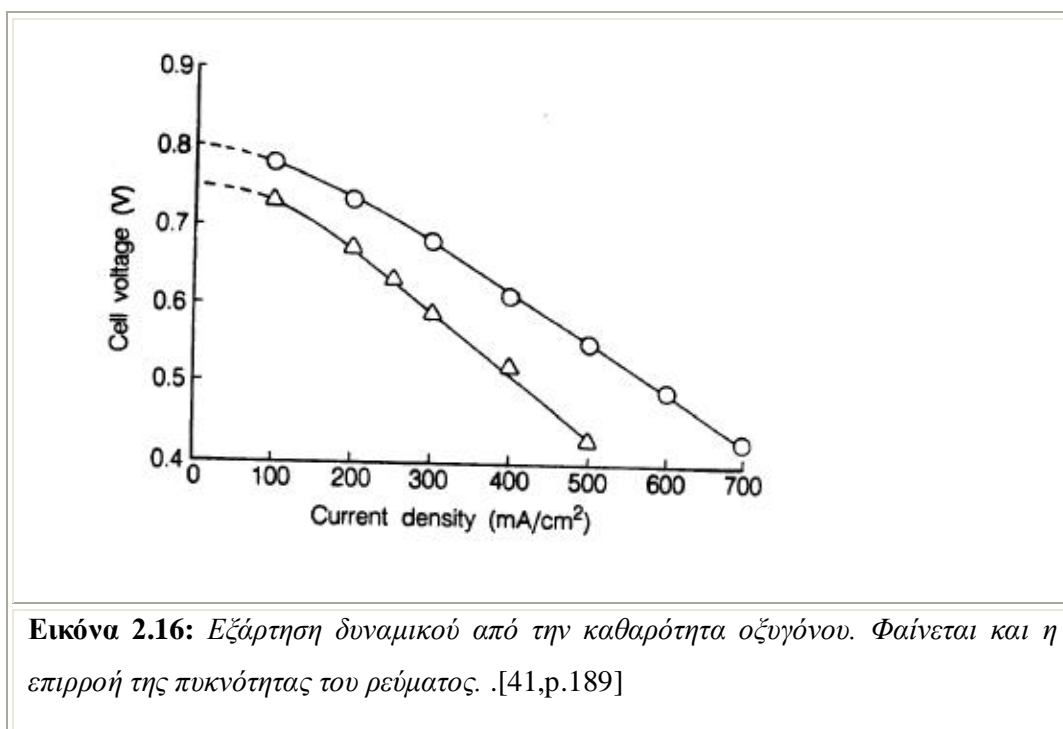
Εικόνα 2.14: Συντελεστές για κάθε φάσμα θερμοκρασίας για τον προσδιορισμό της διαφοράς των δυναμικών. [41,p.187]

Αν αλλάξουν οι αναλογίες των αερίων και συγκεκριμένα ανέβουν τα ποσοστά και γίνουν: 80% κατανάλωση υδρογόνου H₂, και σχηματισμός 20% CO₂ μέσω της CO + H₂O → H₂+ CO₂ [24] ή απλά κατανάλωση 97% H₂ και σχηματισμός 3% νερό H₂O [23,25], δεν ισχύουν τα παραπάνω. Για την τελευταία αναλογία μάλιστα σε ορισμένες πυκνότητες ρεύματος, παρατηρείται αύξηση της τάσης όταν μειώνεται η θερμοκρασία. Φαίνεται παρακάτω (εικόνα 2.15):



2.4.5 Αναλογίες στοιχείων

Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, κάνει κάποια στοιχεία να μετασχηματίζονται εσωτερικώς χωρίς απαραίτητα με την χρήση κάποιας καταλυτικής ουσίας, παράγοντας την ουσία που λειτουργεί σαν καύσιμο τελικά. Το μεθάνιο είναι το καταλληλότερο στοιχείο για αυτή την διαδικασία. Ακόμα, οι επιδόσεις των κελιών του συγκεκριμένου τύπου, βελτιώνονται με την χρήση καθαρού οξυγόνου, αφού ο απλός αέρας φέρνει μαζί του και άλλα αέρια που είναι απόβλητα ουσιαστικά.



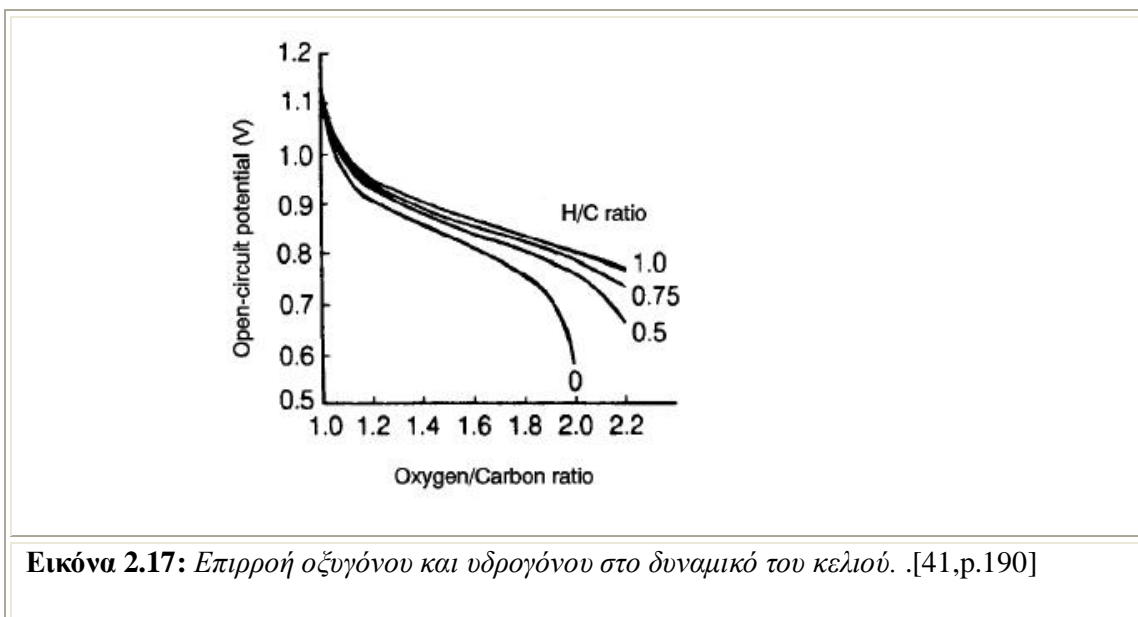
Σε μελέτη με θερμοκρασία 1000°C για κυλινδρικό κελί, βρέθηκε το δυναμικό ενός κελιού, και έδειξε αύξηση κατά την εισαγωγή καθαρού οξυγόνου O₂. Τα ποσοστά των στοιχείων ήταν όμοια με προγενέστερη εργασία, δηλαδή 67% υδρογόνου H₂, 22% μονοξείδιο άνθρακα CO και 11% νερό H₂O. Ο ρυθμός κατανάλωσης ήταν στο 85%. Σημειώνεται ότι η προέκταση των πειραματικών δεδομένων δημιουργούν την διακεκομμένη γραμμή που φαίνεται στην εικόνα 2.16, και εκφράζουν τα θεωρητικά δυναμικά Nernst.

Όπως φαίνεται στην πυκνότητα 160 mA/cm² παρατηρείται 55 mV διαφορά ανάμεσα στις δύο διαφορετικές μορφές παροχής. Όσο όμως αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος, τόσο η διαφορά αυτή αυξάνεται. Αυτό σχετίζεται με απώλειες, που φυσικά σχετίζονται με την καθαρότητα του οξυγόνου σε σχέση με τον απλό αέρα. Συγκεκριμένα, τα ξένα στοιχεία συγκεντρώνονται σε βασικά σημεία του κελιού, οδηγώντας σε απώλειες. Η εναλλαγή μεταξύ καθαρού οξυγόνου και απλού αέρα, μετρώντας τις μερικές πιέσεις του οξυγόνου φυσικά κάθε φορά, συγκεκριμένα σε σημείο της καθόδου, έδωσε την παρακάτω πτώση,

$$\Delta V_{\text{Cathode}} = 63 \log(P_{\text{O}_2})_2 / (P_{\text{O}_2})_1 \text{ ή } \Delta V_{\text{Cathode}} = 92 \log(P_{\text{O}_2})_2 / (P_{\text{O}_2})_1$$

Η δεύτερη σχέση αποδίδει καλύτερα κάποια πειραματικά αποτελέσματα.

Γενικότερα, και η σύνθεση του καυσίμου επηρεάζει όπως είδαμε σε πολλές περιπτώσεις παραπάνω την λειτουργία ενός κελιού. Ας δούμε όμως συγκεκριμένα την αναλογία οξυγόνου/άνθρακα αλλά και υδρογόνου/άνθρακα πως επηρεάζει το κελί, που είναι αυτά που καθορίζουν το θεωρητικό δυναμικό του.



Εικόνα 2.17: Επιρροή οξυγόνου και υδρογόνου στο δυναμικό του κελιού. [41,p.190]

Αν δεν υπάρχει καθόλου υδρογόνο στο κελί, αυτό εκφράζεται από την αναλογία $H/C=0$ στο παραπάνω 2.17 γράφημα. Η αναλογία $O/C=1$ εκφράζει πλήρη καθαρότητα μονοξειδίου του άνθρακα CO , ενώ για καθαρό διοξείδιο του άνθρακα CO_2 υπάρχει σχέση $O/C=2$. Τα δεδομένα που έχουμε από το διάγραμμα, δείχνουν ότι τα δυναμικά μειώνονται από 1V σε 0,6V όσο το ποσοστό του οξυγόνου αυξάνεται, και η σύνθεση του καυσίμου αλλάζει από CO σε CO_2 . Η παρουσία του υδρογόνου σαν καύσιμο οδηγεί σε δύο αποτελέσματα:

1. Το δυναμικό αυξάνεται.
2. Η τιμή της αναλογίας O/C αυξάνεται όπως παρατηρείται, και άρα επιτυγχάνεται πλήρης οξείδωση.

Όπως φαίνεται, είναι καλύτερη η μίξη υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, παρά η αποκλειστική χρήση μονοξειδίου. Μια θεωρητική διατύπωση των παραπάνω, που βασίζεται στην σχέση Nernst φυσικά, είναι (με θερμοκρασία λειτουργίας $800^\circ C$)

$$\Delta V_{\text{Anode}} = 126 \log \left(\frac{P_{H_2}/P_{H_2O}}{P_{H_2}/P_{H_2O}} \right)_2 / \left(\frac{P_{H_2}/P_{H_2O}}{P_{H_2}/P_{H_2O}} \right)_1$$

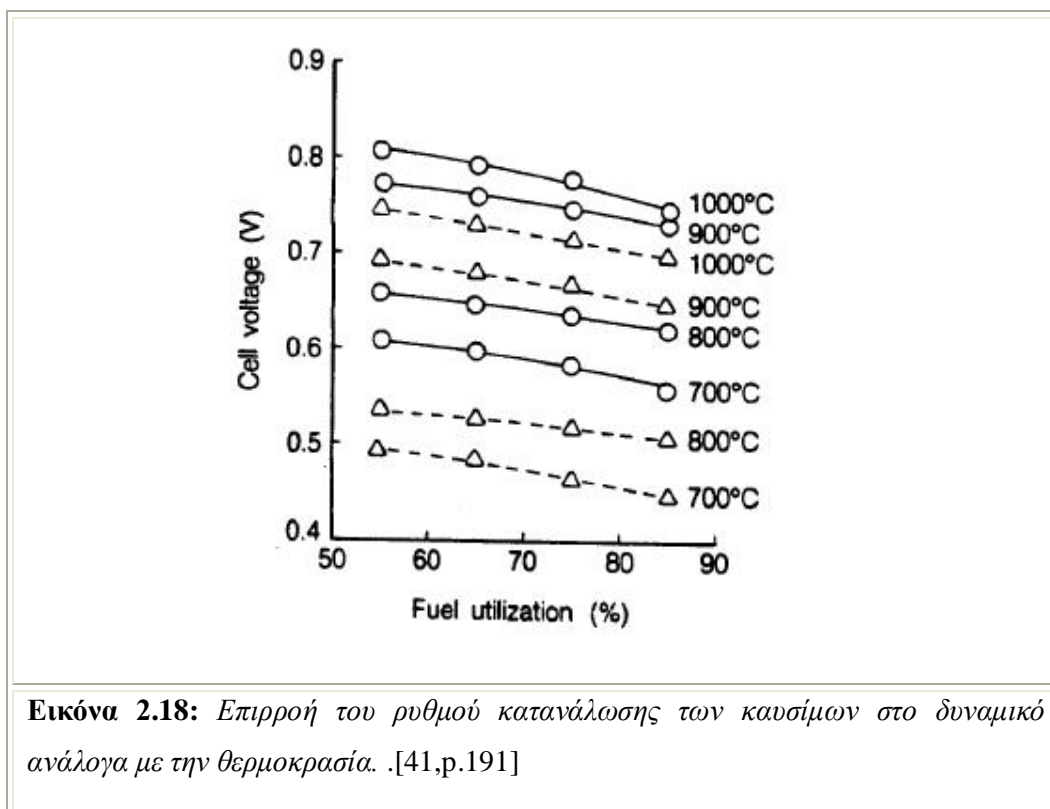
Όταν μειώνεται η μερική πίεση του υδρογόνου πέφτει λογαριθμικώς και η τάση της ανόδου όμοια με την μείωση της τάση της καθόδου, που περιγράψαμε στην παραπάνω παράγραφο.

2.4.6 Σύνθεση και ρυθμός κατανάλωσης αερίων

Η παρακάτω μελέτη, βασίστηκε σε ένα σύστημα 15 κελιών κυλινδρικής μορφής [26]. Η επιφάνεια των ηλεκτροδίων κάθε κελιού ήταν $1,7\text{cm}^2$ και η λειτουργία σταθεροποιήθηκε στους 1000°C , σύμφωνα με την μελέτη. Οι συνθέσεις καυσίμου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι ακόλουθες

- 97% H_2 / 3% H_2O , αναπτύσσοντας 220 mA/cm^2 πυκνότητα ρεύματος.
- 97% CO / 3% H_2O , με 170 mA/cm^2 πυκνότητα ρεύματος.
- 1.5% H_2 / 3% CO / 75.5% CO_2 / 20% H_2O , με 100 mA/cm^2 πυκνότητα ρεύματος.

Το αξιοσημείωτο είναι πως υπάρχει μία συμφωνία ανάμεσα στην πυκνότητα των: 97% H_2 / 3% H_2O και 97% CO / 3% H_2O , μιας και δεν ήταν και τόσο αναμενόμενο ότι το μονοξείδιο του άνθρακα θα είναι το ίδιο χρήσιμο για το ηλεκτρικό ρεύμα των SOFC. Όταν μάλιστα υπάρχει χαμηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο και CO όπως στην τελευταία σύνθεση, αυξάνεται η συγκέντρωση στοιχείων σε βασικά σημεία του κελιού και γίνεται σημαντική η απώλεια. Η απόδοση λοιπόν μειώνεται.



Ας δούμε όμως τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα 2.18. Σε όμοια μελέτη για σύνθεση: 67% H₂ /22% CO/11% H₂O και 25% εισαγωγή αέρα η μέτρηση έφτασε σε ρυθμό κατανάλωσης 85% [27]. Οι κυψέλες λειτουργούσαν ανεξάρτητα μεταξύ τους, και είχαν 1,5cm διάμετρο και 30cm μήκος και η επιφάνεια λειτουργίας ήταν 110cm². Αυτά οδήγησαν παραγωγή 22W, που ήταν η μέγιστη δυνατή του κελιού και είναι μία τιμή λίγο πιο ψηλά από τις λιτές διατάξεις των 10-20 κυψελών που συνήθως χρησιμοποιούνται. Η αλλαγή στην τάση του κελιού που φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα 2.18 κυμαίνεται ανάλογα με τον ρυθμό κατανάλωσης και διαχωρίζεται για χρήση καθαρού οξυγόνου από τον απλό αέρα με τους κύκλους και με τα τρίγωνα αντίστοιχα. Για κάθε θερμοκρασία, καταγράφονται και οι πυκνότητες ρεύματος:

- 160 mA/cm², στους 800,900 και 1000 βαθμούς
- 79mA/cm² στους 700 βαθμούς

Παρατηρούμε μία μείωση στα δυναμικά με την αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης, για συγκεκριμένες πυκνότητες ρεύματος βέβαια. Η πτώση του δυναμικού είναι σημαντικότερη στους 1000 βαθμούς από ότι στους 800 και στους 900. Φαίνονται έτσι τα σημεία κορεσμού ανάλογα με την θερμοκρασία λειτουργίας και τον ρυθμό κατανάλωσης.

Η σχέση που καθορίζει την αλλαγή του δυναμικού της ανόδου σε αυτή την περίπτωση, με 1000°C και με απλό αέρα, είναι η

$$\Delta V_{\text{Anode}} = 172 \log(P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}})_2 / (P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}})_1$$

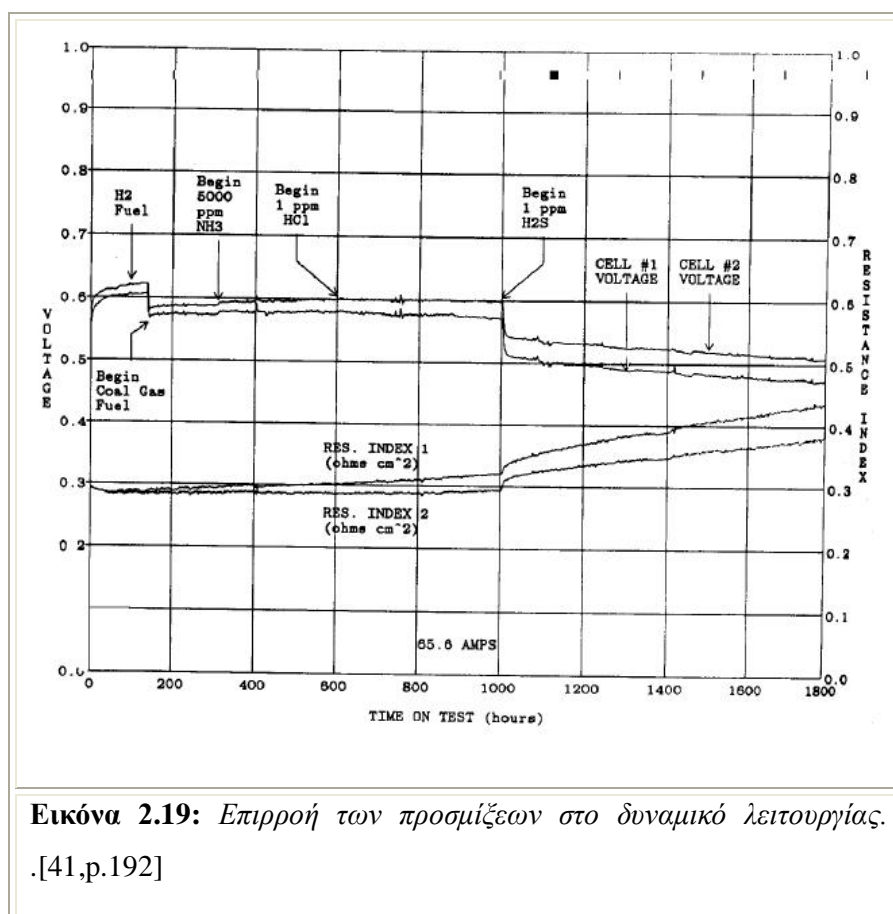
με την μερική πίεση του υδρογόνου να καθορίζει το δυναμικό της ανόδου. Όπως φαίνεται εδώ, η αλλαγή στην μείωση του δυναμικού γίνεται πιο έντονη όσο πέφτουν οι μερικές πιέσεις υδρογόνου φυσικά, που σχετίζονται φυσικά με την λειτουργία της διάταξης. Αυτό σημαίνει ότι η παροχή υδρογόνου θα πρέπει να γίνει πιο ισχυρή για να διατηρηθούν τα υψηλά δυναμικά λειτουργίας, μιας και ο ρυθμός κατανάλωσης του H₂ φαίνεται να είναι τόσο μεγάλος και σημαντικός για την αυξημένη επίδοση της διάταξης που αρχίζει και μειώνεται η απόδοση του κελιού μετά από το 55% κατανάλωσης.

2.4.7 Καθαρότητα στοιχείων

Διάφορες προσμίξεις ίσως καταστρέψουν την καθαρότητα των καυσίμων μας και να οδηγηθούμε σε πτώση της απόδοσης. Στοιχεία όπως το υδρόθειο H₂S, το υδροχλώριο HCl και η αμμωνία NH₃ παρατηρούνται στα καύσιμα συνήθως. Σε πείραμα όπου στο οξυγόνο διοχετεύτηκαν ανθρακείρια με προσμίξεις των παραπάνω στοιχείων, καταγράφηκαν διάφορες μεταβολές [28]. Σε ποσοστά

- 37.2% CO / 34.1% H₂/13.2% H₂O
- 14.4% CO₂ /0.8% N₂/ 0.3% CH₄

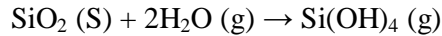
δεν επηρεάστηκε η διάταξη με προσμίξεις 5000 ppm NH₃ και στο 1 ppm HCl . 1 ppm όμως H₂S, επιφέρει άμεση μείωση της απόδοσης, αλλά αυτή η απώλεια εξισορροπείται γραμμικά. Η αποβολή του H₂S, δίνει στην διάταξη την δυνατότητα να επανέλθει στις κανονικές συνθήκες λειτουργίας.



Εικόνα 2.19: Επιρροή των προσμίξεων στο δυναμικό λειτουργίας.
.[41,p.192]

Παρατηρήθηκε όμως πάλι για 5000 ppm NH₃ και 1 ppm HCl, αλλά με μείωση της ποσότητας του H₂S σε 0,1ppm, ομαλή λειτουργία και καμία αλλαγή δεν σημειώθηκε λόγω της συγκεκριμένης παρουσίας του θείου. Παραπάνω στην εικόνα 2.19, φαίνεται πώς επηρεάζεται η αντίσταση και το δυναμικό του κελιού με την εισαγωγή των παραπάνω προσμίξεων, για πυκνότητα ρεύματος 350mA/cm² και 85% ρυθμού κατανάλωσης και με 25% αέρα. Οι περιεκτικότητες των προσμίξεων στην εισαγωγή αέρα ήταν, 5000 ppm NH₃ ,1 ppm HCl και 1 ppm H₂S. Όπως φαίνεται μετά την εισαγωγή του H₂S, η τάση μειώνεται σημαντικά και η αντίσταση δείχνει να επηρεάζεται και να αυξάνεται με ιδίους ρυθμούς.

Το πυρίτιο ακόμα, που ίσως ορισμένες φορές να παρατηρηθεί στα καύσιμα ως πρόσμιξη, έχει διαπιστωθεί πως λειτουργεί ως δηλητηριώδης ουσία και συσσωρεύεται στα ηλεκτρόδια σε μορφή SiO₂. Η εναπόθεση του στο κελί ενισχύεται κατά 50% ακόμα όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα του νερού στο κελί. Η αντίδραση που σχετίζεται με το φαινόμενο είναι



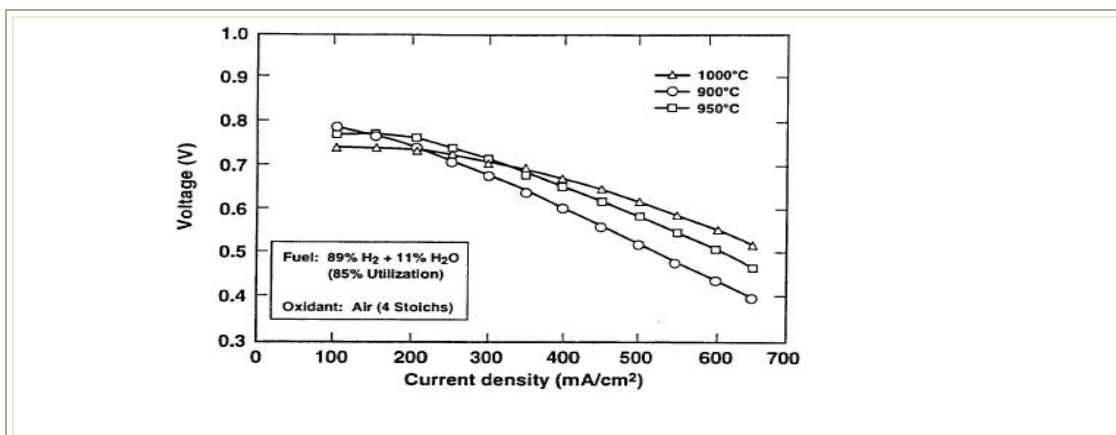
Καθώς το ποσοστό του CH₄ μετασχηματίζεται σε CO και H₂ υπάρχει κατανάλωση H₂O σύμφωνα με την $4\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{H}_2 + 4\text{CO}$. Κάτι τέτοιο ευνοεί την αναστροφή της παραπάνω σχέσης, κάτι που επιτρέπει στο παραγόμενο SiO₂ να προσκολληθεί πιθανότατα στις ελεύθερες επιφάνειες του νικελίου. Το οξυγόνο μαζί με τα ανθρακαέρια έχει μία περιεκτικότητα πυριτίου της τάξης του 13%, ποσοστό που δεν είναι σημαντικό για να επιτρέψει την συμβολή του και την εμφάνιση των παραπάνω φαινομένων.

2.4.8 Πυκνότητα ρεύματος

Αυξάνοντας την πυκνότητα του ρεύματος, αυξάνεται και ο ρυθμός συγκέντρωσης στοιχείων σε βασικά σημεία της διάταξης όπως έχουμε αναφέρει [29,30,31,32,33]. Στους 1000°C λειτουργίας λοιπόν, καταγράφεται η παρακάτω σχέση μεταξύ της πτώσης του δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος

$$\Delta V_j (\text{mV}) = -0.73 \Delta J$$

με την πυκνότητα ρεύματος J σε mA/cm². Παρακάτω στην εικόνα 2.20, φαίνεται η λειτουργία κελιών που κατασκευάστηκαν από την Siemens Westinghouse για κάποιες θερμοκρασίες λειτουργίας χωρίς την παρουσία CO, με 1,56cm διάμετρο και 50cm ενεργό μήκος:



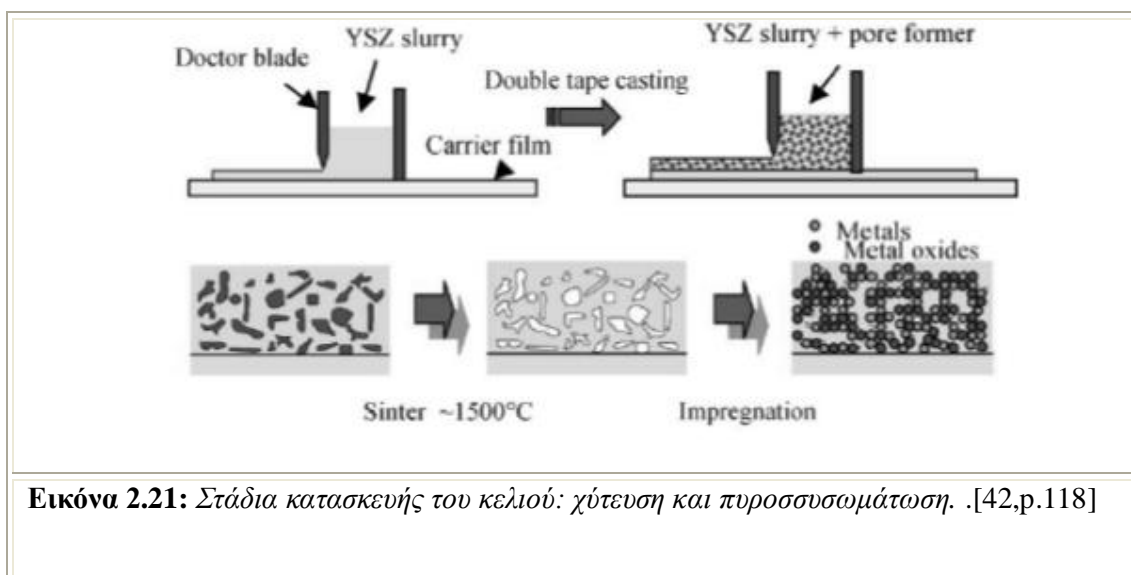
Εικόνα 2.20: Η αλλαγή που προκαλεί η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος. Παρουσιάζεται το δυναμικό και η θερμοκρασία για συγκεκριμένα ποσοστά καυσίμου. [41,p.193]

2.4.9 Χρόνος ζωής

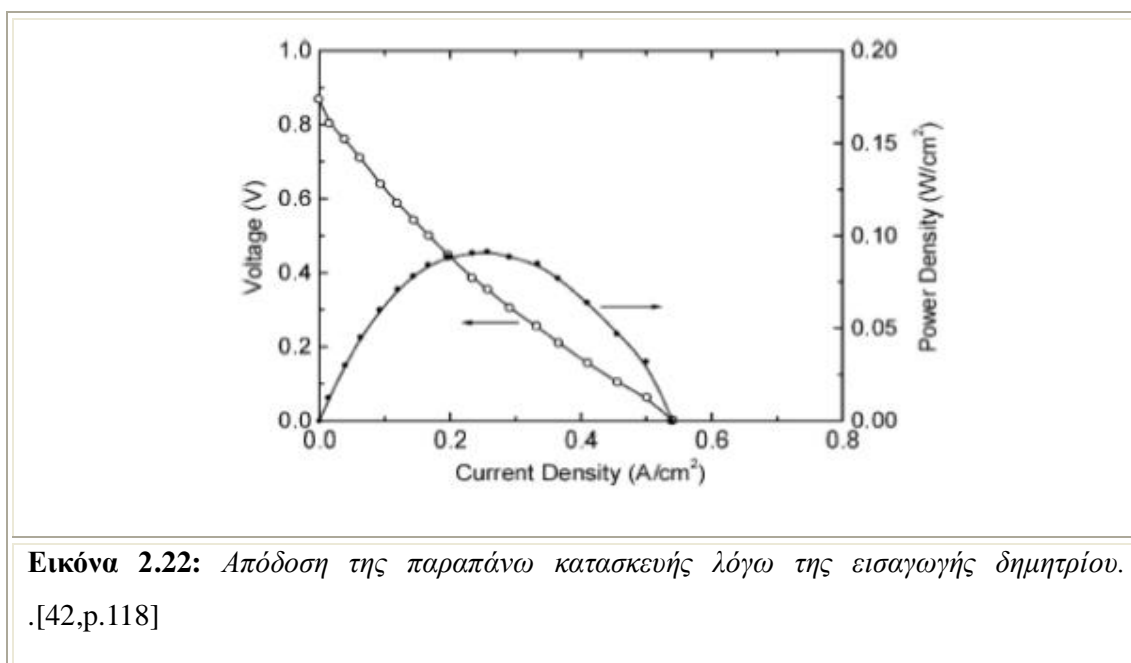
Η αντοχή και η ανθεκτικότητα μιας σειράς κελιών κυλινδρικής μορφής βελτιώνεται συνεχώς. Έχει μελετηθεί για περισσότερες από 69.000 ώρες με λιγότερο από 0,5% μείωση της απόδοσης κάθε χίλιες ώρες λειτουργίας σε ένα σύγχρονο κελί καύσεως. Φυσικά, η ζirkονία είναι η βάση της διάταξης σταθεροποιημένη όμως με ασβέστιο, με πορώδη δομή (PST). Η αντικατάσταση με οξείδιο La-Mn της καθόδου οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα. Μάλιστα η περιοχή γύρω του ηλεκτροδίου, παρατηρείται ότι συμπεριφέρεται ως αέριο, εξαιτίας των συνθηκών που επικρατούν τριγύρω, δίνοντας τον χαρακτηρισμό ως ηλεκτρόδια αέριας υποστήριξης (AES). Η απόδοση αυξήθηκε κατά 33% και μάλιστα η πτώση στο δυναμικό ήταν 0,2% για 1000 ώρες σε μονάδα μεγέθους 25kW, λειτουργώντας για 13.000 ώρες.

2.4.10 Ο ρόλος του Ce

Έχουν γίνει συγκεκριμένες έρευνες, αντικαθιστώντας την Ni-YSZ με μια ένωση που θα διευκόλυne την χρήση CH₄. Κάτι τέτοιο έγινε συγκεκριμένα για να διευκολύνει τις εφαρμογές των συστημάτων παραγωγής έργου σε οχήματα. Η καταλληλότερη ένωση φαίνεται τελικά να συγκεκριμενοποιείται γύρω από τα στοιχεία Cu/CeO₂ /YSZ. Βασική ιδιότητα είναι η άμεση οξείδωση υδρογονανθρακικών καυσίμων. Η κατασκευή ενός τέτοιου ηλεκτρολύτη που θα προσαρμοστεί η νέα άνοδος, βασίστηκε σε γνώριμες και εύκολες τεχνικές όπως η χύτευση σε καλούπια. Αυτή η πρόχειρη εκ πρώτης όψεως τεχνική δεν οδηγεί σε αλλοίωση των κύριων στοιχείων που θέλουμε να αντλήσουμε σε ένα πρώτο στάδιο μελέτης. Το παρακάτω διάγραμμα 2.22 δείχνει μετά από πυροσυσσωμάτωση της διάταξης, την απόδοση του κελιού με την χρήση συνθετικού υγρού καυσίμου, αν και θα ήταν αποδοτικότερη μια χρήση ενός καθαρού αερίου όπως το καθαρό μεθάνιο.



Εικόνα 2.21: Στάδια κατασκευής του κελιού: χύτευση και πυροσσωμάτωση. [42,p.118]



Εικόνα 2.22: Απόδοση της παραπάνω κατασκευής λόγω της εισαγωγής δημητρίου. [42,p.118]

Κεφάλαιο

3

Κελιά καύσεως

3.1 Εισαγωγή

3.1.1 Ιστορική αναδρομή

Η μελέτη των κελιών καύσεως ξεκίνησε λίγο πολύ κατά την διάρκεια της βιομηχανικής επανάστασης. Ο William Robert Grove διατύπωσε τις βασικές αρχές λειτουργίας τους ενώ πειραματιζόταν πάνω σε ένα κελί με θειικό οξύ ως ηλεκτρολύτη και σε θερμοκρασία δωματίου, γύρω στους 40 °C δηλαδή.



Εικόνα 3.1: *William Robert Grove: το 1842 κατασκεύασε την πρώτη ηλεκτρολυτική διάταξη που χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα σε μονάδες για δημιουργία διαφοράς δυναμικού.*

Ο Nernst το 1899 ανακαλύπτοντας τους στερεούς ηλεκτρολύτες οδήγησε στην ανάπτυξη των κεραμικών κελιών. Χρησιμοποίησε κεραμικά υλικά που λόγω των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων μπορούσαν να έχουν εφαρμογές σε κελιά καύσης.

Οι ηλεκτρολύτες, είναι ουσίες που περιέχουν ελεύθερα ιόντα και είναι ικανοί να γίνουν φορείς ηλεκτρικού ρεύματος. Μπορούμε να έχουμε τους στερεούς ηλεκτρολύτες, τους τηγμένους ηλεκτρολύτες και υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών ή αλλιώς ιοντικά διαλύματα οξέων, βάσεων και αλάτων. Ακόμα υπάρχουν και σε αέρια μορφή.

Το πρώτο Sofc (δηλαδή Solid Oxide Fuel Cell) λειτούργησε από τους Bauer και Preis στους 1000°C με ηλεκτρολύτη το οξείδιο του ζirkονίου σταθεροποιημένο με ύττρια, YSZ (δηλαδή Yttrium Stabilized Zirconium) την δεκαετία του 1930. Αυτό που συμβαίνει είναι πως δύο Zr^{+4} αντικαθίστανται με 2 Y^{+3} , αφήνοντας ένα O^{2-} ελεύθερο και μόνο τα άλλα τρία θα ενωθούν με το ύτριο.

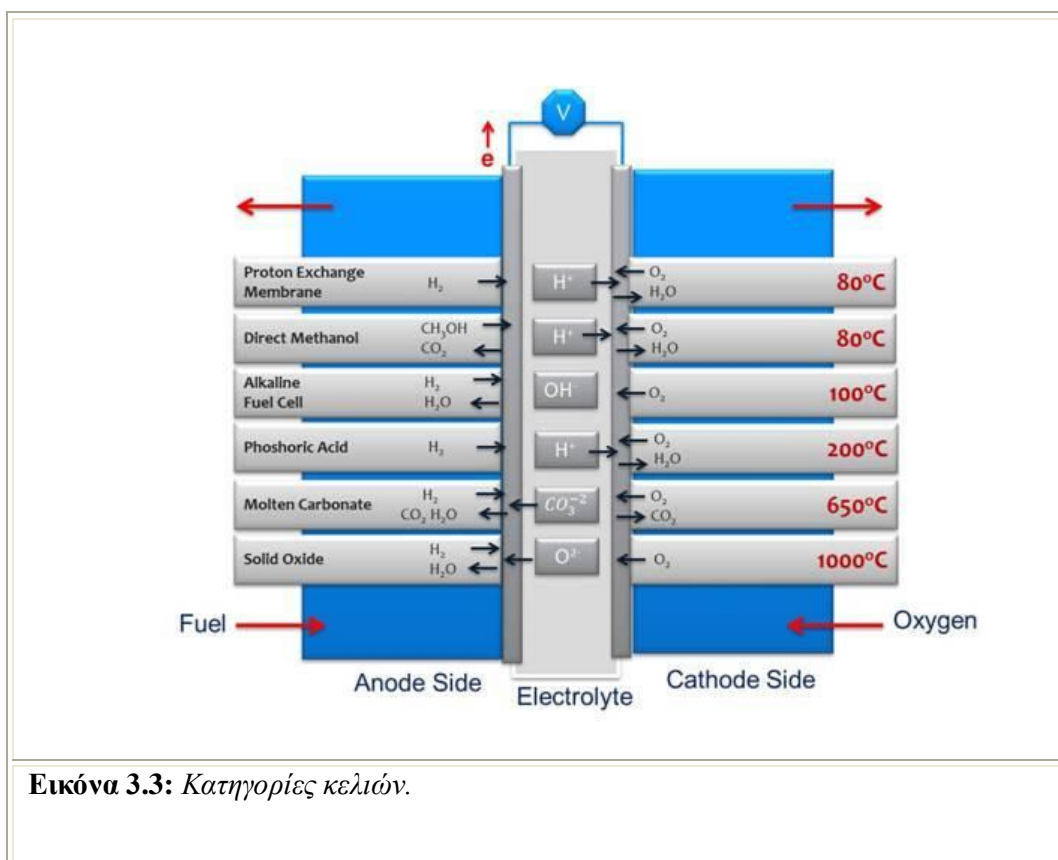
Την δεκαετία του 60' ,οι ενεργειακές ανάγκες οδήγησαν σε περαιτέρω έρευνα των κελιών καύσεως και των Sofc, με ταυτόχρονη μελέτη τους πάνω στις διαστημικές, υποβρύχιες και στρατιωτικές εφαρμογές που κυριαρχούσαν την περίοδο εκείνη. Από την δεκαετία του 80' μέχρι σήμερα υπάρχει έρευνα πάνω σε υλικά και τεχνολογία ηλεκτρολυτών που ίσως καταστήσουν σε πιο ευρεία κλίμακα την χρήση τους.

3.1.2 Κατηγορίες κελιών

Αναφερόμενοι παραπάνω στην θερμοκρασία λειτουργίας, πρέπει να κατηγοριοποιήσουμε τα κελιά καύσεως ανάλογα με τους βαθμούς στους οποίους λειτουργούν. Αρχικά υπάρχουν τα κελιά της πρώτης γενιάς, που λειτουργούν από 80-200°C. Εκεί συναντάμε τα πολυμερή κελιά (Pemfc) που λειτουργούν από 80-90 °C και χρησιμοποιούν Nafion ως ηλεκτρολύτη, εκμεταλλευόμενοι την δυνατότητα που έχει για αγωγή πρωτονίων. Από τους 90-150°C λειτουργούν τα αλκαλικά κελιά (AFC) που χρησιμοποιούν υγρό διάλυμα καυστικού καλίου για ηλεκτρολύτη. Από 150-200°C με χρήση πυκνού φωσφορικού οξέος για ηλεκτρολύτη, λειτουργούν τα φωσφορικά κελιά (Pafc). Για καύσιμο, τα παραπάνω χρησιμοποιούν υδρογόνο ή μεθανόλη που είναι ακριβότερα από το φυσικό αέριο το οποίο συνηθίζεται στα δεύτερης και τρίτης γενιάς αλλά έχουν μικρότερο θερμικό περιεχόμενο διατηρώντας έτσι σε χαμηλά επίπεδα την συνολική θερμότητα που αναπτύσσεται στο σύστημα.

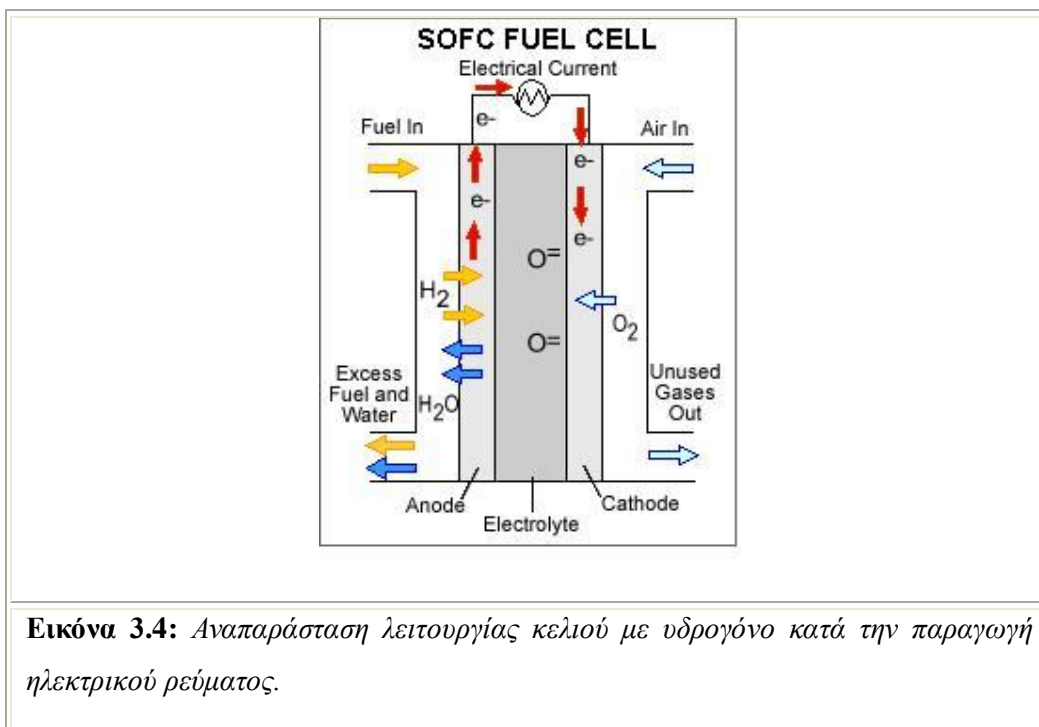
Τα κελιά δεύτερης γενιάς λειτουργούν από 550-650°C, στις μεσαίες δηλαδή θερμοκρασίες και χρησιμοποιούν τηγμένο ανθρακικό άλας (Mcfc). Χρησιμοποιείται για ηλεκτρολύτης συνήθως ένα εύτηκτο τήγμα ανθρακικού λιθίου - καλίου που είναι ιοντικός αγωγός CO_3^{2-} . Για καύσιμο χρησιμοποιείται υδρογόνο, φυσικό αέριο ή βίο-αέριο.

Τέλος, καταλήγουμε σε κελιά τρίτης γενιάς υψηλών θερμοκρασιών, που είναι στερεού οξειδίου (Sofcs) και λειτουργούν από 800-1000°C. Αυτές οι θερμοκρασίες ευνοούν την ιοντική αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών που είναι κατασκευασμένοι από στερεά κεραμικά οξείδια. Η ιοντική ροή στο κελί, οδηγεί σε ανάπτυξη ροής e^- σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Η παραγωγή αυτή του ηλεκτρικού ρεύματος αναπτύσσεται καταναλώνοντας την χημική ενέργεια που δίνουν τα καύσιμα, τα οποία μπορούν να παρέχονται με συνεχή τρόπο. Στα κελιά καύσεως γενικά, η συνεχής παροχή εξωτερικού καυσίμου οδηγεί σε παραγωγή συνεχούς ενέργειας χωρίς την εξάντληση της διάταξης.



3.1.3 Τρόπος λειτουργίας

Τα κελιά καύσεως είναι από τις μοναδικές συσκευές άμεσης μετατροπής ενέργειας, συγκεκριμένα μετασχηματίζουν την χημική σε ηλεκτρική, με την απόδοση σε συνήθεις θερμοκρασίες να είναι της τάξης του 95%, μετρώντας το κλάσμα της ενέργειας Gibbs, δηλαδή της καθαρής αποδιδόμενης ενέργειας, προς την ενθαλπία, δηλαδή της συνολικά υπαρκτής ενέργειας εντός του κελιού. Για να μετατραπεί αυτή η ποσότητα σε καθαρό έργο είναι εξαιρετικά απίθανο λόγω εσωτερικών αντιστάσεων και πολώσεων των στοιχείων, που μειώνουν την απόδοση, κάτι το ευνόητο. Μάλιστα ένα βασικό πρόβλημα είναι πως η μεταφορά μάζας και ηλεκτρονίων, βασικά στοιχεία της λειτουργίας, γίνεται σε μία περιορισμένη περιοχή ηλεκτροδίων, ηλεκτρολύτη και αντιδρώσας φάσης που είναι συνήθως σε αέρια κατάσταση, γνωστή περιοχή με όνομα όριο τριών φάσεων. Αυτή η ηλεκτροχημική κινητική επηρεάζει στις περισσότερες εφαρμογές την ορθή λειτουργία της διάταξης αναπτύσσοντας προσπάθειες βελτιστοποίησης της δομής.



Εικόνα 3.4: Αναπαράσταση λειτουργίας κελιού με υδρογόνο κατά την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

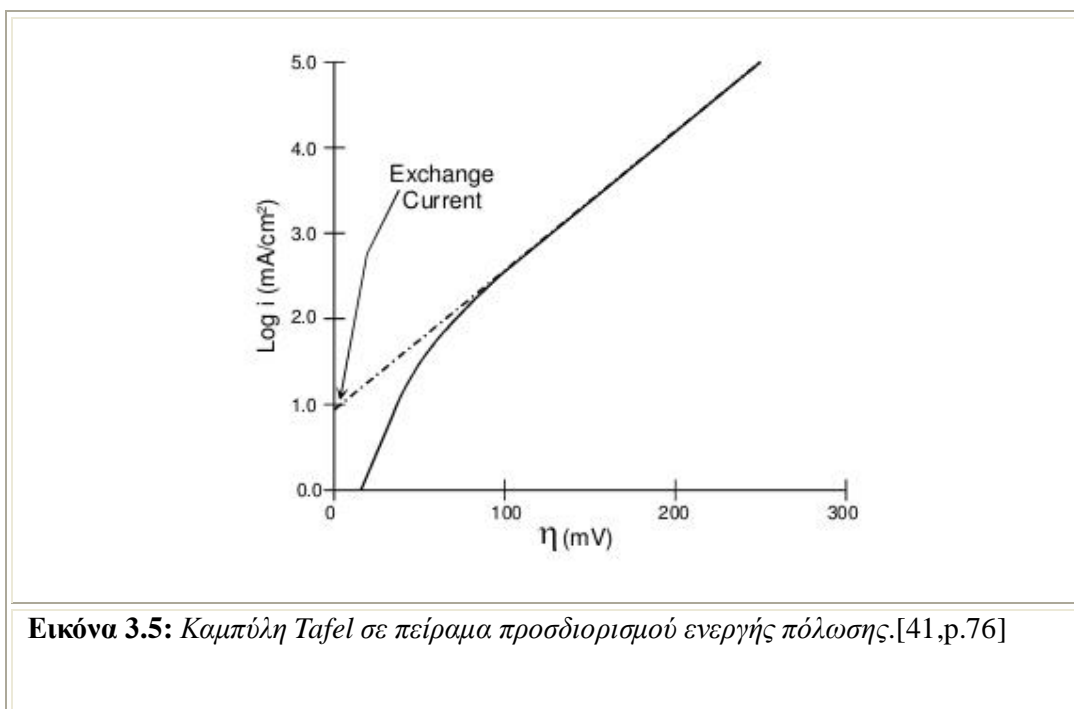
Τα δομικά στοιχεία ενός κελιού καύσεως είναι η άνοδος, όπου γίνεται και η οξείδωση του καυσίμου και παράλληλα η αποβολή ηλεκτρονίων, η κάθοδος που εισέρχεται το οξειδωτικό μέσο και ο ηλεκτρολύτης που είναι ο ιοντικός αγωγός των ιονισμένων στοιχείων, και λειτουργεί και ως διαχωριστική μεμβράνη των αερίων που βρίσκονται στα ηλεκτρόδια. Πρέπει να ληφθεί υπόψη πως η όλη διάταξη εξαρτάται από την θερμοκρασία λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα, στην άνοδο, η οξείδωση του καυσίμου, που είναι το υδρογόνο H_2 , δίνει $4e^-$ από τα $2H_2$ που συμμετέχουν στην αντίδραση. Το υδρογόνο οξειδώνεται μετά από τον ιονισμό του, και λειτουργεί ως αναγωγικό μέσο. Σχηματίζεται το μόριο του νερού με το οξυγόνο που ρέει από τον ηλεκτρολύτη έχοντας αναπτυχθεί ηλεκτρικό ρεύμα και στην κάθοδο, τα O_2 θα λάβουν $4e^-$ σχηματίζοντας $2O^{2-}$. Αυτή είναι μία συνήθης διεργασία ανάπτυξης ηλεκτρικού ρεύματος, με ορισμένες αποκλίσεις κάθε φορά.

3.2 Απώλειες

3.2.1 Ενεργή και Ωμική

Η ενεργή πόλωση, η ωμική πόλωση και η συγκεντρωτική πόλωση είναι οι τρεις τρόποι απώλειας δυναμικού που παρατηρούνται σε ένα κελί καύσεως. Φυσικά εκφράζονται και μέσω των εξισώσεων Nernst τα αποτελέσματά τους.

Προφανώς η ωμική πόλωση είναι η αντίσταση που παρουσιάζει ένα κελί όπως κάθε άλλη συμβατική αγώγιμη διάταξη. Υπακούει φυσικά στον νόμο του Ohm. Η συγκεντρωτική πόλωση, είναι απώλεια που οφείλεται στην συγκέντρωση στοιχείων σε κάποια χαρακτηριστικά σημεία της διάταξης, που μειώνουν την διαφορά δυναμικού. Στην ενεργή πόλωση, συμπεριλαμβάνονται όλοι εκείνοι οι παράγοντες που ευθύνονται για την επιβράδυνση μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, κάτι που οδηγεί σε ελάττωση της αναπτυσσόμενης δυναμικής ενέργειας. Η μείωση της ποσότητας των αντιδρώντων ή η μείωση της ταχύτητας των στοιχείων κατά τη μεταφορά τους, είναι δύο τέτοιοι παράγοντες.



Εικόνα 3.5: Καμπύλη Tafel σε πείραμα προσδιορισμού ενεργής πόλωσης.[41,p.76]

Η μείωση της τάσης στην περίπτωση της ενεργής πόλωσης, εκφράζεται από την παρακάτω εμπειρική σχέση [34,35]. Συμπεριλαμβάνει όλα τα φαινόμενα που συμβάλλουν στην ανάπτυξη ρεύματος και επηρεάζουν έτσι την διαφορά δυναμικού, αν μεταβάλλονται.

$$\eta_{act} = (RT/anF) \ln(i/i_0)$$

όπου a η ευκινησία των ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια και i_0 μία σταθερή πυκνότητα ρεύματος της διάταξης που εντοπίζεται σαν ρεύμα υποβάθρου.

Η εξίσωση Tafel, είναι μία μορφή που παριστάνει πολύ καλά τα παραπάνω. Από την κλίση της καμπύλης (εικόνα 3.5) υπολογίζεται η ευκινησία. Ακόμα υπολογίζεται και το ρεύμα στην περίπτωση μηδενισμού της ενεργής πόλωσης. Γράφοντας λοιπόν

$$\eta_{act}=a+b\log i$$

με $a=(-2.3RT/nF)\log i_0$ και $b=2.3RT/nF$, καταλήγουμε σε μία εύχρηστη μορφή. Ο b όρος καλείται κλίση Tafel και μπορεί να υπολογισθεί από το γράφημα της η_{act} με την $\log i$. Για μία ηλεκτροχημική διαδικασία είναι περίπου 100mV/J σε θερμοκρασία δωματίου. Εκ του αποτελέσματος φαίνεται ότι υπάρχει ένα ισχυρό κίνητρο, για ανάπτυξη ηλεκτροχημικών διαδικασιών, που επιφέρει ολοένα και μικρότερη κλίση στην καμπύλη Tafel. Άρα όπως φαίνεται από την σχέση του n και b αυξάνεται ολοένα και περισσότερο ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση.

Στο παραπάνω παράδειγμα που μελετήθηκε, έγινε λόγος για το τι συμβαίνει αποκλειστικά και μόνο στην περιοχή των ηλεκτροδίων. Ακόμα δεν λάβαμε υπόψη την αύξηση της ενεργής πόλωσης και δεν μελετήθηκαν οι σχετικοί παράγοντες. Τέλος, η μείωση του δυναμικού, σχετίζεται και με άλλα φαινόμενα που σχετίζονται με την ενεργή πόλωση όπως ο ρυθμός απορρόφησης των αντιδρώντων ουσιών και αποβολής των παραγόμενων, και η μεταφορά ηλεκτρονίων διαμέσου των στρώσεων της διάταξης. Η μελέτη της φύσης της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, σχετίζεται και αυτή με την απόδοση, αλλά αποτελεί ένα ξεχωριστό κομμάτι μελέτης.

3.2.2 Συγκενρωτική

Η συγκενρωτική πόλωση σχετίζεται με το ρυθμό συγκέντρωσης μάζας σε μία από τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων που περιγράφεται από το νόμο του Fick, έναν από τους νόμους της διάχυσης.

$$i = nFD(C_B - C_S) / \delta$$

- D : σταθερά διάχυσης των αντιδρώντων ουσιών
- C_B : η ενδιάμεση των ηλεκτροδίων συγκέντρωση
- C_S : η συγκέντρωση στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων
- δ : το πάχος του στρώματος της διάχυσης.

Όταν δεν υπάρχει επιφανειακή συγκέντρωση στα ηλεκτρόδια και ξεκινάει σιγά σιγά η ανάπτυξη ενός στρώματος γύρω από αυτά, τότε μπορεί να θεωρηθεί ότι ο ρυθμός παροχής κάποιου αντιδρώντος στοιχείου λαμβάνει την μέγιστη τιμή. Τότε είναι λογικό να θεωρηθεί ότι $C_S=0$ και

ορίζεται η

$$i_L = nFDC_B/\delta$$

ως μέγιστη τιμή του ρεύματος μιας ουσίας. Από τις δύο παραπάνω σχέσεις προκύπτει

$$C_S / C_B = 1 - i/i_L$$

Η σχέση Nernst μπορεί να περιγράψει σε κατάσταση μηδενικού ρεύματος το δυναμικό του κελιού. Μηδενικό ρεύμα υπάρχει στα αρχικά στάδια λειτουργίας, λόγω αδυναμίας ροής των στοιχείων διαμέσου της περιοχής των ηλεκτροδίων λόγω υψηλής συγκέντρωσης C_B . Έτσι,

$$E_{i=0} = E^{\circ} + (RT/nF)\ln C_B$$

Όσο όμως αρχίζει και παρατηρείται ρεύμα με την πάροδο του χρόνου, σημαίνει ότι η ενδιάμεση πυκνότητα μειώνεται, αρχίζοντας από την περιοχή γύρω από τα ηλεκτρόδια. Έτσι η επιφανειακή πυκνότητα στα ηλεκτρόδια αλλάζει, λαμβάνοντας διαφορετικές τιμές από αυτές της ενδιάμεσης συγκέντρωσης επιτρέποντας την ροή στοιχείων και έτσι η παραπάνω σχέση γίνεται

$$E = E^{\circ} + (RT/nF)\ln C_S$$

δίνοντας το δυναμικό συγκεκριμένα τώρα για την επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Η διαφορά δυναμικού (ΔE) τελικά που διαμορφώνεται από την αλλαγή στην συγκέντρωση των ηλεκτροδίων λόγω της ανάπτυξης ηλεκτρικού ρεύματος και επιβραδύνει την φυσική ροή των στοιχείων είναι που καλείται συγκεντρωτική πόλωση. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι είναι

$$\Delta E = \eta_{\text{conc}} = (RT/nF)\ln C_S/C_B$$

Με χρήση της $C_S / C_B = 1 - i/i_L$

$$\eta_{\text{conc}} = (RT/nF)\ln(1 - i/i_L)$$

Οι αντιδράσεις, που μεταφέρουν φορτία, είναι υψηλής πυκνότητας ρεύματος, κάτι που αυξάνει και τον συντελεστή της συγκεντρωτικής πόλωσης σχετικά με αυτόν της ενεργής, η οποία βασίζεται σε δευτερεύοντα φαινόμενα. Ύστερα λοιπόν από την παραπάνω μελέτη, θα είναι κατανοητό πως η ενεργή πόλωση είναι αμελητέα, ειδικά στις υψηλές θερμοκρασίες.

3.3 Γενικά χαρακτηριστικά απόδοσης

3.3.1 Διαφορά S.o.f.c. και Μηχανών εσωτερικής καύσεως-Μ.ε.κ.

Fuel Cell Type	Temperature	Applications
	Electrolyte / Charge Carrier	
Phosphoric Acid (PAFC) and Polymer / Phosphoric Acid	150–200° C	Distributed power Transportation
	H ₃ PO ₄ , Polymer/H ₃ PO ₄ / H ⁺	
Polymer Electrolyte Membrane (PEMFC)	50–100° C	Distributed power Portable power Transportation
	Perfluorosulfonic acid / H ⁺	
Direct Methanol (DMFC)	50–100° C	Portable Power
	Perfluorosulfonic acid / H ⁺	
Alkaline (AFC)	25–75° C, 100–250° C	Portable Power Backup Power
	Alkaline polymer, KOH / OH ⁻	
Molten Carbonate (MCFC)	600–700° C	Distributed power
	(Li,K,Na) ₂ CO ₃ / CO ₃ ²⁻	
Solid Oxide (SOFC)	500–1000° C	Electric utility Distributed power APUs
	Yttria–Stabilized Zirconia (Zr _{0.92} Y _{0.08} O ₂) / O ²⁻	

Εικόνα 3.6: Συνήθης εφαρμογές κελιών και στοιχεία λειτουργίας τους.[21]

Η θερμική απόδοση μιας συσκευής μετατροπής ενέργειας ορίζεται γενικά ως

$$\eta = \text{Useful Energy} / \Delta H$$

και εκφράζει το ποσοστό της ωφέλιμης ενέργειας που παράγεται προς το ποσό που απορρέει από την αλλαγή της χημικής κατάστασης των αντιδρώντων στοιχείων κατά την “καύση” τους. Στη γνωστή περίπτωση αντίδρασης των μηχανών εσωτερικής καύσεως (Μ.Ε.Κ.), όταν ένα στοιχείο με εσωτερική χημική ενέργεια αλληλεπιδρά με το οξυγόνο απελευθερώνεται η ενέργεια σε θερμική μορφή. Στην περίπτωση του υδρογόνου, όταν χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο, μπορεί σε θερμοκρασία δωματίου να υπάρξει σε αδράνεια μαζί με το οξυγόνο. Όταν όμως η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 580°C (853 K) εκρήγνυνται βίαια και απότομα. Αυτή η αντίδραση που έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη καύση μπορεί να εξαναγκαστεί και να πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία, με δημιουργία φλόγας, που συνηθίζεται σε εξώθερμες αντιδράσεις, όπως άλλωστε γίνεται και στις μηχανές εσωτερικής καύσης. Όμως η περίπτωση που μελετάμε έχει μία σημαντική διαφορά.

Ένας καταλύτης και ένας ηλεκτρολύτης, είναι τα στοιχεία που σε ορισμένες μορφές κελιών καύσεως, μπορούν να πραγματοποιήσουν την παραπάνω αντίδραση, στην οποία συμμετέχει και το

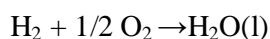
υδρογόνο, σε επίπεδα θερμοκρασίας αρκετά χαμηλά, όπου υπάρχουν ιδανικές συνθήκες. Και ως σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι μία αντίδραση δίχως εξώθερμη θερμική απόδοση, μπορεί να πραγματοποιηθεί στα κελιά καύσεως, σε υψηλότερες θερμοκρασίες όμως των 580°C, με ελεγχόμενη καθοδήγηση του υδρογόνου και οξυγόνου. Όπως γίνεται λοιπόν κατανοητό, είναι ηλεκτροχημική η αντίδραση που θα απελευθερώσει ενέργεια στα κελιά καύσεως, σε αντίθεση με τις μηχανές εσωτερικής καύσεως που αποδίδουν με θερμική μορφή την ενέργεια του καυσίμου, παράγοντας έργο που μεταδίδεται μέσω κάποιας μηχανικής συστοιχίας. Η αποτελεσματικότητα λοιπόν των κελιών καύσεως βασίζεται σε αυτή την βασική διαφορά της “καύσης” των ουσιών και φυσικά της μετάδοσης της ενέργειας.

3.3.2 Συντελεστής απόδοσης

Στην κατάσταση ιδανικής λειτουργίας σε ένα κελί καύσεως, η αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG των στοιχείων, ισοδυναμεί με την ενέργεια που μετατρέπεται σε έργο. Έτσι ο παραπάνω συντελεστής εκφράζεται ως

$$\eta = \Delta G / \Delta H$$

Η πιο αποδοτική αντίδραση περιέχει τα παρακάτω στοιχεία όπως αναφέραμε και παραπάνω:



Η αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs περιγράφεται ως εξής:

$$\Delta G_r^\circ = G_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ - G_{\text{H}_2}^\circ - 1/2 G_{\text{O}_2}^\circ$$

Σε ιδανικές συνθήκες, 25°C (298 K) και μια ατμόσφαιρα, η χημική ενέργεια $\Delta H = \Delta H_0$ της αντίδρασης είναι 285.8 kJ/mole, ενώ η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι 237.1 kJ/mole. Έτσι θεωρώντας μία ιδανική αντιστρέψιμη αντίδραση, η απόδοση θα είναι

$$\eta_{\text{ideal}} = 237.1 / 285.8 = 0.83$$

Θέλοντας να εκφράσουμε την παραπάνω απόδοση σε συνάρτηση της διαφοράς δυναμικού που αναπτύσσεται στο κελί, γνωρίζοντας την σχέση ισχύος, $P = V \times I$,

$$\eta = \text{Useful Energy} / \Delta H =$$

$$\text{Useful Energy} / (\Delta G / 0.83) =$$

$$(\text{Volts}_{\text{actual}} \times \text{Current}) / (\text{Volts}_{\text{ideal}} \times \text{Current} / 0.83) =$$

$$0.83 V_{\text{actual}} / V_{\text{ideal}} .$$

Όπως θα δούμε, έχει υπολογισθεί ότι η διαφορά δυναμικού ενός κελιού καύσεως σε ιδανικές συνθήκες λειτουργίας είναι 1.229V. Έτσι,

$$\eta_{\text{ideal}} = 0.83 V_{\text{actual}} / V_{\text{ideal}} =$$

$$0.83 V_{\text{actual}} / 1.229 =$$

$$0.675 V_{\text{actual}} =$$

$$0.675 V_{\text{cell}} .$$

3.3.3 Συσχέτιση απόδοσης και πυκνότητας ρεύματος

Ένας από τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν ένα κελί καύσεως είναι το ρεύμα. Οι πυκνότητες του ρεύματος που αναπτύσσονται σε ένα κελί καύσεως επηρεάζουν την αποδοτικότητα του. Συγκεκριμένα, μία μείωση στην πυκνότητα του ρεύματος, επιφέρει αύξηση της διαφοράς δυναμικού του κελιού και έτσι αυξάνεται η απόδοση του κελιού. Αυτό γίνεται αν η ενεργή επιφάνεια του κελιού μεγαλώνει. Έτσι μειώνεται η πυκνότητα του ρεύματος και αυξάνεται το αντίστοιχο ποσό δυναμικής ενέργειας που χαρακτηρίζει το κελί. Ακόμα έχει μελετηθεί πως αυξάνοντας την αποδοτικότητα του κελιού υπάρχει μεγαλύτερο κόστος κατασκευής όπως είναι ευνόητο, αν και μειώνεται το κόστος λειτουργίας μιας και ελαχιστοποιούνται οι φθορές. Τα περιφερειακά στοιχεία που τοποθετούνται για την μετατροπή του ηλεκτρικού ρεύματος, που συγκεκριμένα είναι εναλλασόμενο ρεύμα (AC), σε ωφέλιμο έργο αλλά και αυτά που τροφοδοτούν με καύσιμο την διάταξη, επηρεάζουν ακόμα περισσότερο την αποδοτικότητα του κελιού και οδηγούν σε προσπάθειες βελτίωσης της διάταξης.

3.3.4 Θερμοδυναμική ανάπτυξη των σχέσεων Nernst

Μέσω της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, μπορεί να ορισθεί για ένα κελί καύσεως το έργο που παράγεται σε αυτό και μπορεί να γίνει εκμεταλλεύσιμο, φυσικά μέσω ηλεκτρικών μεθόδων. Σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας ισχύει:

$$W_{\text{el}} = \Delta G = -nFE$$

με E την ιδανική τιμή διαφοράς δυναμικού που μπορεί και λειτουργεί το κελί, n τον αριθμό των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση και F τη σταθερά Faraday [36]. Στις κανονικές συνθήκες γράφεται ως εξής,

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

Όλες οι αντιδράσεις παράγουν ηλεκτρική αλλά και θερμική ενέργεια και το μέγιστο έργο που αποδίδουν τα κελιά καύσεως, σε ηλεκτρική όπως αναφέραμε μορφή, σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης όπως φαίνεται. Συναφή ποσότητα με την θερμική ενέργεια που γενικά παράγεται σε μία μηχανή, είναι η ενθαλπία, και συσχετίζεται με το ωφέλιμο έργο μέσω της σχέσης

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

Φαίνεται λοιπόν ότι η διαφορά μεταξύ της ΔG και της ΔH είναι ανάλογη της αλλαγής της εντροπίας. Ο όρος $T\Delta S_r$ συγκεκριμένα εκφράζει το ποσό της θερμότητας που παράγεται σε ένα κελί και γίνεται πιο κατανοητό το μέγεθος αν συγκριθεί με ένα κελί, που λειτουργεί ιδανικά, και έχει αντιστρεπτή λειτουργία, με μηδενικές απώλειες δηλαδή όπου $\Delta G_r = \Delta H_r$. Η αλλαγή της εντροπίας σε ένα σύστημα που δεν λειτουργεί αντιστρεπτά, αποτυπώνεται στην αύξηση των βαθμών ελευθερίας του συστήματος. Ακόμα, αν οι αντιδράσεις οδηγήσουν σε αλλαγή της εντροπίας αφήνοντας το αρνητικό πρόσημο μπροστά από τον όρο “ $-T\Delta S_r$ ”, παράγεται θερμότητα και η $\Delta S > 0$. Αν $\Delta S < 0$, ο όρος “ $T\Delta S_r$ ” γίνεται θετικός και δείχνει ότι υπάρχει απορρόφηση θερμότητας από το περιβάλλον. Το τελευταίο μπορεί να συμβεί εάν οι μη αντιστρεπτές διαδικασίες που οδηγούν σε παραγωγή θερμότητας και αύξηση της εντροπίας, είναι μικρότερες από κάποιες αντιστρεπτές αντιδράσεις κατά τις οποίες σημειώνεται απορρόφηση θερμότητας από το περιβάλλον και η μεταβολή της εντροπίας γίνεται αρνητική.

Τα παραπάνω μπορούν να συνδυαστούν με το δυναμικό λειτουργίας του κελιού. Διαφορίζοντας την $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$ κρατώντας σταθερή την πίεση ή την θερμοκρασία και παράλληλα με την χρήση της $W_{el} = \Delta G = -nFE$ καταλήγουμε μετά από πράξεις στις

$$(\partial E / \partial T)_P = \Delta S / nF$$

και

$$(\partial E / \partial P)_T = -\Delta V / nF,$$

με ΔV την αλλαγή όγκου του συστήματος. Το δυναμικό αναστροφής ενός κελιού, που ορίζεται ως η τιμή που δίνεται στο κελί από τα ηλεκτρόδια όταν λειτουργούν με ίδια τάση, υπολογίζεται και αυτό από την αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG), σε κάποια θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση. Για να γίνει ακόμα πιο κατανοητό το μέγεθος αυτό, αρκεί να έχει υπόψη του κανείς ότι η μέγιστη διαφορά δυναμικού επιτυγχάνεται κατά την ισοκατανομή των φορέων σε άνοδο και κάθοδο, δηλαδή όταν τα δυναμικά ανόδου και καθόδου είναι κατά απόλυτη τιμή ίσα.

Αυτό το δυναμικό μπορεί να υπολογιστεί και από την θερμοχωρητικότητα C_p των στοιχείων, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ακόμα μπορεί να υπολογισθεί και από τιμές των ΔS° και ΔH° στη θερμοκρασία 298K. Η εμπειρική σχέση της θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι η

$$C_p = a + bT + cT^2$$

όπου a, b, c απλές σταθερές.

Η διαφορά ανάμεσα στις θερμοχωρητικότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων σχετίζονται με την στοιχειομετρία της αντίδρασης, αλλά γενικά μπορεί να γραφεί

$$\Delta(C_p) = a + \Delta(bT) + \Delta(cT^2)$$

και μέσω της σχέσης με την ενθαλπία,

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \int_{298}^T (\Delta C_p) dT$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαφορικά για σταθερή πίεση όμως μπορεί να συσχετισθεί με την εντροπία η σχέση ως εξής

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ + \int_{298}^T (\Delta C_p/T) dT$$

σχέσεις οι οποίες οδηγούν στις

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \Delta a (T-298) + 1/2 b(T^2-298^2) + 1/3 c(T^3-298^3)$$

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ + \Delta a \ln(T/298) + \Delta b(T-298) + 1/2 \Delta c(T^2-298^2)$$

Οι συντελεστές a,b και c όπως και οι όροι ΔS° και ΔH° βρίσκονται εύκολα.

Για μία αντίδραση του κελιού της μορφής $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln [C]^\gamma [D]^\delta / [A]^\alpha [B]^\beta$$

Με χρήση των

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \text{ και } \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

καταλήγει στην

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln [A]^\alpha [B]^\beta / [C]^\gamma [D]^\delta$$

όπου στον αριθμητή του λογάριθμου δηλώνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων και στον παρονομαστή η συγκέντρωση των προϊόντων. Αυτή είναι η γενική μορφή των σχέσεων Nernst. Γενικά, το δυναμικό του κελιού αυξάνει όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων και μειώνεται με την αύξηση της δράσης των προϊόντων. Ακόμα, οι αλλαγές στην θερμοκρασία επηρεάζουν το δυναμικό αναστροφής και η εξάρτησή του από την θερμοκρασία ποικίλει για κάθε αντίδραση.

3.3.5 Απόδοση σε Κελιά καύσεως και Μ.ε.κ.

Γενικότερα τα κελιά καύσεως έχουν πολύ υψηλότερη απόδοση από κάθε γνωστή διάταξη μετατροπής ενέργειας που έχει χρησιμοποιηθεί έως σήμερα. Μάλιστα, έχει διαπιστωθεί πως όταν η διάταξη αρχίζει να δυσλειτουργεί εξαιτίας υπερβολικής φόρτισης, τότε μεγιστοποιείται η απόδοση της, οδηγώντας σε καταστρεπτικά αποτελέσματα φυσικά, όπως διάβρωση των στοιχείων της. Τα παραπάνω σημαίνουν πως ορισμένα στοιχεία της διάταξης, λειτουργούν σε χαμηλότερη απόδοση από όσο μπορούν, όσο δεν φτάνει στα όρια λειτουργίας του ένα κελί καύσεως. Μπορεί να επιτευχθεί μία υψηλή απόδοση πάντως με χαμηλή συνεισφορά των γύρω στοιχείων, και να οδηγηθεί σε μία σταθερή λειτουργία το κελί καύσεως προστατεύοντας το από ακραίες συνθήκες λειτουργίας. Οι περισσότερες μελέτες βέβαια έχουν δείξει απώλεια αποδοτικότητας όσο η σχεδίαση προσπαθεί να προστατεύσει τα στοιχεία και να μην περάσει κάποια όρια η διάταξη. Όμως κάτι τέτοιο ίσως να οδηγήσει σε ένα πιο αξιόλογο αποτέλεσμα. Λειτουργώντας σε χαμηλές αποδόσεις η διάταξη, της δίνεται το πλεονέκτημα εκεί όπου θα χρειαστεί απότομη παροχή ενέργειας να είναι σε ετοιμότητα να την παρέχει.

Έχει διατυπωθεί πως η αποδοτικότητα των κελιών καύσεως σε σχέση με την απόδοση των Μ.Ε.Κ., είναι διαφορετική και κάτι τέτοιο οφείλεται στο ότι δεν σχετίζονται με τον περιορισμό του κύκλου Carnot , ή ακόμα πως δεν σχετίζονται με περιορισμούς του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής. Φυσικά τα παραπάνω δεν έχουν καμία σχέση με την πραγματικότητα, όπως κάποιος μπορεί εύκολα να διαπιστώσει. Εκείνο που κάνει την διαφορά είναι πως στις μηχανές εσωτερικής καύσεως υπάρχει περιορισμός στην θερμοκρασία λειτουργίας της μηχανής, μιας και οποιαδήποτε διάταξη Μ.Ε.Κ., έχει πολύ χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας σχεδόν από 70-90°C κάτι που δεν ισχύει στα κελιά καύσεως, που όπως είδαμε γενικά, λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οδηγώντας σε πολύ ιδανικές συνθήκες μετατροπής ενέργειας.

3.4 Συνθήκες ιδανικής λειτουργίας

3.4.1 Απώλειες και δυναμικά λειτουργίας

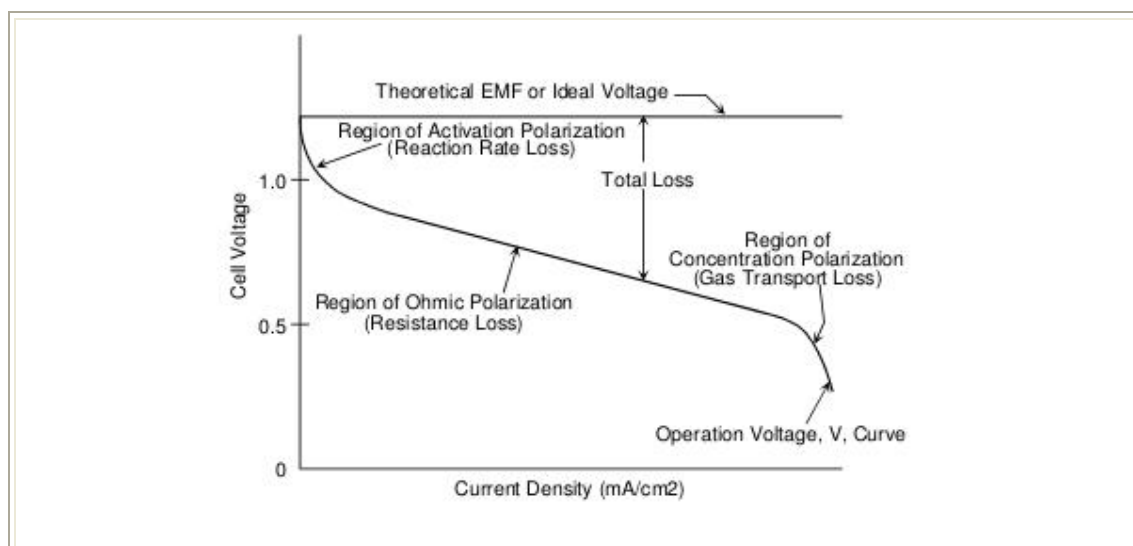
Οι απώλειες που συναντάμε είναι κυρίως λόγω πώσεων που επιφέρει το ηλεκτρικό ρεύμα, όπως αναφέραμε. Οι μορφές είναι οι γνωστές: η ενεργή πώση η_{act} , η ωμική πώση η_{ohm} και η συγκεντρωτική πώση η_{conc} . Αναιρώντας τις απώλειες αυτές από την ιδανική τάση, προκύπτει η πραγματική διαφορά δυναμικού, δηλαδή:

$$V = E - \text{Απώλειες.}$$

Η απώλεια λόγω ενεργής πώσης κυριαρχεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος κυρίως. Τα εμπόδια αυτά πρέπει να ξεπεραστούν, υπερνικώντας ένα ενεργό φάσμα τιμής του ρεύματος ώστε να υπάρχει ελεύθερη ροή ρεύματος και ιόντων. Έτσι αυξάνεται ο ρυθμός πραγματοποίησης αντιδράσεων, και η ενεργή πώση γίνεται αμελητέα μετά από ένα σημείο. Η τιμή της ενεργής πώσης είναι $\eta_{act} > 50-100$ mV πάντως, και περιγράφεται από την σχέση $\eta_{act} = (RT/n\alpha F)\ln(i/i_0)$.

Η απώλεια λόγω ωμικής πώσης δείχνει να είναι ανάλογη της ροής του ρεύματος, όπως γνωρίζουμε και ακολουθεί τον νόμο του Ohm. Παρουσιάζεται εξαιτίας της αντίστασης που αναπτύσσεται κατά την ιοντική ροή των στοιχείων στον ηλεκτρολύτη και μέσα στα ηλεκτρόδια. Μπορεί να βελτιωθεί η φύση του ηλεκτρολύτη, ενισχύοντας την ηλεκτρική του αγωγιμότητα με μελέτη του υλικού και μειώνοντας τις αποστάσεις μεταξύ των ηλεκτροδίων. Όπως γνωρίζουμε $\eta_{ohm} = iR$.

Οι απώλειες λόγω συγκέντρωσης αερίων, παρατηρούνται σε όλο το φάσμα της πυκνότητας ρεύματος. Βέβαια, κυριαρχούν των άλλων στις υψηλές τιμές του ρεύματος. Κάτι τέτοιο συμβαίνει γιατί είναι δύσκολο να αναπτυχθεί, στα σημεία που πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις, υψηλή ροή ανάλογη με την αύξηση του ρεύματος, που θα οδηγήσει σε γρήγορους ρυθμούς πραγματοποίησης αντιδράσεων. Η αδυναμία της διατήρησης της αρχικής συγκέντρωσης που ευνοεί τη φυσιολογική ροή των στοιχείων προκαλεί την αλλαγή στην βαθμίδα συγκέντρωσης των διαχεόμενων αερίων. Μάλιστα, παρατηρείται αρχικά ομαλή διάχυση της αέριας φάσης στο πορώδες ηλεκτρόδιο και διάχυση των αλληλεπιδρώντων ουσιών διαμέσου του ηλεκτρολύτη και ακολουθεί η πραγματοποίηση των αντιδράσεων. Η ένωση ή διάλυση των αντιδρώντων και των παραγόμενων ουσιών εντός ή εκτός του ηλεκτρολύτη είναι η διαδικασία που οδηγεί σε φαινόμενα συγκεντρωτικής πώσης. Πάντα όμως η πυκνότητα του ρεύματος είναι αυτή που μεταφέρει τις αντιδρώσες ουσίες στις περιοχές που πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Έτσι όπως έχουμε αναφέρει παραπάνω: $\eta_{conc} = (RT/nF)\ln(1-i/i_L)$.



Εικόνα 3.7: Διαμόρφωση του δυναμικό ενός κελιού λαμβάνοντας υπόψη τις απώλειες που αναπτύσσονται ανάλογα με την πυκνότητα του ρεύματος. [41,p.57]

Τελικά,

$$\eta_{\text{anode}} = \eta_{\text{act, a}} + \eta_{\text{conc, a}}$$

ή

$$\eta_{\text{cathode}} = \eta_{\text{act, c}} + \eta_{\text{conc, c}}$$

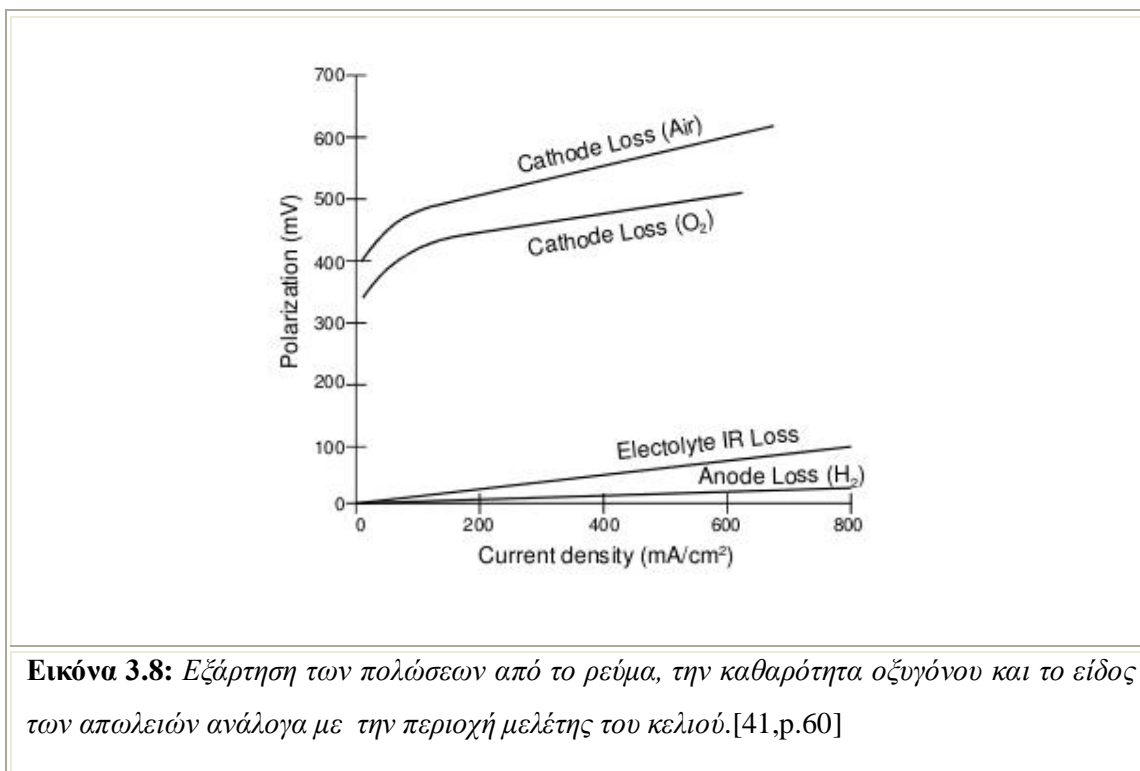
και το δυναμικό των ηλεκτροδίων παίρνει τις εξής τιμές

$$V_{\text{electrode}} = E_{\text{electrode}} + \eta_{\text{anode}}$$

και

$$V_{\text{electrode}} = E_{\text{electrode}} + \eta_{\text{cathode}}$$

Η μείωση της τάσης του κελιού οφείλεται τελικά σε αύξηση του δυναμικού της ανόδου και μείωση του δυναμικού της καθόδου.



Εικόνα 3.8: Εξάρτηση των πολώσεων από το ρεύμα, την καθαρότητα οξυγόνου και το είδος των απωλειών ανάλογα με την περιοχή μελέτης του κελιού.[41,p.60]

Η παράσταση 3.8 μας δείχνει για ένα Pafc κελί την μεταβολή της πόλωσης. Εισάγεται υδρογόνο ως καύσιμο στην άνοδο, και στην εισαγωγή της καθόδου έχει μετρηθεί η διαφορά καθαρού οξυγόνου σε σύγκριση με εισροή απλού αέρα.

Όπως παρατηρούμε το υδρογόνο δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το δυναμικό της ανόδου, και οι πολώσεις που οφείλονται σε αυτό είναι μικρής τάξεως. Ο αέρας ή το οξυγόνο συνεισφέρει σε μεγάλο βαθμό. Φυσικά, ο καθαρός αέρας, έχοντας περισσότερη περιεκτικότητα και άλλων στοιχείων δυσκολεύει όλο και περισσότερο την λειτουργία συγκριτικά με το καθαρό οξυγόνο που δεν περιέχει σχεδόν τίποτα.

Εντός του ηλεκτρολύτη υπάρχει λόγω της ωμικής απώλειας (IR) η μικρή συνεισφορά στην μείωση της τάσης του κελιού λόγω ωμικού φαινομένου. Όπως θα δούμε προς το τέλος της μελέτης μας, έχει περιοριστεί σε τελευταίες εφαρμογές, σε χαμηλές έως μηδενικές τιμές.

Η τάση σε ένα κελί διαμορφώνεται από τα δυναμικά των ηλεκτροδίων και της ωμικής πόλωσης τελικά. Έτσι,

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{cathode}} - V_{\text{anode}} - iR$$

δηλαδή

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{electrode}} + \eta_{\text{cathode}} - E_{\text{electrode}} - \eta_{\text{anode}} - iR$$

ή

$$V_{\text{cell}} = \Delta E_e - \eta_{\text{cathode}} - \eta_{\text{anode}} - iR$$

3.4.2 Σχέσεις Nernst και επιδώσεις

Οι εξισώσεις Nernst, δίνουν την διαφορά δυναμικού του κελιού σε οποιαδήποτε κατάσταση, αρκεί να έχουμε την τιμή του στις συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (δηλαδή 1 atm και 298K). Ένα παράδειγμα είναι οι αντιδράσεις του παραπάνω πίνακα (3.3), μερικές από τις οποίες αντιστοιχούν στα παρακάτω δυναμικά Nernst (εικόνα 3.9) [37].

Cell Reactions ^a	Nernst Equation
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}] + (RT/2F) \ln [P_{\text{O}_2}^{1/2}]$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2(\text{c}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{a})$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}} (P_{\text{CO}_2})_{(\text{a})}] + (RT/2F) \ln [P_{\text{O}_2}^{1/2} (P_{\text{CO}_2})_{(\text{c})}]$
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2}] + (RT/2F) \ln [P_{\text{O}_2}^{1/2}]$
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$E = E^\circ + (RT/8F) \ln [P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{CO}_2}] + (RT/8F) \ln [P_{\text{O}_2}^2]$

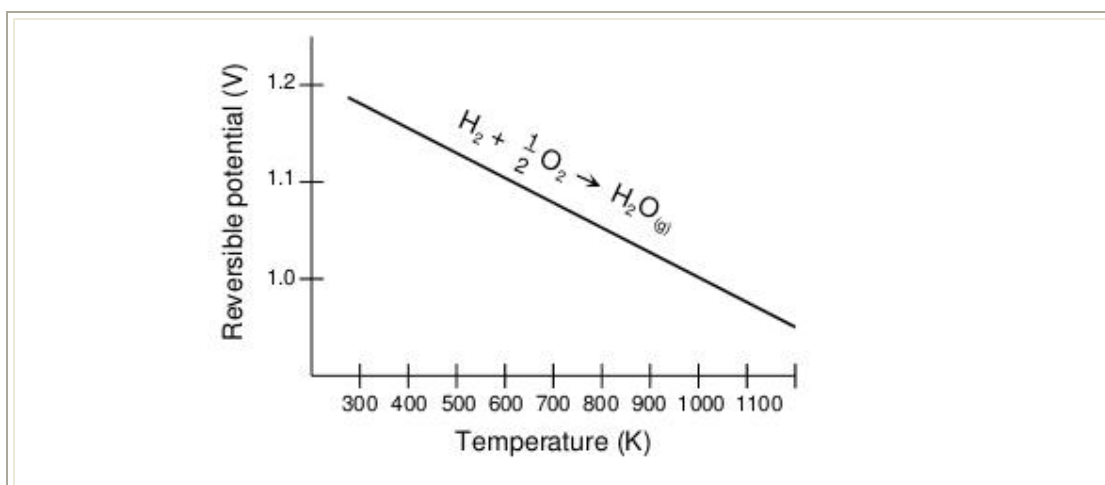
Εικόνα 3.9: Σχέσεις Nernst για διάφορες αντιδράσεις.[41,p.55]

P: πιέσεις των στοιχείων κατά τις αντιδράσεις του κελιού

F: σταθερά Faraday, δίνει πόσα Coulomb περιέχονται ανά mol ($F=9.64853399(24) \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$)

R: σταθερά των αερίων

Φαίνεται πως το δυναμικό του κελιού μπορεί να αυξηθεί σε υψηλές πιέσεις. Παρατηρούμε την ύπαρξη μερικών πιέσεων H_2 και O_2 αλλά και του παραγόμενου H_2O . Αν μάλιστα υπάρχει στην άνοδο μονοξείδιο του άνθρακα, τότε παράγεται και CO_2 και γι' αυτό συμμετέχουν οι μερικές πιέσεις τους στις σχέσεις Nernst. Οι μερικές πιέσεις CO_2 στην άνοδο και την κάθοδο στις παραπάνω σχέσεις είναι κάτι που χρησιμεύει για τα MCFC ειδικά. Απαιτείται στην κάθοδο και τον ηλεκτρολύτη η ύπαρξη μίας ποσότητας CO_2 . Αν παράγεται μέσω αντιδράσεων στην άνοδο CO_2 και καταναλώνεται στην κάθοδο, χωρίς απαραίτητα να μιλάμε για ίδιες ποσότητες, επηρεάζει το δυναμικό του κελιού.



Εικόνα 3.10: Δυναμικό αναστροφής συναρτήσει της θερμοκρασίας.[41,p.56]

Όπως αναφέραμε, το δυναμικό λειτουργίας σε ιδανικές συνθήκες είναι στα 1.229 volts. Μάλιστα οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται με H_2 και O_2 , και παράγεται H_2O σε υγρή μορφή. Όταν όμως αλλάζουν οι συνθήκες και συγκεκριμένα αυξάνεται η θερμοκρασία, το δυναμικό πέφτει, και φτάνει στα 1.18 volts. Φαίνεται στο παραπάνω γράφημα 3.10. Το H_2O είναι πλέον σε αέρια μορφή.

Temperature	25°C (298K)	80°C (353K)	100°C (273K)	205°C (478K)	650°C (923K)	800°C (1073K)	1100°C (1373K)
Cell Type		PEFC	AFC	PAFC	MCFC	ITSOFC	SOFC
Ideal Voltage	1.18	1.17		1.14	1.03		0.91

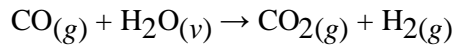
Εικόνα 3.11: Τιμές δυναμικού λειτουργίας για τα πιο γνωστά κελιά καύσεως και η θερμοκρασία λειτουργίας τους.[41,p.56]

3.4.3 Καύσιμα

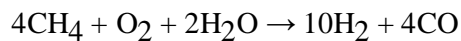
Η ιδανική επίδοση εξαρτάται αρχικά από την ηλεκτροχημική αντίδραση. Αυτή παρατηρείται με χρήση οποιουδήποτε τύπου καυσίμου όπως δείξαμε στο τέλος του προηγούμενου μέρους, και την ύπαρξη συνήθως οξυγόνου. Χαμηλής θερμοκρασίας κελιά όπως τα Pemfc, Afc και Pafc χρειάζονται εντός της δομής τους ευγενή μέταλλα που λειτουργούν ως ηλεκτροκαταλύτες. Έτσι πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο, με το H_2 να είναι το μοναδικό ιδανικό καύσιμο για αυτού του τύπου τα κελιά. Στις υψηλές θερμοκρασίες που λειτουργούν τα Mcfc και

Sofc, μειώνονται οι ανάγκες κατάλυσης και ο αριθμός των πιθανών καυσίμων επεκτείνεται. Χαρακτηριστικό παράδειγμα επιλογής κατάλληλου καυσίμου σύμφωνα με τα παραπάνω, είναι το μονοξείδιο του άνθρακα. Συγκεκριμένα, μπορεί να καταστρέψει ένα ευγενές μέταλλο που έχει τοποθετηθεί ως καταλύτης, όπως τη πλατίνα (Pt) για παράδειγμα, αλλά συμβάλλει στην χρήση H₂ για διατάξεις όπου μέταλλα όπως το νικέλιο (Ni) χρησιμοποιούνται για να λειτουργήσουν τα κελιά καύσεως.

Τα H₂, CO και CH₄, οξειδώνονται στην άνοδο. Όμως το CO και το CH₄ δεν είναι στοιχεία που οξειδώνονται με γρήγορο ρυθμό. Αυτά τα στοιχεία λοιπόν λειτουργούν αποτελεσματικότερα ως πηγή υδρογόνου H₂ που οξειδώνεται με πιο γρήγορους ρυθμούς. Οι αντιδράσεις που οδηγούν σε παραγωγή H₂ από το CO ή το CH₄ είναι οι εξής :



και



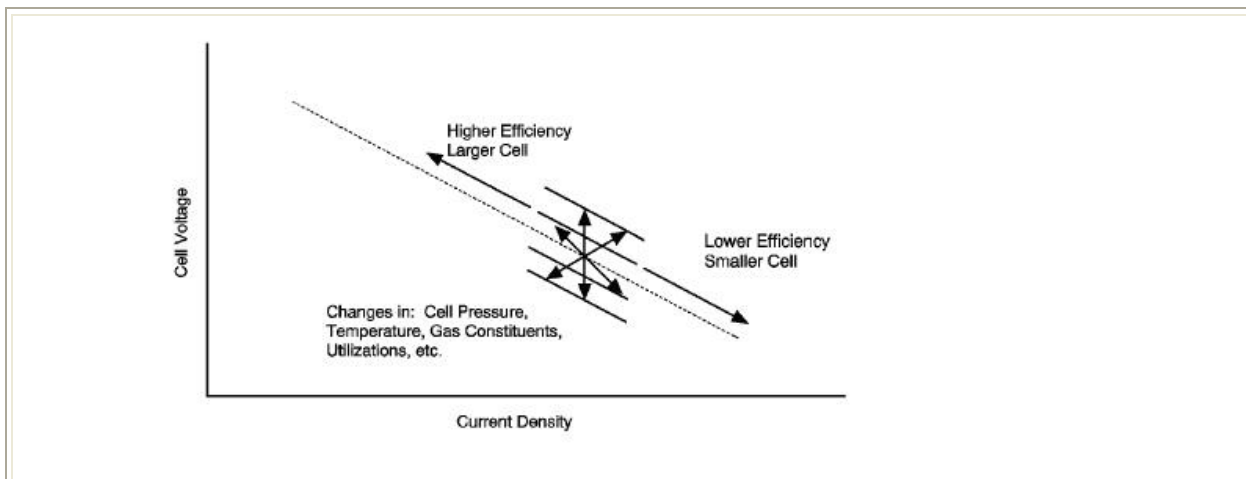
Fuel Cell	Anode Reaction	Cathode Reaction
Proton Exchange Membrane and Phosphoric Acid	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Alkaline	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^-$
Molten Carbonate	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
Solid Oxide	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 8\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

Εικόνα 3.12: Αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο για διάφορες μορφές κελιών.[41,p.54]

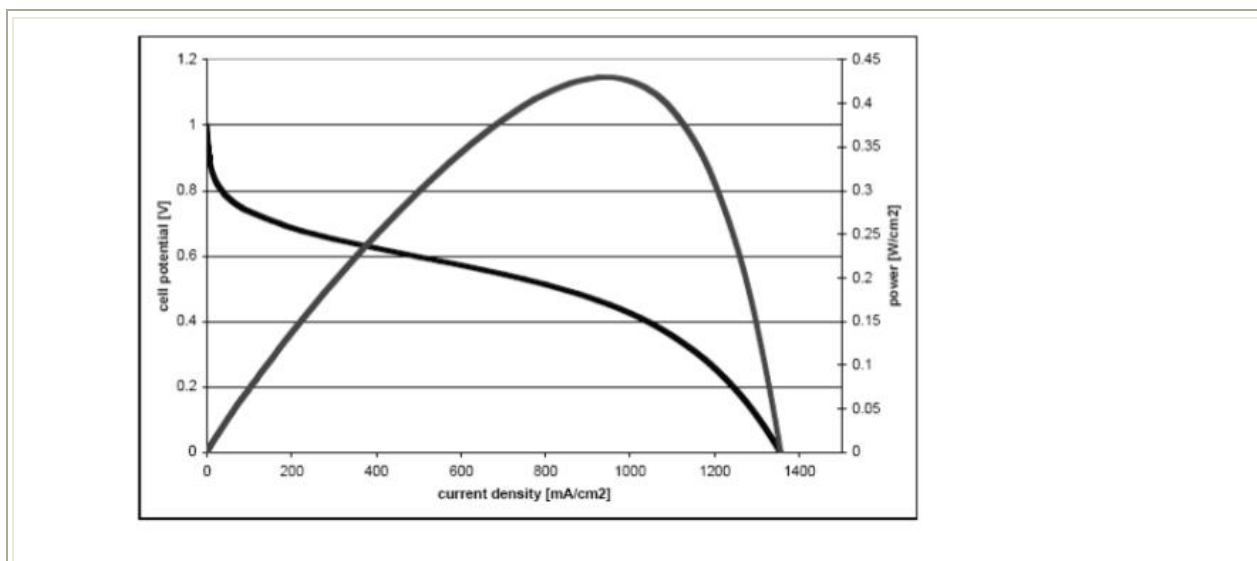
Η πρώτη μάλιστα είναι γνωστή ως αντίδραση WGS (water gas shift). Μάλιστα, έχει διαπιστωθεί ότι η άμεση παροχή H₂ από μία μονάδα αποθήκευσης, έχει την ίδια απόδοση με την κατανάλωση υδρογόνου που παράγεται μέσω των παραπάνω αντιδράσεων. Βέβαια, τα παραπάνω εξαρτώνται σημαντικά από την θερμοκρασία λειτουργίας και την ύπαρξη καταλύτη. Για παράδειγμα, στα υψηλών θερμοκρασιών Sofc όταν δε υπάρχει καταλύτης, μία άμεση παροχή υδρογόνου θα οδηγούσε σε καλύτερα αποτελέσματα από την αναμονή για την πραγματοποίηση των παραπάνω αντιδράσεων. Στα Mcfc, οι παραπάνω αντιδράσεις είναι γνωστές ως “external reforming” (ER) και (IR) “internal reforming” αντίστοιχα, με κάποιες μικρές αλλαγές. Συγκεκριμένα, τοποθετείται καταλύτης στην άνοδο και η αντίδραση του CH₄ παράγει CO₂. Στα MCFC ακόμα, ανακυκλώνεται το διοξείδιο του άνθρακα από τις ροές όπου αποβάλλονται τα καυσαέρια και επαναχρησιμοποιείτε.

3.4.4 Ισχύς

Ένα κελί καύσεως χαρακτηρίζεται από αρκετά σημεία λειτουργίας, ανάλογα με τις τιμές των παραμέτρων που το περιγράφουν. Η παρακάτω εικόνα 3.13 λαμβάνει υπόψη χαρακτηριστικά όπως το μέγεθός του, την πίεση, την θερμοκρασία, τιμές των αερίων που σχετίζονται με την λειτουργία του, την αποδοτικότητά του, την τάση λειτουργίας και την πυκνότητα του ρεύματος.

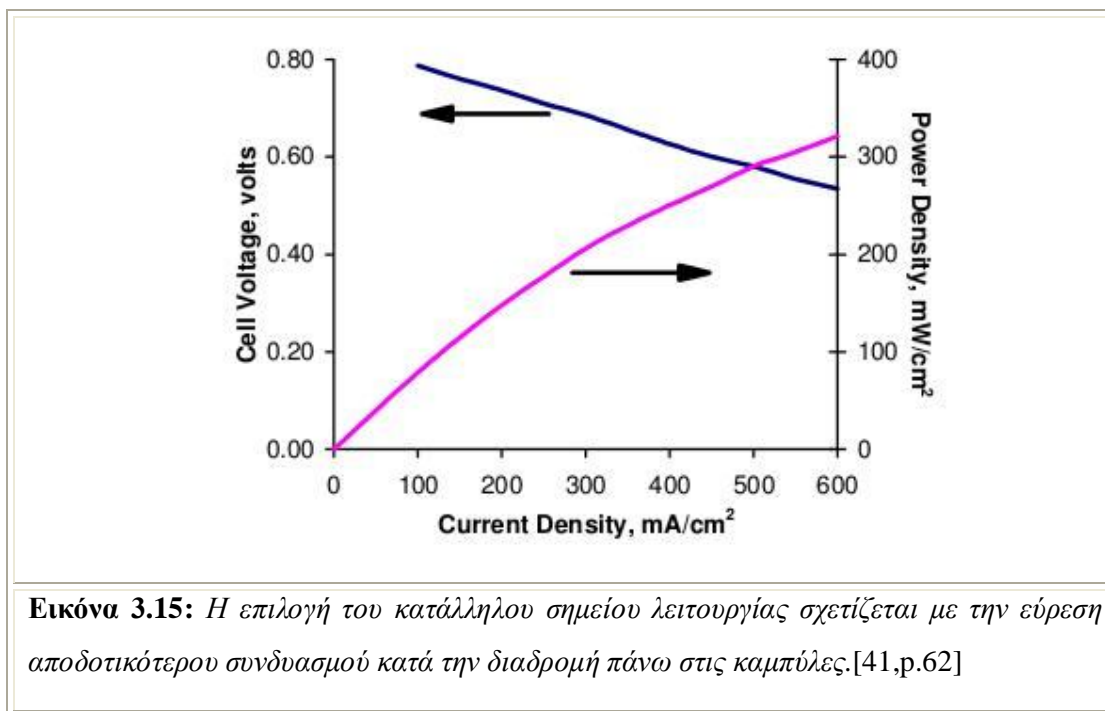


Εικόνα 3.13: Σημεία λειτουργίας κελιών καύσεως ανάλογα με διάφορες μεταβλητές βάση της μορφής που συμπεριλαμβάνει τις απώλειες.[41,p.61]



Εικόνα 3.14: Δυναμικό κελιού συναρτήσει του ρεύματος. Δεξιά απεικονίζονται οι τιμές της ισχύος και φαίνονται στην ανοιχτόχρωμη καμπύλη οι μεταβολές της με την πυκνότητα του ρεύματος.[43,p.9]

Μία πιο περιεκτική εικόνα θα δοθεί στην 3.14 και 3.15, αν προσθέσουμε στο παραπάνω γράφημα και την ισχύ του.



Λογικό φαίνεται να διαλέξει κάποιος το μέγιστο σημείο ισχύος, μέγεθος που το παριστάνει η ανοιχτόχρωμη καμπύλη (εικόνα 3.15), και συμπίπτει με την μέγιστη πυκνότητα ρεύματος. Βέβαια υπάρχουν σημεία με υψηλότερη αποδοτικότητα. Για την συγκεκριμένη πυκνότητα ρεύματος, υπάρχουν δύο σημεία λειτουργίας. Επιλέγεται φυσικά το σημείο με την υψηλότερη διαφορά δυναμικού, για να συνδυάζεται και κάποια υψηλή απόδοση.

Μπορεί όμως να συμβιβαστεί κάποιος σε ένα σημείο λειτουργίας, με υψηλή απόδοση και χαμηλό κόστος λειτουργίας, με χαμηλή ένταση ρεύματος προφανώς. Ταυτόχρονη οικονομία στο μέγεθος του κελιού, οδηγεί στο σημείο της σκούρας καμπύλης (εικόνα 3.15) που έχει ίδια τιμή τάσης και ισχύος με την υψηλή πυκνότητα ρεύματος. Έτσι, επιτυγχάνεται και οικονομική λειτουργία και μια αξιόλογη απόδοση παράλληλα.

3.4.5 Πίεση, θερμοκρασία και ρυθμός κατανάλωσης καυσίμου

Παραπάνω είχε γίνει μία αναφορά της επιρροής της πίεσης στην απόδοση του κελιού [38]. Συγκεκριμένα

$$(\partial E / \partial P)_{T=} = -\Delta V / nF$$

Για σταθερή θερμοκρασία, κάποια αύξηση της πίεσης οδηγεί σε μείωση του όγκου. Το αρνητικό

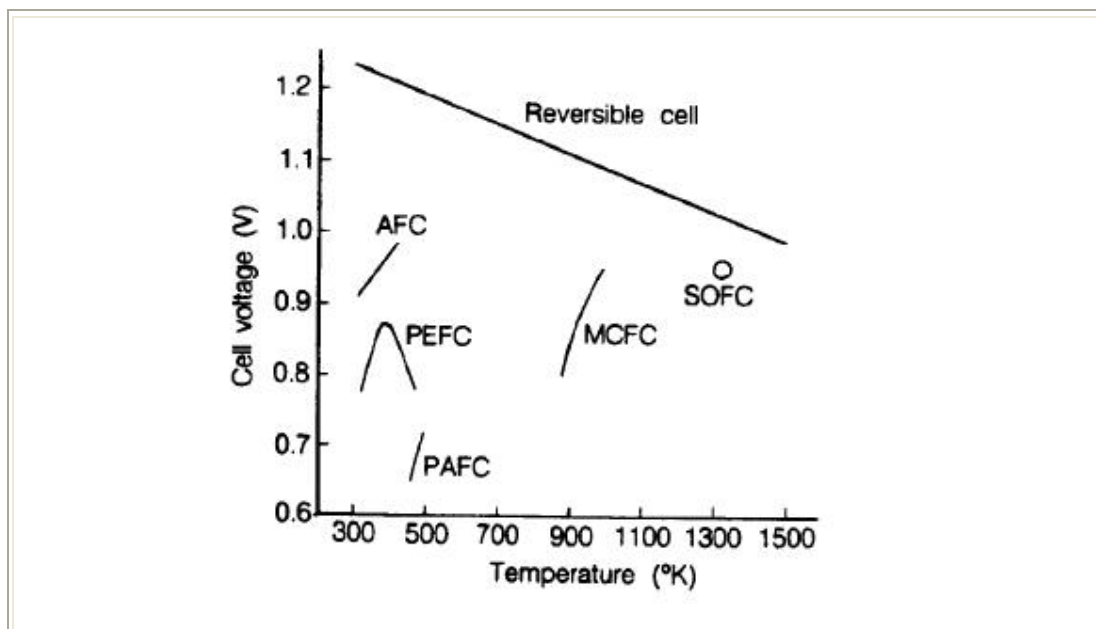
πρόσημο στην αλλαγή του όγκου, “ $-\Delta V$ ”, σημαίνει πως στο πρώτο μέλος αυξάνεται το δυναμικό με κάποια αύξηση της πίεσης. Από την άλλη πλευρά, οι υψηλές πιέσεις έχουν και πολλά άλλα θετικά αποτελέσματα. Όταν οι μερικές πιέσεις των αερίων αυξάνονται, ο ρυθμός μεταφοράς μάζας αλλά και η διαλυτότητα των αερίων αυξάνεται, οδηγώντας σε υψηλότερους ρυθμούς πραγματοποίησης αντιδράσεων από ότι πριν. Ακόμα, η εξάτμιση περιορίζεται όσο αυξάνεται η πίεση λειτουργίας. Έτσι, συνολικά αυξάνονται οι επιδόσεις της διάταξης με μια όμως προσεκτική κατασκευή των περιφερειακών τμημάτων του κελιού, ώστε να υποστηρίζουν σχετικά μεγάλες πιέσεις.

Η θερμοκρασία επηρεάζει την λειτουργία και δομεί και τις αντίστοιχες κατηγορίες των κελιών όπως είδαμε. Η σχέση που τα παριστάνει αυτά είναι η:

$$(\partial E/\partial T)_p = \Delta S/nF$$

Εξ αιτίας της αρνητικής αλλαγής της εντροπίας κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, για την αντίδραση σε κελιά που συμμετέχει υδρογόνο και οξυγόνο, το δυναμικό αναστροφής μειώνεται κατά περίπου $0.84 \text{ mV}/^\circ\text{C}$, και ταυτόχρονα παρατηρείται υγροποίηση του παραγόμενου νερού.

Παρακάτω, στην εικόνα 3.16, παρουσιάζονται τα αρχικά στάδια της λειτουργίας ενός κελιού. Δίνεται επίσης και η εξάρτησή του από το δυναμικό αναστροφής, συγκρίνοντας τις τιμές των δυναμικών με αυτό.



Εικόνα 3.16: Σημεία λειτουργίας όλων των τύπων των κελιών συγκριτικά με το δυναμικό αναστροφής, για κάθε θερμοκρασία, [41, p.64]

Το δυναμικό αυξάνεται με την θερμοκρασία για τα κελιά PEFC (έως ένα σημείο), PAFC, AFC και MCFC, αντίθετα με το δυναμικό αναστροφής, που μειώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Η περίπτωση του PEFC δείχνει αντοχή κατά την λειτουργία του. Για τα SOFC βλέπουμε ότι η μικρότερη τιμή λειτουργίας καταγράφεται στους 1000°C. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο, αφού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η ωμική αντίσταση ενός στερεού ηλεκτρολύτη αυξάνεται απότομα καθώς πέφτει η θερμοκρασία. Χαρακτηριστικό είναι πως το δυναμικό λειτουργίας των διαφόρων κελιών βρίσκεται χαμηλότερα από το δυναμικό αναστροφής.

Η αύξηση της απόδοσης έχει να κάνει και με την μελέτη του φαινομένου της πόλωσης που παράλληλα επηρεάζεται με την αυξομείωση της θερμοκρασίας. Μία αύξηση στην θερμοκρασία λειτουργίας είναι προς όφελος των επιδόσεων του κελιού καύσεως λόγω της αύξησης του ρυθμού πραγματοποίησης αντιδράσεων, της αύξησης του ρυθμού μεταφοράς μάζας και της μειωμένης αντίστασης που παρουσιάζουν τα ιόντα του ηλεκτρολύτη. Η αρνητική πλευρά είναι στην συμπεριφορά του υλικού, αφού υπόκειται σε διάβρωση. Συγκεκριμένα τα ηλεκτρόδια διαβρώνονται, ενώ ο ηλεκτροκαταλύτης υπόκειται σε μη ελεγχόμενη πυροσυσσωμάτωση και επανακρυστάλλωση. Ακόμα, ο ηλεκτρολύτης εξατμίζεται στις υψηλές θερμοκρασίες.

Όμως και η σύνθεση των αερίων και ο ρυθμός κατανάλωσης των αντιδρώντων, επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση του κελιού. Για να συμβολίσουμε τον ρυθμό κατανάλωσης, ορίζουμε ένα κλάσμα της ολικής ποσότητας καυσίμου που εισάγεται και αντιδρά ηλεκτροχημικά προς την ποσότητα που εισέρχεται. Δίνεται ο συμβολισμός U_f , έστω με καύσιμο το υδρογόνο:

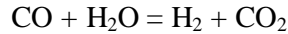
$$U_f = (H_{2,in} - H_{2,out}) / H_{2,in} \\ = H_{2,consumed} / H_{2,in}$$

Το υδρογόνο μπορεί να καταναλωθεί με διάφορους τρόπους, όπως με αντίδραση στα διάφορα τμήματα του κελιού με το οξυγόνο. Πρέπει να ληφθεί υπόψη όμως και η διαρροή που αυξάνει την φαινομενική κατανάλωση χωρίς βέβαια να συνεισφέρει στην απόδοση.

Ας δούμε συγκεκριμένη εφαρμογή για MCFC διάταξη. Στην κάθοδο, τα αντιδρώντα αέρια είναι οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Η διάρκεια μίας αντίδρασης σχετίζεται με τις ποσότητες των αντιδρώντων. Όπως είναι γνωστό από τους βενζινοκινητήρες, το οξυγόνο, που είναι διαθέσιμο από τον αέρα, είναι σε πλεόνασμα. Το διοξείδιο του άνθρακα, που αντιδρά με το οξυγόνο, δεν είναι σε υψηλές ποσότητες και ανάλογα με αυτό καθορίζεται η έκταση της αντίδρασης. Παράγεται CO_3^- που μεταφέρεται μέσω του ηλεκτρολύτη.

Στην άνοδο, το υδρογόνο κατά την ένωσή του με το CO_3^- παράγει νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά και αυτό με το CO_3^- και παράγεται CO_2 . Η οξειδωση του CO

είναι αργή όμως σε σχέση με την οξειδωση του υδρογόνου στην άνοδο. Έτσι, δεν ευνοείται η άμεση οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα. Μέσω της αντίδρασης όμως



που φτάνει σε ισορροπία άμεσα, σε θερμοκρασίες όπως 650°C, παράγεται το H₂ που αντιδρά άμεσα με το CO₃²⁻. Όσο το υδρογόνο καταναλώνεται πιο γρήγορα από το μονοξείδιο, η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιείται προς τα δεξιά. Το διοξείδιο του άνθρακα και το H₂O παράγονται σε ίδιες ποσότητες στην αντίδραση της ανόδου. Υπάρχει όμως και η περίπτωση, αν δεν καταναλώνεται H₂, να ξεπεραστεί η αρχική συγκέντρωση υδρογόνου που απαιτείται για την λειτουργία και παραγωγή έργου. Έτσι, στην περίπτωσή μας η U_f ισούται με,

$$U_f = H_{2,\text{consumed}} / (H_{2,\text{in}} + \text{CO}_{\text{in}})$$

Το παραπάνω παράδειγμα, μπορεί να γίνει χρήσιμο και για ένα άλλο στοιχείο. Η κατανομή των αερίων δεν είναι η ίδια από την είσοδο έως την έξοδο. Μάλιστα, κατά την πραγματοποίηση των αντιδράσεων, προσαρμόζονται τα στοιχεία έτσι ώστε η διάταξη να έχει το μικρότερο δυνατό δυναμικό, κάτι που δίνεται από τις εξισώσεις Nernst. Καθ' όλα τα σημεία εντός του κελιού λοιπόν, αλλά με δικό μας ενδιαφέρον συγκεκριμένα στην περιοχή των ηλεκτροδίων, έχει βρεθεί πως οι τιμές στις αναλογίες των αερίων επηρεάζουν τα δυναμικά. Συνήθως οι επιφάνειες των ηλεκτροδίων είναι καλοί και ισοδυναμικοί αγωγοί, και φυσικά η τάση του κελιού δεν μπορεί να περάσει το ελάχιστο της τιμής του δυναμικού που δίνεται από τις σχέσεις Nernst.

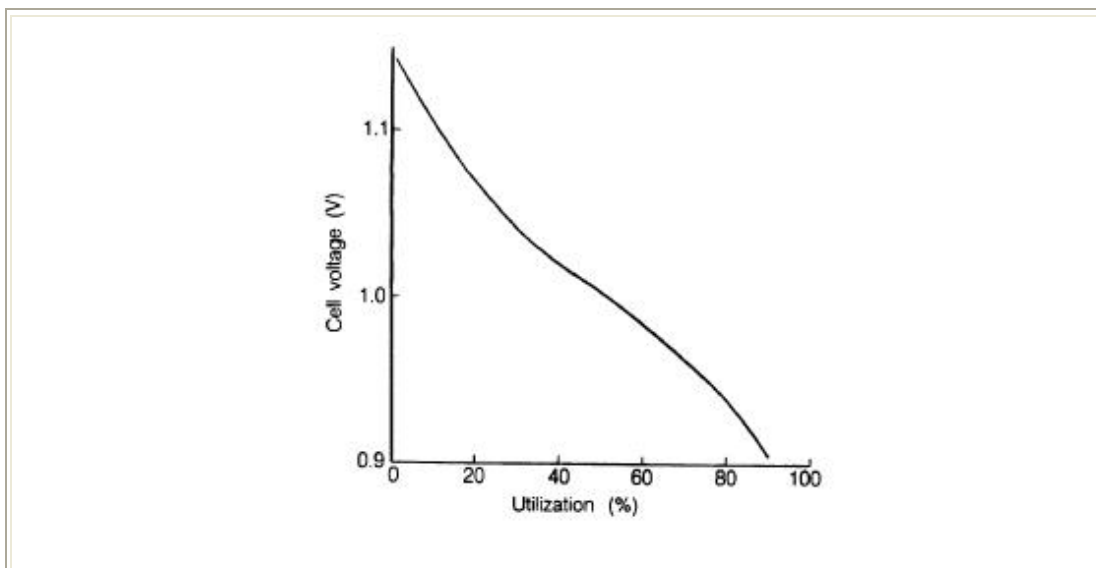
Ακόμα, η κατεύθυνση των στοιχείων επηρεάζει το δυναμικό του. Στην περίπτωση που σε ένα κελί το καύσιμο και το οξυγόνο ρέουν προς την ίδια κατεύθυνση, το ελάχιστο του δυναμικού Nernst που χαρακτηρίζει το κελί, εντοπίζεται στην έξοδο του κελιού. Όταν όμως η ροή είναι σε αντίθετες κατευθύνσεις ή ακόμα διασταυρώνεται, το να οριστεί το σημείο με ελάχιστο δυναμικό δεν είναι μονοσήμαντα καθορισμένο.

Αναλύοντας τη σύνθεση των αερίων στην έξοδο ενός κελιού, μπορούν να υπολογισθούν οι ποσότητες των στοιχείων που συμμετέχουν στις αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο. Μέσω αυτής της μεθόδου μπορεί να υπολογισθεί η επιρροή της χωρικής κατανομής των αερίων, κατά τη χρήση των αντιδρώντων, στα δυναμικά των ηλεκτροδίων, ως εξής:

$$E = E^0 + (RT/2F) \ln(X_{\text{H}_2} X_{\text{O}_2}^{1/2} X_{\text{CO}_2,\text{cathode}} P^{1/2} / X_{\text{H}_2\text{O},\text{anode}} X_{\text{CO}_2,\text{anode}})$$

Στο παρακάτω σχήμα 3.17, με βάση τα παραπάνω, παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ του δυναμικού αναστροφής ανάλογα με το ποσοστό κατανάλωσης των αερίων. Η μελέτη η οποία αναφέρεται, είχε θερμοκρασία και πίεση αντίστοιχα 650°C και 1atm. Τα καύσιμα της ανόδου, υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, ήταν σε ίσες ποσότητες με το οξυγόνο που έρρεε στην κάθοδο. Στην

είσοδο τα ποσοστά ήταν: 80% H₂ και 20% CO₂. Η θερμοκρασία του H₂O ήταν στους 25°C προκαλώντας κορεσμό στα παραπάνω αέρια. Ακόμα στην περιοχή της καθόδου: 60% CO₂ και 30% O₂ (και 10% οξειδωμένο καύσιμο από το περιβάλλον CO₃⁻).



Εικόνα 3.17: Δυναμικό κελιού MCFC ανάλογα με τον ρυθμό κατανάλωσης καυσίμου.[41,p.67]

Τελικά η αναλογία για οξείδωση βρίσκεται σε ποσοστό δύο προς ένα για CO₂ και O₂. Φυσικά οι ποσότητες των H₂ και CO μειώνονται όσο πραγματοποιείται η αντίδραση, ενώ τα στοιχεία H₂O και CO₂ αυξάνονται. Στην κάθοδο, οι ποσότητες των O₂ και CO₂ μειώνονται παράλληλα αφού και τα δύο καταναλώνονται μέσω της ίδιας ηλεκτροχημικής διαδικασίας. Το δυναμικό αναστροφής υπολογίστηκε σε συνθήκες ισορροπίας και μετρήθηκε όπως αναφέραμε πάντα στην έξοδο του κελιού. Το αποτέλεσμα είναι πως μια αλλαγή στο ποσοστό κατανάλωσης καυσίμου από 20% σε 80%, προκαλεί μείωση του δυναμικού της τάξης του 0.158 V. Δηλαδή καταγράφεται πτώση 2.6mV ανά 1%. Τα MCFC γενικά λειτουργούν με υψηλή κατανάλωση αερίων, και έχουν μεγάλη απώλεια τάσης, όπως δείχνει και η παραπάνω ανάλυση μέσω της σχέσης Nernst.

Σε άλλη ανάλυση κάποιων κελιών καύσεως που είχαν ως καύσιμο H₂ και αέρα, φάνηκε ότι η αλλαγή στην σύνθεση των αερίων οδηγεί σε 60 mV αλλαγή, σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτή η αλλαγή στους 1200°C αντιστοιχεί σε 300mV. Από αυτό γίνεται αντιληπτή η σημαντική συνεισφορά και της σύνθεσης των αερίων στο δυναμικό των κελιών.

Gas	Utilization ^a (%)				
	0	25	50	75	90
Anode^b					
X _{H2}	0.645	0.410	0.216	0.089	0.033
X _{CO2}	0.064	0.139	0.262	0.375	0.436
X _{CO}	0.130	0.078	0.063	0.033	0.013
X _{H2O}	0.161	0.378	0.458	0.502	0.519
Cathode^c					
X _{CO2}	0.600	0.581	0.545	0.461	0.316
X _{O2}	0.300	0.290	0.273	0.231	0.158

Εικόνα 3.18: Αλλαγές συγκεντρώσεων αερίων ανάλογα με τον ρυθμό κατανάλωσης σε άνοδο και κάθοδο.[41,p.68]

Οι τιμές που βρίσκονται στα κελιά του παραπάνω πίνακα 3.18 αντιστοιχούν σε πυκνότητες στοιχείων ενώ ο οριζόντιος άξονας στο ποσοστό κατανάλωσης καυσίμου και ο κάθετος στα αντίστοιχα στοιχεία. Μπορούμε να συγκρίνουμε τα δεδομένα με την παραπάνω καμπύλη για να καταλήξουμε στο πως επηρεάζεται η τάση του κελιού.

Σε υψηλές πυκνότητες διοξειδίου του άνθρακα και νερού, υπάρχει αδυναμία διάχυσης των αντιδρώντων προς τις περιοχές των ηλεκτροδίων. Φαίνεται άλλωστε στα ποσοστά του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα. Αυτό συμβαίνει σε υψηλή κατανάλωση καυσίμου, και άρα σε χαμηλή τάση σύμφωνα με το παραπάνω αποτέλεσμα. Έτσι στο κελί παρατηρείται μια απότομη απώλεια στην επίδοση λόγω χαμηλής ποσότητας αντιδρώντων στις περιοχές ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Φυσικά σε υψηλά δυναμικά, δηλαδή σε μικρά ποσοστά κατανάλωσης καυσίμου, η πυκνότητες των H₂ και CO είναι πολύ υψηλές, ενώ του H₂O και CO₂ εξαιρετικά χαμηλές.

Κεφάλαιο 4

Βελτιστοποίηση δυναμικού λειτουργίας

4.1 Μέθοδοι παρασκευής

4.1.1 Γενική επιρροή αγωγιμότητας-καυσίμων και θερμοκρασίας στη τεχνολογία

Η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ναοσύνθετων ενώσεων, όπως του LiI και της πορώδους Al_2O_3 οδήγησε σε μελέτη των υλικών που βρίσκονται στις διεπιφάνειες στερεών ηλεκτρολυτών ώστε να αυξηθεί η αγωγιμότητα σε αυτά τα σημεία [39]. Κάτι τέτοιο, έχει μελετηθεί διεξοδικά από την στιγμή που διαπιστώθηκε η σημαντική συνεισφορά των στερεών ηλεκτρολυτών στην τεχνολογία των οχημάτων. Αρχικά διαπιστώνεται ότι με πολλαπλές στρώσεις BaF_2 / CaF_2 η ιοντική αγωγιμότητα αυξάνεται και από τότε ακολουθεί μια διεξοδική μελέτη των φαινομένων σε νανοκλίμακα, που σιγά σιγά οδήγησε σε μελέτη πολλών ενώσεων και φαίνεται να είναι αποτελεσματική η έρευνα αυτή στα κελιά καύσεως.

Η χρήση υδρογόνου αλλά και υδρογονανθράκων στα κελιά στερεού οξειδίου, τα οδηγεί σε υψηλές αποδόσεις. Μάλιστα είναι τόσο αποδοτικά ως καύσιμα, σε σύγκριση με άλλα κελιά που χρησιμοποιούν άλλα καύσιμα, που οδηγεί στην εξέλιξή τους ώστε να εφαρμοστούν σε οχήματα. Κάτι τέτοιο όμως περιορίζεται από τις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας που συναντάμε στα Sofc, κάτι που οδηγεί στην απαίτηση για εξαιρετική ποιότητα της μηχανολογικής σχεδίασης ενός οχήματος [40]. Η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας γενικότερα, θα οδηγήσει εκτός από την ανάπτυξη ενός απλού μηχανισμού λειτουργίας και σε θερμική σταθερότητα φυσικά. Αν και υπάρχει ικανοποιητική μελέτη όσο αφορά στη μείωση της θερμοκρασίας, αυτή συνοδεύεται έως τώρα με μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη και μείωση της παραγόμενης ισχύος.

Ένας τρόπος βελτίωσης της αγωγιμότητας στις χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας είναι η μελέτη νέων υλικών που παρουσιάζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Μία ένωση είναι η $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LGSM) και μάλιστα με θερμοκρασία λειτουργίας της τάξης των $500^\circ C$. Η ισχύς μετρήθηκε και ήταν $0.612 W/cm^2$. Ακόμα μελέτες έγιναν στο $Sm_{0.075}Nd_{0.075}Ce_{0.85}O_{2-\delta}$ (SNDC) που πάλι με θερμοκρασία λειτουργίας στους $500^\circ C$ η ισχύς είναι $0.32 W/cm^2$ [40]. Αν και παρατηρείται σημαντική βελτίωση στην αγωγιμότητα, τα στοιχεία αυτά δεν χαρακτηρίζονται από την ίδια σταθερότητα σαν της YSZ. Γενικότερα όμως, ενώσεις με δημήτριο, προσφέρουν ιδιότητες που θα κάνουν εφικτή την μείωση της θερμοκρασίας αλλά θα λύσουν και άλλα προβλήματα, διευκολύνοντας την χρήση των Sofc στα μηχανοκίνητα συστήματα.

4.1.2 Μέθοδοι μερικής συμπύκνωσης και διάλυσης

Πολλές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την κατασκευή νανοκρυστάλλων με όλο και λιγότερο συσσωματωμένα σωματίδια ζirkονίας. Μερικές από αυτές κάνουν χρήση κάποιου αδρανούς αερίου και η μέθοδος ονομάζεται, μέθοδος μερικής συμπύκνωσης (IGC). Βασικά στοιχεία της είναι η θέρμανση και η εξάτμιση των στοιχείων, για να κρυσταλλωθούν εκ νέου [39]. Σε θάλαμο υψηλού κενού, εξατμίζεται μονοξειδίο ζirkονίου και συμπυκνώνεται τελικώς ως ZrO_2 πάνω σε ψυχρή πλάκα της οποίας η θερμοκρασία σταθεροποιείται με υγρό άζωτο. Το μέγεθος των κόκκων σκόνης υπολογίζεται στα 10nm. Αλλοιώσεις στην επιφάνεια δεν παρατηρήθηκαν ύστερα από την τελική κρυστάλλωση, ή αν παρατηρηθεί κάτι θα είναι εξαιρετικά σπάνιο. Η κατανομή των σωματιδίων και το μέγεθος των κόκκων, δύο από τα σημαντικότερα στοιχεία των αποτελεσμάτων, εξαρτώνται από τον ρυθμό ψύξης, αν και το φαινόμενο δεν είναι μονοσήμαντο. Όταν ο ρυθμός ψύξης είναι υψηλός θα σχηματισθούν μικρά νανοσωματίδια. Αλλά εξαιτίας του ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης και συμπύκνωσης είναι εξαιρετικά υψηλός, δεν πρέπει να υπάρχει σύνδεση ένα προς ένα με το φαινόμενο, όπως αναφέραμε. Τέλος, ο ψεκασμός των ατμών δεν πραγματοποιήθηκε από απλή θέρμανση λόγω φαινομένου Joule, αλλά τα σωματίδια κατευθύνονταν από υψηλή διαφορά δυναμικού (DC) καθοδηγούμενα από ισχυρό μαγνητικό πεδίο.

Υπάρχει όμως και δυνατότητα διάλυσης πρόδρομων ενώσεων $ZrOCl_2$ και $ZrO(NO_3)_2$ σε νερό [39]. Για να λάβει το pH υψηλές τιμές εισάγεται υδατικό διάλυμα αμμωνίας σταδιακά. Μια άλλη τεχνική είναι μέσω της ένωσης $Zr(OPr)_4$ που διαλύεται σε ξηρή προπανόλη και στη συνέχεια εισάγεται και νερό [39]. Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις, ενώσεις $Y(NO_3)_3$ και YCl_3 διαλύονται για τον σχηματισμό Y_2O_3 που θα σταθεροποιήσουν τη ζirkονία. Ο υψηλός ρυθμός πραγματοποίησης των αντιδράσεων όμως, δεν επιτρέπει τον συνεχή έλεγχο των πουδρών που σχηματίζονται, μιας και η σύνθεσή τους αλλάζει με την πάροδο του χρόνου. Λόγω της άμορφης σύνθεσης των υδροξειδίων, καθίσταται ακόμα πιο δύσκολη η πρόσθεση διαλυμάτων για τον σχηματισμό της YSZ με έναν ομοιόμορφο τρόπο ώστε να επιτευχθεί μια καλή κατανομή των στοιχείων που αντιδρούν. Ακόμα, γίνεται δύσκολος και ο προσδιορισμός του μεγέθους των σωματιδίων της σκόνης που σχηματίζεται.

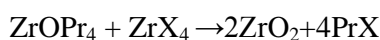
Την κρυστάλλωση της άμορφης μάζας του υδροξειδίου την ακολουθεί ανόπτηση, σε θερμοκρασία 300°C αφήνοντας όμως κάποια υπολείμματα πρωτονίων, κάτι που προκύπτει από την αντίδραση που περιγράφει την δραστηριότητα των στοιχείων, όπως αναλυτικά θα δούμε παρακάτω. Τα ελεύθερα πρωτόνια έχουν επιπτώσεις στην τελική διαμόρφωση φυσικά, αφού δεν είναι αδρανή. Ακόμα, αποβάλλεται υδροξύλιο, όπως άλλωστε συμβαίνει και στην διαδικασία της αφυδάτωσης, όπου αποβάλλεται μόριο νερού. Η αποβολή των υδροξειδίων δεν σταματά έως να επιτευχθεί η κρυστάλλωση. Μάλιστα πριν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 500°C δεν μπορεί η ένωση να

χαρακτηρισθεί ως οξείδιο ζirkονίας. Ύστερα από την ανόπτηση παρατηρείται το μέγεθος των σωματιδίων και είναι συνήθως λίγο μεγαλύτερο των 10nm. Ακόμα παρατηρείται η δημιουργία σταυρών στις ενώσεις όπως ακριβώς σε πολυμερείς αλυσίδες.

Μια τελευταία διαδικασία υδροθερμικής μορφής, έχει ως αποτέλεσμα την κρυστάλλωση χωρίς παρεμβολή ανόπτησης μάλιστα [39]. Λαμβάνει υδατικά διαλύματα $ZrO(NO_3)_2$ και $Y(NO_3)_3$ και τα οδηγεί σε θερμοκρασίες από 80°C έως 180°C. Κρυσταλλώνονται σε παρόμοια με τα παραπάνω μεγέθη που περιγράψαμε αλλά δημιουργούνται αρκετά πρωτόνια που έχουν επιπτώσεις στην τελική δομή.

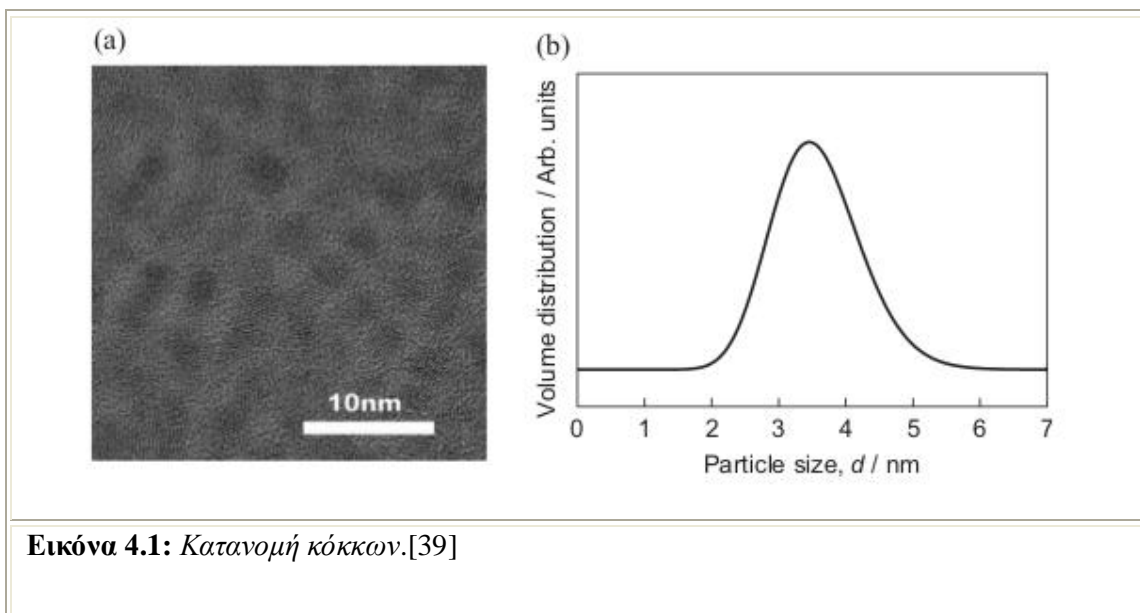
4.1.3 Σύνθεση ζirkονίας παρουσία οργανικού διαλύτη και χρήση ύττριας

Η διαδικασία της συγκεκριμένης μελέτης [39], άρχισε με διάλυση πρόδρομου ζirkονίας σε ξηρή προπανόλη, κάτι που οδηγεί εύκολα σε κρυστάλλωση. Πραγματοποιείται μία μη υδρολυτική αντίδραση και είναι η:

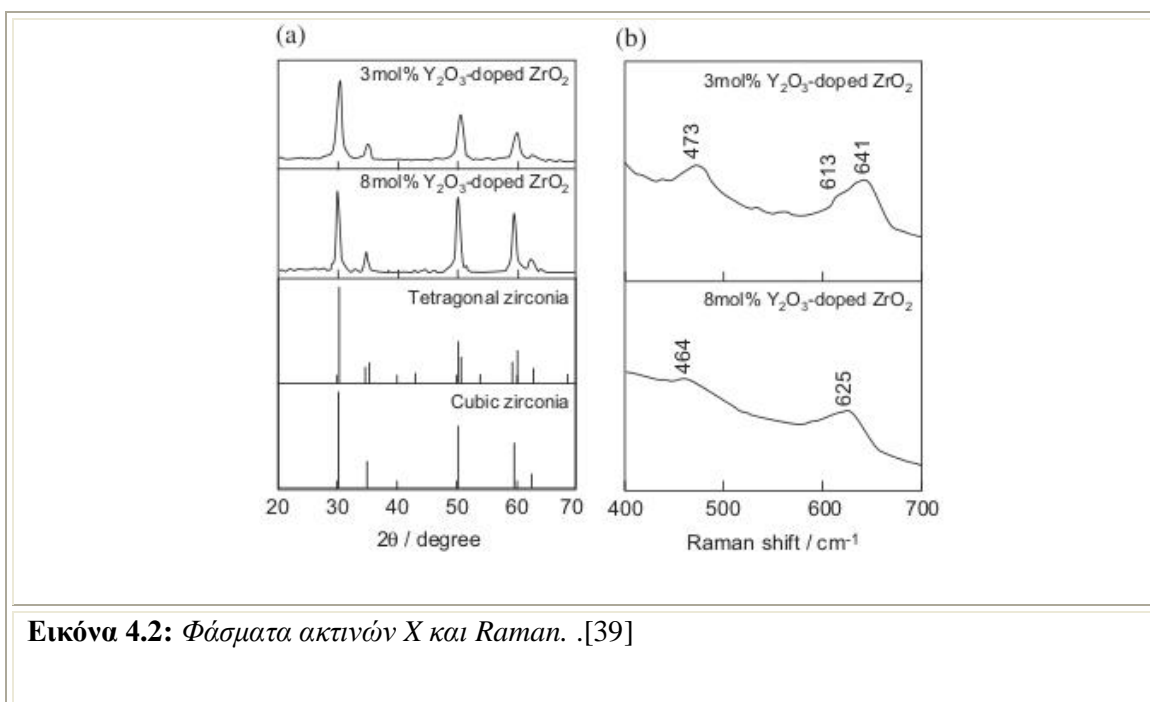


όπου το X είναι αλογόνο. Στην αντίδραση χρησιμοποιήθηκε οργανικός διαλύτης με υψηλό σημείο βρασμού, δηλαδή ελαϊλαμίνη ή $OP(C_8H_{17})_3$. Το αρχικό διάλυμα, δηλαδή η μίξη $ZrOPr_4$ και ZrX_4 μέσα στο οργανικό διαλύτη, αρχίζει να αντιδρά στους 300-350°C. Η διάλυση στην ξηρή προπανόλη, είναι το στάδιο κατά το οποίο οι παραγόμενες ομάδες υδροξυλίων πρέπει να έχουν μηδενικές επιπτώσεις στο τελικό προϊόν. Η ύπαρξη πρωτονίων στην νανοδομή, επηρεάζει την ευστάθεια της δομής και αν συναντούν αλκύλιο, οδηγεί σε σχηματισμό αλκοόλης, και μειώνονται οι πιθανές αντιδράσεις.

Η διάλυση στην $OP(C_8H_{17})_3$ και την ελαϊλαμίνη δημιουργεί μια επιφανειακή στρώση και περιορίζεται η κρυσταλλική ανάπτυξη. Μόρια καλύπτουν την επιφάνεια του νανοκρυστάλλου και ορίζουν το ανώτατο όριό της και καταστέλλεται η δόμησή του. Δημιουργείται έτσι, ένα κολλοειδές διάλυμα που περιορίζει την κινητική των στοιχείων, και υπάρχει περιορισμός κάποιων νανομέτρων τελικά στην διάσταση του κρυστάλλου. Ας δούμε τα αποτελέσματα:



Παρατηρείται στην εικόνα 4.1, μία πολύ καλή κρυστάλλωση και διασπορά των μικροκρυστάλλων με ομοιόμορφη κατανομή. Μέσα στο ZrO_2 μπορεί τώρα εύκολα να χορηγηθεί Y_2O_3 προσθέτοντας $Y(OPr)_3$ ή YX_3 στο αρχικό διάλυμα. Η προσοχή πρέπει να στραφεί, στο ότι οι μη υδρολυτικές αντιδράσεις συμπύκνωσης που πραγματοποιούνται, συνήθως καταλήγουν σε παραγωγή αλογονιδίων του υδρογόνου HX. Έτσι λοιπόν η διαδικασία δεν είναι κατάλληλη για υλικά που αντιδρούν με τέτοιες ομάδες και συγκεκριμένα με HX. Σε κάποιες τέτοιες περιπτώσεις είναι χρήσιμοι οι εστέρες, που περιορίζουν τις αντιδράσεις αυτού του τύπου, αφού δημιουργώντας μια αλυσίδα αλκαλίων, δεν παράγονται στοιχεία με μεγάλη δραστηριότητα για περαιτέρω αντιδράσεις. Ακολουθούν διαδικασίες καθίζησης και έψηση των δειγμάτων στους $650^\circ C$



Εικόνα 4.2: Φάσματα ακτίνων X και Raman. [39]

Στην πρώτη παράσταση της εικόνας 4.2 φαίνεται η 3% και 8% πρόσμιξη Y_2O_3 στο ZrO_2 . Όπως φαίνεται σε συνθήκες ισορροπίας, η πρόσμιξη των 3% Y_2O_3 αντιστοιχεί σε τετραγωνική φάση και η 8% σε κυβική. Παρατηρούνται οι γωνίες που συμβαίνει διάθλαση: ορίζονται στις 25, 50, και 60 μοίρες. Από ό,τι βλέπουμε, δεν παρατηρείται μεγάλη διαφορά από την κυβική φάση στην τετραγωνική φάση και αυτό κάνει πολύ δύσκολο τον διαχωρισμό. Η διαφορά όμως στο διάγραμμα της Raman τεχνικής, είναι σημειωτέα. Σε μήκη 641, 613 και 473 cm^{-1} παρατηρείται η πρόσμιξη 3% και για μήκη 625 και 464 cm^{-1} αντιστοιχεί πρόσμιξη 8%.

Τα σωματίδια της συγκεκριμένης δομής χαρακτηρίζονται από μέγεθος μικρότερο της τάξης κάποιων δεκάδων νανομέτρων.

4.1.4 Σύνθεση δημητρίας σε NH_4OH

Η διάλυση $Ce(NO_3)_3$ σε υδατικό διάλυμα NH_4OH , είναι μία συνηθισμένη πρακτική [39]. Η διαδικασία αρχίζει με διάλυση των κρυστάλλων αφήνοντας το διάλυμα στους 80°C. Κατά την αντίδραση, οξειδώνεται η $Ce(OH)_3$ σε $Ce(OH)_4$, και αντικαθίσταται το υδροξύλιο με οξυγόνο, κάτι που επιβεβαιώνεται με αλλαγή του χρώματος του διαλύματος. Από μωβ αρχίζει και γίνεται σκούρο καφέ και τελικώς έντονο κίτρινο. Δημήτριο, οξυγόνο και νερό, βρίσκονται αρχικά σε ισορροπία, και μέσω αντιδράσεων ενυδάτωσης καταλήγει στον σχηματισμό CeO_2 . Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμα και αν απλά μια ελεύθερη ρίζα Ce^{3+} αντιδράσει με οξυγόνο, που θα

υπάρχει σε αρχικό διάλυμα.

Αν χρησιμοποιηθεί $(\text{NH}_3)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ως πρόδρομο, η σταθεροποίηση του Ce στο υδατικό διάλυμα ακολουθεί διαφορετική πορεία. Το CeO_2 νάνο-δομείται απευθείας από την διάλυση της παραπάνω ένωσης εντός του υδατικού διαλύματος. Όταν μειωθεί τελικά το μέγεθος στο ελάχιστο, δηλαδή γίνει της τάξης κάποιων δεκάδων νανομέτρων, παρατηρείται η ανάπτυξη ενός ανομοιογενούς πλέγματος. Σχηματίζονται συμπλέγματα ιόντων δημητρίου, και μάλιστα με τα Ce^{3+} , να έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από αυτό των ιόντων Ce^{4+} , και οδηγεί η παρουσία τους στην ανάπτυξη της παραπάνω επιφάνειας. Η συγκέντρωση μάλιστα των Ce^{3+} είναι 17% με κόκκους μεγέθους 30nm. Τα ιόντα των 3nm είναι περισσότερα, γύρω στο 44%. Η αύξηση της επιφάνειας της νανοκρυσταλλικής δομής, οδηγεί σε χαλάρωση των τάσεων που αναπτύσσονται σε αυτήν, κάτι που μειώνει το μέγεθος των κόκκων, αφού τα σωματίδια δεν υπόκεινται σε δυνάμεις που θα τα μεγεθύνουν. Όσο αφορά τώρα στα οξείδια του δημητρίου που έχουν την γενική μορφή, $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2}$ έχουν διατεταγμένα τα οξυγόνα, κάτι που επηρεάζει την τελική δομή του νανοκρυστάλλου φυσικά.

4.2 Βελτιστοποίηση λειτουργίας

4.2.1 Τρόποι βελτίωσης

Μία από τις προσεγγίσεις για βελτίωση των ιδιοτήτων των κελιών καύσεως, σχετίζεται με την μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη [40]. Συγκεκριμένα, υπάρχουν αρκετές επιτυχείς παρατηρήσεις σε SOFCs με μικρό πάχος ηλεκτρολύτη, της τάξης κάποιων μικρομέτρων, στους οποίους αναπτύσσονται θερμοκρασίες λειτουργίας της τάξεως των 300-500°C. Παρατηρείται υψηλή πυκνότητα ρεύματος και ταυτόχρονα μικρές ωμικές απώλειες. Η επιτυχής κατασκευή αυτής της τόσο μικρής στρώσης ζirkονίας, σταθεροποιείται με δημήτριο στη συγκεκριμένη διαδικασία.

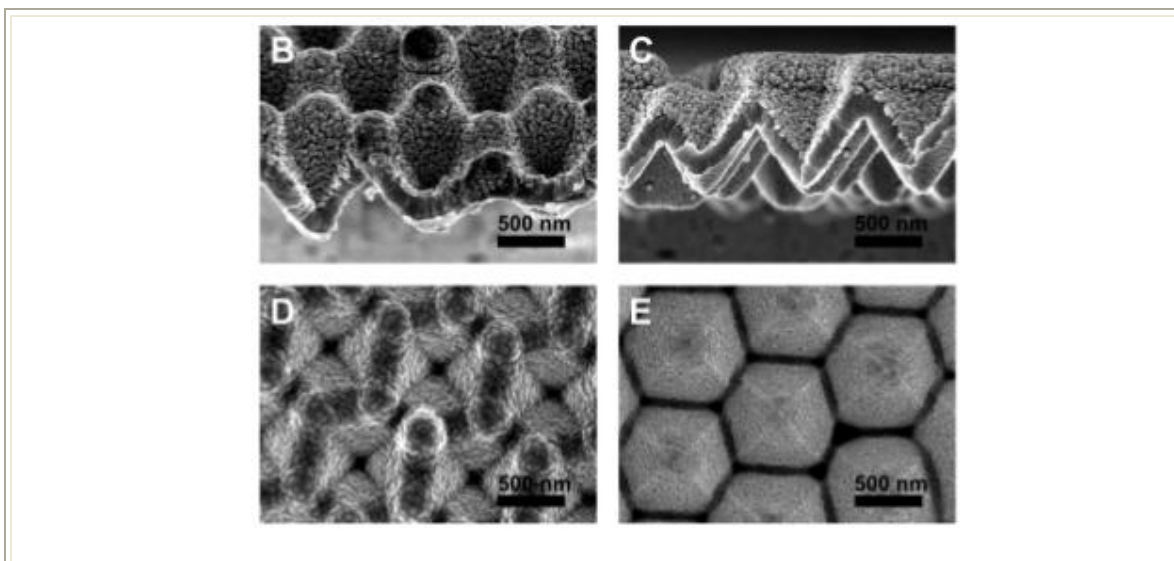
Παρά τα επιτυχή αποτελέσματα της παραπάνω διαδικασίας, η μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη βελτιώνει έως ένα σημείο τις επιδόσεις της διάταξης. Μάλιστα σε τάξεις κάποιων δεκάδων νανομέτρων οι ωμικές απώλειες περιορίζονται ακόμα περισσότερο και οι υπόλοιπες πτώσεις κυριαρχούν κατά την λειτουργία του κελιού καύσεως. Όπως γνωρίζουμε, περιορίζοντας την πυκνότητα του ρεύματος περιορίζονται παράλληλα και οι πτώσεις. Με αυτό τον μηχανισμό όμως μειώνεται η ισχύς. Η λύση βρίσκεται τελικά στην αύξηση της επιφάνειας του ηλεκτρολύτη και φαίνεται να αντισταθμίζονται οι απώλειες που παρατηρούνται [40]. Αυτός ήταν και ο λόγος δημιουργίας μιας επιφάνειας πενταπλάσιου μεγέθους, σε σχέση με τους συνηθισμένους ηλεκτρολύτες, αύξηση που οφείλεται σε κυματοειδείς χαράξεις που δημιουργήθηκαν μέσω φωτολιθογραφίας. Το αποτέλεσμα είναι πέραν του αναμενόμενου: η πυκνότητα της ισχύος καταγράφηκε στα 0.861 W/cm² στους 450°C.

Αναπτύχθηκε επιφάνεια με κυματοειδή χαρακτηριστικά σε επίπεδο νανοκλίμακας. Υπόστρωμα σιλκόνης, διαμορφώθηκε με αυλακώσεις, με μία τεχνική λιθογραφίας νανοσφαιριδίων (NSL), που οδηγεί σε τρισδιάστατα χαρακτηριστικά αποφεύγοντας τα κλασσικά βήματα λιθογραφίας. Το περιβάλλον κατεργασίας βρίσκονταν σε έντονη ξηρότητα. Ακολούθησε εναπόθεση των στοιχείων της YSZ, σε ποσοστό 7-8% mol ύττρια εντός της ζirkονίας και το τελικό αποτέλεσμα ήταν μια ομοιόμορφη ηλεκτρολυτική περιοχή που λειτούργησε ως ένα αποδοτικότερο κελί καύσεως.

4.2.2 Αποτελέσματα αύξησης ηλεκτρολυτικής επιφάνειας

Παρακάτω στην εικόνα 4.3 παρατηρούμε μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) την επιφάνεια του δοκιμίου [40]. Η δομή επιστρώθηκε με πλατίνα ώστε να αναπτυχθεί αγωγιμότητα. Στην εικόνα Β, παρατηρούμε την πορώδη επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Μάλιστα παρουσιάζεται η εικόνα μετά από χρήση του κελιού και ανάπτυξη ηλεκτροχημικής διαδικασίας. Σημαντικότερη παρουσίαση προς το παρόν όμως είναι η πυραμιδοειδής εξαγωνική διάταξη που φαίνεται στην εικόνα Ε. Φαίνεται καθαρά πως αναπτύσσεται μεγαλύτερη επιφάνεια λειτουργίας. Συγκεκριμένα, η Ε εικόνα,

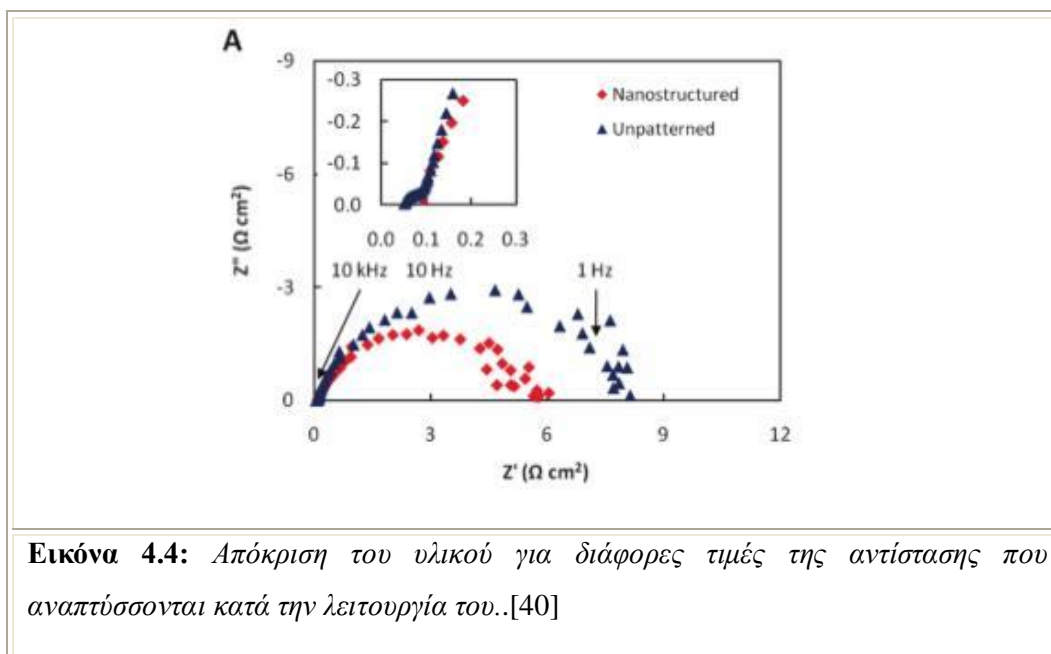
δείχνει την πλευρά της ανόδου ενώ η D της καθόδου. Πιο κατατοπιστική γίνεται η C εικόνα που έχει τραβήξει την πλάγια πλευρά της διάταξης και δείχνει καθαρά τις πυραμίδες που σχηματίζονται και τις στρώσεις των ηλεκτροδίων.



Εικόνα 4.3: Κατά σειρά φαίνονται η πορώδη δομή της περιοχής των ηλεκτροδίων, προφίλ των πυραμίδων και κάτοψη της καθόδου και της ανόδου. .[40]

Οι διαστάσεις του κελιού είναι της τάξης των 100μm. Οι διαστάσεις των πυραμίδων είναι της τάξης των 800nm, όπως και το ύψος τους, οδηγώντας σε ενεργή επιφάνεια 1.6-2 φορές μεγαλύτερη από την απλή διάταξη.

Για να αναπτυχθεί η ηλεκτροχημική διαδικασία, στεγανοποιήθηκε η πλευρά της ανόδου του κελιού καύσεως ώστε να περάσει θερμό υδρογόνο, ενώ παράλληλα η πλευρά της καθόδου ελευθερώθηκε στον αέρα του περιβάλλοντος. Ακόμα αποτράπηκε η διασταύρωση ροής καυσίμου και οξυγόνου λόγω της πυκνής της δομής της YSZ. Ως αποτέλεσμα, με τον περιορισμό της απώλειας του ρεύματος περιφερειακά του ηλεκτρολύτη, με την δημιουργία ενός υπέρλεπτου στρώματος, οι ωμικές αντιστάσεις έγιναν τελείως αμελητέες. Τα παραπάνω συνοπολογίζονται στο να δοθεί τελικά μια τάση κοντά στην θεωρητική τιμή, δηλαδή στα, 1.10 V, 1.11 V, 1.14 V σε θερμοκρασίες της τάξης των 400, 450, και 500°C αντίστοιχα.



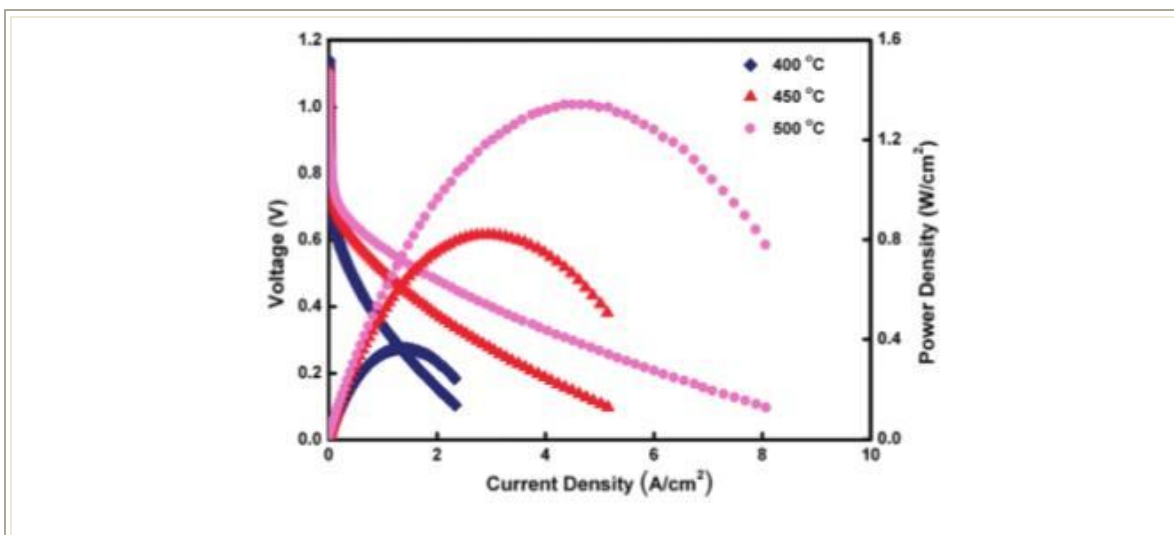
Το παραπάνω διάγραμμα Nyquist (εικόνα 4.4), δείχνει την εμπέδηση του κελιού με έναν τρόπο που συνηθίζεται σε τέτοιου είδους υλικά. Ενώ παρατηρούμε σε μεγέθυνση τα αρχικά στάδια

λειτουργίας που αντιστοιχούν σε υψηλές συχνότητες μεταβολής της αντίστασης και δεν υπάρχει κάποια τελική διαμόρφωση της επιφάνειας λειτουργίας, σε κάποιο σημείο το υλικό υπόκειται σε μόνιμη διάβρωση, κάτι που παριστάνεται από την κοίλη μορφή των πειραματικών δεδομένων και

την ταυτόχρονη μείωση της συχνότητας αλλαγής του μεγέθους. Οι τιμές που παρουσιάζονται αντιστοιχούν και στην διαμορφωμένη με αυλακώσεις επιφάνεια αλλά και στην απλή επίπεδη διάταξη, σε θερμοκρασία λειτουργίας 450°C. Είναι προφανές πως η διαμορφωμένη επιφάνεια, που αντιστοιχεί σε διπλάσιο σχεδόν μέγεθος λειτουργίας, δίνει πολύ χαμηλότερες απώλειες.

Έτσι δίνεται ένα μέτρο της αντίστασης. Καταγράφεται 0,05 Ωcm², στα 200 khz. Η ωμική αντίσταση φαίνεται να μένει ανεξάρτητη από την αλλαγή που υπέστη το υλικό μας, στα αρχικά στάδια λειτουργίας όπως φαίνεται και στην μεγέθυνση. Η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη όμως, καταγράφηκε στα 2x10⁻⁴S/cm που είναι κοντά στην τιμή της YSZ που αναφέρεται επίσημα.. Συγκεκριμένα, στα 0.1hz, παρατηρείται έντονη διάβρωση που άλλαξαν τη γεωμετρία του ηλεκτρολύτη, και οι αντιστάσεις επηρεάστηκαν αρκετά, αλλά ήταν αισίως, 30% μικρότερες από αυτές που παρατηρήθηκαν στην απλή διαμόρφωση. Μάλιστα ισχυρό ήταν το φαινόμενο στην περιοχή ανάμεσα στην κάθοδο και τον ηλεκτρολύτη και γενικότερα στις διεπιφάνειές τους.

Για διαφορετικές θερμοκρασίες η σχέση ρεύματος και τάσεως φαίνονται παρακάτω (εικόνα 4.5):



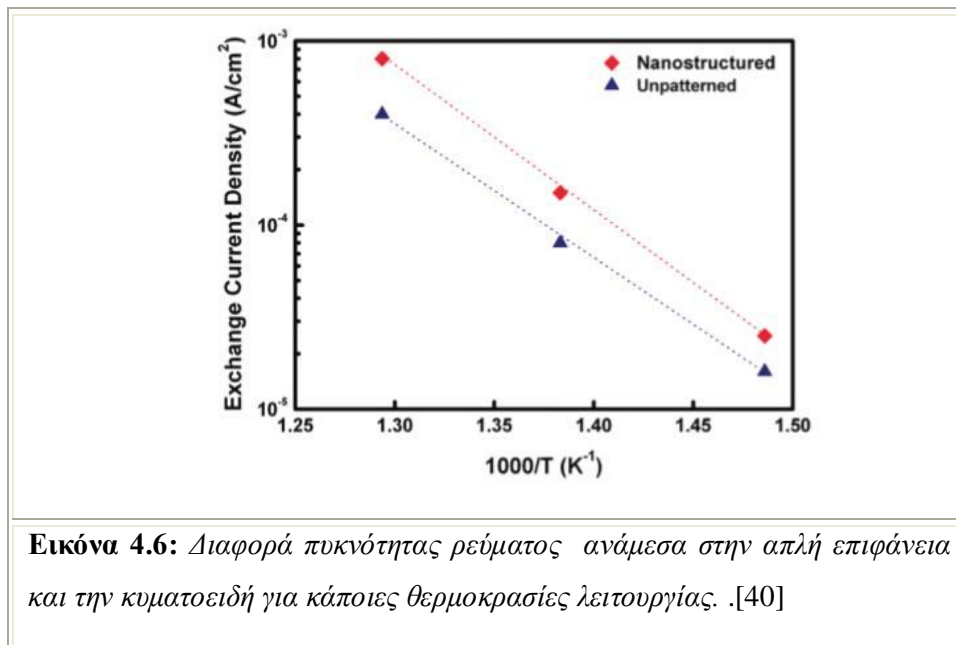
Εικόνα 4.5: Παράσταση τάσεως, πυκνότητας ρεύματος και ισχύος για διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας. [40]

Η μέγιστη ισχύς που καταγράφεται είναι 36,82,134 μW σε θερμοκρασίες 400, 450, 500°C έχοντας λάβει υπόψη κελί έκτασης 10^{-4}cm^2 . Προς σύγκριση καταγράφεται και η ισχύς στα αδιαμόρφωτα κελιά που είναι 24,56, και 90 μW .

4.2.3 Περαιτέρω ανάλυση

Κατά την μείωση της λεπτότητας του ηλεκτρολύτη και αυξάνοντας την διεπιφάνεια καθόδου-ηλεκτρολύτη, παρατηρείται σημαντικότερη βελτίωση, κυρίως σε ίδιες θερμοκρασίες λειτουργίας με τα απλά κελιά Sofc. Ακόμα και με αυτές τις συνθήκες παρατηρούνται υψηλές απώλειες όμως, εξαιτίας φαινομένων πόλωσης.

Η πυκνότητα του ρεύματος, μετά από μία ώρα λειτουργίας μειώθηκε στο 80% της αρχικής, εξαιτίας συνένωσης της πλατίνας που βρίσκονταν στα ηλεκτρόδια, με τα γύρω στοιχεία. Αυτή είναι η αιτία γενικά που οδήγησε σε κατάργηση της πλατίνας. Έτσι, την θέση της πήραν κράματα νικελίου ή άλλων κεραμικών καθαρά υλικών, όπως οξείδιο κοβαλτιούχου σιδήρου με στροντιούχο λανθάνιο. Θετικό αποτέλεσμα υπήρξε και στην θερμική σταθερότητα τους.



Στην παραπάνω γραφική παράσταση (εικόνα 4.6) εικονίζεται η πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος και για τις δύο διαμορφώσεις αλλά σε συνάρτηση της θερμοκρασίας, και μάλιστα τριών συγκεκριμένων τιμών. Τα παραπάνω δεδομένα δείχνουν την ισχυρή εξάρτηση των μεγεθών από την γεωμετρική διαμόρφωση της διάταξης τελικά, πράγμα που δικαιολογεί την επιλογή αυξημένης επιφάνειας ηλεκτρολύτη.

Αν ρίξουμε μία προσεκτικότερη ματιά στην δομή καταλήγουμε σε κάποια σημαντικά συμπεράσματα. Μελετώντας συγκεκριμένα τις ηλεκτρικές ιδιότητες των μικροκρυστάλλων της YSZ, παρατηρείται μείωση της αγωγιμότητας όσο μειώνεται το μέγεθος των κόκκων. Η αυξημένη αγωγιμότητα που παρατηρείται λοιπόν σχετίζεται με κόκκους που το μέγεθός τους είναι της τάξης των 100nm. Στα διεπιφανειακά σημεία των κόκκων, τα σημεία επαφής διαμορφώνονται ανάλογα με το μέγεθός τους, και αυτή είναι η αιτία αλλαγής της αγωγιμότητας.

Η καταστολή της πύκνωσης ενώ αυξάνεται το μέγεθος των κόκκων, όπως και το αντίθετο, είναι μια διαδικασία που συμβαίνει κατά τον σχηματισμό του ηλεκτρολύτη και σχετίζεται με την διαμόρφωση των διεπιφανειακών τμημάτων. Εξαιρετικά υψηλή πίεση σχετίζεται με πύκνωση φυσικά, και όταν μάλιστα εφαρμόζονται πολλά GPa στο νανοκρύσταλλο, συγκεκριμένα 4.5 GPa τότε η πυκνότητα φτάνει στο 92% της θεωρητικής τιμής. Μάλιστα επαληθεύονται όλα τα παραπάνω όταν οι κόκκοι μετρήθηκαν ότι ήταν μικρότεροι των 20nm και η ηλεκτρική αγωγιμότητα καταγράφηκε δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από τα συνηθισμένα δείγματα όμως, όπως αναμενόταν.

Κεφάλαιο

5

Πειραματικό μέρος

5.1 Sol – Gel

5.1.1 Εισαγωγή στην τεχνική επικάλυψης

Γενικότερα η sol-gel, την οποία χρησιμοποιήσαμε σε όλα τα πειράματα και έδωσε τελικά θετικά αποτελέσματα, είναι μία χημική τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως στους τομείς της επιστήμης των υλικών και ειδικά των κεραμικών. Έως τώρα η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ελαφρύτερων και παράλληλα σκληρότερων κεραμικών

Όπως είδαμε, η κατασκευή του υλικού ξεκινά από ένα υγρό διάλυμα και καταλήγει σε ένα σύστημα πολυμερικών αλυσίδων. Έχει διαπιστωθεί μάλιστα, πως το τελικό προϊόν, παραμορφώνεται κατά την εφαρμογή διατμητικών δυνάμεων, αλλά μένει ασυμπίεστο σε υδροστατικές πιέσεις που ως αίτιο έχει την υψηλή τριβή που αναπτύσσεται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και των μορίων του υγρού.

Κατά την παρασκευή του προϊόντος, βαθμιαία, σχηματίζεται ένα διφασικό σύστημα υγρής και στερεάς φάσης. Ακολουθούν οι μέθοδοι φυγοκέντρωσης ή καθίζησης που διευκολύνουν τον διαχωρισμό των εναπομείναντος φάσεων και για την ολοκλήρωση της απομάκρυνση της υγρής φάσης, γίνεται ξήρανση.

Έχει διαπιστωθεί ακόμα, ότι τα σωματίδια που σχηματίζονται ακολουθούν κίνηση Brown, ενώ αν αναπτύσσονται δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των σωματιδίων ενισχύεται η καθίζηση.

Η διεργασία αυτή ξεκίνησε ως μια εναλλακτική μέθοδος παρασκευής γυαλιού αντί της συμβατικής, όπου οι πρώτες ύλες τήκονται και απαιτούν υψηλή θερμική επεξεργασία. Χαρακτηρίζεται ως μια ήπια χημική μέθοδος (soft chemistry method) και βασίζεται στη σύνθεση ενός τρισδιάστατου πλέγματος. Οι κύριες αντιδράσεις που οδηγούν στη δημιουργία του πλέγματος είναι η υδρόλυση των αλκοξειδίων και η συμπύκνωση των προϊόντων της υδρόλυσης. Η ιδιαιτερότητα της μεθόδου έγκειται αφενός στη δυνατότητα συμπολυμερισμού των πρόδρομων μεταλλικών οξειδίων (όπως είναι το Si, Al, Zr, κ.ά.) με πολυμερή που διαθέτουν κατάλληλες ομάδες στο τέλος της αλυσίδας τους για τον σχηματισμό υβριδικών πηκτών και αφετέρου στο ότι η ολοκλήρωση όλων των αντιδράσεων επιτυγχάνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Επιτρέπεται η μεταβολή και ο καθορισμός των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος που συνθέτεται, λόγω της δυνατότητας ελέγχου μιας σειράς παραμέτρων όπως το ιξώδες, η σύσταση, η κινητικότητα των αντιδράσεων, ο ρυθμός ξήρανσης, κ.ά. Τα προϊόντα αυτά, που ανάμεσα στα άλλα, περιλαμβάνουν υπέρλεπτες σκόνες με σφαιρικό σχήμα κόκκων, λεπτά υμένια, κεραμικές ίνες, μονολιθικά κεραμικά και μεγάλου πορώδους μονωτικά υλικά, κατέχουν πολύ ξεχωριστές και απροσδόκητες ιδιότητες και για το λόγο αυτό, η ανάπτυξη και εφαρμογή τους απαντάται σε πολλές επιστήμες ενώ ταυτόχρονα αυξάνονται και οι προσπάθειες για τη βιομηχανική εφαρμογή τους.

Τα λύματα διαιρούνται σε δύο υποκατηγορίες, τα *αερολύματα* (aerosol) και τα *υδρολύματα* (hydrosol). Ως παραδείγματα κολλοειδών αναφέρονται ο καπνός, ο οποίος αποτελεί αερόλυμα και προέρχεται από τη διασπορά αιθάλης και τέφρας στον αέρα, το γαλάκτωμα που σχηματίζεται από διασπορά υγρών σε υγρό μέσο και ο αφρός που σχηματίζεται από τη διασπορά φυσαλίδων αέρα σε υγρό. Στις περιπτώσεις που οι δυνάμεις μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων και των μορίων του διαλύματος είναι ισχυρές, τα σωματίδια του κολλοειδούς είναι δυνατό να προσροφούν μόρια του μέσου διασποράς, όποτε διογκώνονται και αυξάνουν το ιξώδες του συστήματος. Η σταθερότητα ενός κολλοειδούς συστήματος βασίζεται στο ότι τα διασκορπισμένα σωματίδια στα κολλοειδή συστήματα είναι ομωνύμως φορτισμένα, θετικά ή αρνητικά. Με τον τρόπο αυτόν απωθούνται αμοιβαία και έτσι αποφεύγεται η συσσώρευσή τους προς μεγαλύτερα συγκροτήματα. Η εμφάνιση τους εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση των κολλοειδών σωματιδίων. Άλλοτε παρουσιάζονται ως θολά, όπως για παράδειγμα τα αιωρήματα και άλλοτε ως διαυγή, όπως τα διαλύματα.

5.1.2 Πρόδρομες ενώσεις

Τα πρόδρομα συστατικά που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο Sol-Gel είναι τα μεταλλικά αλκοξειδία, τα οποία διατίθενται σε μια μεγάλη ποικιλία λόγω της δυνατότητας συνδυασμού των μεταλλικών στοιχείων με διάφορες αλκόξυ ομάδες. Αποτελούνται από ένα μέταλλο ή μεταλλοειδές στοιχείο περιστοιχισμένο από ποικίλους υποκαταστάτες, που δεν περιέχουν άλλο μέταλλο ή μεταλλοειδές άτομο. Για παράδειγμα οι πιο διαδεδομένες πρώτες ύλες για την παρασκευή οξειδίου του αλουμινίου περιλαμβάνουν ανόργανα άλατα όπως $Al(NO_3)_3$ και οργανικά συστατικά όπως $Al(OC_4H_9)_3$. Η τελευταία ένωση είναι ένα παράδειγμα αλκοξειδίου.

Το κάθε αλκοξείδιο χαρακτηρίζεται από μια διαφορετική διαλυτότητα και δραστικότητα, με αποτέλεσμα το διάλυμα στο οποίο συμμετέχει, όπως επίσης και το τελικό προϊόν, να έχουν πολύ συγκεκριμένες ιδιότητες. Τα αλκοξειδία των μετάλλων θεωρούνται μέλη της οικογένειας των οργανομεταλλικών σύνθετων υλικών, τα οποία αποτελούνται από ένα οργανικό μέρος που συνδέεται με ένα μέταλλο ή μεταλλοειδές άτομο. Τα οργανομεταλλικά σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται από τους απευθείας δεσμούς μετάλλου-άνθρακα σε αντίθεση με τους δεσμούς μετάλλου-οξυγόνου-άνθρακα που χαρακτηρίζουν τα μεταλλικά αλκοξειδία.

Για τη διατήρηση της ομοιογένειας του διαλύματος πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στις αντιδράσεις στις οποίες θα συμμετέχουν τα αλκοξειδία. Έτσι η αντίδραση της αυτοσυμπύκνωσης (self-condensation), η οποία δημιουργεί τοπικές ανομοιογένειες, μπορεί να αποφευχθεί ελέγχοντας μια σειρά παραμέτρων όπως η φύση του διαλύτη, η θερμοκρασία, η δραστικότητα των αλκοξειδίων κ.ά. Το μεγάλο πλεονέκτημα των μεταλλικών αλκοξειδίων είναι ο απλός τρόπος σύνθεσής τους και η καθαρότητα από την οποία χαρακτηρίζονται. Αποτελούν τη συμβατική πηγή οργανικών-ανόργανων μονομερών και στις περισσότερες περιπτώσεις είναι διαλυτά στους

γνωστούς διαλύτες. Μέσω των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυμερισμού δύναται το κολλοειδές διάλυμα να σχηματίσει πηκτές ίνες όπως επίσης και άμορφα ή κεραμικά υλικά διαφόρων μορφών, ανάλογα κάθε φορά με τις συνθήκες παρασκευής και τη θερμική επεξεργασία που ακολουθείται.

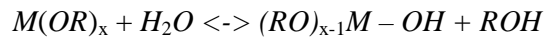
5.1.3 Υδρόλυση και συμπύκνωση

Ένα προϊόν λύματος-πηκτής, σχηματίζεται μέσω της πολυσυμπύκνωσης των μονομερών του τύπου



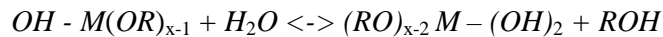
όπου M= Si, Ti, Zr, Al, Sn, Pb, Ta, Cr, Fe, Ni, Co ή άλλα μέταλλα και R= αλκύλιο.

Το αλκοξειδίο υδρολύεται ακολουθώντας την αντίδραση



μέσω H^+/OH^-

Ανάλογα με τη δραστηριότητα του μετάλλου και την ποσότητα του νερού, η παραπάνω αντίδραση δύναται να συνεχιστεί και να δώσει:



μέσω H^+/OH^-

Το R αντιπροσωπεύει πρωτόνιο, ή έναν άλλο υποκατάστατη και, αν το R είναι αλκύλιο, τότε το ROH είναι αλκοόλη. Μια μεγάλη ομάδα αλκοξειδίων (όπως είναι τα τετρααλκόξυ, τα τριαλκόξυ και τα διαλκόξυ σιλάνια), υδρολύονται ακόμα και με την έκθεση τους σε υδρατμούς που απορροφούν από το περιβάλλον.

Οι παράμετροι από τις οποίες ελέγχεται η υδρόλυση των αλκοξειδίων είναι κυρίως οι εξής:

- (α) έλεγχος του προστιθέμενου νερού
- (β) έλεγχος του παραγόμενου νερού
- (γ) επιλογή και συγκέντρωση του διαλύτη
- (δ) συγκέντρωση και επιλογή των πρόδρομων συστατικών
- (ε) παρουσία και επιλογή του καταλύτη

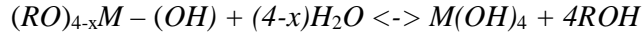
Όπως θα φανεί και στη συνέχεια, η προσθήκη στοιχειομετρικής ποσότητας νερού είναι σημαντικός παράγοντας, ώστε να συντελείται η πλήρης υδρόλυση των αλκόξυ ομάδων του μετάλλου. Η αντίδραση υδρόλυσης με την παρουσία καταλύτη ολοκληρώνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Διευκολύνεται με την παρουσία μέσων ομογενοποίησης, όπως αλκοόλη, ακετόνη, κ.ά., ενώ τα οξέα και η αμμωνία αποτελούν τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως στην παρασκευή των υλικών Sol-Gel. Συγκεκριμένα για την κατάλυση της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται οξικό οξύ, KOH, αμίνες, KF, HF, και τα αλκοξειδία τιτανίου και βαναδίου.

Αν υποθεθεί ότι το αλκοξειδίο είναι της γενικής μορφής $(RO)_{4-x}M-(OH)_x$ με $0 \leq x \leq 4$, τότε ανάλογα με την ποσότητα του νερού και την παρουσία καταλύτη, η υδρόλυση δύναται να ολοκληρωθεί ή να

σταματήσει ενώ το αλκοξειδίο έχει μερικώς υδρολυθεί. Για την πλήρη υδρόλυση πρέπει να ισχύει η ακόλουθη αναλογία για τον λόγο των συγκεντρώσεων:

$$[(RO)_{4-x}] / (4-x)[H_2O] = 1$$

ενώ η αντίδραση της υδρόλυσης θα είναι της μορφής



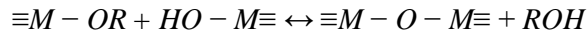
Στην περίπτωση κατά την οποία δεν προστεθεί η στοιχειομετρικά απαραίτητη ποσότητα νερού, όταν δηλαδή θα ισχύει:

$$[(RO)_{4-x}] / (4-x)[H_2O] < 1$$

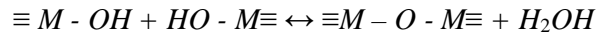
τότε το τελικό προϊόν θα είναι της μορφής $(RO)_{4-y}M-(OH)_y$.

Η επόμενη σειρά αντιδράσεων περιλαμβάνει την συμπύκνωση των μονομερών, από όπου και λαμβάνεται το τελικό προϊόν. Η συμπύκνωση των αλκοξειδίων καθίσταται δυνατή ακόμη και χωρίς την παρουσία καταλύτη, μέσω της θέρμανσης. Οι καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα ανήκουν στις κατηγορίες των όξινων ή βασικών συστατικών και των ουδέτερων αλάτων. Ανάλογα με τη μορφή των αντιδρώντων, η αντίδραση της συμπύκνωσης διαιρείται σε τρεις ομάδες, την υδατική κατά την οποία παράγεται νερό, την αλκοολική κατά την οποία παράγεται αλκοόλη και την αιθερική κατά την οποία παράγεται αιθέρας, όπως χαρακτηριστικά παρουσιάζεται παρακάτω.

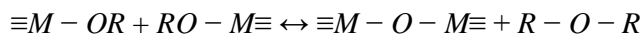
Αλκοολική συμπύκνωση



Υδατική συμπύκνωση



Αιθερική συμπύκνωση



Ο καθορισμός της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων της μεθόδου Sol-Gel είναι δυνατός μέσω του ελέγχου των προαναφερόμενων αντιδράσεων.

Από αυτές αποδεικνύεται ότι η δομή του ανόργανου πλέγματος οξειδίων προκύπτει σταδιακά από αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης των αλκόξυ συστατικών. Το οργανικό πλέγμα του πολυμερούς αναπτύσσεται από τις διακλαδιζόμενες (cross linking) δραστικές ομάδες R' που περιέχονται στα αλκοξειδία της μορφής $R'M(OR)_3$. Καθώς προχωρούν οι αντιδράσεις συμπύκνωσης και ελευθερώνονται συνεχώς μόρια νερού ή αλκοόλης, οδηγείται το σύστημα τελικά σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Το αποτέλεσμα της δημιουργίας μορίων συνεχώς αυξανόμενου μεγέθους ονομάζεται πολυμερισμός. Στην πλειοψηφία των διαλυμάτων λύματος-πηκτής, το μέταλλο M του αλκοξειδίου αντιστοιχεί σε πυρίτιο και τα προϊόντα της διαδικασίας ονομάζονται

ORMOSIL (ORganically MOdified SILane). Ο υβριδικός οργανικός-ανόργανος χαρακτήρας των υλικών αυτών, τους προσδίδει πολύ χαρακτηριστικές ιδιότητες, όπως χαμηλή τιμή του T_g, σκληρότητα και εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες.

5.1.4 Πήξη

Όσο προχωρούν οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης σε ένα διάλυμα της κατηγορίας Sol-Gel, σχηματίζεται ένα πλέγμα στο χώρο με αποτέλεσμα το ιξώδες του διαλύματος συνεχώς να αυξάνει. Οι παράγοντες οι οποίοι μειώνουν τον χρόνο πήξης (t_g) περιλαμβάνουν την αύξηση της θερμοκρασίας, την αύξηση της συγκέντρωσης του νερού (H₂O)/(Silane), την αύξηση της συγκέντρωσης του αλκοξειδίου, την επιλογή του διαλύτη και τέλος την αύξηση του pH.

5.1.5 Γήρανση

Ακόμη και όταν πια έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία μετατροπής του λύματος σε πηκτή, η δομή και οι ιδιότητες της πηκτής συνεχίζουν να μεταβάλλονται. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στα μόρια του διαλύτη και του νερού που έχουν παραμείνει στους πόρους του υλικού και δεν κατάφεραν να ξεφύγουν. Η παρουσία τους είναι υπεύθυνη για περαιτέρω αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης με αποτέλεσμα τη συνεχή δημιουργία σταυροδεσμών (cross linking). Ο σχηματισμός των νέων αυτών σταυροδεσμών, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας νέας δομής, στην οποία η διάμετρος των πόρων μειώνεται και, κατά συνέπεια, το υλικό συρρικνώνεται. Σε ορισμένες περιπτώσεις το αποτέλεσμα της συρρίκνωσης μπορεί να φτάσει ακόμα και στο 1/8 του αρχικού όγκου.

5.1.6 Ξήρανση

Η μετατροπή μίας υγρής πηκτής σε ένα σχετικά ξηρό υλικό περιλαμβάνει την απομάκρυνση ενός μεγάλου ποσοστού της υπολειπόμενης υγρής φάσης, η οποία αποτελείται από υδροξύλια και εναπομείναντα μόρια διαλύτη. Κατά τη διάρκεια του σταδίου της ξήρανσης, λαμβάνει χώρα μια σημαντική συστολή της μάζας της πηκτής μετατρέποντας το υλικό σταδιακά από ένα μαλακό σε ένα σκληρότερο πορώδες στερεό το οποίο ονομάζεται "ξηροπηκτής" (xerogel). Το στάδιο της ξήρανσης αποτελεί το πιο κρίσιμο σημείο για την παραγωγή γυαλιού μέσω της μεθόδου Sol-Gel. Είναι προφανές πως η ρωγμάτωση του τελικού προϊόντος είναι το πιο σύνηθες αποτέλεσμα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, καθώς η υγρή φάση εξατμίζεται, αναπτύσσονται δυνάμεις και τάσεις στο πορώδες πλέγμα της πηκτής, οι οποίες είναι ικανές να καταστρέψουν τους σχηματισθέντες δεσμούς.

5.1.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου Sol-Gel

Η ραγδαία ανάπτυξη και εξάπλωση της μεθόδου Sol-Gel υποδηλώνει μια σειρά πλεονεκτημάτων έναντι άλλων μεθόδων και ταυτόχρονα μια μοναδικότητα ως προς τη δυνατότητα παρασκευής κάποιων υλικών. Στη συνέχεια ακολουθούν τα πιο χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα της μεθόδου:

1. Χαμηλή θερμοκρασία παρασκευής ενός υλικού, με άμεσες συνέπειες, την εξοικονόμηση ενέργειας, την ελαχιστοποίηση απωλειών λόγω εξάτμισης, την αποφυγή περιβαλλοντικών ρύπων, την απουσία αντίδρασης του υλικού με τα τοιχώματα της συσκευής στην οποία δημιουργείται και φυλάσσεται.
2. Εξαιρετική ομοιογένεια του τελικού προϊόντος λόγω της αντίδρασης των πρόδρομων συστατικών σε μοριακό επίπεδο
3. Δυνατότητα ελέγχου των αντιδράσεων πολυμερισμού
4. Σχεδιασμός υλικών με συγκεκριμένη δομή
5. Δυνατότητα ενσωμάτωσης χρωστικών ουσιών στο πλέγμα που δημιουργούν τα αντιδρώντα συστατικά της μεθόδου λύματος-πηκτής
6. Καλή συμπεριφορά στη διάβρωση
7. Καθορισμός και έλεγχος του ιξώδους καθ' όλη τη διάρκεια σχηματισμού του πλέγματος
8. Παρασκευή προϊόντων με δείκτη διάθλασης όμοιο με αυτόν των συμβατικών γυαλιών, δυνατότητα εισαγωγής οργανικών ομάδων στο διάλυμα για τον σχηματισμό οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών
9. Δυνατότητα παρασκευής ενός πλήθους τελικών προϊόντων ξεκινώντας από τα ίδια πρόδρομα συστατικά και αλλάζοντας τις συνθήκες των αντιδράσεων
10. Μεγάλη καθαρότητα των τελικών προϊόντων

Αξίζει να αναφερθεί μια σειρά από μελέτες στις οποίες παρουσιάζεται η σύγκριση προϊόντων γυαλιού που προέρχονται από τη μέθοδο Sol-Gel και τη συμβατική μέθοδο τήξης ορισμένων οξειδίων. Για το λόγο αυτό επιλέγονται μια σειρά από γυαλιά τα οποία παρασκευάζονται και με τους δυο τρόπους και μελετώνται ως προς τις φυσικές τους ιδιότητες. Ενδεικτικά αναφέρονται μερικά τέτοια συστήματα όπως τα $\text{GaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-Li}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Η μελέτη των συστατικών αυτών φανερώνει πως ουσιαστικά δεν υπάρχουν διαφορές στις φυσικές ιδιότητες των γυαλιών που προέρχονται από τις δυο μεθόδους. Αυτό αποτελεί μια σημαντική απόδειξη της χρησιμότητας της μεθόδου Sol-Gel μια που απαιτεί ελάχιστα λειτουργικά μέσα και ενεργειακό κόστος για την παρασκευή ενός προϊόντος. Όμως δεν είναι μόνο τα πλεονεκτήματα που χαρακτηρίζουν τη μέθοδο. Το υψηλό κόστος των πρώτων υλών και ειδικότερα των αλκοξειδίων καθώς επίσης και ο αυστηρός έλεγχος όλων των βημάτων της διεργασίας συνθέτουν μερικά από τα πιο γνωστά μειονεκτήματά της. Είναι ανάγκη να τηρούνται

αυστηρά προγραμματισμένες αναλογίες προκειμένου το τελικό προϊόν να έχει τις επιθυμητές ιδιότητες. Άλλα μειονεκτήματα είναι η παραμονή -OH και μορίων διαλύτη στο πλέγμα που δημιουργούν ανεπιθύμητο πορώδες και το φαινόμενο της μεγάλης συρρίκνωσης κατά τη διάρκεια της ξήρανσης.

5.1.8 Εφαρμογές της μεθόδου Sol-Gel

Τα προαναφερόμενα προτερήματα της μεθόδου Sol-Gel δίδουν το έναυσμα για ένα πλήθος εφαρμογών που βρίσκουν απήχηση σε σχεδόν όλες τις επιστήμες, από την αρχαιολογία, ως μέθοδο συντήρησης, έως την ιατρική για την παρασκευή τεχνητών οστών. Στη συνέχεια ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των πιο διαδεδομένων εφαρμογών.

Λεπτά υμένια

Ανάμεσα στο πλήθος των προϊόντων που υπάρχουν, τα λεπτά υμένια αποτελούν την πιο πρόσφατη εμπορική εφαρμογή της τεχνολογίας Sol-Gel. Η εύκολη και γρήγορη εναπόθεση σε ένα πλήθος υποστρωμάτων, η δυνατότητα επικάλυψης μεγάλου μεγέθους επιφανειών με ομοιόμορφο τρόπο, η αποφυγή ρωγματώσεων λόγω απουσίας εσωτερικών τάσεων και υπολειμμάτων διαλύτη, καθώς επίσης και η απαίτηση πολύ μικρής ποσότητας πρώτων υλών (που γενικά χαρακτηρίζονται ως ακριβές), υπερνικούν όλα τα μειονεκτήματα της μεθόδου. Η οικογένεια των λεπτών υμενίων έχει διαιρεθεί σε επιμέρους κατηγορίες που περιλαμβάνουν τα οπτικά υμένια, τα ηλεκτρονικά υμένια, τα προστατευτικά και τα πορώδη υμένια.

Μονόλιθοι

Ως μονόλιθοι χαρακτηρίζονται οι συμπαγείς πηκτές διαστάσεων 1mm οι οποίες μορφοποιούνται χωρίς να ρωγματώνονται. Το μεγάλο ενδιαφέρον που παρουσιάζουν εστιάζεται στην ποικιλία των σχημάτων που μπορούν να αποκτήσουν σε χαμηλές θερμοκρασίες δίχως την απαίτηση τήξης του υλικού. Οι κυριότερες εφαρμογές των μονόλιθων εστιάζονται στο χώρο της οπτικής και περιλαμβάνουν φακούς, γυαλιά μεταβλητού δείκτη διάθλασης, ανιχνευτές Cherenkov, κ.α.

Λεπτές σκόνες

Το κονιάματα αποτελούν το σημείο αφετηρίας για τα περισσότερα πολυκρυσταλλικά κεραμικά. Χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, χρωστικές ουσίες, ως λειαντικά μέσα κ.α κυρίως σε ηλεκτροπτικές και μαγνητικές συσκευές. Τα κονιάματα που παρασκευάζονται με την μέθοδο sol-gel έχουν αντικαταστήσει προγενέστερα κονιάματα που παρασκευάζονταν με μηχανικές διεργασίες (ανάμιξη ορυκτών και χημικών πρώτων υλών). Βασικοί λόγοι αυτής της εξέλιξης αποτελούν η ικανότητα ενός ικανοποιητικού ελέγχου του μεγέθους, του σχήματος καθώς και της ομοιογένειας - σε μοριακό επίπεδο- του παρασκευασθέντος κονιάματος. Αντιπροσωπευτική εφαρμογή, όπου απαιτείται παραγωγή σωματιδίων υψηλής καθαρότητας, ανάμιξη σε μοριακό επίπεδο και απόλυτος

έλεγχος του μεγέθους των σωματιδίων βρίσκεται στην τεχνολογία υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας.

Οπτικές ίνες

Οι οπτικές ίνες που παρασκευάζονται συνήθως με την μέθοδο sol-gel είναι υψηλής μηχανικής αντοχής και χημικής ανθεκτικότητας. Παρασκευάζονται από διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς να απαιτείται η τήξη των πρώτων υλών σε υψηλές θερμοκρασίες. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στην επιλογή των συγκεντρώσεων των πρόδρομων συστατικών και στον έλεγχο της αντίδρασης της υδρόλυσης. Η υδρόλυση σχετίζεται άμεσα με το ιζώδες του διαλύματος, το οποίο ουσιαστικά θα καθορίσει την ικανότητα του διαλύματος να παράγει οπτικές ίνες.

5.2 Dip coating: τεχνική εναπόθεσης

5.2.1 Πλεονεκτήματα τεχνικής

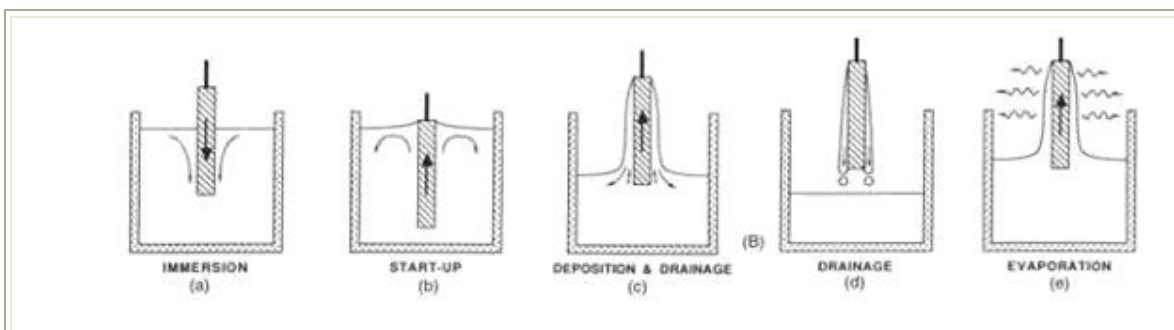
Τα λεπτά υμένια αποτελούν την πιο πρόσφατη εμπορική εφαρμογή της τεχνολογίας Sol-Gel. Η εύκολη και γρήγορη εναπόθεση σε ένα πλήθος υποστρωμάτων, η δυνατότητα επικάλυψης μεγάλου μεγέθους επιφανειών με ομοιόμορφο τρόπο, η αποφυγή ρωγματώσεων λόγω απουσίας εσωτερικών τάσεων και υπολειμμάτων διαλύτη, καθώς επίσης και η απαίτηση πολύ μικρής ποσότητας πρώτων υλών (που γενικά χαρακτηρίζονται ως ακριβές), υπερνικούν όλα τα μειονεκτήματα της μεθόδου.

5.2.2 Στάδια τεχνικής

Η dip coating τεχνική απόθεσης (επικάλυψη μέσω βύθισης) αποτελεί μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική απόθεσης των sol-gel επικαλύψεων. Τα στάδια αυτής της τεχνικής διακρίνονται σε πέντε, όπως αποτυπώνονται στο σχήμα 5.1:

- a) Βύθιση (immersion)
- b) Εκκίνηση (start-up)
- c) Απόθεση (deposition)
- d) Αποστράγγιση (drainage)
- e) Εξάτμιση (evaporation)

Αν το διάλυμα που χρησιμοποιείται είναι πτητικό, τότε το στάδιο της εξάτμισης συνήθως συνοδεύει αυτά της εκκίνησης, απόθεσης και αποστράγγισης.



Εικόνα 5.1: Στάδια επικάλυψης μέσω βύθισης

Κατά τη βύθιση, το προς επικάλυψη υπόστρωμα (substrate) βυθίζεται στο διάλυμα, μέχρι να καλυφθεί εντελώς από αυτό. Κατά την εκκίνηση το υπόστρωμα αρχίζει να κινείται ακριβώς αντίθετα με πριν μεταφέροντας μαζί της και μέρος του διαλύματος, αυτό που βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτή. Καθώς απομακρύνεται από το διάλυμα, στο επόμενο στάδιο της απόθεσης, μέρος του διαλύματος παραμένει επάνω σε αυτή ενώ συντελείται και μέρος της αποστράγγισης αφού το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος επιστρέφει στο δοχείο που περιέχεται. Η αποστράγγιση ολοκληρώνεται αφού το υπόστρωμα έχει απομακρυνθεί εντελώς από το δοχείο και τότε είναι που λαμβάνει χώρα το στάδιο της εξάτμισης, όπου μέρος του διαλύματος εξατμίζεται και επομένως μικραίνει σε όγκο και σκληραίνει.

Το πάχος του υμενίου εξαρτάται από τη γραμμή ροής που διαχωρίζει τα προς τα πάνω και προς τα κάτω κινούμενα στρώματα του διαλύματος γύρω από την επιφάνεια του υποστρώματος. Η θέση αυτή της γραμμής καθορίζεται από τη δύναμη λόγω ιξώδους καθώς η επιφάνεια κινείται προς τα επάνω, τη δύναμη της βαρύτητας, τη συνισταμένη των επιφανειακών τάσεων στον κοίλο μηνίσκο που σχηματίζεται κατά την απομάκρυνση του υποστρώματος από το δοχείο (την περιοχή δηλαδή που "τέμνονται" οι επιφάνειες του διαλύματος και η προς επικάλυψη επιφάνεια). Όσο πιο μικρή είναι η ταχύτητα απομάκρυνσης του υλικού από το διάλυμα τόσο πιο μικρό είναι το πάχος του υμενίου που προκύπτει. Παράλληλα τόσο πιο μεγάλο είναι το μέρος που τα στάδια της απόθεσης και αποστράγγισης αλληλεπικαλύπτονται.

Στο στάδιο της εξάτμισης είναι που συντελείται η στερεοποίηση του υμενίου (και επομένως η λέπτυνση του), αν και συμπύκνωση του υλικού παρατηρείται ήδη από το στάδιο της απόθεσης και αποστράγγισης, με μικρότερο ωστόσο ρυθμό. Ο πιο σημαντικός παράγοντας για το ρυθμό στερεοποίησης στο στάδιο της εξάτμισης είναι ο ρυθμός με τον οποίο διοχετεύεται ο εξατμισμένος ατμός μακριά από το υμένιο. Ο τελευταίος εξαρτάται από την κίνηση του υποστρώματος εν μέρει, αλλά ο πιο ουσιαστικός παράγοντας είναι οι εξωτερικές συνθήκες που επικρατούν πάνω από το διάλυμα.

5.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού

5.3.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – Sem

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, Sem) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2μm. Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (Tem, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Sem, Scanning Electron Microscope). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το Sem δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το Sem χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης.

Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες.

-
- Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
 - Διάμετρο της δέσμης (spot size)
 - Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
 - Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης περιλαμβάνουν:

- Φόρτιση (Charging) Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης)
- Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας)
- Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας)
- Θέρμανση του δείγματος

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

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

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

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου (υπάρχουν και άλλα υλικά), το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος.

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

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

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

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current-100 μ A). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (Στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την παράμετρο της δέσμης (spot size).

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

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

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

Κατά την χρήση του Sem, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δύο αντλιών και είναι της τάξης των $2 \cdot 10^{-3}$ Pa.

Περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart-Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως

πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector, GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου-πυριτίου(SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων X (Energy Dispersive Spetrometer, EDS).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το Sem το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παίρνουμε ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και έχουμε τη δυνατότητα να ξεχωρίσουμε φάσεις. Ο συνδυασμός του Sem με το Xrd χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση σε ελατές και εύθραυστες φάσεις, για το βάθος των ρηγματών, το μέγεθος της ζώνης στη σχισμή και τον τρόπο δημιουργίας ρωγμών με σκοπό να καθοριστεί ένα ποσοτικό μοντέλο σκληρότητας της δομής. Η διάβρωση και επικάλυψη επιφανειών μελετώνται επίσης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματα του για τον χαρακτηρισμό των τύπων της διάβρωσης και της επικάλυψης και τη κινητική μελέτη των διεργασιών. Οι δομές των προστατευτικών επικαλύψεων και η αποτελεσματικότητά τους ελέγχονται με τις εικόνες του Sem.

5.3.2 Φασματοσκοπία Περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Οι ακτίνες X έχουν πολύ μικρό μήκος κύματος και για το λόγω αυτό μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα άτομα της δομής ενός στερεού και να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο διάταξης τους στο χώρο (κρυσταλλογραφικό σύστημα), τις ενδοατομικές τους αποστάσεις και τη χημική σύσταση της στερεάς φάσης. Η φασματοσκοπία Xrd χρησιμοποιείται επίσης για την παρακολούθηση της κινητικής κρυσταλλικών μετατροπών και τον υπολογισμό του μεγέθους στερεών κρυστάλλων. Ως περίθλαση ακτίνων X ορίζεται η ανελαστική σκέδαση φωτονίων (ακτίνες X) από τα άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Οι σκεδαζόμενες μονοχρωματικές ακτίνες X που βρίσκονται σε φάση αλληλεπιδρούν προσθετικά. Εύκολα εξηγείται ο τρόπος με τον οποίο η περίθλαση ακτίνων X από ένα κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό της απόστασης μεταξύ δύο κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω της εξίσωσης Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, n = 1, 2, \dots$$

όπου,

λ : το μήκος κύματος των ακτινών X (nm),

d : η απόσταση μεταξύ δύο ατομικών επιπέδων στο στερεό (nm),

θ : η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτινών X και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση, και

n : η τάξη ανάκλασης (ακέραιος αριθμός)

Με την μέτρηση των γωνιών 2θ , κάτω από τις οποίες εξέρχονται από τον κρύσταλλο οι ακτίνες που αλληλεπιδρούν προσθετικά, μπορεί να υπολογισθούν μέσω της Εξ.1 οι αντίστοιχες ενδοατομικές αποστάσεις, d , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε στερεό. Το φάσμα Xrd ενός στερεού (σε μορφή σκόνης) λαμβάνεται με τη χρήση μιας σταθερής πηγής ακτινών X (συνήθως $CuK\alpha$) και ενός κινητού ανιχνευτή ο οποίος σαρώνει την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε σχέση με τη γωνία 2θ μεταξύ εισερχόμενων και περιθλώμενων ακτινών. Στην περίπτωση δείγματος σκόνης, η λήψη φάσματος Xrd είναι δυνατή γιατί έστω και ένα μικρό κλάσμα σωματιδίων σκόνης θα προσανατολιστεί με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε να βρίσκονται στην κατάλληλη γωνία θ , σε σχέση με την εισερχόμενη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να δώσουν φάσμα προσθετικής αλληλεπίδρασης.

Σε ότι αφορά τον χαρακτηρισμό καταλυτών, τα φάσματα περίθλασης ακτινών X χρησιμοποιούνται συνήθως για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων που αποτελούν ένα καταλύτη. Παρόλα αυτά, η περίθλαση ακτινών X παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα. Φάσματα με σαφή διαχωρισμό κορυφών λαμβάνονται μόνο στην περίπτωση όπου το δείγμα παρουσιάζει ικανοποιητική κρυσταλλικότητα. Φυσικά το γεγονός αυτό μπορεί να θεωρηθεί και πλεονέκτημα, αφού το εύρος ή το σχήμα των κορυφών Xrd μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τις διαστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων που δίνουν το φάσμα, όπως επίσης για το μέγεθος των κρυσταλλιτών της στερεάς φάσης. Οι γραμμές ή κορυφές περίθλασης των τέλειων κρυστάλλων είναι πολύ στενές, όπως για παράδειγμα αυτές που προκύπτουν από τα επίπεδα (111) και (200) μεγάλων σωματιδίων του Pd. Για μικρότερους κρυστάλλους (<100 nm) παρατηρείται διεύρυνση των κορυφών περίθλασης λόγω ατελούς αλληλοαναίρεσης των ανακλώμενων ακτινών X που δεν είναι σε φάση. Τα φάσματα Xrd που αντιστοιχούν στους στηριζόμενους καταλύτες Pd παρουσιάζουν αρκετά διευρυμένες κορυφές σε σχέση με το πρότυπο δείγμα.

Η εξίσωση Scherrer (Εξ.2) δίνει τη σχέση μεταξύ μεγέθους κρυστάλλων και εύρους κορυφών στο φάσμα περίθλασης ακτινών X.

$$L = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

όπου,

$\langle L \rangle$: το μέτρο για το μέγεθος του σωματιδίου σε κατεύθυνση κάθετη στο επίπεδο περίθλασης,

λ : το μήκος κύματος των ακτινών X (nm),

β : το εύρος της παρατηρούμενης κορυφής (2θ),

θ : η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτινών X και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση, και

K: σταθερά (συνήθως $K=1$)

Εφαρμόζοντας την Εξ.2 σε φάσματα περίθλασης, επιτρέπεται ο προσδιορισμός της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων Pd. Η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών Pd έχει βρεθεί να ισούται με 4.2 και 2.5 nm για τους καταλύτες με φόρτιση 2.4 και 1.1 wt% Pd, αντίστοιχα. Από την εξίσωση Scherrer φαίνεται ακόμα ότι μετρήσεις με χρήση ακτινοβολίας χαμηλότερου μήκους κύματος δίνουν πιο οξείες κορυφές. Αυτό συμβαίνει, όχι μόνο επειδή μειώνεται η τιμή του λ , αλλά γιατί και οι κορυφές μετακινούνται σε χαμηλότερες γωνίες περίθλασης (βλέπε εξίσωση Bragg), γεγονός που ελαττώνει τον όρο $1/\cos\theta$ στην Εξ.2. α δύο αυτά φαινόμενα βοηθούν στην ελάττωση της διαπλάτυνσης των κορυφών περίθλασης. Για το λόγω αυτό, εάν χρησιμοποιηθούν ακτίνες X, MoK α (17.44 KeV, $\lambda \sim 0.07$ nm) μπορούν να ληφθούν φάσματα Xrd από μικρότερους κρυστάλλους παρά όταν χρησιμοποιηθεί ακτινοβολία CuK α (8.04 KeV, 0.15 nm). Η διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης των ακτινών X αποτελεί ένα γρήγορο, αλλά όχι πάντα αξιόπιστο μέτρο, για τον υπολογισμό του μεγέθους κρυσταλλικών σωματιδίων.

Όπως αναφέρει ο Cohen, το υπολογιζόμενο μέγεθος κρυσταλλιτών από τα φάσματα Xrd συσχετίζεται μάλλον με τον όγκο του σωματιδίου παρά την επιφάνειά του, όπου το τελευταίο έχει περισσότερη σημασία για ένα επιφανειακό φαινόμενο όπως είναι η κατάλυση. Ακόμη, δε θα πρέπει να αγνοηθούν εσωτερικές τάσεις καθώς και οργανολογικοί παράγοντες που συμβάλλουν στη διαπλάτυνση. Οι καλύτερες και πιο αξιόπιστες μέθοδοι για τον υπολογισμό του μεγέθους των σωματιδίων από φάσματα Xrd βασίζονται στην ανάλυση κορυφών με χρήση μετασχηματισμών Fourier. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων υπολογίζεται από την πρώτη παράγωγο του παράγοντα του συνημίτονου, ενώ η κατανομή του μεγέθους των κρυσταλλιτών υπολογίζεται από τη δεύτερη παράγωγο. Η φασματοσκοπία Xrd σε συνδυασμό με την πιο πάνω μεθοδολογία πλεονεκτεί σημαντικά σε σχέση με άλλες τεχνικές, όπως είναι για παράδειγμα η ηλεκτρονική μικροσκοπία, γιατί λαμβάνει υπόψη μεγαλύτερο δείγμα της καταλυτικής επιφάνειας. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των ακτινών X είναι η μεγάλη τους ικανότητα διείσδυσης, γεγονός που κάνει την φασματοσκοπία Xrd ικανή για να χρησιμοποιηθεί in situ. Το σχήμα 6.8 παρουσιάζει ένα απλοποιημένο διάγραμμα της συσκευής η οποία χρησιμοποιήθηκε για in situ Xrd μετρήσεις από τους Jung και Thomson.

Όπως φαίνεται, η συσκευή αυτή αποτελείται από ένα κελί με ειδικά παράθυρα τα οποία επιτρέπουν τη διέλευση των ακτινών X και ένα θερμαντικό δίσκο από φύλλο λευκόχρυσου (Pt), ο οποίος βρίσκεται σε καλή θερμική επαφή με τη σκόνη του δείγματος. Η παρακολούθηση αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος στη στερεά κατάσταση και που παίζουν ρόλο στην ενεργοποίηση ενός καταλύτη, είναι μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτινών X στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης.

Κεφάλαιο 6

Πειραματικά αποτελέσματα

6.1 Ανάπτυξη sol-gel επικάλυψης με αιθυλοακετόνη

Η σύνθεση της sol-gel επικάλυψης έγινε με την ανάμιξη ενός sol που περιείχε το πρόδρομο αντιδραστήριο της ύττριας με ένα άλλο sol που περιέχει το πρόδρομο αντιδραστήριο της ζirkονίας.

Το πρώτο sol παρασκευάστηκε με την ανάμιξη του πρόδρομου $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Yttrium(III) nitrate hexahydrate) καθαρότητας 99,9%, της εταιρίας Alfa Aesar με διαλύτη 10 ml αιθυλοακετόνη. Στη συνέχεια, το παρασκευασθέν sol αναδεύτηκε για 10 min σε θερμοκρασία δωματίου.

Το δεύτερο sol παρασκευάστηκε με την προσθήκη του τετρα(η)προπ-οξικού άλατος του ζirkονίου [tetra-n-propoxyzirconium (TPOZ), 70% σε n-προπανόλη], της εταιρίας Alfa Aesar, σε αιθυλοακετόνη, της εταιρίας Merck. Η αναλογία TPOZ / αιθυλοακετόνη ήταν: 1:1,5. Το διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 10 min.

Τα δύο sol διαλύματα αναμείχθηκαν έτσι ώστε η μοριακή αναλογία $Zr/Y = 92/8$. Το τελικό sol-gel διάλυμα, όπως προκύπτει από την ανάμιξη των δύο sol, αναδεύεται για 60min ή 120 min.

Για την επίτευξη της κατάλληλης ρεολογίας του τελικού διαλύματος προστέθηκαν 0,2gr ή 0,4 gr πολυαιθυλενογλυκόλης PEG 2000 της εταιρίας Alfa Aesar.

Η παρασκευή των sol-gel επικαλύψεων επιτεύχθηκε με την μέθοδο της εμβάπτισης (dip-coating) των δοκιμίων αλούμινας. Τα δοκίμια της αλούμινας, βυθίστηκαν στο sol-gel διάλυμα για 300s και αποσύρθηκαν με αργό ρυθμό. Μετά την ανάπτυξη της επικάλυψης, τα δείγματα ξηράθηκαν στους 100 °C για 5 ώρες στο πυραντήριο. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η έψηση των δοκιμίων σε θερμοκρασία 600 °C για 2 ώρες και 1100 °C για 2 ώρες.

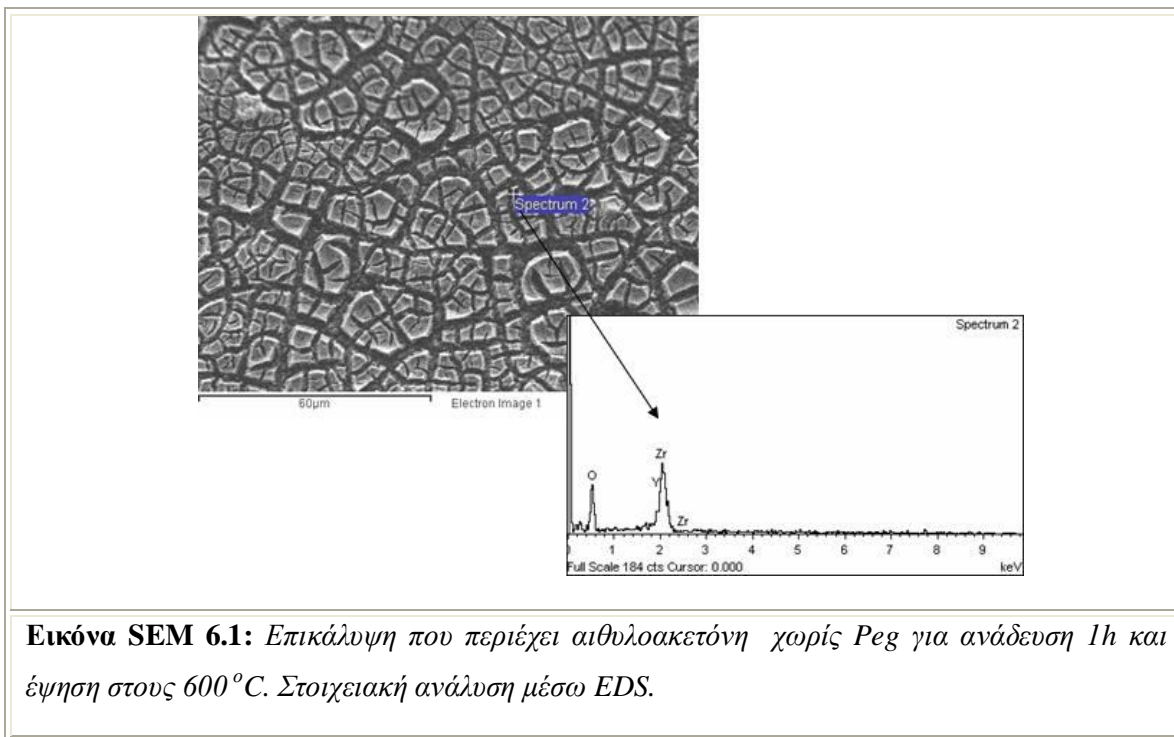
Παρατίθενται οι εικόνες 6.1-6.14 του Sem και οι αναλογίες των στοιχείων από ανάλυση EDS, στα αντίστοιχα ένθετα σχήματα:

Πίνακας 1

	<u>T (°C)</u> 600°C	<u>T (°C)</u> 1100°C	<u>Ανάδευση (h)</u> 1h	<u>Ανάδευση (h)</u> 2h	<u>Peg</u> 2000	<u>Διαλύτης</u>	<u>Εμβάπτιση (min)</u> 5
YZe0	X		X		0 gr	Αιθυλο ακετόνη	Έγινε επίστρωση.
YZe0		X	X		0 gr	Αιθυλο ακετόνη	Έγινε επίστρωση.
YZe0	X			X	0 gr	Αιθυλο ακετόνη	Έγινε επίστρωση.
YZe0		X		X	0 gr	Αιθυλο ακετόνη	Έγινε επίστρωση.
YZe2	X		X		0,2 gr	Αιθυλο ακετόνη	Έγινε επίστρωση.
YZe2		X	X		0,2 gr	Αιθυλο ακετόνη	Έγινε επίστρωση.
YZe2	X			X	0,2 gr	Αιθυλο ακετόνη	Έγινε επίστρωση.
YZe2		X		X	0,2 gr	Αιθυλο ακετόνη	Έγινε επίστρωση.
YZe4	X			X	0,4 gr	Αιθυλο ακετόνη	Έγινε επίστρωση.
YZe4		X		X	0,4 gr	Αιθυλο ακετόνη	Έγινε επίστρωση.

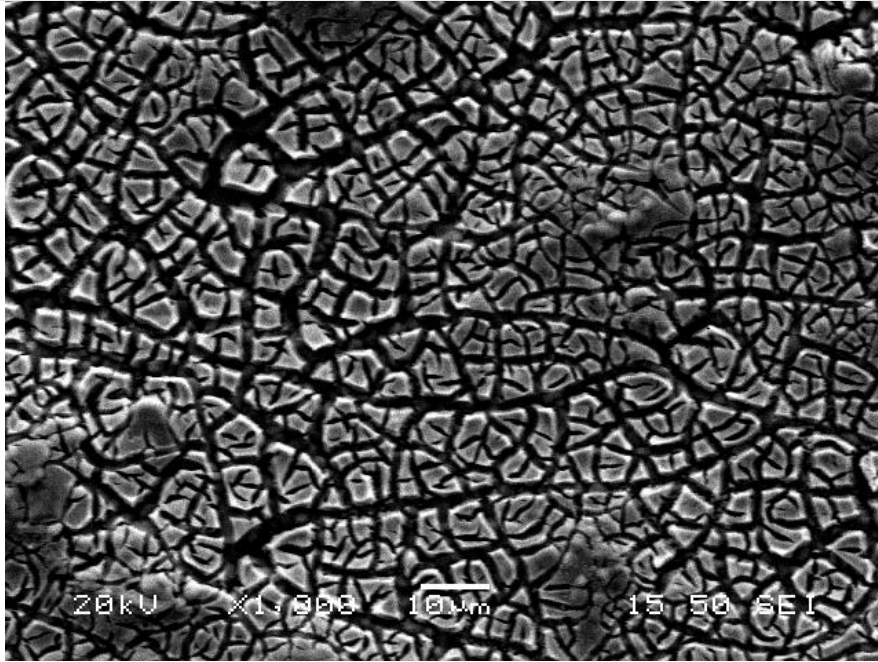
6.1.1 Σύνθεση χωρίς συνδέτη πολυαιθυλενογλυκόλης Peg 2000

Στο πρώτο δείγμα δεν έχει προστεθεί συνδέτης πολυαιθυλενογλυκόλης Peg MB 2000.



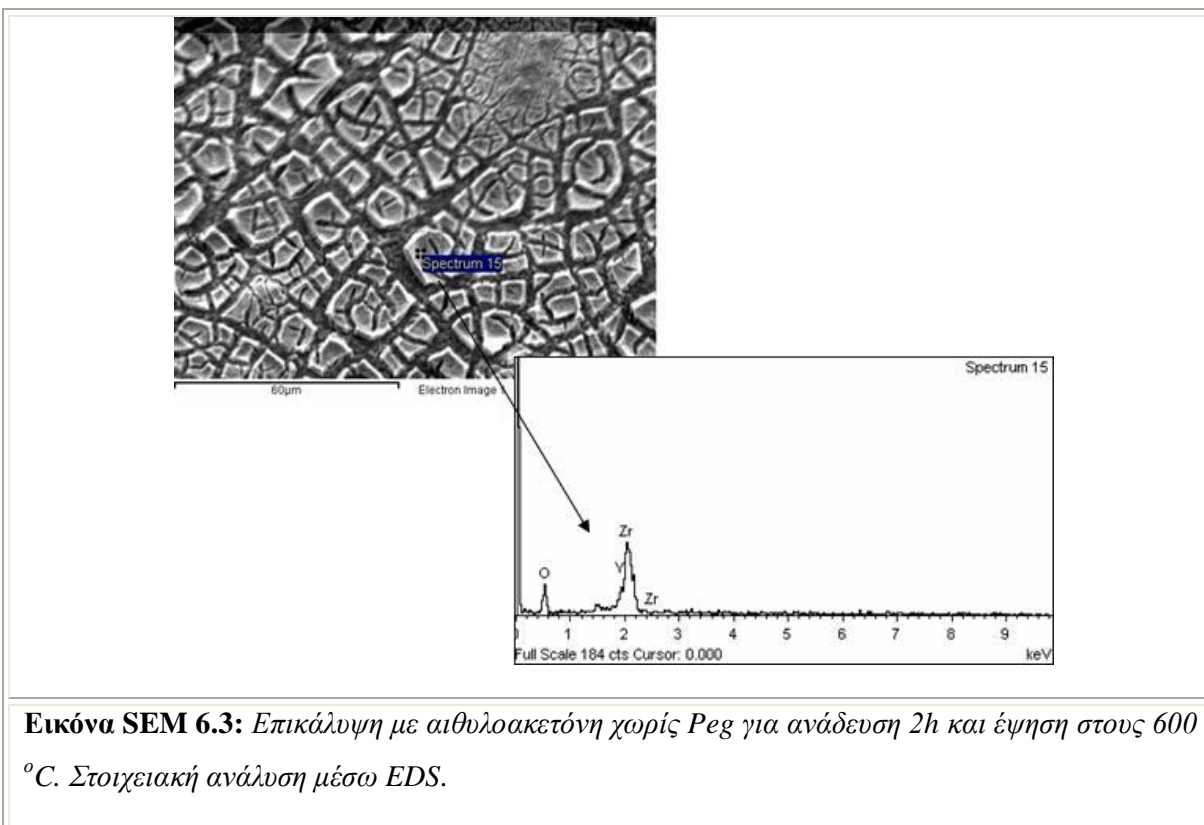
Εικόνα SEM 6.1: Επικάλυψη που περιέχει αιθυλοακετόνη χωρίς Peg για ανάδευση 1h και έψηση στους 600 °C. Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.

Στην εικόνα 6.1 παρατηρούνται έντονα σπασίματα πιθανότατα λόγω της απουσίας συνδέτη η οποία επηρέασε την ρεολογία του τελικού διαλύματος εμβάπτισης. Όμοια αποτελέσματα έχει και η έψηση στους 1100°C, που παρουσιάζει η εικόνα 6.2. Όσο αφορά στα ποσοστά, παρατηρούμαι ότι στο συγκεκριμένο σημείο δίνονται μηδενικά ποσοστά Al_2O_3 και αυξάνονται τα ποσοστά της ζirkονίας και της ύττριας, που μας οδηγεί στην υπόθεση ότι το πάχος της επίστρωσης είναι ιδιαίτερα αυξημένο.



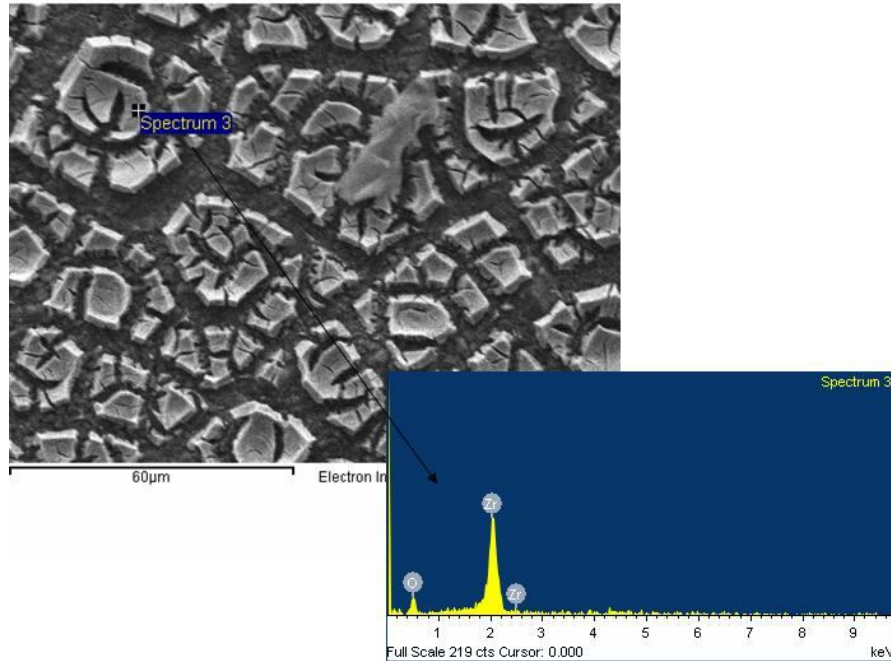
Εικόνα SEM 6.2: Επικάλυψη που περιέχει αιθυλοακετόνη χωρίς PEG, για ανάδευση 1h και για έψηση στους 1100°C, σε ίδια μεγέθυνση με πριν.

Το επόμενο δείγμα, έχει αναδευτεί και αυτό χωρίς συνδέτη Peg, και έχει τον διπλάσιο χρόνο ανάδευσης (2h). Είναι ακριβώς τα ίδια τα συμπεράσματα με την παραπάνω περίπτωση. Δεν έχει δημιουργηθεί κάποιο ομοιόμορφο τμήμα και η επίστρωση είναι έντονα ρωγματομένη. Ακόμα, η απουσία Peg, όπως και παραπάνω, οδηγεί στην πλήρη κάλυψη του υποστρώματος, δίνοντας έντονα ποσοστά ύττριου και ζirkονίου.



Εικόνα SEM 6.3: Επικάλυψη με αιθυλοακετόνη χωρίς Peg για ανάδευση 2h και έψηση στους 600 °C. Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.

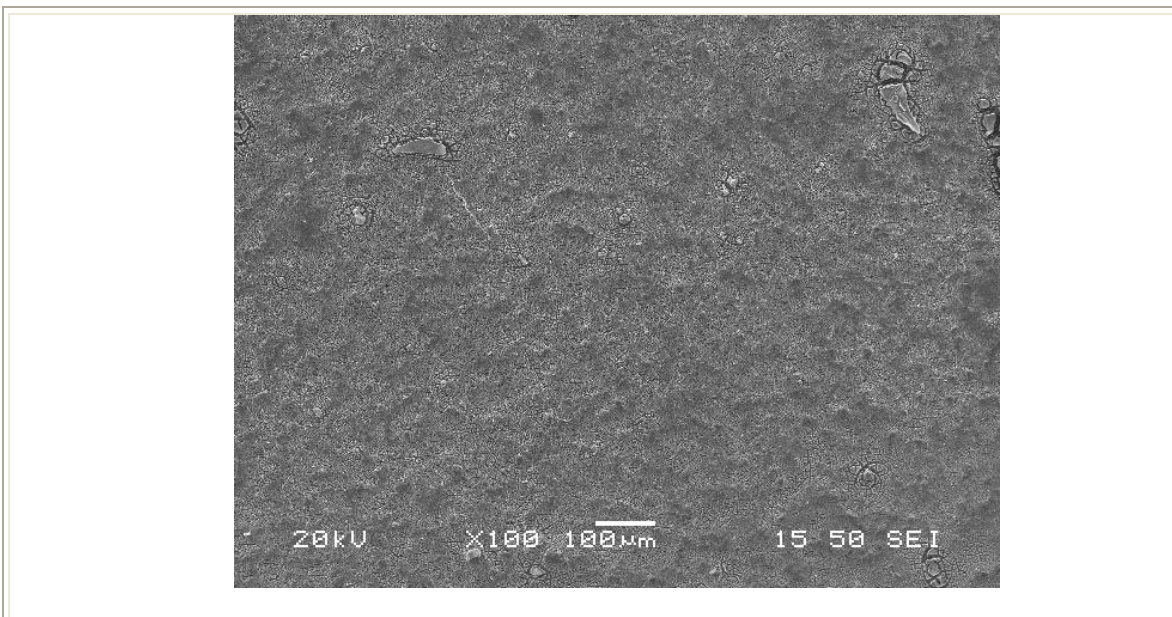
Η αύξηση της θερμοκρασίας στους 1100°C, δίνει τα αποτελέσματα που φαίνονται στην εικόνα 6.4, και δεν προκαλεί κάποια αλλαγή, όπως άλλωστε περιμέναμε.



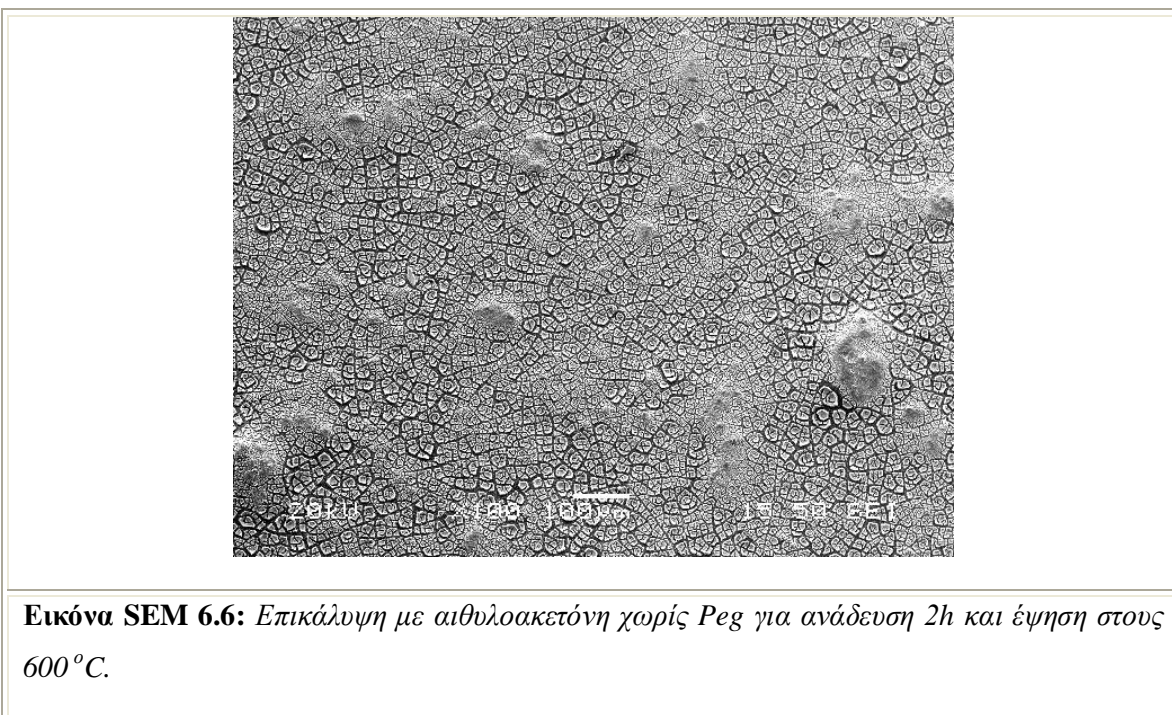
Εικόνα SEM 6.4: Επικάλυψη με αιθυλοακετόνη χωρίς *Peg* για ανάδευση 2h και έψηση στους 1100°C. Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.

6.1.2 Σύνθεση με 0,2 gr συνδέτη πολυαιθυλενογλυκόλης Peg 2000

Ευδιάκριτη είναι η διαφορά στις παρακάτω εικόνες, 6.5 και 6.6 που είναι δέκα φορές μικρότερη η μεγέθυνση, και δίνει μία σύγκριση όσο αφορά στην παρουσία συνδέτη Peg 2000 στην επίστρωση:

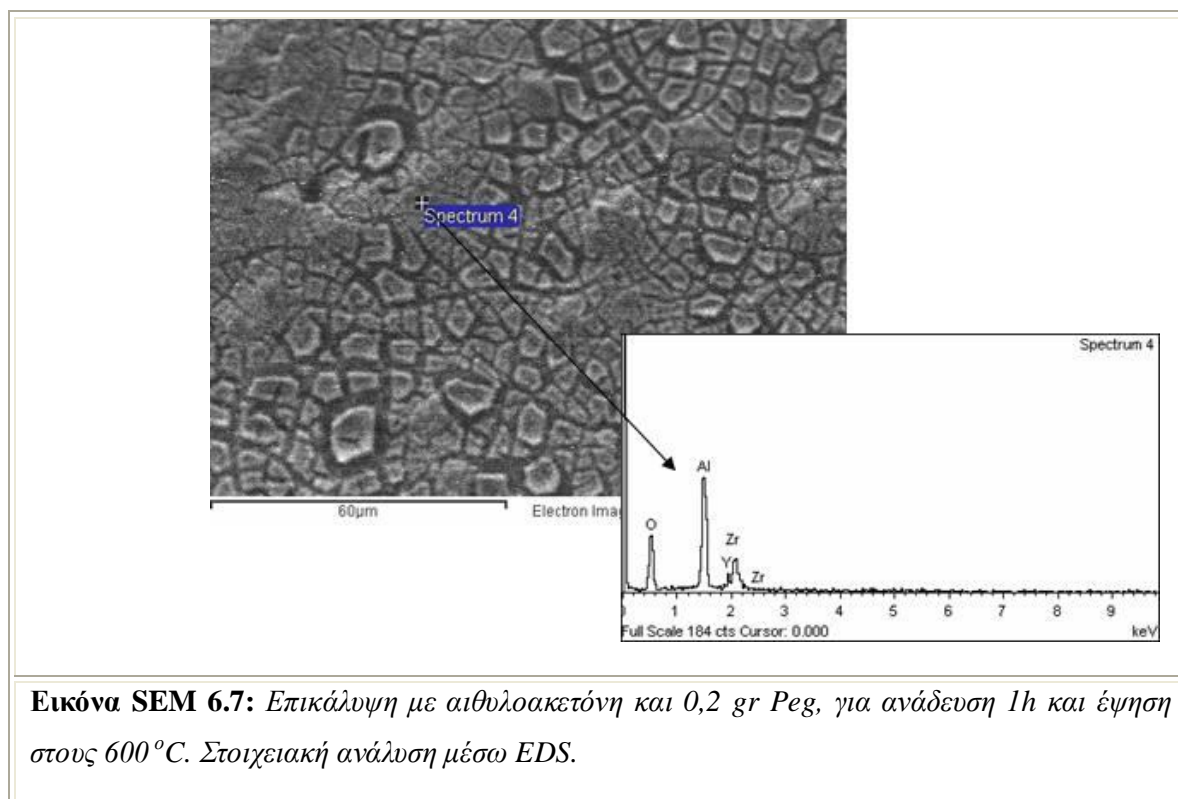


Εικόνα SEM 6.5: Επικάλυψη με αιθυλοακετόνη και 0,2 gr Peg για ανάδευση 2h και έψηση στους 600°C.



Εικόνα SEM 6.6: Επικάλυψη με αιθυλοακετόνη χωρίς Peg για ανάδευση 2h και έψηση στους 600°C.

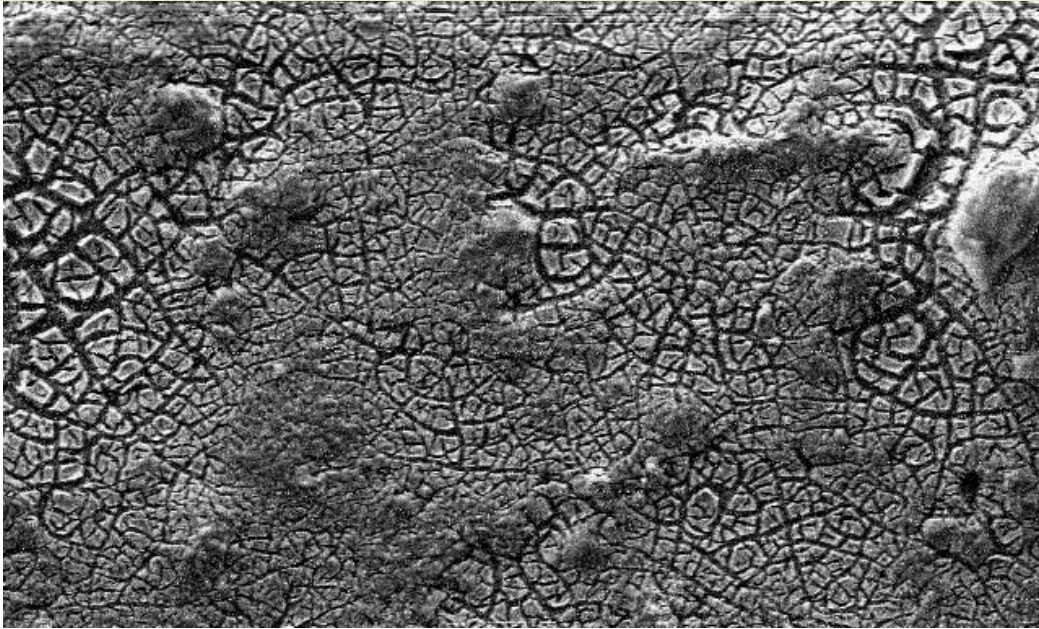
Εξαιτίας των ρωγματώσεων, δεν γίνεται να επικαλυφθεί τόσο καλά η αλούμινα από την ζirkονία, αν δεν υπάρχει κάποια ποσότητα συνδέτη. Η σύγκριση στις εικόνες που προηγήθηκαν το επιβεβαιώνουν.



Εικόνα SEM 6.7: Επικάλυψη με αιθυλοακετόνη και 0,2 gr Peg, για ανάδευση 1h και έψηση στους 600 °C. Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.

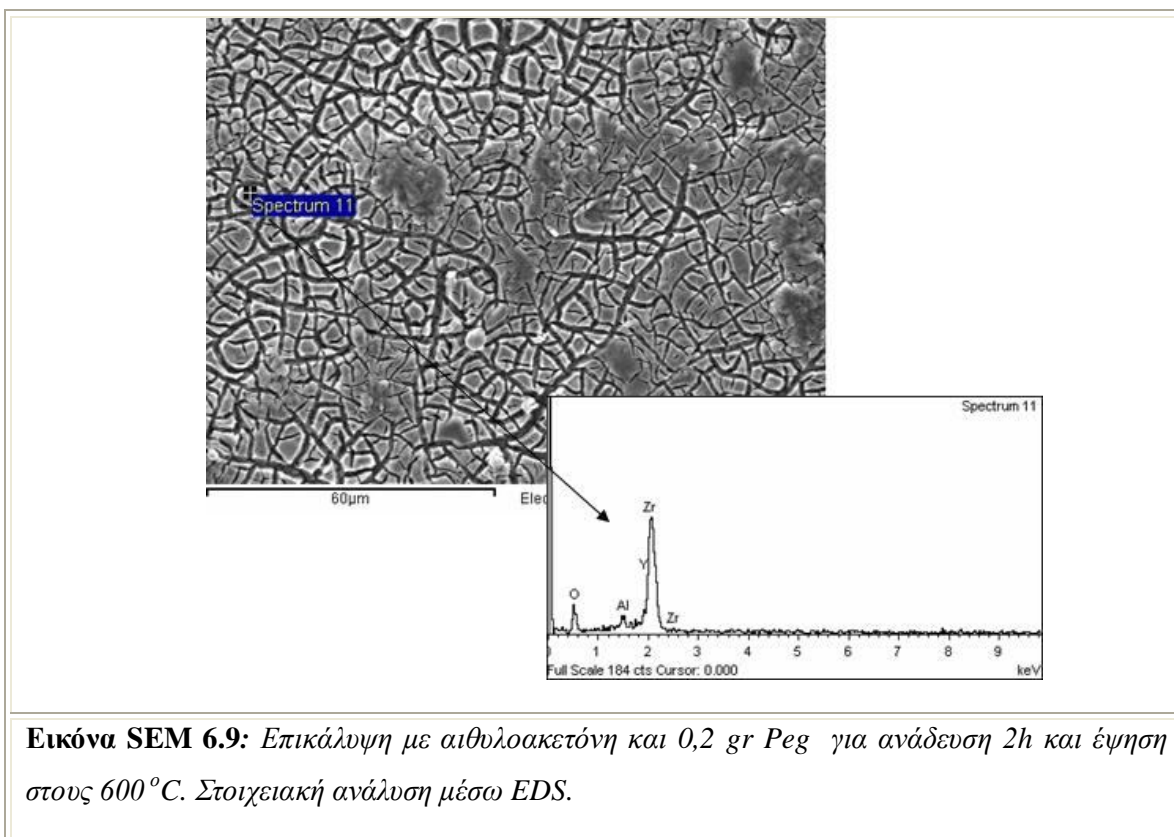
Η ανάλυση EDS επιβεβαιώνει και εδώ την ύπαρξη της επικάλυψης όπως φαίνεται και από την εικόνα 6.7. Παρατηρείται, η ύπαρξη ζirkονίου και ύττριου όπως ήταν αναμενόμενο, σε ικανοποιητικά ποσοστά. Η επικάλυψη δεν μπορεί να χαρακτηριστεί επιτυχής καθώς παρατηρούνται έντονες ρωγματώσεις οι οποίες καταστρέφουν την ομοιομορφία της επικάλυψης.

Η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης, δεν οδήγησε σε διαφορετικά αποτελέσματα όπως βλέπουμε στην εικόνα 6.8. Η εικόνα της επικάλυψης παρουσιάζεται έντονα σπασμένη γεγονός που αποδεικνύει την αποτυχία του επιστρώματος.



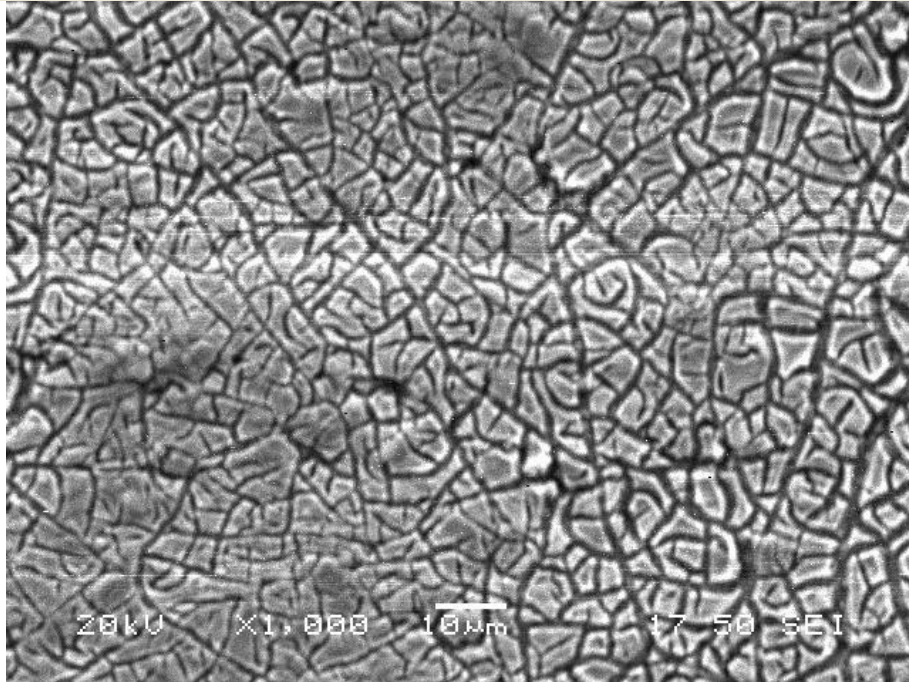
Εικόνα SEM 6.8: Επικάλυψη με αιθυλοακετόνη και 0,2 gr Peg για ανάδευση 1h και έψηση στους 1100°C.

Το παρακάτω δείγμα της εικόνας 6.9 έχει ίδια σύνθεση με του προηγούμενου, δηλαδή αναπτύσσεται επικάλυψη με αιθυλοακετόνη και 0,2 gr Peg, αλλά με δύο ώρες ανάδευσης. Η σύγκριση με την εικόνα 6.1, όπου δεν υπήρχε ο συνδέτης, οδηγεί στην παρατήρηση κάποιων ομοιόμορφων περιοχών



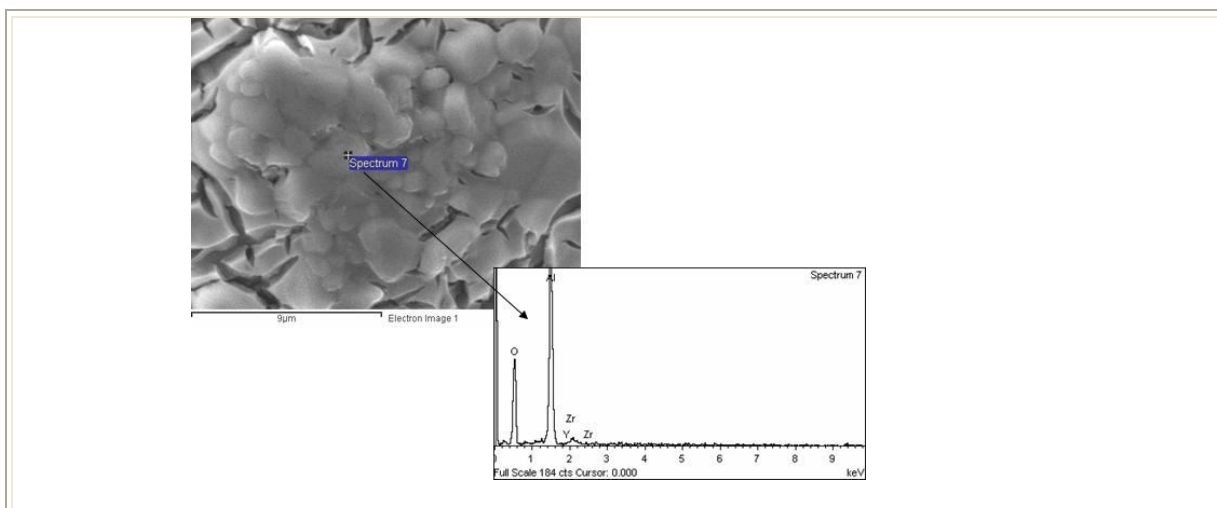
Εικόνα SEM 6.9: Επικάλυψη με αιθυλοακετόνη και 0,2 gr Peg για ανάδευση 2h και έψηση στους 600 °C. Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.

Η αύξηση του χρόνου ανάδευσης δεν οδηγεί σε κάποια αλλαγή των αποτελεσμάτων της sol-gel μεθόδου. Όπως γίνεται αντιληπτό στην εικόνα 6.10, οι ρωγματώσεις παραμένουν ακόμα και μετά από έψηση στους 1100 °C.



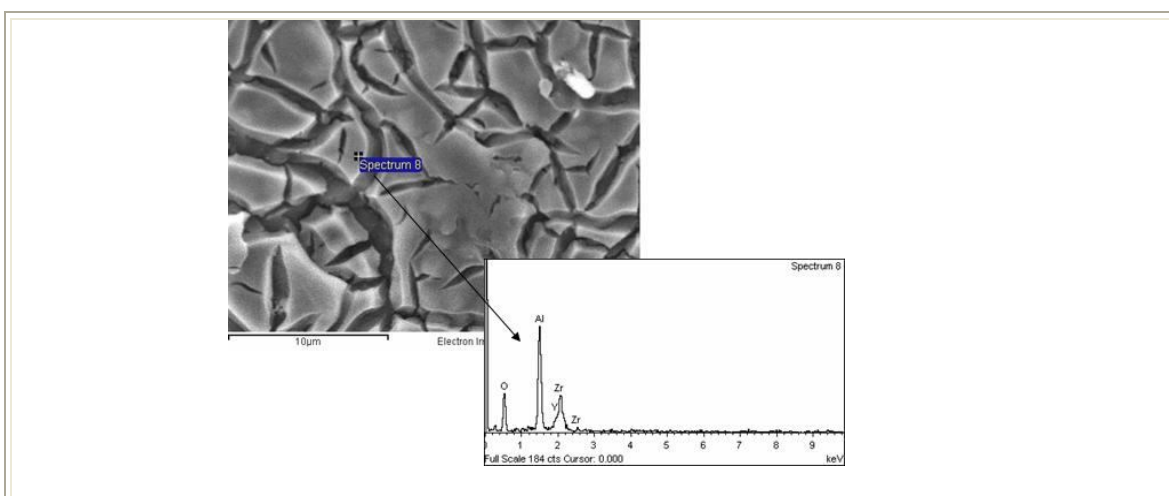
Εικόνα SEM 6.10: Επικάλυψη με αιθυλοακετόνη και 0,2 gr Peg για ανάδευση 2h και έψηση στους 1100°C.

Με την ανάλυση EDS, ανιχνεύουμε τα στοιχεία της επικάλυψης, αλλά και το Al από το υπόστρωμα λόγω του μικρού πάχους της επικάλυψης. Βλέπουμε στο φάσμα την ύπαρξη αλούμινας και την έντονη ύπαρξη Zr και Y. Σε μία μεγέθυνση επτά φορές μεγαλύτερη από τις προηγούμενες εικόνες, αποτυπώνεται και η μορφή της αλούμινας.



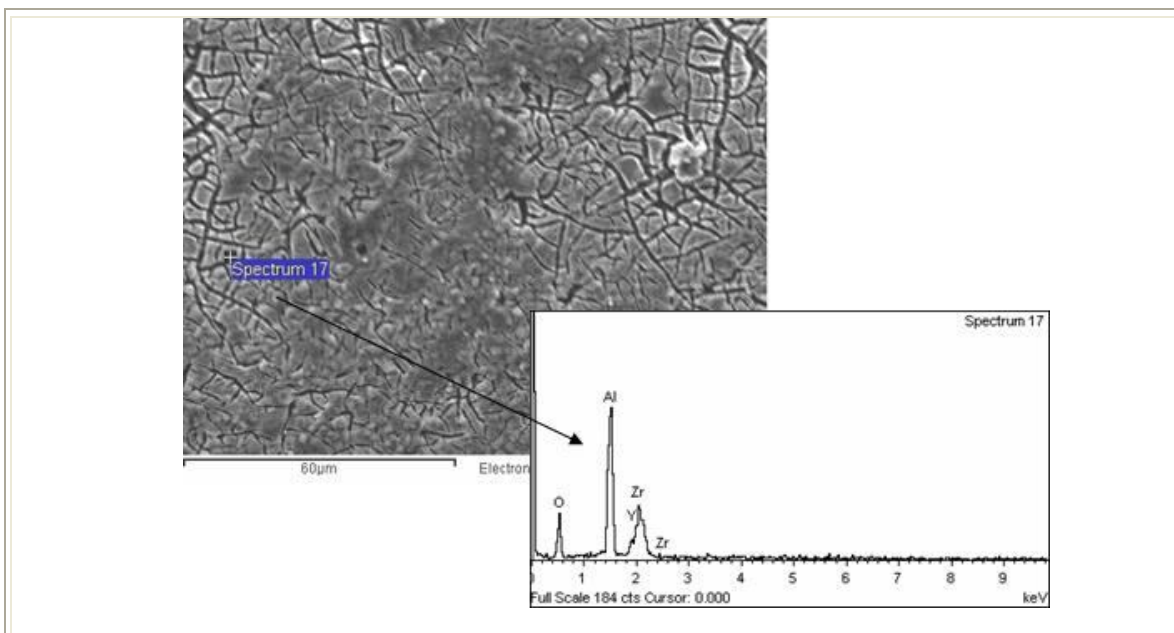
Εικόνα SEM 6.11: Επικάλυψη με αιθυλοακετόνη και 0,2 gr Peg για ανάδευση 2h Φαίνεται η αλούμινα κάτω από ένα πολύ λεπτό και διαφανές στρώμα ζirkονίας. Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.

Όπως μας δείχνει και η μέτρηση, το συγκεκριμένο τμήμα του δοκιμίου, είναι αλούμινα κατά κύριο λόγο. Αντίθετα, σε μία μέτρηση πάνω σε ένα κομμάτι της επικάλυψης, επαληθεύεται και πάλι όπως βλέπουμε στην εικόνα 6.12 η παρουσία του Al από το υπόστρωμα μαζί με τα στοιχεία της επίστρωσης. Σε μεγέθυνση πέντε φορές μεγαλύτερη από τις αρχικές:



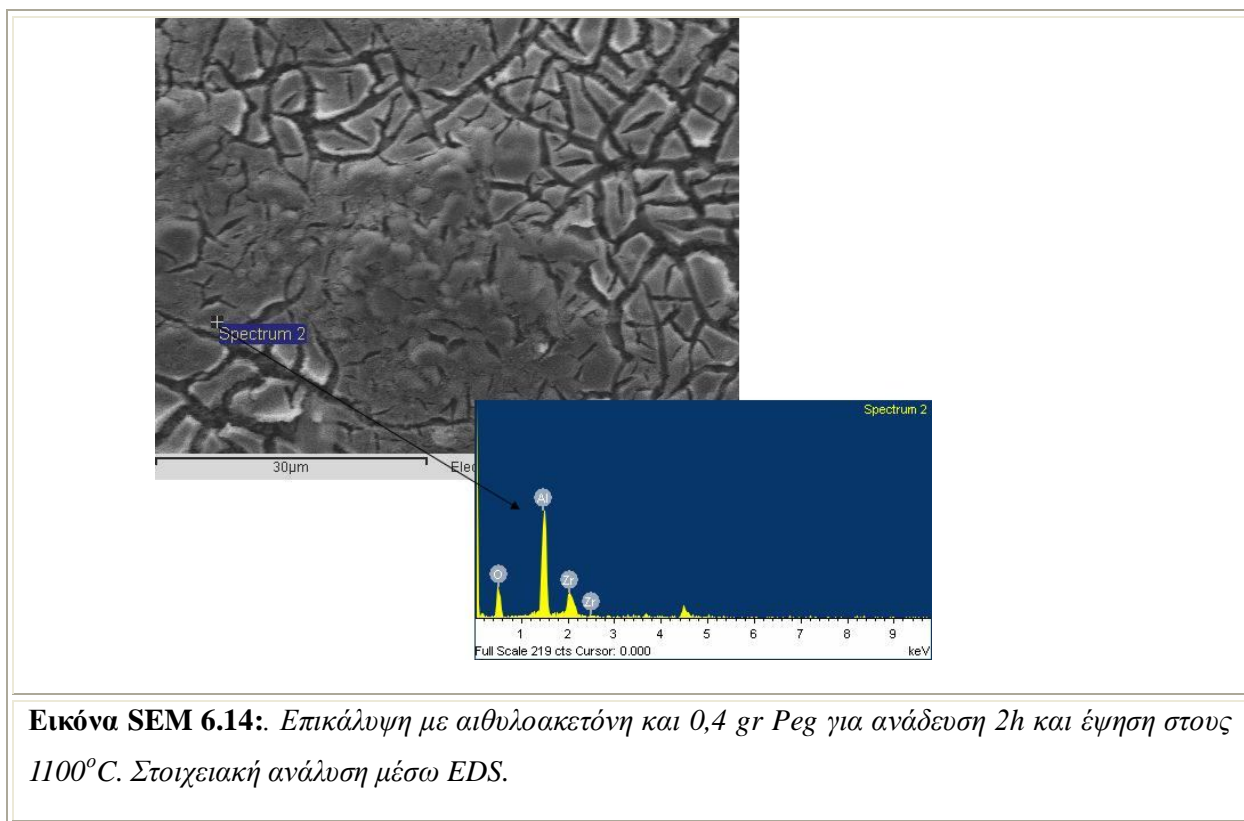
Εικόνα SEM 6.12: Επικάλυψη με αιθυλοακετόνη και 0,2 gr Peg για ανάδευση 2h και έψηση στους 600°C. Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.

6.1.3 Σύνθεση με 0,4 gr συνδέτη πολυαιθυλενογλυκόλης Peg 2000



Εικόνα SEM 6.13: Επικάλυψη με αιθυλοακετόνη και 0,4 gr Peg για ανάδευση 2h και έψηση στους 600 °C. Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.

Το τελευταίο δείγμα που έχει διαλύτη αιθυλοακετόνης, παρουσιάζεται στην εικόνα 6.13. Περιέχει 0,4 Peg και χαρακτηρίζεται από 2h ανάδευσης. Όμως δεν παρατηρείται κάποια βελτίωση, και παρουσιάστηκε δυσκολία όσο αφορά στη διάλυση μιας τόσο υψηλής ποσότητας PEG. Όπως είναι αναμενόμενο ούτε η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης της συγκεκριμένης σύνθεσης οδήγησε σε κάποια σημαντική βελτίωση όπως βλέπουμε στην εικόνα 6.14.



Εικόνα SEM 6.14: Επικάλυψη με αιθυλοακετόνη και 0,4 gr Peg για ανάδευση 2h και έψηση στους 1100°C. Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.

6.2 Ανάπτυξη sol-gel επικάλυψης με προπανόλη

Η σύνθεση της sol-gel επικάλυψης έγινε με την ανάμιξη ενός sol που περιείχε το πρόδρομο αντιδραστήριο της ύττριας με ένα άλλο sol που περιέχει το πρόδρομο αντιδραστήριο της ζirkονίας.

Το πρώτο sol παρασκευάστηκε με την ανάμιξη του πρόδρομου $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Yttrium(III) nitrate hexahydrate) καθαρότητας 99,9%, της εταιρίας Alfa Aesar με διαλύτη 10 ml προπανόλη. Ο νέος διαλύτης χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο σημείο ζέσεως ($97-98^\circ C$ ή $570-571 K$) σε σχέση με τον προηγούμενο ($180,8^\circ C$ ή $454 K$). Στη συνέχεια, το παρασκευασθέν sol αναδεύτηκε για 10 min σε θερμοκρασία δωματίου.

Το δεύτερο sol παρασκευάστηκε με την προσθήκη του τετρα(η)προπ-οξικού άλατος του ζirkονίου [tetran-propoxyzirconium (TPOZ), 70% σε n-προπανόλη], της εταιρίας Alfa Aesar, σε αιθυλοακετόνη, της εταιρίας Merck. Η αναλογία TPOZ / αιθυλοακετόνη ήταν: 1:1,5. Το διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 10 min.

Τα δύο sol διαλύματα αναμίχθηκαν έτσι ώστε η μοριακή αναλογία $Zr/Y = 92/8$. Το τελικό sol-gel διάλυμα, όπως προκύπτει από την ανάμιξη των δύο sol, αναδεύεται για 60min ή 120 min.

Για την επίτευξη της κατάλληλης ρεολογίας του τελικού διαλύματος προστέθηκαν 0,2gr ή 0,4 gr πολυαιθυλενογλυκόλης PEG 2000 της εταιρίας Alfa Aesar.

Η παρασκευή των sol-gel επικαλύψεων επιτεύχθηκε με την μέθοδο της εμβάπτισης (dip-coating) των δοκιμίων αλούμινας. Τα δοκίμια της αλούμινας, βυθίστηκαν στο sol-gel διάλυμα για 300s και αποσύρθηκαν με αργό ρυθμό. Μετά την ανάπτυξη της επικάλυψης, τα δείγματα ξηράθηκαν στους $100^\circ C$ για 5 ώρες στο πυραντήριο. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η έψηση των δοκιμίων σε θερμοκρασία $600^\circ C$ για 2 ώρες και $1100^\circ C$ για 2 ώρες.

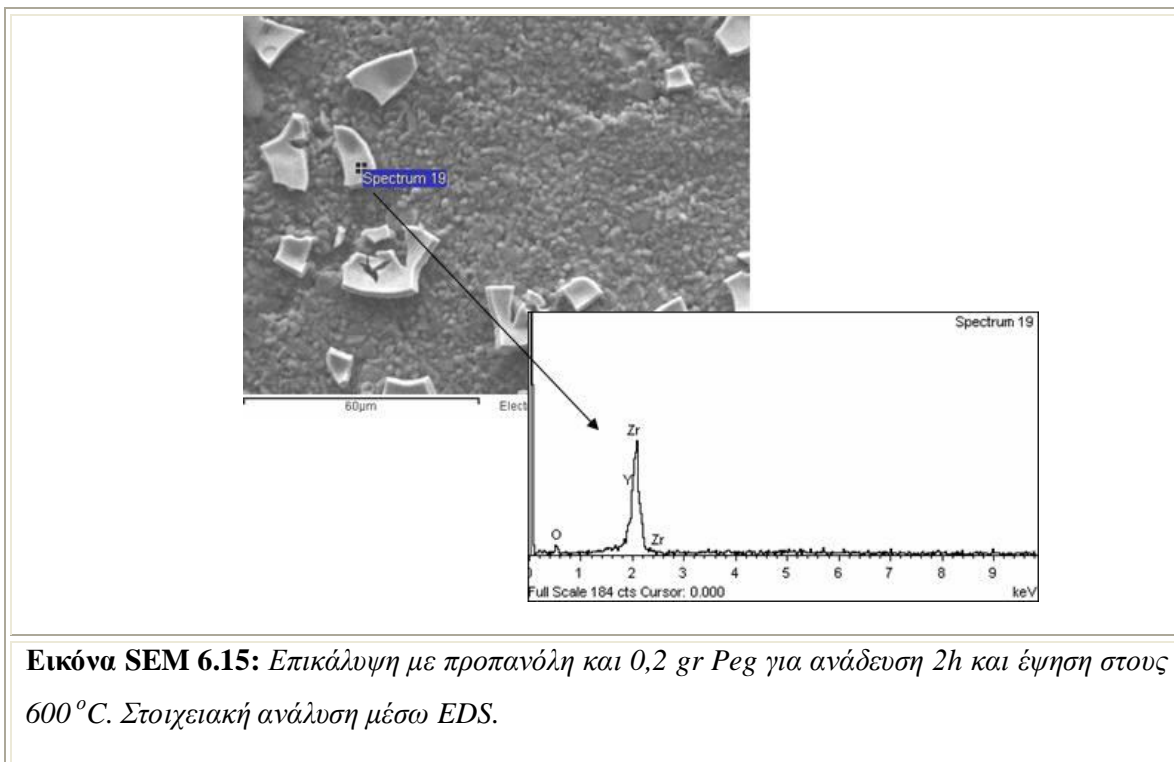
Παρατίθενται οι εικόνες 6.15 και 6.16 του Sem και οι αναλογίες των στοιχείων από ανάλυση EDS, στα αντίστοιχα ένθετα σχήματα:

Πίνακας 2

	<u>T (°C)</u> 600°C	<u>T (°C)</u> 1100°C	<u>Ανάδευση (h)</u> 1h	<u>Ανάδευση (h)</u> 2h	<u>Peg</u> 2000	<u>Διαλύτης</u>	<u>Εμβάπτιση (min)</u> 5
YZp0	X		X		0 gr	Προπανόλη	Έγινε επίστρωση.
YZp0		X	X		0 gr	Προπανόλη	Έγινε επίστρωση.
YZp0	X			X	0 gr	Προπανόλη	Έγινε επίστρωση.
YZp0		X		X	0 gr	Προπανόλη	Έγινε επίστρωση.
YZp2	X			X	0,2 gr	Προπανόλη	Έγινε επίστρωση.
YZp2		X		X	0,2 gr	Προπανόλη	Έγινε επίστρωση.

6.2.1 Σύνθεση με 0,2 gr συνδέτη πολυαιθυλενογλυκόλης Peg 2000

Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης, προπανόλη. Όπως θα δούμε από τις παρακάτω εικόνες, 6.15 και 6.16, τα αποτελέσματα δεν είναι καθόλου σχετικά με την επιθυμητή επικάλυψη. Στην συγκεκριμένη σύνθεση έχει τοποθετηθεί και Peg ποσότητας 0,2gr, για κάποια βελτίωση των αποτελεσμάτων.



Εικόνα SEM 6.15: Επικάλυψη με προπανόλη και 0,2 gr Peg για ανάδευση 2h και έψηση στους 600 °C. Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.

Αν και μέσω της EDS ανάλυσης παρατηρούνται στην επίστρωση ζirkόνιο και ύτριο χωρίς να εμφανίζεται αλούμινα στην μέτρηση, είναι προφανές ότι δεν έχει πετύχει. Το αποτέλεσμα όταν αυξήθηκε η θερμοκρασία έψησης, ήταν παρόμοιο. Όπως βλέπουμε στην εικόνα 6.16, η επικάλυψη δεν είναι επιτυχής.



Εικόνα SEM 6.16: Επικάλυψη με προπανόλη και 0,2 gr Peg για ανάδευση 2h και έψηση στους 1100°C.

6.3 Ανάπτυξη sol-gel επικάλυψης με αιθυλοακετόνη και επιτυχής σχηματισμός YSZ.

Η σύνθεση της sol-gel επικάλυψης, η οποία οδήγησε σε σχηματισμό κόκκων YSZ, έγινε με την ανάμιξη ενός sol που περιείχε ξανά το πρόδρομο αντιδραστήριο της ύττριας με ένα άλλο sol που περιέχει το πρόδρομο αντιδραστήριο της ζirkονίας.

Το πρώτο sol παρασκευάστηκε με την ανάμιξη του πρόδρομου $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Yttrium(III) nitrate hexahydrate) καθαρότητας 99,9%, της εταιρίας Alfa Aesar με διαλύτη 15 ml αιθυλοακετόνη. Στη συνέχεια, το παρασκευασθέν sol αναδεύτηκε για 1 h σε θερμοκρασία 80°C.

Το δεύτερο sol παρασκευάστηκε με την προσθήκη του τετρα(η)προπ-οξικού άλατος του ζirkονίου [tetra-n-propoxyzirconium (TPOZ), 70% σε n-προπανόλη], της εταιρίας Alfa Aesar, σε αιθυλοακετόνη, της εταιρίας Merck. Η αναλογία TPOZ / αιθυλοακετόνη ήταν: 1:1,5. Το διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία 80°C για 1 h.

Τα δύο sol διαλύματα αναμίχθηκαν έτσι ώστε η μοριακή αναλογία Zr/Y = 92/8. Το τελικό sol-gel διάλυμα, όπως προκύπτει από την ανάμιξη των δύο αλκαλικών sol, αναδεύεται για 1 h σε θερμοκρασία 80°C.

Για την επίτευξη της κατάλληλης ρεολογίας του τελικού διαλύματος προστέθηκαν 4,25% στα τελικά διαλύματα πολυαιθυλενογλυκόλης PEG 4000 και PEG 400 της εταιρίας Alfa Aesar.

Η παρασκευή των sol-gel επικαλύψεων επιτεύχθηκε με την μέθοδο της εναπόθεσης (dip-coating) των επίπεδων δοκιμίων αλούμινας. Τα δοκίμια της αλούμινας, εμβαπτίστηκαν στο sol-gel διάλυμα για 300s και 600s και αποσύρθηκαν με αργό ρυθμό. Μετά την ανάπτυξη της επικάλυψης, τα δείγματα ξηράθηκαν, με την παρακάτω διαδικασία στο πυραντήριο:

- Παραμονή στους 60°C για 1h.
- Αύξηση της θερμοκρασίας στους 70°C και παραμονή για 1h.
- Αύξηση της θερμοκρασίας στους 80°C και παραμονή για 1h.
- Αύξηση της θερμοκρασίας στους 90°C και παραμονή για 1h.
- Αύξηση της θερμοκρασίας στους 100°C και παραμονή για 1h.
- Αύξηση της θερμοκρασίας στους 110°C και παραμονή για 1h.

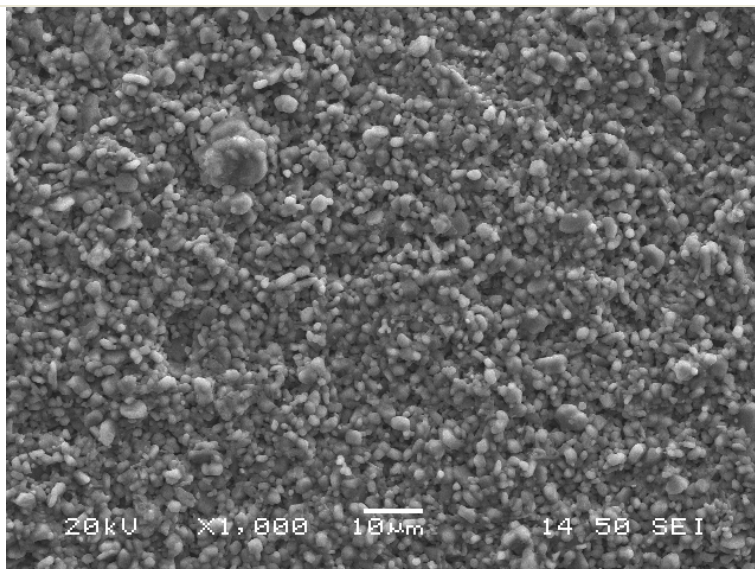
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η έψηση των δοκιμίων σε θερμοκρασία 1300 °C για 2 ώρες.

Παρατίθενται οι εικόνες 6.17-6.31 του SEM και οι αναλογίες των στοιχείων από ανάλυση EDS, στα αντίστοιχα ένθετα σχήματα:

Πίνακας 3

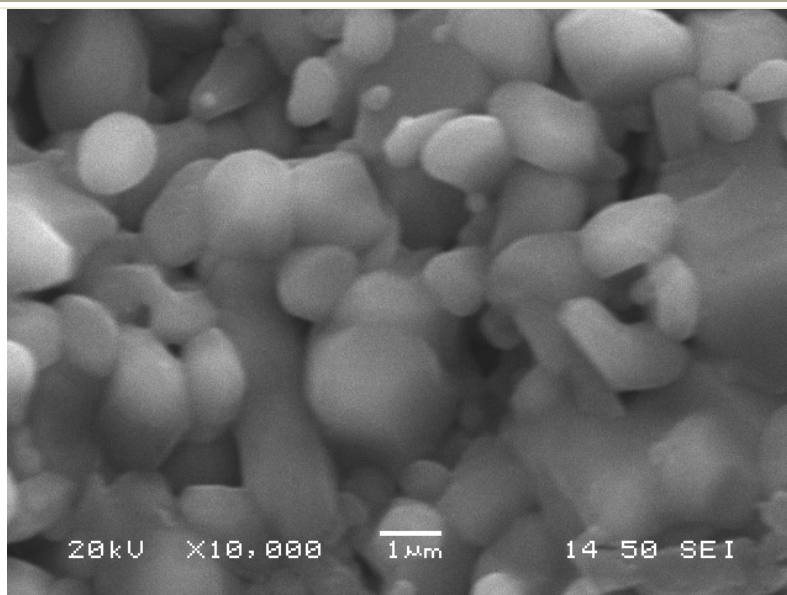
	<u>T (°C)</u>	<u>Peg</u>	<u>Peg</u>	<u>Διαλύτης</u>	<u>Εμβάπτιση (min)</u>	<u>Εμβάπτιση (min)</u>
	1300°C	4000	400		5	10
YZe425	X	4,25%		Αιθυλο ακετόνη	Έγινε επίστρωση.	
YZe425	X	4,25%		Αιθυλο ακετόνη		Δεν έγινε επίστρωση.
YZe425	X		4,25%	Αιθυλο ακετόνη	Δεν έγινε επίστρωση.	
YZe425	X		4,25%	Αιθυλο ακετόνη		Δεν έγινε επίστρωση.

Παρακάτω, στην εικόνα 6.17 παρουσιάζεται το υπόστρωμα της αλούμινας, ώστε να γνωρίσουμε την μορφή της. Έχει ομοιόμορφη δομή με μέσο μέγεθος κόκκων 2-3μm.



Εικόνα SEM 6.17: *Υπόστρωμα αλούμινας.*

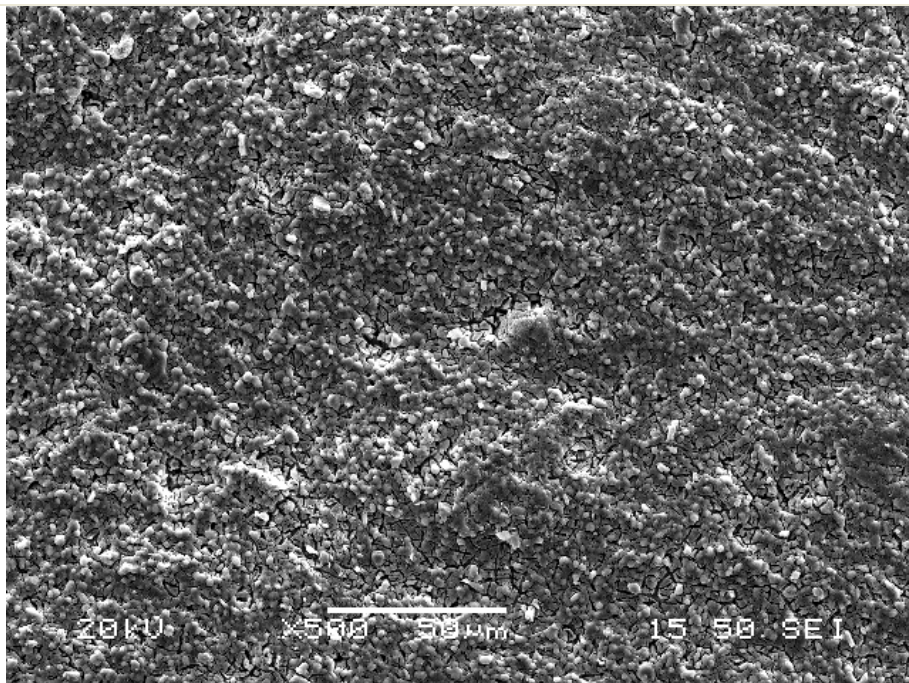
Για να γίνει περισσότερο κατανοητή η παρουσία των κόκκων της YSZ, δίνεται μία εικόνα απλής αλούμινας, με μεγέθυνση δέκα φορές μεγαλύτερη από την παραπάνω, όπου δεν παρατηρούνται συσσωματώματα όπως είναι προφανές.



Εικόνα SEM 6.18: *Απλή αλούμινα.*

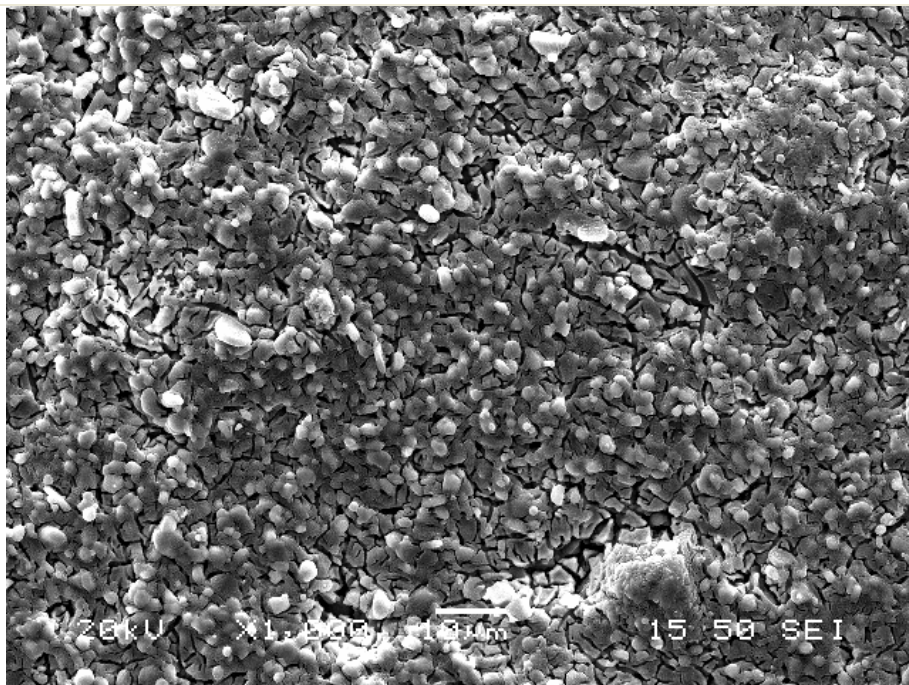
6.3.1 Σύνθεση με συνδέτη πολυαιθυλενογλυκόλης Peg 4000

Στην εικόνα 6.19, παρουσιάζεται η επίστρωση που έδωσε θετικά αποτελέσματα. Εμβαπτίστηκε για 300 sec στο σολ της ζirkονίας που περιείχε συνδέτη πολυαιθυλενογλυκόλης Peg 4000. Η εικόνα έχει την μισή μεγέθυνση της 6.17.



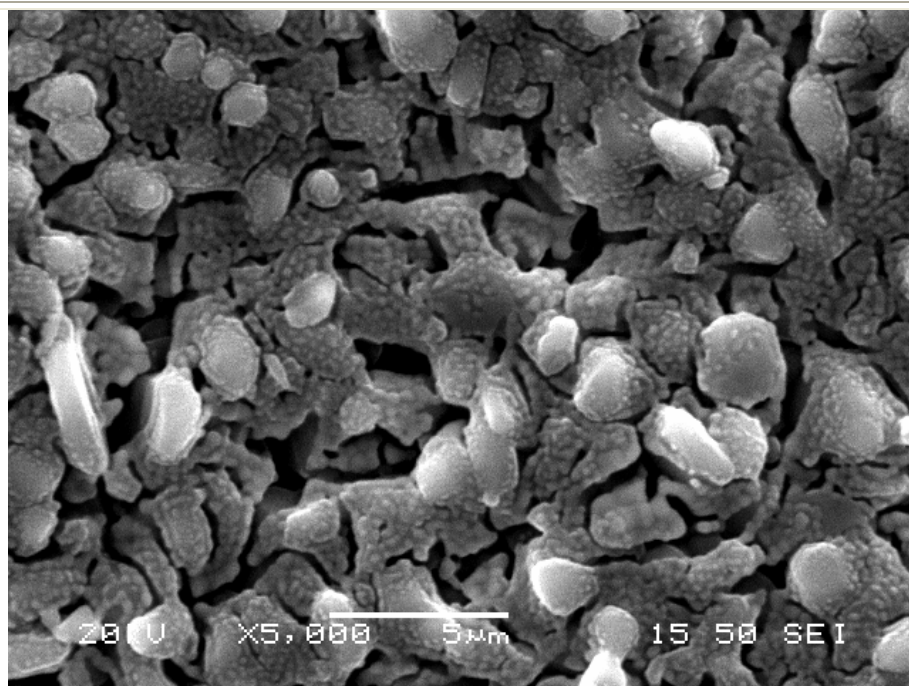
Εικόνα SEM 6.19: Επίστρωση με Peg 4000 και 300sec εμβάπτιση, YSZ σε Al_2O_3 .

Σε ίδια μεγέθυνση με την εικόνα 6.17 παρουσιάζεται η 6.20, στην οποία παρατηρούμε και πάλι την επίστρωση η οποία είναι λεπτό διαφανές στρώμα που καλύπτει τους κόκκους αλούμινας διατηρώντας το ανάγλυφο:



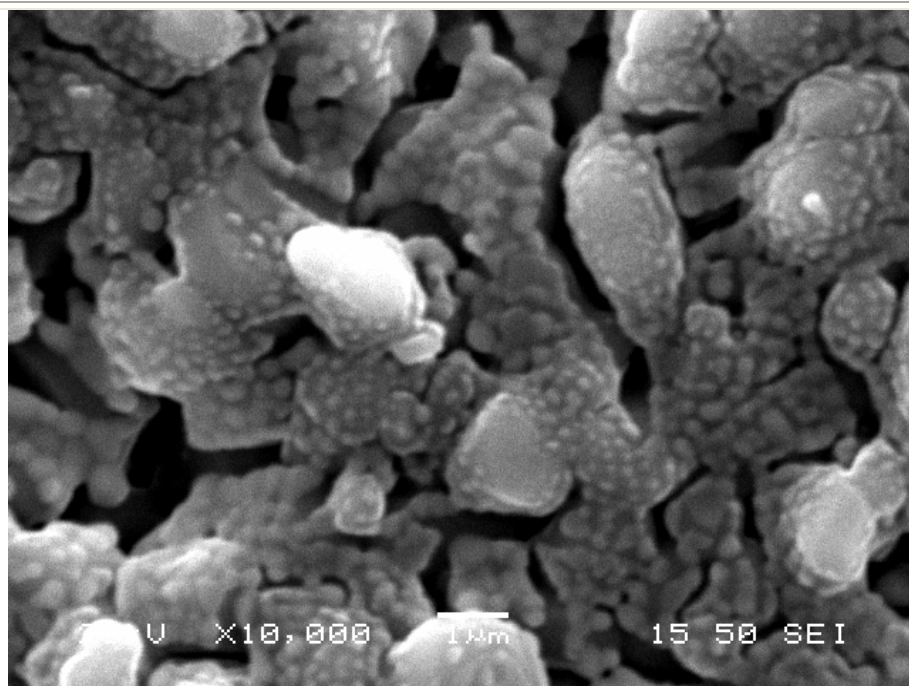
Εικόνα SEM 6.20: Επίστρωση με *Peg 4000* και *300sec* εμβάπτιση, *YSZ* σε Al_2O_3 .

Η επίστρωση εμφανίζει κάποιες μικρορωγμές ωστόσο. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση παρατηρούμε ότι το υπόστρωμα του Al_2O_3 , έχει επικαλυφθεί με νανοκρυσταλλική ζirkονία, αν και δεν επιτεύχθηκε πλήρης ομοιομορφία σε όλη την επιφάνεια. Παρατηρούνται ρωγματώσεις αλλά δεν οδηγούν την επικάλυψη σε πλήρη καταστροφή. Αυτό γίνεται προφανές σε μία μεγέθυνση δέκα φορές μεγαλύτερη της αρχικής, που παρουσιάζεται στην εικόνα 6.21.



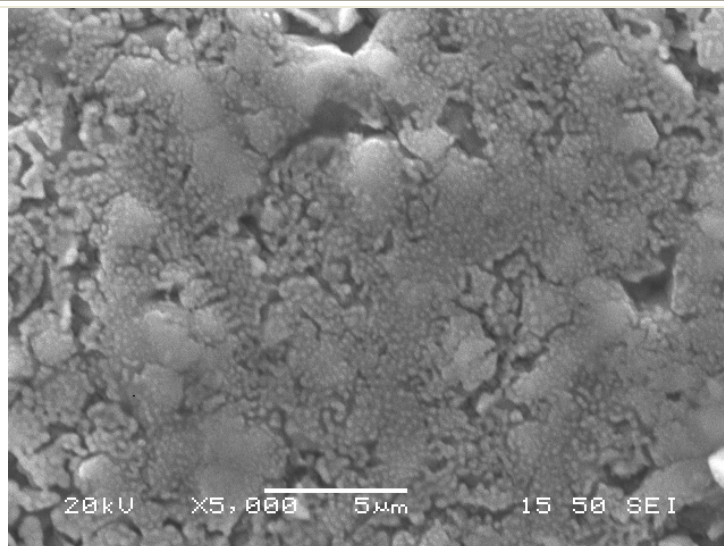
Εικόνα SEM 6.21: Επίστρωση με Peg 4000 και 300sec εμβάπτιση, YSZ σε Al_2O_3 .

Η δημιουργία και η κατανομή των κόκκων επαληθεύει την επιτυχία της sol-gel τεχνικής, κάτι που δεν παρατηρήθηκε σε καμία επίστρωση από την πρώτη σειρά των πειραμάτων μας. Αν και το πορώδες είναι έντονο, εξαιτίας των ρωγμών της επικάλυψης, η επίστρωση χαρακτηρίζεται επιτυχημένη μιας και διακρίνουμε μία συνέχεια στην κατανομή των κόκκων. Στην παρακάτω εικόνα 6.22, η συνέχεια μπορεί να γίνει εμφανής, μέσω των σχηματισμών που έχουν λάβει τα συσσωματώματα των κόκκων. Η μεγέθυνση είναι είκοσι φορές μεγαλύτερη της αρχικής.



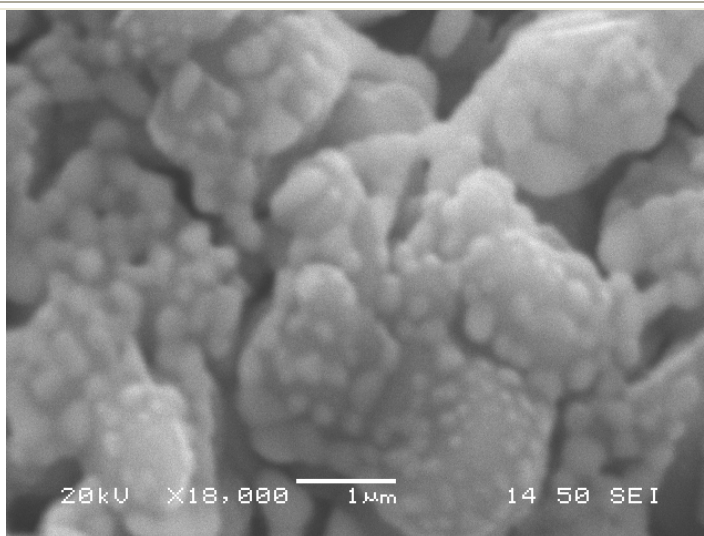
Εικόνα SEM 6.22: Επίστρωση με PEG 4000 και 300sec εμβάπτιση, YSZ σε Al_2O_3 .

Εντυπωσιακά είναι τα αποτελέσματα από μία διαφορετική περιοχή, της επίστρωσης που παρουσιάζουμε. Παρατηρείται συνεχής κατανομή κόκκων σε πολύ μεγάλες περιοχές του υποστρώματος.



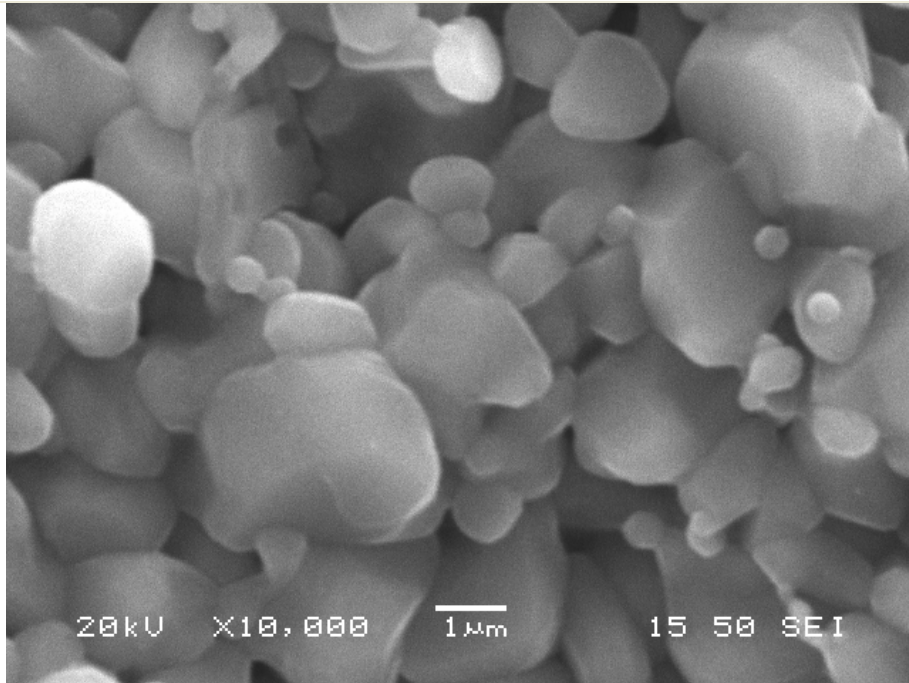
Εικόνα SEM 6.23: Επίστρωση YSZ σε Al₂O₃ σε διαφορετική περιοχή της αρχικής, με Peg 4000.

Σε μία πολύ μεγάλη μεγέθυνση μάλιστα, διακρίνουμε τους κόκκους ζirkονίας καθαρά.



Εικόνα SEM 6.24: Επίστρωση YSZ σε Al₂O₃, με Peg 4000.

Δυστυχώς η επικάλυψη δεν διαμορφώθηκε στις υπόλοιπες συνθέσεις. Η πρώτη φαίνεται στην εικόνα 6.25:

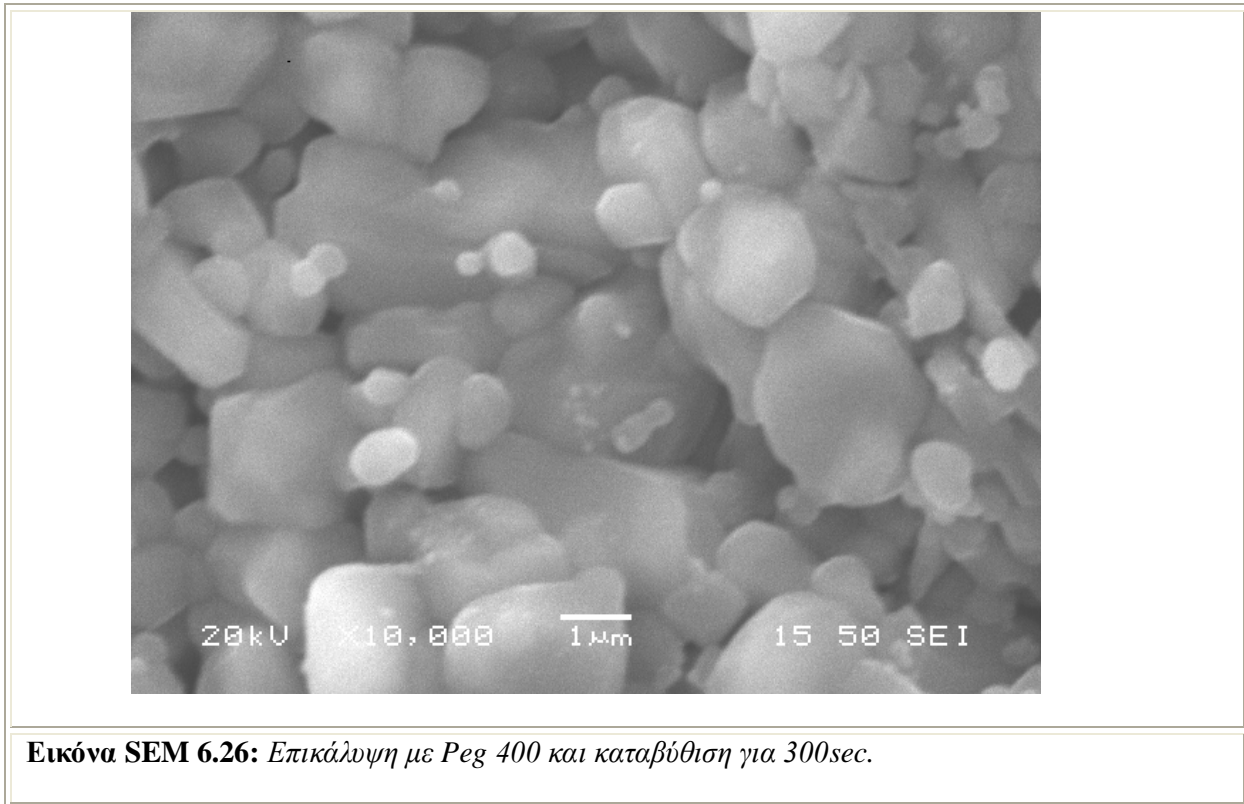


Εικόνα SEM 6.25: Επικάλυψη με Peg 4000 και καταβύθιση για 600sec.

Πιθανότατα έχει γίνει κάποιο σφάλμα κατά την διαδικασία της απομάκρυνσης του υποστρώματος από το διάλυμα ή κατά την ξήρανση.

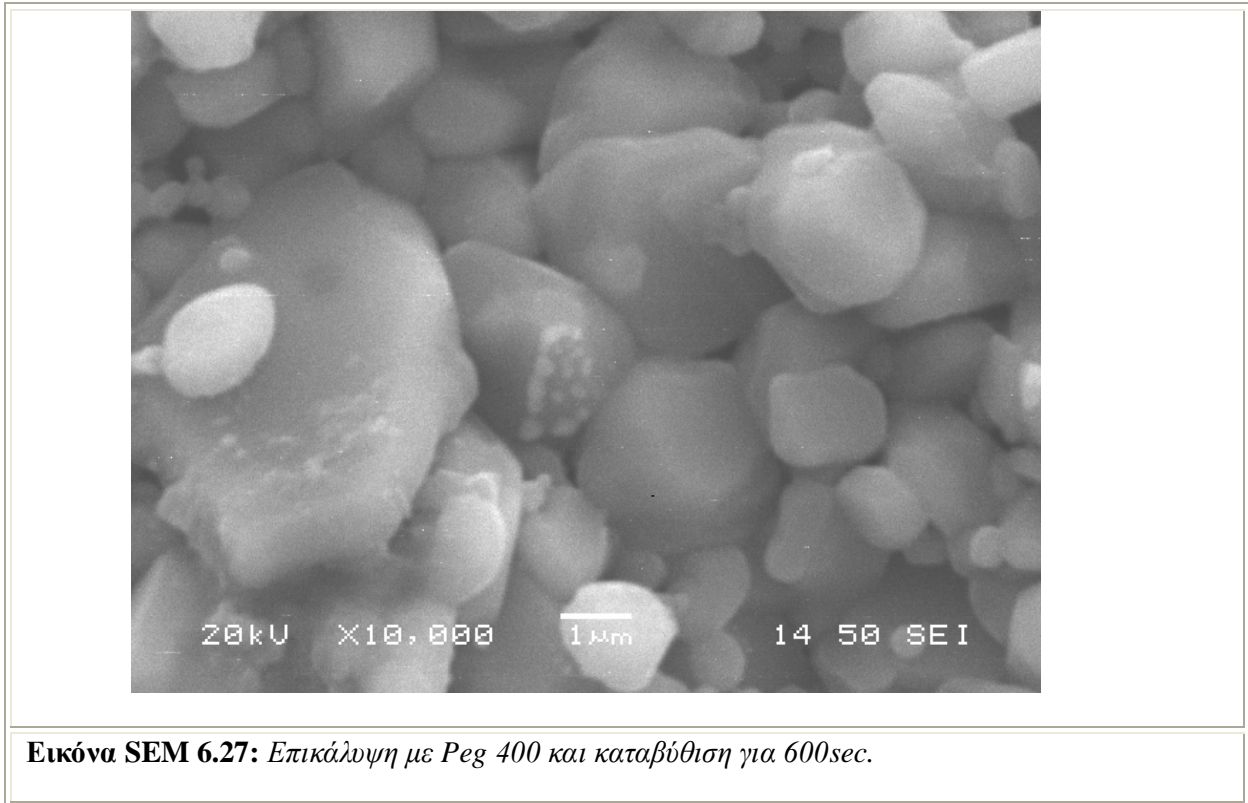
6.3.2 Σύνθεση με συνδέτη πολυαιθυλενογλυκόλης Peg 400

Ας δούμε τα αποτελέσματα και για την σύνθεση του Peg 400.



Η παρουσία κάποιων κόκκων, επαληθεύει τον παραπάνω ισχυρισμό. Βλέπουμε για την επικάλυψη με PEG 400 και καταβύθιση για 300 sec στην εικόνα 6.26, πως υπάρχουν κάποιοι κόκκοι μεγάλοι σε μέγεθος αλλά μικρότεροι από την αλούμινα φυσικά. Η τεχνική sol-gel έχει πραγματοποιηθεί με επιτυχία, αλλά κάποιες από τις παραπάνω πιθανές αιτίες οδήγησαν στην αποτυχία της επίστρωσης.

Η παρακάτω εικόνα 6.27, είναι για όμοια σύνθεση με χρόνο καταβύθισης όμως 600 sec. Παρατηρούμε ότι και σε αυτή την περίπτωση, επίστρωση δεν έχει πετύχει, αφού μόνο πάνω σε μερικούς κόκκους αλούμινας βλέπουμε κάποια ίχνη επικάλυψης με μέγεθος κόκκων της τάξης κάποιων εκατοντάδων νανομέτρων.

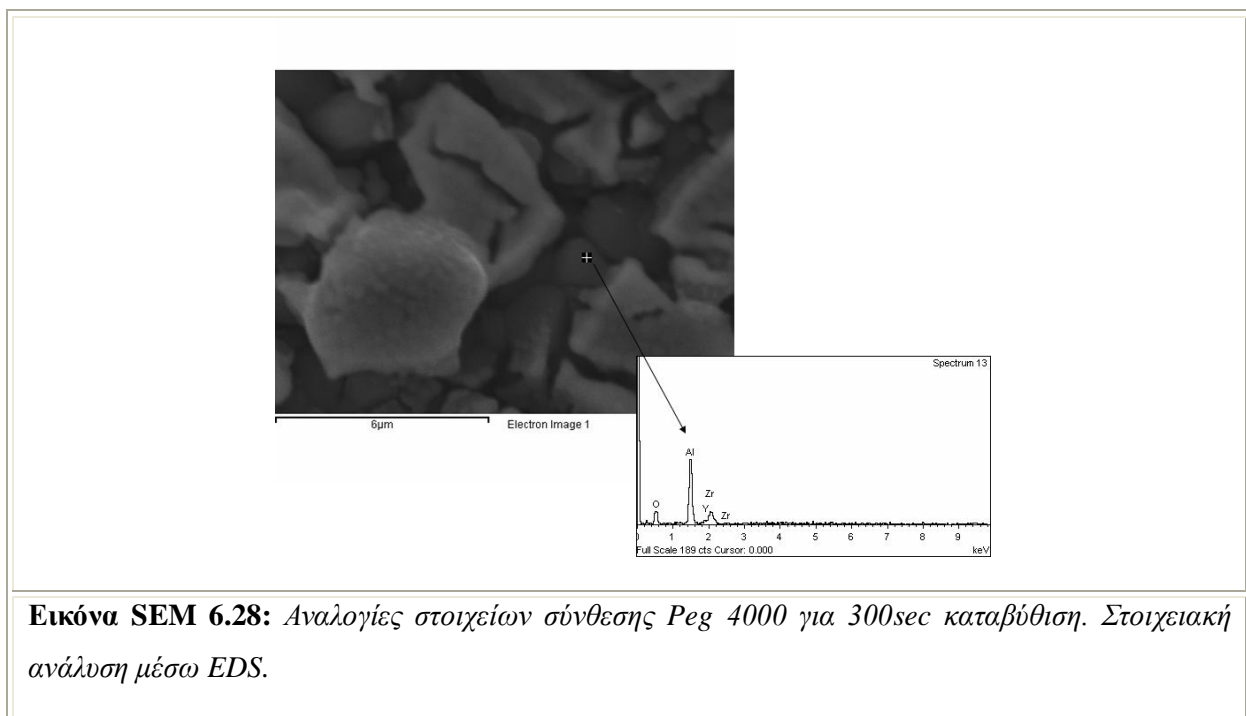


Εικόνα SEM 6.27: Επικάλυψη με *Peg 400* και καταβύθιση για 600sec.

6.4 Αναλύσεις EDS και XRD

Οι επιστρώσεις που έδειξαν καλή εικόνα στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης αναλύθηκαν περαιτέρω μέσω της μικροανάλυσης ακτίνων X και επίσης με περίθλαση ακτίνων X.

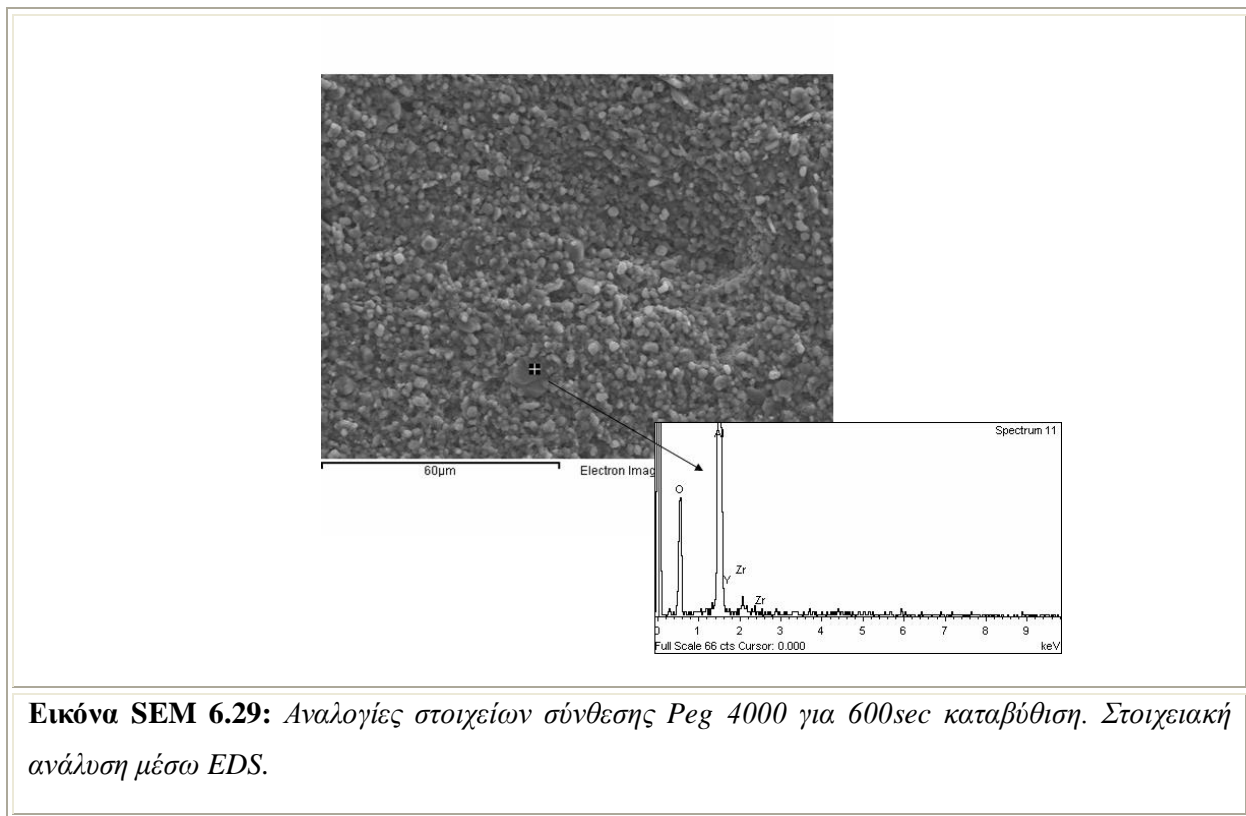
Στην εικόνα 6.28 φαίνεται η μικροανάλυση για το δείγμα που προέκυψε από το αιώρημα στο οποίο είχε προστεθεί PEG 4000 μετά από εμβάπτιση σε αυτό για 300 δευτερόλεπτα.



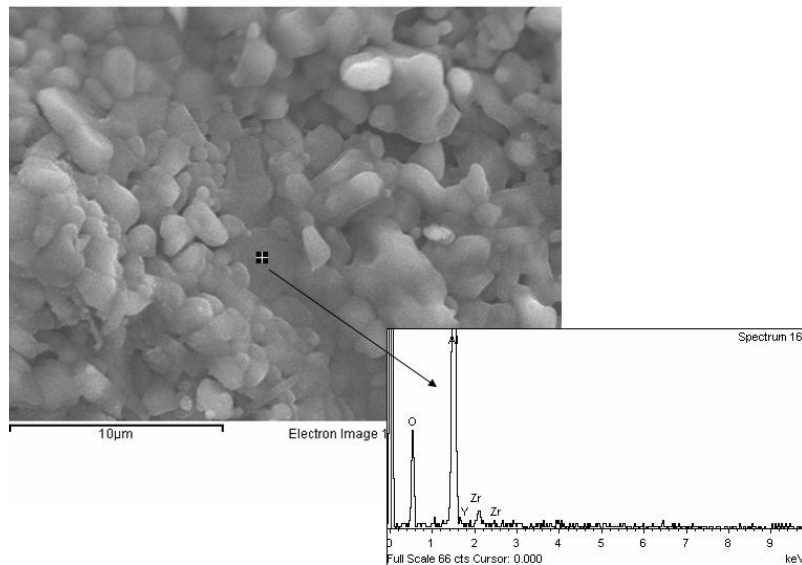
Εικόνα SEM 6.28: Αναλογίες στοιχείων σύνθεσης Peg 4000 για 300sec καταβύθιση. Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.

Μιας και η επίστρωση είναι επιτυχής, αξίζει να αναφέρουμε ότι η ζirkονία βρίσκεται σε ποσοστό 5,69% και η ύττρια 0,68%, δηλαδή η αναλογία τους είναι πολύ κοντά στην επιθυμητή με ταυτόχρονη έντονη παρουσία του Al_2O_3 . Αυτό είναι φυσικό και αναμενόμενο, εφόσον η επικάλυψη είναι πολύ λεπτή (κάτω από 1 μm) και επομένως το όργανο μπορεί και ανιχνεύει και τα στοιχεία του υποστρώματος.

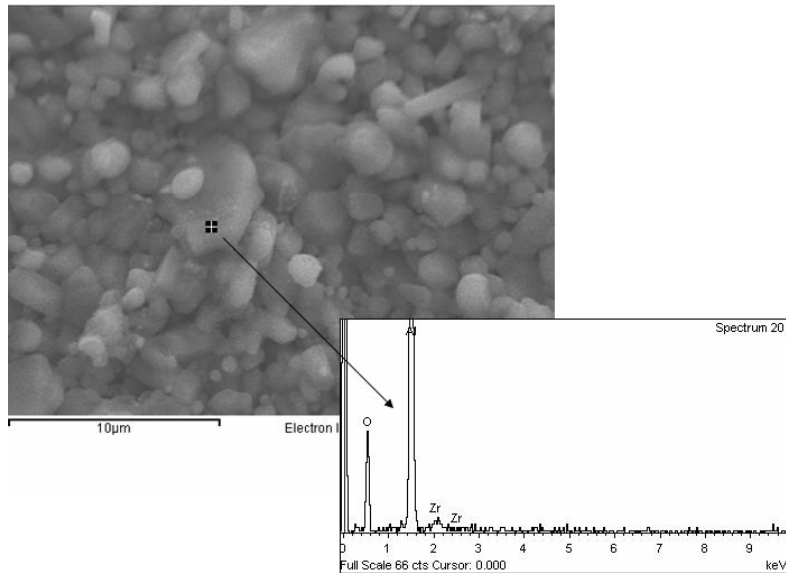
Στην παρακάτω εικόνα 6.29 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης για το δείγμα που προέκυψε μετά από εμβάπτιση στο ίδιο αιώρημα όπως και επάνω αλλά για 600 δευτερόλεπτα. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο δεν ήταν ορατό ένα συνεχές φιλμ ζirkονίας και η ανάλυση EDS επιβεβαίωσε την παραπάνω παρατήρηση δίνοντας πολύ μικρά ποσοστά ζirkονίου. Πιθανόν, αυτό το αποτέλεσμα να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα, γι' αυτό και χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Ανάλογα και σύμφωνα με τις οπτικές παρατηρήσεις στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο είναι και τα αποτελέσματα για τα υπόλοιπα δείγματα (εικόνες 6.30 και 6.31).



Εικόνα SEM 6.29: Αναλογίες στοιχείων σύνθεσης *Reg 4000* για 600sec καταβύθιση. Στοιχειακή ανάλυση μέσω *EDS*.



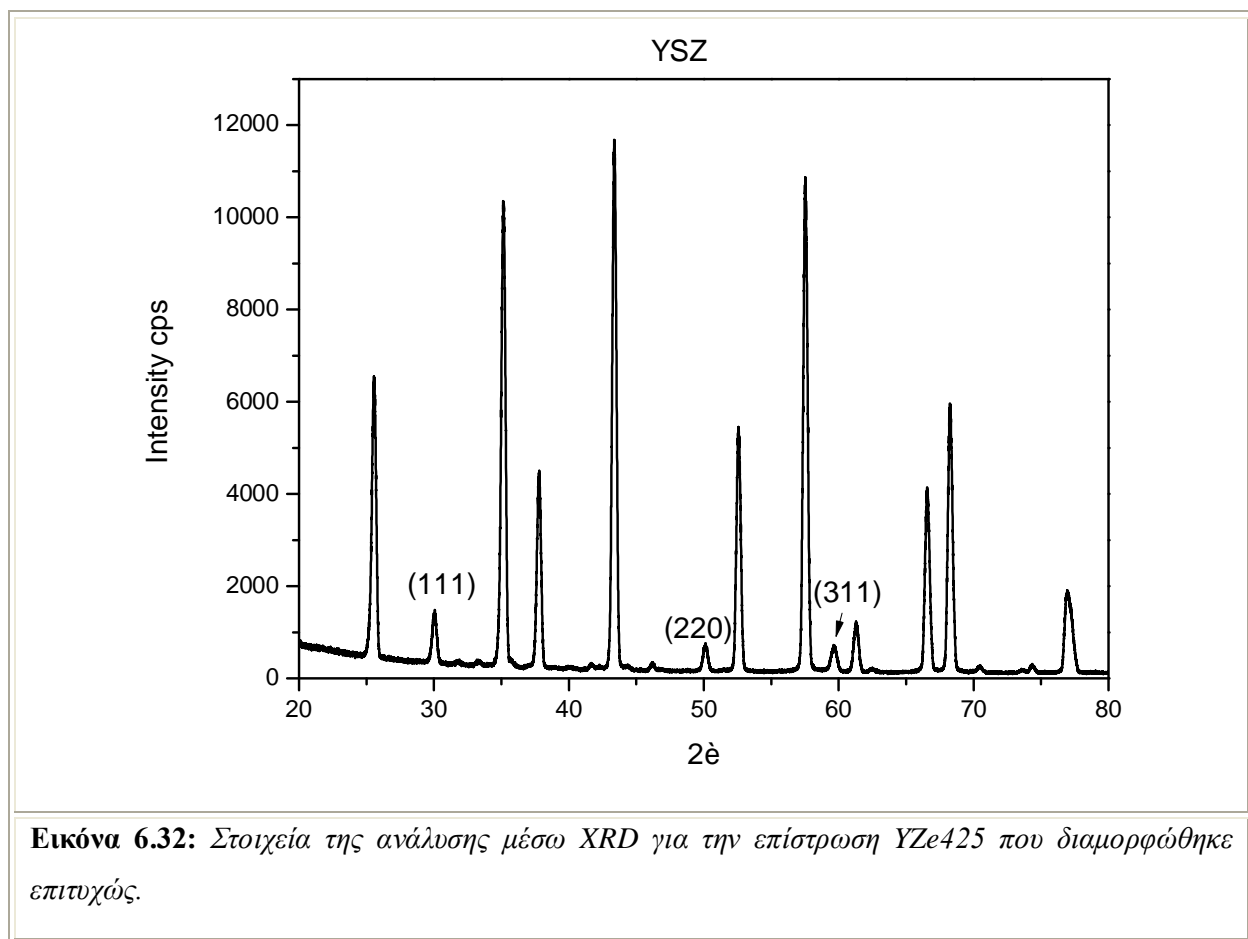
Εικόνα SEM 6.30: Αναλογίες στοιχείων σύνθεσης Peg 400 για 300sec καταβύθιση. Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.



Εικόνα SEM 6.31: Αναλογίες στοιχείων σύνθεσης Peg 400 για 600sec καταβύθιση. Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.

Τα παραπάνω παρατηρούνται εκτός από την επιτυχία της σύνθεσης του sol-gel, και για άλλους λόγους. Σημαντικότερος θεωρείται η σταδιακή ξήρανση από τους 60°C-110°C, όπου ανά μία ώρα η θερμοκρασία αυξανόταν κατά 10°C. Αυτό, οδήγησε σε σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος και αργή ξήρανση, προστατεύοντας την επίστρωση από απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας, κάτι που θα οδηγούσε πιθανότατα σε ρωγματώσεις. Η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης από τους 600°C και 1100°C που είχαν τα προηγούμενα δείγματα, στους 1300°C, έπαιξε σημαντικό ρόλο για την δημιουργία μιας συνεχόμενης στρώσης ζirkονίας, με την αναμενόμενη μορφή κόκκων, κάτι που παρατηρήθηκε στην εικόνα 2.10. Τέλος, η επίπεδη μορφή των νέων πλακιδίων αλούμινας που χρησιμοποιήθηκαν οδήγησε σε ομοιόμορφη κατανομή της επίστρωσης σε σύγκριση με τα προηγούμενα που ήταν κοίλης μορφής και συγκέντρωσαν την περισσότερη ποσότητα στο κέντρο του δείγματος. Αυτό οδήγησε σε αυξημένες τάσεις στην επίστρωση κάτι που ενίσχυσε την ρωγμάτωση.

Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν και με την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X.



Εικόνα 6.32: Στοιχεία της ανάλυσης μέσω XRD για την επίστρωση YZe425 που διαμορφώθηκε επιτυχώς.

Η περίθλαση ακτίνων X (που πραγματοποιήθηκε σε διάταξη υψηλής ανάλυσης -high resolution XRD- ώστε να περιοριστούν τυχόν σφάλματα) έδωσε τις παραπάνω κορυφές στην εικόνα 6.32, οι οποίες κατά την επαλήθευσή τους, αντιστοιχούν στα εξής: οι κορυφές με την χαμηλή ένταση που παρατηρούνται στις γωνίες 30° , 51° , 59° (στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα αντίστοιχα [(111),(220) και (311)] οφείλονται στην πλήρως σταθεροποιημένη ζirkονία, FSZ (Fully Stabilized Zirconium) που έχει κυβική δομή. Οι υπόλοιπες κορυφές μεγαλύτερης έντασης, που μάλιστα παρατηρούνται στις γωνίες 27° , 35° , 38° , 43° , 52° , 57° , 68° , 69° , σχετίζονται με το υπόστρωμα του Al_2O_3 και αντιστοιχίζονται πλήρως με την εξαγωνική φάση της α -αλουμίνας (κορουνδίο). Η εμφάνιση των κορυφών του κορουνδίου και μάλιστα σε τέτοια ένταση οφείλεται στο μικρό πάχος της επικάλυψης και κατά συνέπεια στην ανίχνευση του υποστρώματος από τις ακτίνες X.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία έγινε μια βιβλιογραφική ανασκόπηση όσον αφορά στα κελία καυσίμου και αναλύθηκαν κάποιες ενδιαφέρουσες εξελίξεις στο χώρο, ενώ στη συνέχεια έγινε προσπάθεια ανάπτυξης επίστρωσης νανοκρυσταλλικής ζirkονίας πλήρως σταθεροποιημένης με ύττρια σε κεραμικό υπόστρωμα αλουμίνας.

Στα πειράματα έγιναν αρκετές προσπάθειες για την ανάπτυξη ενός τέτοιου επιστρώματος και μελετήθηκαν οι σημαντικότεροι παράμετροι για την εξασφάλιση της συνέχειας του φιλμ. Φάνηκε ότι η σύσταση και η ρεολογία του αιωρήματος, ο ρυθμός ξήρανσης της επίστρωσης μετά την εναπόθεση από το αιώρημα και η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης είναι καθοριστικές παράμετροι για την επιτυχία εφαρμογής μιας τέτοιας επικάλυψης. Πράγματι κατορθώθηκε, η παρασκευή νανοκρυσταλλικής κυβικής ζirkονίας επί της αλούμινας όταν χρησιμοποιήθηκε σολ ζirkονίας ύττριας με διαλύτη την αιθυλοακετόνη στο οποίο προστέθηκε ως συνδέτης για τη ρύθμιση του ιξώδους πολυαιθυλενολυκόλη MB 4000. Το υπόστρωμα της αλούμινας εμβαπτίσθηκε σε αυτό το αιώρημα για 5 λεπτά και ακολούθησε πολύ αργή και σταδιακή ξήρανση. Τέλος η πυροσυσσωμάτωση έλαβε χώρα στους 1300 °C για 2 ώρες. Η παρατήρηση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης έδειξε την ύπαρξη ενός νανοκρυσταλλικού φιλμ επί του υποστρώματος το οποίο επιβεβαιώθηκε μέσω των αναλύσεων EDS και XRD ότι πρόκειται για φιλμ σταθεροποιημένης με ύττρια ζirkονίας. Η βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων αυτού του φιλμ απαιτεί περαιτέρω και συστηματικότερη διερεύνηση των παραμέτρων σύνθεσης και εναπόθεσης.

Συντομογραφίες

PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
AFC	Alkaline Fuel Cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell

Αναφορές

- [1] Α.Τσετσέκου, “Επιστήμη των Υλικών”, Χανιά, 2001
- [2] Α.Τσετσέκου, “Προηγμένα Κεραμικά”, Αθήνα, 2009
- [3] Α.Τσετσέκου, “Πυρίμαχα”, Αθήνα, 2007
- [4] Courtesy of Siemens Westinghouse
- [5] A.O.Isenberg, “Proceedings of the Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage”, J.D.E.McIntyre, S.Srinivasan and F.G.Will, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1977
- [6] D.C.Fee, S.A.Zwick, J.P.Ackerman, “Proceedings of the Conference on High Temperature Solid Oxide Electrolytes”, F.J.Salzano, Brookhaven National Laboratory, BNL 51728, 1983
- [7] E.F.Sverdrup, C.J.Warde, A.D.Glasser, “From Electrocatalysis to Fuel Cells”, G.Sandstede, University of Washington Press, Seattle, WA, 1972
- [8] N.Q.Minh, "Ceramic Fuel Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993
- [9] D.H.Archer, L.Elikan, R.L.Zahradnik, “Hydrocarbon Fuel Cell Technology”, B.S.Baker, Academic Press, New York, 1965
- [10] D.H.Archer, J.J.Alles, W.A.English, L.Elikan, E.F.Sverdrup, R.L.Zahradnik, “Fuel Cell Systems”, R.F.Gould, *Advances in Chemistry Series 47*, American Chemical Society, Washington, DC, 1965
- [11] M.S.S.Hsu, W.E.Morrow, J.B.Goodenough, “Proceedings of the 10th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference”, The Institute of Electrical and Electronics Engineering, Inc., New York, 1975
- [12] M.S.S.Hsu, T.B.Reed, “Proceedings of the 11th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference”, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1976
- [13] M.Hsu, "Zirconia Fuel Cell Power System", 1985 Fuel Cell Seminar Abstracts, Tucson, AZ, May 1985.
- [14] M.Hsu, "Zirconia Fuel Cell Power System Planar Stack Development", 1986 Fuel Cell Seminar Abstracts, Tucson, AZ, October 1986.
- [15] N.Q.Minh, "High-Temperature Fuel Cells, Part 2: The Solid Oxide Cell", *ChemTech*, February 1991.
- [16] O.Yamamoto, et al., "Zirconia Based Solid Ion Conductors", The International Fuel Cell Conference Proceedings, NEDO/MITI, Tokyo, Japan, 1992.
- [17] C.Bagger, "Improved Production Methods for YSZ Electrolyte and Ni-YSZ Anode for SOFC", 1992 Fuel Cell Seminar Abstracts, Tucson, AZ, 1992.
- [18] J.L.Bates, "Alternative Materials for Solid Oxide Fuel Cells: Factors Affecting Air-Sintering of Chromite Interconnections", Proceedings of the Fourth Annual Fuel Cells Contractors Review Meeting, U.S., July 1992.
- [19] Dong-Ryul Shin S.Dheenadayalan, Rak-Hyun Song. “Characterization and performance analysis of silicon carbide electrolyte matrix of phosphoric acid fuel cell prepared by ball-milling method”. *Journal of Power Sources*, 2002.
- [20] J.Wind, R.Spah, W.Kaiser, and G.Bohm. “Metallic bipolar plates for pem fuel Cells”. *Journal of Power Sources*, 2002.
- [21] Multi-Year Research , Development and Demonstration Plan, Technical Plan-Fuel Cells, 2011
- [22] H.Ide et al., "Natural Gas Reformed Fuel Cell Power Generation Systems - A Comparison of Three System Efficiencies", Proceedings of the 24th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Washington, D.C., 1989.
- [23] Data from Allied-Signal Aerospace Company, 1992.
- [24] C.Zeh, 2nd edition of Handbook, April 1987.

-
- [25] A.Sammells, "Perovskite Electrolytes for SOFC", Proceedings of the Third Annual Fuel Cells Contractors Review Meeting, U.S. DOE/METC, June 1991.
- [26] C.J.Warde, A.O.Isenberg, J.T.Brown "High-Temperature Solid-Electrolyte Fuel-Cells Status and Programs at Westinghouse", Program and Abstracts, ERDA/EPRI Fuel Cell Seminar, Palo Alto, CA, July 1976.
- [27] W.J.Dollard, J.T.Brown, "Overview of the Westinghouse Solid Oxide Fuel Cell Program", 1986 Fuel Cell Seminar Abstracts, Tucson, AZ, October 1986.
- [28] N.Maskalick, "Contaminant Effects in Solid Oxide Fuel Cells", Proceedings of the Fourth Annual Fuel Cells Contractors Review Meeting, U.S. DOE/METC, July 1992.
- [29] N.Minh et al., "Monolithic Solid Oxide Fuel Cell Development: Recent Technical Progress", AlliedSignal, Fuel Cell Seminar Program and Abstracts, 1992 Fuel Cell seminar, 1992.
- [30] Y.Yoshida et al., "Development of Solid Oxide Fuel Cell", paper by Mitsubishi Heavy Industries Ltd.
- [31] A.Khandkar et al., "Planar SOFC Technology Status and Overview", Ceramatec, Inc., Fuel Cell Seminar Program and Abstracts, Tucson, AZ, December 1992.
- [32] "Research and Development on Fuel Cell Power Generation Technology", FY 1990 Annual Report, NEDO, April 1991.
- [33] T.Nakanishi, "Substrate Type, Planar Solid Oxide Fuel Cell", Fuji Electric, Fuel Cell Seminar Program and Abstracts, Tucson, AZ, December 1992.
- [34] S.N.Simons, R.B.King and P.R.Prokopius, "*Symposium Proceedings Fuel Cells Technology Status and Applications*", E.H.Camara, Institute of Gas Technology, Chicago, IL, 1982.
- [35] "Fuel Cell Handbook," J.Appleby and F.Foulkes, Texas A&M University, Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [36] M.W.Chase, et al., "JANAF Thermochemical Tables", Third Edition, American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, 1985.
- [37] P.W. Atkins, "Physical Chemistry," 3rd Edition, W.H. Freeman and Company, New York, NY, 1986
- [38] E.J.Cairns and H.A.Liebhafsky, "*Energy Conversion*", 1969.
- [39] Takahisa Omata, Yuji Goto, Shinya Otsuka-Yao-Matsuo "Nanocrystals of zirconia- and ceria-based solid electrolytes: Syntheses and properties", Science and Technology of Advanced Materials , Osaka, 2007
- [40] Cheng-Chieh Chao, Ching-Mei Hsu, Yi Cui, Fritz B. Prinz , "Improved Solid Oxide Fuel Cell Performance with Nanostructured Electrolytes ", American Chemical Society , California , 2011
- [41] EG&G Technical Services, Inc. , "Fuel Cell Handbook", 7rd Edition, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, W.V. , 2004
- [42] C.Rayment, S.Sherwin, "Introduction to Fuel Cell Technology", Department of Aerospace and Mechanical Engineering University of Notre Dame, Notre Dame, IN, 2003
- [43] Fuel Cells Versus Heat Engines: A Perspective of Thermodynamic and Production

Γενική Βιβλιογραφία

I.Δ. Βεργαδου, “Θεωρία Ομάδων”, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, 1991

Σ.Η. Παπαδόπουλος, “Φυσική Στερεάς Κατάστασης”, 3^η Έκδοση, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2003

F.Mandl, “Στατιστική Φυσική”, Γ.Πνευματικού, Αθήνα, 1990

Jiguang Cai, Constantine Raptis, Yannis S.Raptis, Evangelos Anastasakis, “Temperature dependence of Raman scattering in stabilized cubic zirconia”, The American Physical Society, Department of Physics, Ntua, Athens 1995

Yan, J.; Matsumoto, H.; Enoki, M.; Ishihara, T. High-Power SOFC Using La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃δ/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂δ Composite Film

Ginestra, C.; Sreenivasan, R.; Karthikeyan, A.; Ramanathan, S.; McIntyre, P. C. Atomic Layer Deposition of Y₂O₃/ZrO₂ Nanolaminates. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007, 10, B161–B165.

Kerman, K.; Lai, B.-K.; Ramanatham, S. Pt/Y_{0.16}Zr_{0.84}O_{1.92}/Pt Thin Film Solid Oxide Fuel Cells: Electrode Microstructure and Stability Considerations. *J. Power Sources* 2011, 196, 2608.

Johnson, A. C.; Lai, B.-K.; Xiong, H.; Ramanathan, S. An Experimental Investigation into Micro-fabricated Solid Oxide Fuel Cells with Ultra-Thin La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ Cathodes and Ytria-Doped Zirconia Electrolyte Films. *J. Power Sources* 2009, 186, 252–260.

E. Anastassakis, B. Papanicolaou, I.M. Asher, *J. Phys. Chem. Solids* 36 (1975) 667.

V.G. Kerimidis, W.B. White, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 1561.

Naterer, G.F. Tokarz, C.D., and Avsec, J., “Fuel cell entropy production with ohmic heating and diffusive polarization,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 49, No.15-16, 2006, pp. 2673-2683.

Winterbone, D.E., “Engines versus electrons: the future of power production,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, Vol. 214, Part A, 2000, pp. 1-11.

Development and Use of GREET 1.6 Fuel-Cycle Model for Transportation Fuels and Vehicle Technologies, Center for Transportation Research, Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, Report ANL/ESD/TM-163, June 2001.

Efficiencies <http://www.mhi-inc.com>

Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan/Technical Plan-Fuel Cells <http://www1.eere.energy.gov>