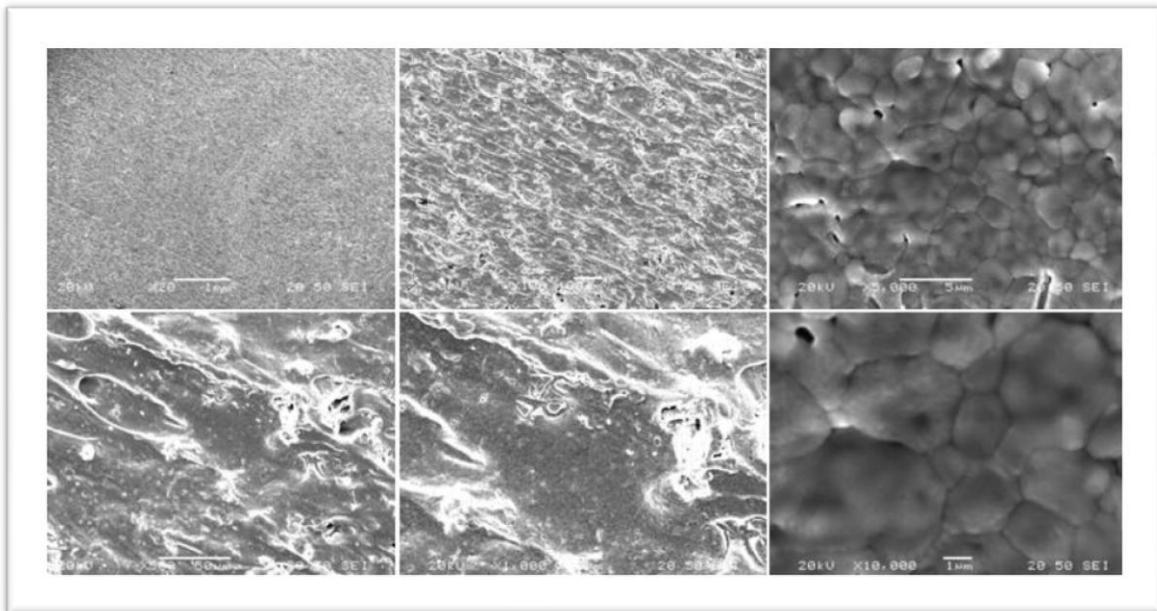




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΚΥΒΙΚΗΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΓΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



Σπυρίδων Ν. Σκιαδάς

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Δ. ΠΑΝΙΑΣ

ΑΘΗΝΑ 2012

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το χρονικό διάστημα από τον Φεβρουάριο του 2011 έως τον Οκτώβριο του 2012. Η εργασία αυτή ανατέθηκε από το Εργαστήριο Μεταλλουργίας του τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Όλη η πειραματική διαδικασία της παρούσης εργασίας έλαβε χώρα στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας.

Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η μελέτη της σύνθεσης ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια στην κυβική δομή, ως στερεός ηλεκτρολύτης σε κελιά καυσίμου με την μέθοδο των επικαλύψεων. Έλαβε επίσης χώρα, η μελέτη παραμέτρων που επηρεάζουν την ποιότητα της επικάλυψης.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που η συμβολή τους στάθηκε κάτι παραπάνω από πολύτιμη κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσης διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτρη Πάνια για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Αθηνά Τσετσέκου η οποία ήταν υπεύθυνη του Πειραματικού Μέρους της εργασίας και η οποία συνέβαλε κατά τα μέγιστα στην προσπάθεια συγγραφής της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης την Διδάκτωρα Αγγελική Παπαβασιλείου για την καταλυτική συμβολή της στην πραγματοποίηση του πειραματικού σκέλους της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Νίκο και Λένα, καθώς και την αδερφή μου Μάρα, που μου συμπαραστάθηκαν στο μέγιστο καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής αυτής εργασίας.

... αφιερωμένη στους πιστούς φίλους Άλφι και Μαρτίني...

Περιεχόμενα

Περίληψη	1
Synopsis	3
1. Γενικά Στοιχεία Κελιών Καυσίμου.....	5
1.1. Ιστορική Αναδρομή	6
1.2. Βασικές Αρχές	7
2. Κατηγορίες Κελιών Καυσίμου.....	9
2.1. Κριτήρια και Κατηγορίες	10
2.2. Κελιά Καυσίμων Χαμηλών Θερμοκρασιών	11
2.2.1 Στοιχεία Καυσίμου Υδατικής Βάσης (Alkaline Fuel Cells, AFC)	11
2.2.2 Στοιχεία Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC)	13
2.2.3 Στοιχεία Καυσίμου Φωσφορικού Οξέως (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)	15
2.3. Κελιά Καυσίμου Μέσων και Υψηλών Θερμοκρασιών	16
2.3.1 Στοιχεία Καυσίμου Τηγμένου Ανθρακικού Άλατος (Molten Carbonate Fuel Cells)	16
2.3.2 Στοιχεία Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells)	18
3. Κελιά Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη.....	21
3.1. Βασική Αρχή Λειτουργίας – Δομικά Στοιχεία	23
3.2. Στερεός Ηλεκτρολύτης	23
3.3. Ηλεκτρόδια	27
3.3.1 Ηλεκτρόδιο Ανόδου	27
3.3.2 Ηλεκτρόδιο Καθόδου	29
4. Κελί Ηλεκτρόλυσης Στερεού Ηλεκτρολύτη	33
5. Μέθοδοι Παρασκευής Επικαλύψεων - Υγρές Χημικές Μέθοδοι	35
5.1. Μέθοδος Συγκαταβύθισης	37
5.2. Μέθοδος Λύματος Πήκτης	38
6. Πειραματικό Μέρος.....	40
6.1. Παραγωγή Sol - Gel	41
6.2. Παραγωγή Πολφού από Σκόνη YSZ – Επικαλύψεις στον πολφό	42
6.3. Παραγωγή Sol – Gel (non-aqueous) – Επικαλύψεις.....	47
6.4. Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε	48
7. Πειραματικά Αποτελέσματα - Συζήτηση.....	59
7.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση όσον αφορά τη διεξαγωγή των πειραμάτων	60
7.1.1 Παραγωγή Sol - Gel.....	60
7.1.2 Παραγωγή Πολφού από Σκόνη YSZ	66

7.1.3 Παραγωγή Sol- Gel (non-aqueous).....	69
7.2. Αποτελέσματα – Συζήτηση όσον αφορά την παρατήρηση των επικαλύψεων στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	74
7.2.1 Επικαλύψεις στον Πολφό YSZ.....	74
7.2.2 Επικαλύψεις στο Διάλυμα Sol – Gel (non-aqueous)	78
8. Συμπεράσματα.....	84
Βιβλιογραφία	86

Περίληψη

Αφετηρία της παρούσης εργασίας αποτέλεσε η ανάγκη να διερευνηθεί η δυνατότητα δημιουργίας επικάλυψης ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια στην κυβική δομή, με κατάλληλες ιδιότητες ώστε να αποτελεί στερεό ηλεκτρολύτη σε κελία καυσίμου του τύπου Solid Oxide Fuel Cells (SOFC).

Ακολουθήθηκε η διαδικασία της εμβάπτισης κατάλληλων υποστρωμάτων σε διαλύματα Sol – Gel, σε πολφούς και σε διαλύματα Sol – Gel (non – aqueous). Την λήξη των εμβαπτίσεων ακλούθησε πύρωση των επικαλύψεων και η εξέταση της επιφάνειας τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας, εξετάστηκε πληθώρα παραγόντων που δύνανται να επηρεάζουν την ποιότητα της επικάλυψης. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν αφορούν στα διαλύματα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι εμβαπτίσεις, τα υποστρώματα στα οποία βασίζεται η επικάλυψη καθώς και στη διαδικασία και τις συνθήκες ξήρανσης και πύρωσης των επικαλύψεων.

Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά στα αιωρήματα που πραγματοποιήθηκαν οι εμβαπτίσεις, εξετάστηκαν παράγοντες, όπως το ιξώδες των αιωρημάτων και των πολφών και το πως αυτό δύναται να γίνει εργάσιμο, ώστε να προκύψει ομοιόμορφη επιφάνεια επικάλυψης με την λήξη της εμβάπτισης. Στην περίπτωση των υποστρωμάτων, εξετάστηκε η σύνδεση των υποστρωμάτων με την επικάλυψη και το ποιο από τα κατεργασμένα μεταλλικά ή κεραμικά υποστρώματα αποκτά την ιδανικότερη επαφή με την επικάλυψη. Τέλος, σε ό,τι αφορά τις θερμοκρασίες ξήρανσης και πύρωσης, μελετήθηκε σε ποιες αντιστοιχίες θερμοκρασιών πετυχαίνεται η καλύτερη δυνατή πυροσυσσωμάτωση της επικάλυψης.

Στόχος της εργασίας ήταν να δημιουργηθεί επικάλυψη (8YSZ), η οποία κατά την εξέταση της στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, να παρουσιάζεται ομοιόμορφη, χωρίς πόρους, με καλή πυροσυσσωμάτωση και ελάχιστο πορώδες στα όρια των κόκκων.

Όλη η πειραματική διαδικασία της παρούσης εργασίας έλαβε χώρα στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Synopsis

The starting point for the present project was the need to investigate the possibility of creating a coating of zirconia stabilized with yttria on the cubic structure (8YSZ), with the necessary properties in order to form a stable catalyst in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC).

The procedure followed was dip-coating in Sol-Gel solutions, slurries and Sol-Gel solutions (non – aqueous). The dipping procedure was followed by the calcining of overlays and the examination of their surface in the scanning electron microscope.

During the completion of this dissertation, lots of factors, which can affect the quality of the overlay, were examined. The examined factors include the type of the solutions in which the overlays were dipped, the types of the overlay coatings and the procedure parameters of the overlay drying and calcining.

Specifically, some factors, concerning the suspensions where the dips were performed, were examined. One of them was the level of the viscosity of the suspensions and slurries that was needed, in order to produce a uniform overlay. Concerning the coatings, their coherence with the overlay was examined. In other words, which among the examined metallic and ceramic coatings acquires the most ideal contact with the overlay. Finally, as far as the drying and calcination temperatures are concerned, their correspondence was examined, in order to determine the best possible sintering of the overlay.

The aim of the project was to create an 8YSZ overlay. The produced overlay should be equable, without pores, have a good sintering and the least possible porosity when examined through a scanning electron microscope (SEM).

The entire experimental process of the present dissertation took place in the Laboratory of Metallurgy, located in the School of Mining & Metallurgical Engineering of the National Technical University of Athens.

Κεφάλαιο 1

Γενικά Στοιχεία Κελιών Καυσίμου

1.1 Ιστορική Αναδρομή

Η πρώτη απευθείας μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική έγινε το 1839 στην Αγγλία. Ο Ουαλλός δικαστής και πειραματικός επιστήμονας William Grove παρατήρησε πως κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης σε ηλεκτροχημικό πείραμα όταν διέκοπτε την παροχή του ηλεκτρικού ρεύματος, άρχιζε να διαρρέει το κύκλωμα ένα νέο ηλεκτρικό ρεύμα αντίθετης φοράς. Το ρεύμα αυτό παραγόταν από την αντίδραση των προϊόντων που είχαν σχηματιστεί κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Ο Grove υπέθεσε ότι αφού το ρεύμα διασπάει το νερό σε οξυγόνο και υδρογόνο, εάν τα στοιχεία αυτά αντιδράσουν μεταξύ τους πιθανότατα να παραχθεί ρεύμα.

Την έρευνα του Grove συνέχισε αργότερα ένας αυτοδίδακτος χημικός στην Αγγλία, ο Humphry Davy. Ο Davy διεξάγοντας έρευνα σε χημική αντίδραση καυσίμου, κατάφερε να παράξει ηλεκτρική ενέργεια. Ερευνητές που ακολούθησαν ήταν ο Ludwing Mond, ιδρυτής της International Nickel Company, που μαζί με τον Dr Charles Langer προσπάθησαν περί το 1880 στην Αγγλία, να εξελίξουν την ιδέα του William Grove, αλλά συνάντησαν έντονες δυσκολίες, αφενός λόγω της καταστροφής του λευκόχρυσου που δρούσε ως καταλύτης, εξαιτίας της πρόσμιξής του με τα αέρια που χρησιμοποιούνταν, και αφετέρου λόγω του υψηλού κόστους της διαδικασίας το οποίο και την έκρινε απαγορευτική για περαιτέρω εφαρμογή της στην παραγωγή ενέργειας.[1]

Το 1896, ο W.W. Jacques επεδίωξε την ανάπτυξη κυψελίδων καυσίμου με τροφοδοσία αερίου που να περιέχει άνθρακα απευθείας στη διάταξη. Τα συστήματα αυτά ήταν ικανά να παράγουν ισχύ 1,5 KW. Το βασικό μειονέκτημα αυτής της διάταξης ήταν ότι ο χρόνος ζωής τους ήταν περιορισμένος.

Στη συνέχεια, η ανάπτυξη κελιών καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αερίων που περιέχουν άνθρακα μελετήθηκε από τον Bour, ερευνητή στο Τεχνολογικό Ινστιτούτο στην Ελβετία. Ο Bour συγκεκριμένα, μελέτησε διάφορους ηλεκτρολύτες που έχουν την ικανότητα να λειτουργήσουν σε υψηλές θερμοκρασίες. Ήταν ο πρώτος που επέφερε αξιόλογη πρόοδο στην απόδοση και στο σχεδιασμό των κυψελών καυσίμου.

Το 1933, ο Francis Bacon, ο οποίος βασίστηκε στη δουλειά του προκατόχου του Bour, δημιούργησε κελιά καυσίμου υδρογόνου – οξυγόνου. Η συσκευή του

Francis Bacon λειτούργησε σε μέσες θερμοκρασίες, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη διάλυμα υδατικής βάσης. Οι μετρήσεις που πήρε ήταν οι εξής: πυκνότητα ρεύματος 1.11 A/cm^2 στα 0.6V για θερμοκρασία 240°C . Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημα της διάταξης του Francis Bacon ήταν η πτώση της απόδοσης, λόγω της διάβρωσης του ηλεκτροδίου του νικελίου της καθόδου. Αυτό ξεπεράστηκε με την ανάπτυξη των οξειδίων του νικελίου με προσθήκη λιθίου για βελτιωμένη αγωγιμότητα και μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση.

Το 1959 μάλιστα, η διάταξη του Francis Bacon χρησιμοποιήθηκε εμπορικά από την εταιρία Pratt and Whitney.

Έπειτα, το 1960, στην Αμερική οι ερευνητές της NASA εφοδίασαν ενεργειακά τα διαστημικά σκάφη Gemini και Apollo και παρέχουν ακόμη ενέργεια και νερό για το διαστημικό λεωφορείο.[1,2]

Τις τελευταίες δεκαετίες, υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου, δεδομένου ότι παρέχει υψηλές θεωρητικές αποδόσεις της τάξεως του 70%, σε αντίθεση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης που η απόδοσή τους κυμαίνεται στο 30%. Ένας ακόμη λόγος για τον οποίο η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου εξελίσσεται διαρκώς τα τελευταία χρόνια είναι ότι δεν επιφέρουν μόλυνση στο περιβάλλον. Τέλος, γνωρίζοντας πως τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων εξαντλούνται, η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου γίνεται ολοένα και πιο ελκυστική.[1,8]

1.2 Βασικές Αρχές

Τα κελιά καυσίμου θα μπορούσαν να παρομοιαστούν με κοινές μπαταρίες, αφού και αυτά μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική, με τη διαφορά ότι στις μπαταρίες η χημική ενέργεια είναι αποθηκευμένη σε χημικές ουσίες, ενώ τα κελιά καυσίμου λειτουργούν ως μετατροπείς. Μετατρέπουν δηλαδή, τις αντιδρώντες ουσίες σε προϊόντα, με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η μετατροπή αυτή λαμβάνει χώρα σε μια σταθερή ηλεκτροχημική διάταξη, που αποτελείται από τον πυρήνα και ένα περιφερειακό σύστημα, σχεδιασμό που αποτελεί το βασικό σχεδιασμό των κελιών καυσίμου. Ο πυρήνας αυτής της διάταξης περιλαμβάνει τα ηλεκτρόδια της ανόδου – καθόδου και τον ηλεκτρολύτη, ενώ το περιφερειακό

σύστημα αποτελείται από την τροφοδοσία των αντιδρώντων και την απομάκρυνση των προϊόντων.

Η αρχή λειτουργίας των κελιών καυσίμου έχει ως εξής: αρχικά τροφοδοτούνται τα αντιδρώντα αέρια στα ηλεκτρόδια. Στην άνοδο το καύσιμο (π.χ. υδρογόνο) οξειδώνεται και σχηματίζονται πρωτόνια με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρονίων και στην κάθοδο το οξειδωτικό μέσο (π.χ. οξυγόνο) ανάγεται καταναλώνοντας ηλεκτρόνια. Η βασική αντίδραση οδηγεί στην παραγωγή νερού και ηλεκτρικής ενέργειας μέσω εξωτερικού κυκλώματος. Το παραπάνω λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου της καθόδου και ηλεκτρολύτη. Η δομή των ηλεκτροδίων πρέπει να είναι πορώδης, ώστε να είναι δυνατή η διάχυση των αερίων. Τις περισσότερες φορές χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο ο ατμοσφαιρικός αέρας, ενώ πολλές φορές κρίνεται απαραίτητη η θέρμανση ή συμπίεσή του, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας στο κελί του καυσίμου. Ως καύσιμο χρησιμοποιείται το υδρογόνο, το οποίο είτε παράγεται απευθείας μέσα στο κελί καυσίμου (όταν πρόκειται για υψηλές θερμοκρασίες), είτε αναμορφώνεται εκτός του κελιού (για χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας). Η παραγωγή του υδρογόνου πετυχαίνεται με την αναμόρφωση υδρογονανθράκων, που έχει ως αποτέλεσμα να περιέχονται στο αέριο ποσοστά CO και CO₂, που δημιουργούν φθορά στους ηλεκτροκαταλύτες στην πλευρά της ανόδου.

Όσον αφορά στην απόδοση των κελιών καυσίμου, αξίζει να σημειωθεί ότι ξεπερνούν κατά πολύ την απόδοση κάθε μηχανής που υπόκειται στο νόμο του Carnot. Χαρακτηριστικά, τα κελιά καυσίμου δύνανται να μετατρέψουν το 90% της ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα.

Όταν πρόκειται για μονάδες παραγωγής ενέργειας δημιουργούνται μεγάλες συστοιχίες κελιών καυσίμου, όπου τα κελιά συνδέονται μεταξύ τους με τη χρήση συνδετών. Επίσης, δεδομένου του γεγονότος ότι το ρεύμα που παράγεται από ένα ηλεκτροχημικό σύστημα είναι συνεχές, η μετατροπή του σε εναλλασσόμενο γίνεται με την παρουσία ενός μετασχηματιστή DC/AC στην περιφέρεια του συστήματος.[19]

Κεφάλαιο 2

Κατηγορίες Κελιών Καυσίμου

2.1 Κριτήρια και Κατηγορίες

Βασικό κριτήριο για την κατηγοριοποίηση των κελιών καυσίμου αποτελεί ο τύπος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Ο τύπος του ηλεκτρολύτη αποτελεί το βασικό παράγοντα ρύθμισης της θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού. Οι δύο βασικές κατηγορίες των κελιών καυσίμου διαμορφώνονται από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Για θερμοκρασίες λοιπόν, μικρότερες των 250 °C τα κελιά καυσίμου ονομάζονται χαμηλών θερμοκρασιών. Τα βασικά πλεονεκτήματα αυτής της κατηγορίας κελιών καυσίμου είναι η μειωμένη φθορά των υλικών, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών καθώς και η γρήγορη έναρξη λειτουργίας. Το κύριο μειονέκτημα αυτής της κατηγορίας είναι ότι δεν είναι δυνατή η εσωτερική αναμόρφωση υδρογονανθράκων, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών, με αποτέλεσμα να χρειάζεται μια εξωτερική τροφοδοσία υδρογόνου. Οι τύποι κελιών καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών είναι:

- Στοιχεία καυσίμου υδατικής βάσης (Alkaline Fuel Cells, AFC)
- Στοιχεία καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC)
- Στοιχεία καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC).

Τα κελιά καυσίμου που λειτουργούν σε θερμοκρασίες των 600° C και άνω ονομάζονται κελιά μέσων και υψηλών θερμοκρασιών. Τα βασικά πλεονεκτήματα αυτής της κατηγορίας είναι ότι αρχικά, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών επιτρέπουν την αναμόρφωση υδρογονανθράκων, όπως το μεθάνιο και έπειτα ότι κατά τη λειτουργία τους παράγεται υψηλή θερμότητα, που μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά, ενώ δεν κρίνεται απαραίτητη η χρήση ακριβών μεταλλικών καταλυτών όπως η πλατίνα. Το μειονέκτημα αυτής της κατηγορίας κελιών καυσίμου εστιάζεται κυρίως στην καταπόνηση των υλικών, επομένως και στην εύρεση υλικών τέτοιων που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες με την παρουσία χημικών αντιδράσεων, χωρίς να αλλοιώνονται οι ιδιότητες τους.

Οι τύποι κελιών καυσίμου μέσων και υψηλών θερμοκρασιών είναι:

- Στοιχεία καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC)

- Στοιχεία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC).

2.2 Κελία Καυσίμου Χαμηλών Θερμοκρασιών

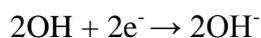
2.2.1 Στοιχεία Καυσίμου Υδατικής Βάσης (Alkaline Fuel Cells, AFC)

Η θερμοκρασία λειτουργίας των AFCs είναι μικρότερη ή ίση με 100 °C, ο τύπος αυτός χρησιμοποιήθηκε κατά κόρον στις διαστημικές αποστολές. Τα AFCs χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτες που αποτελούνται από διάλυμα 7 mol/l KOH, το οποίο έχει εμποτιστεί σε μια πορώδη μήτρα (π.χ. αμιαντός) και τα ανιόντα OH⁻ είναι οι φορείς του φορτίου του ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτρόδια είναι από πορώδη άνθρακα και ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου η πλατίνα. Τα ανιόντα του OH⁻ κινούνται από την κάθοδο στην άνοδο. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις διεπιφάνειες των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου με τον ηλεκτρολύτη είναι:

Στην άνοδο:

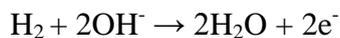


Στην κάθοδο:

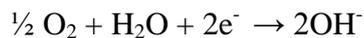


Οι συνολικές αντιδράσεις είναι:

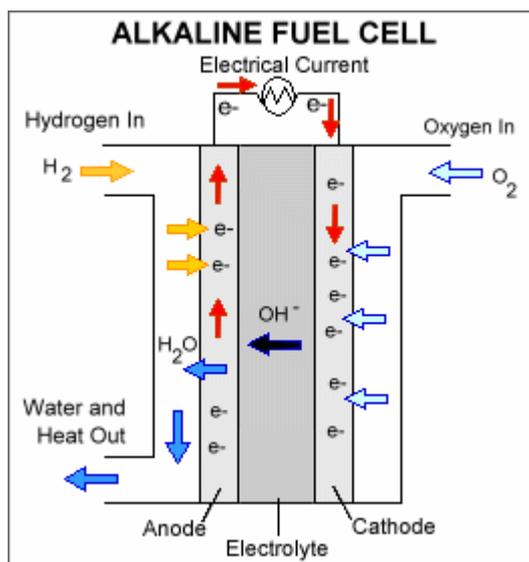
Ανοδική αντίδραση:



Καθοδική αντίδραση:



Το παραγόμενο νερό από την ανοδική αντίδραση απομακρύνεται εκτός του συστήματος [9]. Στην εικόνα (2.2.1.1) που ακολουθεί φαίνεται σχηματικά ο τρόπος λειτουργίας τους.



Εικόνα 2.2.1.1: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας Στοιχείου Καυσίμου Υδατικής Βάσης (Alkaline Fuel Cells, AFC)

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των AFCs [10].

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες	Έχουν μικρή διάρκεια ζωής
Παρουσιάζουν γρήγορη εκκίνηση	Δεν είναι δυνατή η χρήση ρευστών ηλεκτρολυτών
Έχουν υψηλές αποδόσεις	Η διαχείριση του παραγόμενου νερού είναι σύνθετη
Λειτουργούν με μικρές ποσότητες πλατίνας	Η λειτουργία τους επηρεάζεται αρνητικά από την παρουσία CO_2 και CO λόγω της μετατροπής του KOH σε K_2CO_3 , με αποτέλεσμα, να είναι τα αέρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οξειδωτικά και ως καύσιμα
Είναι εύχρηστα	
Καταλαμβάνουν μικρό χώρο και δεν έχουν ιδιαίτερο βάρος	

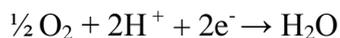
2.2.2 Στοιχεία Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC)

Η θερμοκρασία λειτουργίας ενός PEMFC κυμαίνεται από 50 – 90 °C και χρησιμοποιούνται σε πειραματικό στάδιο στην αυτοκινητοβιομηχανία. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούν αποτελούνται από ένα στρώμα στερεού πολυμερούς (πολυμερές σουλφονικό οξύ). Ως φορέας φορτίου δρα το ιόν του H⁺, το οποίο άγεται μέσω του ηλεκτρολύτη από την άνοδο στην κάθοδο. Τα ηλεκτρόδια ενός PEMFC είναι πορώδη και κατασκευάζονται από άνθρακα και μίγμα πλατίνας. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα PEMFC είναι:

Στην άνοδο:



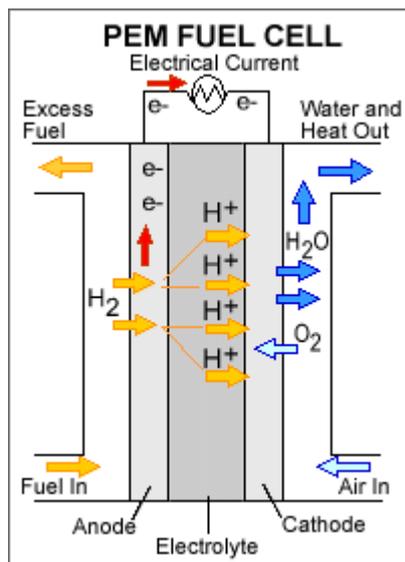
Στην κάθοδο:



Τα ηλεκτρόδια έχουν εμποτιστεί με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, το οποίο εξασφαλίζει τη βέλτιστη επαφή μεταξύ των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη, καθώς η ικανότητα διαβρεξιμότητας της πολυμερικής μεμβράνης είναι περιορισμένη.

Όσον αφορά στην κατασκευή συστοιχίας για τα κελιά PEMFC ως συνδετικά υλικά εμφανίζονται ο γραφίτης και το νικέλιο.

Ιδιαίτερη σημασία κατά το σχεδιασμό ενός PEMFC αποτελεί η διαχείριση του παραγόμενου νερού [12,14,15,16]. Στην εικόνα (2.2.2.1) παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση του τρόπου λειτουργίας αυτής της κατηγορίας κελίων καυσίμου.



Εικόνα 2.2.2.1: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας Στοιχείου Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC)

Στον πίνακα που ακολουθεί αναφέρονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του συγκεκριμένου τύπου κελιών καυσίμου.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Ως καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η μεθανόλη	Παρουσιάζουν χαμηλή αντοχή στο CO
Το αποθηκευτικό σύστημα των αερίων είναι απλό, με αποτέλεσμα να μην είναι απαραίτητη η παραγωγή υδρογόνου	Παρουσιάζουν χαμηλή αντοχή σε ενώσεις του θείου
Παρουσιάζουν ανοχή στο CO_2 , έτσι ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται ο αέρας και ως καύσιμο αέριο αναμόρφωσης υδρογονανθράκων	Ο καταλύτης της πλατίνας έχει υψηλό κόστος
Λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες	Η πολυμερική μεμβράνη που χρησιμοποιείται είναι ακριβή
Έχουν εύκολη αναζήτηση υλικών κατασκευής	Τα αέρια που χρησιμοποιούνται πρέπει να υγραίνονται
Παρουσιάζουν γρήγορη εκκίνηση	
Λειτουργούν σε χαμηλές πιέσεις	
Έχουν αυξημένη ασφάλεια κατά τη	

χρήση τους	
Η κατασκευή τους είναι απλή	

2.2.3 Στοιχεία Καυσίμου Φωσφορικού Οξέως (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)

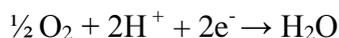
Η θερμοκρασία λειτουργίας ενός PAFC είναι από 160 – 220 °C και η χρήση του τύπου αυτού σε βιομηχανικό επίπεδο είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη. Τα PAFC χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη διάλυμα φωσφορικού οξέως εμποτισμένο σε μήτρα SiC –PTFE (Poly Tetra Fluoro Ethylene). Όπως και στα PEMFCs τα ιόντα H⁺ αποτελούν τους φορείς φορτίου που κινούνται από την άνοδο στην κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη. Ο καταλύτης των PAFCs είναι πλατίνα και όταν πρόκειται για συστοιχία κελιών ως συνδέτης χρησιμοποιείται ο γραφίτης.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα PAFC είναι:

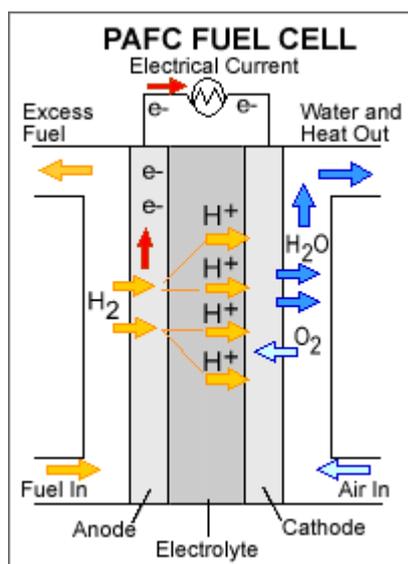
Στην άνοδο:



Στην κάθοδο:



Στην εικόνα (2.2.3.1) παρατίθεται σχεδιαστικά η λειτουργία τους [17,18].



Εικόνα 2.2.3.1: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας Στοιχείου Καυσίμου Φωσφορικού Οξέως (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)

Στον πίνακα που ακολουθεί αναφέρονται τα πλεονεκτήματα όπως και τα μειονεκτήματα αυτής της κατηγορίας.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Υψηλή ηλεκτρική απόδοση (έως 70%)	Χαμηλή αντοχή στο CO
Χαμηλές εκπομπές ρύπων	Χαμηλή αντοχή στις ενώσεις του θείου
Υψηλή αντοχή σε CO ₂	Έχει παρατηρηθεί μετά από μακροχρόνια χρήση εξάτμιση του ηλεκτρολύτη
Λόγω των θερμοκρασιών λειτουργίας παράγεται αξιόλογη ποσότητα θερμότητας και τα PAFCs μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη συμπαραγωγή ενέργειας	Λόγω σχεδιασμού το παραγόμενο νερό μπορεί να εισέλθει στον ηλεκτρολύτη και να τον αραιώσει
Σε όλο το θερμοκρασιακό φάσμα λειτουργίας τους οι ιδιότητες του ηλεκτρολύτη παραμένουν σταθερές	Απαιτούν ξεχωριστές συσκευές για την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων
	Για να παραμένει σταθερή η θερμοκρασία ενός PAFC κρίνεται απαραίτητη η ψύξη του
	Έχουν μεγάλο βάρος και όγκο

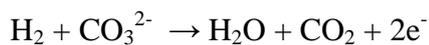
2.3 Κελία Καυσίμου Μέσων και Υψηλών Θερμοκρασιών

2.3.1 Στοιχεία Καυσίμου Τηγμένου Ανθρακικού Αλατος (Molten Carbonate Fuel Cells)

Η θερμοκρασία λειτουργίας ενός MCFC είναι 650 °C, θερμοκρασία που επιτρέπει την εσωτερική αναμόρφωση υδρογονανθράκων. Η ισχύς τους κυμαίνεται από 250 KW μέχρι 2MW. Τα ιόντα CO₃²⁻ δρουν ως φορείς φορτίου και κινούνται από την κάθοδο προς την άνοδο μέσω του ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα μίγμα τηγμένων ανθρακικών αλάτων που έχει εμποτιστεί σε πορώδη κεραμική μήτρα (π.χ. Magnesia, β – Αλούμινα κλπ)

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα MCFC είναι:

Στην άνοδο:



$\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ (όταν γίνεται τροφοδοσία με αέριο αναμόρφωσης υδρογονανθράκων.)

Στην κάθοδο:



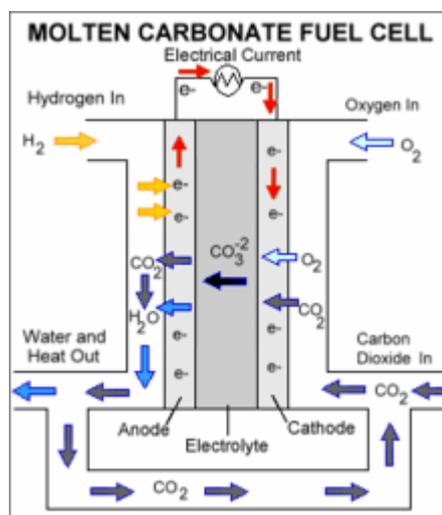
Οι συνολικές αντιδράσεις είναι:



$\text{H}_2 + \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (όταν γίνεται τροφοδοσία με αέριο αναμόρφωσης υδρογονανθράκων)

Το νερό που παράγεται απομακρύνεται από τη διάταξη μέσω εξωτερικού κυκλώματος. Τα MCFCs χρησιμοποιούν ως καύσιμο το υδρογόνο και ως οξειδωτικό μέσο τον αέρα. Ως καταλύτης των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια χρησιμοποιείται το Ni, το οποίο βέβαια στην κάθοδο βρίσκεται σε οξειδωμένη μορφή (NiO).

Στην εικόνα (2.3.1.1) παρουσιάζεται σχεδιαστικά ο τρόπος λειτουργίας τους.



Εικόνα 2.3.1.1: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας Στοιχείου Καυσίμου Τηγμένου Ανθρακικού Άλατος (Molten Carbonate Fuel Cells)

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των MCFCs παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

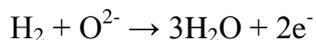
Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας γίνεται δυνατή η εσωτερική αναμόρφωση ελαφρών υδρογονανθράκων, όπως είναι το μεθάνιο	Το σύστημα παρουσιάζει αργή εκκίνηση, λόγω της προθέρμανσης που απαιτείται
Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας εξασφαλίζει υψηλή ποιότητα θερμότητας	Παρουσιάζουν χαμηλή ανοχή στις ενώσεις του θείου
Τα MCFCs παρουσιάζουν υψηλή απόδοση (περίπου 50 %), ιδιαίτερα όταν συγκεράζονται με μονάδες συμπαραγωγής ενέργειας και θερμότητας (περίπου 85 %)	Παρουσιάζουν υψηλές απαιτήσεις στα υλικά κατασκευής ώστε να μην διαβρώνονται, να παρουσιάζουν υψηλές αντοχές, εύκολη κατασκευή και να παραμένουν σταθερές οι διαστάσεις τους
Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται δεν έχουν υψηλό κόστος	Εμφανίζονται προβλήματα κατά τη λειτουργία επειδή ο ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε υγρή μορφή

2.3.2 Στοιχεία Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)

Η θερμοκρασία λειτουργίας ενός SOFC κυμαίνεται από 800 – 900 °C και η ηλεκτρική απόδοσή τους βρίσκεται σε πολύ υψηλά ποσοστά, πολλές φορές προσεγγίζει το 70%. Τα κελιά καυσίμου αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούν στερεό ηλεκτρολύτη ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια, η οποία στις θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFCs παρουσιάζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Ως φορείς φορτίου δρουν τα ιόντα O^{2-} , που άγονται μέσω του ηλεκτρολύτη από την κάθοδο προς την άνοδο. Στα SOFCs τα ηλεκτρόδια της ανόδου είναι κεραμομεταλλικά υλικά με μεταλλική φάση το νικέλιο, ενώ της καθόδου αποτελούνται από υλικά με περοβσκιτική δομή (ABO_3). Για την κατασκευή της συστοιχίας από SOFCs ως συνδέτης χρησιμοποιούνται είτε κράματα χρωμίου, είτε ωστενιτικός χάλυβας, ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα στοιχείο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι [5,7]:

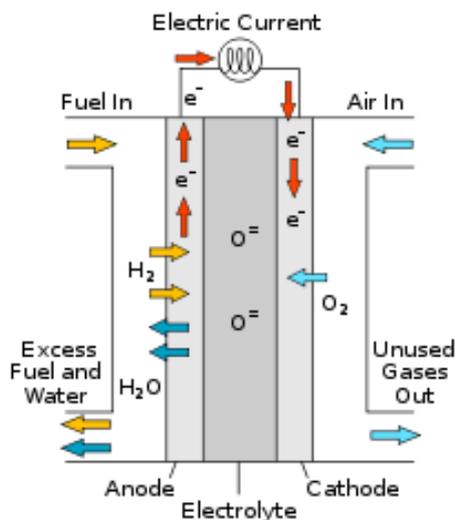
Στην άνοδο:



Στην κάθοδο:



Οι συνολικές αντιδράσεις στο κελί είναι:



Εικόνα 2.3.2.1: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας Στοιχείου Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των SOFCs παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

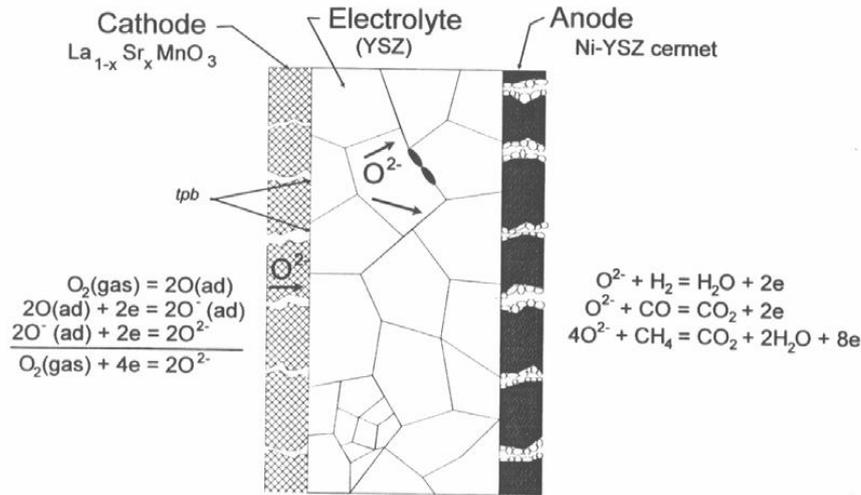
Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Ο ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε στερεή μορφή, με αποτέλεσμα η λειτουργία τους να αντιμετωπίζει λιγότερα προβλήματα σε σχέση με τα κελιά που χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτες σε υγρή μορφή	Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των SOFCs καθιστά την επιλογή υλικών δύσκολη ως προς τις ιδιότητες που πρέπει να συγκεντρώνουν
Η κατασκευή τους είναι εύκολη	Τα κεραμικά υλικά που χρησιμοποιούνται δεν επιτρέπουν την κατασκευή κελιών με μεγάλες διαστάσεις, λόγω της ψαθυρότητας που

	παρουσιάζουν
Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών η εσωτερική αναμόρφωση υδρογονανθράκων είναι εφικτή	Η ανοχή σε ενώσεις του θείου είναι περιορισμένη
Παράγουν υψηλής ποιότητας θερμότητα	
Η απόδοση τους βρίσκεται σε υψηλά ποσοστά, συγκεκριμένα εμφανίζουν τις μεγαλύτερες αποδόσεις σε σύγκριση με όποια άλλη κατηγορία κελιών καυσίμου	
Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται δεν έχουν αυξημένο κόστος	

Κεφάλαιο 3

Κελία Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη

3.1 Βασική αρχή λειτουργίας – Βασικά δομικά στοιχεία



Εικόνα 3.1.1: Σχηματική αναπαράσταση SOFC

Βασικά δομικά στοιχεία:

1. Κάθοδος
2. Στερεός ηλεκτρολύτης
3. Άνοδος

Στα βασικά δομικά στοιχεία ενός SOFC συγκαταλέγονται τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου, ενώ το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό αυτής της κατηγορίας είναι ο στερεός ηλεκτρολύτης.

Όσον αφορά στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου έχει αναφερθεί ότι η κάθοδος αποτελείται από La- manganite και η άνοδος από Ni/8YSZ cermet.

Επίσης, σε προηγούμενο κεφάλαιο έγινε γνωστό ότι ο στερεός ηλεκτρολύτης αποτελείται από οξείδιο της ζirkονίας σταθεροποιημένο με οξείδιο της ύττριας.

Η βασική φιλοσοφία λειτουργίας ενός SOFC έγκειται στην αναγωγή του οξειδωτικού μέσου, που μπορεί να είναι οξυγόνο ή αέρας σε ιόντα O^{2-} , τα οποία άγονται μέσω του ηλεκτρολύτη από το ηλεκτρόδιο της καθόδου σε αυτό της ανόδου. Στην άνοδο τροφοδοτείται το καύσιμο, όπου οξειδώνεται και τα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται ελευθερώνονται στο εξωτερικό κύκλωμα του κελιού, προκειμένου να ανάγουν το οξειδωτικό μέσο. Με βάση το παραπάνω, εξασφαλίζεται η συνεχής ροή ηλεκτρονίων, άρα και η παραγωγή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος [7,22,23].

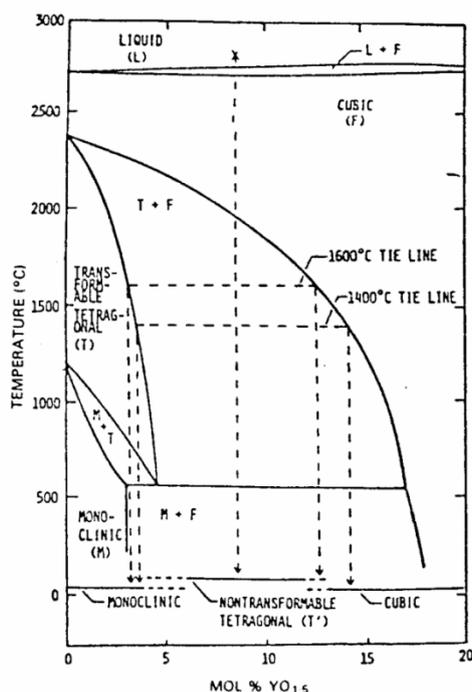
Στη συνέχεια, θα αναφερθούμε διεξοδικά στα βασικά στοιχεία ενός κελιού καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC).

3.2 Στερεός Ηλεκτρολύτης

Ένας στερεός ηλεκτρολύτης για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα SOFC θα πρέπει να πληροί συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, όπως είναι η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, η μηδενική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, η χημική σταθερότητα, η μηχανική αντοχή και η αέρια στεγανότητα, ώστε να μην είναι δυνατή η ανάμιξη του οξειδωτικού μέσου με το καύσιμο και παράλληλα να είναι χαμηλό το κόστος.

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά βρίσκουν απήχηση στη σταθεροποιημένη ζirkονία. Η σταθεροποίηση αυτή πετυχαίνεται με την προσθήκη κατιόντων παρόμοιας ιοντικής ακτίνας με το ζirkόνιο (Zr).

Άξια αναφοράς κρίνεται η περιγραφή των κρυσταλλικών δομών, καθώς και των φάσεων της ζirkονίας (ZrO_2). Βοηθητικό εργαλείο στο παραπάνω αποτελεί το διάγραμμα των φάσεων του οξειδίου του ζirkονίου που ακολουθεί.



Διάγραμμα 3.2.1: Διάγραμμα των φάσεων του οξειδίου του ζirkονίου σε συνάρτηση με το ποσοστό προσθήκης της ύττριας

Παρατηρούνται οι εξής φάσεις της κρυσταλλικής δομής της ζirkονίας.

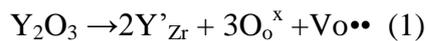
Η καθαρή ζirkονία (ZrO_2) κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα για θερμοκρασίες μικρότερες από 1127 °C. Στη θερμοκρασιακή περιοχή 1127 – 2369 °C η καθαρή ζirkονία κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό κρυσταλλικό

σύστημα. Ενώ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 2369 °C, κρυσταλλώνεται στο κυβικό κρυσταλλικό σύστημα.

Έχει παρατηρηθεί ότι η ζirkονία στην κυβική της δομή έχει άριστες ιδιότητες ως ιοντικός αγωγός. Βέβαια οι θερμοκρασίες που σταθεροποιούν αυτή τη δομή είναι ιδιαίτερα υψηλές οπότε έχει μεγάλη σημασία η σταθεροποίηση της δομής αυτής και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η σταθεροποίηση αυτή γίνεται εφικτή με την προσθήκη κατιόντων διαφορετικού σθένους, αλλά παρόμοιας ιοντικής ακτίνας με αυτή του ζirkονίου όπως είναι το Ca^{2+} , το Y^{3+} , και το Sc^{3+} . Το πιο συνηθισμένο κατιόν σταθεροποίησης της ζirkονίας αποτελεί το ύτριο (Y^{3+}) στην οξειδωμένη του μορφή της ύττριας (Y_2O_3). Το παραπάνω συμβαίνει διότι το κόστος της ύττριας είναι χαμηλό και η ποσότητα που απαιτείται στη φύση ικανοποιητική σε σχέση με τα υπόλοιπα κατιόντα.

Η ένωση που δημιουργείται ονομάζεται ζirkονία σταθεροποιημένη με ύτριο (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ).

Η σταθεροποίηση της ζirkονίας γίνεται με την αντικατάσταση του Zr^{4+} από το Y^{3+} στο πλέγμα. Το παραπάνω οδηγεί το σχηματισμό κενών ενδοπλεγματοικών θέσεων ιόντων οξυγόνου που αποτελούν τους φορείς της αγωγιμότητας, η κινητικότητά τους στο πλέγμα αποτελεί την ιοντική αγωγιμότητα. Στην ουσία με την προσθήκη του Y^{3+} δημιουργούνται ατέλειες στο πλέγμα. Αυτός ο σχηματισμός ατελειών στο πλέγμα μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση (1), στην οποία χρησιμοποιούνται συμβολισμοί Kroger – Vink:



Η αντιστοιχία των παραπάνω συμβολισμών είναι η εξής:

Το Y'_{Zr} αντιστοιχεί στο ιόν Y^{3+} .

Το ιόν Y^{3+} αντικαθιστά ένα ιόν Zr^{4+} , με αποτέλεσμα το κρυσταλλικό πλέγμα της ζirkονίας να εμφανίζει σχετικό φορτίο $^{-1}$.

Το $\text{O}_\text{o}^{\times}$ αντιστοιχεί σε ιόν O^{2-} .

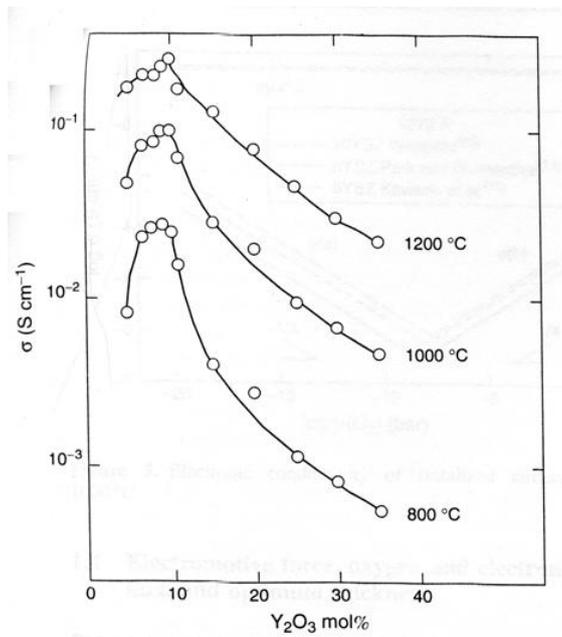
Το $\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$ αντιστοιχεί σε κενή ενδοπλεγματοική θέση ιόντος O^{2-} με σχετικό φορτίο $^{2-}$.

Παρατηρώντας την εξίσωση αντλείται το συμπέρασμα ότι η αντικατάσταση δύο ιόντων Zr^{4+} από δύο Y^{3+} , οδηγεί στη δημιουργία μιας κενής θέσης ιόντος O^{2-} .

Η ιοντική αγωγιμότητα (σ) της ζιρκονίας (ZrO_2) σταθεροποιημένης με ύττρια (Y_2O_3) περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius: $\sigma = (A/T) \exp(-E_A/K_B \cdot T)$, όπου A ονομάζεται προεκθετικός παράγων και εκφράζει συγκεντρωτικά όλους τους παράγοντες, που επιδρούν στην ιοντική αγωγιμότητα με εξαίρεση την ενέργεια ενεργοποίησης. Ο συμβολισμός E_A αναφέρεται στην ενέργεια ενεργοποίησης για την μετακίνηση του ιόντος από τη θέση του σε μια γειτονική, τέλος K_B είναι η σταθερά Boltzmann.

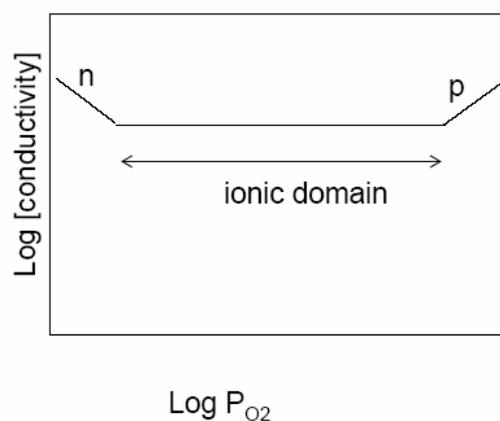
Από το διάγραμμα (3.2.2) της ιοντικής αγωγιμότητας της ζιρκονίας σταθεροποιημένης με ύττρια, συναρτήσει της συγκέντρωσης του ιόντος προσθήκης, δηλαδή της ύττριας, προκύπτει το συμπέρασμα ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της ύττριας μετά από ένα σημείο, η ιοντική αγωγιμότητα της YSZ αρχίζει να μειώνεται. Αυτό συμβαίνει διότι σε υψηλές συγκεντρώσεις του ιόντος προσθήκης, μειώνονται οι ατέλειες του πλέγματος (κενά οξυγόνου Vo), που είναι διαθέσιμες για ιοντική αγωγιμότητα, καθώς σχηματίζονται σύμπλοκες δομές μεταξύ των κενών οξυγόνου και των ιόντων Y^{3+} (λόγω αυξημένης έλξης μεταξύ τους) ή ακόμη και συμπλέγματα μεταξύ τους, τα οποία μειώνουν δραστικά την κινητικότητα των κενών οξυγόνου.

Επίσης, παρατηρείται ότι η ιδανική συνθήκη, ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη ιοντική αγωγιμότητα κυμαίνεται στις συγκεντρώσεις της ύττριας που εξασφαλίζουν την πλήρη σταθεροποίηση του κυβικού πλέγματος. Έτσι, ως ηλεκτρολύτης στα SOFCs επιλέγεται η πλήρως σταθεροποιημένη ζιρκονία με προσθήκη κατιόντος ύττριας σε ποσοστό 8mol % (8YSZ). Το προαναφερθέν εξασφαλίζει ότι κατά τη διάρκεια της λειτουργίας ενός SOFC δεν είναι δυνατόν να υπάρξουν μετασχηματισμοί φάσεων της ζιρκονίας [24, 25, 26].



Διάγραμμα 3.2.2: Ιοντική αγωγιμότητα του YSZ ως εξάρτηση της περιεκτικότητας του ιόντος προσθήκης

Είναι γνωστό ότι όλα τα οξείδια εκτός από ιοντική παρουσιάζουν και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Βέβαια, οι τιμές της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας διαφέρουν από οξείδιο σε οξείδιο και επηρεάζονται από ισχυρές οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες. Στην περίπτωση της YSZ παρατηρείται από το ηλεκτρολυτικό πεδίο του διαγράμματος (3.2.3) ότι η ιοντική αγωγιμότητα κυριαρχεί [26].



Διάγραμμα 3.2.3: Ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της YSZ

3.3 Ηλεκτρόδια

Στην περίπτωση των ηλεκτροδίων βασικό ρόλο διαδραματίζει η επιλογή των κατάλληλων υλικών. Κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια θεωρούνται τα υλικά που χαρακτηρίζονται από: υψηλή ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα, ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα, δηλαδή το ηλεκτρόδιο να καταλύει τις ηλεκτροχημικές και χημικές αντιδράσεις, χημική σταθερότητα, πορώδη μικροδομή, ώστε να είναι δυνατή η διάχυση των αερίων προς τα σημεία που λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις, υψηλή σταθερότητα μικροδομής, μηχανική συμβατότητα σε σχέση με τα άλλα δομικά στοιχεία του κελιού καθώς και χαμηλό κόστος [22].

3.3.1 Ηλεκτρόδιο ανόδου

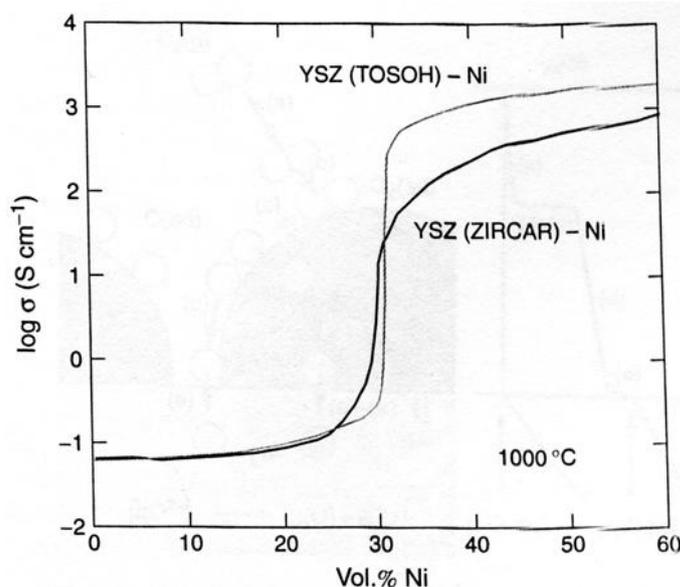
Έχει αναφερθεί ότι στα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη στην άνοδο λαμβάνει χώρο η ηλεκτροχημική οξείδωση του καυσίμου. Ως καύσιμο χρησιμοποιείται το υδρογόνο, όπου με τη βοήθεια των συμβολισμών Kroger – Vink η ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου είναι:



Οι συνθήκες που επικρατούν είναι ισχυρά οξειδωτικές, επομένως τα υλικά που απαρτίζουν το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να εξασφαλίζουν σε αυτές τις συνθήκες υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Σε αυτές τις απαιτήσεις μπορούν να ανταποκριθούν καθαρά πορώδη μεταλλικά ηλεκτρόδια. Έτσι, έχει μελετηθεί πληθώρα μετάλλων, όπως Ni, Co, Fe, Pt, Mn, Ru, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά στα ηλεκτρόδια της ανόδου ενός SOFC. Από ερευνητικές μελέτες έχει διαπιστωθεί πως το Ni έχει υψηλότερη ηλεκτροχημική ενεργότητα για την αντίδραση της οξείδωσης του υδρογόνου, καθώς και χαμηλότερο κόστος σε σχέση με τα άλλα μέταλλα. Ωστόσο η χρήση καθαρού νικελίου ως άνοδος στα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη δεν είναι δυνατή, διότι εμφανίζεται αφενός αστάθεια της μικροδομής του όταν αυτό εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες και αφετέρου μηχανική ασυμβατότητα με το στερεό ηλεκτρολύτη του κελιού. Για να μην εμφανίζονται τα παραπάνω το νικέλιο χρησιμοποιείται ως άνοδος στα SOFCs, αφού συνεργαστεί με κάποιο κεραμικό υλικό. Έτσι, ως ηλεκτρόδια ανόδου χρησιμοποιούνται κεραμομεταλλικά υλικά (cermet), με μεταλλική φάση το νικέλιο και κεραμική τη ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (8YSZ). Αυτή η κεραμική φάση κρίνεται

απαραίτητη γιατί προσδίδει χαρακτηριστικά ιδιαίτερης σημασίας. Αρχικά, υποστηρίζει τα σωματίδια του νικελίου, παρεμποδίζοντας τη συσσωμάτωση τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, γίνεται δυνατή η κίνηση ιόντων O^{2-} εντός του ηλεκτροδίου της ανόδου, μειώνεται η θερμική διαστολή του κεραμομεταλλικού υλικού, καθώς επίσης βελτιώνεται η μηχανική του συμβατότητα με το στερεό ηλεκτρολύτη.

Οι αναλογίες των δύο φάσεων είναι ένας κρίσιμος παράγοντας που πρέπει να εξετάζεται, αφού καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του κεραμομεταλλικού υλικού. Τα στοιχεία που επηρεάζονται από τις αυξομειώσεις της περιεκτικότητας του Ni είναι η μηχανική συμβατότητα του κεραμομεταλλικού υλικού όπως και η ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα. Έτσι με την αύξηση της περιεκτικότητας του Ni στο σύνθετο υλικό (Ni/8YSZ) αυξάνεται η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του υλικού, ενώ παράλληλα μειώνεται η ιοντική αγωγιμότητα, αφού μειώνεται και η περιεκτικότητα στο YSZ, που λειτουργεί ως ιοντικός αγωγός. Ταυτόχρονα μειώνεται η μηχανική συμβατότητα του κεραμομεταλλικού υλικού. Κρίνεται λοιπόν απαραίτητος ο ακριβής υπολογισμός της περιεκτικότητας του Ni στο (Ni/8YSZ). Από το διάγραμμα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του Ni/8YSZ συναρτήσει της περιεκτικότητας του Ni (διάγραμμα 3.3.1.1) παρατηρείται ότι η οριακή τιμή μετάβασης της μητρικής φάσης από κεραμική σε μεταλλική αντιστοιχεί σε αναλογία 30% vol σε Ni. Για περιεκτικότητες κάτω των 30 vol % σε Ni, το κεραμομεταλλικό υλικό συμπεριφέρεται περισσότερο ως ιοντικός αγωγός, ενώ για περιεκτικότητες άνω των 30 vol % σε Ni, παρατηρείται αλλαγή του μηχανισμού αγωγής και κυριαρχεί η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Από τα παραπάνω, αντλείται το συμπέρασμα ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα του Ni στο κεραμομεταλλικό υλικό με μεταλλική φάση το Ni και κεραμική την 8YSZ κυμαίνεται από 35 – 45 vol % σε Ni. Τα σωματίδια του Ni και του YSZ αποτελούν τις διόδους αγωγής των ηλεκτρονίων μέσω του Ni και των ιόντων του O^{2-} μέσω της YSZ, εντός του ηλεκτροδίου [21, 22, 23].

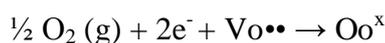


Διάγραμμα 3.3.1.1: Ηλεκτρική αγωγιμότητα του κεραμομεταλλικού υλικού Ni / 8YSZ ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Ni.

Τα σημεία βασικής σημασίας κατά την κατασκευή ενός κεραμομεταλλικού υλικού Ni / 8YSZ είναι η ικανοποιητική διασπορά των σωματιδίων του Ni, ώστε να υπάρχει συνεχής μεταλλικός αγωγός για την κίνηση των ηλεκτρονίων, η καλή επαφή των σωματιδίων της YSZ, ώστε να εξασφαλίζεται η αγωγή των ιόντων O^{2-} προς τα σημεία της αντίδρασης καθώς και η καλή συνάφεια μεταξύ των σωματιδίων του Ni και της YSZ, ώστε να μην εμφανίζονται προβλήματα στη σταθερότητα του κεραμομεταλλικού υλικού Ni / 8YSZ κατά την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες [22].

3.3.2 Ηλεκτρόδιο καθόδου

Στην κάθοδο των SOFCs λαμβάνει χώρα η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Χρησιμοποιώντας τους συμβολισμούς Kroger – Vink η αντίδραση της αναγωγής μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

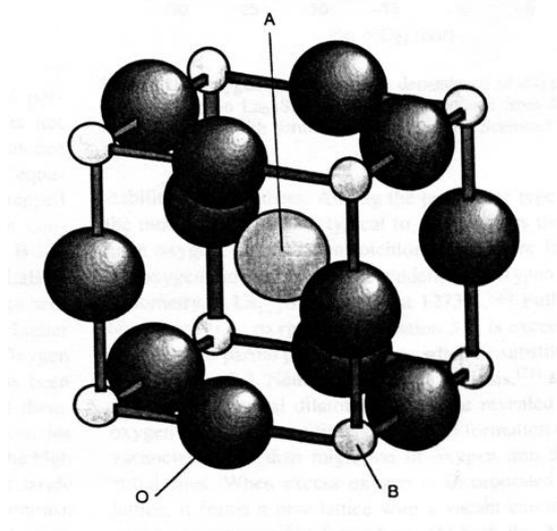


Ως υλικά καθόδου έχουν μελετηθεί διάφορα ευγενή μέταλλα και οξειδία μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, από τα ευγενή μέταλλα έχουν μελετηθεί ο λευκόχρυσος, ο χρυσός και ο άργυρος. Ο λευκόχρυσος παρουσιάζει καταλυτική ενεργότητα, αλλά περιορίζεται σε ερευνητικές δραστηριότητες λόγω του υψηλού κόστους του. Ο χρυσός δεν είναι αρκετά ενεργός καταλυτικά στην απαιτούμενη

αντίδραση, με αποτέλεσμα να απορρίπτεται. Ο άργυρος, από την άλλη, ενώ είναι αρκετά ενεργός, δεν είναι δυνατή η εφαρμογή του, εξαιτίας του σημείου τήξης του (961°C), που βρίσκεται ενδιάμεσα στη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού.

Έτσι το ενδιαφέρον των ερευνητών στράφηκε προς τα οξειδία περοβσκιτικής δομής, όπως LaCoO_3 , LaFeO_3 , LaMnO_3 με αντικατάσταση των θέσεων που καταλαμβάνει το La από αλκαλικές γαίες (Ca, Sr), δηλαδή τη δημιουργία οξειδίων περοβσκιτικής δομής του τύπου $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$. Τα προαναφερθέντα οξειδία εμφανίζουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων, όπως υψηλή ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα, καθώς και ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα για την αναγωγή του οξυγόνου, αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο καθοδικό ηλεκτρόδιο των SOFCs. Με βάση τα παραπάνω, κρίνεται πως τα ενισχυμένα οξειδία περοβσκιτικής δομής με αλκαλικές γαίες είναι ικανά για να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια καθόδου στα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

Το οξείδιο που έχει επιλεγεί για να χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο καθόδου είναι το ενισχυμένο με στοιχεία αλκαλικών γαιών μικό οξείδιο λανθανίου μαγγανίου με χημικό τύπο $(\text{La, Sr})\text{MnO}_3$ (LSM), το οποίο έχει περοβσκιτική δομή του τύπου (ABO_3) . Οξειδία του τύπου LaCoO_3 και LaFeO_3 απορρίπτονται, διότι αντιδρούν δραστικά με το στερεό ηλεκτρολύτη, σχηματίζοντας μη αγωγίμες φάσεις.



Εικόνα 3.3.2.1: Το κρυσταλλικό πλέγμα της περοβσκιτικής δομής (ABO_3).

Με βάση τη σχηματική αναπαράσταση του κρυσταλλικού πλέγματος της περοβσκιτικής δομής (ABO_3) (εικόνα 3.3.2.1), η θέση A αποτελείται από στοιχεία αλκαλικών γαιών και λανθανίου, τα οποία είναι περιστοιχισμένα από 12 ιόντα οξυγόνου, ενώ η θέση B αποτελείται από ιόντα μαγγανίου.

Το μικτό οξείδιο (La, Sr) MnO_3 σε σχέση με το LaMnO_3 εμφανίζει βελτιωμένη χημική και μηχανική συμβατότητα με το στερεό ηλεκτρολύτη του SOFC (8YSZ) και υψηλότερη ηλεκτρονική αγωγιμότητα σε αναγωγικές συνθήκες.

Υπάρχει πληθώρα παραγόντων που πρέπει να ελεγχθούν ώστε το (La, Sr) MnO_3 να λειτουργεί αποτελεσματικά ως ηλεκτρόδιο καθόδου στα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Αρχικά, γίνεται περιορισμός της δραστηριότητας του La και του Sr με την εισαγωγή περίσσειας Mn σε ποσοστό μέχρι 10%. Η διαδικασία αυτή γίνεται διότι το La και το Sr αντιδρούν με τον ηλεκτρολύτη 8YSZ και σχηματίζουν φάσεις χαμηλής αγωγιμότητας ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, SrZrO_3), με αποτέλεσμα να μειώνεται σε μεγάλο βαθμό η απόδοση της καθόδου. Επίσης, για να αποφεύγονται προβλήματα σε ό,τι αφορά στην απόδοση της καθόδου, τα οποία δημιουργούνται από την αστάθεια της μικροδομής, οπότε σημαντικό κρίνεται κατά τη σύνθεση του LSM, η μικροδομή του να εξετάζεται εκτενώς [21, 22, 23].

Κεφάλαιο 4

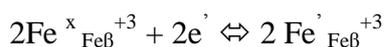
Κελί Ηλεκτρόλυσης Στερεού Ηλεκτρολύτη

Η τεχνολογία των κελιών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη λειτούργησε ως κινητήρια σκέψη στη διεξαγωγή ερευνητικών δραστηριοτήτων όσον αφορά στη δημιουργία διαφόρων συσκευών παραγωγής ενέργειας και υψηλής ποιότητας καυσίμων όπως υδρογόνου και μεθανίου.

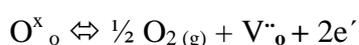
Πιο συγκεκριμένα, έρευνες έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους στην δημιουργία συσκευής η οποία λειτουργεί ως αντίστροφο κελί καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (solid oxide electrolysis cell, SOEC) με σκοπό την παραγωγή καυσίμου. Η συσκευή αυτή όπως και τα υπόλοιπα κελία καυσίμου αποτελείται από τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου καθώς και από τον ηλεκτρολύτη που βρίσκεται σε στερεά μορφή. Συγκεκριμένα:

- Το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτελείται από μαγνητίτη κατασκευασμένο σε κλίμακα νάνο.
- Το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτελείται από $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) περοβσκιτικής δομής του τύπου ABO_3 .
- Ο στερεός ηλεκτρολύτης αποτελείται από ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια στην κυβική δομή (8YSZ).

Από τα βασικά δομικά στοιχεία ενός (SOEC) γίνεται αντιληπτό ότι η κύρια ανατροπή προέρχεται από τη σύσταση του ηλεκτροδίου της καθόδου. Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτροδίου βασίζεται στην αντίδραση της αναγωγής του μαγνητίτη όπου με την βοήθεια των συμβολισμών Kroger – Vink η αντίδραση είναι



Από την παραπάνω αντίδραση προκύπτει ότι στο πλέγμα του μαγνητίτη δημιουργούνται κενά οξυγόνου λόγω της δημιουργίας της φάσης του φερριτή. Το παραπάνω συμβαίνει όταν το σύστημα είναι κλειστό δηλαδή όταν διαρρέουν την κάθοδο ηλεκτρόνια. Τα ιόντα του οξυγόνου κινούνται μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη προς την άνοδο. Η κίνηση αυτή επιτρέπεται δεδομένου του γεγονότος ότι ο στερεός ηλεκτρολύτης αποτελείται από YSZ που όπως έχει αναφερθεί και στην θεωρία των κελιών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη έχει άριστη ιοντική αγωγιμότητα. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην άνοδο με την βοήθεια των συμβολισμών Kroger – Vink είναι η εξής



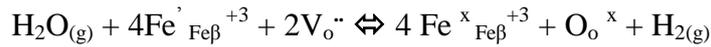
Στη συνέχεια όταν το κύκλωμα είναι ανοιχτό στο ηλεκτρόδιο της καθόδου τα κενά από την διαφυγή του οξυγόνου εξακολουθούν να υπάρχουν, γίνεται παροχή

$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ ή CO_2 ή ακόμα και των δύο μαζί. Σε αυτή την περίπτωση, οι αντιδράσεις που διαδραματίζονται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου με την βοήθεια των συμβολισμών Kroger – Vink είναι οι ακόλουθες

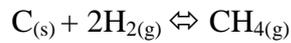
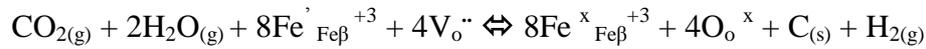
- Όταν πρόκειται για παροχή CO_2



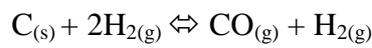
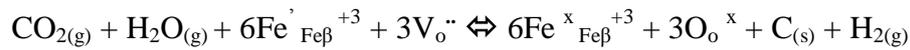
- Όταν πρόκειται για παροχή H_2O



- Όταν πρόκειται για παροχή CO_2 και H_2O σε θερμοκρασία λειτουργίας μικρότερη από 600°C



- Όταν πρόκειται για παροχή CO_2 και H_2O σε θερμοκρασία λειτουργίας μεγαλύτερη από 600°C



[28]

Κεφάλαιο 5

Μέθοδοι παρασκευής επικαλύψεων

Ένα από τα βασικά κοινά στοιχεία της δομής των κελιών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη και των κελιών ηλεκτρόλυσης στερεού ηλεκτρολύτη είναι ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος αποτελείται από (8YSZ) σε στερεή μορφή. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε μέσω της εκπόνησης πειραμάτων η σύνθεση αυτού του ηλεκτρολύτη μέσω της μεθόδου των επικαλύψεων.

Οι μέθοδοι παρασκευής που προτιμώνται για την παραγωγή νανο-κόνεων είναι οι υγρές χημικές μέθοδοι όπως αυτή της συγκαταβύθισης και της διάλυσης – ζελατινοποίησης (sol – gel), οι οποίες δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα από πλευράς ομοιογένειας, σύνθεσης, χημικής καθαρότητας και κοκκομετρίας. Η βασική αρχή αυτών των μεθόδων είναι ότι χρησιμοποιούν ως πρόδρομα υλικά, υγρά αντιδραστήρια που περιέχουν τα στοιχεία (μέταλλα και αμέταλλα) από τα οποία αποτελείται η προς σύνθεση κεραμική σκόνη. Κύρια χαρακτηριστικά της σύνθεσης στην υγρή φάση είναι η αυξημένη ομοιογένεια και η δυνατότητα χημικής αντίδρασης των συστατικών μεταξύ τους. Κανένας τρόπος “συμβατικής” ανάμιξης στερεών σωματιδίων δεν μπορεί να πετύχει την ομοιογένεια που επιτυγχάνεται στο υγρό διάλυμα.

Επομένως, τα περισσότερα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων οφείλονται στην δυνατότητα ανάμιξης σε μοριακό επίπεδο, και η όλη πρόκληση της διαδικασίας σύνθεσης του κεραμικού προϊόντος έγκειται ακριβώς στο να διατηρηθεί όσο το δυνατόν περισσότερη από αυτήν την ομοιογένεια στο τελικό προϊόν.

Οι δύο αυτές μέθοδοι επιτρέπουν την σύνθεση εξαιρετικά ενεργών προϊόντων υψηλής ειδικής επιφάνειας, την εύκολη και καλά ελεγχόμενη ενσωμάτωση άλλων συστατικών όπως προωθητές ή σταθεροποιητές, την ρύθμιση της δομής των πόρων των προϊόντων, με την μέθοδο διάλυσης – ζελατινοποίησης να παρουσιάζει το επιπλέον πλεονέκτημα της σύνθεσης εξαιρετικά ενεργών καταλυτών ταυτόχρονα με την μορφοποίηση τους, κυρίως μέσω της απόθεσής τους σε πορώδη υποστρώματα με την μορφή ταινιών ή μεμβρανών.

Σκόνες που παράγονται με την μέθοδο της συγκαταβύθισης στην συνέχεια μετατρέπονται σε αιωρήματα (πολφούς) για τον εμποτισμό των κεραμικών μονόλιθων. Διαφορετικά με την μέθοδο sol – gel ο εμποτισμός των κυψελοειδών κεραμικών μπορεί να γίνει κατευθείαν από το διάλυμα και κατόπιν με ξήρανση και θερμική κατεργασία να σχηματιστεί η επικάλυψη στα τοιχώματα του μονόλιθου. Με

αυτόν τον τρόπο μπορεί να αποφευχθεί η σύνθεση κόνεων ή η προετοιμασία πολφών ωστόσο εμφανίζεται και πλήθος προβλημάτων όπως οι χαμηλές τιμές φορτίου (βάρους) της επικάλυψης που επιτυγχάνονται ανά εμποτισμό στον κεραμικό μονόλιθο, η τάση ανάπτυξης ρωγμών, το ξεφλούδισμα στην επικάλυψη λόγω της απομάκρυνσης μεγάλων ποσοτήτων πτητικών συστατικών και τέλος η διείσδυση του διαλύματος στην πορώδη δομή του υποστρώματος καθιστώντας τον καταλύτη απρόσιτο στα αέρια αντιδρώντα. Εν αντιθέσει, βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου της συγκαταβύθισης, σε σχέση με αυτήν του sol - gel, είναι ότι στο τελικό προϊόν (μικτό ίζημα υδροξειδίων) δεν περιέχονται νιτρικά, θειικά, ή χλωριούχα ιόντα. Με την μέθοδο αυτή λαμβάνονται υδροξείδια ως τελικά προϊόντα με την μετατροπή τους σε οξείδια κατά την θερμική κατεργασία να αποτελεί μία εύκολη διαδικασία.

5.1 Μέθοδος συγκαταβύθισης

Με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης (Coprecipitation) σύμπλοκα τα οποία περιέχουν τα επιθυμητά μεταλλικά οξείδια διαλύονται σε κοινό διαλύτη. Στη συνέχεια με την προσθήκη ορισμένης ποσότητας κάποιου μέσου εξουδετέρωσης αλλάζει το Ρh του διαλύματος και σχηματίζονται μη διαλυτές ενώσεις. Αυξανόμενη η συγκέντρωσή τους μας οδηγεί σε υπέρκορο διάλυμα με συνέπεια την καταβύθιση αυτών των ενώσεων.

Τα μέσα εξουδετέρωσης που χρησιμοποιούνται είναι πολλά και με ποικίλες διαφορές μεταξύ τους όπως βάσεις, συμπλοκοποιητές και ανιόντα αδιάλυτου άλατος (οξαλικά, ανθρακικά και κιτρικά άλατα κ.α.).

Παράγοντες που επηρεάζουν την μέθοδο της συγκαταβύθισης είναι:

1. Το pH
2. Η συγκέντρωση του μέσου συγκαταβύθισης

Σημειώνεται ότι οι τιμές των παραγόντων αυτών θα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να εξασφαλίζεται ο υψηλότερος βαθμός υπερκορεσμού για όλα τα διαλυμένα μέταλλα ταυτόχρονα.

3. Ο χρόνος αντίδρασης
4. Η θερμοκρασία

Επιπλέον θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη σημασία στον εξοπλισμό για την επίτευξη πλήρους ανάμειξης μεταξύ των πρόδρομων διαλυμάτων και του μέσου εξουδετέρωσης.

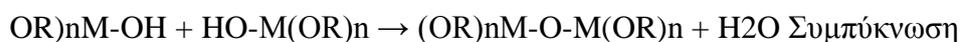
5.2 Μέθοδος λύματος – πηκτής (sol-gel)

Η μέθοδος λύματος-πηκτής (SOLution-GELation) εντάσσεται στις υγρές χημικές μεθόδους σύνθεσης κεραμικών κόνεων. Η σύνθεση κεραμικών υλικών μέσω της μεθόδου αυτής περιλαμβάνει την διάλυση πρόδρομων οργανομεταλλικών αντιδραστηρίων σε οργανικούς διαλύτες (αλκοόλη) ή ανόργανων ενώσεων (συνήθως αλάτων) σε απιονισμένο νερό. Για παράδειγμα για την παραγωγή αλουμίνας, Al_2O_3 , χρησιμοποιούμε είτε οργανικά ($[(CH_3)_2CHO]_3Al$) είτε ανόργανα αντιδραστήρια (π.χ. $Al(NO_3)_3$). Σε επόμενο στάδιο πραγματοποιείται η υδρόλυση των πρόδρομων υλικών, που περιλαμβάνει την ένωση του ατόμου του μετάλλου με ένα υδροξυλικό ανιόν, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

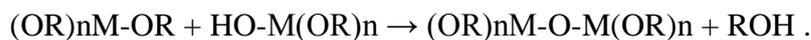


Όπου $M(OR)_n$: οργανικές ενώσεις (μεταλλικά αλκοξείδια) που αποτελούνται από μέταλλο M και κάποιο αλκύλιο R . Ανάλογα με την ποσότητα του νερού και την παρουσία καταλύτη, η υδρόλυση μπορεί να είναι πλήρης (όλη η ομάδα των $-OR$ αντικαθίσταται από το OH^-):

$M(OR)_n + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nROH$ ή μερική, δηλαδή να σταματήσει όταν το μεταλλικό στοιχείο έχει μερικώς υδρολυθεί, $M(OR)_{n-m}(OH)_m$. Μόρια που έχουν μερικώς υδρολυθεί μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους με αντιδράσεις συμπύκνωσης, όπως ακολούθως:



ή



Εξ' ορισμού, η συμπύκνωση ελευθερώνει ένα μικρό μόριο νερού ή αλκοόλης και συνήθως πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη (οξέος ή βάσεως). Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης και πολυμερισμού που λαμβάνουν χώρα οδηγούν σιγά-σιγά στη δημιουργία ενός μεγαλομορίου που εκτείνεται σε όλο το χώρο του αρχικού διαλύματος. Το σημείο σχηματισμού αυτού του τελικού μεγαλομορίου ορίζεται ως το σημείο ζελατινοποίησης και οδηγεί στην δημιουργία ενός πηκτώματος (gel), δηλαδή

ενός συνεχούς στερεού σκελετού που εγκλείει μια επίσης συνεχή υγρή φάση. Αυτό το πήκτωμα κατά την έψηση μετασχηματίζεται στο τελικό κεραμικό προϊόν.

Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των προϊόντων που παράγονται από την εφαρμογή της μεθόδου σχετίζονται με τις παραμέτρους που επηρεάζουν τις αντιδράσεις υδρόλυσης, συμπύκνωσης-πολυμερισμού. Οι παράμετροι αυτοί αφορούν στη συγκέντρωση του διαλύτη, το pH, τη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις και το χρόνο αντίδρασης, τη φύση και τη συγκέντρωση του καταλύτη, την αναλογία H₂O/M (r) και τη θερμοκρασία έψησης.[31, 32, 33, 34, 35]

Κεφάλαιο 6

Πειραματικό Μέρος

6.1 Παραγωγή Sol – Gel

Το πειραματικό μέρος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας περιλαμβάνει σε πρώτο στάδιο, τη δημιουργία sol – gel ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια. Αυτός ο τύπος ζirkονίας (YSZ) είναι ιδιαίτερα χρήσιμος στο συγκεκριμένο τύπο κελιών καυσίμου, διότι προσδίδει τα χαρακτηριστικά του ισχυρού ιοντικού αγωγού που έχουν περιγραφεί σε προηγούμενη παράγραφο.

Αρχικά για την επίτευξη της πειραματικής διαδικασίας δημιουργήθηκε στερεή υδρογέλη (sol-gel) ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια, που σκοπό είχε την εμβάπτιση κατάλληλων υποστρωμάτων, ώστε να δημιουργηθεί επικάλυψη. Το Sol – Gel που χρησιμοποιήθηκε απαρτίζεται από H_2O , αιθυλοακετόνη (Acac), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ και HNO_3 σε αναλογίες ώστε να προκύπτει επικάλυψη YSZ. Οι αναλογίες αυτές έχουν ως εξής, $C_{\text{Zr}} = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,16$, $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)\text{CH}_3]_4$. $R = [\text{acac}] / \{[\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4] + [\text{Y}(\text{NO}_3)_3]\} = 0,7$ και $W = [\text{H}_2\text{O}] / \{[\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4] + [\text{Y}(\text{NO}_3)_3]\} = 10$. Όλη η διαδικασία περιλαμβάνει τρία στάδια. Σε πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε η διάλυση του Zr-isopropoxide σε προπανόλη, η προσθήκη εθυλοακετόνης καθώς και η διάλυση του συμπλόκου της ύττριας ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) σε νερό. Το δεύτερο στάδιο αποτελείται από την ανάμιξη των δύο παραπάνω διαλυμάτων και την ανάδυσή τους για τριάντα λεπτά ενώ τέλος, το τρίτο στάδιο περιλαμβάνει την προσθήκη HNO_3 στο διάλυμα του δεύτερου σταδίου και ανάδευση για τριάντα λεπτά. Όλη η παραπάνω διαδικασία γίνεται υπό ήπια και σταθερή θερμοκρασία [27, 29, 30].

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων όπου σε κάθε πείραμα εξετάζονταν οι ιδιότητες του αιωρήματος σε σχέση με τις αλλαγές που πραγματοποιούνταν στις ποσότητες των στοιχείων. Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας (πίνακας 6.1.1) με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν και με τις αντίστοιχες ποσότητες των στοιχείων.

Πίνακας 6.1.1 Τα πειράματα της πρώτης πειραματικής διαδικασίας και οι αντιστοιχες ποσότητες των στοιχείων.

Κωδικός Πειράματος	Ποσότητες Στοιχείων
1.1	Zr(OC ₃ H ₇) ₄ = 8,189 gr Y(NO ₃) ₃ 6H ₂ O = 1,532 gr Acac = 2,721 ml H ₂ O = 5,22 ml Propanol = 42,06 ml HNO ₃ = 0,058 mol
1.2	Zr(OC ₃ H ₇) ₄ = 8,189 gr Y(NO ₃) ₃ 6H ₂ O = 1,532 gr Acac = 2,721 ml H ₂ O = 6,899 ml Propanol = 42,06 ml
1.3	Zr(OC ₃ H ₇) ₄ = 24,567 gr Y(NO ₃) ₃ 6H ₂ O = 4,596 gr Acac = 2,721 ml H ₂ O = 6,899 ml Propanol = 42,06 ml
1.4	Zr(OC ₃ H ₇) ₄ = 24,567 gr Y(NO ₃) ₃ 6H ₂ O = 4,596 gr Acac = 2,721 ml H ₂ O = 20,7 ml Propanol = 42,06 ml

6.2 Παραγωγή πολφού από σκόνη YSZ – Επικαλύψεις στον πολφό

Μετά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας της παραγωγής του Sol – Gel ακολούθησε η παραγωγή πολφού με σκόνη YSZ με σκοπό να ξεπεραστεί το

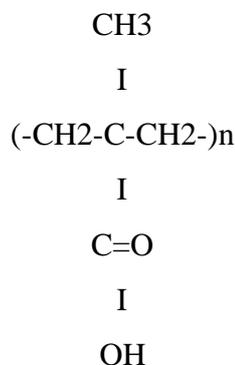
εμπόδιο του υψηλού ιξώδους. Η σκόνη YSZ προέκυψε από την εψημμένη υδρογέλη της πρώτης πειραματικής διαδικασίας η οποία έχει ταυτοποιηθεί ως κυβική σταθεροποιημένη με ύττρια ζirkονία (YSZ) μέσω του XRD.

Αρχικά να γίνει πύρωση της αποξηραμένης υδρογέλης στους 600 °C σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών. Μετά την πύρωση η άμορφη κρυσταλλική αποξηραμένη υδρογέλη βρισκόταν σε μορφή σκόνης άσπρου χρώματος. Στη συνέχεια εξετάστηκε ο εμποτισμός πλακιδίων σε πολφό ο οποίος έχει δημιουργηθεί από τη σκόνη YSZ των προηγούμενων πειραματικών διαδικασιών.

Ως πολφός ορίζεται η δομική μονάδα για την υγρή χύτευση και την ξήρανση δια ψεκασμού για την παραγωγή κόνεων. Έτσι, οι ιδιότητες των πολφών ελέγχουν σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα και τις ιδιότητες των προϊόντων που προκύπτουν από τις συγκεκριμένες διαδικασίες. Μία από τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν κάθε πολφό είναι το ιξώδες του. Η σχέση του ιξώδους με το ρυθμό διάτμησης χαρακτηρίζει τον πολφό και η σχέση του ιξώδους του πολφού με το χρόνο δίνει βασικές πληροφορίες για το χαρακτήρα του πολφού και την ικανότητά του να χρησιμοποιηθεί ή όχι. Ακόμη μια βασική ιδιότητα των πολφών είναι η σταθερότητά τους, δηλαδή η ικανότητα να διατηρούν εν αιωρήσει τα σωματίδια της σκόνης για χρονικό διάστημα ικανό για να πραγματοποιηθεί η εργασία για την οποία και χρησιμοποιούνται. Χαρακτηριστικό επίσης των πολφών αποτελεί η περιεκτικότητά τους σε στερεά. Συγκεκριμένα, χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά σε έναν πολφό σημαίνει ότι περισσότερο νερό πρέπει να αποβληθεί κατά την ξήρανση και συνεπώς υπάρχει μεγαλύτερο κόστος. Έτσι τελικά, επιδιώκεται η χρήση πολφών υψηλών περιεκτικοτήτων σε στερεά αλλά με μικρό ιξώδες που κάνει τον πολφό πιο εύχρηστο.[36]

Η παραχθείσα σκόνη διασπείρεται σε υγρή φάση και συγκεκριμένα σε απιονισμένο νερό για τη δημιουργία κεραμικού αιωρήματος (πολφού). Στην περίπτωση μας το ποσοστό των στερεών στον πολφό διατηρήθηκε σταθερό σε 15% κ.β. Με βάση το παραπάνω ποσοστό ο πολφός αποτελείται από 6,8656 γραμμάρια σκόνης YSZ και 39 ml απιονισμένου νερού. Βασική προϋπόθεση για την ορθή εργασιμότητα του πολφού είναι η αποφυγή συσσωματώσεων μεταξύ των κόκκων της σκόνης. Για να αποφευχθεί αυτό, χρησιμοποιείται διασπορέας αμμωνιακού άλατος του πολυμεθακρυλικού οξέος (NH₄ – PMA, με την εμπορική ονομασία Darvan C) σε ποσότητα 2,254 % κ.β επί της σκόνης το οποίο αντιστοιχεί σε 0,155 γραμμάρια. Για τη σταθεροποίηση των πολφών χρησιμοποιήθηκε όπως αναφέρθηκε ο διασπορέας με την εμπορική ονομασία Darvan C. Χρήσιμο είναι να γίνει μία

αναφορά σε αυτόν. Το Darvan C είναι προϊόν της εταιρίας Vanderbilt και είναι αμμωνιακό άλας του πολυμεθακρυλικού οξέος. Το τελευταίο έχει τον χημικό τύπο:



Το Darvan C έχει μοριακό βάρος από 10.000 έως 16.000, μικρή τάση προς αφρισμό και μικρό ιξώδες. Είναι πλήρως διαλυτό στο νερό και παρουσιάζει pH ίσο με 7.5-9. Όταν προστίθεται σε νερό, δίσταται σε ένα αμμωνιακό κατιόν και σε ένα πολυανιόν. Το τελευταίο προσροφάται στην επιφάνεια των σωματιδίων φορτίζοντάς τα ομόνυμα, ώστε να απωθούνται και να παραμένουν σε διασπορά.

Τα συστατικά του πολφού (σκόνη YSZ και απιονισμένο νερό) αναμιγνύονται με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα για μία ώρα. Στη συνέχεια, για την άρτια ομογενοποίηση του πολφού, δηλαδή την πλήρη αναμειξιμότητα των συστατικών του και την ελαχιστοποίηση των συσσωματωμάτων που δύναται να δημιουργήθουν ακολουθεί υγρή ένσφαιρη λειοτρίβηση, το λεγόμενο και ball milling για 24 ώρες. Κατά τη λειοτρίβηση ως αλεστικό μέσο χρησιμοποιούνται σφαίρες λειοτρίβησης αλουμίνας (Al₂O₃) διαφορετικής διαμέτρου, που κυμαίνεται από 1mm μέχρι 5mm, καθώς και πλαστικό δοχείο για την αποφυγή μόλυνσης του υλικού.

Στα πειράματα που ακολούθησαν, εξετάστηκε η ποιότητα της επικάλυψης, σε συνάρτηση με τις παραμέτρους, που αλλάζαν από πείραμα σε πείραμα. Οι παράμετροι αυτοί είναι: τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται, η προσθήκη ή όχι συνδέτη στον πολφό, ο χρόνος εμβάπτισης του υποστρώματος καθώς και η διαδικασία και οι θερμοκρασίες ξήρανσης και πύρωσης. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 6.2.1)

Πίνακας 6.2.1: Πειράματα και παράμετροι της δεύτερης πειραματικής διαδικασίας

Κωδικός Πειράματος	Υπόστρωμα	Χρόνος εμβάπτισης	Πύρωση (°C)	Έψηση (°C)	Συνδέτης	
2.1	Χάλυβας 321 επεξεργασία με λείανση	300 sec	60 °C για 2 h => 110 °C για 2 h	1100 °C για 2 h		
	Χάλυβας 321 επεξεργασία με λείανση και νιτρικό	300 sec	60 °C για 2 h => 110 °C για 2 h	1100 °C για 2 h		
	Χάλυβας 321 επεξεργασία με λείανση και νιτρικό	300 sec	60 °C για 2 h => 110 °C για 2 h	1100 °C για 2 h		
	Χάλυβας 321 επεξεργασία με λείανση και καυστικό NaOH	300 sec	60 °C για 2 h => 110 °C για 2 h	1100 °C για 2 h		
	Χάλυβας 321 επεξεργασία με λείανση και καυστικό NaOH	300 sec	60 °C για 2 h => 110 °C για 2 h	1100 °C για 2 h		
	Χάλυβας 321 επεξεργασία με λείανση και αραιό NaOH	60 sec	60 °C για 2 h => 110 °C για 2 h	1100 °C για 2 h		
	Χάλυβας 321 επεξεργασία με λείανση και αραιό NaOH	60 sec	60 °C για 2 h => 110 °C για 2 h	1100 °C για 2 h		
	Χάλυβας 321 επεξεργασία με νιτρικό	60 sec	60 °C για 2 h => 110 °C για 2 h	1100 °C για 2 h		
	Χάλυβας 321 με επεξεργασία πυκνού NaOH	60 sec	60 °C για 2 h => 110 °C για 2 h	1100 °C για 2 h		
	Χάλυβας 321 με επεξεργασία αραιού NaOH	60 sec	60 °C για 2 h => 110 °C για 2 h	1100 °C για 2 h		
	2.2	Πλακίδιο Αλούμινας	5 min	100 °C για 2 h	1100 °C για 2 h	
		Πλακίδιο Αλούμινας	8 min	100 °C για 2 h	1100 °C για 2 h	

	Πλακίδιο Αλούμινας	10 min	100 °C για 2 h	1100 °C για 2 h	
2.3	Πλακίδιο Αλούμινας	10 min	80 °C για 1 h => 110 °C για 2 h	1300 °C για 2 h	
	Πλακίδιο Ζιρκονίας	10 min	80 °C για 1 h => 110 °C για 2 h	1300 °C για 2 h	
2.4	Πλακίδιο Ζιρκονίας	10 min	80 °C για 1 h => 110 °C για 2h	1400 °C για 2 h	Binder 4000, 5%

Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας με την χημική και μηχανική επεξεργασία που έχουν δεχτεί τα μεταλλικά δοκίμια 2 x 2 χάλυβα 321.

Πίνακας 6.2.2: Χημική και μηχανική επεξεργασία μεταλλικών δοκιμίων

Δοκίμια 2x2cm χάλυβα 321	Λείανση	Προσθήκη Νιτρικού Οξέος	Προσθήκη πυκνού καυστικού Νατρίου	Προσθήκη αραιού καυστικού Νατρίου
1 ^ο	√			
2 ^ο	√	√		
3 ^ο	√	√		
4 ^ο	√		√	
5 ^ο	√		√	
6 ^ο	√			√
7 ^ο	√			√
8 ^ο		√		
9 ^ο			√	
10 ^ο				√

Για τη λείανση, που ανήκει στις μηχανικές κατεργασίες, έγινε χρήση λειαντικών χαρτιών καρβιδίου του πυριτίου (SiC). Η λείανση πραγματοποιήθηκε από 120 – 400 grit (120,220,400 grit).

Σε ο,τι αφορά στην προσθήκη οξέων και βάσεων, πετύχαμε τη διάβρωση της επιφάνειας των μετάλλων με τρόπο τέτοιο, ώστε η τελευταία να είναι κατάλληλη για να συγκρατεί την επικάλυψη.

Καλό κρίνεται να σημειωθεί ότι τα δοκίμια που επεξεργάστηκαν με καυστικό νάτριο (πυκνό ή αραιό) στη συνέχεια παρέμειναν στο πυραντήριο στους 60° C για 24 ώρες.

6.3 Παραγωγή Sol – Gel (non aqueous) – Επικαλύψεις

Με σκοπό την επίτευξη καλύτερης ποιότητας επικάλυψης παρασκευάστηκε αιώρημα Sol – Gel (non – aqueous) το οποίο αποτελείται από τα εξής στοιχεία: $Zr[O(CH_2)CH_3]_4$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ και οξικό εστέρα της αιθανόλης. Οι αναλογίες των προδόμων αντιδραστηρίων και του διαλύτη έχουν:

$$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = 0,16 Zr[O(CH_2)CH_3]_4,$$

$$Zr[O(CH_2)CH_3]_4 / \text{οξικό εστέρα της αιθανόλης} = 1 / 1,5$$

Η ποσότητα του διαλύεται και αναδεύεται σε οξικό εστέρα της αιθανόλης ποσότητας 5ml.

Στο τελικό διάλυμα που προέκυψε πραγματοποιήθηκαν εμβαπτίσεις υποστρωμάτων που στόχο είχαν τη δημιουργία επικάλυψης YSZ. Με την λήξη των εμβαπτίσεων, ακολούθησε ξήρανση των επικαλύψεων στο πυραντήριο και στη συνέχεια πύρωση σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών. Οι εψημένες επικαλύψεις αποθηκεύτηκαν με σκοπό να εξεταστεί η ποιότητα τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) [27, 29, 30].

Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία εξετάστηκε η επίδραση παραμέτρων, στο τελικό αποτέλεσμα της επικάλυψης. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν είναι: το υπόστρωμα το οποίο εμβαπτίζεται στο Sol – Gel (n – a), η χρονική διάρκεια της εμβάπτισης, η θερμοκρασία και η διαδικασία της ξήρανσης, η θερμοκρασία της πύρωσης, η παρουσία συνδέτη ή όχι στο αιώρημα, το Μοριακό Βάρος του συνδέτη καθώς και η ποσότητα του συνδέτη που προστέθηκε.

Με βάση τις παραπάνω παραμέτρους εκτελέστηκαν τα πειράματα που παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 6.3.1).

Πίνακας 6.3.1: Πειράματα και παράμετροι τρίτης πειραματικής διαδικασίας

Κωδικός Πειράματος	Υπόστρωμα	Διάρκεια εμβάπτισης	Ξήρανση	Πύρωση	Binder
3.1	Πλακίδιο AL Χάλυβας 321	5' 10'	100 °C για 1 h	1100 °C για 2 h	
3.2	Πλακίδιο Zr Χάλυβας 321	10' 10'	100 °C για 1 h	1100 °C για 2 h	M.B.= 4000, 40%
3.3	Πλακίδιο Zr Χάλυβας 321 Χάλυβας 321	10' 10' 10'	100 °C για 1 h	1100 °C για 2 h	M.B.=400, 14,5%
3.4	Χάλυβας 321 Χάλυβας 321 Χάλυβας 321 Πλακίδιο Zr Πλακίδιο Zr	10' 10' 10' 10' 10'	Σταδιακή από 60 °C μέχρι 110 °C για 6 h	1300 °C για 2 h	M.B.=4000, 14,5%
3.5	Χάλυβας 321 Πλακίδιο AL	10' 10'	Σταδιακή από 60 °C μέχρι 110 °C για 6 h	1300 °C για 2 h	M.B.=400, 4,25%
3.6	Χάλυβας 321	10'	Σταδιακή από 60 °C μέχρι 110 °C για 6 h	1300 °C για 2 h	M.B.=600, 4,25%
3.7	Χάλυβας 321 Πλακίδιο AL	10' 10'	Σταδιακή από 60 °C μέχρι 110 °C για 6 h	1300 °C για 2 h	M.B.=4000, 4,25%

6.4 Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε

Σε αυτό το σημείο της διπλωματικής εργασίας, περιγράφονται οι εργαστηριακές συσκευές και τα αντικείμενα που χρησιμοποιήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, για την ακριβή μέτρηση των όγκων χρησιμοποιήθηκαν ογκομετρικοί κύλινδροι καθώς και ογκομετρικές πιπέτες για τις μικρότερες ποσότητες, όπου απαιτείται μεγαλύτερη ακρίβεια. (Εικόνα 6.4.1 και Εικόνα 6.4.2) Επίσης, για την ανάδευση των εκάστοτε διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν ποτήρια ζέσεως και μηχανικός αναδευτήρας (Εικόνα 6.4.3), που δουλεύει με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος όταν η ανάδευση είναι έντονη, ενώ όταν πρόκειται για ήπια ανάδευση χρησιμοποιήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας (Εικόνα 6.4.4). Στην περίπτωση της ήπιας ανάδευσης γίνεται χρήση ποικίλων μεγεθών μαγνητικών αναδευτήρων. Για την

ακριβή ζύγιση των βαρών που απαιτούνται έγινε χρήση ζυγού ακριβείας (Εικόνα 6.4.5). Τέλος, για να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία των αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικός θερμοκρασιομέτρης, καθώς και θερμαντική πλάκα (Εικόνα 6.4.6).



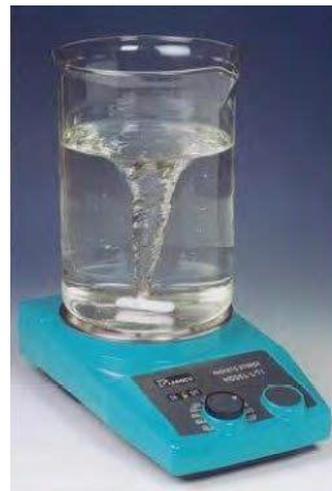
Εικόνα 6.4.1: Ογκομετρικοί κύλινδροι



Εικόνα 6.4.2: Ογκομετρικές πιπέτες



Εικόνα 6.4.3: Μαγνητικός αναδευτήρας



Εικόνα 6.4.4: Μαγνητικός αναδευτήρας



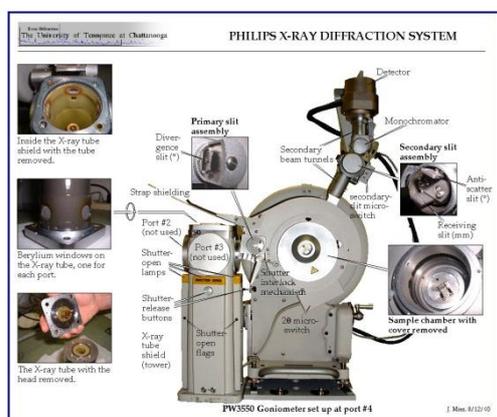
Εικόνα 6.1.5: Ζυγός ακριβείας



Εικόνα 6.1.6: Θερμαντική πλάκα

Περίθλαση Ακτίνων - X

Σε ό,τι αφορά την διαδικασία ταυτοποίησης της παραγόμενης σκόνης έγινε χρήση μονάδας περίθλασης ακτίνων X (XRD) (Εικόνα 6.4.7 και Εικόνα 6.4.8). Κρίνεται σκόπιμη στο σημείο αυτό η περιγραφή της συγκεκριμένης συσκευής, δεδομένου του σημαντικού ρόλου που διαδραμάτισε στην εξέλιξη της πειραματικής διαδικασίας.



Εικόνα 6.4.7: XRD



Εικόνα 6.4.8: XRD

Γενικά, η περίθλαση ακτίνων-X από δείγματα σε μορφή σκόνης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Μελετώνται στερεά οιασδήποτε χημικής φύσης όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα. Η πιστοποίηση της καθαρότητας ή της αναλογίας των προσμίξεων είναι καθημερινό αντικείμενο πολλών ερευνητών και βοηθάει σημαντικά στην πρόοδο της επιστήμης και την κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν την σύνθεση και τις ιδιότητες των υλικών. Έχει την δυνατότητα να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με:

- Την σύνθεση και τον δομικό χαρακτηρισμό ενώσεων, με έμφαση στα υλικά νέων τεχνολογιών
- Την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της περιεκτικότητας του εξεταζόμενου δείγματος
- Την ανάλυση της σύστασης ορυκτών και χημικά επεξεργασμένων ορυκτών προϊόντων
- Την ανάλυση της σύστασης και δομής κεραμικών και άλλων σύνθετων υλικών, κρυσταλλικών και άμορφων, με μεγάλο τεχνολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον

Με τον υπάρχοντα εξοπλισμό το σύστημα λειτουργεί στη γεωμετρία θ - θ και είναι ικανό να μετρά από ελάχιστη γωνία 1° έως 90° . Τα δείγματα που είναι δυνατόν να μελετηθούν μπορεί να είναι είτε λεπτή σκόνη είτε υμένα. Η δέσμη των ακτίνων-X παράγεται από ειδική λυχνία και μέσω διαφραγμάτων προσπίπτει στο δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε ειδική υποδοχή. Η ανακλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία, αφού περάσει από διαφράγματα, καταλήγει στον ανιχνευτή και καταγράφεται από το ειδικό υπολογιστικό σύστημα. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X αποτελεί την καταγραφή της γωνίας και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων-X που ανιχνεύτηκαν στην συγκεκριμένη γωνία περίθλασης. Το σύστημα είναι εξοπλισμένο με τη βάση δεδομένων PDF-2 του International Center for Diffraction Data στην οποία περιέχονται στοιχεία όλων των γνωστών ενώσεων που έχουν μελετηθεί, γεγονός που καθιστά ευκολότερη την ταυτοποίηση των διαφόρων ενώσεων που υπάρχουν στο δείγμα.

Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

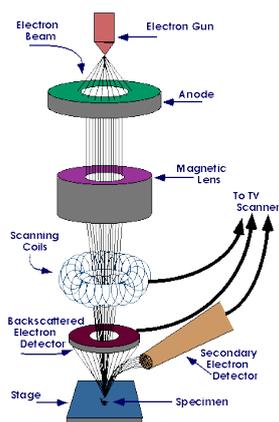
Μια ακόμα συσκευή η οποία χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Εικόνα 6.1.9, Εικόνα 6.1.10 και Εικόνα 6.1.11). Η συσκευή αυτή χρησιμοποιήθηκε για την παρατήρηση της επιφάνειας των επικαλύψεων, πράγμα το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την εξέλιξη της ερευνητικής δραστηριότητας καθώς μέσω της παρατήρησης αυτής γινόταν αντιληπτό πια σημεία της πειραματικής διαδικασίας πρέπει να διαφοροποιηθούν ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη δυνατή επικάλυψη. Δεδομένου της συμβολής αυτής του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κρίνεται απαραίτητη η περιγραφή των μερών που το αποτελούν καθώς και η λειτουργία του.



Εικόνα 6.1.9: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)



Εικόνα 6.1.10: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)



Εικόνα 6.1.11: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (ΗΜΣ) είναι ένα από τα όργανα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, με το οποίο εξετάζεται η επιφάνεια αντικειμένων με την χρήση ηλεκτρονικής δέσμης. Για την δημιουργία ειδώλου ενός αντικειμένου, στο ΗΜΣ χρησιμοποιούνται ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητικοί φακοί για την δημιουργία ειδώλου της επιφανείας ενός αντικειμένου στην οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή. Για τη λειτουργία αυτού του οργάνου είναι απαραίτητη συνθήκη να δημιουργείται ικανοποιητικό "κενό" με διαρκή άντληση του αέρα μετά την είσοδο του προς εξέταση αντικειμένου (δοκιμίου).

Το ΗΜΣ αποτελείται (α) από την ηλεκτρονική οπτική κολώνα, μέσα στην οποία δημιουργείται ή ηλεκτρονική δέσμη και (β) από το θάλαμο δοκιμίων και ανιχνευτών. Η ηλεκτρονική οπτική κολώνα περιέχει το θάλαμο ηλεκτρονικού πιστολιού (electron gun), όπου γεννιέται η δέσμη ηλεκτρονίων και από την περιοχή ηλεκτρομαγνητικών φακών, οι οποίοι εστιάζουν τη δέσμη σε ένα πάρα πολύ μικρό σημείο (ή δέσμη) (beam-spot, probe) με όσο το δυνατό μεγάλη πυκνότητα ηλεκτρονίων. Η εστιασμένη ηλεκτρονική δέσμη (probe) προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου που δημιουργεί εκπομπές ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού στο σημείο πρόσπτωσης. Επιπλέον, η δέσμη σαρώνεται στην επιφάνεια του δοκιμίου σε παράλληλες ευθείες γραμμές μέσα σε ένα πάρα πολύ μικρό τετράγωνο με τον ίδιο τρόπο που σαρώνεται η δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στην οθόνη της αναλογικής τηλεόρασης. Η διαφορά είναι μόνο ποσοτική: στην τηλεόραση η σάρωση καλύπτει μία μεγάλη επιφάνεια, ενώ στο ΗΜΣ καλύπτει το πολύ μέχρι λίγα χιλιοστά, ενώ τελικά φτάνει να καλύπτει μόνο ένα ελάχιστο ορθογώνιο με διαστάσεις μικρού κλάσματος του χιλιοστού ανάλογα με την ικανότητα κάθε οργάνου. Έτσι, η βασική αρχή του ΗΜΣ είναι ότι συγχρονίζεται τη σάρωση της δέσμης του με την σάρωση

μιας εξωτερικής οθόνης υπολογιστή, ενώ ταυτόχρονα ανιχνεύονται οι παραγόμενες από το δοκίμιο εκπομπές και να διοχετεύονται στην οθόνη, έτσι ώστε να δημιουργείται ένα είδωλο ανάλογο με τις εκπομπές του δοκιμίου. Δηλαδή προβάλλεται μία πάρα πολύ μικρή επιφάνεια του εξεταζομένου αντικειμένου στην μεγάλη μας οθόνη δημιουργώντας έτσι απλά μία τεράστια μεγέθυνση.

Με την πρόσπτωση της δέσμης στην επιφάνεια του δοκιμίου, τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με τα μόρια ή άτομα του σώματος και παράγουν μία πληθώρα εκπομπών (signals), που είναι χαρακτηριστικές των τοπογραφικών και υλικών ιδιοτήτων του σώματος σε συνάρτηση πάντα με την ταχύτητα των ηλεκτρονίων. Η ταχύτητα των ηλεκτρονίων ρυθμίζεται από τον χρήστη με τη μεταβολή του δυναμικού επιτάχυνσης (accelerating voltage) στο ηλεκτρονικό πιστόλι. Τέσσερα κύρια είδη τέτοιων εκπομπών χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση και ανάλυση του δοκιμίου, σημείο προς σημείο, κατά την διάρκεια της σάρωσης και δημιουργίας του ειδώλου ή των φασματογραμμμάτων. Συγκεκριμένα, οι εκπομπές αυτές είναι: τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, ακτίνες - X και καθοδοφωτοβολία. Υπάρχουν επίσης και μερικές υποκατηγορίες όπως τα ηλεκτρόνια *auger* και φιλτραρισμένα ή αντανακλώμενα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.

Τα ηλεκτρόνια της δέσμης προσκρούοντας με το σώμα υφίστανται ένα αριθμό σκεδασμών μέσα στο σώμα είτε πριν απορροφηθούν είτε πριν εξέλθουν πάλι έξω από το σώμα προς όλες τις διευθύνσεις. Τα τελευταία αυτά ηλεκτρόνια ονομάζονται οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered electrons, BSE). Η ενέργεια αυτών των ηλεκτρονίων διαφέρει, ανάλογα με τον αριθμό και το είδος των σκεδασμών που υπέστησαν κατά την διάρκεια της αλληλεπίδρασης μέσα στο σώμα. Με κάθε ανελαστική σύγκρουση χάνουν και λίγη ενέργεια όταν π.χ. παράγεται ιονισμός, ή διέγερση, ή μοριακή διάσπαση, ή θερμότητα κ.ά. Υπάρχουν και λίγα σχετικά ηλεκτρόνια που εξέρχονται με σχεδόν μηδενική απώλεια ενέργειας και είναι αυτά που δεν προλαβαίνουν να ταξιδέψουν εντός της ύλης, αλλά εξέρχονται με αντανάκλαση αμέσως, δηλαδή είναι αυτά που υπόκεινται σε ελαστικές συγκρούσεις. Έτσι, τα BSE χαρακτηρίζονται από ένα ολόκληρο φάσμα ενεργειών μέχρι και την αρχική ενέργεια της δοσμένης δέσμης. Γενικά συνάγεται, ότι όσα ηλεκτρόνια έχουν μικρότερη ενέργεια πιθανότερο είναι να προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος και αντίστροφα. Βάσει των παραπάνω, δίνεται η δυνατότητα να εκλέγεται το κλάσμα εκείνο των BSE που μας ενδιαφέρει περισσότερο. Εάν θέλουμε να επικεντρώσουμε

το ενδιαφέρον μας στην πιο μικρή δυνατή περιοχή, τότε πρέπει ο αντίστοιχος ανιχνευτής BSE να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος. Κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης των πρωτογενών ηλεκτρονίων μέσα στη μάζα του εξεταζομένου σώματος, παράγεται ιονισμός, δηλαδή η ελευθέρωση δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electrons, SE) από το υλικό. Τα SE αντιδρούν με τη σειρά τους μέσα στο υλικό και είτε επανασυνδέονται με θετικά ιόντα, είτε δημιουργούν χημικές αντιδράσεις, όπως ραδιόλυση, και γενικά μεταβάλλουν την φύση του αντικειμένου σε κάποιο βαθμό, αμελητέο ή μη ανάλογα με το ποσό ενέργειας που του δοθεί και τη φύση του υλικού. Τα περισσότερα SE χαρακτηρίζονται από μικρή ενέργεια μερικών ηλεκτρονιοβολτ (eV), κατά συνθήκη όμως συγκαταλέγουμε σε αυτά όλα όσα έχουν μέχρι περίπου 50 eV. Όσα από τα SE ευρίσκονται σε μικρή απόσταση διαφυγής από την επιφάνεια του υλικού, μπορούν και ξεφεύγουν προς τα έξω προς διάφορες κατευθύνσεις, όπως και τα BSE. Ο αριθμός των SE που εκπέμπονται είναι επίσης συνάρτηση των ιδιοτήτων του υλικού και ανιχνεύονται με κατάλληλα μέσα, χρησιμοποιούνται επίσης για τη δημιουργία ειδώλων της σαρωμένης επιφάνειας.

Τα SE παράγονται κατ' αρχήν στο σημείο ακριβώς της πρόσπτωσης της αρχικής δέσμης, αλλά και σε όλη την έκταση από την οποία εξέρχονται τα BSE. Η ανίχνευση όλων αυτών των SE αδιακρίτως θα αντιστοιχούσε σε ένα ανάλογο είδωλο με αυτό των BSE. Τυχαίνει όμως ο σχετικός αριθμός των SE που παράγονται άμεσα από την εισερχόμενη δέσμη να είναι σημαντικός σε βαθμό που η χωρική κατανομή τους να δημιουργεί μία ευδιάκριτη ακίδα (αιχμή) σε σχέση με την χωρική κατανομή όλων των υπολοίπων. Έτσι, είναι δυνατόν σχετικά εύκολα να ξεχωρίζουμε την ανίχνευσή αυτών από τα υπόλοιπα, και τις κουκκίδες της εικόνας που σχηματίζεται να αντιστοιχούν στο μικρότερο δυνατόν διακριτικό όριο.

Σχετικά πάλι με τα BSE, και αυτά διακρίνονται από μία ακίδα (αιχμή) στην χωρική κατανομή τους γύρω από την εισερχόμενη δέσμη, αλλά αυτή έχει κάπως μεγαλύτερο πλάτος και μικρότερη σχετική ένταση. Η κορυφή αυτή είναι γνωστή ως Murata peak και αποτελεί το καθοριστικό (ultimate) διακριτικό όριο των BSE.

Στην αλληλεπίδρασή της, η ηλεκτρονική δέσμη με το υλικό δημιουργεί επίσης ακτίνες X. Αυτές προέρχονται από την αποδιέγερση των προηγούμενα αναφερομένων διεγερμένων ατόμων του υλικού. Είναι γνωστό από την ατομική φυσική, ότι ηλεκτρόνια, που μεταπηδούν από υψηλά τροχιακά σε χαμηλά μικρότερης

ενέργειας, εκπέμπουν ακτίνες X με ενέργεια ίση με τη διαφορά ενέργειας των αντίστοιχων τροχιακών. Έτσι, αυτές οι ακτίνες είναι χαρακτηριστικές των ατόμων από τα οποία προέρχονται, και με την ανίχνευσή τους μπορούμε να γνωρίζουμε την φύση των υλικών που σαρώνονται ταυτόχρονα με την χωρική και ποσοτική κατανομή τους. Κάνουμε δηλαδή μία ακτινογραφία σε μια πάρα πολύ μικρή περιοχή του αντικειμένου με ένα μεγάλο αριθμό πληροφοριών. Αυτό λέγεται μικροανάλυση ακτίνων X (X-ray microanalysis).

Ταυτόχρονα με τις προηγούμενες εκπομπές, παράγονται επίσης και φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας που αντιστοιχούν στο ορατό, υπέρυθρο και υπεριώδες μήκος κύματος. Αυτές οι εκπομπές προέρχονται από αποδιέγερση ατόμων και επανασύνδεση ιόντων / ηλεκτρονίων που συνοδεύονται από μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ τροχιακών με μικρή διαφορά ενέργειας. Παράγεται δηλαδή φθορισμός και φωσφορισμός από την διέγερση ατόμων από τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια, γνωστά επίσης ως καθοδικές ακτίνες από την ατομική φυσική, με συνέπεια οι εκπομπές αυτές να έχουν επικρατήσει ως καθοδοφωτοβολία (cathodoluminescence, CL).

Η ηλεκτρονική δέσμη που προσπίπτει στο δοκίμιο αποτελεί ένα ηλεκτρικό ρεύμα που τελικά διαχέεται μέσω του υλικού στη γή, δηλαδή κλείνει το κύκλωμα ηλεκτρικού ρεύματος με την γείωση του αντικειμένου. Η ένταση ρεύματος της ηλεκτρονικής δέσμης είναι σταθερά κατά τη διάρκεια της σάρωσης, αλλά η ένταση του απορροφούμενου από το αντικείμενο ρεύματος μεταβάλλεται από σημείο σε σημείο, διότι εκπέμπεται ένα κλάσμα ρεύματος εκτός αντικειμένου ίσον με το άθροισμα ρεύματος των BSE+SE. Δηλαδή, το απορροφούμενο ρεύμα είναι το συμπλήρωμα του συνολικά εκπεμπόμενου ρεύματος. Αυτό το απορροφούμενο ρεύμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διαμόρφωση της εικόνας του ΗΣΜ και ισοδυναμεί με το αρνητικό είδωλο που θα παραγόταν εάν χρησιμοποιούσαμε το άθροισμα των BSE+SE. Άρα δεν είναι μία ανεξάρτητη πηγή πληροφοριών και δεν χρησιμοποιείται συχνά λόγω και άλλων τεχνικών μειονεκτημάτων. Η αρχική αυτή έννοια του "απορροφούμενου" ρεύματος έχει πια αναθεωρηθεί με τον ερχομό της νεώτερης τεχνολογίας του περιβαλλοντολογικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Αντίθεση: Για να δημιουργηθεί ένα είδωλο στην οθόνη κατά τη διάρκεια της σάρωσης, είναι απαραίτητο το αντικείμενο να παρουσιάζει κάποιες διαφορές στην

επιφάνειά του, οι οποίες θα δημιουργήσουν μία αντίθεση στο είδωλο. Μία επιφάνεια που είναι παντού ομοιογενής δεν θα παρουσιάσει ένα χαρακτηριστικό είδωλο, παρά ένα γκριζο φόντο με τίποτε άλλο ορατό. Απαραίτητη λοιπόν προϋπόθεση είναι το αντικείμενο να έχει κάποια αντίθεση για την δούμε.

Διάκριση: Το πίο μικρό χαρακτηριστικό που είναι ορατό σε μια συγκεκριμένη εικόνα αποτελεί και την διάκριση της εικόνας. Όσο η σάρωση γίνεται σε μικρότερη περιοχή, τόσο μεγαλώνει η μεγέθυνση πάνω στην οθόνη και τόσο μικρότερες λεπτομέρειες μπορούμε να βλέπουμε, εφόσον φυσικά υπάρχει αντίθεση. Άρα η διάκριση εξαρτάται πρώτα και κύρια από την φύση του αντικείμενου υπό μελέτη.

Διακριτική ικανότητα: Υπό την προϋπόθεση ότι το αντικείμενο διαθέτει αντίθεση όλο και σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, υπάρχει κάποιο όριο από το ίδιο το μηχάνημα, που δεν επιτρέπει μεγαλύτερη διάκριση, και αυτό αποτελεί την διακριτική ικανότητα του δοσμένου μικροσκοπίου. Αυτό το όριο επιβάλλεται από την ικανότητα του μηχανήματος να παράγει ηλεκτρονική δέσμη με όσο το δυνατό μικρότερη διάμετρο, ώστε να είναι δυνατή ή σάρωση γραμμών όσο το δυνατό πιο κοντά και πυκνά σε όσο το δυνατό πίο μικρό πλαίσιο σάρωσης. Αυτό αποτέλεσε αντικείμενο έρευνας ανά τις δεκαετίες και σήμερα υπάρχουν ΗΜΣ με διακριτική ικανότητα γύρο στο 1 nm (=10 Angstrom).

Υπάρχουν δύο βασικές συνθήκες κάτω από τις οποίες κάποιο αντικείμενο μπορεί να εξετασθεί μέσα στο ΗΜΣ: Πρώτα, πρέπει το υλικό του να είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Αυτός ο περιορισμός οφείλεται στο ότι το ηλεκτρικό ρεύμα της δέσμης πρέπει να κλείνει το κύκλωμα, αλλιώς θα συσσωρεύεται πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια, εάν το αντικείμενο δεν είναι γειωμένο ή είναι μονωτής ηλεκτρικού ρεύματος. Με την διαρκεί συσσώρευση φορτίου (charging) πολύ γρήγορα το αντικείμενο αποκτά αρνητικό δυναμικό που αντιτίθεται στην παραπέρα πρόσκρουση του αρνητικού φορτίου της δέσμης, την απωθεί και σταματάει η κανονική λειτουργία και ο σχηματισμός καθαρών εικόνων από το αντικείμενο. Το δεύτερο είναι ότι το αντικείμενο πρέπει να αντέχει στο κενό, δηλαδή την έλλειψη αερίου περιβάλλοντος. Ο περιορισμός αυτός οφείλεται στο ότι η ηλεκτρονική δέσμη μπορεί να παράγεται μόνο στο κενό και να προάγεται σε μεγάλη απόσταση επίσης στο κενό, αλλιώς θα σκεδαστεί και τελικά θα καταστραφεί από το αέριο. Επομένως, αντικείμενα που άγουν τον ηλεκτρισμό (π.χ. μέταλλα) και όσα δεν περιέχουν υγρά

που εξατμίζονται στο κενό μπορούν να εξεταστούν άμεσα. Για όλα τα άλλα έχουν βρεθεί ειδικές τεχνικές προπαρασκευής τους μετά από μακρά έρευνα.

Αντικείμενα-μονωτές εισάγονται σε ένα θάλαμο κενού στον οποίο γίνεται εξάχνωση χρυσού ή πλατίνας. Τα άτομα των μετάλλων αυτών διαχέονται προς όλες τις κατευθύνσεις από το σημείο εξάχνωσης και επικαλύπτουν οποιαδήποτε επιφάνεια βρίσκεται στη διαδρομή τους. Έτσι επιτυγχάνεται επιμετάλλωση της επιφανείας των δοκιμίων-μονωτών με ένα πολύ λεπτό αγωγίμο στρώμα. Μετά από αυτή την προετοιμασία, τοποθετούνται και γειώνονται σε μία μεταλλική βάση μέσα στο ΗΜΣ, όπου μπορεί πλέον να δημιουργηθεί το είδωλο της τοπογραφίας του δοκιμίου μέχρι και τη μέγιστη μεγέθυνση του ΗΜΣ.

Κεφάλαιο 7

Πειραματικά Αποτελέσματα - Συζήτηση

7.1 Αποτελέσματα – Συζήτηση όσον αφορά την διεξαγωγή των πειραμάτων

Εισαγωγή

Το κεφάλαιο αυτό παρουσιάζει τα αποτελέσματα, όπως αυτά προέκυψαν κατά την εξέλιξη όπως και την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας. Επίσης, σε αυτό το σημείο της διπλωματικής εργασίας γίνεται φανερή η αλληλουχία μεταξύ των πειραμάτων καθώς και των πειραματικών μεθόδων.

7.1.1 Παραγωγή Sol – Gel

Όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο του πειραματικού μέρους, εκτελέστηκαν τέσσερις πειραματικές δοκιμές, στις οποίες πραγματοποιείται αλλαγή στις ποσότητες των συστατικών με σκοπό να επιτευχθεί το κατάλληλο ιξώδες του αιωρήματος για την εμφάνιση των προς επικάλυψη δοκιμίων. Στη συνέχεια περιγράφονται τα πειράματα που εκτελέστηκαν.

Πείραμα 1.1

Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν είναι γνωστές. Τα στάδια της παραγωγής της υδρογέλης (gel) που ακολουθήθηκαν, ώστε να γίνουν οι επικαλύψεις ήταν: η διάλυση του Zr-isopropoxide σε προπανόλη και προσθήκη αιθυλοακετόνης καθώς και η διάλυση του συμπλόκου της ύττριας ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) σε νερό. Το δεύτερο στάδιο αποτελούσαν από την ανάμιξη των δύο παραπάνω διαλυμάτων και την ανάδυσή τους για τριάντα λεπτά και τέλος, το τρίτο στάδιο περιελάμβανε την προσθήκη HNO_3 στο διάλυμα του δεύτερου σταδίου και την ανάδυσή του για τριάντα λεπτά. Όλη η παραπάνω διαδικασία έγινε υπό ήπια και σταθερή θερμοκρασία και με τη λήξη της ακολούθησε πύρωση της υδρογέλης σε πυραντήριο στους ογδόντα βαθμούς Κελσίου για είκοσι ώρες.

Με το πέρας της συγκεκριμένης πειραματικής δοκιμής, καταγράφηκαν οι ιδιαιτερότητες και οι πιο σημαντικές παρατηρήσεις, οι οποίες και περιγράφονται κάτωθι. Κατά το δεύτερο στάδιο – την ανάμιξη δηλαδή των δύο διαλυμάτων,

παρατηρήθηκε ακαριαίος σχηματισμός της υδρογέλης, με αποτέλεσμα το δεύτερο στάδιο να μην διαρκέσει τριάντα λεπτά, εξαιτίας του έντονου ιξώδους που σχηματίστηκε, το οποίο και δεν επέτρεπε την ομαλή ανάδευση.

Πείραμα 1.2

Ακολουθήθηκε η ίδια μεθοδολογία, με τη διαφορά ότι το διάλυμα [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O - H_2O$] προστέθηκε στο διάλυμα [Zr-isopropoxide-προπανόλη] με μέθοδο στάγδην και στη συνέχεια αναδεύτηκαν. Μια ακόμα διαφορά της πρώτης από αυτή την πειραματική δοκιμή είναι ότι δεν χρησιμοποιήθηκε HNO_3 αραιωμένο και ότι η ποσότητα του νερού που είχε χρησιμοποιηθεί για την αραιώσή του προστέθηκε στη συνολική ποσότητα του νερού που χρησιμοποιήθηκε. Η αιτία που δεν πραγματοποιήθηκε το τρίτο στάδιο της πρώτης πειραματικής διαδικασίας είναι ότι το HNO_3 που χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης για τις αντιδράσεις προσέδωσε γρήγορα υψηλό ιξώδες, δεδομένου ότι στις προηγούμενες παρατηρήσεις το ιξώδες της υδρογέλης κρίθηκε υπερβολικά υψηλό, για να επιτευχθεί επικάλυψη μέσω της μεθόδου του εμποτισμού.

Το πρώτο στάδιο του πειράματος περιελάμβανε τη διάλυση του Zr-isopropoxide σε προπανόλη, την προσθήκη αιθυλοακετόνης καθώς και τη διάλυση του $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ σε νερό. Το δεύτερο στάδιο περιελάμβανε την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων και την παραμονή τους σε ανάδευση για τριάντα λεπτά. Η ανάμιξη των δύο διαλυμάτων έγινε με την προσθήκη του δεύτερου διαλύματος [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O - H_2O$] με μέθοδο στάγδην στο [Zr-isopropoxide – προπανόλη – αιθυλοακετόνη]. Η μέθοδος στάγδην χρησιμοποιήθηκε για να αποφευχθεί η ακαριαία δημιουργία υδρογέλης κατά την προσθήκη, λόγω της επαφής-αντίδρασης του νερού με το διαλυμένο σύμπλοκο της ζirkονίας. Όλη η διαδικασία εξελίχθηκε υπό σταθερή και ήπια θερμοκρασία.

Οι παρατηρήσεις που σημειώθηκαν κατά την εκτέλεση της δεύτερης πειραματικής δοκιμής και οι διαφορές της από την πρώτη έγκεινται κυρίως στο γεγονός ότι ο σχηματισμός της υδρογέλης παρουσιάστηκε κατά την προσθήκη των σταγόνων του διαλύματος [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O - H_2O$] στο διάλυμα [Zr-isopropoxide – προπανόλη – αιθυλοακετόνη]. Παρά την αλλαγή της διαδικασίας, η υδρογέλη εξακολούθησε να παρουσιάζει έντονο ιξώδες, οπότε δεν ήταν και πάλι δυνατή η μηχανική ανάδευση για το διάστημα των τριάντα λεπτών και επομένως έγινε δια

χειρός, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που είχε πραγματοποιηθεί και στο πρώτο πείραμα. Το χρώμα της υδρογέλης ήταν ημιδιάφανο. Λόγω του υψηλού ιξώδους, η επικάλυψη μεταλλικών πλακιδίων με τη μέθοδο του εμποτισμού και σε αυτήν την πειραματική δοκιμή ήταν αδύνατη. Το γενικό συμπέρασμα που εξάχθηκε ήταν ότι το ιξώδες της παραγόμενης υδρογέλης πιθανώς να επηρεάζεται και να ελέγχεται με την κατάλληλη αλλαγή της ποσότητας των δύο βασικών αντιδραστηρίων που έχουμε, δηλαδή των δύο πρόδρομων, αυτού της ζιρκονίας και αυτού της ύττριας.

Πείραμα 1.3

Με βάση την παραπάνω βασική παρατήρηση, η τρίτη πειραματική δοκιμή πραγματοποιήθηκε με τριπλασιασμό των ποσοτήτων των δύο προδρόμων.

Σε αυτή την πειραματική δοκιμή, δεν εντοπίστηκε καμία διαφορά σε σχέση με την προηγούμενη. Το βασικό συμπέρασμα που προέκυψε από τα πειράματα αυτά (1.1, 1.2, 1.3) είναι ότι το πολύ υψηλό ιξώδες της υδρογέλης δεν επέτρεπε τον εμποτισμό των πλακιδίων, προκειμένου να γίνει η επικάλυψη.

Με βάση αυτό, προέκυψε και η επόμενη πειραματική δοκιμή, που σκοπό είχε πλέον την επίτευξη εργάσιμου ιξώδους.

Πείραμα 1.4

Σε αυτή την περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε διαφορετική ποσότητα νερού σε σχέση με τις προηγούμενες πειραματικές δοκιμές. Πιο συγκεκριμένα, η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιήθηκε είναι η τριπλάσια.

Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία. Η αλλαγή που παρατηρήθηκε σε ότι αφορά στο ιξώδες δεν ήταν η αναμενόμενη, δηλαδή και σε αυτή την περίπτωση το ιξώδες κρίθηκε μη εργάσιμο για τον εμποτισμό πλακιδίων εντός της υδρογέλης.

Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας (7.1.1.1) με τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε πείραμα και τις παρατηρήσεις που προέκυψαν από κάθε πείραμα.

Πίνακας (7.1.1.1): Τα πειράματα, τα στάδια και οι παρατηρήσεις της τρίτης πειραματικής διαδικασίας

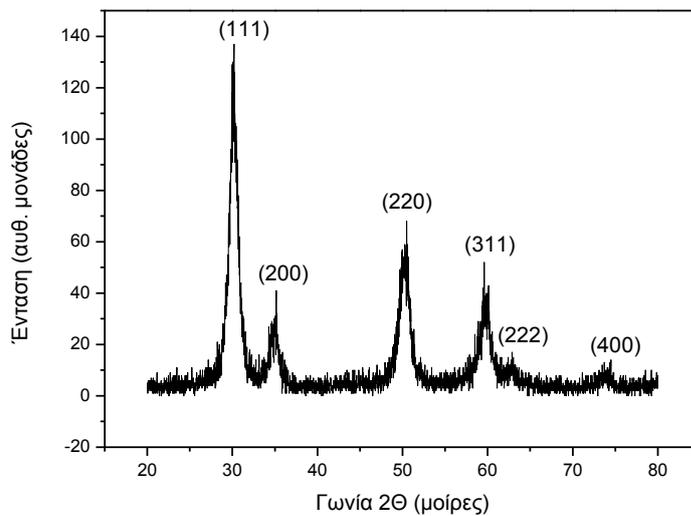
Κωδικός Πειράματος	Στάδια Διαδικασίας	Παρατηρήσεις
1.1	1ο (α και β) , 2ο, 3ο	Μη εργάσιμο ιξώδες
1.2	1ο (α και β), 2ο	Μη εργάσιμο ιξώδες
1.3	1ο (α και β), 2ο	Μη εργάσιμο ιξώδες
1.4	1ο (α και β), 2ο	Μη εργάσιμο ιξώδες

Στη στήλη «στάδια της διαδικασίας» το 1^ο (α και β) αναφέρεται α) στην διάλυση του $Zr(OC_3H_7)_4$ σε προπανόλη και την προσθήκη αιθυλοακετόνης και β) στην διάλυση του $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ σε H_2O . Το 2^ο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας αναφέρεται στην ανάμειξη των δυο προηγούμενων διαλυμάτων για 30 λεπτά, ενώ το 3^ο στάδιο είναι αυτό της προσθήκης HNO_3 στο διάλυμα του 2^{ου} σταδίου και η ανάμειξη τους για 30 λεπτά.

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις γίνεται αντιληπτό πως δεν ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί επιτυχημένη επικάλυψη με εμβάπτιση υποστρωμάτων σε όποιο από τα παραπάνω αιωρήματα λόγω του πολύ υψηλού και μη εργάσιμου ιξώδους.

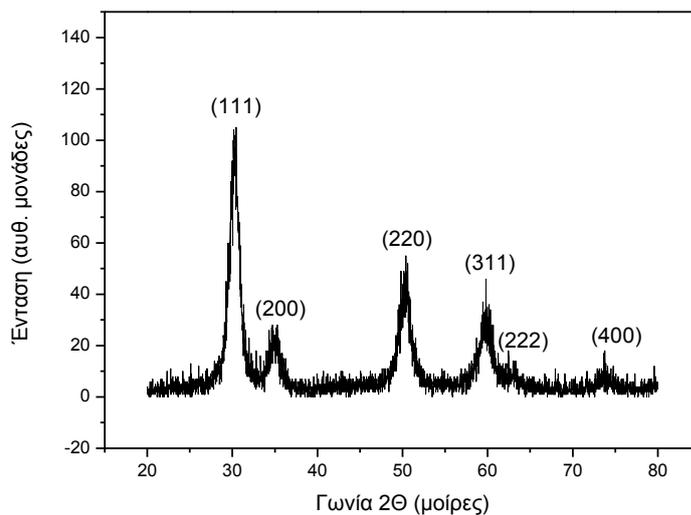
Η υδρογέλη που είχε παραχθεί – από κάθε πείραμα ξεχωριστά –οδηγήθηκε στο πυραντήριο όπου ξηράνθηκε και στη συνέχεια σε εργαστηριακό κλίβανο για πύρωση. Η σκόνη έπειτα αποθηκεύτηκε, ώστε να ταυτοποιηθεί εν συνεχεία μέσω του XRD ότι πρόκειται για YSZ σταθεροποιημένη στην κυβική δομή. Το παραπάνω επαληθεύεται από τα διαγράμματα του XRD που ακολουθούν.

Διάγραμμα XRD για την σκόνη που παράχθηκε από το πείραμα 1.1

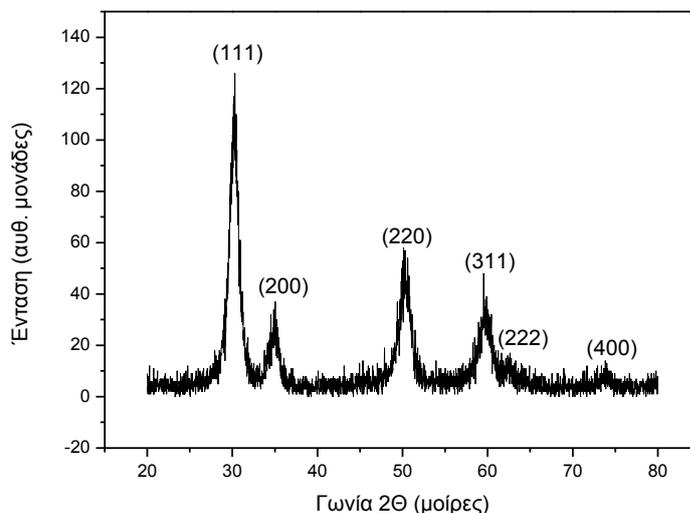


Διάγραμμα 7.1.1.1: Περίθλαση ακτίνων – X για το δείγμα 1.1

Διάγραμμα XRD για την σκόνη που παράχθηκε από το πείραμα 1.2



Διάγραμμα 7.1.1.2: Περίθλαση ακτίνων – X για το δείγμα 1.2

Διάγραμμα XRD για την σκόνη που παράχθηκε από το πείραμα 1.3**Διάγραμμα 7.1.1.3: Περίθλαση ακτίνων – X για το δείγμα 1.3**

Όσον αφορά στο πείραμα 1.4 δεν πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση της σκόνης μέσω του XRD, διότι δεν υπήρξε καμία διαφορά σε σχέση με το πείραμα 1.3 παρά μόνο ότι η ποσότητα του νερού που είχε χρησιμοποιηθεί, η οποία όμως δεν μεταβάλλει την χημική σύσταση της σκόνης, δεδομένου ότι το νερό εξατμίζεται κατά την διαδικασία της ξήρασης και της πύρωσης της υδρογέλης. Από τα παραπάνω διαγράμματα επιβεβαιώνεται η αρχική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, αφού η παραγόμενη σκόνη, που προέρχεται από το Sol – Gel, είναι ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια στην κυβική δομή (8YSZ).

Στον πίνακα (7.1.1.2) που ακολουθεί, παρατίθεται η παραπάνω διαδικασία.

Πίνακας (7.1.1.2): Διαδικασία πύρωσης και ξήρασης της υδρογέλης από τα πειράματα 1.1, 1.2, 1.3, 1.4

Κωδικός Πειράματος	Ξήραση (°C)	Πύρωση (°C)	Ταυτοποίηση XRD
1.1	80 °C για 20 h	600 °C	YSZ
1.2	80 °C για 20 h	600 °C	YSZ
1.3	110 °C για 20 h	600 °C	YSZ
1.4	110 °C για 20 h	600 °C	YSZ

Παρατηρείται στον πίνακα (7.1.1.2) αύξηση της θερμοκρασίας της ξήρανσης, που πραγματοποιήθηκε για την απομάκρυνση διαφόρων οργανικών στοιχείων που εντοπίστηκαν στη μάζα της αποξηραμένης υδρογέλης.

7.1.2 Παραγωγή πολφού από σκόνη YSZ

Μια μέθοδος που εφαρμόστηκε προκειμένου να ξεπεραστεί το εμπόδιο του υψηλού ιξώδους ήταν να δημιουργηθεί πολφός με τη σκόνη που έχει παραχθεί από τις προηγούμενες πειραματικές διαδικασίες. Βασική προϋπόθεση ήταν η σκόνη αυτή να είναι ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια, γεγονός που πιστοποιήθηκε μέσω της ανάλυσης XRD (Πίνακας 1. Β). Όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο του πειραματικού μέρους, εκτελέστηκαν τέσσερις πειραματικές δοκιμές στις οποίες πραγματοποιούνταν αλλαγές στα υποστρώματα που χρησιμοποιούνταν, στην προσθήκη ή όχι συνδέτη, στο χρόνο εμφάνισης του υποστρώματος καθώς και στη διαδικασία και στις θερμοκρασίες ξήρανσης και πύρωσης της επικάλυψης. Οι παραπάνω αλλαγές πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να παρατηρηθεί η εκάστοτε μεταβολή στην ποιότητα της επικάλυψης. Στο συγκεκριμένο σημείο της διπλωματικής εργασίας, γίνεται περιγραφή των πειραμάτων των εμφαπτίσεων σε πολφό σκόνης YSZ.

Πείραμα 2.1

Τα συστατικά του πολφού (σκόνη YSZ και απιονισμένο νερό) αναμίχθηκαν με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα για μία ώρα. Στη συνέχεια, για την άρτια ομογενοποίηση του πολφού, δηλαδή την πλήρη αναμειξιμότητα των συστατικών του, καθώς και την ελαχιστοποίηση των συσσωματωμάτων που δύναται να δημιουργηθούν, ακολούθησε υγρή ένσφαιρη λειοτρίβηση, το λεγόμενο και ball milling για 24 ώρες. Με το πέρας του εικοσιτετραώρου, ακολούθησε η διαδικασία της επικάλυψης των επεξεργασμένων και μη μεταλλικών πλακιδίων χάλυβα 321 στον πολφό. Κατά τη διαδικασία της εμφάνισης το μεταλλικό υπόστρωμα (χάλυβας 321) βυθίστηκε στον πολφό. Οι χρόνοι παραμονής των μεταλλικών πλακιδίων ήταν για τα 60 και 300 δευτερόλεπτα.

Με τη λήξη των εμφαπτίσεων των μεταλλικών υποστρωμάτων, ακολούθησε ξήρανση των δοκιμίων στο πυραντήριο για δύο ώρες στους 60° C και στη συνέχεια

στους 110° C πάλι για δύο ώρες. Η σταδιακή ξήρανση πραγματοποιήθηκε ώστε να μην ρηγματωθεί η επιφάνεια των επικαλύψεων από την απότομη απομάκρυνση της υγρασίας του πολφού. Ακολούθησε έψηση των δοκιμίων στους 1100° C.

Πείραμα 2.2

Με την ίδια μεθοδολογία παρασκευάστηκε πολφός ίδιων χαρακτηριστικών για να πραγματοποιηθεί επικάλυψη – εμβάπτιση σε υπόστρωμα πλακιδίων αλούμινας (Al_2O_3) και ζirkονίας (Zr_2O)

Οι επικαλύψεις στα πλακίδια αλούμινας πραγματοποιήθηκαν με εμβάπτισεις χρονικής διάρκειας 5 min σε υπόστρωμα αλούμινας (δοκίμιο Α), 8 min σε υπόστρωμα αλούμινας (δοκίμιο Β) και 10 min σε υπόστρωμα αλούμινας (δοκίμιο Γ). Στη συνέχεια, ακολούθησε σταδιακή ξήρανση των επικαλύψεων κατά τα γνωστά, καθώς και έψηση των επικαλύψεων σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών στους 1100° C.

Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκαν κεραμικά υποστρώματα ήταν ώστε να γίνει έλεγχος στο αν είναι εφικτό να προκύψει ποιοτικότερη επικάλυψη λόγω των δεσμών που δύναται να σχηματιστούν δεδομένου ότι ο πολφός περιέχει κεραμικό αιώρημα (ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια)

Πείραμα 2.3

Σε πολφό ίδιων συνθηκών με τους προηγούμενους έγινε εμβάπτιση πλακιδίου αλούμινας (Al_2O_3) και πλακιδίου ζirkονίας (Zr) με χρόνο εμβάπτισης πέντε λεπτών (5 min). Ακολούθησε ξήρανση των επικαλύψεων στο πυραντήριο στους 80 °C για μια ώρα και στη συνέχεια, παραμονή των επικαλύψεων εντός του πυραντηρίου για τρεις ώρες στους 110 °C, με σκοπό την πιο αποτελεσματική ξήρανσή τους. Ακολούθησε έψηση των επικαλύψεων σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών στους 1300 °C και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για δύο ώρες. Η αλλαγή της θερμοκρασίας, δηλαδή η αύξηση κατά 200 °C (από 1100° C στους 1300 °C) οδήγησε στην καλύτερη συσσωμάτωση της επιφάνειας, τη δημιουργία υψηλότερου πορώδους δηλαδή στην καλύτερη πυροσυσσωμάτωση της επικάλυψης.

Πείραμα 2.4

Η πειραματική διαδικασία συνεχίστηκε με την παραγωγή πολφού 15% κ.β σε σκόνη, με συστατικά την σκόνη, απιονισμένο νερό καθώς και αμμωνιακό άλας του πολυμεθακρυλικού οξέος (Darvan C) ίδιες με τις ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν και στις προαναφερθείσες πειραματικές διαδικασίες παραγωγής πολφού. Η βασική διαφορά του συγκεκριμένου πολφού ήταν η προσθήκη συνδέτη που είναι πολυαιθυλενογλυκόλη με Μοριακό Βάρος 4000 σε ποσοστό 5% επί της σκόνης.

Η εμβάπτιση έγινε σε πλακίδιο ζirkονίας για 10 λεπτά και στη συνέχεια, η επικάλυψη στο υπόστρωμα ζirkονίας οδηγήθηκε στο πυραντήριο για ξήρανση, με παραμονή μιας ώρας στους 80° C και στους 110° C για δύο ώρες, όμοια με τις προαναφερθείσες πειραματικές διαδικασίες. Η επικάλυψη ψήθηκε σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών στους 1400° C για δύο ώρες.

Ακολουθεί ο πίνακας (7.1.2.1) στον οποίο παρατίθεται ο κωδικός των πειραμάτων, το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε και το αποτέλεσμα της επικάλυψης, το οποίο εξάγεται από την οπτική παρατήρηση των επικαλύψεων καθώς και από την εξέταση κάποιων επικαλύψεων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Οι επικαλύψεις που εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο επιλέχθηκαν προς εξέταση μέσω της οπτικής παρατήρησης.

Πίνακας (7.1.2.1): Τα πειράματα τις δεύτερης πειραματικής διαδικασίας, τα αντίστοιχα υποστρώματα και το αποτέλεσμα της επικάλυψης

Κωδικός Πειράματος	Υπόστρωμα	Αποτέλεσμα Επικάλυψης
2.1	Χάλυβας 321 επεξεργασία με λείανση	Όχι ομοιόμορφη
	Χάλυβας 321 επεξεργασία με λείανση και νιτρικό	Όχι ομοιόμορφη
	Χάλυβας 321 επεξεργασία με λείανση και νιτρικό	Όχι ομοιόμορφη
	Χάλυβας 321 επεξεργασία με λείανση και καυστικό NaOH	Όχι ομοιόμορφη
	Χάλυβας 321 επεξεργασία με λείανση και καυστικό NaOH	Όχι ομοιόμορφη
	Χάλυβας 321 επεξεργασία με λείανση και αραιό NaOH	Όχι ομοιόμορφη
	Χάλυβας 321 επεξεργασία με λείανση και αραιό NaOH	Όχι ομοιόμορφη

	Χάλυβας 321 επεξεργασία με νιτρικό	Όχι ομοιόμορφη
	Χάλυβας 321 με επεξεργασία πυκνού NaOH	Όχι ομοιόμορφη
	Χάλυβας 321 με επεξεργασία αραιού NaOH	Όχι ομοιόμορφη
2.2	Πλακίδιο Αλούμινας	Όχι ομοιόμορφη
	Πλακίδιο Αλούμινας	Όχι ομοιόμορφη
	Πλακίδιο Αλούμινας	Όχι ομοιόμορφη
2.3	Πλακίδιο Αλούμινας	Όχι ομοιόμορφη
	Πλακίδιο Ζιρκονίας	Όχι ομοιόμορφη
2.4	Πλακίδιο Ζιρκονίας	Όχι ομοιόμορφη

Με βάση τις παρατηρήσεις του παραπάνω πίνακα γίνεται προφανές ότι με οποιαδήποτε αλλαγή, σε οποιαδήποτε παράμετρο, καθίσταται αδύνατο να επιτευχθεί υψηλής ποιότητας επικάλυψη YSZ που να δύναται να ικανοποιεί τις απαιτήσεις ενός στερεού ηλεκτρολύτη. Η αστοχία αυτή των επικαλύψεων πιθανότατα να έγκειται στο γεγονός ότι το ιξώδες του πολφού δεν είχε την απαιτούμενη εργασμότητα.

7.1.3 Παραγωγή Sol – Gel (non- aqueous)

Η τρίτη κατηγορία των πειραμάτων που εκτελέστηκαν είχε ως αντικείμενο την παραγωγή αιωρήματος Sol-Gel (n-a), στο οποίο πραγματοποιήθηκαν στη συνέχεια επικαλύψεις σε υποστρώματα αντίστοιχα με αυτά της προαναφερθείσας σειράς πειραμάτων.

Ο λόγος που επιλέχθηκε η σύσταση Sol – Gel (n – a) για την δημιουργία επικαλύψεων YSZ μέσω της μεθόδου των εμβαπτίσεων είναι ότι σε αυτή την κατηγορία των αιωρημάτων υπάρχει μεγαλύτερη δυνατότητα ελέγχου του ιξώδους και της επίτευξης ομοιογενούς αιωρήματος, στοιχεία τα οποία δημιουργούσαν αμφιβολίες σε προηγούμενες πειραματικές διαδικασίες. Όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο του πειραματικού μέρους, τα πρόδρομα αντιδραστήρια διαλύονται σε οξικό εστέρα της αιθανόλης.

Εκτελέστηκαν συνολικά επτά πειραματικές δοκιμές, στις οποίες εξετάστηκε η αλλαγή παραμέτρων και πως επηρεάζεται από αυτές η ποιότητα της επικάλυψης. Οι

παράμετροι αυτές είναι: το υπόστρωμα το οποίο εμβαπτίζεται στο Sol – Gel (n – a), η χρονική διάρκεια της εμβάπτισης, η θερμοκρασία και η διαδικασία της ξήρανσης, η θερμοκρασία της πύρωσης, η παρουσία συνδέτη ή όχι στο αιώρημα, το Μοριακό Βάρος του συνδέτη καθώς και η ποσότητα του συνδέτη που προστέθηκε.

Ακολουθεί η περιγραφή των πειραμάτων που εκτελέστηκαν.

Πείραμα 3.1

Στο τελικό αιώρημα που προέκυψε πραγματοποιήθηκαν δύο εμβάπτισεις. Η πρώτη ήταν χρονικής διάρκειας πέντε λεπτών και η δεύτερη χρονικής διάρκειας δέκα λεπτών. Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε και στις δύο εμβάπτισεις ήταν πλακίδιο αλούμινας.

Ακολούθησε ξήρανση των δύο αυτών επικαλύψεων στο πυραντήριο στους 100 °C για μία ώρα και στη συνέχεια έψηση αυτών σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών στους 1100 °C , με ρυθμό ανόδου 3 °C / min και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για δύο ώρες.

Μία από τις παρατηρήσεις που κρίνεται σκόπιμο να επισημανθεί στο συγκεκριμένο σημείο της διπλωματικής είναι ότι το ιξώδες του αιωρήματος που προέκυψε ήταν χαμηλό, με αποτέλεσμα κατά την εμβάπτιση να μη συγκρατείται σε ικανοποιητικό βαθμό η επικάλυψη στο υπόστρωμα. Λόγω αυτού του γεγονότος, στα πειράματα Sol – Gel σε μη υδατικό μέσο που ακολουθούν γίνεται προσθήκη συνδετών διαφορετικών μοριακών βαρών, με σκοπό τη δημιουργία αποτελεσματικότερου ιξώδους, προκειμένου να επιτευχθεί τελικά όσο το δυνατόν ομοιόμορφη επικάλυψη.

Πείραμα 3.2

Όπως και στη δεύτερη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν και μεταλλικά υποστρώματα χάλυβα 321, τα οποία είχαν δεχτεί επεξεργασία λείανσης με λειαντικά χαρτιά 120, 220, 400 grit καθώς και επεξεργασία με πυκνό NaOH.

Έτσι, έγινε παρασκευή αιωρήματος κατά τα γνωστά, αλλά με προσθήκη πολυαιθυλενογλυκόλης PEG με μοριακό βάρος 4000 σε ποσότητα 40% επί της συνολικής ποσότητας του αιωρήματος. Η διάρκεια των εμβάπτισεων είναι δέκα λεπτά και χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα πλακιδίου ζirkονίας καθώς και

μεταλλικό πλακίδιο χάλυβα 321 το οποίο είχε δεχτεί την προαναφερθείσα επεξεργασία.

Σε αυτή την περίπτωση, το ιξώδες χαρακτηρίστηκε ως πολύ υψηλό, λόγω της μεγάλης ποσότητας συνδέτη που χρησιμοποιήθηκε, γεγονός που οδήγησε σε μη ικανοποιητική ομοιόμορφη επικάλυψη. Συνεπώς, το συμπέρασμα που προέκυψε ήταν ότι έπρεπε να γίνει προσθήκη μικρότερης ποσότητας συνδέτη.

Οι δύο αυτές επικαλύψεις ξηράθηκαν στο πυραντήριο για μια ώρα στους 100 °C και στη συνέχεια ψήθηκαν σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών στους 1100 °C

Πείραμα 3.3

Όπως έχει αναφερθεί, το ιξώδες του προηγούμενου πειράματος ήταν πολύ υψηλό, λόγω της μεγάλης ποσότητας συνδέτη που χρησιμοποιήθηκε. Εξαιτίας της παρατήρησης αυτής έγινε εκ νέου παρασκευή διαλύματος Sol – Gel (n-a) με προσθήκη συνδέτη PEG με μοριακό βάρος 400 σε ποσότητα 14.5 % επί της συνολικής ποσότητας του αιωρήματος. Πραγματοποιήθηκαν τρεις δεκάλεπτες εμβαπτίσεις με τα εξής υποστρώματα: πλακίδιο ζirkονίας και δύο μεταλλικά πλακίδια χάλυβα 321. Παρατηρήθηκε ότι το αιώρημα είχε αρκετά εργάσιμο ιξώδες, που οδήγησε στη δημιουργία ομοιόμορφων επικαλύψεων στα υποστρώματα. Οι τρεις αυτές επικαλύψεις ξηράθηκαν στο πυραντήριο στους 100 °C για μια ώρα και στη συνέχεια ψήθηκαν στους 1100 °C. Ακολούθησε η αποθήκευση των επικαλύψεων, με σκοπό να εξεταστεί η ποιότητα της επικάλυψης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM).

Σε όλες τις προαναφερθείσες δοκιμές της τρίτης πειραματικής διαδικασίας, παρατηρήθηκε οπτικά αλλά και μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), ρωγματομένη επιφάνεια της επικάλυψης. Αυτό δύναται να προέκυψε από την απότομη απομάκρυνση των οργανικών και του νερού. Κατά κύριο λόγο η απότομη απομάκρυνση των πτητικών οφειλόταν στην απότομη θέρμανση της επικάλυψης.

Πείραμα 3.4

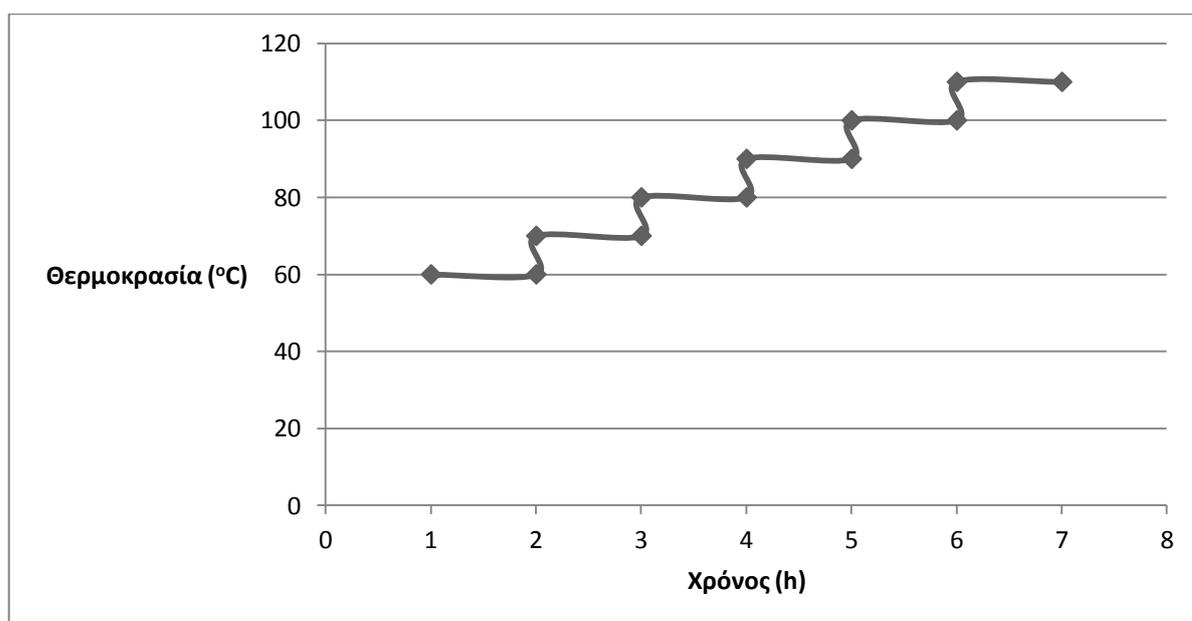
Με βάση την παρατήρηση αυτή, παρασκευάστηκε αιώρημα Sol – Gel (n – a) με προσθήκη συνδέτη PEG, μοριακού βάρους 4000, σε ποσότητα 14.5 % επί της συνολικής ποσότητας του αιωρήματος και πραγματοποιήθηκαν πέντε δεκάλεπτες

εμβαπτίσεις στα εξής υποστρώματα: τρία επεξεργασμένα μεταλλικά πλακίδια χάλυβα 321 και δύο πλακίδια ζirkονίας. Ακολούθησε ξήρανση των επικαλύψεων. Η πορεία της ξήρανσης είχε διαδοχικά στάδια μέχρι τη θερμοκρασία των 110 °C . Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία ξήρανσης των επικαλύψεων ξεκίνησε από τους 60 °C και κατέληξε στους 110 °C με ρυθμό ανόδου 10 °C / 1 ώρα .

Στη συνέχεια, οι πέντε αυτές επικαλύψεις ψήθηκαν στους 1300 °C για δύο ώρες. Κάτωθι, παρατίθεται η πορεία ξήρανσης των πέντε αυτών επικαλύψεων όπως περιγράφηκε, καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα (πίνακας 7.1.3.1 και διάγραμμα 7.1.3.1).

Πίνακας 7.1.3.1: Διαδικασία σταδιακής ξήρανσης

Θερμοκρασία στο πυραντήριο	Χρόνος παραμονής σε αυτή τη θερμοκρασία
60° C	1h
70° C	1h
80° C	1h
90° C	1h
100° C	1h
110	1h



Διάγραμμα 7.1.3.1: Θερμοκρασία ξήρανσης σε συνάρτηση με τον χρόνο, σταδιακή ξήρανση Πειράματα 3.5, 3.6, 3.7

Οι παρατηρήσεις αυτές οδηγούν στο γενικό συμπέρασμα ότι η επικάλυψη επηρεάζεται από τη διαδικασία της ξήρανσης (σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας και όχι απότομη ξήρανση), καθώς και από το ιξώδες του αιωρήματος, που γίνεται η εμφάνιση, δηλαδή από την ποσότητα και το Μοριακό Βάρος του συνδέτη που προστίθεται. Στα πειράματα που περιγράφονται στη συνέχεια, εξετάστηκε η ποιότητα της επικάλυψης με μεταβλητό παράγοντα το μοριακό βάρος του συνδέτη.

Παρασκευάστηκαν τρία αιωρήματα Sol – Gel με χρήση οργανικών διαλυτών κατά τα γνωστά και έγινε και στα τρία προσθήκη συνδέτη PEG σε ποσότητα 6.5% επί της συνολικής ποσότητας του εκάστοτε αιωρήματος. Στα τρία αυτά αιωρήματα έγινε προσθήκη συνδετών με μοριακά βάρη 400, 600 και 4000, αντιστοίχως. Στο αιώρημα του πειράματος 3.5 που είχε προστεθεί συνδέτης με μοριακό βάρος 400, πραγματοποιήθηκαν δεκάλεπτες εμφάνισεις σε υποστρώματα επεξεργασμένου μεταλλικού πλακιδίου χάλυβα 321 και πλακιδίου αλουμίνης. Στο αιώρημα του πειράματος 3.6 που έχει προστεθεί συνδέτης με μοριακό βάρος 600 εμφάνιστηκε για δέκα λεπτά υπόστρωμα επεξεργασμένου μεταλλικού πλακιδίου χάλυβα 321. Στο τρίτο αιώρημα του πειράματος 3.7 που περιείχε συνδέτη με μοριακό βάρος 4000 έγιναν δύο δεκάλεπτες εμφάνισεις, μία σε υπόστρωμα επεξεργασμένου μεταλλικού πλακιδίου χάλυβα 321 και μία σε υπόστρωμα πλακιδίου αλουμίνης. Οι πέντε αυτές επικαλύψεις ξηράθηκαν στο πυραντήριο με ανοδική διαδικασία ξήρανσης από τους 60 °C μέχρι τους 110 °C , όπως και στα προηγούμενα πειράματα και στη συνέχεια ψήθηκαν στους 1300 °C για δύο ώρες.

Στη συνέχεια παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας (πίνακας 3. Α) που περιλαμβάνει τον κωδικό των πειραμάτων, το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε, το ιξώδες του παραγόμενου αιωρήματος και το αποτέλεσμα της επικάλυψης.

Πίνακας 7.1.3.2: Τα πειράματα της τρίτης πειραματικής διαδικασίας, τα αντίστοιχα υποστρώματα, τα ιξώδη των αιωρημάτων και τα αποτελέσματα των επικαλύψεων

Κωδικός Πειράματος	Υπόστρωμα	Ιξώδες Αιωρήματος	Αποτέλεσμα Επικάλυψης
3.1	Πλακίδιο AL Χάλυβας 32	χαμηλό	Όχι ομοιόμορφη
3.2	Πλακίδιο Zr Χάλυβας 321	πόλυ υψηλό	Όχι ομοιόμορφη
3.3	Πλακίδιο Zr Χάλυβας 321 Χάλυβας 321	εργάσιμο	Ομοιόμορφη, έντονες ρωγματώσεις
3.4	Χάλυβας 321 Χάλυβας 321 Χάλυβας 321 Πλακίδιο Zr Πλακίδιο Zr	εργάσιμο	Ομοιόμορφη, ανάγλυφη επιφάνεια
3.5	Χάλυβας 321 Πλακίδιο AL	εργάσιμο	Ομοιόμορφη
3.6	Χάλυβας 321	εργάσιμο	Ομοιόμορφη
3.7	Χάλυβας 321 Πλακίδιο AL	εργάσιμο	Ομοιόμορφη

7.2 Αποτελέσματα – Συζήτηση όσον αφορά την παρατήρηση των επικαλύψεων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρατηρήθηκαν συγκεκριμένες επικαλύψεις, αυτές που οπτικά κρίνονταν καταλληλότερες. Με βάση αυτό επιλέχθηκαν επικαλύψεις προς εξέταση από κάθε πειραματική διαδικασία.

7.2.1 Επικαλύψεις στον πολφό YSZ.

Ο πολφός YSZ όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο της πειραματικής διαδικασίας αποτελείται από σκόνη YSZ ταυτοποιημένη μέσω του XRD σε ποσοστό 15%, 39 ml απιονισμένου νερού και 2,25% επί της σκόνης διασπορέα Darvan C.

Πραγματοποιήθηκαν επικαλύψεις σε υποστρώματα, χάλυβα 321, πλακιδίου ζirkονίας και σε πλακίδιο αλούμινας. Εκτός από το είδος του υποστρώματος οι επικαλύψεις διαφέρουν ως προς τον χρόνο εμφάνισης, την διαδικασία και την θερμοκρασία ξήρανσης καθώς και την θερμοκρασία έψησης.

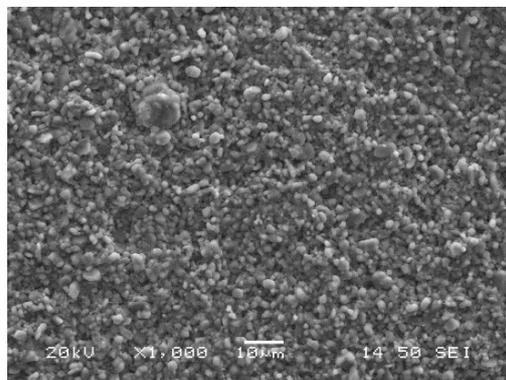
Με βάση το κριτήριο της οπτικής παρατήρησης, επιλέχθηκαν προς εξέταση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δύο επικαλύψεις, όπου διαφέρουν σε όλα τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά.

Η επικάλυψη (Π_1) βασίζεται σε υπόστρωμα αλουμίνας, η διάρκεια της εμβάπτισης είναι 8 min, ξηράνθηκε στο πυραντήριο στους 100°C για δυο ώρες και στη συνέχεια ψήθηκε στους 1100°C για δύο ώρες.

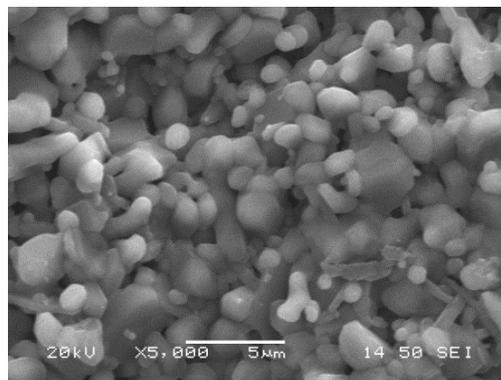
Η επικάλυψη (Π_2) βασίζεται σε υπόστρωμα ζirkονίας, η διάρκεια της εμβάπτισης είναι 10 min, ξηράνθηκε στο πυραντήριο στους 80°C για μία ώρα και στη συνέχεια στους 110°C , για δυο ώρες. Η σταδιακή ξήρανση εξασφάλιζε την ομαλή εξάτμιση των οργανικών καθώς και του νερού με σκοπό την αποφυγή ρωγμάτωσης της επιφάνειας της επικάλυψης. Στη συνέχεια ακολούθησε έψηση στους 1300°C για δύο ώρες.

Ακολουθούν οι εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το υπόστρωμα του πλακιδίου της αλούμινας σε σύγκριση με την επικάλυψη (Π_1) και της επικάλυψης (Π_2).

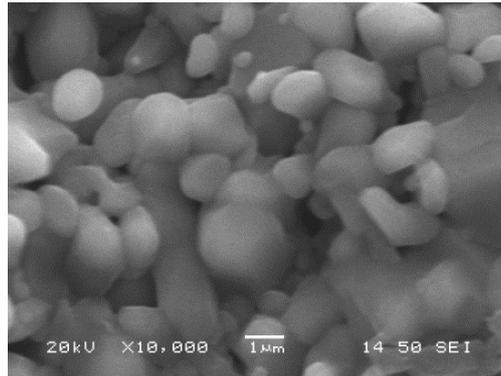
- Υπόστρωμα πλακιδίου Αλούμινας χωρίς επικάλυψη



Εικόνα 7.2.1.1: Μικρογραφία SEM (x1000)

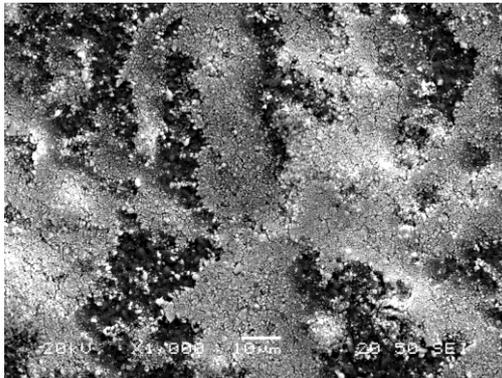


Εικόνα 7.2.1.2: Μικρογραφία SEM (x5000)

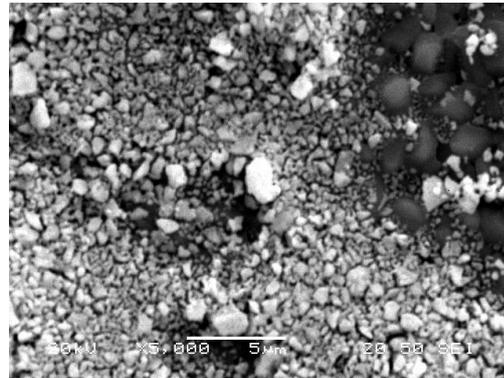


Εικόνα 7.2.1.3: Μικρογραφία SEM (x10000)

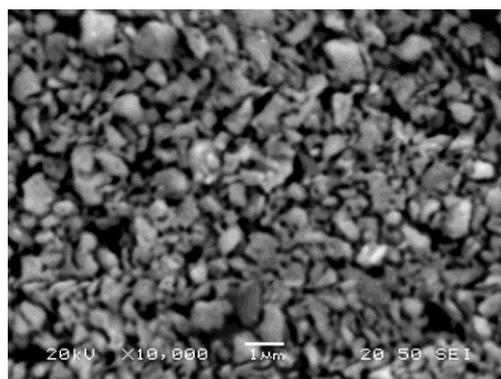
- Επικάλυση Π₁



Εικόνα 7.2.1.4: Μικρογραφία SEM (x1000)



Εικόνα 7.2.1.5: Μικρογραφία SEM (x5000)

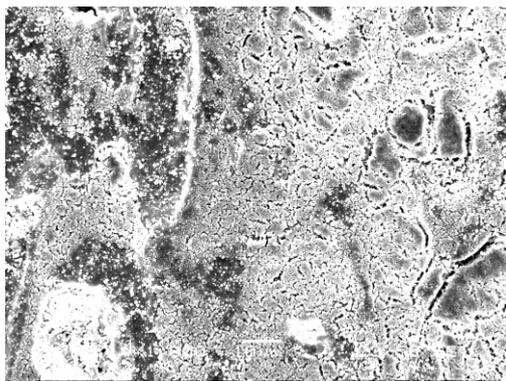


Εικόνα 7.2.1.6: Μικρογραφία SEM (x10000)

Αρχικά, συγκρίνοντας τις εικόνες από τις δύο αυτές ομάδες, είναι χαρακτηριστική η διαφορά της επιφάνειας του υποστρώματος χωρίς την επικάλυψη, σε σχέση με το υπόστρωμα που έχει εμβαπτιστεί εντός του πολφού.

Παρατηρείται ότι η εναπόθεση της επικάλυψης (Π_1) δεν είναι αρκετά ομοιόμορφη, παράλληλα διαφαίνονται ασυνέχειες, ενώ σε κάποια τοπικά σημεία είναι ορατό το υπόστρωμα. Τέλος δεν παρατηρείται καλή πυροσυσσωμάτωση.

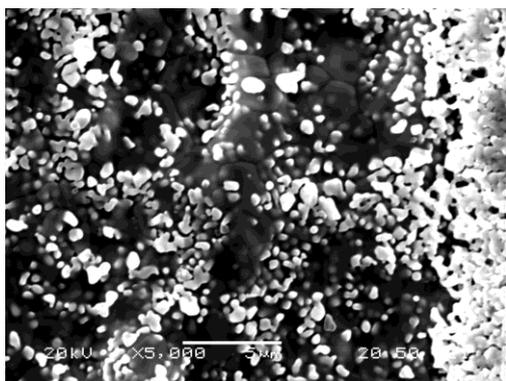
- Επικάλυψη Π_2



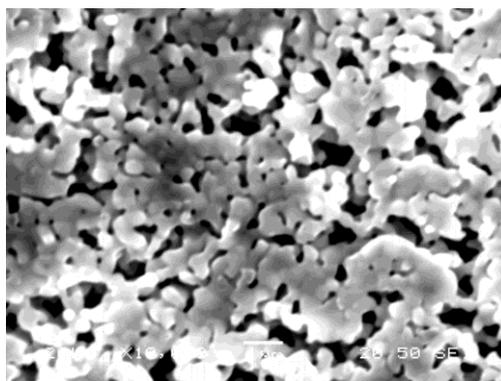
Εικόνα 7.2.1.7: Μικρογραφία SEM (x100)



Εικόνα 7.2.1.8: Μικρογραφία SEM (x1000)



Εικόνα 7.2.1.9: Μικρογραφία SEM (x5000)



Εικόνα 7.2.1.10: Μικρογραφία SEM (x10000)

Σε σχέση με την προηγούμενη επικάλυψη είναι περισσότερο ομοιογενής. Το πορώδες είναι υψηλό, ενώ τοπικά παρατηρούνται κάποιες ασυνέχειες και ρωγμές. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, φαίνονται καθαρά οι λαιμοί μεταξύ των κόκκων καθώς και ότι το πορώδες είναι σχετικά ομοιόμορφο.

Από τους παραπάνω χαρακτηρισμούς διαφαίνεται ότι η μέθοδος εμβάπτισης σε πολφό YSZ δε δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα στη επιφάνεια της επικάλυψης. Γ' αυτό το λόγο, ακολουθήθηκε άλλη οδός, δηλαδή πραγματοποιήθηκαν εμβαπτίσεις σε αιώρημα Sol – Gel (non – aqueous). Από το αιώρημα αυτό λόγω της δυνατότητας

που έχει το ιξώδες του να ελέγχεται και να διαμορφώνεται με μεγαλύτερη ευκολία, δύναται να προκύψουν υψηλότερης ποιότητας επικαλύψεις

7.2.2 Επικαλύψεις στο διάλυμα Sol – Gel (non aqueous)

Σε αυτή την πειραματική διαδικασία οι διαφορές των επικαλύψεων εστιάζονται στα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν, στο χρόνο εμβάπτισης, στην διαδικασία και στις θερμοκρασίες ξήρανσης, στην θερμοκρασία έψησης, στην προσθήκη συνδέτη ή όχι, στην ποσότητα του συνδέτη καθώς και στο Μοριακό Βάρος του.

Με κριτήριο την οπτική παρατήρηση, επιλέχθηκαν τρεις επικαλύψεις προς εξέταση οι οποίες διαφέρουν στην πλειονότητα των χαρακτηριστικών που αναφέρθηκαν εκτός από τη σύσταση του αιωρήματος.

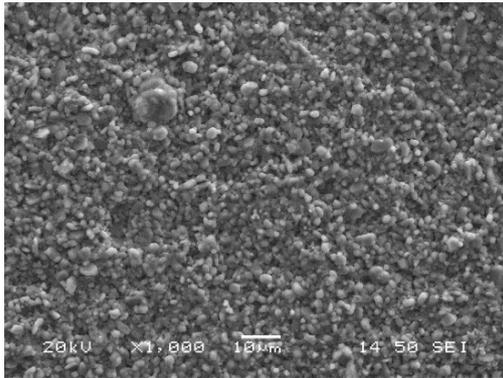
Η επικάλυψη (SG₁) βασίζεται σε υπόστρωμα αλούμινας, εμβάπτιστηκε στο διάλυμα για 5 λεπτά, ξηράνθηκε στους 100 °C για 2 ώρες και στη συνέχεια ψήθηκε στους 1100 °C για 2 ώρες

Η επικάλυψη (SG₂) βασίζεται σε υπόστρωμα επεξεργασμένου χάλυβα 321 και εμβάπτιστηκε στο αιώρημα για 10 λεπτά. Στο αιώρημα (SG₂) είχε πραγματοποιηθεί προσθήκη συνδέτη PEG 400 σε ποσοστό 14.5 % επί του συνολικού βάρους του αιωρήματος. Η επικάλυψη (SG₂) ξηράνθηκε στους 100° C για μία ώρα και στη συνέχεια ψήθηκε στους 1100° C για δύο ώρες.

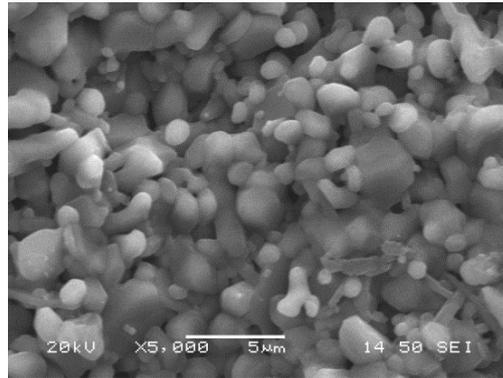
Η επικάλυψη (SG₃) βασίζεται σε υπόστρωμα αλούμινας το οποίο εμβάπτιστηκε στο αιώρημα για 10 λεπτά. Στο διάλυμα προστέθηκε συνδέτης PEG Μοριακού Βάρους 400 σε ποσοστό 4,5% επί του συνολικού βάρους του αιωρήματος. Στη συνέχεια, ξηράνθηκε σταδιακά από τους 60° C μέχρι τους 110° C με ρυθμό ανόδου 10 °C / 1 ώρα και ψήθηκε στους 1300° C για δύο ώρες.

Ακολουθούν οι εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το υπόστρωμα του πλακιδίου της αλούμινας το οποίο συγκρίνεται με τις εικόνες από την επικάλυψη (SG₁) που βασίζεται σε υπόστρωμα αλούμινας, οι εικόνες από το υπόστρωμα του χάλυβα 321 που έχει υποστεί μηχανική και χημική επεξεργασία σε σύγκριση με τις εικόνες από την επικάλυψη (SG₂) που βασίζεται σε επεξεργασμένο υπόστρωμα χάλυβα 321 και οι εικόνες της επικάλυψης (SG₃).

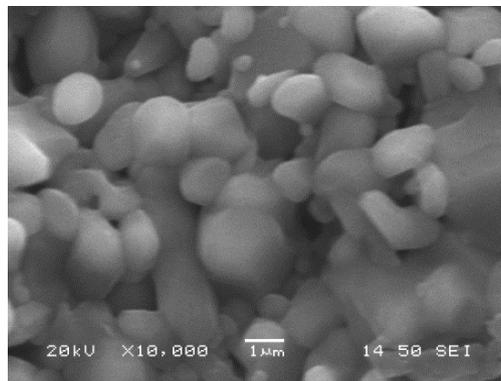
- Υπόστρωμα πλακιδίου Αλούμινας χωρίς επικάλυψη.



Εικόνα 7.2.2.1: Μικρογραφία SEM (x1000)

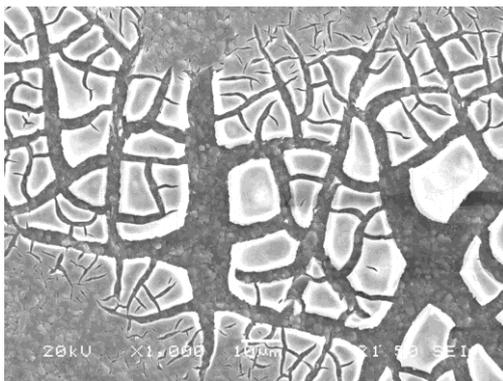


Εικόνα 7.2.2.2: Μικρογραφία SEM (x1000)

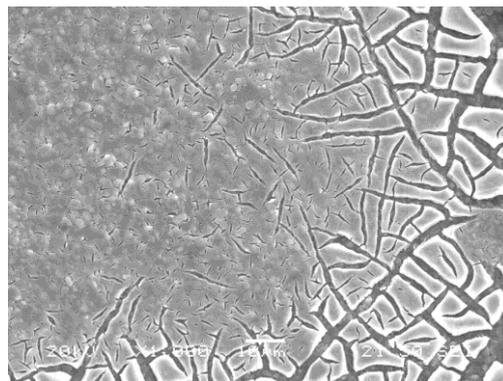


Εικόνα 7.2.2.3: Μικρογραφία SEM (x10000)

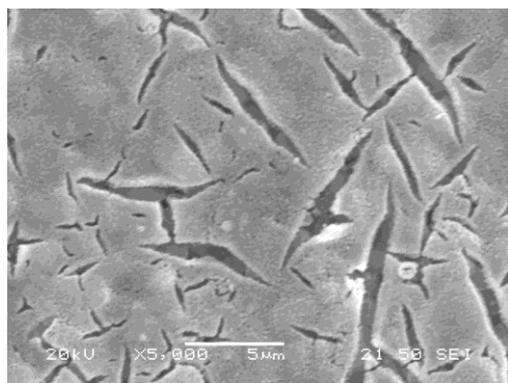
- Επικάλυψη SG₁



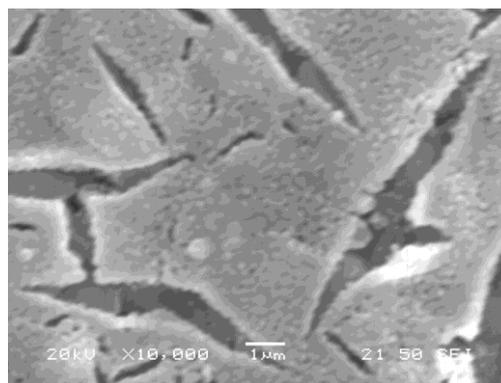
Εικόνα 7.2.2.4: Μικρογραφία SEM (x1000)



Εικόνα 7.2.2.5: Μικρογραφία SEM (x1000)



Εικόνα 7.2.2.6: Μικρογραφία SEM (x5000)

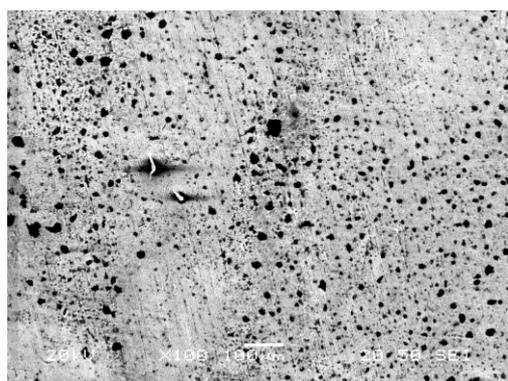


Εικόνα 7.2.2.7: Μικρογραφία SEM (x10000)

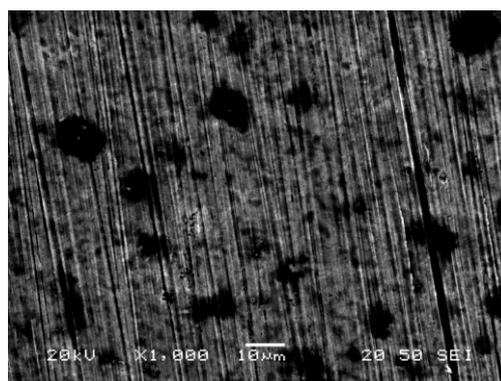
Συγκρίνοντας τις εικόνες από τα δύο υποστρώματα, είναι ξεκάθαρη η εναπόθεση της επικάλυψης, αν και δεν έχει καλύψει την επιφάνεια σε όλο το υπόστρωμα της Αλούμινας. Είναι επίσης χαρακτηριστική η διαφορά της επιφάνειας του υποστρώματος χωρίς την επικάλυψη.

Παρατηρούνται ρωγματώσεις λόγω της απότομης ξήρανσης, πιθανότατα εξαιτίας της εξάτμισης των οργανικών στοιχείων (π.χ. του Ethylacetate). Εξαιτίας αυτού στη συνέχεια ακολουθήθηκε διαφορετική διαδικασία κατά την ξήρανση, δηλαδή η ξήρανση πραγματοποιήθηκε σταδιακά με συγκεκριμένο ρυθμό ανόδου.

- Υπόστρωμα Χάλυβα 321, Επεξεργασία με λείανση και πυκνό NaOH



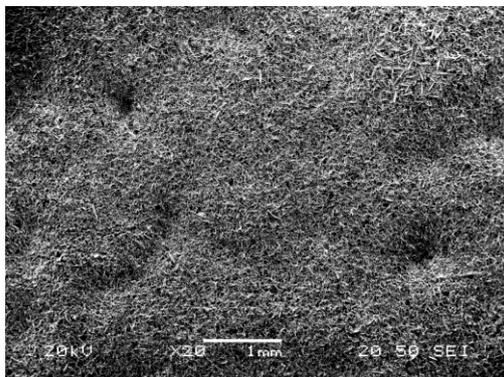
Εικόνα 7.2.2.8: Μικρογραφία SEM (x100)



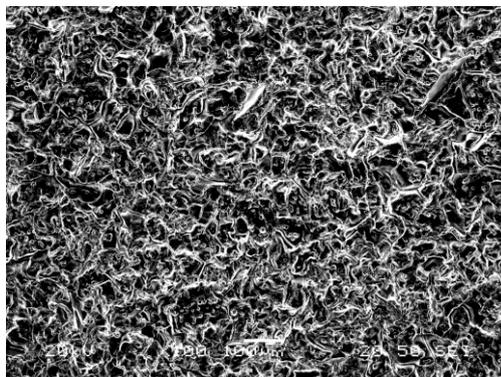
Εικόνα 7.2.2.9: Μικρογραφία SEM (x1000)

Είναι εμφανείς η μηχανική και χημική κατεργασία που έχει υποστεί το υπόστρωμα. Εξαιτίας της επεξεργασίας αυτής το υπόστρωμα δύναται να συγκρατήσει σε μεγαλύτερο βαθμό την επικάλυψη λόγω της πορώδους επιφάνειας που έχει σχηματιστεί.

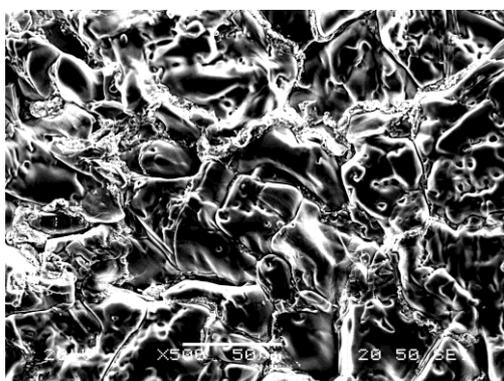
- Επικάλυψη SG_2



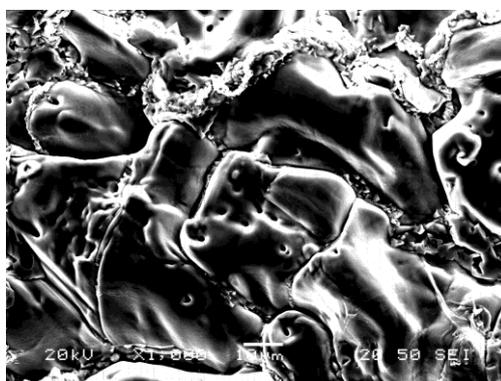
Εικόνα 7.2.2.10: Μικρογραφία SEM (x20)



Εικόνα 7.2.2.11: Μικρογραφία SEM (x100)



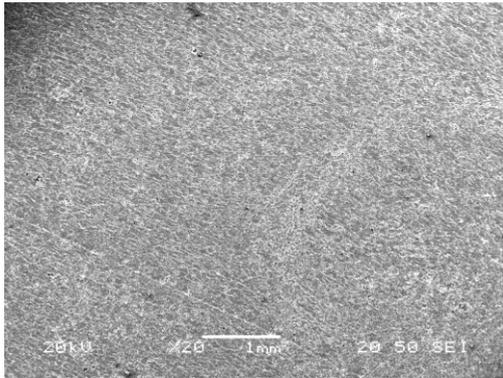
Εικόνα 7.2.2.12: Μικρογραφία SEM (x500)



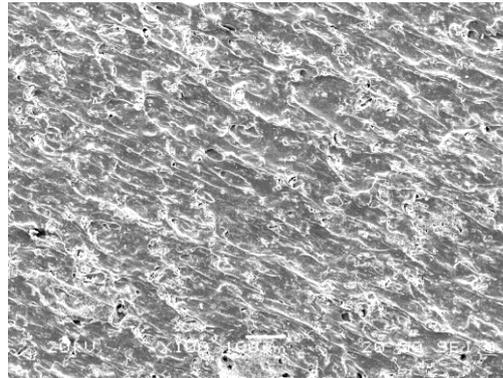
Εικόνα 7.2.2.13: Μικρογραφία SEM (x1000)

Συγκρίνοντας τις εικόνες από το υπόστρωμα του πλακιδίου του επεξεργασμένου χάλυβα σε σχέση με την επικάλυψη (SG_2) που βασίζεται σε υπόστρωμα επεξεργασμένου χάλυβα είναι εμφανής η παρουσία της επικάλυψης, η οποία και χαρακτηρίζεται ως σχετικά ομοιόμορφη επικάλυψη χωρίς εμφανείς πόρους, ενώ παρατηρείται και καλή πυροσυσσώματωση.

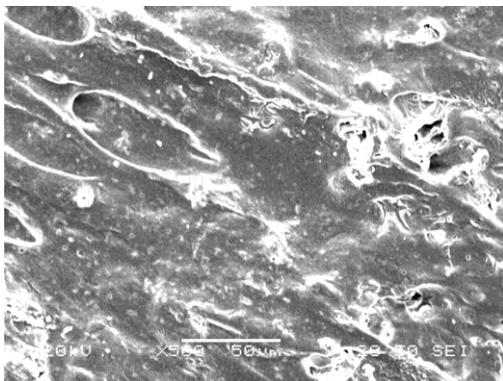
- Επικάλυψη SG₃



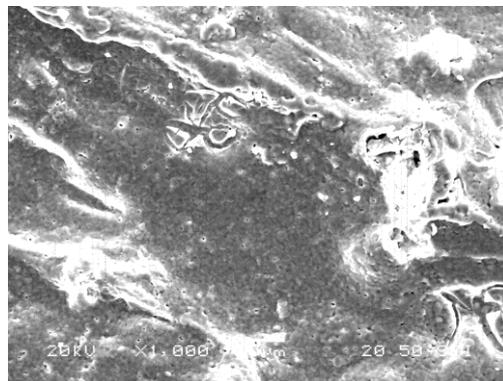
Εικόνα 7.2.2.14: Μικρογραφία SEM (x20)



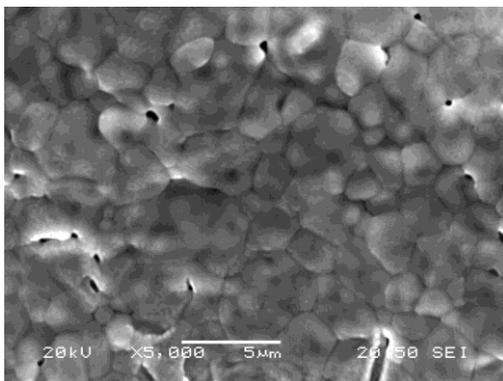
Εικόνα 7.2.2.15: Μικρογραφία SEM (x100)



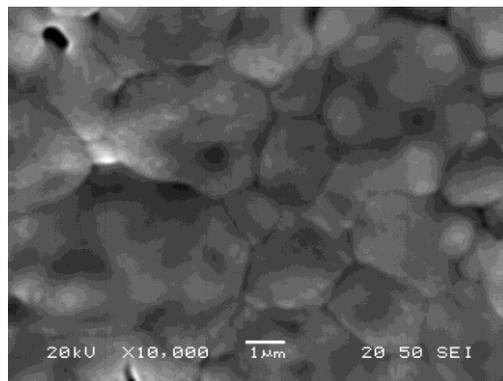
Εικόνα 7.2.2.16: Μικρογραφία SEM (x500)



Εικόνα 7.2.2.17: Μικρογραφία SEM (x1.000)



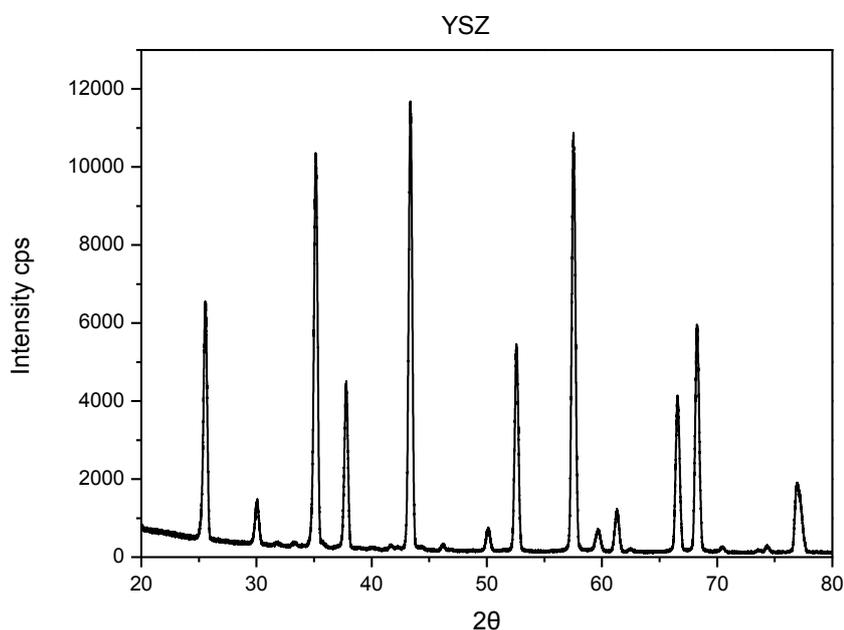
Εικόνα 7.2.2.18: Μικρογραφία SEM (x5.000)



Εικόνα 7.2.2.19: Μικρογραφία SEM (x10.000)

Και σε αυτή την περίπτωση θα μπορούσε να χαρακτηριστεί η επικάλυψη σχετικά ομοιόμορφη χωρίς εμφανείς πόρους, όπως επίσης παρατηρείται καλή πυροσυσσωμάτωση. Τέλος, παρατηρώντας την εικόνα με μεγέθυνση 10.000 εμφανίζονται τα όρια των κόκκων με ελάχιστο πορώδες και σχετικά ομοιόμορφη κατανομή κόκκων.

Ακολουθεί το διάγραμμα από την περίθλαση των ακτίνων - X για την επικάλυψη SG3.



Εικόνα 7.2.2.20: Περίθλαση ακτίνων – X για την επιφάνεια της επικάλυψης SG3

Επιβεβαιώνοντας την κυβική φάση της επικάλυψης, ολοκληρώνεται η μελέτη αυτού του θέματος. Η περίθλαση ακτίνων X έδωσε τις παραπάνω κορυφές, οι οποίες κατά την επαλήθευσή τους με αξιόπιστη βάση δεδομένων, αντιστοιχούν στα εξής: οι κορυφές με την χαμηλή ένταση που παρατηρούνται στις γωνίες 30°, 51°, 59°, 62° οφείλονται στην πλήρως σταθεροποιημένη ζirkονία, FSZ (FullyStabilizedZirconium) 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 . Η XRD πραγματοποιήθηκε σε διάταξη υψηλής ανάλυσης (highresolutionXrd), ώστε να περιοριστούν τυχόν σφάλματα.

Κεφάλαιο 8

Συμπεράσματα

Συμπεράσματα

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, διερευνήθηκε η δημιουργία επικάλυψης ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια στην κυβική δομή, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως στερεός ηλεκτρολύτης σε κελί καυσίμου ή σε κελία ηλεκτρόλυσης στερεού ηλεκτρολύτη.

Για την δημιουργία μιας επιτυχούς επίστρωσης μελετήθηκαν οι παράμετροι της όλης διεργασίας, δηλαδή το είδος του υποστρώματος, οι διαλύτες των προδρόμων αντιδραστηρίων, η ρεολογική συμπεριφορά του τελικού αιωρήματος - η οποία τροποποιείτο με την προσθήκη PEG διαφορετικών μοριακών βαρών ως συνδέτη, ο ρυθμός ξήρανσης της επικάλυψης και η τελική θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η ιδανικότερη μορφή επικάλυψης YSZ είναι αυτή που προέκυψε από την εμβάπτιση υποστρωμάτων σε μη υδατικό αιώρημα Sol – Gel με διαλύτη των προδρόμων αντιδραστηρίων $Zr(OC_3H_7)_4$ και $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ οξικό εστέρα της αιθανόλης. Προϋπόθεση για την δημιουργία ομοιογενούς επικάλυψης αποτέλεσε η προσθήκη στο αιώρημα συνδέτη PEG μοριακού βάρους 400 σε συγκέντρωση 4,25 %, καθώς συνέβαλλε καθοριστικά στην κατάλληλη ρεολογική συμπεριφορά του. Απαιτήθηκε επίσης πολύ αργός ρυθμός ξήρανσης (10 °C / 1h) για να αποφευχθεί η δημιουργία μικρορωγμών.

Όσον αφορά στο υπόστρωμα, καταλληλότερη αποδείχθηκε η χρήση κεραμικού υποστρώματος αλούμινας ή ζirkονίας δεδομένου ότι δεν μετασχηματίζεται και παραμένει σταθερό στην υψηλή θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης που χρησιμοποιήσαμε.

Τέλος, για την επίτευξη πυκνού στρώματος ζirkονίας, η καταλληλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης ήταν οι 1300 °C, θερμοκρασία στην οποία όπως φάνηκε στο SEM το πορώδες της επίστρωσης ζirkονίας ελαχιστοποιήθηκε και το κεραμικό εμφανίστηκε να έχει ομοιογενή κατανομή κόκκων με μέσο μέγεθος 3μm.

Βιβλιογραφία

1. A.J. Appleby. From Sir William Grove to today, fuel cells and the future. *Journal of Power Sources*, 29:3–11, 1990.
2. M. Warshay and P.R. Prokopius. The fuel cell in space yesterday, today and tomorrow. *Journal of Power Sources*, 29:193–200, 1990.
3. R.D. Farr and C.G. Vayenas. Ammonia high temperature solid electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 127:1478–1493, 1980.
4. A. Wojcik, H. Middleton, I. Damopoulos, and J. Van Herle. Ammonia as a fuel in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 118:342–348, 2003.
5. C.G. Vayenas. Catalytic and electrocatalytic reactions in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 28-30:1521–1539, 1988.
6. A.J. deBethune. Fuel cell thermodynamics. *Journal of the Electrochemical Society*, 107:937–939, 1960.
7. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier Ltd, 2003.
8. M.L. Perry and T.F. Fuller. A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century. *Journal of the Electrochemical Society*, 149:557–569, 2002.
9. E. Gulzow. Alkaline fuel cells a critical review. *Journal of Power Sources*, 61:99–104, 1996.
10. K. Strasser. The design of alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*, 29:149–166, 1990.

11. K. Prater. The renaissance of the solid polymer fuel cell. *Journal of Power Sources*, 29:239–250, 1990.
12. A. Heinzl, R. Nolte, K. Ledjeff-Hey, and M. Zedda. Membrane fuel cells - concepts and system design. *Electrochimica Acta*, 43:3817–3820, 1998.
13. J. Roziere and D. Jones. Recent progresses in membranes for medium temperature fuel cells. *Proceedings of the First European PEFC Forum (EFCE)*, pages 145–150, 2001.
14. M. Ise, H. Schmidt, and M. Waidas. Materials and construction principles for PEM fuel cells. *Proceedings of the First European PEFC Forum (EFCE)*, pages 285–295, 2001.
15. F.N. Buchi and S. Srinivasan. Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases. fundamental aspects. *Journal of the Electrochemical Society*, 144:2767–2772, 1997.
16. O.J. Murphy, A. Cisar, and E. Clarke. Low cost light weight high power density PEM fuel cell stack. *Electrochimica Acta*, 43:3829–3840, 1998.
17. J.C. Yang, Y.S. Park, S.H. Seo, H.J. Lee, and J.S. Noh. Development of a 50 kW PAFC power generation system. *Journal of Power Sources*, 106:68–75, 2002.
18. J.S. Buchanan and R.J. Potter G.A. Hards, L. Keck. Investigation into the superior oxygen reduction activity of platinum alloy phosphoric acid fuel cell catalysis. *Fuel Cell Seminal Abstracts*, 1992.
19. B.C.H. Steele. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414:345 – 352, 2001.20 N.Q. Minh. Ceramic fuel cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 76:563–588, 1993.

20. Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, and N. Imanishai. Electrical conductivity of the ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln=lanthanides) system. *Solid State Ionics*, 121:133–139, 1999.
21. B.C.H. Steele. Survey of materials selection for ceramic fuel cells ii cathodes and anodes. *Solid State Ionics*, 86-88:1223–1234, 1996.
22. M. Dokiya. SOFC system and technology. *Solid State Ionics*, 152-153:383–392, 2002.
23. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals, Design and Applications. Elsevier Ltd, 2003.
24. W. Weppner. Electronic transport properties and electrically induced p-n junction in ZrO₂ + 10 m/o Y₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 20:305–314, 1977.
25. J.H. Park and R. N. Blumenthal. Electronic transport in 8 mole percent Y₂O₃ – ZrO₂. *Journal of the Electrochemical Society*, 136:2867–2876, 1989.
- 26 T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, and M. Dokiya. Electrical properties of transition-metal-doped YSZ. *Solid State Ionics*, 53-56:418–425, 1992.
27. *Journal of Power Sources* : The sol gel route : A versatile process for up – scaling the fabrication of gas – tight thin electrolyte layers
28. Scientific and/or technical quality, relevant to the topicw by the call. FP7-ENERGY-2010-FET Theme 5. ENERGY Collaborative project page 3-17
29. Screen printing of sol – gel derived alectrolytes for solid oxide fuel cell (SOFC) applications *Science Direct ceramics international* 35 (2009) 803-811
30. Influence of the experimental parameters on the synthesis process of yttria-doped zirconia sol-gel films *Surface & Coatings Technology* 2009.

31. F. Imoto, T. Nanataki, S. Kaneko, *Ceram. Trans.* 1 (1988), p.204
32. C. K. Narula, L. P. Haack, W. Chun, H. W. Jen, G. W. Graham, *J. Phys. Chem.* 103 (1999), p.3634
33. A. Kritikaki, A. Tsetsekou, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) p.1603
34. Z. Li, A. Zhang, Y. Zhu, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) p. 1337
35. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, C. J. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio, C. Guizard, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002), p15
36. Α. Τσετσέκου, Σημειώσεις του μαθήματος <<Κεραμικά>>, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2006