

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

Μεταπτυχιακή Εργασία

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ
ΔΗΜΗΤΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΙΟΥ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ
ΟΞΕΙΔΙΟΥ (SOFCs) ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Υπό της

ΜΑΡΙΑΣ – ΕΛΕΝΗΣ ΦΥΤΙΑΗ

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας Π.Θ, 2006

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για την απόκτηση του
Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης
2008



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.:	6221/1
Ημερ. Εισ.:	10-04-2008
Δωρεά:	Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός:	Δ
	621.312 429
	ΦΥΤ

© 2008 Μαρία – Ελένη Φυτιλή

Η έγκριση της μεταπτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Πενταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής Δρ. Τσιακάρας Παναγιώτης
(Επιβλέπων) Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Ανδρίτσος Νικόλαος
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Βλάχος Νικόλαος
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τέταρτος Εξεταστής Δρ. Πετρόπουλος Γεώργιος
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Πέμπτος Εξεταστής Δρ. Σταπουτζής Ερρίκος
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, είναι αποτέλεσμα προσωπικής προσπάθειας, αλλά φυσικά και συνεργασίας με ανθρώπους των οποίων τη συμβολή δε θα μπορούσα να παραλείψω.

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Καθηγητές κκ. Ανδρίτσο Νικόλαο, Βλάχο Νικόλαο, Πετρόπουλο Γεώργιο και Σταπουτζή Ερρίκο για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους συναδέλφους με τους οποίους συνεργάστηκα στο εργαστήριο. Ειδικότερα, ευχαριστώ τους υποψήφιους διδάκτορες Γεώργιο Ανδρεάδη, Σίσσυ Κόντου, Βασιλική Μαραγκού και Βάιο Στεργιόπουλο και τον Δρ. Κωνσταντίνο Πουλιανίτη για την πολύτιμη βοήθειά τους και την ηθική υποστήριξη που μου έδειξαν τα τελευταία δυο χρόνια.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τη συνάδελφο, συγγάτοικο και φίλη Μιχαλάκη Μαλαματή, που ήταν πάντα κοντά μου στην κοινή αυτή, πολύ απαιτητική φάση της ζωής μας. Πάνω απ' όλα είμαι ευγνώμων στην οικογένεια μου για την ολόψυχη αγάπη και την υποστήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια της φοιτητικής μου ζωής.

Μαρία – Ελένη Φυτιλή

Παρασκευή και Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός των Οξειδίων του Δημητριάκου Βαρίου για Χρήση σε Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου (SOFCs) Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών Λειτουργίας

Μαρία – Ελένη Φυτιλή

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, 2008

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας, Αναπληρωτής Καθηγητής

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εστιάζεται στην παρασκευή και στον χαρακτηρισμό νέων υλικών για χρήση σε ρόλο ηλεκτρολύτη σε κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών (Low & Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells). Στόχος της εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης της νόθευσης σαμάριας (Sm_2O_3), γανδολίνιας (Gd_2O_3) και οξειδίου του χαλκού (CuO) στις φυσικοχημικές ιδιότητες των περοβσκιτικού τύπου οξειδίων του δημητριάκου βαρίου (BaCeO_3).

Αναλυτικότερα, στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή των αιτιών που οδήγησαν στην επιλογή των εν λόγω υλικών και αναπτύσσονται οι ιδιότητες που παρουσιάζουν, οι οποίες τα καθιστούν κατάλληλα για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου SOFCs ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας. Στη συνέχεια, στο δεύτερο κεφάλαιο παρατίθεται το απαραίτητο για την κατανόηση των πειραματικών αποτελεσμάτων θεωρητικό υπόβαθρο. Συγκεκριμένα, περιγράφεται η σύνθεση των περοβσκιτικών υλικών, τα οποία δεν εμφανίζονται ελεύθερα στη φύση και ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλονται οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες σε διαφορετικές μερικές πιέσεις οξυγόνου. Επιπλέον, παρατίθεται το πεδίο εφαρμογών των στερεών ηλεκτρολυτών, στις οποίες απαντώνται οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου. Τέλος, παρουσιάζονται πληροφορίες για την ανατομία και τη φυσιολογία τους, όπως επίσης και κάποιες βασικές αρχές θερμοδυναμικής και κινητικής που διέπουν τα εν λόγω ηλεκτροχημικά συστήματα.

Η μεθοδολογία της παρασκευής των δειγμάτων και η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων αναλύονται διεξοδικά στο τρίτο κεφάλαιο. Στο τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης του ποσοστού νόθευσης στην κρυσταλλική δομή και στις ηλεκτρικές ιδιότητες των ντοπαρισμένων οξειδίων BaCeO_3 , στο θερμοκρασιακό εύρος 600-900°C.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	1
--	----------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	4
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	4
2.2.1 <i>Αγωγοί ηλεκτρικού ρεύματος – Είδη αγωγών</i>	4
2.2.2 <i>Αταξίες και μη-στοιχειομετρία</i>	8
2.2.3 <i>Η συγκέντρωση των αταξιών</i>	10
2.2.4 <i>Αταξίες στα οξείδια τύπου περοβσκίτη</i>	13
2.2.5 <i>Ιοντική Αγωγιμότητα στα Στερεά</i>	17
2.2.6 <i>Στερεοί Ηλεκτρολύτες</i>	21
2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	25
2.4 ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (FUEL CELLS)	27
2.5 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	28
2.6 ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ – SOFCs	34
2.7 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ SOFCs	36
2.8 ΒΑΣΙΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ	37
2.9 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	38
2.10 ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	39
2.11 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ	40
2.11.1 <i>Εξίσωση Butler – Volmer</i>	41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	45
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	45
3.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	46
3.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	46
3.3.1 <i>Περίθλαση ακτινών – X (XRD)</i>	46
3.3.2 <i>Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)</i>	47

3.4	ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ	48
3.5	ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΤΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	48
3.5.1	<i>Ποτενσιοστάτης – Γαλβανοστάτης</i>	48
3.5.2	<i>Αναλυτές Αερίων</i>	50
3.5.3	<i>Διαφορικά πολύμετρα</i>	50
3.6	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ	50

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ & ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ BaCO_3		
ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ (SOFCS)		
ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ		53
4.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	53
4.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΑΜΑΡΙΑΣ ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΙΟΥ (BaCeO_3)	55
4.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΝΤΟΠΑΡΙΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΓΑΝΔΟΛΙΝΙΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΙΟΥ	70
4.4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	85
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		88

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Σχήμα 2.1:Ενεργειακές ζώνες στα στερεά. 5

Σχήμα 2.2: Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας στους αγωγούς. 6

Σχήμα 2.3: Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας στους ημιαγωγούς. 7

Σχήμα 2.4: Σχηματική παράσταση εσωτερικών σημειακών αταξιών σε ένα κρύσταλλο MX: (α) αταξία τύπου Schottky, (β) τέλειος κρύσταλλος, (γ) αταξία τύπου Frenkel. 9

Σχήμα 2.5: Κυβική δομή περοβσκίτη. 13

Σχήμα 2.6: Συγκέντρωση αταξιών σε συνάρτηση με τη μερική πίεση οξυγόνου για ένα περοβσκιτικό οξειδίο σπάνιας γαίας. 17

Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση της ιοντικής κίνησης με (α) τον μηχανισμό κενών θέσεων και (β) τον μηχανισμό ενδοπλεγματικής θέσης. 17

Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση της μεταβολής της ενέργειας κατά τη διάρκεια της κίνησης ενός ιόντος κατά μήκος της χαμηλότερης ενεργειακά διαδρομής. 18

Σχήμα 2.9: Οι αγωγιμότητες επιλεγμένων στερεών ηλεκτρολυτών σε ένα εύρος θερμοκρασιών. 20

Σχήμα 2.10: Η ιοντική αγωγιμότητα του NaCl σε συνάρτηση με το αντίστροφο της θερμοκρασίας. 21

Σχήμα 2.11: Η ιοντική αγωγιμότητα ορισμένων οξειδίων με τη θερμοκρασία. 22

Σχήμα 2.12: Κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου. 35

Σχήμα 2.13: Η μικροδομή και οι λειτουργίες των συστατικών της κυψελίδας SOFC. 36

Σχήμα 2.14: Χαρακτηριστική απεικόνιση της τριεπιφάνειας μιας κυψελίδας καυσίμου. 37

Σχήμα 2.15: Τυπική συμπεριφορά λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου. 40

Σχήμα 2.16: Τυπικό διάγραμμα ρεύματος-υπέρτασης μιας κυψελίδας καυσίμου. 43

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης. 45

Σχήμα 3.2: Σχηματική παράσταση πειραματικής συσκευής για τις μετρήσεις αγωγιμότητας: (1) σωλήνας χαλαζία (quartz), (2) κεραμικός σωλήνας YSZ, (3) ηλεκτρόδιο αισθητήρα, (4) ηλεκτρόδιο αντλίας, (5) δείγμα, (6) φούρνος. 51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ & ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ $\text{BaCe}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ (SOFCs) ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ

Σχήμα 4.1: XRD φάσμα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), έπειτα από πυροσυσσωμάτωση στους 1600°C για 3 ώρες. 56

Σχήμα 4.2: Μικρογραφίες SEM των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ με $x=5\%$ (a), 10% (b) και 15% (c), έπειτα από πυροσυσσωμάτωση στους 1600°C για 3 ώρες. 58

Σχήμα 4.3: Επίδραση της θερμοκρασίας στη σχετική γραμμική διαστολή του $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$. 59

Σχήμα 4.4: Επίδραση του ποσοστού, x , στο συντελεστή θερμικής διαστολής των $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$. 60

Σχήμα 4.5: Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.20$), σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς. 61

Σχήμα 4.6: Επίδραση του ποσοστού, x , στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, στους $600-900^\circ\text{C}$. 62

Σχήμα 4.7: Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.20$), σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς. 63

Σχήμα 4.8: Επίδραση του ποσοστού, x , στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς, στους $600-900^\circ\text{C}$. 64

Σχήμα 4.9: Επίδραση του ποσοστού, x , στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς. 65

Σχήμα 4.10: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς. 65

Σχήμα 4.11: Επίδραση του ποσοστού, x , στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς. 66

Σχήμα 4.12: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς. 67

Σχήμα 4.13: Επίδραση του ποσοστού, x , στην ενέργεια ενεργοποίησης των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα και υδρογόνου, κορεσμένα σε υδρατμούς. 68

Σχήμα 4.14: XRD φάσμα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.01 \leq y \leq 0.07$) έπειτα από πυροσυσσωμάτωση στους 1450°C για 3 ώρες. 71

Σχήμα 4.15: Μικρογραφίες SEM του καθαρού δείγματος $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, έπειτα από πυροσυσσωμάτωση στους 1600°C για 3 ώρες και των (a) $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (b), $\text{BaCe}_{0.87}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ (c), $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (d) δειγμάτων, έπειτα από πυροσυσσωμάτωση στους 1450°C για 3 ώρες.	72
Σχήμα 4.16: Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.20$), σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.	73
Σχήμα 4.17: Επίδραση του ποσοστού, x, στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, στους $600-900^\circ\text{C}$.	74
Σχήμα 4.18: Επίδραση του ποσοστού, x, στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.	75
Σχήμα 4.19: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.20$) σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.	76
Σχήμα 4.20: Επίδραση του ποσοστού, x, στην ενέργεια ενεργοποίησης των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.	77
Σχήμα 4.21: Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=5-20\%$), σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.	78
Σχήμα 4.22: Επίδραση του ποσοστού, x, στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, στους $600-900^\circ\text{C}$.	79
Σχήμα 4.23: Επίδραση του ποσοστού, x, στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.	79
Σχήμα 4.24: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.	80
Ένθετο: Μικρότερη κλίμακα του ίδιου σχήματος.	80
Σχήμα 4.25: Επίδραση του ποσοστού, x, στην ενέργεια ενεργοποίησης των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα.	81
Σχήμα 4.26: Επίδραση του ποσοστού, y, στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, στους $600-900^\circ\text{C}$.	82
Σχήμα 4.27: Επίδραση του ποσοστού, y, στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.	83
Σχήμα 4.28: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς	83
Ένθετο: μικρότερη κλίμακα του ίδιου σχήματος.	83
Σχήμα 4.29: Επίδραση του ποσοστού, y, στην ενέργεια ενεργοποίησης των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.	84

Σχήμα 4.30: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον υδρογόνου (1), σε περιβάλλον αέρα (2) και του $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον υδρογόνου (3) και περιβάλλον αέρα (4), κορεσμένα σε υδρατμούς.	85
Σχήμα 4.31: Συγκριτικό διάγραμμα των δειγμάτων με υψηλότερη αγωγιμότητα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, σε περιβάλλον αέρα.	86

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Πίνακας 2.1: Τυπικές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας.	18
Πίνακας 2.2: Ταξινόμηση κυψελίδων καυσίμου.	29

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Πίνακας 3.1: Στοιχεία και χαρακτηριστικά του συστήματος μετρήσεων της αγωγιμότητας.	50
--	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ & ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ BaCO_3 ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ (SOFCs) ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ

Πίνακας 4.1: Πλεγματικές σταθερές και όγκος μοναδιαίας κυψελίδας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$.	57
Πίνακας 4.2: Οι ενέργειες ενεργοποίησης της αγωγιμότητας του δείγματος $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε υδατωμένο περιβάλλον αέρα και υδρογόνου.	68
Πίνακας 4.3: Πλεγματικές σταθερές, όγκος μοναδιαίας κυψελίδας και σχετική πυκνότητα δειγμάτων.	71
Πίνακας 4.4: Οι ενέργειες ενεργοποίησης της αγωγιμότητας του δείγματος $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε υδατωμένο περιβάλλον αέρα σε δύο θερμοκρασιακά διαστήματα.	76
Πίνακας 4.5: Οι ενέργειες ενεργοποίησης της αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.	81
Πίνακας 4.6: Οι ενέργειες ενεργοποίησης της αγωγιμότητας του δείγματος $\text{BaCe}_{0.9-\gamma}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_\gamma\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.	84

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η αύξηση του πληθυσμού σε συνδυασμό με την θεμιτή προσπάθεια των αναπτυσσόμενων χωρών για την ανάπτυξη του βιοτικού τους επιπέδου, οδηγεί αναπόφευκτα σε μεγαλύτερες απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την εξάντληση των ορυκτών καυσίμων, τα οποία αποτελούν την κύρια πηγή κάλυψης των ενεργειακών αναγκών, δημιουργεί τεράστια προβλήματα και καθιστά απαραίτητη την εξεύρεση εναλλακτικών καυσίμων. Τα τελευταία χρόνια γίνεται μεγάλη προσπάθεια ανάπτυξης συστημάτων, τα οποία είναι φιλικότερα προς το περιβάλλον και ταυτόχρονα εμφανίζουν υψηλές αποδόσεις. Σε αυτό το πλαίσιο κινείται η ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου, οι οποίες αποτελούν ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν την χημική ενέργεια που βρίσκεται αποθηκευμένη στα καύσιμα απευθείας σε ηλεκτρική με υψηλές αποδόσεις. Η σχετικά απλή λειτουργία των συγκεκριμένων συσκευών, σε συνδυασμό με τις υψηλές αποδόσεις που εμφανίζουν, την αθόρυβη λειτουργία (απουσία κινητών μηχανικών τμημάτων) και τις χαμηλές εκπομπές ρύπων προς το περιβάλλον καθιστούν ελκυστική την τεχνολογία αυτή για μελλοντική χρήση. Από τα είδη των κυψελίδων καυσίμου που έχουν αναπτυχθεί, μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs), οι οποίες λειτουργούν σε υψηλό εύρος θερμοκρασιών [1-4].

Ωστόσο, υπάρχουν αρκετοί παράγοντες οι οποίοι αναστέλλουν την ευρεία διάδοση της τεχνολογίας αυτής, οι οποίοι μεταξύ άλλων, πηγάζουν από τις ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιούνται σε ρόλο ηλεκτρολύτη και ηλεκτροδίων. Επιπλέον, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που λαμβάνουν χώρα στην κυψελίδα απαιτούν σχετικά υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη από ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ), ο οποίος αποτελεί τον πλέον διαδεδομένο για εφαρμογή σε SOFC, λαμβάνει την επιθυμητή τιμή των 0.1 S cm^{-1} περίπου στους 1000°C . Η απαίτηση τόσο υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας προκαλεί σημαντικά προβλήματα, όπως την πυροσυσσώματωση των ηλεκτροδίων και την αλληλεπίδραση των συστατικών της κυψελίδας. Επιπλέον, η θερμική καταπόνηση και η υποβάθμιση των κεραμικών υλικών έχει

ως αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους κατασκευής των συστατικών της κυψελίδας και των υλικών διασύνδεσης και στεγανοποίησης [6-8]. Για την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων, κρίνεται απαραίτητη η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη δυνατότητα χρήσης φθηνότερων υλικών, την αναστολή της θερμικής υποβάθμισης, η οποία επιβραδύνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και τέλος τη δυνατότητα γρήγορης εκκίνησης του συστήματος.

Για τους παραπάνω λόγους, τα τελευταία χρόνια το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στην ανάπτυξη κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC, ικανών να λειτουργούν σε χαμηλότερο εύρος θερμοκρασιών και να εμφανίζουν ταυτόχρονα υψηλές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας. Για να επιτευχθεί ο παραπάνω στόχος κρίνεται αναγκαία η επιλογή και η χρήση νέων υλικών σε θέση ηλεκτρολύτη με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, ικανά να λειτουργήσουν αποδοτικά στο ενδιάμεσο εύρος θερμοκρασιών [9-13].

Οι ηλεκτρολύτες που βασίζονται στη δημήτρια (CeO_2) αποτελούν μια εναλλακτική πρόταση έναντι αυτών που βασίζονται στην ζirkονία (ZrO_2), εξαιτίας της υψηλής αγωγιμότητας ιόντων οξυγόνου που εμφανίζουν στους 700°C [14]. Ωστόσο, οι εν λόγω ηλεκτρολύτες εμφανίζουν σημαντική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, η οποία είναι ανεπιθύμητη κατά τη λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου. Επιπλέον, τα συστήματα αυτά εμφανίζουν αστάθεια κατά τη τροφοδοσία της κυψελίδας με καύσιμο υδρογόνο [15, 16].

Τα οξειδία που βασίζονται στο SrCeO_3 ήταν η πρώτη κατηγορία περοβσκιτικών υλικών τα οποία κατέδειξαν πρωτονιακή αγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την τροφοδοσία καυσίμου H_2 [17]. Επιπλέον, τα μικτά οξειδία BaCeO_3 , SrZrO_3 και BaZrO_3 εμφανίζουν, επίσης, υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα σε χαμηλότερες, σε σχέση με τους αγωγούς O^{2-} , θερμοκρασίες, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα υλικά για χρήση ως ηλεκτρολύτες σε εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου [18]. Επιπρόσθετα, η παραγωγή του νερού στις κυψελίδες που χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη πρωτονιακό αγωγό γίνεται στο ηλεκτρόδιο του οξειδωτικού, σε αντίθεση με τους αγωγούς O^{2-} που γίνεται στο ηλεκτρόδιο του καυσίμου. Αυτό αποτελεί ένα σημαντικό πλεονέκτημα για τη διανομή του καυσίμου, καθώς δεν απαιτείται η χρήση συμπυκνωτή για το διαχωρισμού του νερού από το καύσιμο.

Τα ντοπαρισμένα οξειδία του δημητριακού βαρίου (BaCeO_3) έχουν συγκεντρώσει το ερευνητικό ενδιαφέρον ως ηλεκτρολυτικά υλικά για κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας (Low-, Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells), καθώς παρουσιάζουν υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα στο θερμοκρασιακό εύρος $300\text{-}1000^\circ\text{C}$. Η αγωγή των πρωτονίων είναι αποτέλεσμα της υποκατάστασης των ιόντων του δημητρίου από τρισθενή ιόντα του υλικού πρόσμιξης. Η εν

λόγω υποκατάσταση συνεπάγεται το σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου ή το σχηματισμό ηλεκτρονιακών οπών σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια η κίνηση των πρωτονίων ενεργοποιείται εξαιτίας της διάσπασης του νερού σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας [19-21]. Τα εν λόγω υλικά παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα. Αρχικά, όπως προαναφέρθηκε, εξαιτίας της πρωτονιακής αγωγιμότητας των BaCeO_3 δεν απαιτείται διαχωρισμός του ατμού από το καύσιμο υδρογόνο στην πλευρά της ανόδου [22, 23]. Επιπλέον, η πρωτονιακή αγωγιμότητα κατευθύνεται από ένα μηχανισμό ο οποίος βασίζεται στην αναπήδηση (hopping) ενός πρωτονίου μεταξύ γειτονικών ιόντων οξυγόνου, γεγονός το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης από τις αντίστοιχες της YSZ και των οξειδίων της ντοπαρισμένης δημήτριας που βασίζονται στην αγωγή O^{2-} [24]. Ένα ακόμη πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα που εμφανίζουν τα υλικά αυτά είναι κατά πολύ χαμηλότερη από αυτή των οξειδίων της ντοπαρισμένης δημήτριας που χρησιμοποιούνται σήμερα για τις κυψελίδες SOFCs χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (LT-SOFCs). Για το λόγο αυτό μπορούν να βελτιωθούν τόσο η ΗΕΔ, όσο και η παραγόμενη ισχύς της κυψελίδας [25]. Τέλος, η διαλυτότητα των πρωτονίων στην κύρια μάζα του BaCeO_3 αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα την πιθανή βελτίωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες [26, 27]. Όλα τα παραπάνω υποδηλώνουν την καταλληλότητα των ντοπαρισμένων οξειδίων του δημητριακού βαρίου σε LT-SOFCs ως ηλεκτρολυτικά υλικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο τρέχον κεφάλαιο παρουσιάζεται η γενική ανασκόπηση του απαιτούμενου θεωρητικού υπόβαθρου, η γνώση του οποίου επιτρέπει την καλύτερη κατανόηση τόσο των στόχων όσο και των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας.

Αναλυτικότερα, στο τμήμα αυτό παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με τα είδη των αγωγών του ηλεκτρικού ρεύματος και τις αταξίες που υπάρχουν ή δύναται να δημιουργηθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα των στερεών οι οποίες επηρεάζουν την αγωγιμότητα. Συγκεκριμένα, περιγράφεται η δημιουργία των αταξιών στον κρύσταλλο των οξειδίων τύπου περοβσκίτη, υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ευρύτερα ως ηλεκτρολύτες σε κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs). Επιπλέον, γίνεται λόγος για τους στερεούς ηλεκτρολύτες και τις πιθανές εφαρμογές τους σε ηλεκτροχημικές διατάξεις. Τέλος, περιγράφεται η ανατομία, η φυσιολογία και ο τρόπος λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου SOFC και παρατίθενται κάποιες βασικές αρχές θερμοδυναμικής και κινητικής που διέπουν τα εν λόγω ηλεκτροχημικά συστήματα.

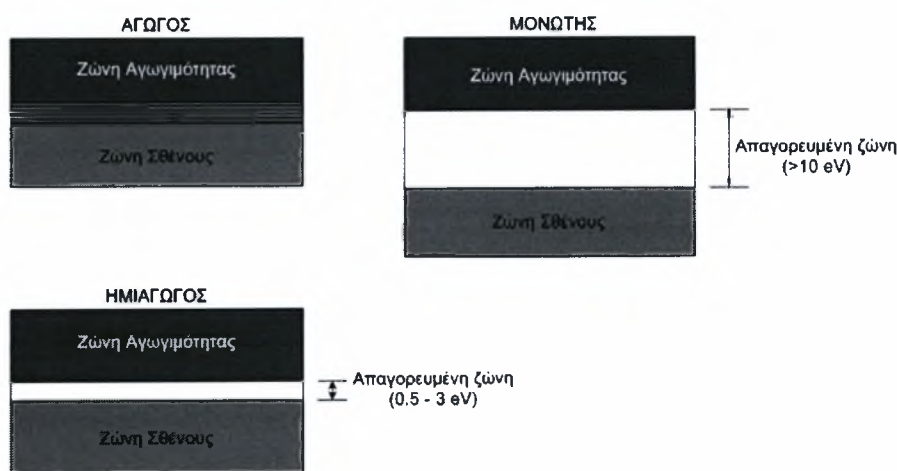
2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

2.2.1 Αγωγοί ηλεκτρικού ρεύματος – Είδη αγωγών

Τα υλικά με βάση τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες κατηγοριοποιούνται σε: **αγωγούς**, **μονωτές** (ή διηλεκτρικά), **ημιαγωγούς** και **υπεραγωγούς**. Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των αγωγών είναι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που παρουσιάζονται σ' αυτόν. Η προσανατολισμένη κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων σε ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό

πεδίο εμφανίζεται ως ηλεκτρικό ρεύμα. Οι αγωγοί, αναφορικά με τον φορέα του ηλεκτρικού ρεύματος, κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: τους ηλεκτρονιακούς αγωγούς (ή αγωγούς πρώτου είδους) στην περίπτωση που το φορτίο άγεται από ηλεκτρόνια, τους ιοντικούς αγωγούς (ή αγωγούς δεύτερου είδους) εάν οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος είναι ιόντα και τους μικτούς αγωγούς (ή αγωγούς τρίτου είδους) όταν οι φορείς είναι και ιόντα και ηλεκτρόνια. Η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα εμφανίζεται σε όλα τα μέταλλα και σε κάποιες άλλες ουσίες, όπως είναι τα ανθρακικά υλικά (γραφίτης, αιθάλη), κάποια οξείδια, ορισμένες ανόργανες ενώσεις (π.χ. καρβίδιο του βολφραμίου) και σε πλήθος οργανικών ουσιών. Οι ιοντικοί αγωγοί είναι γνωστοί και ως ηλεκτρολύτες. Ο όρος αυτός έχει και την έννοια ουσιών οι οποίες δεν άγουν, γενικά, αλλά εμφανίζουν ιοντική αγωγιμότητα αφού διαλυθούν σε νερό ή σε άλλο διαλύτη.

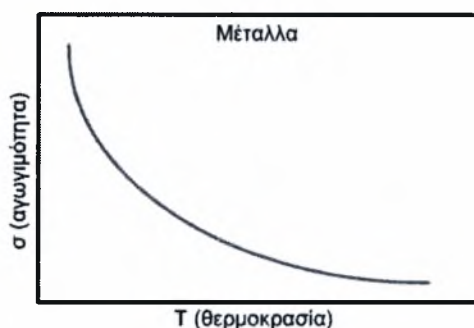
Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών βασίζονται στη θεωρία των ενεργειακών ζωνών της στερεής κατάστασης και την δυνατότητα των ηλεκτρονίων, που καταλαμβάνουν αυτές τις ζώνες, να μετακινηθούν υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Αν μια ζώνη είναι πλήρως κατειλημμένη τα ηλεκτρόνιά της δεν μπορούν να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού, δεν μπορούν να πάρουν ενέργεια από εξωτερική πηγή ή ηλεκτρικό πεδίο και να κινηθούν, αφού δεν υπάρχουν για αυτά διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις κοντά στις συμπληρωμένες. Έτσι, η αγωγιμότητα του κάθε υλικού (ηλεκτρική και θερμική) οφείλεται μόνο στα ηλεκτρόνια της τελευταίας ζώνης, δεδομένου ότι αυτή δεν είναι πλήρως κατειλημμένη. Η τελευταία αυτή μη πλήρως κατειλημμένη ζώνη λέγεται **ζώνη αγωγιμότητας** και τα ηλεκτρόνιά της ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Η αμέσως χαμηλότερη, πλήρως κατειλημμένη ζώνη λέγεται **ζώνη σθένους**.



Σχήμα 2.1:Ενεργειακές ζώνες στα στερεά.

Στους αγωγούς, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1 η μία ζώνη επικαλύπτει την άλλη ή βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια σθένους με μια πολύ μικρή θερμοκρασιακή διέγερση ή εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου να μπορούν να κινηθούν και να εισέρχονται στην κενή ζώνη αγωγιμότητας, γεγονός που επεξηγεί την πολύ μεγάλη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα των μετάλλων.

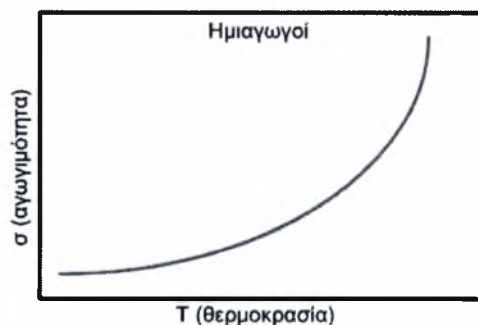
Η αύξηση της θερμοκρασίας εντείνει τις ιοντικές ταλαντώσεις, με αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής αντίστασης των μετάλλων και άρα τη μείωση της αγωγιμότητας. Η τυπική εξάρτηση της αγωγιμότητας των αγωγών από τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2: Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας στους αγωγούς.

Στην περίπτωση που η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη, η ζώνη αγωγιμότητας δεν έχει διεγερμένα ηλεκτρόνια και το διάκενο ανάμεσά τους (απαγορευμένη ζώνη) είναι αρκετά μεγάλο (της τάξης των 10 eV), με αποτέλεσμα η μεταφορά των ηλεκτρονίων από τη ΖΣ στη ΖΑ, κατά τη θερμική διέγερση ή την εφαρμογή μέτρων ηλεκτρικών πεδίων, να καθίσταται αδύνατη, το υλικό είναι κακός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού και ονομάζεται μονωτικό ή διηλεκτρικό.

Μια ενδιαμέση κατηγορία υλικών είναι οι ημιαγωγοί, οι οποίοι έχουν σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές. Η ηλεκτρονική τους διάταξη μοιάζει με εκείνη των μονωτών με τη διαφορά ότι η απαγορευμένη ζώνη σε αυτή την περίπτωση είναι πολύ μικρότερη (0.5–3 eV). Σε θερμοκρασία $T = 0$ K, δηλαδή, η ζώνη αγωγιμότητας των ημιαγωγών είναι εντελώς άδεια και η ζώνη σθένους πλήρως κατειλημμένη με αποτέλεσμα να συμπεριφέρονται ως μονωτές. Σε θερμοκρασία δωματίου, όμως, εξαιτίας του μικρού διάκενου μεταξύ των δυο ζωνών, ένας σημαντικός αριθμός ηλεκτρονίων μπορούν να αποκτήσουν αρκετή θερμική ενέργεια και να μεταπηδήσουν από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας, οπότε το υλικό γίνεται αγωγίμο. Η εξάρτηση της αγωγιμότητας των παραπάνω υλικών από τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας στους ημιαγωγούς.

Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, στους ημιαγωγούς η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της αγωγιμότητας, καθώς αυξάνονται τα ηλεκτρόνια που συνεισφέρουν σε αυτήν. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι στους ημιαγωγούς λόγω της μεταπήδησης των ηλεκτρονίων από τη ΖΣ στη ΖΑ δημιουργούνται κενές θέσεις, οι οποίες ονομάζονται οπές και μπορούν να καταληφθούν από γειτονικά ηλεκτρόνια της ΖΣ. Οι οπές συμπεριφέρονται ως θετικά φορτισμένα σωματίδια τα οποία κινούνται ελεύθερα. Αυτό συμβαίνει διότι η κενή θέση του ηλεκτρονίου που έφυγε καταλαμβάνεται από ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο, το οποίο δημιουργεί με την σειρά του μια οπή και έτσι η οπή κινείται μέσα στη ΖΣ, όπως τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσα στη ΖΑ. Επομένως το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται είναι το αθροιστικό αποτέλεσμα των δύο αυτών συνεισφορών. Σαν αποτέλεσμα της αρχής της ηλεκτρικής ουδετερότητας ο αριθμός των ηλεκτρονίων που διεγείρονται στη ΖΑ είναι ίσος με τον αριθμό των οπών που δημιουργούνται αντισταθμιστικά στην ΖΣ.

Αξιοσημείωτο είναι ότι ο αριθμός ανά cm^3 των διεγερμένων ηλεκτρονίων, δηλαδή η πυκνότητα των φορέων φορτίου ενός ημιαγωγού στις συνηθισμένες θερμοκρασίες κυμαίνεται στην περιοχή $10^{13} - 10^{16} \text{ electrons/cm}^3$, ενώ στα μέταλλα η πυκνότητα αυτή στη ΖΑ είναι περίπου $10^{22} \text{ electrons/cm}^3$. Συνεπώς, η αγωγιμότητα των ημιαγωγών είναι περιορισμένη, δηλαδή η αντίσταση τους είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τα μέταλλα και, σε αντίθεση με αυτά, η αντίσταση των ημιαγωγών ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για την ενίσχυση της αγωγιμότητας των ημιαγωγών γίνεται προγραμματισμένη προσθήκη προσμίξεων στο πλέγμα τους, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την ισορροπία n - p προς όφελος του n ή του p , προκαλώντας σημαντική αύξηση της αγωγιμότητας. Προκύπτουν με αυτό τον τρόπο οι επονομαζόμενοι ημιαγωγοί πρόσμιξης.

Ανάλογα με το αν το υλικό πρόσμιξης είναι δότης ή δέκτης ηλεκτρονίων, ο ημιαγωγός που προκύπτει ονομάζεται n -ημιαγωγός ή p -ημιαγωγός, αντίστοιχα. Πιο αναλυτικά, όταν η

πρόσμιξη είναι ένας δότης ηλεκτρονίων, έστω X , τότε ιονίζεται ($X \rightarrow X^+ + e^-$) και επειδή η ενεργειακή του ζώνη σχηματίζεται στο ανώτερο σημείο του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ένας μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων του, n_X , περνάει εύκολα στην κοντινή ΖΑ, αυξάνοντας σημαντικά την αγωγιμότητα του συστήματος. Ο επιπλέον αριθμός των ηλεκτρονίων επηρεάζει έντονα την ισορροπία ανάμεσα στα αρχικά ηλεκτρόνια και τις οπές του ημιαγωγού, καθώς ο αριθμός των ηλεκτρονίων αυξάνεται πολύ στην ΖΑ, ενώ παράλληλα μειώνεται ανάλογα ο αριθμός των οπών στη ΖΣ, λόγω της αρχής ηλεκτρικής ουδετερότητας. Στην περίπτωση αυτή οι φορείς του ρεύματος είναι κυρίως τα ηλεκτρόνια n_D που πέρασαν από τη ζώνη του δότη στη ΖΑ και το σύστημα χαρακτηρίζεται ως n -ημιαγωγός. Όταν, αντίθετα η πρόσμιξη είναι δέκτης ηλεκτρονίων, έστω Y , τότε ο δέκτης ιονίζεται ($Y + e^- \rightarrow Y^-$) και επειδή η ενεργειακή του ζώνη σχηματίζεται στην κατώτερη περιοχή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού προσλαμβάνει εύκολα μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων, n_K , από τη διπλανή ΖΣ του ημιαγωγού, αφήνοντας έναν το ίδιο μεγάλο αριθμό οπών στη ζώνη αυτή. Ο αρχικός αριθμός ηλεκτρονίων στη ΖΑ του ημιαγωγού μειώνεται και γίνεται πολύ μικρότερος από τον ολικό αριθμό οπών της ΖΣ. Το σύστημα αυτού του τύπου λέγεται p -ημιαγωγός και σ' αυτόν το ρεύμα άγεται κυρίως με τις οπές της ΖΣ.

2.2.2 Αταξίες και μη-στοιχειομετρία

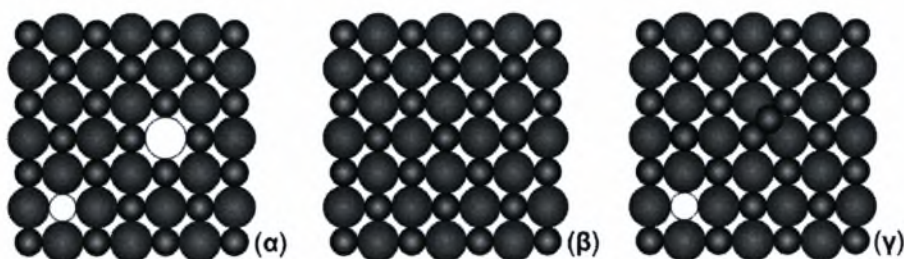
Η κρυσταλλική κατάσταση προέρχεται από μια κανονική επαναλαμβανόμενη διάταξη ατόμων στις τρεις διαστάσεις. Το τελικό αποτέλεσμα της κατασκευής αυτής είναι ένα τέλειο κρυσταλλικό στερεό με όλα τα άτομα τοποθετημένα στις ιδανικές τους θέσεις. Ωστόσο, η τέλεια κρυσταλλική κατάσταση έχει μηδενική εντροπία και γι' αυτό το λόγο μπορεί να υπάρξει μόνο στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός, 0 K. Σε υψηλότερη θερμοκρασία από αυτή υπάρχει μια πεπερασμένη πιθανότητα να δημιουργηθούν αταξίες. Οι αταξίες αυτές, αν και μικρές στον αριθμό, επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες του κρυστάλλου, όπως η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και η μηχανική αντοχή. Καθώς η λειτουργία μιας κυνέλης καυσίμου βασίζεται κυρίως στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των εξαρτημάτων της, η οποία στα κρυσταλλικά στερεά εξαρτάται από τις αταξίες που υπάρχουν στο πλέγμα του υλικού, γίνεται μια εκτενής αναφορά για την καλύτερη κατανόηση των διεργασιών αυτών.

Οι αταξίες διαίρουνται σε τρεις σημαντικές κατηγορίες, αναφορικά με το μέγεθος και το σχήμα τους: (i) **σημειακές αταξίες**, οι οποίες αφορούν ιόντα σε ενδοπλεγματικές θέσεις ή κενές θέσεις ιόντων, (ii) **γραμμικές αταξίες ή εξαρθρώσεις**, οι οποίες είναι σημειακές αταξίες σε δυο διαστάσεις, και (iii) **επίπεδες αταξίες**, στις οποίες όλη η επιφάνεια σε μια κρυσταλλική δομή είναι ελαττωματική. Για να μελετήσει κανείς την ηλεκτρική αγωγιμότητα των κεραμικών κρυσταλλικών οξειδίων είναι καταλληλότερο να αναφερθεί στους τρεις

κλασσικούς τύπους των σημειακών ατελειών που είναι: οι αταξίες τύπου Frenkel και Schottky (ενδογενείς σημειακές αταξίες) και οι Koch–Wagner αταξίες (εξωγενείς σημειακές αταξίες).

Το 1926 εμφανίστηκε το μοντέλο αυτό από τον Frenkel για να επεξηγήσει το γεγονός ότι κάποια από τα ιόντα σε έναν ιοντικό κρύσταλλο μετακινούνται από τις κανονικές πλεγματικές τους θέσεις σε ενδοπλεγματικές θέσεις (ιόντα σε παρεμβατικές θέσεις), εξαιτίας θερμικών διακυμάνσεων [28]. Τα ιόντα ταλαντεύονται πάνω στις ενδοπλεγματικές του θέσεις και λόγω θερμικών διακυμάνσεων, χημικής διάχυσης ή ενός εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου μπορούν και μετακινούνται σε άλλες ενδοπλεγματικές θέσεις. Επίσης, οι κενές θέσεις που δημιουργούνται εξαιτίας της μετακίνησης των ιόντων σε ενδοπλεγματικές θέσεις μπορούν να καταληφθούν από άλλα πλεγματικά ιόντα. Ως αποτέλεσμα, σε έναν κρύσταλλο μετακινούνται και οι οπές (κενές θέσεις ιόντων). Οι κενές θέσεις και τα ιόντα σε ενδοπλεγματικές θέσεις ονομάζονται αταξίες τύπου Frenkel.

Οι αταξίες τύπου Schottky παρουσιάστηκαν για πρώτη φορά από τον Schottky το 1935, ώστε να εξηγήσει την ταυτόχρονη αγωγιμότητα των κατιόντων και των ανιόντων στους ιοντικούς κρυστάλλους [29]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, στους ιοντικούς κρυστάλλους υπάρχει ο ίδιος αριθμός κενών θέσεων ανιόντων και κατιόντων, και η εμφάνιση ή η εκμηδένιση των κενών θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα κυρίως στην κρυσταλλική επιφάνεια ή την επιφάνεια εξάρθρωσης. Στο Σχήμα 2.4 αναπαρίστανται γραφικά οι εσωτερικές σημειακές αταξίες σε ένα κρύσταλλο MX.



Σχήμα 2.4: Σχηματική παράσταση εσωτερικών σημειακών αταξιών σε ένα κρύσταλλο MX: (α) αταξία τύπου Schottky, (β) τέλειος κρύσταλλος, (γ) αταξία τύπου Frenkel.

Η ύπαρξη ή όχι των αταξιών Frenkel ή Schottky σε έναν κρύσταλλο εκτιμάται συγκρίνοντας τις ακτίνες των ιόντων, την ενέργεια van der Waals και τη διηλεκτρική σταθερά (π.χ. συγκρίνοντας τις E_F και E_S). Οι αταξίες τύπου Frenkel εμφανίζονται, συνήθως, όταν η ενέργεια van der Waals καθώς και η διηλεκτρική σταθερά είναι κάπως μεγάλες και οι ακτίνες των ιόντων του κρυστάλλου διαφέρουν αρκετά. Η αταξία τύπου Schottky, συχνά, εμφανίζεται όταν οι διαφορές μεταξύ των ακτινών του κατιόντος και του ανιόντος καθώς

επίσης και η ικανότητα τους να πολωθούν είναι μικρές και όταν η ενέργεια van der Waals και η διηλεκτρική σταθερά είναι και οι δύο σχετικά μικρές [29, 30].

Οι εξωγενείς σημειακές αταξίες Koch–Wagner παρουσιάστηκαν από τους Koch και Wagner το 1937 [31]. Το είδος αυτό των αταξιών εμφανίζεται όταν ακαθαρσίες ή ενισχυτικές ουσίες (νόθευση με ίχνη προσμίξεων) εισάγονται στο πλέγμα του κρυστάλλου. Για παράδειγμα, όταν το CaO διαλύεται σε κρύσταλλο ZrO_2 για το σχηματισμό ενός στερεού διαλύματος, η αντικατάσταση του δισθενούς Ca^{2+} με το τετρασθενές Zr^{4+} έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αταξιών λόγω κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου στο πλέγμα του ZrO_2 (προκειμένου να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα στον κρύσταλλο). Ομοίως, οι κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου σχηματίζονται όταν ένα τρισθενές οξείδιο, όπως το Y_2O_3 ή το Yb_2O_3 διαλύεται στο ZrO_2 .

2.2.3 Η συγκέντρωση των αταξιών

Ο σχηματισμός των αταξιών είναι πάντοτε μια ενδόθερμη διαδικασία, καθώς απαιτείται ενέργεια για τη δημιουργία τους. Οι αταξίες εμφανίζονται στους κρυστάλλους, ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε μικρές συγκεντρώσεις. Ο σχηματισμός της αταξίας παράγει μια αναλογική αύξηση της εντροπίας. Συνεπώς, η ενθαλπία σχηματισμού των αταξιών εξισορροπείται από την αύξηση της εντροπίας έτσι ώστε η συνολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του κρυστάλλου κατά το σχηματισμό των αταξιών να είναι μηδέν, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

Αξίζει να τονιστεί, ότι θερμοδυναμικά δεν αναμένεται ένας στερεός κρύσταλλος να είναι τέλειος, αντιθέτως υπάρχει ένας αριθμός αταξιών στον κρύσταλλο σε οποιαδήποτε θερμοκρασία σε κατάσταση ισορροπίας. Ο αριθμός των αταξιών τύπου Schottky (οπές ανιόντων και οπές κατιόντων) στη μονάδα του όγκου, n_s , σε ένα κρύσταλλο στοιχειοθεσίας MX δίνεται από τη σχέση:

$$n_s \approx N \exp(-\Delta H_s/2kT), \quad (2.2)$$

όπου N ο αριθμός των ιοντικών ζευγών (θέσεις ανιόντων και κατιόντων) ανά μονάδα όγκου, σε θερμοκρασία T K, k είναι η σταθερά του Boltzmann και ΔH_s είναι η ενθαλπία σχηματισμού μιας αταξίας. Στις παραπάνω εξισώσεις δεν λαμβάνονται υπόψη η θερμική διαστολή του κρυστάλλου και η μεταβολή της συχνότητας των πλεγματικών ταλαντώσεων. Ο αριθμός των αταξιών αυξάνεται σε κάποιο βαθμό αν συμπεριληφθούν και αυτοί οι παράγοντες. Ωστόσο, η αύξηση αυτή των αταξιών είναι συνήθως μικρή.

Από τον τύπο του Boltzmann υποδεικνύεται ότι η εντροπία ενός τέτοιου συστήματος δίνεται από την σχέση:

$$S = k \ln W, \quad (2.3)$$

όπου W είναι ο αριθμός των τρόπων διανομής των n_s αταξιών στις N πιθανές θέσεις με τυχαίο τρόπο και k είναι η σταθερά του Boltzmann ($1.380622 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$). Από τη θεωρία των πιθανοτήτων το W δίνεται από την σχέση:

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!}, \quad (2.4)$$

όπου το $N!$ (N παραγοντικό) είναι η μαθηματική συντομογραφία του:

$$N \times (N-1) \times (N-2) \times (N-3) \dots \times 1.$$

Ως εκ τούτου, ο αριθμός των τρόπων που μπορούν να διανεμηθούν οι κενές θέσεις κατιόντων θα είναι:

$$W_c = \frac{N!}{(N-n_s)!n_s!}$$

και ανάλογα για τις κενές θέσεις ανιόντων:

$$W_a = \frac{N!}{(N-n_s)!n_s!}$$

Ο συνολικός αριθμός των τρόπων κατανομής αυτών των αταξιών, W , δίνεται από το γινόμενο των W_c και W_a :

$$W = W_c \cdot W_a$$

και η μεταβολή της εντροπίας που προκαλείται εξαιτίας της δημιουργίας των αταξιών σε ένα τέλειο κρύσταλλο είναι:

$$\Delta S = k \ln W = k \ln \left(\frac{N!}{(N-n_s)!n_s!} \right)^2 = 2k \ln \frac{N!}{(N-n_s)!n_s!}$$

Η παραπάνω σχέση μπορεί να απλοποιηθεί χρησιμοποιώντας την στρογγυλοποίηση του Stirling κατά την οποία ισχύει:

$$\ln N! \approx N \ln N - N,$$

οπότε η παραπάνω σχέση, έπειτα από επεξεργασία, γίνεται ως ακολούθως:

$$\Delta S = 2k [N \ln N - (N-n_s) \ln (N-n_s) - n_s \ln n_s]$$

Έστω ΔH_s η μεταβολή της ενθαλπίας για τον σχηματισμό μιας αταξίας, οπότε η μεταβολή της ενθαλπίας για τον σχηματισμό n_s αταξιών θα είναι $n_s \Delta H_s$. Επομένως, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G = n_s \Delta H_s - 2kT [N \ln N - (N-n_s) \ln (N-n_s) - n_s \ln n_s]$$

Στην ισορροπία, σε σταθερή θερμοκρασία T , η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος πρέπει να είναι ελάχιστη, λαμβάνοντας υπόψη τις μεταβολές στον αριθμό των αταξιών n_s . Γι' αυτό το λόγο πρέπει να ισχύει:

$$\left(\frac{d\Delta G}{dn_s} \right) = 0$$

Έπομένως:

$$\Delta H_s - 2kT \frac{d}{dn_s} [N \ln N - (N - n_s) \ln(N - n_s) - n_s \ln n_s] = 0,$$

όπου $N \ln N$ είναι σταθερά και η παράγωγός της δίνει μηδέν. Διαφορίζοντας την παραπάνω εξίσωση προκύπτει:

$$\begin{aligned} \Delta H_s - 2kT [\ln(N - n_s) + 1 - \ln n_s - 1] &= 0 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \Delta H_s &= 2kT \left[\frac{(N - n_s)}{n_s} \right] \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow n_s &= (N - n_s) \exp(-\Delta H_s / 2kT) \end{aligned}$$

επειδή $N \gg n_s$ προσεγγιστικά ισχύει $(N - n_s) \approx N$, δίνοντας τελικά την παρακάτω εξίσωση:

$$n_s = N \exp(-\Delta H_s / 2kT) \quad (2.2)$$

Εκφράζοντας την παραπάνω εξίσωση με μοριακές ποσότητες προκύπτει:

$$n_s \approx N \exp(-\Delta H_s / 2RT), \quad (2.5)$$

όπου το ΔH_s [J mol^{-1}] είναι πλέον η ενθαλπία σχηματισμού ενός mole αταξιών τύπου Schottky και R είναι η σταθερά των αερίων, ίση με $8.314 \text{ J K mol}^{-1}$.

Με παρόμοια ανάλυση, προκύπτει ότι ο αριθμός των αταξιών τύπου Frenkel, n_F , που βρίσκονται σε έναν κρύσταλλο τύπου MX δίνεται από την έκφραση:

$$n_F = (NN_i)^{1/2} \exp(-\Delta H_F / 2kT), \quad (2.6)$$

όπου N ο αριθμός των πλεγματικών θέσεων, N_i ο αριθμός των ενδοπλεγματικών θέσεων που είναι διαθέσιμες και ΔH_F είναι η ενθαλπία σχηματισμού μιας αταξίας τύπου Frenkel. Εάν, τώρα, ΔH_F είναι η ενθαλπία σχηματισμού ενός mole αταξιών τότε η (2.6) γίνεται:

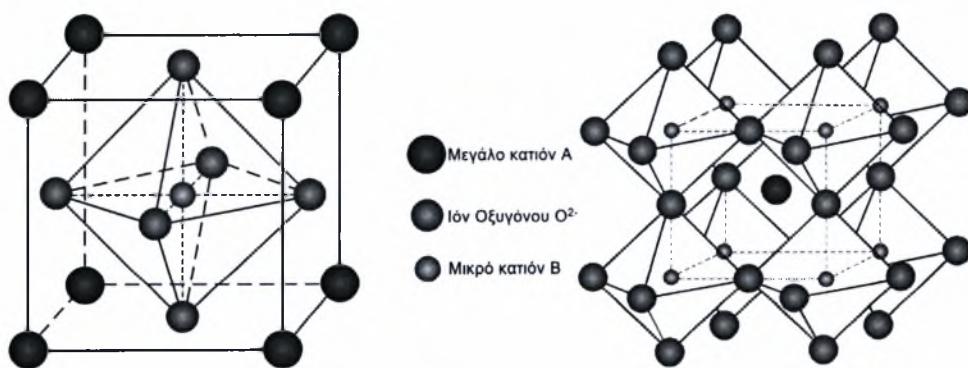
$$n_F = (NN_i)^{1/2} \exp(-\Delta H_F / 2RT) \quad (2.7)$$

Το είδος των αταξιών (τύπου Schottky ή Frenkel) οι οποίες υπάρχουν σε ένα κρύσταλλο εξαρτάται κυρίως από την τιμή του ΔH , καθώς η αταξία με την μικρότερη ενθαλπία σχηματισμού κυριαρχεί. Σε κάποιους κρυστάλλους είναι πιθανό να υπάρχουν και τα δυο είδη αταξιών.

Από μετρήσεις που έχουν διεξαχθεί διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας εμφανίζονται περισσότερες αταξίες στον κρύσταλλο. Αυτό γίνεται πιο κατανοητό από την αρχή του Le Chatelier's σύμφωνα με την οποία αυξάνοντας την θερμοκρασία μιας ενδόθερμης αντίδρασης, όπως είναι ο σχηματισμός των αταξιών, ευνοούνται τα προϊόντα που στην περίπτωση αυτή είναι οι ίδιες οι αταξίες. Επιπλέον, αν ήταν δυνατό να μειωθεί η ενθαλπία σχηματισμού μιας αταξίας ΔH_S ή ΔH_F , θα αυξανόταν και η αναλογία των αταξιών που υπάρχουν. Είναι δύσκολο να αντιληφθεί κανείς πως θα μπορούσε να επηρεαστεί η τιμή της εντροπίας ΔH σε ένα κρύσταλλο, αλλά υπάρχουν κρύσταλλοι των οποίων η τιμή του ΔH είναι χαμηλότερη από την συνηθισμένη εξαιτίας της φύσης της δομής τους και αυτό είναι κάτι το εκμεταλλεύσιμο. Επιπροσθέτως, η επιλεκτική προσθήκη ακαθαρσιών σε ένα κρύσταλλο αυξάνει τον αριθμό των αταξιών που υπάρχουν σε αυτόν.

2.2.4 Αταξίες στα οξείδια τύπου περοβσκίτη

Συνήθως, τα περοβσκιτικά οξείδια σπάνιων γαιών συναντώνται ως κάθοδοι ή υλικά διασύνδεσης στις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου. Η γενική τους δομή έχει την στοιχειομετρία ABO_3 . Πιο συγκεκριμένα αποτελείται από μεγάλα κατιόντα, A^{n+} , μικρά κατιόντα, $B^{(6-n)+}$, και ιόντα οξυγόνου (O^{2-}). Τα κατιόντα $B^{(6-n)+}$ περικυκλώνονται από έξι ιόντα οξυγόνου, ενώ τα κατιόντα A^{n+} από δώδεκα. Η κυβική είναι η ιδανική περοβσκιτική δομή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5. Ένας μεγάλος αριθμός περοβσκιτικών οξειδίων έχουν ορθορομβική, ρομβοεδρική ή τετραγωνική δομή, αλλά μπορεί κατά προσέγγιση να θεωρηθεί κυβική.



Σχήμα 2.5: Κυβική δομή περοβσκίτη.

Για τις εφαρμογές των κυψελίδων καυσίμου η ηλεκτρική αγωγιμότητα των οξειδίων συχνά ενισχύεται μέσω της υποκατάστασης ενός δέκτη κατιόντων ή ενός δότη κατιόντων σε μια από τις δυο θέσεις, A ή B. Στη σημερινή εποχή τα περοβσκιτικά οξείδια που χρησιμοποιούνται ευρύτερα στις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs) είναι το

LaMnO_3 για την κάθοδο και το LaCrO_3 ως υλικό διασύνδεσης. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του LaCrO_3 (ή του LaMnO_3) θεωρείται ότι οφείλεται στα 3d ηλεκτρόνια των ιόντων Cr^{3+} (ή του Mn^{3+}). Όταν ένα χαμηλότερου σθένους ιόν υποκαθίσταται σε μια από τις δυο θέσεις, του La^{3+} ή του Cr^{3+} (ή του Mn^{3+}) έχει ως επακόλουθο τον σχηματισμό ιόντων Cr^{4+} (ή Mn^{4+}). Μια προτεινόμενη δομή αταξιών αυτών των οξειδίων, τύπου περοβσκίτη, αναλύεται παρακάτω, η οποία έχει εφαρμοστεί σε έναν p -τύπου περοβσκίτη, τον REBO_3 (όπου RE είναι ένα τρισθενές ιόν σπάνιας γαίας), με προσμίξεις ενός δέκτη ιόντων A^{2+} [32]. Αυτός ο τύπος συμπεριφοράς των αταξιών έχει βρεθεί να εφαρμόζεται στο LaCrO_3 με προσμίξεις μαγνησίου και στο LaMnO_3 με προσμίξεις στροντίου [33, 34].

Για την περιγραφή των αταξιών χρησιμοποιούνται οι συμβολισμοί των Kröger-Vink, όπου οι αταξίες περιγράφονται από τρία μέρη [35-39]: το V χρησιμοποιείται για να δηλώσει τις κενές θέσεις, ο δείκτης δηλώνει τη θέση στην οποία βρίσκεται η αταξία (είτε σε μια πλεγματική θέση, είτε σε μια ενδοπλεγματική). Ο εκθέτης δηλώνει το ενεργό φορτίο της αταξίας που σχετίζεται με το τέλειο κρυσταλλικό πλέγμα. Συγκεκριμένα, οι τελείες (') αντιπροσωπεύουν το θετικό φορτίο και οι τόνοι (') το αρνητικό φορτίο, ενώ τα x (x) δείχνουν ουδετερότητα. Τέλος, η συγκέντρωση των αταξιών αναπαρίσταται με αγκύλες, ενώ η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων $[e']$ και των οπών $[h']$ είναι n και p , αντίστοιχα.

Για ευκολία, γίνεται η υπόθεση ότι στα μη-στοιχειομετρικά περοβσκιτικά οξείδια κυριαρχεί η p -τύπου αταξία. Η ενδογενής Schottky ισορροπία του REBO_3 εκφράζεται ως:

$$\text{nil} = V_{\text{RE}}''' + V_{\text{B}}''' + 3V_{\text{O}}'' = 0 \quad (2.8)$$

και η σταθερά ισορροπίας K_S δίνεται από:

$$K_S = [V_{\text{RE}}'''] [V_{\text{B}}'''] [V_{\text{O}}'']^3 \quad (2.9)$$

Η μη-στοιχειομετρική p -τύπου αντίδραση δίνεται ως:



και καθώς η στοιχειομετρία των κατιόντων πρέπει να διατηρείται, η σταθερά ισορροπίας για την παραπάνω εξίσωση είναι:

$$K = [V_{\text{B}}''']^2 p^6 P_{\text{O}_2}^{-3/2} \quad (2.11)$$

Όταν ο περοβσκίτης REBO_3 ενισχύεται με προσμίξεις AO, η υποκατάσταση του A^{2+} στην RE^{3+} θέση καταλήγει στο σχηματισμό του A_{RE} , το οποίο έχει ένα ενεργό αρνητικό φορτίο. Το φορτίο αυτό αντισταθμίζεται είτε από τον μετασχηματισμό $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$, είτε από το σχηματισμό κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου. Τότε η συνθήκη της ηλεκτρικής ουδετερότητας εκφράζεται ως:

$$2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + p = [A'_{\text{RE}}] + 6[V_{\text{B}}^{\bullet\bullet}] \quad (2.12)$$

Η συμπεριφορά των αταξιών του περοβσκίτη REBO_3 που έχει ενισχυθεί με προσμίξεις ΑΟ μπορεί να διαιρεθεί σε πέντε περιοχές μερικής πίεσης οξυγόνου:

(i) Σε αυτή την περιοχή στην οποία επικρατεί πολύ υψηλή μερική πίεση οξυγόνου κυριαρχεί η φυσική μη-στοιχειομετρία και η ηλεκτρική ουδετερότητα γίνεται ως ακολούθως:

$$p = 6[V_{\text{B}}^{\bullet\bullet}] \quad (2.13)$$

Από τις εξισώσεις (2.11) και (2.13) η συνολική συγκέντρωση προκύπτει:

$$p = (36K)^{1/8} P_{\text{O}_2}^{3/16} \quad (2.14)$$

Εφόσον η συνθήκη ηλεκτρο-ουδετερότητας των ενδογενών ηλεκτρονιακών αταξιών επιβάλλει $K_i = np$ (αριθμός ηλεκτρονίων ίσος με αριθμό ηλεκτρονιακών οπών), η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων θα δίνεται από την σχέση:

$$n = \frac{K_i}{(36K)^{1/8}} P_{\text{O}_2}^{-3/16} \quad (2.15)$$

και η συγκέντρωση των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου είναι:

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = 2.5 \frac{K_s^{1/3}}{K^{1/12}} P_{\text{O}_2}^{-1/8} \quad (2.16)$$

(ii) Στην περιοχή αυτή, ισχύει $[A'_{\text{RE}}] > [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ και $[A'_{\text{RE}}] > [V_{\text{B}}^{\bullet\bullet}]$, οπότε η συνθήκη ηλεκτρικής ουδετερότητας γίνεται:

$$p = [A'_{\text{RE}}] \quad (2.17)$$

Γι' αυτό το λόγο:

$$[V_{\text{B}}^{\bullet\bullet}] = \frac{K^{1/3}}{[A'_{\text{RE}}]^3} P_{\text{O}_2}^{3/4} \quad (2.18)$$

Από τις εξισώσεις (2.9), (2.11) και (2.17) προκύπτει ότι η συγκέντρωση των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου δίνεται από την σχέση:

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{K_s}{K} \right)^{1/3} [A'_{\text{RE}}]^2 P_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad (2.19)$$

και η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων προκύπτει ως:

$$n = \frac{K_i}{[A'_{\text{RE}}]} \quad (2.20)$$

(iii) Καθώς η p_{O_2} μειώνεται, το οξυγόνο είναι “απορροφημένο” στο να δημιουργεί κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου και η συνθήκη ηλεκτρικής ουδετερότητας εκφράζεται ως:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + p = [A'_{RE}] \quad (2.21)$$

Οι εξισώσεις για τις διαφορετικές αταξίες είναι οι ακόλουθες:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{[A'_{RE}]}{2} - \frac{[A'_{RE}]^{1/2} K_S^{1/6}}{2^{1/2} K^{1/6}} P_{O_2}^{-1/4} \quad (2.22)$$

$$p = \frac{[A'_{RE}]^{1/2} K_S^{1/6}}{2^{1/2} K^{1/6}} P_{O_2}^{1/4} \quad (2.23)$$

$$n = K_i \frac{[A'_{RE}]^{-1/2} K_S^{1/6}}{2^{-1/2} K^{-1/6}} P_{O_2}^{-1/4} \quad (2.24)$$

(iv) Σ' αυτή την περιοχή χαμηλής ενεργότητας του οξυγόνου, η συνθήκη ηλεκτρικής ουδετερότητας και οι σχέσεις για τα n και p δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [A'_{RE}] \quad (2.25)$$

$$p = \frac{K^{1/3}}{K_S^{1/3}} P_{O_2}^{1/4} \quad (2.26)$$

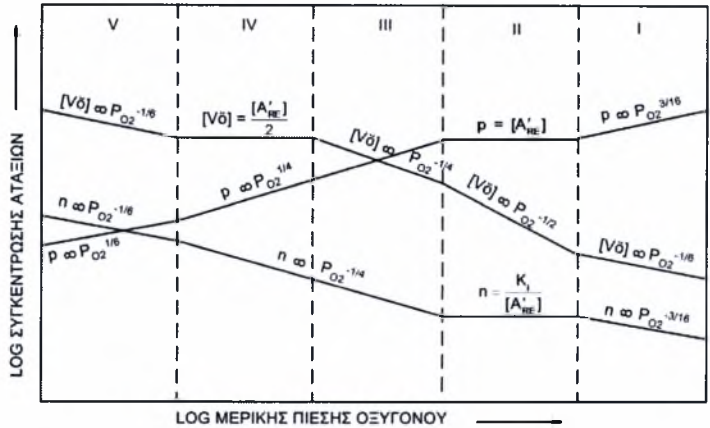
$$n = K_i \frac{K_S^{1/3}}{K^{1/3}} P_{O_2}^{-1/4} \quad (2.27)$$

(v) Τελικά, με τη μείωση της μερικής πίεσης του οξυγόνου, το B^{3+} μπορεί να αναχθεί σε B^{2+} . Στην περίπτωση αυτή, η αναγωγή είναι η κυρίαρχη αντίδραση (με σταθερά ισορροπίας K_R) και οι συγκεντρώσεις των αταξιών δίνονται από τις σχέσεις:

$$\frac{n}{2} = [V_O^{\bullet\bullet}] = (4K_R)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (2.28)$$

$$p = \frac{K_i}{2(4K_R)^{1/3}} P_{O_2}^{1/6} \quad (2.29)$$

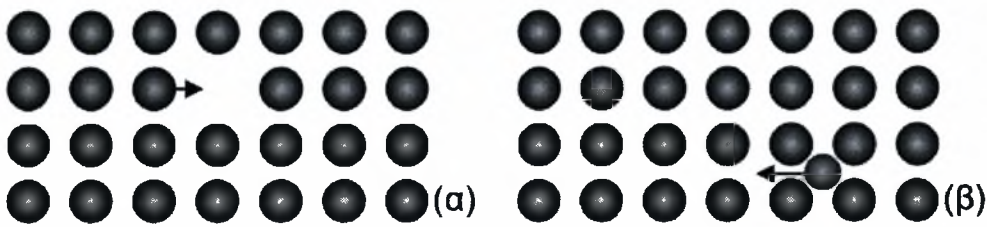
Το Σχήμα 2.6 συνοψίζει την συμπεριφορά των αταξιών για διαφορετικές μερικές πιέσεις οξυγόνου για έναν περοβσκίτη $REBO_3$ ενισχυμένο με προσμίξεις ΑΟ. Το παραπάνω μοντέλο αταξιών δεν λαμβάνει υπόψη την συνένωση των αταξιών. Ωστόσο, οι σημειακές αταξίες στους περοβσκίτες $REBO_3$ μπορεί να μην είναι μονές, ασύνδετες και τυχαία διανεμημένες. Έχουν προταθεί και μοντέλα τα οποία λαμβάνουν υπόψη τον σχηματισμό των ζευγών αταξιών [40].



Σχήμα 2.6: Συγκέντρωση αταξιών σε συνάρτηση με τη μερική πίεση οξυγόνου για ένα περοβσκιτικό οξείδιο σπάνιας γαίας.

2.2.5 Ιοντική Αγωγιμότητα στα Στερεά

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, η ύπαρξη των αταξιών σε έναν τέλειο κρύσταλλο καθιστούν δυνατή την κίνηση των ιόντων μέσω του πλέγματος. Οι τρόποι με τους οποίους ένα ιόν μπορεί να κινηθεί είναι οι δύο, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.7. Ο μηχανισμός της κενής θέσης (Σχήμα 2.7α), όπου ένα ιόν αναπηδά από την κανονική πλεγματική του θέση σε μια γειτονική ισοδύναμη αλλά κενή θέση και ο μηχανισμός ενδοπλεγματικής θέσης όπου ένα ιόν σε ενδοπλεγματική θέση πηδά σε μια συνορεύουσα ενδοπλεγματική θέση (Σχήμα 2.7β). Οι κινήσεις αυτές είναι γνωστές ως το μοντέλο αναπήδησης (**hopping model**) και παραβλέπουν τις περισσότερες περίπλοκες κινήσεις.



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση της ιοντικής κίνησης με (α) τον μηχανισμό κενών θέσεων και (β) τον μηχανισμό ενδοπλεγματικής θέσης.

Η ιοντική αγωγιμότητα, σ , ορίζεται με τον ίδιο τρόπο που ορίζεται και η ηλεκτρική αγωγιμότητα:

$$\sigma = nZe\mu, \tag{2.30}$$

όπου n είναι ο αριθμός των μεταφερόμενων φορτίων ανά μονάδα όγκου, Ze είναι το φορτίο τους (εκφρασμένο ως πολλαπλάσιο του φορτίου ενός ηλεκτρονίου, $e = 1.602189 \times 10^{-19}$ Cb) και μ είναι η κινητικότητα τους, η οποία είναι μια μέτρηση της ταχύτητας ολίσθησης σε ένα

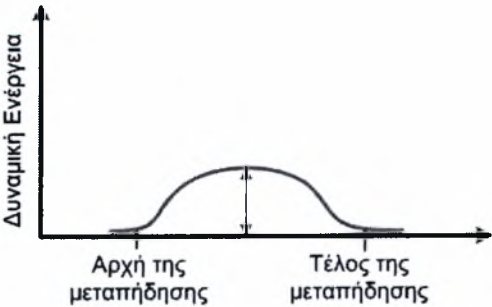
συνεχές ηλεκτρικό πεδίο. Η σχέση αυτή είναι μια γενική εξίσωση που χαρακτηρίζει όλα τα αγωγίμα υλικά. Στον Πίνακα 2.1 καταγράφεται το είδος της αγωγιμότητας που παρουσιάζουν διάφορα υλικά. Παρατηρεί κανείς ότι οι ιοντικοί κρύσταλλοι, αν και μπορούν να άγουν, παρουσιάζουν πολύ μικρότερη αγωγιμότητα από τα μέταλλα. Το γεγονός αυτό είναι αντανάκλαση της δυσκολίας των ηλεκτρονίων ή των ιόντων κατά τη μεταφορά τους μέσω του κρυσταλλικού πλέγματος.

Πίνακας 2.1: Τυπικές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

	Υλικό	Αγωγιμότητα (S m ⁻¹)
Ιοντικοί αγωγοί	Ιοντικοί κρύσταλλοι	< 10 ⁻⁶ – 10 ⁻²
	Στερεοί ηλεκτρολύτες	10 ⁻¹ – 10 ³
	Δυνατοί (υγροί) ηλεκτρολύτες	10 ⁻¹ – 10 ³
Ηλεκτρονιακοί αγωγοί	Μέταλλα	10 ³ – 10 ⁷
	Ημιαγωγοί	10 ⁻³ – 10 ⁴
	Μονωτές	< 10 ⁻¹⁰

Προκειμένου να γίνει αντιληπτός ο λόγος που κάποιοι ιοντικοί κρύσταλλοι άγουν καλύτερα από άλλους είναι χρήσιμο να μελετηθεί καλύτερα ο ορισμός με όρους του μοντέλου αναπήδησης. Όπως έχει αναφερθεί, το ηλεκτρικό ρεύμα μεταφέρεται σε ένα ιοντικό στερεό μέσω των αταξιών. Στην περίπτωση των κρυστάλλων, όπου η ιοντική αγωγιμότητα μεταφέρεται μέσω των μηχανισμών της κενής θέσης ή της ενδοπλεγματικής θέσης, η συγκέντρωση των μεταφερόμενων φορτίων, *n*, είναι συνδεδεμένη με τη συγκέντρωση των αταξιών, *n_S* ή *n_F*, στον κρύσταλλο. Για τον παραπάνω λόγο, η κινητικότητα, *μ*, θα αναφέρεται, σε τέτοιες περιπτώσεις, στην κινητικότητα των αταξιών.

Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζονται οι ενεργειακές μεταβολές που σχετίζονται με τη διαδρομή που ακολουθεί ένα ιόν για να φτάσει από την πλεγματική του θέση, στο κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας, σε μια γειτονική κενή θέση μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός ιόντος του Na⁺.



Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση της μεταβολής της ενέργειας κατά τη διάρκεια της κίνησης ενός ιόντος κατά μήκος της χαμηλότερης ενεργειακά διαδρομής.

Μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι η ενέργεια είναι η ίδια στην αρχή και στο τέλος του άλματος. Η ενέργεια που απαιτείται για την πραγματοποίηση του άλματος, E_a , ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης.

Η εξάρτηση της κινητικότητας των ιόντων από την θερμοκρασία μπορεί να εκφραστεί από τον νόμο του Arrhenius:

$$\mu = \mu_0 \exp(-E_a / kT), \quad (2.31)$$

όπου μ_0 είναι μια σταθερά αναλογίας γνωστή ως προεκθετικός παράγοντας, η οποία εξαρτάται από πολλούς παράγοντες: (α) την συχνότητα, ν , γνωστή και ως συχνότητα προσπαθειών της κίνησης του ιόντος, (β) την απόσταση που διανύει το ιόν και (γ) το μέγεθος του εξωτερικού πεδίου. Εάν το μέγεθος του εξωτερικού πεδίου είναι μικρό (έως 300 V cm^{-1}) τότε μια εξάρτηση της θερμοκρασία $1/T$ εισάγεται στον προεκθετικό παράγοντα. Εάν συνδυαστούν όλες οι παραπάνω πληροφορίες με την εξίσωση (2.30) προκύπτει μια έκφραση της μεταβολής της ιοντικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, που έχει τη μορφή:

$$\sigma = (\sigma_0 / T) \exp(-E_a / RT) \quad (2.32)$$

Ο όρος σ_0 περιέχει τις μεταβλητές n και Ze , καθώς και τις πληροφορίες για τη συχνότητα προσπαθειών και το μήκος του άλματος. Αυτή η έκφραση επεξηγεί το γεγονός ότι η ιοντική αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Λογαριθμίζοντας την εξίσωση (2.32) προκύπτει:

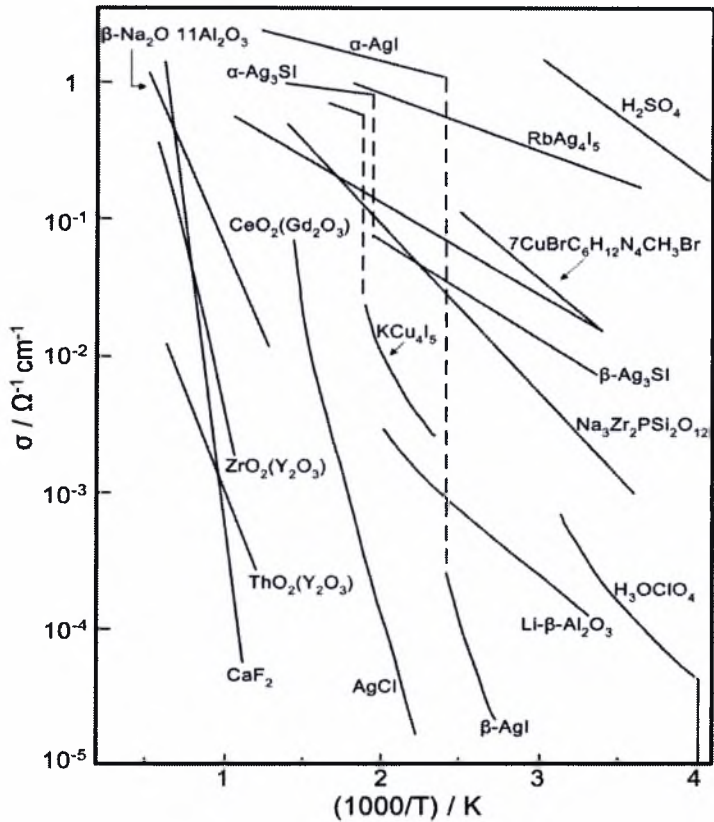
$$\ln \sigma T = \ln \sigma_0 - E_a / RT \quad (2.33)$$

Σχεδιάζοντας το $\ln \sigma T$ σε συνάρτηση με το $1/T$ παράγεται μια ευθεία γραμμή με κλίση $-E_a/R$. Η έκφραση στη σχέση (2.32) σχεδιάζεται κάποιες φορές εμπειρικά όπως ακολούθως:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / T),$$

καθώς σχεδιάζοντας είτε το $\ln \sigma T$, είτε το $\ln \sigma$ η διαφορά στην κλίση της ευθείας είναι πολύ μικρή. Το αποτέλεσμα του σχεδιασμού αυτών των διαγραμμάτων φαίνεται στο Σχήμα 2.9 για διάφορα υλικά. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς οι περισσότερες γραμμές είναι ευθείες, ενώ κάποιες άλλες έχουν δυο κλίσεις. Η εξήγηση για τις δυο κλίσεις στην ευθεία έγκειται στο γεγονός ότι ακόμη και ένας αμιγής κρύσταλλος, όπως είναι το NaCl (στο Σχήμα 2.10 φαίνονται οι “κόμποι” που παρουσιάζει), περιέχει κάποιες ακαθαρσίες. Η γραμμή που αντιστοιχεί στις χαμηλές θερμοκρασίες οφείλεται στις εξωγενείς οπές. Στις χαμηλές θερμοκρασίες η συγκέντρωση των εσωτερικών οπών είναι τόσο μικρή ώστε μπορεί να παραληφθεί, καθώς κυριαρχούν οι αταξίες που έχουν δημιουργηθεί από τις ακαθαρσίες.

Για μια συγκεκριμένη ποσότητα ακαθαρσιών ο αριθμός των κενών θέσεων θα είναι σταθερός.



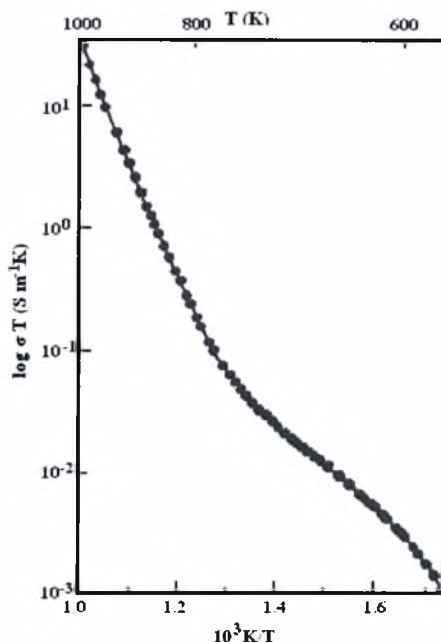
Σχήμα 2.9: Οι αγωγιμότητες επιλεγμένων στερεών ηλεκτρολυτών σε ένα εύρος θερμοκρασιών [41].

Έτσι η κινητικότητα, μ , σε αυτή την εξωγενή περιοχή θα εξαρτάται μόνο από την κινητικότητα των κατιόντων που οφείλεται σε αυτές τις εξωγενείς αταξίες, η εξάρτηση των οποίων από τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση (2.31). Ωστόσο, σε υψηλότερες θερμοκρασίες στην αριστερή μεριά του γραφήματος, η συγκέντρωση των εσωτερικών αταξιών έχει αυξηθεί σε τέτοιο βαθμό ώστε είναι ίση ή μεγαλύτερη από την συγκέντρωση των εξωτερικών αταξιών. Η συγκέντρωση των εσωτερικών αταξιών, σε αντίθεση με αυτή των εξωτερικών, δεν θα είναι σταθερή. Στην πραγματικότητα θα διαφοροποιείται σύμφωνα με την εξίσωση (2.2):

$$n_s = N \exp(-\Delta H_s / 2kT) \tag{2.2}$$

Έτσι η αγωγιμότητα σε αυτή την εσωτερική περιοχή στο αριστερό μέρος του γραφήματος δίνεται από:

$$\sigma = \frac{\sigma'}{T} \exp(-E_a / kT) \exp(-\Delta H_s / 2kT) \tag{2.34}$$



Σχήμα 2.10: Η ιοντική αγωγιμότητα του NaCl σε συνάρτηση με το αντίστροφο της θερμοκρασίας.

Ένα γράφημα του $\ln \sigma T$ σε συνάρτηση με το $1/T$ σε αυτή την περίπτωση θα δώσει μια μεγαλύτερη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης, E_s , διότι θα εξαρτάται από δυο παράγοντες: την ενέργεια ενεργοποίησης του άλματος κατιόντος, E_a , και την ενθαλπία σχηματισμού μιας αταξίας τύπου Schottky:

$$E_s = E_a + \frac{1}{2} \Delta H_s \quad (2.35)$$

Όμοια για το σύστημα με αταξίες τύπου Frenkel:

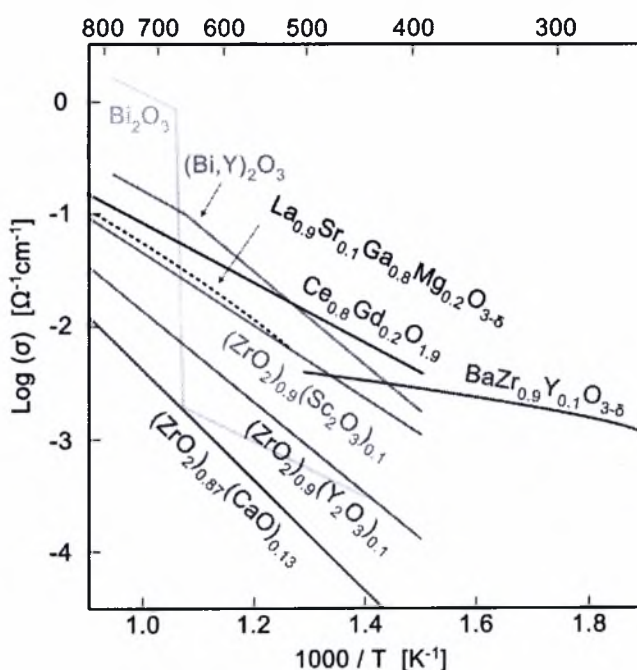
$$E_f = E_a + \frac{1}{2} \Delta H_f \quad (2.36)$$

Από γραφήματα σαν και αυτά βρίσκει κανείς πως οι ενέργειες ενεργοποίησης βρίσκονται στην κλίμακα 0.05–1.1 eV, αρκετά χαμηλότερες από τις ενθαλπίες σχηματισμού των αταξιών. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον αριθμό των αταξιών με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η αγωγιμότητα του στερεού. Καλύτερος τρόπος για την αύξηση της αγωγιμότητας από την αύξηση της θερμοκρασίας είναι η εύρεση υλικών με χαμηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης, χαμηλότερες από περίπου 0.2 eV. Τέτοια υλικά είναι αυτά που βρίσκονται στην πάνω δεξιά περιοχή του Σχήματος 2.9.

2.2.6 Στερεοί Ηλεκτρολύτες

Αρκετή από την έρευνα στην χημεία στερεάς κατάστασης σχετίζεται με τις ιδιότητες ηλεκτρικής αγωγιμότητας των στερεών, καθώς αναπτύσσονται νέα ηλεκτροχημικά κελιά και

μπαταρίες που περιέχουν στερεούς ηλεκτρολύτες, αντί των υγρών. Με τον όρο *στερεοί ηλεκτρολύτες* περιγράφονται, σήμερα, στερεά υλικά, των οποίων η αγωγιμότητα οφείλεται σε μετακίνηση ιόντων (αγωγοί δευτέρου είδους). Υπάρχουν ακόμα μικτοί αγωγοί, όπως έχει αναφερθεί, οι οποίοι παρουσιάζουν τόσο ιοντική όσο και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα (αγωγοί τρίτου είδους). Η κατάσταση των στερεών ηλεκτρολυτών ποικίλει από συμπαγή και σκληρά υλικά, όπως η ζirkονία ντοπαρισμένη με ύττρια (YSZ), μέχρι μαλακές και εύκαμπτες μεμβράνες πολυμερών, με αγωγιμότητα ιόντων υδρογόνου, όπως το Nafion. Επίσης, στους στερεούς ηλεκτρολύτες περιλαμβάνονται στοιχειομετρικές ενώσεις (π.χ. AgI), μη στοιχειομετρικές (π.χ. β'' -Al₂O₃) καθώς και ντοπαρισμένα οξείδια (π.χ. YSZ). Στο Σχήμα 2.11 φαίνεται η ιοντική αγωγιμότητα διαφόρων στερεών ηλεκτρολυτών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.



Σχήμα 2.11: Η ιοντική αγωγιμότητα ορισμένων οξειδίων με τη θερμοκρασία [42].

Ο Michael Faraday το 1834 ήταν ο πρώτος ο οποίος παρατήρησε ότι ο στερεός PbF₂, όταν θερμαίνεται στους 773 K παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα. Έπειτα από περίπου 100 χρόνια αποδείχθηκε ότι η αγωγιμότητα οφειλόταν στη μεταφορά των ιόντων F⁻. Παρόμοια συμπεριφορά παρατήρησαν και οι Tubandt και Strock στον AgI, όπου η αγωγιμότητα ήταν αποτέλεσμα της μετακίνησης των ιόντων Ag⁺. Σύντομα έγινε κατανοητό ότι τα ιόντα είναι δυνατό να κινούνται μέσα σε ορισμένα στερεά τόσο γρήγορα όσο σε υδατικά διαλύματα αλάτων.

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες απαιτείται να παρουσιάζουν ορισμένα χαρακτηριστικά όπως είναι:

(i) Υψηλή ιοντική αγωγιμότητα.

(ii) Ο ιοντικός αριθμός μεταφοράς, t_i , των ιόντων, i , που ορίζεται από την παρακάτω εξίσωση, να είναι περίπου μονάδα:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{tot.}} \approx 1, \quad (2.37)$$

όπου σ_i η ιοντική αγωγιμότητα που οφείλεται στο ιόν i και $\sigma_{tot.}$ η συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητα. Όταν ο ιοντικός αριθμός μεταφοράς είναι κοντά στη μονάδα, τότε η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του αγωγού είναι σχεδόν αμελητέα. Όταν αυτό δεν ισχύει τότε ο αγωγός είναι μικτός. Ο διαχωρισμός όμως αυτός δεν είναι πάντα τόσο απόλυτος, καθώς κάποια υλικά συμπεριφέρονται είτε ως ιοντικοί, είτε ως μικτοί αγωγοί ανάλογα με τη θερμοκρασία ή την αέρια σύσταση.

(iii) Χημική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και σε αναγωγικό ή οξειδωτικό περιβάλλον.

(iv) Χρήση κατάλληλων υλικών με σκοπό την ελαχιστοποίηση του κόστους.

(v) Συμβατότητα θερμικής διαστολής με τα ηλεκτρόδια και τα άλλα στοιχεία της κυψελίδας για την αποφυγή αστοχιών και ρωγμών κατά τη λειτουργία.

Με βάση το μεταφερόμενο ιόν, οι στερεοί ηλεκτρολύτες ταξινομούνται σε:

- Αγωγούς ιόντων οξυγόνου O^{2-}

Οι αγωγοί ιόντων O^{2-} προκύπτουν με την προσθήκη προσμίξεων δισθενών ή τρισθενών οξειδίων μετάλλου (Y_2O_3 , CaO , Yb_2O_3 , Sm_2O_3) σε τετρασθενή οξείδια μετάλλου (CeO_2 , ZrO_2 , ThO_2). Όπως έχει συζητηθεί διεξοδικά παραπάνω, με την ανάμιξη αυτή γίνεται αντικατάσταση των τετρασθενών κατιόντων με τα δισθενή ή τρισθενή, με αποτέλεσμα να προκύπτουν οπές ιόντων οξυγόνου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η δημήτρια (CeO_2) με προσμίξεις σαμάρειας (Sm_2O_3), όπου το τρισθενές ιόν της σαμάρειας (Sm^{+3}) αντικαθιστά το τετρασθενές ιόν της δημήτριας (Ce^{+4}). Επιπλέον, σε αυτή την κατηγορία ανήκουν διάφορα υποκατεστημένα και μη-υποκατεστημένα περοβσκιτικά οξείδια, όπως τα $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$, $LaGaO_3$ και $Ba_2In_2O_5$, κάποια φθοριτικά οξείδια (YSZ, ScSZ, GCO), όπως επίσης και κάποιοι απατίτες (π.χ. το $La_9SrGe_6O_{26.5}$). Οι αγωγοί ιόντων O^{2-} έχουν πολλές εφαρμογές σε συσκευές, όπως αισθητήρες οξυγόνου, αντλίες οξυγόνου και κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs).

- Αγωγούς ιόντων Li^+

Οι αγωγοί ιόντων Li^+ είναι υλικά τεχνολογικής σπουδαιότητας για εφαρμογές σε όλες τις μπαταρίες λιθίου ως στερεοί ηλεκτρολύτες. Εμφανίζουν υψηλής πυκνότητας ενέργειας

και μπορούν να λύσουν τα προβλήματα ασφαλείας των επαναφορτιζόμενων μπαταριών ιόντων λιθίου που χρησιμοποιούν μη υδατικούς υγρούς ηλεκτρολύτες. Επιπλέον, παρουσιάζουν σημαντική αγωγιμότητα ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν διάφορα υλικά (π.χ. LiI , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$) των οποίων οι ιδιότητες έχουν μελετηθεί λεπτομερώς [43].

- Αγωγούς ιόντων Na^+

Η οικογένεια των αλουμινών είναι μια σειρά χημικών μιγμάτων με γενικό τύπο $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{X}_2\text{O}_3$ (όπου M ένα μονοσθενές κατιόν, όπως Cu^+ , Ag^+ , Na^+ και όπου X ένα τρισθενές κατιόν, όπως Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) και είναι μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες στερεών ηλεκτρολυτών. Η μητρική χημική ένωση των αλουμινών είναι η νάτριο β- αλουμίνα, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ και υπάρχουν δύο τροποποιήσεις της δομής τους, η β- και η β''- φάσεις, οι οποίες εξαρτώνται από τον αριθμό των ιόντων Na^+ που υπάρχουν. Η πρώτη συμβαίνει όταν $n=8-11$, με ιδανική σύσταση την $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, ενώ η τελευταία όταν $n=5-8$, με ιδανική σύσταση την $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.33\text{Al}_2\text{O}_3$ και αξίζει να σημειωθεί ότι οι δυο φάσεις συνήθως είναι μη-στοιχειομετρικές. Παρουσιάζουν σημαντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες 300-350°C. Αποτελούν μια πολύ σημαντική ομάδα στερεών ηλεκτρολυτών, όχι μόνο επειδή βρίσκουν εφαρμογή στις μπαταρίες Na-S, αλλά και επειδή τα ιόντα του Na μπορούν να υποκατασταθούν από μια σειρά άλλων κατιόντων, με αποτέλεσμα την παραγωγή διαφορετικών ειδών στερεών ηλεκτρολυτών [43].

- Αγωγούς ιόντων K^+ , Cs^+ , Pd^+ , Ti^+

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει υποκατεστημένες με ιόντα K^+ , Cs^+ , Pd^+ και Ti^+ β- και β''- αλουμίνας. Παρουσιάζουν σημαντική αγωγιμότητα στο θερμοκρασιακό εύρος 200-400 °C [44, 45].

- Αγωγούς ιόντων Ag^+ , Cu^+

Έχει βρεθεί ότι οι στερεοί ηλεκτρολύτες αγωγοί ιόντων Ag^+ και ιδιαίτερα αυτοί που βασίζονται στον ιωδιούχο άργυρο, είναι υλικά τα οποία διατηρούν αρκετά υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κυριότεροι είναι ο α-AgI και ο α- Ag_3SI , το μεγαλύτερό τους μειονέκτημα όμως είναι ότι εμφανίζουν την υψηλότερη αγωγιμότητα σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9. Στην προσπάθεια να βρεθούν υλικά που να έχουν τη δομή του α- AgI σε θερμοκρασία δωματίου, ανακαλύφθηκε ο RbAg_4I_5 ($\text{RbI} \cdot 4\text{AgI}$) ο οποίος παρουσιάζει την υψηλότερη αγωγιμότητα στους 25°C (0.26 S/cm) [46]. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα υλικά: $\text{Ag}_{15}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$ (0.09 S/cm, 25°C), $\text{Ag}_2\text{Hg}_{0.25}\text{S}_{0.5}\text{I}_{1.5}$ (0.07 S/cm, 25°C), $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ (0.047 S/cm,

25°C) [47-49]. Ένας από τους αγωγούς ιόντων Cu^+ που εμφανίζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου είναι ο $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ (0.34 S/cm, 25°C), ο οποίος παρουσιάζει υψηλότερη αγωγιμότητα από αυτή του RbAg_4I_5 σε θερμοκρασίες άνω των 50°C [50].

- Αγωγούς ιόντων H^+

Οι στερεοί πρωτονιακοί αγωγοί, λόγω της υψηλής τους αγωγιμότητας, βρίσκουν εφαρμογή σε κυψελίδες καυσίμου, συσκευές ηλεκτρόλυσης, αντλίες υδρογόνου, αισθητήρες, ηλεκτροχημικούς αντιδραστήρες και ηλεκτροχρωμικές συσκευές. Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό από εντελώς διαφορετικά υλικά, όπως μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων, ανόργανα οξέα στερεάς κατάστασης, παράγωγα της β-αλουμίνας και οξείδια τύπου περοβσκίτη. Οι μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων, όπως είναι το Nafion που χρησιμοποιείται στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, παρουσιάζουν σημαντική πρωτονιακή αγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επιπλέον, τα ανόργανα οξέα στερεάς κατάστασης άγουν πρωτόνια στην κρυσταλλική τους δομή. Από αυτά, το $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 29$) παρουσιάζει αξιόλογα υψηλή αγωγιμότητα (~ 0.1 S/cm) σε θερμοκρασία δωματίου [51]. Υλικά, όπως, η β- και η β"-αλουμίνα μετατρέπονται σε πρωτονιακούς αγωγούς όταν τα ιόντα Na^+ αντικαθίστανται από ιόντα H_3O^+ και/ή ιόντα NH_4^+ . Η υψηλότερη αγωγιμότητα αυτών των υλικών έχει καταγραφεί για το μίγμα $(\text{NH}_4)(\text{H}_3\text{O})_2[3\text{Mg}_2[3\text{Al}_{31}]3\text{O}_{17}]$, το οποίο δημιουργείται εμβαπτίζοντας για αρκετή ώρα την β"-αλουμίνα σε τηγμένο άλας του αμμωνίου [52]. Τέλος, τα περοβσκίτικα οξείδια που βασίζονται στο SrCeO_3 αποτελούν υψηλής θερμοκρασίας πρωτονιακούς αγωγούς. Οι περοβσκίτες αυτοί (SrCeO_3 ή BaCeO_3) αποτελούν καλούς αγωγούς μόνον όταν νοθεύονται με ένα κατιόν διαφορετικού σθένους, ώστε να σχηματιστεί ένα στερεό μίγμα $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, όπου $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Yb}$ κ.α.

2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Μια ηλεκτροχημική πηγή ισχύος είναι μια συσκευή η οποία μετατρέπει την ενέργεια μιας χημικής αντίδρασης, που λαμβάνει χώρα ηλεκτροχημικά στο εσωτερικό της, σε ηλεκτρική ενέργεια και αντίστροφα. Οι ηλεκτροχημικές διατάξεις πραγματοποιούν ηλεκτροχημική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή ηλεκτρόλυσης Απαντώνται σε διάφορες μορφές, όπως είναι:

- *Πρωτογενείς μπαταρίες (μιας αποφόρτισης)* οι οποίες περιέχουν μια πεπερασμένη ποσότητα αντιδρώντων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Μόλις αυτή η ποσότητα καταναλωθεί η μπαταρία δεν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

- *Επαναφορτιζόμενες ή δευτερογενείς μπαταρίες*, οι οποίες με την ολοκλήρωση της αποφόρτισης μπορούν να επαναφορτιστούν. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με επιβολή ηλεκτρικού ρεύματος αντίθετης κατεύθυνσης διαμέσου της μπαταρίας, με αποτέλεσμα την αναγέννηση των αντιδρώντων από τα προϊόντα της αντίδρασης. Οι καλές επαναφορτιζόμενες μπαταρίες υφίστανται μεγάλο αριθμό κύκλων φόρτισης – αποφόρτισης.

- *Κυψελίδες καυσίμου (Fuel cells)*: Κατά τη λειτουργία αυτή τα αντιδρώντα τροφοδοτούνται συνεχώς μέσα στο κελί, ενώ παράλληλα τα προϊόντα απομακρύνονται από αυτό. Γι' αυτό το λόγο οι κυψελίδες καυσίμου, λειτουργώντας σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, μπορούν να παραδίδουν ρεύμα αδιάλειπτα με την προϋπόθεση ότι τροφοδοτούνται διαρκώς με καύσιμο, ενώ η λειτουργία τους είναι αντίστροφη εκείνης των ηλεκτρολυτικών συστημάτων.

- *Αισθητήρες (Sensors)*: Το δυναμικό των ηλεκτροδίων που βρίσκονται εναποτεθειμένα στις δυο πλευρές του στερεού ηλεκτρολύτη επηρεάζεται από την συγκέντρωση των συστατικών της αέριας φάσης. Το κελί είναι τότε δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ως αισθητήρας για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών αυτών, τόσο σε ανοιχτό όσο και σε κλειστό κύκλωμα. Οι αισθητήρες υδρογόνου που χρησιμοποιούν πρωτονιακούς αγωγούς, για παράδειγμα, βασίζονται στην αρχή της ηλεκτροχημικής συγκέντρωσης υδρογόνου κυψελίδας στερεού ηλεκτρολύτη [53]. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ) της κυψελίδας δίνεται από την εξίσωση του Nernst ως ακολούθως:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2(I)}}{P_{H_2(II)}} \quad (2.38)$$

, όπου $P_{H_2(I)}$ και $P_{H_2(II)}$ είναι οι μερικές πιέσεις του υδρογόνου στα δυο ηλεκτρόδια, $n=2$ ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων και F , R , T είναι η σταθερά του Faraday, η παγκόσμια σταθερά των αερίων και η θερμοκρασία σε βαθμούς K, αντίστοιχα.

- *Συσκευές ηλεκτρόλυσης (Electrolyzers)*: Η ηλεκτρόλυση είναι η διεργασία της χρήσης ηλεκτρικής ενέργειας για τη διάσπαση του νερού στα συστατικά του, υδρογόνο και οξυγόνο. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε ηλεκτροχημική διάταξη που ονομάζεται συσκευή ηλεκτρόλυσης (electrolyzers). Η διεργασία ηλεκτρόλυσης είναι η αντίστροφη αυτής που πραγματοποιείται στις κυψελίδες καυσίμου. Το υδρογόνο το οποίο προέρχεται μέσω της διεργασίας ηλεκτρόλυσης μπορεί να έχει μηδενικές εκπομπές ρύπων, ανάλογα με τον ηλεκτρισμό που χρησιμοποιείται. Η προέλευση του ηλεκτρισμού που απαιτείται, συμπεριλαμβανομένου του κόστους, της απόδοσης και των εκπομπών που απορρέουν από την παραγωγή του ηλεκτρισμού, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την αποτίμηση των

ωφελειών της παραγωγής υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης. Η παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης κινείται προς την κατεύθυνση ανανεώσιμων επιλογών, όπως παραγωγή ηλεκτρισμού από ανεμογεννήτριες ή πυρηνική σύντηξη, οι οποίες οδηγούν σε μηδενικές, ουσιαστικά, εκπομπές ρύπων.

2.4 ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (FUEL CELLS)

Οι κυψελίδες καυσίμου είναι, όπως προαναφέρθηκε, ηλεκτροχημικά συστήματα μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου και του οξειδωτικού σε ηλεκτρική τα οποία αποτελούν εναλλακτική λύση έναντι των συμβατικών διατάξεων μετατροπής ενέργειας. Σε αντίθεση με τις θερμικές μηχανές στις κυψελίδες καυσίμου δεν υφίσταται το ενδιάμεσο στάδιο της μετατροπής της ενέργειας σε θερμότητα. Επιπλέον, οι αποδόσεις που επιτυγχάνονται είναι πολύ υψηλότερες από αυτές των συμβατικών συστημάτων, καθώς η λειτουργία τους δεν υπόκειται στον περιορισμό του κύκλου του Carnot. Οι διατάξεις αυτές δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον, λειτουργούν αθόρυβα καθώς δεν έχουν κινητά μέρη και είναι ευέλικτες όσον αφορά στην επιλογή του καυσίμου (H_2 , CH_4 , φυσικό αέριο, αλκοόλες κλπ.). Παρόλα αυτά, η ύπαρξη ορισμένων μειονεκτημάτων στα συστήματα αυτά δεν έχει επιτρέψει την μέχρι τώρα εδραίωσή τους στην ενεργειακή αγορά. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι το αρκετά υψηλό κόστος εξαιτίας, κυρίως, των καταλυτών που χρησιμοποιούν (ευγενή μέταλλα) και η έλλειψη κατάλληλης υποδομής για την παραγωγή, αποθήκευση και μεταφορά του υδρογόνου, καθώς το υδρογόνο αποτελεί το κατεξοχήν καύσιμο για τις διατάξεις αυτές.

Ο αρχικός στόχος της μελέτης των κυψελίδων καυσίμου ήταν η πραγματοποίηση μιας ιδέας που αρχικά είχε προταθεί από το Wilhelm Ostwald το 1894, να μετατρέψει τη χημική ενέργεια των φυσικών καυσίμων άμεσα, ηλεκτροχημικά σε ηλεκτρική ενέργεια. Η μετατροπή αυτή θα παράκαμπε την ενδιάμεση παραγωγή θερμικής ενέργειας, έτσι ώστε η αποδοτικότητά της κυψελίδας δεν θα υπόκειντο στους περιορισμούς (κύκλος Carnot) του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής, σε αντίθεση με τις θερμικές μηχανές. Η ιδέα του Ostwald ήταν βασισμένη στη θερμοδυναμική και αγνοούσε την κινητική του συστήματος, με αποτέλεσμα κατά την πειραματική μελέτη των κυψελίδων καυσίμου να αποκαλυφθούν οι μεγάλες δυσκολίες της άμεσης ηλεκτροχημικής οξείδωσης φυσικών καυσίμων, όπως είναι ο άνθρακας (Baur και Tobler, 1933). Ο Sir William R. Grove, ένας Βρετανός δικηγόρος γνωστός ως «πατέρας των κυψελίδων καυσίμου» κέρδισε την αναγνώριση παρουσιάζοντας τη δημιουργία του πρώτου ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου το 1838, μια προηγμένη

μπαταρία υγρού κελιού (wet-cell battery) [54]. Το αποκαλούμενο «Grove cell» που λειτουργούσε σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιούσε ως ηλεκτρολύτη αραιό θειικό οξύ, υδρογόνο στην άνοδο και οξυγόνο στην κάθοδο. Η διάταξη αυτή βασίστηκε στην αντίστροφη διεργασία της ηλεκτρόλυσης του νερού. Οι κυψελίδες οι οποίες χρησιμοποιούσαν υδρογόνο ως καύσιμο αποδείχθηκαν ένας ευκολότερος στόχος, όμως παρά τις πρώιμες ανακαλύψεις του William R.Grove η πρώτη, πρακτικά, λειτουργική κυψελίδα καυσίμου του παραπάνω τύπου που μπόρεσε να στηθεί σε εργαστήριο κατασκευάστηκε στις αρχές του 1940 (Spiridonov, 1941; Davtyan, 1947). Το 1960 ο Francis Bacon στην Αγγλία κατασκεύασε μια σχετικά μεγάλης κλίμακας κυψέλη καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούσε υδρογόνο ως καύσιμο και οξυγόνο ως οξειδωτικό. Η θερμοκρασία λειτουργίας ήταν 200-240°C, η πίεση των αερίων ήταν 2-4 MPa, ενώ επιτεύχθηκε ηλεκτρική ισχύς περίπου 5 kW. Έπειτα από αυτή την επίδειξη της λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου από τον Bacon, η έρευνα πάνω στις κυψέλες καυσίμου κέρδισε σημαντική ορμή παγκοσμίως.

Ο όρος κυψέλη καυσίμου, σήμερα, έχει αρχίσει να χάνει την αρχική του έννοιά, μιας ηλεκτροχημικής πηγής ενέργειας που μετατρέπει τα φυσικά καύσιμα και έχει αποκτήσει τη νέα έννοια μιας ηλεκτροχημικής πηγής ισχύος που, σε αντίθεση με τις συνηθισμένες μπαταρίες, μπορεί να λειτουργεί συνεχώς, για όσο διάστημα τροφοδοτούνται τα αντιδρώντα (δηλαδή ένα καύσιμο και ένα οξειδωτικό). Στις περισσότερες περιπτώσεις οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν το οξυγόνο του αέρα ως οξειδωτικό. Καθαρό οξυγόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν δεν υπάρχει διαθέσιμος αέρας, όπως στα υποβρύχια ή τα διαστημόπλοια.

2.5 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

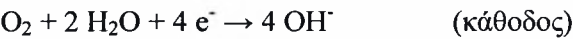
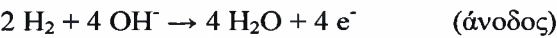
Οι κυψελίδες καυσίμου ταξινομούνται με βάση τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν ως ιοντικό αγωγό, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.2. Επιπλέον, ο πίνακας εμφανίζει τη θερμοκρασία λειτουργίας του κάθε τύπου, το καύσιμο και το οξειδωτικό με το οποίο η κυψελίδα καυσίμου τροφοδοτείται, καθώς και τις αποδόσεις που έχουν μέχρι σήμερα επιτευχθεί σε κάθε μία από τις εν λόγω κυψελίδες. Οι σημαντικότερες κυψελίδες που έχουν αναπτυχθεί ευρέως από το 1960 είναι οι παρακάτω:

Πίνακας 2.2: Ταξινόμηση κυψελίδων καυσίμου.

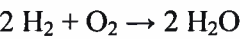
Τύπος Κυψελίδας	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία Λειτουργίας	Κάυσιμο	Οξειδωτικό	Απόδοση
(AFC) Αλκαλική	Καυστικό κάλιο	50-240°C	Καθαρό H ₂ ή υδροζίνη	O ₂ /αέρας	50-55%
(DMFC) Άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης	Πολυμερές	50-120 °C	αλκοόλη	O ₂ /αέρας	40-55%
(PAFC) Φωσφορικοί οξέος	Φωσφορικό οξύ	150-220 °C	H ₂ από H/C και αλκοόλη	O ₂ /αέρας	40-50%
(PEMFC) Πολυμερικής μεμβράνης	Πολυμερές	50-100°C	H ₂ ή αλκοόλη	O ₂ /αέρας	40-50%
(MCFC) Τηγμένων ανθρακικών αλάτων	Τηγμένα ανθρακικά άλατα	630-650°C	H ₂ ,CO, φυσικό αέριο, προπάνιοντίζελ	O ₂ /αέρας	50-60%
(SOFC) Στερεό οξειδίου	Κεραμικός	600-1000°C	H/C, H ₂ , CO, CH ₄ , αλκοόλη	O ₂ /αέρας	45-60%

1. Αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου (Alkaline fuel cells - AFCs)

Οι αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου ήταν από τα πρώτα συστήματα που αναπτύχθηκαν από τα μέσα του 1960. Η χρήση τους ήταν επιτυχής στις διαστημικές εφαρμογές, καθώς χρησιμοποιήθηκαν στο διαστημικό αεροσκάφος Apollo. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιούν είναι ένα υδατικό διάλυμα καυστικού καλίου, η συγκέντρωση του οποίου ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας, που έχει εύρος 65–220°C. Οι φορείς του φορτίου είναι τα ιόντα υδροξυλίου (OH⁻) τα οποία από την κάθοδο κινούνται προς την άνοδο όπου αντιδρούν με το υδρογόνο και παράγουν νερό και ηλεκτρόνια. Το νερό που σχηματίζεται στην άνοδο μεταναστεύει πίσω στην κάθοδο όπου αναπαράγει τα ιόντα υδροξυλίου. Οι χημικές αντιδράσεις στην άνοδο και την κάθοδο φαίνονται παρακάτω και το σύνολο τους παράγει ηλεκτρικό ρεύμα και θερμότητα.



Η συνολική αντίδραση



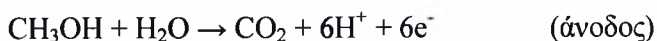
Ένα από τα χαρακτηριστικά των AFCs είναι ότι είναι πολύ ευαίσθητα στο CO₂. Το CO₂ αντιδρά με τον ηλεκτρολύτη προς σχηματισμό K₂CO₃, “δηλητηριάζοντας” τον και υποβαθμίζοντας σοβαρά την απόδοση της κυψελίδας. Επιπλέον, μόρια όπως το CO, H₂O και

το CH₄, τα οποία είναι ακίνδυνα ή ακόμη λειτουργούν ως καύσιμα σε άλλες κυψελίδες, είναι δηλητήρια για μια αλκαλική κυψελίδα. Η επίδραση του CO₂ αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για την χρήση τους σε άλλες εφαρμογές και για το λόγο αυτό τα AFCs περιορίζονται σε κλειστό περιβάλλον, όπως είναι διαστημικά και υποθαλάσσια οχήματα και πρέπει να τροφοδοτούνται με καθαρό οξυγόνο και υδρογόνο.

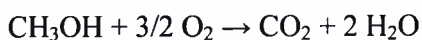
Τα AFCs είναι οι οικονομικότερες, σε κόστος κατασκευής, κυψελίδες. Αυτό συμβαίνει διότι ο καταλύτης που χρησιμοποιείται μπορεί να είναι από διάφορα υλικά τα οποία είναι πολύ φθηνότερα συγκριτικά με αυτά που χρησιμοποιούνται σε άλλες κυψελίδες. Το κύριο πλεονέκτημα των κυψελίδων αυτού του τύπου είναι η ταχεία αναγωγή του οξυγόνου, καθώς εμφανίζουν χαμηλή υπέρταση ενεργοποίησης στην κάθοδο, όπως επίσης η γρήγορη εκκίνηση του συστήματος λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας. Τα μειονεκτήματα από την άλλη μεριά επικεντρώνονται, κυρίως, στην ευαισθησία του ηλεκτρολύτη ως προς το CO₂ και το CO, όπως προαναφέρθηκε, και γι' αυτό τον λόγο δεν συνίσταται η χρήση ατμοσφαιρικού αέρα σαν οξειδωτικό.

2. Κυψελίδες καυσίμου Άμεσης Τροφοδοσίας Μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells-DMFCs)

Οι κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης είναι μια υποκατηγορία των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, στις οποίες η μεθανόλη (CH₃OH) δεν αναμορφώνεται σε αέριο υδρογόνο αλλά τροφοδοτείται απευθείας στην κυψελίδα. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιούν είναι ένα πολυμερές (συνήθως Nafion) και ο φορέας φορτίου είναι τα ιόντα υδρογόνου (H⁺). Η υγρή μεθανόλη οξειδώνεται στην άνοδο παρουσία νερού παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα, ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια τα οποία περνούν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια. Τα ιόντα υδρογόνου περνούν μέσω του αγωγίμου ηλεκτρολύτη στην κάθοδο, όπου αντιδρούν με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια προς παραγωγή νερού. Οι ημιαντιδράσεις που επιτελούνται στα δυο ηλεκτρόδια, όπως επίσης και η συνολική αντίδραση φαίνονται παρακάτω:



Η συνολική αντίδραση



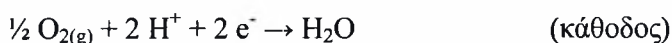
Οι κυψελίδες DMFCs λειτουργούν σε θερμοκρασίες από 50°C έως 120°C. Το χαμηλό εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας τις κάνει ιδανικές για μικρού έως μεσαίου μεγέθους

εφαρμογές, όπως κινητά τηλέφωνα, φορητούς υπολογιστές, ψηφιακές κάμερες και άλλες ηλεκτρονικές συσκευές.

Ένα από τα μειονεκτήματα των DMFCs είναι η διαπερατότητα της μεθανόλης, με διάχυση, από το ηλεκτρόδιο της ανόδου σε αυτό της καθόδου, μέσω του ηλεκτρολύτη. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα μη παραγωγικές απώλειες μεθανόλης και τη μείωση του δυναμικού της κυψελίδας ως απόρροια της δημιουργίας μικτού δυναμικού στην κάθοδο. Επιπλέον, η μεθανόλη είναι τοξική και για το λόγο αυτό το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί και προς την ανάπτυξη κυψελίδων καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης.

3. Κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells - PAFCs)

Οι κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs) χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη πυκνό φωσφορικό οξύ (H_3PO_4), η πυκνότητα του οποίου μπορεί να φτάσει μέχρι και 100%. Λειτουργούν στο θερμοκρασιακό διάστημα 150 με 220°C, καθώς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το φωσφορικό οξύ δεν παρέχει επαρκή ιοντική αγωγιμότητα, ενώ η παρουσία του CO δηλητηριάζει τον ηλεκτροκαταλύτη της ανόδου. Τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από διασπαρμένα σωματίδια καταλύτη, κυρίως λευκοχρύσου (Pt) ή κράματα του Pt, υποστηριζόμενου από μαύρο άνθρακα (carbon black). Ο φορέας φορτίου είναι τα ιόντα υδρογόνου (H^+) τα οποία σχηματίζονται από την οξείδωση του καυσίμου υδρογόνου στην άνοδο. Τα ιόντα υδρογόνου στην άνοδο, διέρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη για να αντιδράσουν με το οξυγόνο της καθόδου και τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται στην άνοδο κινούνται προς την κάθοδο μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, προς παραγωγή νερού και ηλεκτρικής ενέργειας. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που επιτελούνται στα ηλεκτρόδια, όπως επίσης και η συνολική αντίδραση φαίνονται παρακάτω:



Η συνολική αντίδραση

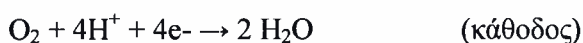


Τα PAFCs συγκαταλέγονται στους πιο εξελιγμένους τύπους, με μεγάλη ανάπτυξη στις ΗΠΑ και την Ιαπωνία τις τελευταίες, κυρίως, δεκαετίες και καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως κινητές (αυτοκίνητα) και ακίνητες μονάδες (βιομηχανίες) μετατροπής ενέργειας. Η απόδοση αυτών των συστημάτων είναι 40-50% και εμφανίζουν διάρκεια ζωής η οποία φθάνει τις 40000 ώρες λειτουργίας. Κατά τη λειτουργία τους η αποβαλλόμενη θερμότητα χρησιμοποιείται συχνά σε εφαρμογές θέρμανσης. Κατά την τροφοδοσία τους με

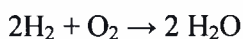
υδρογονάνθρακα σε ρόλο καυσίμου, η περιεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα πριν την είσοδό του (άνοδο) στην κυψελίδα δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 3-5% κ.ο, διαφορετικά μπορεί να προκαλέσει την απενεργοποίηση (δηλητηρίαση) του καταλύτη.

4. Κυψελίδες καυσίμου Πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Membrane Fuel Cells-PEMFCs)

Ηλεκτρολύτης σε αυτήν την κυψελίδα καυσίμου είναι μία ενυδατωμένη πολυμερική μεμβράνη η οποία αποτελεί έναν εξαιρετικό πρωτονιακό αγωγό (αγωγό ιόντων υδρογόνου - H^+). Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται συνήθως τόσο για την άνοδο όσο και για την κάθοδο είναι κατασκευασμένα από λευκόχρυσο σε φορέα άνθρακα (Pt/C). Ως καύσιμο στα PEMFCs χρησιμοποιείται ευρέως το υδρογόνο, ενώ απαιτείται εκτεταμένη προ-επεξεργασία άλλων καυσίμων λιγότερο εμπλουτισμένων με H_2 , καθώς η άνοδος δηλητηριάζεται με την παρουσία έστω και μικρών ποσοτήτων μονοξειδίου του άνθρακα ή θεικών ενώσεων. Το καύσιμο τροφοδοτείται στην άνοδο και οξειδώνεται προς παραγωγή ιόντων υδρογόνου (H^+) και ηλεκτρονίων. Τα H^+ διαπερνούν τη μεμβράνη προς την κατεύθυνση της καθόδου, ενώ τα ηλεκτρόνια περνούν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια. Το οξυγόνο που τροφοδοτείται στην κάθοδο αντιδρά με τα H^+ και τα ηλεκτρόνια προς παραγωγή νερού. Οι ημιαντιδράσεις που επιτελούνται στα δυο ηλεκτρόδια φαίνονται παρακάτω. Η συνολική αντίδραση δίνει, τελικά, νερό, ηλεκτρική ισχύ και θερμότητα.



Η συνολική αντίδραση



Για την βέλτιστη λειτουργία της κυψελίδας πρέπει να διασφαλίζεται η επαρκής ενυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης, όπως και η αποφυγή μεγάλων ποσοτήτων νερού σε αυτή. Το νερό που φθάνει στη μεμβράνη, δηλαδή, δεν πρέπει να εξατμίζεται γρηγορότερα από ότι παράγεται, γιατί η μεμβράνη πρέπει να ενυδατώνεται συνεχώς για να μη χάσει την ιοντική της αγωγιμότητα. Εξαιτίας των περιορισμών που θέτει η μεμβράνη, η θερμοκρασία λειτουργίας των PEMFCs οριοθετείται στο θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ 50 και 100°C.

Η διαχείριση του νερού στη μεμβράνη και η ευαισθησία του ηλεκτρολύτη σε ίχνη μονοξειδίου του άνθρακα, αμμωνίας και άλλων ουσιών αποτελούν σημαντικά μειονεκτήματα των κυψελίδων αυτού του τύπου. Επιπλέον, το χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας καθιστά δύσκολη τη διαχείριση της παραγόμενης θερμότητας. Αυτό είναι εμφανές ιδιαίτερα σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, καθιστώντας δύσκολη τη χρήση της

εκλυόμενης θερμότητας που απορρίπτεται, για συμπαραγωγή. Κάποια από αυτά τα μειονεκτήματα θα μπορούσαν να αποφευχθούν σε μικρότερες πυκνότητες ρεύματος και στην περίπτωση αυξημένης φόρτισης του καταλύτη των ηλεκτροδίων, αυξάνοντας όμως ταυτόχρονα και το κόστος του συστήματος.

Ωστόσο η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας επιτρέπει την γρήγορη εκκίνηση τους, ενώ δεν απαιτείται ιδιαίτερος προβληματισμός σχετικά με τα υλικά κατασκευής του κελιού εξαιτίας της απουσίας διαβρωτικών παραγόντων. Οι κυψελίδες τύπου PEMFCs είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, κυρίως για την παραγωγή ισχύος σε οχήματα που χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου (FCVs). Η έρευνα όσον αφορά τις κινητές εφαρμογές κατά την διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, δίνει στον τύπο αυτό κυψελίδων καυσίμου σαφές προβάδισμα έναντι των υπολοίπων [55]. Έρευνες για τις κυψελίδες PEMFCs έχουν δείξει πως μπορούν να δώσουν υψηλές πυκνότητες ισχύος που φτάνουν τα 2 W/cm^2 . Παρόλο που υπήρξε σημαντική ανάπτυξη στα PEMFCs όσον αφορά μη κινητές εφαρμογές, πρόσφατα το ενδιαφέρον της έρευνας έχει στραφεί και σε φορητές συσκευές.

5. Κυψελίδες καυσίμου Τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells-MCFCs)

Ο ηλεκτρολύτης στις κυψελίδες αυτού του είδους είναι τήγμα ανθρακικών αλάτων, τα οποία τοποθετούνται σε κεραμικές μήτρες LiAlO_2 . Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι περίπου 650°C , θερμοκρασία στην οποία τα ανθρακικά άλατα σχηματίζουν ένα υψηλά αγωγίμο ανθρακικό άλας. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, ως ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου χρησιμοποιούνται συνήθως νικέλιο (Ni) και οξείδιο του νικελίου (NiO), αντίστοιχα. Τα υλικά αυτά επαρκούν για την προαγωγή της αντίδρασης, ενώ παράλληλα η χρήση μη ευγενών μετάλλων έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερο κόστος κατασκευής. Η κάθοδος πρέπει να τροφοδοτείται με διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και με οξυγόνο, συστατικά τα οποία συνθέτουν την ανθρακική ρίζα (CO_3^{2-}), που αποτελεί και τον φορέα φορτίου μεταξύ καθόδου και ανόδου, ενώ στην άνοδο τα ανθρακικά ιόντα μετατρέπονται ξανά σε διοξείδιο του άνθρακα. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που επιτελούνται στα ηλεκτρόδια φαίνονται παρακάτω:



Η συνολική αντίδραση



Τόσο το μονοξείδιο του άνθρακα, όσο το φυσικό αέριο και άλλοι υδρογονάνθρακες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα στα MCFCs. Ένα από τα πλεονεκτήματα των κυψελίδων αυτού του τύπου είναι ότι λόγω της υψηλής θερμοκρασίας η απώλεια θερμότητας επιτρέπει την χρήση συνδυαστικού κύκλου για περαιτέρω αύξηση της απόδοσης σε ποσοστά 50-60%. Επιπλέον, η αναμόρφωση του καυσίμου μπορεί να γίνει εσωτερικά χωρίς την παρουσία εξωτερικού αναμορφωτή. Επιπρόσθετα οφέλη στο κόστος υπεισέρχονται λόγω της χρήσης μη ευγενών μετάλλων σε ρόλο ηλεκτροδίων.

Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, όμως, έχει και κάποια μειονεκτήματα, όπως είναι η μείωση της μηχανικής σταθερότητας και της διάρκειας ζωής του συστήματος. Επιπλέον, ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται μπορεί να προκαλέσει διάβρωση στα ηλεκτρόδια. Τέλος, η αργή εκκίνηση του συστήματος το καθιστά κατάλληλο για σταθερές εφαρμογές.

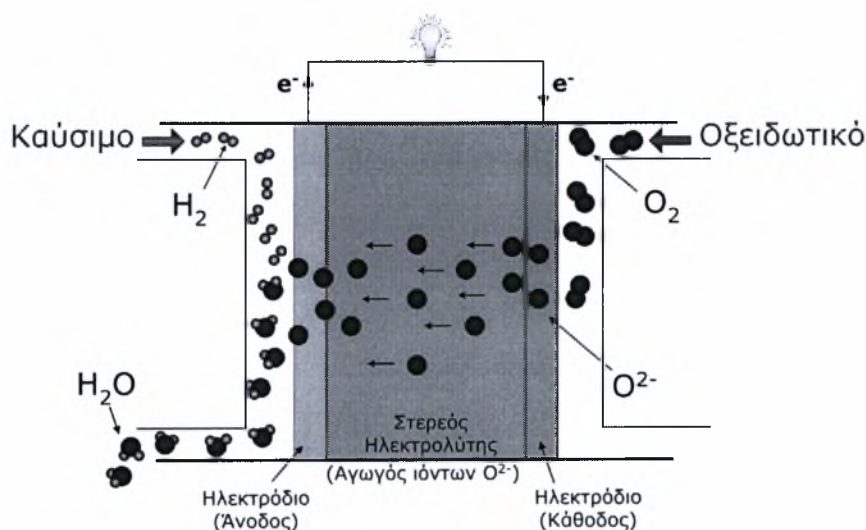
6. Κυψελίδες καυσίμου Στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells - SOFCs)

Τα SOFCs είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία κυψελίδων καυσίμου. Ως ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούν στερεά κεραμικά υλικά και λειτουργούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 600–1000°C. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας προσφέρει ευελιξία στην επιλογή του καυσίμου επιτρέποντας την εσωτερική αναμόρφωση του, προάγει την γρήγορη κινητική των αντιδράσεων χωρίς να απαιτείται η χρήση πολύτιμων μετάλλων, ενώ παράλληλα εκλύει υψηλής ποιότητας θερμότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συμπαραγωγή. Οι αποδόσεις της κυψέλης αυτής φτάνουν έως 60 %, ενώ με διαχείριση της αποβαλλόμενης θερμότητας ανακτάται ένα πρόσθετο 20-25 %. Στις κυψελίδες αυτού του τύπου απαιτείται σημαντικό χρονικό διάστημα για να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας. Επιπλέον, η κατασκευή τους είναι στερεά, αρθρωτή και δεν παρουσιάζει κινητά μέρη με αποτέλεσμα να έχουν αρκετά αθόρυβη λειτουργία ώστε να μπορούν να λειτουργήσουν σε εσωτερικούς χώρους. Τέλος έχουν δυνατότητα ζωής περισσότερο από 40000–80000 h. Για τους παραπάνω λόγους τα SOFCs θεωρούνται ο κύριος υποψήφιος για μεγάλες και υψηλής ισχύος εφαρμογές, όπως μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές μονάδες παραγωγής ισχύος.

2.6 ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ - SOFCs

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αποτελούν, μέχρι σήμερα, τα πιο αποδοτικά συστήματα απευθείας μετατροπής της χημικής ενέργειας των καυσίμων σε ηλεκτρική ενέργεια. Επιπλέον, αποτελούν την πρώτη από τις περιβαλλοντικά φιλικές τεχνολογίες που αναπτύχθηκαν με σκοπό την βελτίωση των ενεργειακών συστημάτων.

Ένα SOFC αποτελείται από δυο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, που ανάμεσα τους παρεμβάλλεται ένας ιοντικά αγωγίμος κεραμικός ηλεκτρολύτης. Στο Σχήμα 2.12 φαίνεται η αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας αυτού του τύπου. Το καύσιμο H_2 τροφοδοτείται στην άνοδο και το οξειδωτικό που είναι αέρας ή καθαρό οξυγόνο εισάγεται στην κάθοδο. Ο ηλεκτρολύτης επιτρέπει το πέρασμα των ιόντων οξυγόνου, τα οποία προέρχονται από την αναγωγή του μοριακού οξυγόνου στην πορώδη επιφάνεια της καθόδου. Τα ιόντα O^{2-} κατευθύνονται προς τη μεριά της ανόδου μέσω του ηλεκτρολύτη, εξαιτίας της ηλεκτροχημικής διαφοράς δυναμικού των ιόντων O^{2-} μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων και αντιδρούν με το H_2 , το οποίο οξειδώνεται απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια προσανατολίζονται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, παράγοντας με αυτό τον τρόπο την επιθυμητή ηλεκτρική ισχύ.

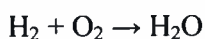


Σχήμα 2.12: Κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου.

Οι ημιαντιδράσεις που επιτελούνται στα δυο ηλεκτρόδια είναι οι εξής:



Η συνολική αντίδραση δείχνει ότι τα προϊόντα της παραπάνω διαδικασίας είναι το νερό καθώς και η θερμότητα που εκλύεται:



Κάτω από συνθήκες λειτουργίας, η κυψελίδα παράγει ρεύμα για όσο διάστημα τα αντιδρώντα τροφοδοτούνται στα ηλεκτρόδια. Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος το δυναμικό δίνεται από την εξίσωση του Nernst, η οποία συσχετίζει την μερική πίεση του οξυγόνου στα δύο ηλεκτρόδια [56]:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}(\text{κάθοδος})}{P_{O_2}(\text{άνοδος})} \right) \quad (2.39)$$

Επομένως, οι κυψελίδες πρέπει να συνδέονται σε συστοιχίες, ώστε να επιτυγχάνονται υψηλότερες τιμές δυναμικού, ενώ ο αριθμός των απαιτούμενων κυψελίδων για μία συστοιχία εξαρτάται από την επιθυμητή ισχύ.

2.7 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ SOFCS

Δυο ηλεκτρόδια και ένας στερεός ηλεκτρολύτης είναι τα κυρίως μέρη που συνθέτουν μια κυψελίδα καυσίμου τύπου SOFC (Σχήμα 2.13).

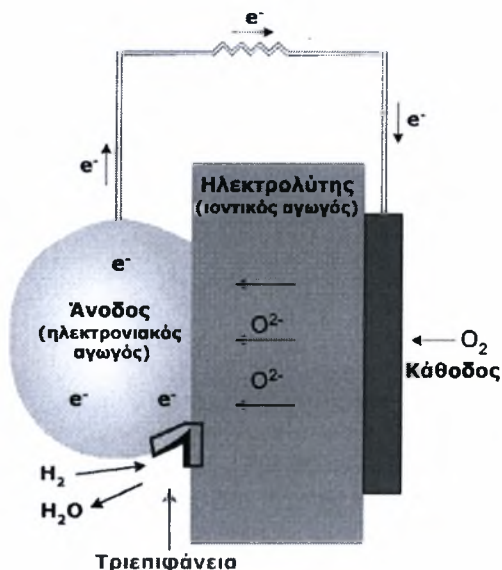


Σχήμα 2.13: Η μικροδομή και οι λειτουργίες των συστατικών της κυψελίδας SOFC [57].

Για την σωστή λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη τα συστατικά στοιχεία της, δηλαδή ο ηλεκτρολύτης και τα δυο ηλεκτρόδια θα πρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs απαιτείται επαρκής χημική και δομική σταθερότητα, κατά την διάρκεια της λειτουργίας των εν λόγω κυψελίδων και τα στερεά υλικά των συστατικών της ενδείκνυται να έχουν περίπου ίσους συντελεστές θερμικής διαστολής προς αποφυγή μηχανικής θραύσης και απολαμινάρισμού του υλικού. Κάποια επιπλέον επιθυμητά χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν την υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα των ηλεκτροδίων και το υψηλό πορώδες τους για τη μεταφορά των αερίων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, υψηλή ιοντική και σχεδόν μηδενική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και το χαμηλό κόστος. Τα υλικά, που χρησιμοποιούνται τελικά, επιλέγονται λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω χαρακτηριστικά.

2.8 ΒΑΣΙΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ

Σε μια κυψελίδα καυσίμου οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις επιτελούνται στις μικροσκοπικές περιοχές όπου τα ηλεκτρόδια (άνοδος, κάθοδος) βρίσκονται σε επαφή με την αέρια φάση (του καυσίμου ή του οξειδωτικού) και τον ηλεκτρολύτη. Το τμήμα αυτό που αναπαρίσταται στο Σχήμα 2.14 ονομάζεται τριεπιφάνεια (three phase boundary) καταλύτη-αέριας φάσης-ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 2.14: Χαρακτηριστική απεικόνιση της τριεπιφάνειας μιας κυψελίδας καυσίμου.

Αποτελεί ένα από τα βασικότερα τμήματα των κυψελίδων καυσίμου, καθώς για να χαρακτηριστεί αυτή η περιοχή ως ενεργή είναι απαραίτητο να είναι εκτεθειμένη στα αντιδρώντα, να βρίσκεται σε ηλεκτρική επαφή με το ηλεκτρόδιο (ώστε να συλλέγονται τα e⁻), σε ιοντική επαφή με τον ηλεκτρολύτη και να περιέχει επαρκή ποσότητα ηλεκτροκαταλύτη, ώστε να επιτευχθεί ο επιθυμητός ρυθμός της αντίδρασης. Κατά συνέπεια, η φύση της τριεπιφάνειας παίζει σημαντικό ρόλο στην ηλεκτροχημική απόδοση της κυψελίδας καυσίμου [55].

Στις κυψελίδες στερεών ηλεκτρολυτών, αποτελεί πρόκληση ο σχεδιασμός ενός μεγάλου αριθμού ενεργών καταλυτικών κέντρων στην διεπιφάνεια, που να είναι ηλεκτρικά και ιοντικά συνδεδεμένα στο ηλεκτρόδιο και στον ηλεκτρολύτη αντίστοιχα, και να εκτίθενται επαρκώς στα αντιδρώντα, τα οποία βρίσκονται σε αέρια κατάσταση.

Τα τελευταία χρόνια η απόδοση των κυψελίδων έχει βελτιωθεί σημαντικά και το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην βελτίωση της τριεπιφάνειας, στην μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη και στα αναπτυγμένα υλικά τόσο των ηλεκτροδίων όσο και του ηλεκτρολύτη.

2.9 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου το ένα από τα δυο ηλεκτρόδια (άνοδος) είναι εκτεθειμένο σε κάποιο καύσιμο (H_2 , CO , CH_4 , C_2H_5OH , κ.α.) ενώ το άλλο ηλεκτρόδιο (κάθοδος) βρίσκεται εκτεθειμένο σε οξυγόνο ή αέρα. Εξαιτίας της διαφορετικής ενεργότητας του οξυγόνου στα δυο ηλεκτρόδια αναπτύσσεται μεταξύ τους μια διαφορά δυναμικού. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι το ολικό αντιστρεπτό έργο που παράγεται εξαιτίας μιας χημικής αντίδρασης δίνεται από τη σχέση [58]:

$$-\Delta G = W_{rev} \quad (2.40)$$

Όταν σε μια κυψελίδα καυσίμου SOFC λαμβάνει χώρα αυτή η χημική αντίδραση, τότε επιτελούνται στα δυο ηλεκτρόδια οι παρακάτω ημιαντιδράσεις:



και η συνολική αντίδραση:



Λόγω της μεταφοράς των $4e^-$ μέσα στο πεδίο δυναμικού, E , παράγεται έργο το οποίο δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$W_{rev} = n F E \quad (2.42)$$

Έτσι από τις εξισώσεις (2.40) και (2.42) προκύπτει:

$$-\Delta G = n F E, \quad (2.43)$$

όπου V_{eq} το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος.

Στην περίπτωση που τόσο τα αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα βρίσκονται στην πρότυπη κατάσταση ισχύει:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2.44)$$

Το δυναμικό που παράγεται από μια κυψελίδα καυσίμου κατά την πραγματοποίηση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, περιγράφεται από την εξίσωση του Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{Fn_e} \ln \frac{P^m P^n}{P^a P^b}, \quad (2.45)$$

όπου E° είναι το πρότυπο ιδανικό δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (EMF) σε πρότυπες συνθήκες (298 K, 1 atm), F είναι η σταθερά του Faraday (96485 Cb), P^m και P^n είναι οι μερικές πιέσεις των προϊόντων, P^a και P^b είναι οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και n_e είναι ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων.

Ο μέγιστος συντελεστής απόδοσης που επιτυγχάνεται δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\eta_{\max} = (-n F E / \Delta H), \quad (2.46)$$

όπου ΔH η ολική διαφορά ενθαλπίας μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης. Στην πραγματικότητα, όμως, ένα μέρος της ελεύθερης ενέργεια χάνεται προκειμένου να υπερνικηθούν κάποιες αναντιστρεπτότητες. Οι απώλειες αυτές οφείλονται σε αντιστάσεις κατά τη μεταφορά της μάζας και του φορτίου, όπως επίσης και σε ωμικές αντιστάσεις. Για το λόγο αυτό η τάση λειτουργίας της κυψελίδας μειώνεται, όσο αυξάνεται το ρεύμα, μέχρι τελικού μηδενισμού της. Επιπλέον, καθώς η πυκνότητα ισχύος που παράγεται δίνεται από το γινόμενο της τάσης λειτουργίας με την πυκνότητα ρεύματος, η καμπύλη της ισχύος θα παρουσιάζει ένα μέγιστο (Σχήμα 2.15).

2.10 ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Μια κυψελίδα παράγει το μέγιστο δυναμικό E σε κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή όταν το κύκλωμα είναι ανοιχτό και η κυψελίδα καυσίμου δε διαρρέεται από ρεύμα ($I = 0$). Όταν η κυψελίδα διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα τότε η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων του στοιχείου είναι μικρότερη από E , εξαιτίας των αντιστρεπτοτήτων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η διαφορά του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος από το δυναμικό της κυψελίδας όταν αυτή διαρρέεται από ρεύμα ονομάζεται υπέρταση (η) και εκφράζει ποσοτικά τις προαναφερθείσες αναντιστρεπτότητες. Έτσι ισχύει:

$$\eta = E_{(I=0)} - E_{(I \neq 0)} \quad (2.47)$$

Μπορεί να θεωρηθεί ως το άθροισμα τριών επιμέρους όρων:

α) της υπέρτασης ενεργοποίησης, η_{act} , η οποία σχετίζεται με την μεταφορά του φορτίου. Εμφανίζεται όταν ο ρυθμός μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου, καθορίζεται από την αργή κινητική του ηλεκτροδίου,

β) της ωμικής υπέρτασης, η_{ohm} , η οποία οφείλεται στην αντίσταση που συναντούν τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια κατά τη ροή τους μέσω του ηλεκτρολύτη και μέσω των ηλεκτροδίων, αντίστοιχα, καθώς και από την αντίσταση επαφής μεταξύ των εξαρτημάτων της κυψελίδας. Η πτώση τάσης είναι γραμμική και ανάλογη με την πυκνότητα ρεύματος,

γ) της υπέρτασης συγκέντρωσης, η_{conc} , περιλαμβάνει τις απώλειες που οφείλονται στα φαινόμενα αντίστασης κατά τη μεταφορά μάζας (αργή μεταφορά μάζας) προς την περιοχή που πραγματοποιείται η ανταλλαγή φορτίου.

Έτσι μπορεί να γραφεί η ακόλουθη σχέση:

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} \quad (2.48)$$

Η υπέρταση ενεργοποίησης και συγκέντρωσης συνυπάρχουν και στο θετικό (κάθοδος) και στο αρνητικό (άνοδος) ηλεκτρόδιο της κυψελίδας καυσίμου.



Σχήμα 2.15: Τυπική συμπεριφορά λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου.

Στο Σχήμα 2.15 φαίνεται η χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου. Μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι η υπέρταση ενεργοποίησης κυριαρχεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Οι ωμικές απώλειες μεταβάλλονται γραμμικά με την πυκνότητα ρεύματος, ενώ η συνολική αντίσταση της κυψελίδας παραμένει ουσιαστικά σταθερή. Οι απώλειες λόγω μεταφοράς μάζας του αερίου κυριαρχούν σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, όπου γίνεται αρκετά δύσκολη η παροχή απαιτούμενης ποσότητας αντιδρώντων στις περιοχές όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Ο στόχος είναι η ελαχιστοποίηση της υπέρτασης, κάτι που επιτυγχάνεται με διάφορες τροποποιήσεις στο σχεδιασμό της κυψελίδας, με βελτιώσεις στη δομή των ηλεκτροδίων και με τη χρήση δραστικότερων καταλυτών και ηλεκτρολυτών με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα.

2.11 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ

Ο ρυθμός μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας εξαρτάται από την εσωτερική κινητική του ηλεκτροδίου ή από διεργασίες μεταφοράς μάζας [58]. Εάν τα αντιδρώντα συστατικά είναι επαρκώς διαθέσιμα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, τότε ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης δεν ελέγχεται από περιορισμούς στη μεταφορά μάζας. Πολλές από τις θεωρήσεις που γίνονται από τη συνήθη χημική κινητική εμφανίζουν αντιστοιχίες στην κινητική του ηλεκτροδίου. Τα αντιδρώντα συστατικά πρέπει να ξεπεράσουν τα ενεργειακά φράγματα, για να σχηματιστούν τα προϊόντα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η πιθανότητα να ξεπεραστεί αυτό το φράγμα (energy barrier). Η σημαντική διαφορά στα ηλεκτροχημικά συστήματα είναι ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι δυνατόν να αυξηθεί με την αύξηση της διαφοράς δυναμικού στην

επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Σε μια χημική αντίδραση αντιθέτως απαιτείται μια αύξηση εκατοντάδων βαθμών Κελσίου για μια ισοδύναμη αύξηση του ρυθμού.

Η κινητική των ηλεκτροδίων επηρεάζεται από τη διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται σε μια περιοχή πολύ κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Καθώς το ηλεκτρόδιο πολώνεται, τα φορτία συγκεντρώνονται στην επιφάνειά του και μια αντίστοιχη κατανομή αντίθετου φορτίου συγκεντρώνεται στο διάλυμα σε απόσταση $10 \text{ \AA}$ περίπου από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το τμήμα που δημιουργείται από τις δύο αυτές επιμέρους περιοχές αντίθετου φορτίου αναφέρεται ως διπλοστοιβάδα (double layer). Αφού η απόσταση μεταξύ των δύο παράλληλων στοιβάδων είναι πολύ μικρή, ακόμη και μια διαφορά δυναμικού της τάξης των 100 mV οδηγεί σε ένα πολύ ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο με ένταση μεγαλύτερη από 10^6 V/cm [58]. Η ύπαρξη μιας καθαρής ροής ηλεκτρικού ρεύματος μέσω ενός ηλεκτροδίου υποδηλώνει ότι το ηλεκτρόδιο δεν βρίσκεται πια σε ισορροπία και ότι κάποιο ποσό υπέρτασης έχει αναπτυχθεί στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Η πυκνότητα της έντασης του ρεύματος (A/cm^2) που διαρρέει το ηλεκτρόδιο δίνεται από την εξίσωση Butler-Volmer.

2.11.1 Εξίσωση Butler – Volmer

Η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της υπέρτασης ενεργοποίησης μέσω της εξίσωσης Butler-Volmer που εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{a_A F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) - \exp\left(-\frac{a_C F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) \right], \quad (2.49)$$

όπου με I_0 παριστάνεται η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, a_A είναι ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου, a_C ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου και η_{act} η υπέρταση ενεργοποίησης. Οι όροι ανοδικός και καθοδικός, για τους συντελεστές μεταφοράς φορτίου, αναφέρονται στην αντίδραση ηλεκτρονίωσης και από-ηλεκτρονίωσης, αντίστοιχα για το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο.

Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής και οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου καθορίζονται από πειραματικά δεδομένα, όπως φαίνεται από το Σχήμα 2.16. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου, α , ενώ το σημείο τομής της εφαπτομένης με τον λογαριθμικό άξονα του ρεύματος ισούται με το I_0 . Οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου έχουν τιμές που τυπικά κυμαίνονται από 0.2 έως 2, ενώ η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής ποικίλει στο εύρος 10^{-14} - 10^{-1} A/cm^2 . Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής της ισορροπίας εξαρτάται ισχυρά από τα υλικά των συστατικών της κυψελίδας,

την κατασκευή και τη θερμοκρασία και δίνεται τυπικά από μια σχέση τύπου Arrhenius της μορφής [59]:

$$I_o = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{R_g T}\right) \quad (2.50)$$

Η γραφική παράσταση της παραπάνω σχέσης φαίνεται στο Σχήμα 2.16. Η εξίσωση Butler-Volmer αποτελεί τη θεμελιώδη σχέση ανάμεσα στο ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει το ηλεκτροχημικό κελί και την εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού. Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί ένα συνδυασμό όσον αφορά στο αναγωγικό (δεξιός όρος της παρένθεσης) και το οξειδωτικό μέρος της διεργασίας (αριστερός όρος). Στην περίπτωση πολύ μεγάλων ή πολύ μικρών (σε απόλυτη τιμή) υπερτάσεων η εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται σε οριακές μορφές, μέσω των οποίων καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός των α_a , α_c και I_o . Όταν η τιμή της υπέρτασης ενεργοποίησης είναι πολύ μεγάλη ($\eta_{act} > 120$ mV) και ισχύει ότι $\eta_{act} \gg RT/F$, το ρεύμα αποηλεκτρονίωσης είναι μεγαλύτερο από το ρεύμα ηλεκτρονίωσης. Η πυκνότητα ρεύματος είναι, τότε, εκθετική συνάρτηση της υπέρτασης και η εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται στην εξίσωση Tafel:

$$\eta = a + b \log I, \quad (2.51)$$

όπου για καθοδικές υπερτάσεις ισχύει:

$$a = \frac{2.3RT \log I_o}{\alpha n F} \text{ και } b = -\frac{2.3RT}{\alpha n F}, \quad (2.52)$$

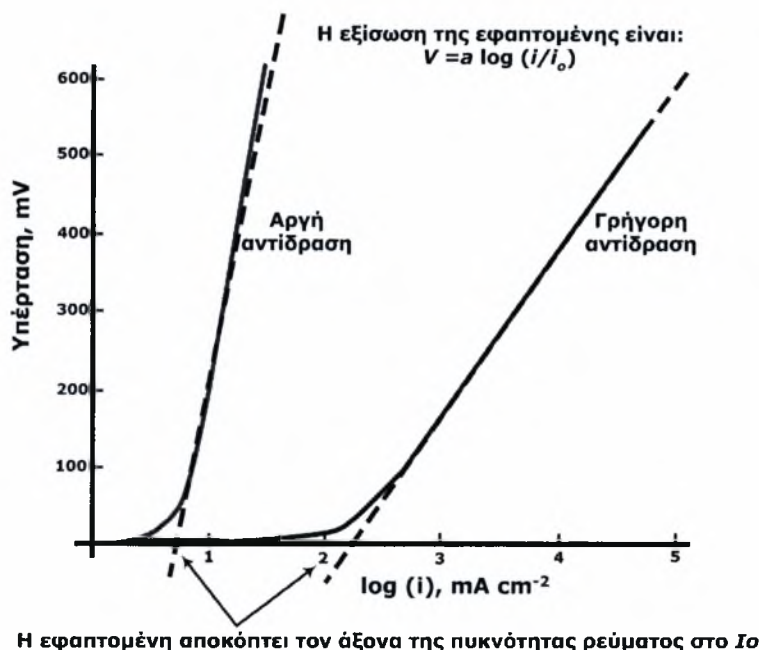
ενώ για ανοδικές υπερτάσεις ισχύει:

$$a = -\frac{2.3RT \log I_o}{(1-\alpha)nF} \text{ και } b = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \quad (2.53)$$

Αντίθετα, όταν η τιμή της υπέρτασης είναι πολύ μικρή ($\eta_{act} < 10$ mV) έτσι ώστε να ισχύει $\eta_{act} \ll RT/F$, μετά από ανάπτυξη κατά Taylor των εκθετικών όρων της εξίσωσης Butler-Volmer και παράλειψη (ως αμελητέων) των όρων δεύτερης τάξης και πάνω προκύπτει η εξής:

$$I = \frac{I_o (\alpha_a + \alpha_c) F \eta_{act}}{RT}, \quad (2.54)$$

όπου η πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική συνάρτηση της υπέρτασης. Η περιοχή στην οποία ισχύει η εξίσωση αυτή ονομάζεται ωμική περιοχή της εξίσωσης Butler-Volmer, καθώς μεταξύ των I και η υπάρχει αναλογία αντίστοιχη προς το νόμο του Ohm. Αν το άθροισμα συντελεστών μεταφοράς ($\alpha_a + \alpha_c$) είναι γνωστό, τότε μπορεί να βρεθεί η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής από την κλίση των διαγραμμάτων $\log i$ vs η .



Σχήμα 2.16: Τυπικό διάγραμμα ρεύματος-υπέρτασης μιας κυψελίδας καυσίμου[60].

Στις κυψελίδες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, λόγω του ότι η αντίδραση οξείδωσης απαιτεί υψηλότερη υπέρταση από την καθοδική αντίδραση η συνολική διεργασία δύναται να περιγραφεί από τον οξειδωτικό όρο της εξίσωσης Butler-Volmer επιλύοντας ως προς την υπέρταση για δεδομένη πυκνότητα ρεύματος.

Η παράμετρος I_0 είναι μια από τις σημαντικότερες της ηλεκτροχημείας στερεάς κατάστασης, καθώς αποτελεί μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας καταλύτη-στερεού ηλεκτρολύτη-αέριας φάσης για μια ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση, όπως η ακόλουθη όταν πρόκειται για στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων οξυγόνου:



Έχει βρεθεί ότι η ποσότητα I_0 είναι ανάλογη του μήκους της τριεπιφάνειας [61] και εξαρτάται από:

- α) τη φύση του ηλεκτροδίου (μέγεθος κόκκων, πορώδες, κλπ),
- β) την κάλυψη του ηλεκτροδίου από τα ροφημένα είδη,
- γ) τη θερμοκρασία λειτουργίας και την αέρια σύσταση που περιβάλλει το ηλεκτρόδιο και
- δ) την αντίδραση που λαμβάνει χώρα.

Επομένως, μεγάλη τιμή του I_0 σημαίνει πολύ μικρή αντίσταση στη μεταφορά του φορτίου και επομένως μικρή πολωσιμότητα του ηλεκτροδίου. Όσον αφορά στους συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a και α_c είναι ανεξάρτητοι της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και της

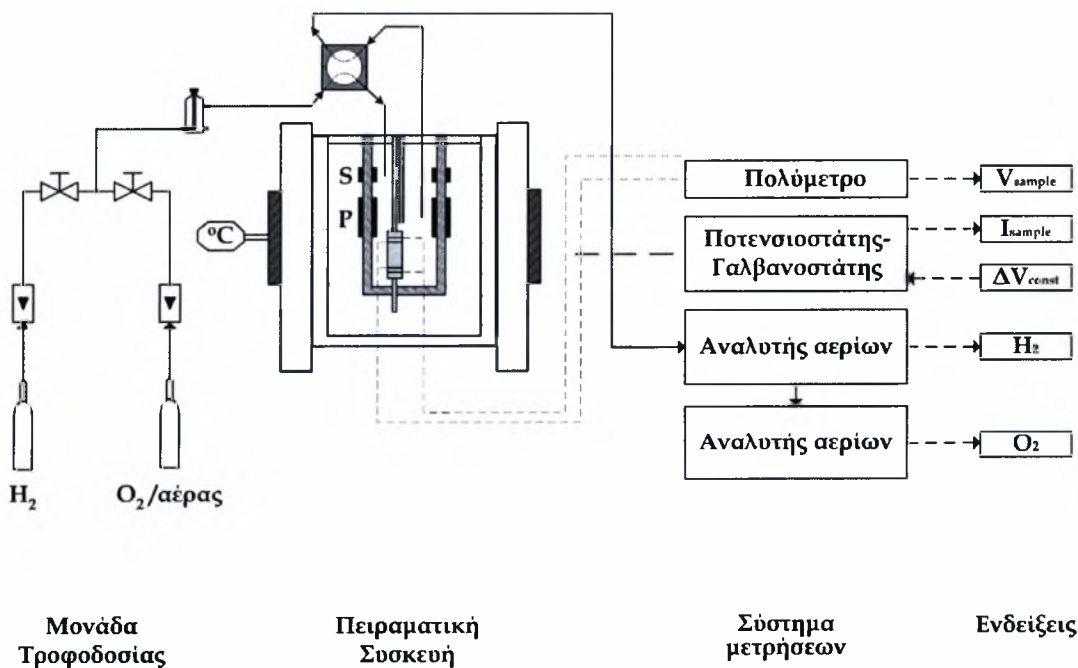
θερμοκρασίας, ενώ οι τιμές τους καθορίζουν το συνολικό μηχανισμό μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο. Για την πραγματοποίηση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης απαιτούνται το αέριο καύσιμο υδρογόνο, τα ιόντα οξυγόνου του ηλεκτρολύτη, καθώς και η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διάταξη και οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων. Αρχικά, περιγράφεται η πειραματική διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει την παρασκευή των δειγμάτων, και γίνεται αναφορά στις τεχνικές ανάλυσης που εφαρμόστηκαν για την εξέταση της επιφάνειας, της κυρίως μάζας και το δομικό χαρακτηρισμό των εξεταζόμενων υλικών. Στη συνέχεια, γίνεται περιγραφή του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό τους, μέσω των μετρήσεων αγωγιμότητας.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης.

Τέλος, φαίνεται η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Το διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης παριστάνεται στο Σχήμα 3.1 και αποτελείται από:

- το σύστημα τροφοδοσίας των αερίων
- το σύστημα μετρήσεων αγωγιμότητας
- την πειραματική συσκευή

Το καθένα από τα παραπάνω εξετάζεται αναλυτικά στη συνέχεια.

3.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Χρησιμοποιώντας ως αρχικά υλικά τα υψηλής καθαρότητας οξείδια BaCO_3 , CeO_2 , GdO_3 , SmO_2 και CuO , τα επιθυμητά δείγματα κατασκευάστηκαν σύμφωνα με την μέθοδο Solid State Reaction. Οι σκόνες των προαναφερθέντων υλικών αλεσθήκαν και αναμίχτηκαν στις επιθυμητές αναλογίες με αιθανόλη σε ένα γουδί για 1 ώρα. Τα δείγματα που περιείχαν χαλκό, όπως επίσης και οι σκόνες $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ και $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$, στη συνέχεια, πυρώθηκαν (calcinations) στους 1150°C για 2 ώρες, στους 1400°C για 3 ώρες και στους 1400°C για 2 ώρες, αντίστοιχα, με ρυθμό 300°C h^{-1} . Μετά το πέρας της πύρωσης (calcinations), οι σκόνες αναμίχθηκαν και παρασκευάστηκαν σε μορφή λεπτού φύλλου μέσω έλασης με προσθήκη 5% διαλύματος φυσικού καουτσούκ σε μίγμα ακετόνης/βενζίνης με αναλογία 60/40. Τα δείγματα που προέκυψαν είχαν μέγεθος $20 \times 5.0 \times 2.0 \text{ mm}$ και αποκόπηκαν από τα λεπτά φύλλα (ελάσματα) με διαδοχικές πυρώσεις στους 900°C με ρυθμό αύξησης/μείωσης της θερμοκρασίας 90°C h^{-1} / 300°C h^{-1} , προκειμένου να εξαλειφθούν οι οργανικές συνδετικές ουσίες (binders). Τέλος, τα δείγματα πυροσυσσωματώθηκαν στους 1600°C ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$) και στους 1450°C (δείγματα που περιέχουν Cu), για 3 ώρες με ρυθμό αύξησης/μείωσης της θερμοκρασίας 300°C h^{-1} [63, 64].

3.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

3.3.1 Περίθλαση ακτίνων – X (XRD)

Η τεχνική ανάλυσης XRD, η οποία είναι ίσως η πιο διαδεδομένη τεχνική για τον προσδιορισμό της δομής μιας ένωσης εφαρμόστηκε στα εξεταζόμενα δείγματα προκειμένου να επιτευχθεί ο δομικός χαρακτηρισμός τους. Να πραγματοποιηθεί, με άλλα λόγια, η ταυτοποίηση και ο προσδιορισμός των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών του υλικού και επιπλέον να γίνει εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του (σε περίπτωση

κρυσταλλογραφικού υλικού). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με περιθλασίμετρο ακτίνων -X (DMAX-2500, Rigaku Co. Ltd., Japan), από το οποίο λαμβάνονται όλες οι κορυφές αντανάκλασης, ενώ η ακτινοβολία που χρησιμοποιήθηκε ήταν CuK_α . Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής XRD βασίζεται στην πρόσπτωση μιας μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων-X σε ένα δείγμα καλά κονιορτοποιημένης σκόνης, όπου οι κρυσταλλίτες είναι τυχαία προσανατολισμένοι. Σε ένα τέτοιο δείγμα, όλα τα κρυσταλλικά επίπεδα είναι διατεταγμένα σε όλους τους πιθανούς προσανατολισμούς. Για κάθε οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων, κάποιος από τους κρυσταλλίτες θα πρέπει να είναι προσανατολισμένος σε κάποια Bragg γωνία, θ , ως προς την προσπίπτουσα ακτινοβολία, και έτσι να έχουμε περίθλαση. Η περιθλώμενη ακτινοβολία περισυλλέγεται από ένα ανιχνευτή Geiger. Το δείγμα είναι τοποθετημένο στο κέντρο του κύκλου, ο οποίος έχει σταθερή διάμετρο. Ο ανιχνευτής σαρώνει κατά την περιφέρειά του. Για να διατηρηθεί αυτή η γεωμετρία με την αλλαγή της γωνίας σκέδασης 2θ , η επιφάνεια του δείγματος θα πρέπει να διατηρείται εφαπτομενικά ως προς τον εστιακό κύκλο (focusing circle). Αυτό επιτυγχάνεται με τη σύζευξη του δείγματος με τον ανιχνευτή, έτσι ώστε καθώς ο τελευταίος σαρώνει με μια γωνιακή ταχύτητα $2\theta \text{ min}^{-1}$, το δείγμα να περιστρέφεται προς την ίδια κατεύθυνση με ταχύτητα $\theta \text{ min}^{-1}$.

3.3.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση των διαφορετικών συστάσεων προσμίξεων στην μικροδομή των αρχικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM, Model: JSM-5900 LV). Αποτελεί μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική για τη μορφολογική μελέτη των υλικών, παρέχοντας αρκετά υψηλή ανάλυση ($\sim 6 \text{ nm}$). Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια, όταν αυτή βομβαρδίζεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Η διακύμανση της έντασης των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα (CRT), ο οποίος σαρώνεται ταυτόχρονα με την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό αναπαράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

3.4 ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Το σύστημα ροής των αερίων που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αποτελούν οι παρακάτω συσκευές :

- Φιάλες αερίων, που χρησιμοποιήθηκαν για την παροχή των αερίων (H_2 , O_2 υπό πίεση 200 atm και αέρας).
- Χαλύβδινες σωληνώσεις 1/8", για την μεταφορά των αερίων.
- Ψηφιακά ροόμετρα μάζας τύπου Brooks 5850S Smart Mass Flow Controllers, για τον έλεγχο της παροχής τροφοδοσίας του συστήματος μέτρησης της αγωγιμότητας. Η επιλογή τους έναντι των αναλογικών έγινε με γνώμονα την υψηλότερη ακρίβεια που παρέχουν στον έλεγχο ροής των αερίων και την δυνατότητα άμεσης σύνδεσης τους με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ευκολία στη χρήση, αυτοματοποίηση της λειτουργίας και αποθήκευση των αποτελεσμάτων με χρήση κατάλληλου λογισμικού.
- Κορεστής, για τον κορεσμό του αερίου H_2 και του αέρα σε υδρατμούς.
- Ροόμετρο φυσαλίδας για τον χειροκίνητο υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής των αερίων. Τοποθετείται στο τέλος των σωληνώσεων ροής, πριν την εξαγωγή τους στην ατμόσφαιρα από τον απαγωγό.

3.5 ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΤΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων αγωγιμότητας ήταν απαραίτητη η χρήση του ακόλουθου εξοπλισμού:

3.5.1 Ποτενσιοστάτης – Γαλβανοστάτης

Κατά τη διεξαγωγή ηλεκτροχημικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτροχημικός σταθμός τύπου AMEL της σειράς 5000 για την επιβολή των επιθυμητών διαφορών δυναμικού (ποτενσιοστατική λειτουργία) ή ρευμάτων (γαλβανοστατική λειτουργία) μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης. Επιπλέον, η συσκευή έχει τη δυνατότητα να λειτουργεί ως μετρητικό ρεύματος και διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων, σε συνθήκες ανοιχτού και κλειστού κυκλώματος. Αποτελεί ένα ολοκληρωμένο ηλεκτροχημικό μετρητικό σύστημα ικανό να πληρεί όλες τις ανάγκες για απλές ή σύνθετες μετρήσεις σε πολλά πεδία της έρευνας. Χρησιμοποιείται στη διάβρωση, στη μέτρηση δυναμικού, στην πολαρογραφία, στη χημική ποσοτική ανάλυση, σε μετρήσεις αντίστασης κλπ. Επικοινωνεί με H/Y μέσω των πρωτοκόλλων: α) σειριακή θύρα RS-232C και β) παράλληλη θύρα IEEE-

488 [65]. Η επικοινωνία με σειριακή θύρα προτιμάται εκτενώς, εξαιτίας της απλότητάς της, του χαμηλού κόστους και της διαθεσιμότητας σχεδόν σε κάθε PC. Η παράλληλη θύρα IEEE-488 επιτρέπει υψηλότερες ταχύτητες μεταφοράς δεδομένων, αλλά μειονεκτεί λόγω του ότι απαιτεί περιορισμένο μήκος καλωδίου επικοινωνίας με το PC. Το λογισμικό που χρησιμοποιείται είναι το CorrWare συμβατό με πλατφόρμα MS-Windows.

Μερικές από τις πιο απλές ηλεκτροχημικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας είναι η γαλβανοστατική και η ποτενσιοστατική:

- *Γαλβανοστατική λειτουργία*

Όταν ο ποτενσιοστάτης χρησιμοποιείται ως γεννήτριας παροχής σταθερού ρεύματος, τότε ονομάζεται γαλβανοστάτης. Κατά τη γαλβανοστατική λειτουργία (galvanostatic mode) το σύστημα λειτουργεί με δύο ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο μέτρησης (C) και εργασίας (W). Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (R) δεν αποτελεί ενεργό στοιχείο του συστήματος και παίζει παθητικό ρόλο [65]. Και στις δύο λειτουργίες (σταθερό ρεύμα ή σταθερό δυναμικό), η ηλεκτροχημική διάταξη πρέπει να είναι σε θέση να μεταβάλλει το δυναμικό του ηλεκτροδίου μέτρησης όσο το σταθμός εκτελεί ποτενσιοστατική λειτουργία τότε εμπλέκονται τρία ηλεκτρόδια. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (Working electrode) πάνω στο οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση που μας ενδιαφέρει, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference electrode), ο σκοπός του οποίου είναι η μέτρηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας και το ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter electrode) το οποίο παρέχει το ρεύμα στην κυψέλη. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου μέτρησης δυνατόν πιο γρήγορα, έτσι ώστε να αντισταθμίζει κάθε μεταβολή που εμφανίζεται στο σύστημα. Η ικανότητα αυτή μετριέται με το χρόνο απόκρισης του οργάνου (response time). Η γαλβανοστατική λειτουργία ($I = \text{σταθ.}$) χρησιμοποιείται για την ηλεκτροχημική ανάλυση ή τον καθορισμό της κινητικής και του μηχανισμού των αντιδράσεων του ηλεκτροδίου που βασίζονται στον έλεγχο του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα.

- *Ποτενσιοστατική λειτουργία*

Κατά την ποτενσιοστατική λειτουργία διατηρείται σταθερή διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, μεταβάλλοντας τις συνθήκες στο τρίτο ηλεκτρόδιο. Όταν ο ηλεκτροχημικός προσαρμόζεται συνεχώς, έτσι ώστε να διατηρεί τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και εργασίας σταθερό. Το ηλεκτρόδιο μέτρησης μπορεί να παρέχει υψηλά ρεύματα ή υψηλές τάσεις προκειμένου να αντισταθμίζει κάθε πιθανή μεταβολή στην αντίσταση της κυψέλης. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει σταθερό δυναμικό και πρέπει να εμφανίζει πολύ καλή σταθερότητα σε σχέση με το χρόνο και τη θερμοκρασία [65].

3.5.2 Αναλυτές Αερίων

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε σύστημα αναλυτών αερίων τύπου Hartman & Braun, Advance Optima. Για την ανάλυση και μέτρηση του H₂ έγινε χρήση του αναλυτή Caldos-17, ενώ για την ανάλυση του O₂ χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής τύπου Magnos-16. Το σύστημα των αναλυτών αερίων αποτελεί εξαιρετικό εργαλείο για την παρακολούθηση μεταβολών σε συγκεντρώσεις αερίων. Παρέχουν υψηλή ακρίβεια και γρήγορη απόκριση σε μεταβολές συστάσεων. Για τη βαθμονόμηση τους τροφοδοτείται πρότυπο μίγμα αερίων γνωστής σύστασης στην είσοδο του αναλυτή και έτσι εισάγεται στη συσκευή το πρότυπο ποσοστό, βάσει του οποίου υπολογίζονται στη συνέχεια όλα τα ποσοστά του συγκεκριμένου στοιχείου.

3.5.3 Διαφορικά πολύμετρα

Τα διαφορικά πολύμετρα χρησιμοποιούνταν για τη συνεχή καταγραφή της πτώσης του δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων που ήταν συνδεδεμένα με τον αισθητήρα, την ηλεκτροχημική αντλία και τα δείγματα.

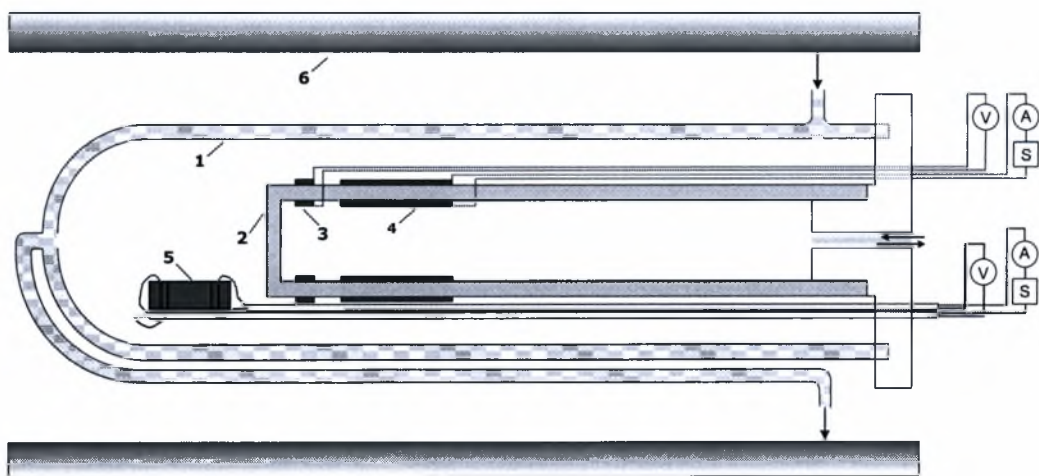
3.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ

Το σύστημα της πειραματικής συσκευής που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αποτελούσαν τα παρακάτω στοιχεία:

Πίνακας 3.1: Στοιχεία και χαρακτηριστικά του συστήματος μετρήσεων της αγωγιμότητας.

Στοιχεία	Χαρακτηριστικά
Πειραματική Συσκευή	Διάμετρος σωλήνα quartz: 24,65 mm
	Διάμετρος σωλήνα YSZ: 10,65mm; Ύψος: 174,7 mm
	Ηλεκτρόδια: Pt
Ηλεκτρικός φούρνος	Ονομαστική ισχύς: 1200 W; T _{max} : 1200°C
Ρυθμιστής ηλεκτρικής τάσης	Variac Regulating Transformer; V _{out} : 0-240 V
Ρυθμιστής θερμοκρασίας	PID Controller, JUMO dTRON 04.1
Θερμοστοιχείο	S-type (Pt-Pt/Rh 10%)

Η πειραματική συσκευή στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις αγωγιμότητας παριστάνεται σχηματικά στο Σχήμα 3.2. Οι μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας διεξήχθησαν εφαρμόζοντας την τεχνική των τεσσάρων ηλεκτροδίων σε διαφορετικές ατμόσφαιρες (αέρα + H_2O και H_2 + H_2O), στο θερμοκρασιακό εύρος 600–900°C. Στην επιφάνεια των δειγμάτων τοποθετήθηκαν τέσσερα ηλεκτρόδια πλατίνας (Pt) τα οποία συνδέθηκαν με τέσσερα σύρματα πλατίνας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3. Ο ηλεκτροχημικός σταθμός χρησιμοποιούταν για την επιβολή δυναμικού στα δείγματα, ενώ η πραγματική πτώση του δυναμικού μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων καταγραφόταν με ένα ψηφιακό πολύμετρο.



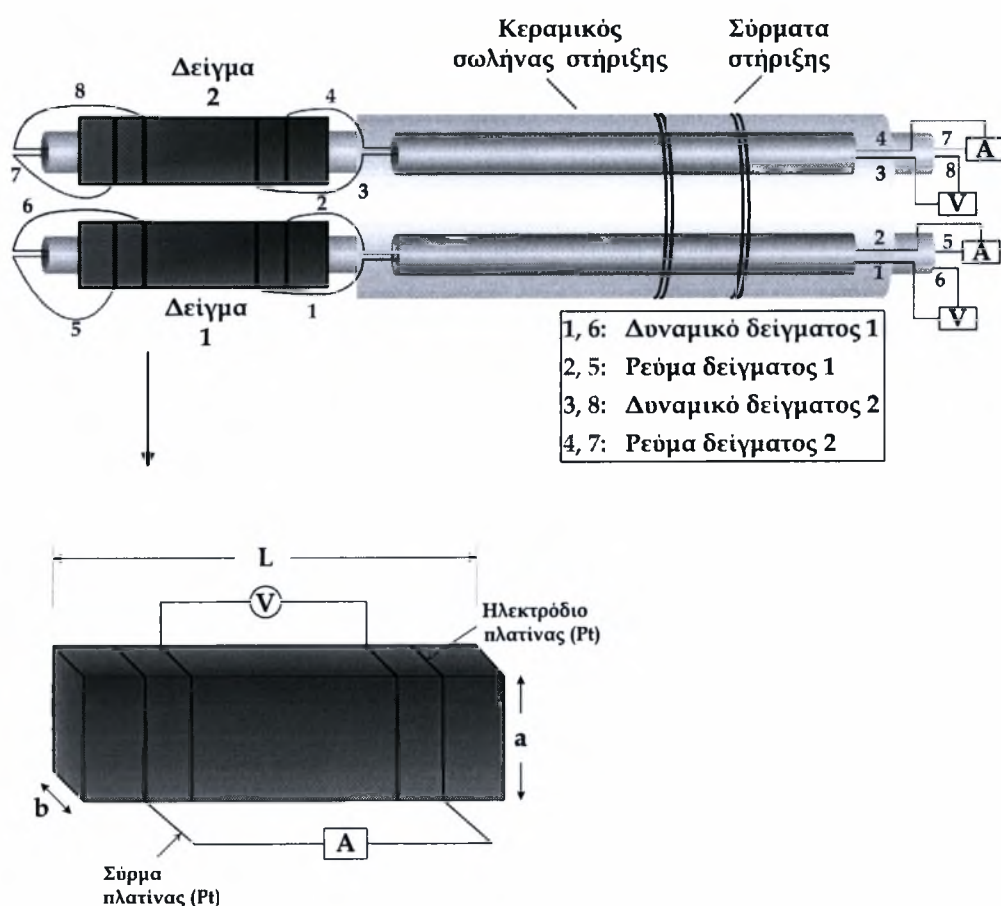
Σχήμα 3.2: Σχηματική παράσταση πειραματικής συσκευής για τις μετρήσεις αγωγιμότητας: (1) σωλήνας χαλαζία (quartz), (2) κεραμικός σωλήνας YSZ, (3) ηλεκτρόδιο αισθητήρα, (4) ηλεκτρόδιο αντλίας, (5) δείγμα, (6) φούρνος.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα υπολογιζόταν από την κλίση της καμπύλης V-I και τα αντίστοιχα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του κάθε δείγματος, μέσω του δεύτερου νόμου του Ohm:

$$\sigma = \frac{L}{a \cdot b} \cdot \frac{I}{V} \quad (3.1)$$

Τα δείγματα και ο κεραμικός σωλήνας στήριξης (YSZ) απομονώθηκαν από το εξωτερικό περιβάλλον μέσω ενός σωλήνα χαλαζία, ο οποίος τροφοδοτούταν με αέρα ή με υδρογόνο. Η τροφοδοσία των αέριων μιγμάτων μέσα στο σωλήνα χαλαζία ρυθμιζόταν μέσω των ψηφιακών ροόμετρων μάζας. Στον κεραμικό σωλήνα εξωτερικά και εσωτερικά εναποτέθηκε πάστα πλατίνας σε μορφή δακτυλίων, οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτροχημική αντλία οξυγόνου και αισθητήρα οξυγόνου. Το θερμοστοιχείο τύπου-S

τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα ώστε να γίνεται μέτρηση της θερμοκρασίας των δειγμάτων. Για τις μετρήσεις της μερικής πίεσης του οξυγόνου τα δείγματα τοποθετήθηκαν μέσα στον κεραμικό σωλήνα, ο οποίος ήταν ερμητικά σφραγισμένος. Η ατμόσφαιρα με τις διαφορετικές μερικές πιέσεις οξυγόνου μέσα στον σωλήνα YSZ δημιουργούταν μέσω της άντλησης οξυγόνου και καταγραφόταν με τον αισθητήρα. Οι μερικές πιέσεις οξυγόνου, το εφαρμοζόμενο ρεύμα και η πτώση του δυναμικού διαμέσου των ηλεκτροδίων καταγραφόταν αυτόματα μέσω ενός συστήματος μικροεπεξεργαστή τύπου ZIRKONIA-318, σε ένα μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων οξυγόνου ($0.21 - 10^{-20}$ atm).



Σχήμα 3.3: Σχηματική παράσταση συνδεσμολογίας δειγμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ & ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ BaCO₃ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ (SOFCs) ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένας από τους αντικειμενικούς στόχους της παρούσας εργασίας ήταν η παρασκευή και η μελέτη νέων υλικών για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου. Η επιλογή των οξειδίων του δημητριακού βαρίου (BaCeO₃—barium cerates) πραγματοποιήθηκε εξαιτίας της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας που εμφανίζουν, με αποτέλεσμα να θεωρούνται υποσχόμενα ηλεκτρολυτικά υλικά για κυψελίδες στερεού οξειδίου χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας.

Τα BaCeO₃, όπως έχει προαναφερθεί (βλέπε § 2.2.4), είναι υλικά τύπου περοβσκίτη με γενικό τύπο ABO₃. Όταν στην θέση B των περοβσκιτικών υλικών πραγματοποιείται η προσθήκη ενός τρισθενούς κατιόντος M³⁺, η χημική τους σύνθεση γράφεται ως AB_{1-x}M_xO_{3-δ}, όπου δ είναι το έλλειμμα των ιόντων οξυγόνου ανά μοναδιαία κυψελίδα οξειδίου τύπου περοβσκίτη και εμφανίζουν υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα [66]. Εξαιτίας της προσθήκης M³⁺ εισάγονται στη δομή των BaCeO₃ κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου (V_o^{••}), σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ιδιότητες της μεταφοράς του φορτίου των BaCeO₃ επηρεάζονται από τη θερμοκρασία, καθώς επίσης και από την ατμόσφαιρα στην οποία εκτίθενται. Συγκεκριμένα, όταν το δείγμα εκτίθεται σε ατμόσφαιρα πλούσια σε οξυγόνο αντιδρούν με το τελευταίο προς παραγωγή ηλεκτρονιακών οπών (h[•]), όπως φαίνεται παρακάτω:



Από την άλλη πλευρά, σε περιβάλλον πλούσιο σε υδρογόνο κορεσμένο σε υδρατμούς αρχικά εμφανίζεται πρωτονιακή αγωγιμότητα καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες το νερό, $H_2O_{(g)}$, μπορεί να διασπαστεί σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση [67, 68]:



Έπειτα, η ενσωμάτωση των πρωτονίων γίνεται σύμφωνα με τον ακόλουθο μηχανισμό [69, 70]:



Το πρωτόνιο είναι ένα θετικά φορτισμένο στοιχειώδες σωματίδιο με πολύ μικρό μέγεθος, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα πλεγματικά ιόντα. Στο πλέγμα των οξειδίων το πρωτόνιο βρίσκεται δίπλα σε ένα ιόν οξυγόνου [71-73] και εισχωρεί στη θέση του ηλεκτρονίου ενός ιόντος οξυγόνου [74]. Για το λόγο αυτό ένα πρωτόνιο σε ενδοπλεγματική θέση αναπαρίσταται ως ένα υδροξύλιο ($OH^{\bullet}$), το οποίο καταλαμβάνει μια θέση οξυγόνου ($OH_o^{\bullet}$) [75, 76].

Γενικά, η αγωγιμότητα σε μικτούς αγωγούς σχετίζεται με τις αταξίες, οι οποίες δρουν ως ενεργοί φορείς φορτίου [77]. Στην περίπτωση αυτή, οι ενεργοί φορείς φορτίου περιλαμβάνουν κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου, οπές ηλεκτρονίων και πρωτόνια, έχοντας ως αποτέλεσμα την εμφάνιση αγωγιμότητας ιόντων οξυγόνου, ηλεκτρονιακής, και πρωτονιακής, αντίστοιχα. Η συνολική αγωγιμότητα εκφράζεται ως το άθροισμα των επιμέρους αγωγιμοτήτων:

$$\sigma_{tot} = \sum \sigma_i = \sum q_i C_i B_i, \quad (4.5)$$

όπου σ_i είναι η συνεισφορά στην αγωγιμότητα από τον φορέα φορτίου i , C_i είναι η συγκέντρωση του φορέα φορτίου, q_i είναι το φορτίο και B_i η κινητικότητα του φορέα του φορτίου i . Η κινητικότητα (mobility) επηρεάζεται κυρίως από τη θερμοκρασία, ενώ μεταβάλλοντας το ποσοστό του υλικού πρόσμιξης ή κατάλληλες φυσικές παραμέτρους, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν τη συγκέντρωση των αταξιών, οι ιδιότητες μεταφοράς του φορτίου μπορούν να βελτιωθούν. Η συγκέντρωση των πρωτονίων μπορεί να υπολογισθεί από την παρακάτω εξίσωση [78]:

$$[H^{\bullet}] = K^{1/2} [V_o^{\bullet\bullet}]^{1/2} P_{H_2O}^{1/2}, \quad (4.6)$$

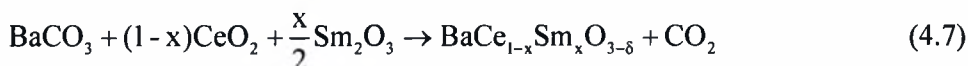
όπου το K είναι η σταθερά ισορροπίας της εξίσωσης (4.3), $[H^{\bullet}]$ και $[V_o^{\bullet\bullet}]$ είναι οι συγκεντρώσεις των πρωτονίων και των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου, αντίστοιχα και P_{H_2O} η μερική πίεση του υδρατμού.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα ντοπαρισμένα οξείδια $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-\delta}$ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά σε θέση ηλεκτρολύτη στις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου [79]. Ένα από τα πλεονεκτήματα των υλικών αυτών είναι η υψηλή απόδοση, σε σχέση με την απόδοση των ηλεκτρολυτών που άγουν ιόντα οξυγόνου [80-82]. Επιπλέον, ο μηχανισμός που ακολουθείται στην περίπτωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας είναι το μοντέλο «hopping», το οποίο λόγω του μικρού μεγέθους του πρωτονίου έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης [24]. Επιπροσθέτως, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα των υλικών $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-\delta}$ είναι κατά πολύ χαμηλότερη από αυτή που εμφανίζουν άλλοι στερεοί ηλεκτρολύτες, όπως για παράδειγμα η ντοπαρισμένη δημήτρια και για το λόγο αυτό η ΗΕΔ της κυψελίδας και η παραγωγή ισχύος μπορούν να αυξηθούν σημαντικά [83]. Οι παράγοντες που επενεργούν στις ιδιότητες της αγωγιμότητας του συγκεκριμένου τύπου ηλεκτρολυτών είναι περίπλοκοι και υπάρχουν στη βιβλιογραφία αποτελέσματα με σημαντικές διαφορές στις αναφερόμενες ιδιότητες [84-86]. Παρόλα αυτά, μπορεί να θεωρηθεί ότι οι ιδιότητες επηρεάζονται από τον τύπο και το ποσοστό της ουσίας πρόσμιξης, όπως επίσης και από τη μέθοδο παρασκευής του υλικού. Συνήθως, η συμβατική μέθοδος παρασκευής των υλικών αυτού του τύπου είναι η μέθοδος της αντίδρασης στερεάς κατάστασης (*solid state reaction*), κατά την οποία το αρχικό μίγμα των υλικών υποβάλλεται σε παρατεταμένη έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία ($\geq 1000^\circ\text{C}$), η οποία ακολουθείται από πυροσυσσωμάτωση της συμπιεσμένης σκόνης στους 1600°C [87].

Το συγκεκριμένο κεφάλαιο περιλαμβάνει τη διαδικασία διεξαγωγής των πειραματικών μετρήσεων και τα αποτελέσματα των πειραμάτων που αφορούν στην προσθήκη προσμίξεων στα οξείδια του δημητριακού βαρίου (BaCeO_3 – barium cerates). Τα υλικά που επιλέχθηκαν για τη νόθευση των BaCeO_3 είναι η σαμάρια (SmO_2), η γανδολίνη (Gd_2O_3) και το οξείδιο του χαλκού (CuO) και εξετάστηκε η επίδραση του ποσοστού πρόσμιξης φυσικοχημικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών που βασίζονται στα οξείδια του δημητριακού βαρίου.

4.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΑΜΑΡΕΙΑΣ ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΙΟΥ (BaCeO_3)

Τα ντοπαρισμένα με σαμάρια (SmO_2) οξείδια του δημητριακού βαρίου ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο “solid state reaction” από τα υψηλής καθαρότητας οξείδια BaCO_3 , CeO_2 και Sm_2O_3 , όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (βλ. § 3.2). Η αντίστοιχη αντίδραση σχηματισμού δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:



Έπειτα πραγματοποιήθηκαν οι φυσικοχημικές μετρήσεις των συγκεκριμένων δειγμάτων, οι οποίες αναλύονται στην συνέχεια.

Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD): Προκειμένου να γίνει ο προσδιορισμός των φάσεων των δειγμάτων εφαρμόστηκε η τεχνική της περίθλασης με ακτίνες-X (XRD). με ακτινοβολία CuK_α για ποσοστά πρόσμιξης της Sm από 0% έως 25%. Η θεωρητική πυκνότητα των κρυστάλλων υπολογίστηκε μέσω του παρακάτω τύπου:

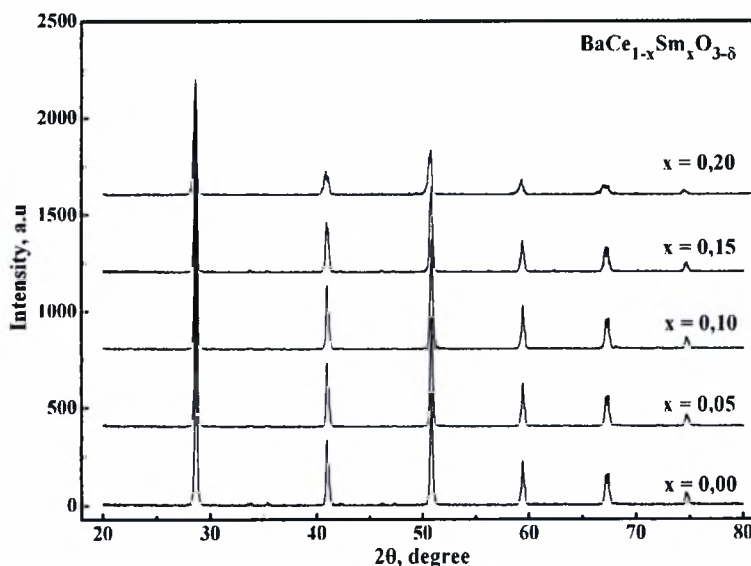
$$\rho_{\text{theor}} = \frac{M}{N_a V}, \quad (4.8)$$

όπου M είναι το μοριακό βάρος ($\text{g} \cdot \text{mole}^{-1}$), N_a ο αριθμός Avogadro και V ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας. Η πυκνότητα των δειγμάτων υπολογίστηκε από την εξίσωση:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (4.9)$$

όπου m είναι το βάρος του δείγματος (g) και V ο όγκος του δείγματος (cm^3). Η σχετική πυκνότητα υπολογίστηκε από τον συνδυασμό των (4.8) και (4.9):

$$\rho_{\text{relative}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{theor}}} \quad (4.10)$$



Σχήμα 4.1: XRD φάσμα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), έπειτα από πυροσυσσώματωση στους 1600°C για 3 ώρες.

Σύμφωνα με την ανάλυση XRD (Σχήμα 4.1) το σύστημα των στερεών διαλυμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ με $x=0-0.20$ εμφανίζει κυβική δομή περοβσκίτη με ορθορομβικές παραμορφώσεις, ενώ το δείγμα με $x = 0.25$ παρουσιάζει μια μικτή φάση περοβσκίτη και

BaSm₂O₄. Με την παραπάνω τεχνική έγινε ο προσδιορισμός των πλεγματικών σταθερών και του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας, των οποίων οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Η σχετική πυκνότητα των δειγμάτων υπολογίστηκε ~87% για x=0.05 και ~94% για 0.05<x<0.20. Όπως μπορεί κανείς να διαπιστώσει, ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας των δειγμάτων BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-δ} είναι (340 ± 1)·10⁻³ nm³ και είναι πρακτικά ανεξάρτητος από την σύσταση της σαμάριας. Η μεταβολή στον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας αποτελεί συνήθως μια μέτρηση της παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος που έχει συμβεί εξαιτίας της προσθήκης του υλικού πρόσμιξης. Είναι, δηλαδή, μια μέτρηση της κακής προσαρμογής μεταξύ των ιόντων πρόσμιξης που εισάγονται (Sm³⁺) και των ιόντων του ξενιστή (Ce⁴⁺) [88]. Με βάση τα παραπάνω γίνεται σαφές ότι η σαμάρια είναι ένα καλό υλικό πρόσμιξης για το οξείδιο BaCeO₃.

Πίνακας 4.1: Πλεγματικές σταθερές και όγκος μοναδιαίας κυψελίδας των δειγμάτων BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-δ}.

x (BaCe _{1-x} Sm _x O _{3-δ})	Παράμετροι μοναδιαίας κυψελίδας, nm			Όγκος, nm ³
	a	b	c	
0.00	0.8791	0.6247	0.6206	0.34081
0.05	0.8799	0.6233	0.6218	0.34102
0.10	0.8787	0.6231	0.6214	0.34016
0.15	0.8786	0.6235	0.6224	0.34099
0.20	0.8789	0.6237	0.6226	0.34122

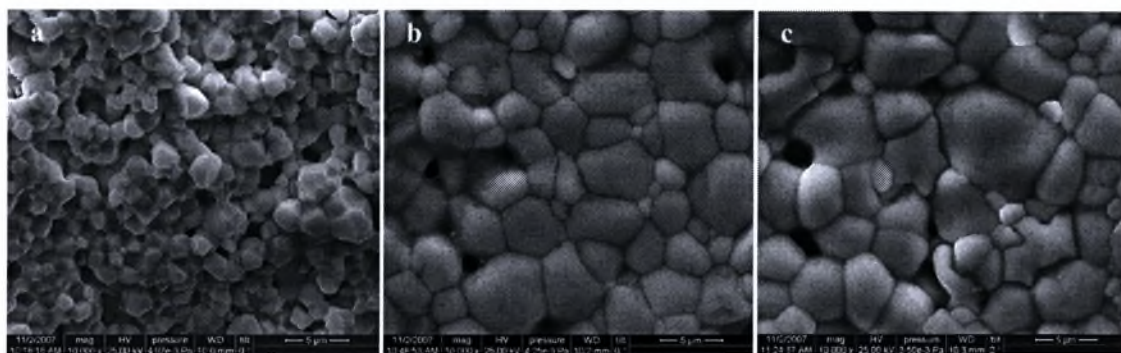
Με βάση τη γεωμετρική κατανομή των φορτισμένων σωματιδίων, η σταθερότητα της περοβσκιτικής δομής (ABO₃) καθορίζεται από τις ιοντικές ακτίνες, r_A, r_B και r_O και χαρακτηρίζεται από τον παράγοντα αντοχής του Goldschmidt:

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\left[\sqrt{2} (r_B + r_O)\right]}, \tag{4.11}$$

όπου r_i είναι η ιοντική ακτίνα του i-οστού ατόμου [89, 64]. Δηλαδή, ο παράγοντας εκφράζει την προσαρμογή ενός ιόντος στο πλέγμα, με βάση το μέγεθος του. Γενικά, η ιδανική κυβική περοβσκιτική δομή (τέλεια προσαρμογή) σχηματίζεται όταν ο παράγοντας αντοχής του Goldschmidt βρίσκεται πολύ κοντά στη μονάδα. Ωστόσο, ένας μεγάλος αριθμός περοβσκιτικών δομών παραμορφώνονται στην ορθορομβική, στη ρομβοεδρική ή στην τετραγωνική δομή, με αποτέλεσμα το t να αποκλίνει από τη μονάδα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι τιμή του κυμαίνεται μεταξύ 0.75 και 1 [90]. Οι παράγοντες αντοχής των δειγμάτων BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-δ} που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία κυμαίνονταν από t =

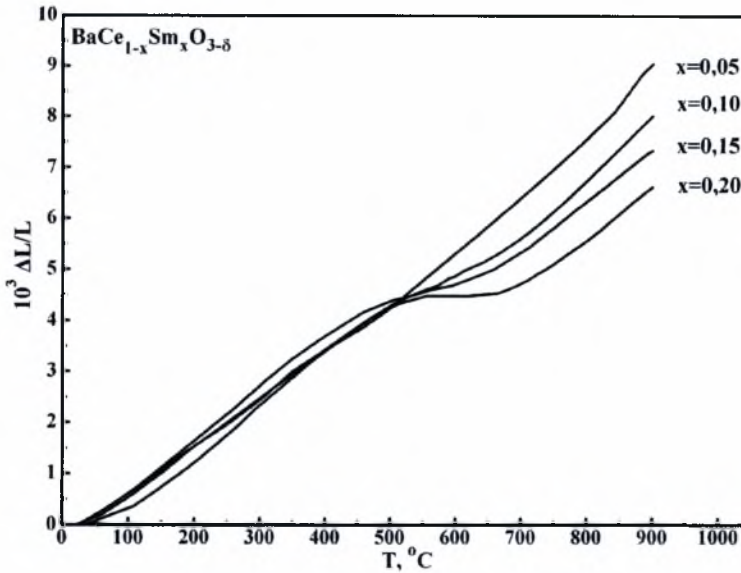
0.83 έως 0.84, τιμές οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με τις παρατηρούμενες μη κυβικές δομές τους.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM): Στο Σχήμα 4.2 μπορεί να παρατηρήσει κανείς μικρογραφίες της δομής των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ με διαφορετική περιεκτικότητα ποσοστού σαμάριας. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.2a το δείγμα $\text{BaCe}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, με ποσοστό 5% σαμάριας, έχει μέσο μέγεθος κόκκου περίπου 1 μm . Αυξάνοντας το ποσοστό της σαμάριας στο 10% (Σχήμα 4.2b) το μέσο μέγεθος του κόκκου του $\text{BaCe}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ γίνεται περίπου ίσο με 3 μm , ενώ με την επιπλέον αύξηση του ποσοστού στο 15% ο κόκκος του $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ γίνεται μεγαλύτερος από 4 μm . Παρατηρεί κανείς, επομένως, ότι η αύξηση του ποσοστού της σαμάριας επιφέρει αύξηση του μέσου μεγέθους των κόκκων.



Σχήμα 4.2: Μικρογραφίες SEM των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ με $x=5\%$ (a), 10% (b) και 15% (c), έπειτα από πυροσυσσώματωση στους 1600°C για 3 ώρες.

Προσδιορισμός του συντελεστή θερμικής διαστολής: Στο Σχήμα 4.3 φαίνονται οι θερμοκρασιακές εξαρτήσεις από τη γραμμική διαστολή των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) στο θερμοκρασιακό διάστημα από 25°C έως 900°C . Οι εξαρτήσεις αυτές είναι μη γραμμικές και εμφανίζουν μια καμπυλότητα, η οποία αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού της ουσίας πρόσμιξης. Το σημείο στο οποίο εμφανίζουν την καμπυλότητα είναι ένα κρίσιμο σημείο που είναι κοινό για όλα τα δείγματα και αντιστοιχεί σε θερμοκρασία $\sim 500^\circ\text{C}$. Στη θερμοκρασία αυτή έχει παρατηρηθεί μια από τις φάσεις μετάβασης του καθαρού (χωρίς προσμίξεις) BaCeO_3 το οποίο σε θερμοκρασίες μικρότερες από 773 K έχει τετραγωνική δομή, ενώ για $T > 773\text{K}$ αποκτά κυβική δομή [91- 93].



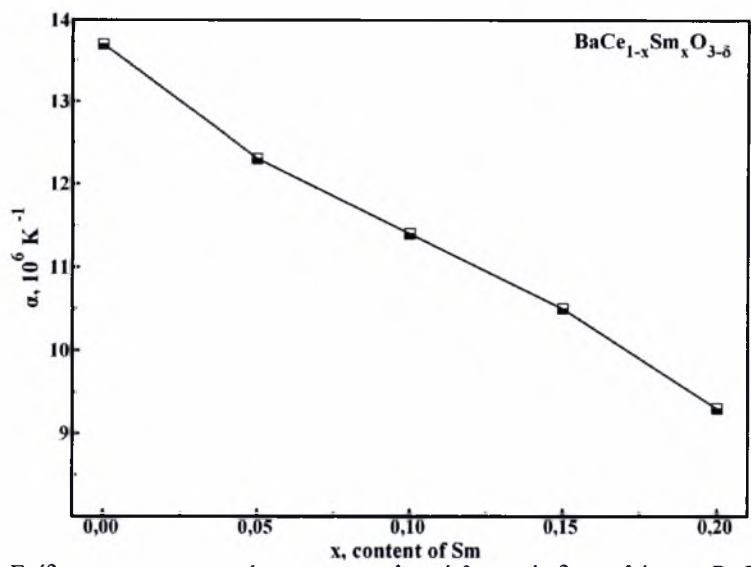
Σχήμα 4.3: Επίδραση της θερμοκρασίας στη σχετική γραμμική διαστολή του BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-δ}.

Στη συνέχεια, μετρήθηκε η θερμική διαστολή των δειγμάτων BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-δ}, τα οποία είχαν μήκος 20 mm. Για την διεξαγωγή των παραπάνω μετρήσεων τα δείγματα θερμάνθηκαν από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 900°C με τη χρήση ενός διασταλομέτρου από χαλαζία με ένα ψηφιακό μικρόμετρο ευαισθησίας 1 μm. Οι μετρήσεις λήφθηκαν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θέρμανσης και ψύξης, οι οποίες γινόταν με σταθερό ρυθμό 3°C min⁻¹. Από τη γραφική εξάρτηση της διαστολής του δείγματος με τη μεταβολή της θερμοκρασίας καθορίστηκε ο συντελεστής θερμικής διαστολής (TEC), α.

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left. \frac{dL}{dT} \right|_T, \quad (4.12)$$

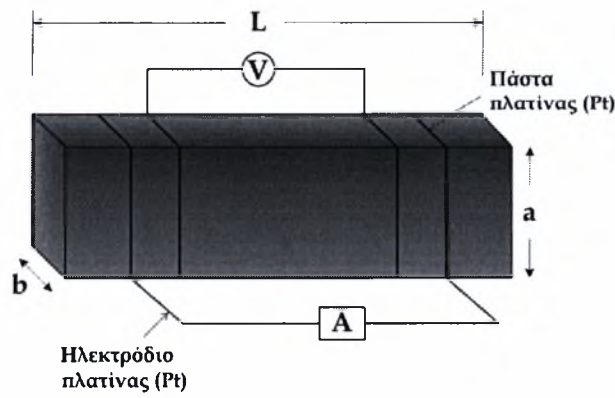
όπου L_0 το μήκος του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου (25°C).

Στο Σχήμα 4.4 παρατίθεται η εξάρτηση του συντελεστή θερμικής διαστολής (TEC) των εξεταζόμενων κεραμικών υλικών από το ποσοστό της σαμάριας, στο θερμοκρασιακό διάστημα 600-900°C. Είναι εμφανές ότι ο συντελεστής θερμικής διαστολής μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού της σαμάριας. Ο συντελεστής του δείγματος BaCe_{0.85}Sm_{0.15}O_{3-δ} είναι σημαντικά μικρότερος από αυτόν του καθαρού BaCeO₃ και σχεδόν ίδιος με αυτόν του ηλεκτρολύτη από ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια. Ωστόσο, δεν είναι εντελώς ξεκάθαρος ο λόγος για τον οποίο ο θερμικός συντελεστής του BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-δ} μειώνεται ραγδαία με την αύξηση του ποσοστού της σαμάριας.



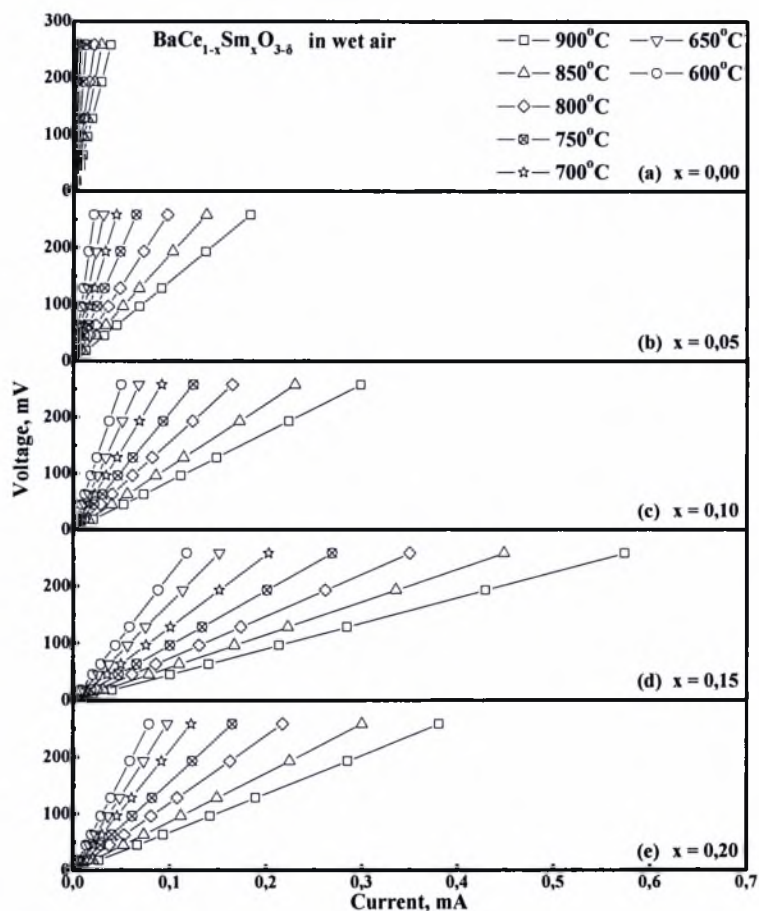
Σχήμα 4.4: Επίδραση του ποσοστού, x, στο συντελεστή θερμικής διαστολής των $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$.

Προσδιορισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας: Στη συνέχεια τα δείγματα εξετάστηκαν ως προς τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Για το σκοπό αυτό το σύστημα μέτρησης της αγωγιμότητας τοποθετήθηκε στον ηλεκτρικό φούρνο, μέσω του οποίου και με τη βοήθεια των θερμοστοιχείων, γινόταν η ρύθμιση της θερμοκρασίας. Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε § 3.6), στα ως προς εξέταση δείγματα εναποτέθηκε πάστα πλατίνας (Pt) σε τέσσερις λωρίδες, οι οποίες αποτέλεσαν τα ηλεκτρόδια. Τα τελευταία συνδέθηκαν με σύρματα πλατίνας, όπου στο ένα ζεύγος γινόταν η εφαρμογή σταθερής διαφοράς δυναμικού, μέσω του ηλεκτροχημικού σταθμού (AMEL INSTRUMENTS MODEL 5000), ενώ το άλλο ζεύγος συνδέθηκε με πολύμετρο, προκειμένου να γίνει η καταγραφή του δυναμικού των δειγμάτων. Η σταθερή εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στο δείγμα αποτελεί την ποτενσιοστατική λειτουργία του ηλεκτροχημικού σταθμού και η επιλογή της παραπάνω ρύθμισης έναντι της γαλβανοστατικής λειτουργίας έγινε τυχαία.



Σχήμα 3.3: Σχηματική παράσταση συνδεσμολογίας δειγμάτων.

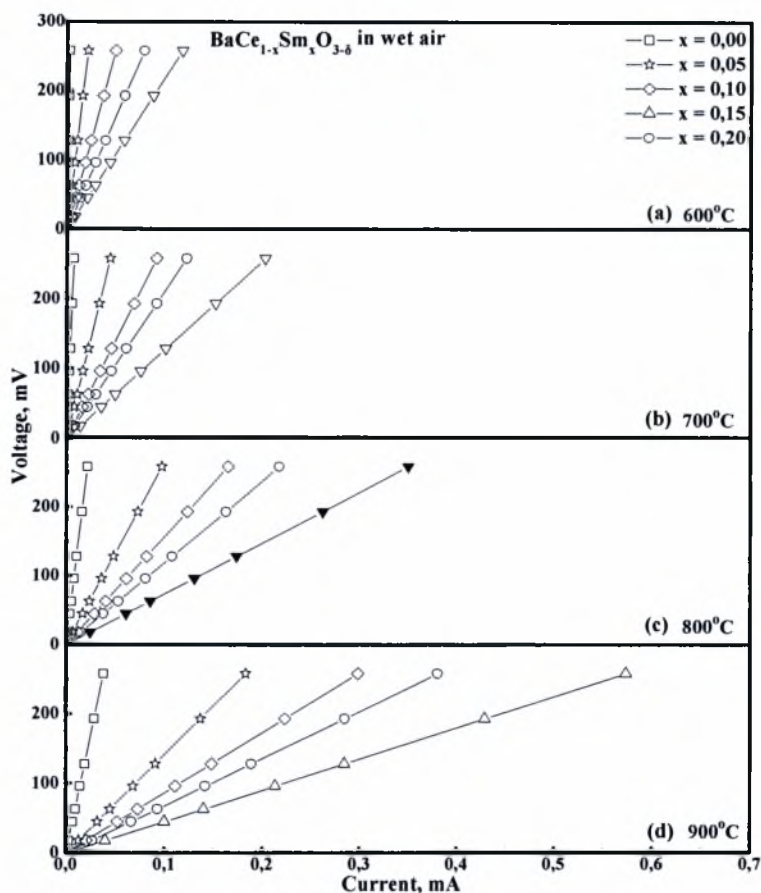
Οι τιμές του δυναμικού που εφαρμόζονταν από τον ποτενσιοστάτη στα δείγματα ήταν 30, 70, 100, 150, 200, 300 και 400 mV, ενώ τα πραγματικά δυναμικά που καταγραφόταν από το πολύμετρο ήταν 18, 45, 63, 96, 128, 193 και 258 mV, αντίστοιχα. Η διαφορά μεταξύ της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού και του πραγματικού δυναμικού του δείγματος που καταγραφόταν από το πολύμετρο είναι αποτέλεσμα των υπερτάσεων του συστήματος.



Σχήμα 4.5: Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.20$), σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Στο Σχήμα 4.5(a) έως (e) απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρεύμα που διαρρέει τα δείγματα $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, κατά την εφαρμογή σταθερού δυναμικού, στο θερμοκρασιακό διάστημα από 600 έως 900°C σε υδατωμένη ατμόσφαιρα αέρα και για διαφορετικές συστάσεις. Είναι εμφανές ότι η εξάρτηση του ρεύματος από τη θερμοκρασία λειτουργίας είναι γραμμική, καθώς αυξάνοντας τη θερμοκρασία από τους 600 στους 900°C βελτιώνεται το ρεύμα που διαρρέει το σύστημα. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.5a και για σταθερό δυναμικό 258 mV το ρεύμα στους 900°C λαμβάνει την τιμή 0.038 mA, ενώ στους

600 °C είναι μόλις 0,0028 mA. Την ίδια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα ντοπαρισμένα με σαμάρια δείγματα (Σχήμα 4.5b έως ε), όπου το ρεύμα λαμβάνει για 600 και 900 °C τα ζεύγη τιμών 0.021-0.183 mA, 0.049-0.298, 0.117-0.574 και 0.079-0.38 mA για ποσοστά σαμάριας 5, 10, 15 και 20% αντίστοιχα.

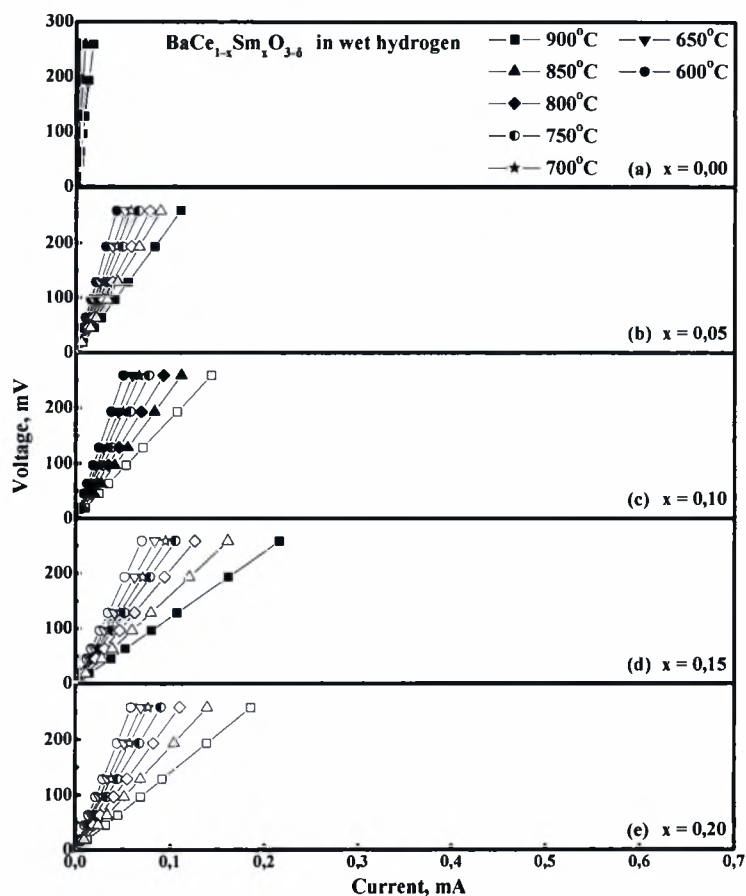


Σχήμα 4.6: Επίδραση του ποσοστού, x , στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, στους 600-900°C.

Η επίδραση του ποσοστού πρόσμιξης της σαμάριας στην ίδια ατμόσφαιρα φαίνεται στο Σχήμα 4.6, όπου παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ντοπαρίσματος έως το $x=0.15$, βελτιώνει τη λειτουργία του συστήματος, καθώς αυξάνεται το ρεύμα που το διαρρέει, ενώ η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού οδηγεί στη μείωση του. Συγκεκριμένα, στη μεγαλύτερη θερμοκρασία, τους 900°C, για σταθερό δυναμικό 258 mV, το ρεύμα είναι 0.038, 0.18, 0.30 και 0.38 mA για συγκεντρώσεις σαμάριας 0, 5, 10 και 20% mole, αντίστοιχα, για $x=0.15$, το ρεύμα λαμβάνει την μέγιστη τιμή του, που είναι ίση με 0.57 mA.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο σύστημα των ντοπαρισμένων με σαμάρια δειγμάτων σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς περιγράφεται στο Σχήμα 4.7. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, οι καμπύλες V-I εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με τις

αντίστοιχες σε ατμόσφαιρα αέρα δηλαδή, η αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος οδηγεί σε μεγαλύτερα ρεύματα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το σύστημα των δειγμάτων σε περιβάλλον υδρογόνου λαμβάνει μικρότερες τιμές ρευμάτων από αυτές σε περιβάλλον αέρα. Ειδικότερα, για το καθαρό δείγμα BaCeO_3 από $2.16 \cdot 10^{-4}$ στους 600°C φτάνει τα $1.8 \cdot 10^{-2}$ mA στους 900°C , τιμές οι οποίες είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες σε περιβάλλον αέρα ($2.8 \cdot 10^{-3}$ στους 600°C και $3.8 \cdot 10^{-2}$ στους 900°C).

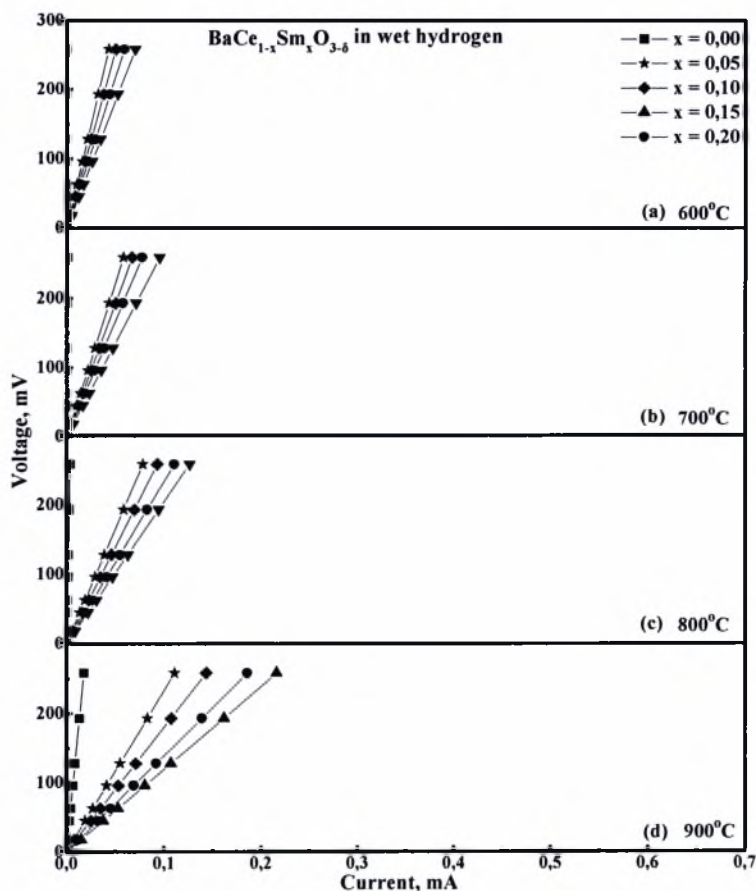


Σχήμα 4.7: Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.20$), σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.

Η ισόθερμη εξάρτηση του ρεύματος από το ποσοστό πρόσμιξης της σαμάριας σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς φαίνεται στο Σχήμα 4.8. Το ρεύμα αυξάνεται από $2.16 \cdot 10^{-4}$ σε 0.070 mA, καθώς η πρόσμιξη του καθαρού δείγματος BaCeO_3 αυξάνεται από $x=0$ σε $x=0.15$, αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8a. Είναι εμφανές ότι και σε περιβάλλον υδρογόνου, το δείγμα που παρουσιάζει το μέγιστο ρεύμα για σταθερό δυναμικό είναι το $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ το οποίο φτάνει για τους 900°C τα 0.216 mA (Σχήμα 4.8d). Το ρεύμα που λαμβάνει το δείγμα $\text{BaCe}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ στις αντίστοιχες συνθήκες είναι αρκετά χαμηλότερο και παίρνει τιμή ίση με 0,186 mA. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι οι

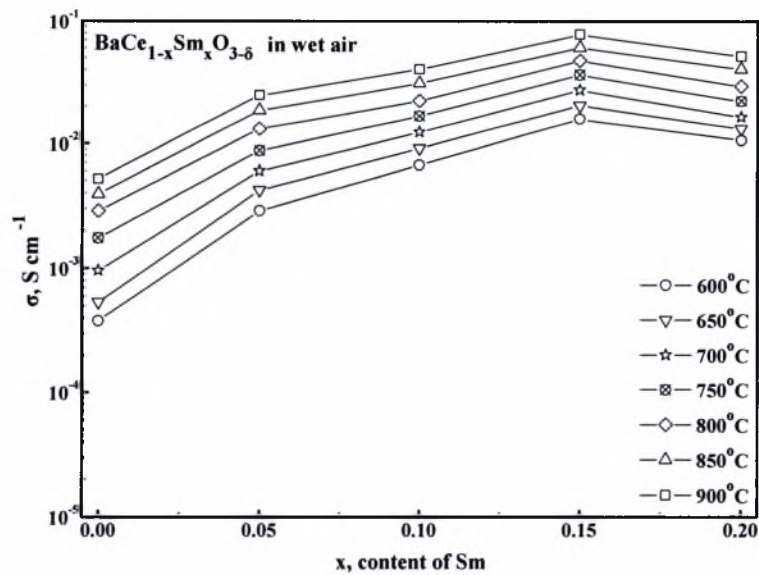
παραπάνω τιμές που λαμβάνει το ρεύμα, όπως επίσης και οι τιμές για όλα τα δείγματα είναι κατά πολύ χαμηλότερες από τις αντίστοιχες σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Παρατηρεί κανείς ότι οι καμπύλες V-I παρουσιάζουν γραμμική εξάρτηση, γεγονός το οποίο καταδεικνύει την επαναληψιμότητα των μετρήσεων και τη σταθερότητα των δειγμάτων.



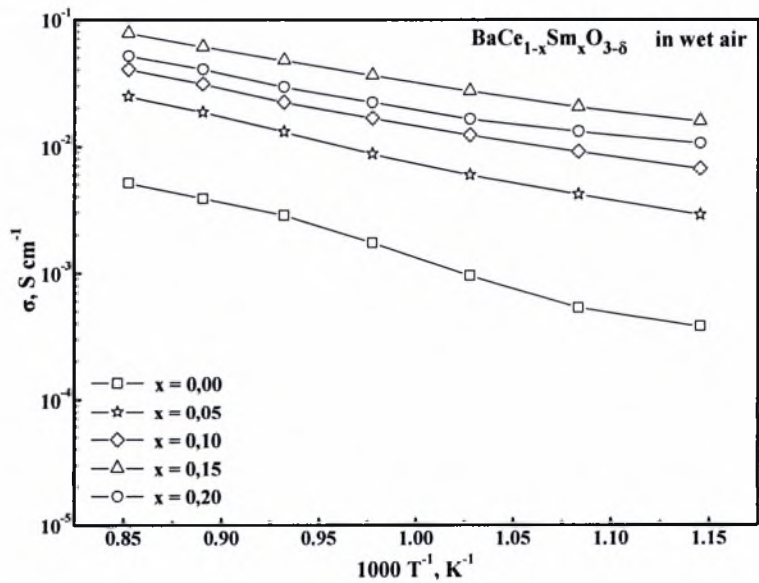
Σχήμα 4.8: Επίδραση του ποσοστού, x , στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς, στους 600-900°C.

Στο Σχήμα 4.9 παρατίθεται η ισόθερμη εξάρτηση της συνολικής αγωγιμότητας του συστήματος των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ από την συγκέντρωση της Sm. Για χαμηλές συγκεντρώσεις του υλικού πρόσμιξης, (που να μην ξεπερνούν το $x=0.2$), η αγωγιμότητα των δειγμάτων αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης και λαμβάνει τις μέγιστες τιμές της για $x=15\%$ Sm ίσες με $15.92 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ και $77.80 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ στους 600°C και 900°C, αντίστοιχα. Μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι για συγκεντρώσεις σαμάριας μεγαλύτερες από 15% mole η αγωγιμότητα αρχίζει να μειώνεται αισθητά καθώς αυξάνεται το ποσοστό πρόσμιξης και λαμβάνει τιμές, για $x=20\%$, ίσες με $10.67 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ στους 600 °C και $51.66 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ στους 900°C, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.9: Επίδραση του ποσοστού, x , στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Στο Σχήμα 4.10 φαίνεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$ από τη θερμοκρασία, για $x=0-0.20$. Η εξάρτηση είναι μη γραμμική, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην μεταβολή της αναλογίας μεταξύ των αριθμών μεταφοράς των οπών, των πρωτονίων και των ιόντων οξυγόνου, οι οποίοι ποικίλουν με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και την πιθανή αλλαγή των φάσεων.

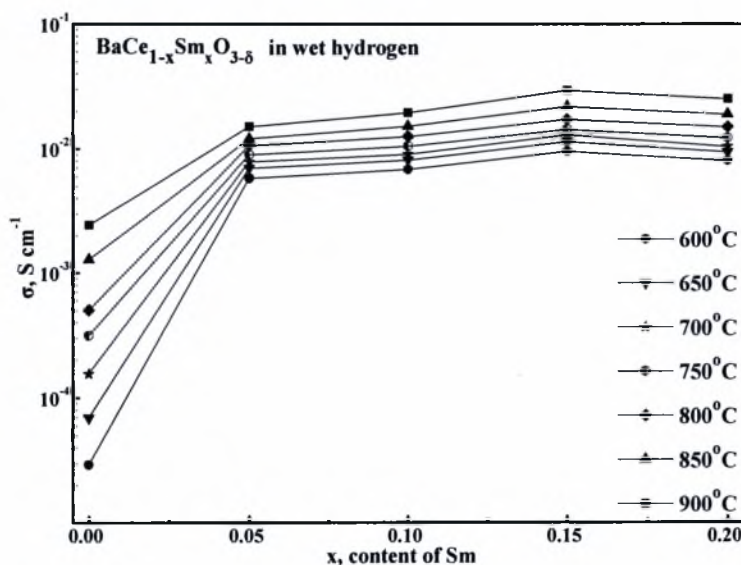


Σχήμα 4.10: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Ωστόσο, μέρος των εξαρτήσεων αυτών στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 600–750°C και 750–900°C μπορεί να θεωρηθεί ως γραμμικό, γεγονός το οποίο καθιστά δυνατό τον

υπολογισμό των ενεργειών ενεργοποίησης της αγωγιμότητας των $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, η αγωγιμότητα παρουσιάζει ελαφρά μείωση με τη μείωση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα για τους 900°C οι τιμές της αγωγιμότητας είναι 5.17, 24.82, 40.47, 77.80 και $51.60 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, για ποσοστά πρόσμιξης Sm $x=0, 5, 10, 15$ και 20%, και στους 600, για τα αντίστοιχα ποσοστά γίνονται 0.38, 2.88, 6.71, 15.92 και $10.67 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Είναι εμφανές ότι μεγαλύτερη τιμή αγωγιμότητας εμφανίζει το δείγμα $\text{BaCe}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$.

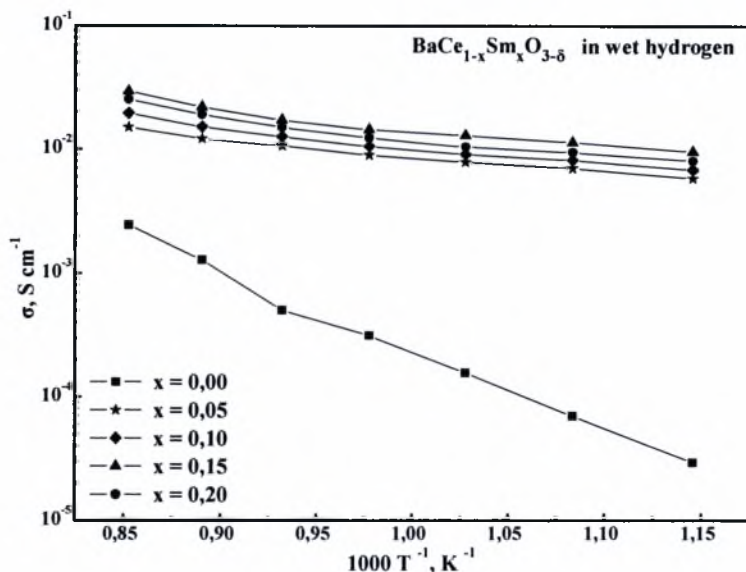
Η ισόθερμη εξάρτηση της αγωγιμότητας από την συγκέντρωση του υλικού πρόσμιξης (x) στο $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς φαίνεται στο Σχήμα 4.11. Σε μικρές συγκεντρώσεις του υλικού πρόσμιξης, η αγωγιμότητα των δειγμάτων αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού του υλικού και φτάνει σε μια μέγιστη τιμή, για ποσοστό σαμάριας 15%, ίση με 29 mS cm^{-1} και 9.5 mS cm^{-1} στους 900°C και 600°C , αντίστοιχα,. Αυξάνοντας το ποσοστό της σαμάριας στο 20%, η αγωγιμότητα του δείγματος ($\text{BaCe}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$) μειώνεται ελαφρά λαμβάνοντας τις τιμές 25.21 mS cm^{-1} και 8.02 mS cm^{-1} στους 900°C και 600°C , αντίστοιχα.



Σχήμα 4.11: Επίδραση του ποσοστού, x, στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.

Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει στο Σχήμα 4.12 η αγωγιμότητα του $\text{BaCe}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ σε κορεσμένο σε υδρατμούς περιβάλλον υδρογόνου ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με την αντίστοιχη σε περιβάλλον αέρα. Ωστόσο, η αγωγιμότητα όλων των δειγμάτων κατά την τροφοδοσία υδρογόνου είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή που εμφανίζεται με τροφοδοσία αέρα, εξαιτίας της ύπαρξης της αγωγιμότητας των ηλεκτρονιακών οπών στην τελευταία περίπτωση. Σε ατμόσφαιρα που περιέχει οξυγόνο με

υψηλή μερική πίεση, τα δείγματα αυτά έχουν επιδείξει αγωγιμότητα p -τύπου (αγωγιμότητα λόγω της κίνησης των οπών). Όταν το υδρογόνο εισάγεται στην ατμόσφαιρα, η συνεισφορά της αγωγιμότητας λόγω της κίνησης των οπών μειώνεται, ενώ εμφανίζεται αγωγιμότητα εξαιτίας της κίνησης των πρωτονίων [64, 94].



Σχήμα 4.12: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$, σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.

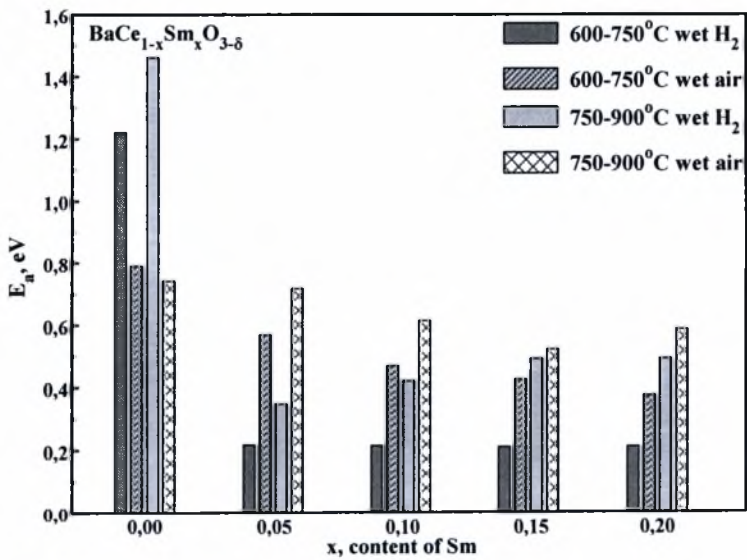
Όπως προαναφέρθηκε, οι εξαρτήσεις της αγωγιμότητας με την θερμοκρασία μεταξύ του θερμοκρασιακού εύρους $600\text{--}750^\circ\text{C}$ και $750\text{--}900^\circ\text{C}$ θεωρούνται γραμμικές. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για τα συγκεκριμένα δείγματα προκύπτουν από τις κλίσεις τους, οι οποίες υπολογίζονται εφαρμόζοντας τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων στα πειραματικά σημεία και αντιστοιχούν στον όρο $-E_a/R$ (Εξ. 2.33), όπου E_a η ενέργεια ενεργοποίησης και R η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων, η οποία είναι ίση με 8.314 J/mol K . Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.2) παρατίθενται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης σε ατμόσφαιρες αέρα και υδρογόνου κορεσμένων σε υδρατμούς στα δύο θερμοκρασιακά διαστήματα $600\text{--}750^\circ\text{C}$ και $750\text{--}900^\circ\text{C}$.

Στο Σχήμα 4.13 παρουσιάζεται η ενέργεια ενεργοποίησης ως συνάρτηση του ποσοστού της σαμάριας, x , στις δυο ατμόσφαιρες, αέρα και υδρογόνου, στα προαναφερθέντα θερμοκρασιακά διαστήματα. Είναι εμφανές, ότι σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου με υδρατμούς με νόθευση $x = 5 \text{ mol\% Sm}$ η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης μειώνεται σημαντικά και συγκεκριμένα από 1.220 eV (σε θερμοκρασιακό εύρος $600\text{--}750^\circ\text{C}$), μειώνεται στα 0.216 eV .

Πίνακας 4.2: Οι ενέργειες ενεργοποίησης της αγωγιμότητας του δείγματος BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-δ} σε υδατωμένο περιβάλλον αέρα και υδρογόνου.

x (στο BaCe _{1-x} Sm _x O _{3-δ})	E _a (eV)			
	600-750°C		750-900°C	
	Wet air	Wet H ₂	Wet air	Wet H ₂
0.00	0.790	1.220	0.741	1.460
0.05	0.568	0.216	0.718	0.347
0.10	0.469	0.214	0.614	0.420
0.15	0.426	0.210	0.521	0.492
0.20	0.374	0.212	0.587	0.493

Με την περαιτέρω προσθήκη ποσοστού πρόσμιξης (x=10%, 15% και 20%) παρατηρείται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης παραμένει περίπου σταθερή. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζεται και στο θερμοκρασιακό εύρος 750–900°C, μόνο που σε αυτό το διάστημα η περαιτέρω προσθήκη Sm προκαλεί αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης, φαινόμενο το οποίο αποδίδεται σε μεταβολή στην αναλογία συνεισφοράς στην αγωγιμότητα μεταξύ των φορέων φορτίου (οπές, πρωτόνια και ιόντα οξυγόνου). Μικρότερη τιμή παρουσιάζει το δείγμα BaCe_{0.95}Sm_{0.05}O_{3-δ}, παρόλο που δεν είναι το συγκεκριμένο δείγμα που επιδεικνύει την μεγαλύτερη αγωγιμότητα.



Σχήμα 4.13: Επίδραση του ποσοστού, x, στην ενέργεια ενεργοποίησης των δειγμάτων BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-δ} σε περιβάλλον αέρα και υδρογόνου, κορεσμένα σε υδρατμούς.

Από την άλλη πλευρά, κατά την τροφοδοσία του συστήματος με αέρα η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης (x) της Sm, και συγκεκριμένα για το θερμοκρασιακό διάστημα 600-750°C από τα 0.790 eV για το καθαρό BaCeO₃ μειώνεται στα 0.374 eV για x=0.20. Στο υψηλότερο θερμοκρασιακό διάστημα (750–900°C)

παρατηρείται μια μείωση της E_a από το $x=0.0$ έως το $x=0.15$, ενώ στο $x=0.20$ από 0.521 eV αυξάνεται στα 0.587 eV.

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, η συνολική αγωγιμότητα του συστήματος $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς αυξάνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό της σαμάριας και φτάνει σε ένα μέγιστο, σε ποσοστό $x = 0.15$, με τιμές 0.0475 S cm^{-1} και 0.0778 S cm^{-1} στους 800°C και 900°C , αντίστοιχα (Σχήμα 4.10). Η αγωγιμότητα του $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$ στους 800°C είναι αισθητά χαμηλότερη και ίση με 0.0295 S cm^{-1} . Παρόμοια στοιχεία έχουν αναφέρει η ερευνητική ομάδα του Chakroborty [95] για το ίδιο σύστημα $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$, του οποίου η αγωγιμότητα σε περιβάλλον αέρα ήταν 0.0279 S cm^{-1} στους 800°C .

Η παρατηρούμενη αύξηση της αγωγιμότητας καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του υλικού πρόσμιξης μέχρι την σύνθεση που αντιστοιχεί στην μέγιστη αγωγιμότητα μπορεί να εξηγηθεί από την συνοδεύουσα αύξηση στη συγκέντρωση των κενών θέσεων (δ στο $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$). Μια αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων κενών θέσεων, γενικά, έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της ιοντικής αγωγιμότητας, αν και η συγκέντρωση των κενών θέσεων έχει παρατηρηθεί ότι εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το μέγεθος του υλικού πρόσμιξης εξαιτίας της σχέσης μεταξύ υλικού πρόσμιξης και κενής θέσης κατιόντος.

Στα Σχήματα 4.10 και 4.12 μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι για τιμές του x μεγαλύτερες από 0.15 η αγωγιμότητα μειώνεται αισθητά καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του υλικού πρόσμιξης. Από τη βιβλιογραφία [96] το παραπάνω φαινόμενο έχει αποδοθεί στο σχηματισμό ουδέτερων συμπλόκων, των οποίων η μορφή έχει την ακόλουθη δομή [97]: $(Y_{Ce}' V_O^\bullet)$ ή $(Y_{Ce}' V_O^{''} Y_{Ce}')$. Μπορεί να υποτεθεί ότι τα σύμπλοκα αυτά σχηματίζονται σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Παρόμοια σύμπλοκα μπορεί να σχηματιστούν και με συμμετοχή των πρωτονίων και μπορούν να επηρεάσουν την πρωτονιακή (όπως επίσης και τη συνολική) αγωγιμότητα. Έχει παρατηρηθεί [64, 98] ότι η αναλογία της μεταφοράς των ιόντων οξυγόνου με την προσθήκη προσμιξεων αυξάνεται γρηγορότερα από αυτή της πρωτονιακής, πιθανόν επειδή οι αταξίες που έχουν υποκατασταθεί Nd_{Ce}' , μπορούν να “παγιδεύσουν” τα πρωτόνια:



Στην συγκεκριμένη περίπτωση μπορούν να λάβουν χώρα ανάλογης φύσης διαδικασίες:



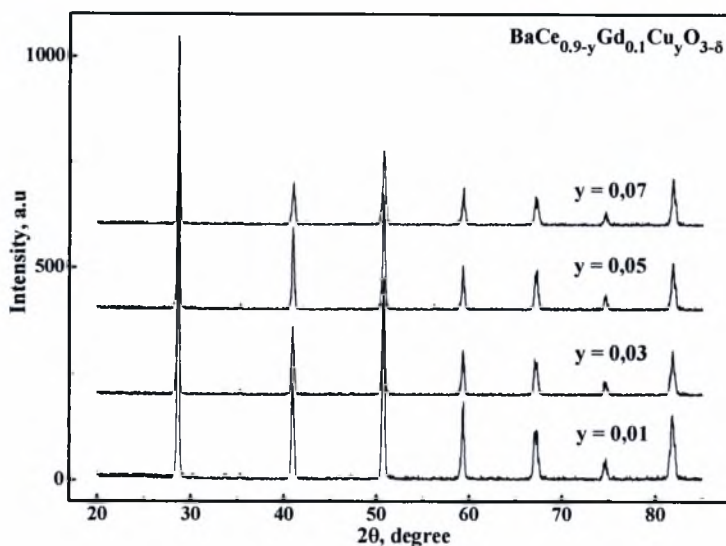
4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΝΤΟΠΑΡΙΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΓΑΝΔΟΛΙΝΙΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΙΟΥ

Σε συνέχεια των προηγούμενων πειραματικών μετρήσεων, εξετάστηκε η πρόσμιξη της γανδολίνιας (Gd_2O_3) στο καθαρό δείγμα $BaCeO_3$ και του χαλκού στα ντοπαρισμένα με γανδολίνια περοβσκιτικά οξείδια του δημητριακού βαρίου. Τα δείγματα $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\delta}$ που μελετήθηκαν περιείχαν γανδολίνια σε ποσοστά $x=0, 5, 10, 15$ και 20% . Τα δείγματα που στη συνέχεια ντοπαρίστηκαν με χαλκό ήταν της μορφής: i) $BaCe_{0.99-x}Gd_xCu_{0.01}O_{3-\delta}$ με ποσοστά πρόσμιξης της Gd, $x=5, 10, 15, 20\%$ και σταθερή συγκέντρωση χαλκού $1 \text{ mol}\%$ και ii) $BaCe_{0.9-y}Gd_{0.1}Cu_yO_{3-\delta}$ με συγκεντρώσεις χαλκού $y=0, 0.0075, 0.01, 0.0125, 0.015, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$ και σταθερή συγκέντρωση γανδολινίου $10 \text{ mol}\%$.

Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD): Μετά το πέρας της διαδικασίας παρασκευής των δειγμάτων, εφαρμόστηκε η τεχνική της περίθλασης με ακτίνες-X (XRD) προκειμένου να γίνει η ταυτοποίηση και ο προσδιορισμός των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών του υλικού. Τα δεδομένα που προέκυψαν από την παραπάνω ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των πλεγματικών σταθερών και της θεωρητικής πυκνότητας των δειγμάτων. Η φαινόμενη πυκνότητα των πυροσυσσωματωμένων υλικών υπολογίστηκε από το βάρος και τις διαστάσεις των δειγμάτων και έπειτα έγινε σύγκριση της τελευταίας με τη θεωρητική πυκνότητα, η οποία βασίζεται στις πλεγματικές σταθερές.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης, τα δείγματα $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\delta}$ με $x=0-0.2$ παρουσιάζουν μονή φάση της ορθορομβικής περοβσκιτικού τύπου δομής. Επιπλέον παρασκευάστηκε το δείγμα $BaCe_{0.75}Gd_{0.25}O_{3-\delta}$ με $x=0.25$, το οποίο σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD παρουσιάζει μια επιπλέον φάση από την περοβσκιτική η οποία είναι ένα οξείδιο τύπου $BaGd_2O_4$. Το αποτέλεσμα αυτό έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία, όπου έχει παρατηρηθεί ότι κατά την προσθήκη μεγάλων συγκεντρώσεων γανδολίνιας ($x>0.2$) στο σύστημα $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\delta}$ εμφανίζονται επιπλέον φάσεις $BaGd_2O_4+BaO$ και το κεραμικό δείγμα γίνεται ασταθές με την πάροδο του χρόνου, σε περιβάλλον αέρα [99].

Στο Σχήμα 4.14 παρατίθενται τα διαγράμματα XRD του δείγματος $BaCe_{0.9-y}Gd_{0.1}Cu_yO_{3-\delta}$. Τα δείγματα που περιέχουν χαλκό σε ποσοστά $0 \leq y \leq 0.07$ εμφανίζουν δομή περοβσκίτη μονής φάσης, ενώ τα δείγματα με ποσοστά χαλκού $y > 0.07$ μικτές φάσεις περοβσκίτη και άλλες μη εξακριβωμένες φάσεις. Για το λόγο αυτό διερευνήθηκαν μόνο τα δείγματα μονής φάσης.



Σχήμα 4.14: XRD φάσμα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.01 \leq y \leq 0.07$) έπειτα από πυροσυσσωμάτωση στους 1450°C για 3 ώρες.

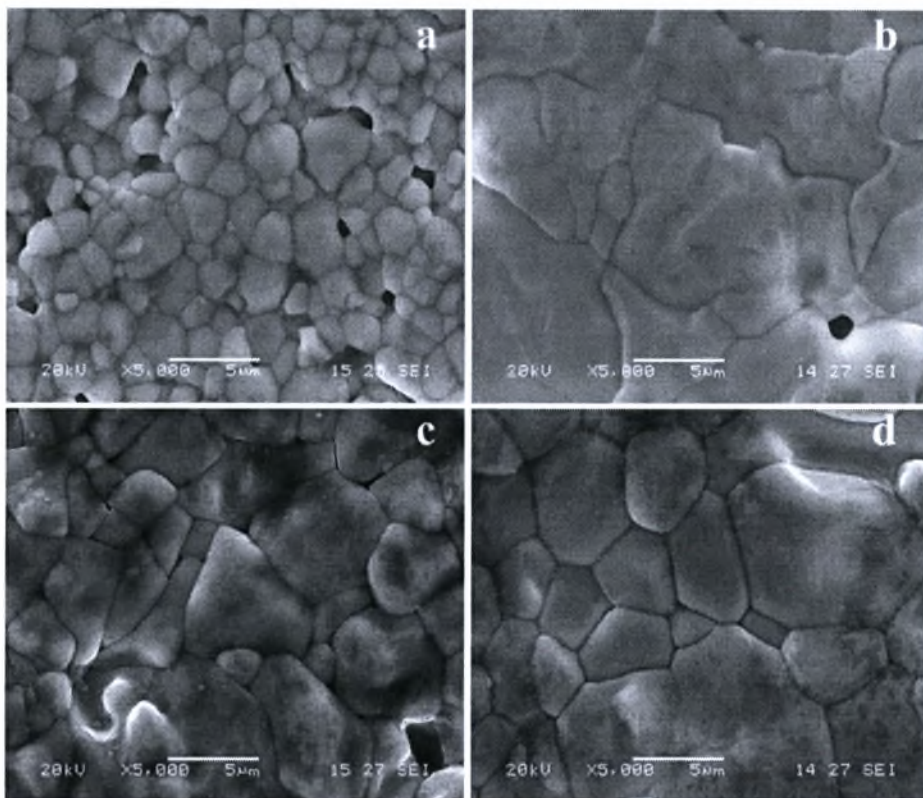
Οι σχετικές πυκνότητες και οι πλεγματικές σταθερές που προσδιορίστηκαν με την ανάλυση XRD φαίνονται στον Πίνακα 4.3. Όπως μπορεί κανείς να διαπιστώσει, ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας των δειγμάτων είναι $(340 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ και είναι πρακτικά ανεξάρτητος από το ποσοστό του χαλκού, γεγονός που υποδεικνύει ότι ο Cu αποτελεί ένα καλό υλικό πρόσμιξης για το οξείδιο $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Η σχετική πυκνότητα του δείγματος $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ήταν 86%, ενώ η σχετική πυκνότητα των δειγμάτων που περιείχαν χαλκό ήταν πάνω από 95% της θεωρητικής.

Πίνακας 4.3: Πλεγματικές σταθερές, όγκος μοναδιαίας κυψελίδας και σχετική πυκνότητα δειγμάτων.

Σύσταση	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm ³)	Σχετική πυκνότητα (%)
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.8770	0.6221	0.6244	0.3406	86
$\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$	0.8801	0.6212	0.6236	0.3409	94
$\text{BaCe}_{0.87}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$	0.8792	0.6198	0.6250	0.3405	95
$\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	0.8802	0.6219	0.6227	0.3409	95
$\text{BaCe}_{0.83}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$	0.8780	0.6240	0.6302	0.3412	96

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM): Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση των διαφορετικών ποσοστών προσθήκης χαλκού στη μικροδομή των δειγμάτων εφαρμόστηκε η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Στο Σχήμα 4.15 απεικονίζονται επιλεγμένες μικρογραφίες SEM για τα δείγματα (a) $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, (b) $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, (c) $\text{BaCe}_{0.87}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ και (d) $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς στο Σχήμα 4.15a υπάρχουν πολλοί πόροι κατά μήκος των κόκκων στο δείγμα $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$,

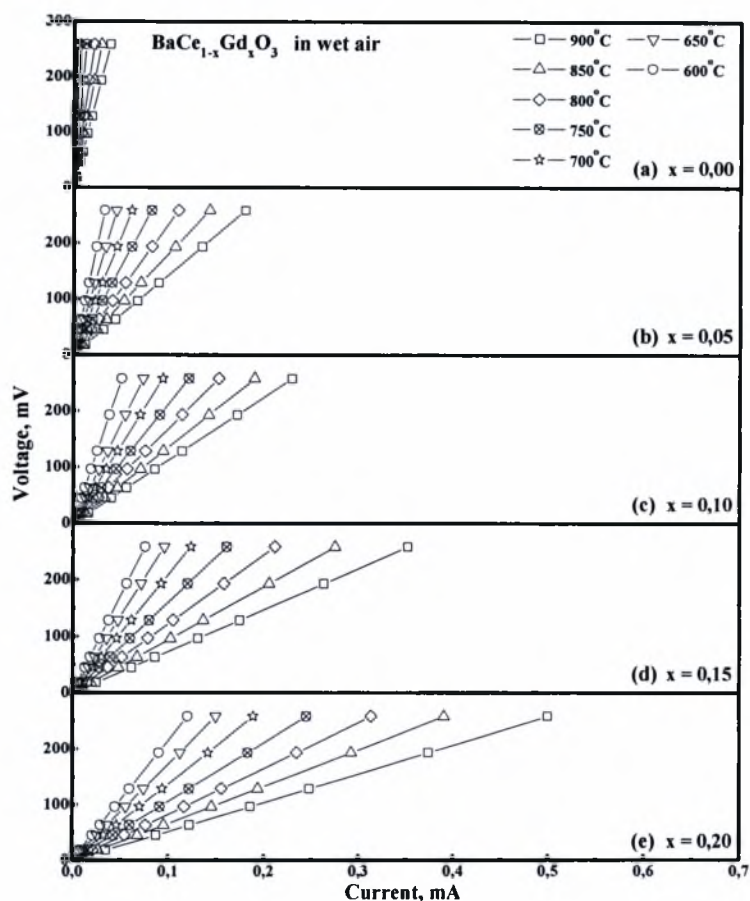
ενώ μπορούν να παρατηρηθούν ελάχιστοι έως καθόλου “παγιδευμένοι” πόροι στα δείγματα που περιέχουν χαλκό (Σχήμα 4.15 b έως d). Επιπλέον, το δείγμα $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ στο Σχήμα 4.15b εμφανίζει μεγαλύτερο μέγεθος πόρων (~10 μm) από το δείγμα $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (~2 μm).



Σχήμα 4.15: Μικρογραφίες SEM του καθαρού δείγματος $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, έπειτα από πυροσυσσωμάτωση στους 1600°C για 3 ώρες και των (a) $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (b), $\text{BaCe}_{0.87}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ (c), $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (d) δειγμάτων, έπειτα από πυροσυσσωμάτωση στους 1450°C για 3 ώρες.

Προσδιορισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας: Στη συνέχεια εφαρμόστηκε η τεχνική των τεσσάρων ηλεκτροδίων που αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε § 3.6) στο θερμοκρασιακό διάστημα 600-900°C, προκειμένου να διεξαχθούν οι μετρήσεις αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20$). Τα εφαρμοζόμενα στα δείγματα δυναμικά ήταν 30, 70, 100, 150, 200, 300 και 400 mV, ενώ τα πραγματικά δυναμικά των δειγμάτων που καταγραφόταν από το πολύμετρο ήταν 18, 45, 63, 96, 128, 193 και 258 mV, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 4.16(a) έως (e) παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρεύμα που διαρρέει τα δείγματα $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$, κατά την εφαρμογή σταθερού δυναμικού, σε θερμοκρασίες 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C και 900°C, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς και για διαφορετικά ποσοστά πρόσμιξης, x , της γανδολίνιας.

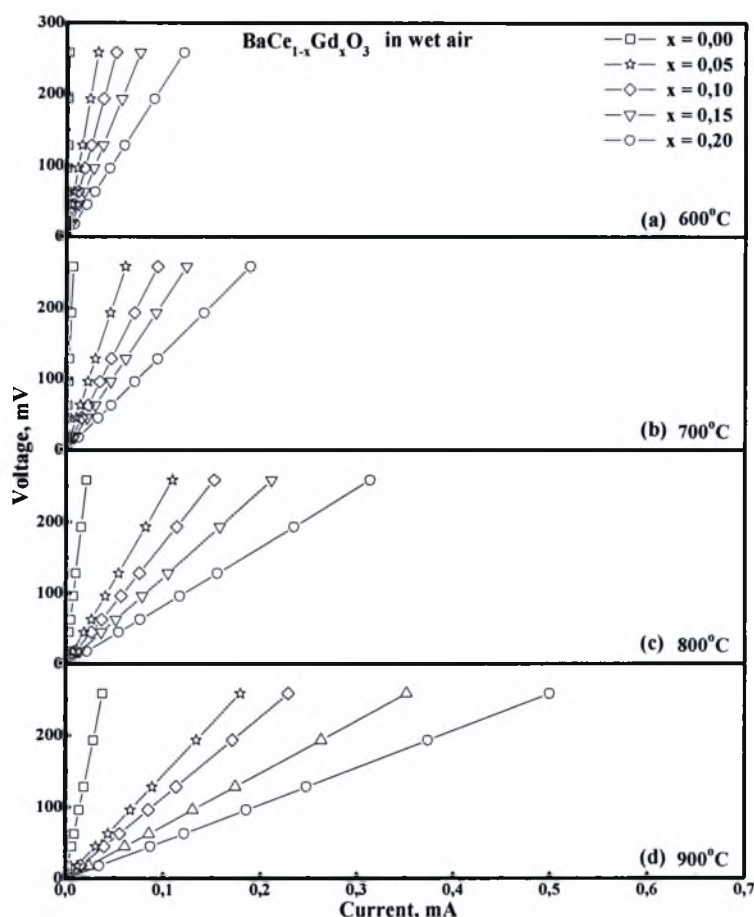


Σχήμα 4.16: Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.20$), σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Η εξάρτηση του ρεύματος από τη θερμοκρασία λειτουργίας είναι γραμμική και όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και το ρεύμα που διαρρέει το σύστημα. Στο Σχήμα 4.16(a) παρατίθεται το καθαρό δείγμα BaCeO_3 , το οποίο παρουσιάστηκε και στο Σχήμα 4.5(a). Ντοπάροντας το καθαρό δείγμα με Gd το ρεύμα που διαρρέει το σύστημα αυξάνεται και συγκεκριμένα λαμβάνει για τους 600°C και 900°C τα ζεύγη των τιμών 0.032-0.180 mA, 0.051-0.229 mA, 0.076-0.352 mA και 0.12-0.5 mA για ποσοστά γανδολίνιας 5, 10, 15 και 20 mol%, αντίστοιχα.

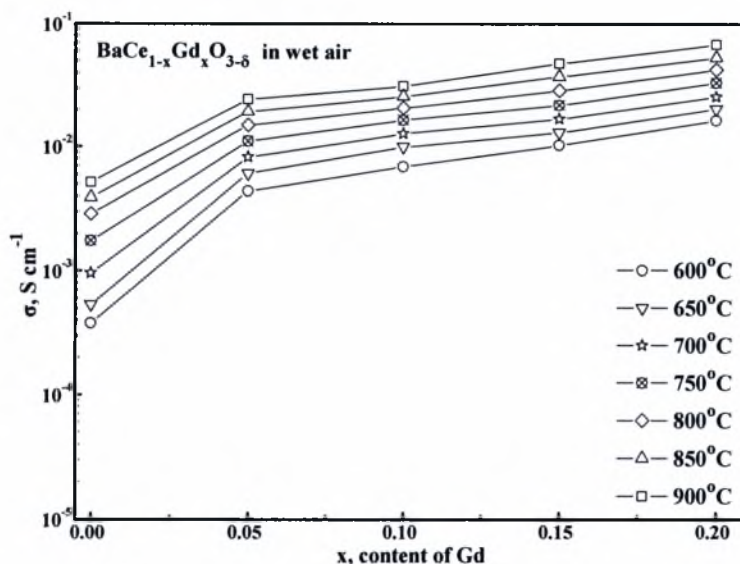
Το Σχήμα 4.17 παρουσιάζει την ισόθερμη εξάρτηση του ρεύματος από το ποσοστό πρόσμιξης της γανδολίνιας, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς. Στην μικρότερη θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος η αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης, x , της γανδολίνιας από 0% σε 20% προκαλεί ανάλογη αύξηση του ρεύματος από 0.0028 mA σε 0.12 mA (Σχήμα 4.17a) για σταθερή εφαρμογή διαφοράς δυναμικού, ίση με 258 mV. Το μέγιστο ρεύμα λαμβάνεται στην περίπτωση του δείγματος $\text{BaCe}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$, το οποίο στους 900°C φτάνει τα 0.5 mA (Σχήμα 4.17d), ενώ το ρεύμα που λαμβάνει το δείγμα

$\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_3$ στις αντίστοιχες συνθήκες είναι αρκετά χαμηλότερο και παίρνει τιμή ίση με 0.352 mA. Στην περίπτωση, δηλαδή, που το υλικό πρόσμιξης είναι η γανδολίνη, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή της στο κρυσταλλικό πλέγμα του $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ έως το 20%, αυξάνεται και η απόδοση του συστήματος.



Σχήμα 4.17: Επίδραση του ποσοστού, x , στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, στους 600-900°C.

Το Σχήμα 4.18 παρουσιάζει την ισόθερμη εξάρτηση της αγωγιμότητας από το ποσοστό πρόσμιξης της γανδολίνιας, x , στα δείγματα $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε ατμόσφαιρα αέρα, στο θερμοκρασιακό διάστημα 600–900°C. Με την προσθήκη 5% mole Gd στο καθαρό δείγμα BaCeO_3 η αγωγιμότητα από 0.38 mS cm^{-1} αυξάνεται στα 4.39 mS cm^{-1} στους 600°C, ενώ φτάνει τα 24.35 mS cm^{-1} όταν η θερμοκρασία αυξηθεί στους 900°C. Η αγωγιμότητα των δειγμάτων αυξάνεται περαιτέρω με την αύξηση του ποσοστού του υλικού πρόσμιξης και φτάνει σε μια μέγιστη τιμή, ίση με 67.80 mS cm^{-1} και 16.30 mS cm^{-1} στους 900°C και 600°C, αντίστοιχα, για ποσοστό γανδολίνιας 20%.

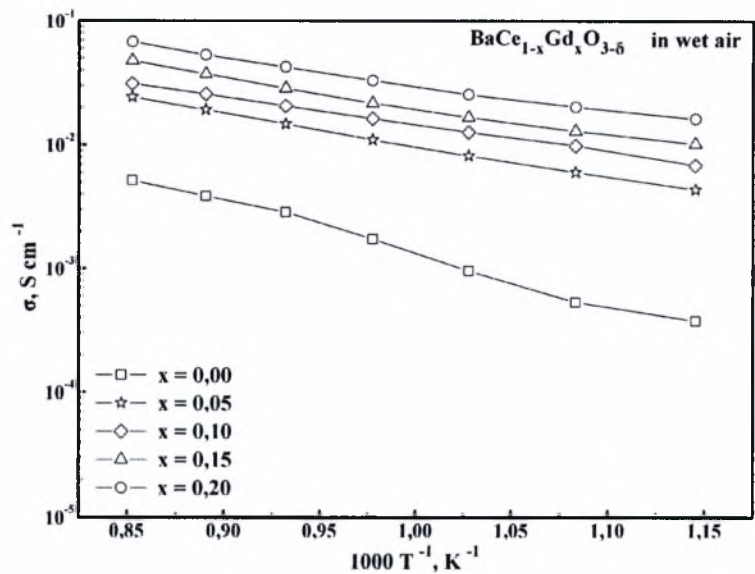


Σχήμα 4.18: Επίδραση του ποσοστού, x , στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Η μέθοδος παρασκευής των δειγμάτων είναι μια σημαντική παράμετρος, η οποία μπορεί να επηρεάσει την αγωγιμότητα του συστήματος. Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί για το σύστημα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$, ότι η μέγιστη αγωγιμότητα σε περιβάλλον αέρα και στους 900°C ήταν ίση με $43 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, σε ποσοστό γανδολίνιας $x=0.15$ [88]. Στην περίπτωση αυτή η πυροσυσσωμάτωση των υλικών έγινε σε θερμοκρασία ίση με 1450°C . Η αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης των υλικών στους 1600°C και η λειτουργία του συστήματος $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα επιβεβαίωσε ότι η αγωγιμότητα φτάνει σε ένα μέγιστο σε ποσοστό $x=15\%$ [86]. Με την επιπλέον αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης στους 1650°C η μέγιστη τιμή της αγωγιμότητας για το ίδιο σύστημα παρατηρήθηκε στο $0.20 < x < 0.25$ [63, 100]. Έχει θεωρηθεί ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρασκευής μπορεί να αυξηθεί η διαλυτότητα της γανδολίνιας στο BaCeO_3 και για το λόγο αυτό η έναρξη του σχηματισμού της δεύτερης φάσης μπορεί να μετατοπιστεί σε υψηλότερα επίπεδα ποσοστού της πρόσμιξης [99]. Από την άλλη πλευρά, τα στερεά διαλύματα με υψηλά ποσοστά του υλικού πρόσμιξης είναι μετασταθή και ενδέχεται να αποσυντεθούν λόγω γήρανσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [101].

Στο Σχήμα 4.19 φαίνεται η εξάρτηση της συνολικής αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ από τη θερμοκρασία, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένο σε υδρατμούς. Όπως αναμενόταν, η αγωγιμότητα των δειγμάτων στον αέρα μειώνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, ακολουθώντας την εξίσωση του Arrhenius. Επιπλέον, η συνολική αγωγιμότητα του συστήματος $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ αυξάνεται όσο μεγαλώνει το ποσοστό υποκατάστασης της

γανδολίνιας και στους 900°C φτάνει τη μέγιστη τιμή 67.8 mS·cm⁻¹ για x=0.2. Στους 800°C η τιμή της αγωγιμότητας για το ίδιο ποσοστό γανδολίνιας είναι 42.54 mS·cm⁻¹



Σχήμα 4.19: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-δ} (x=0-0.20) σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

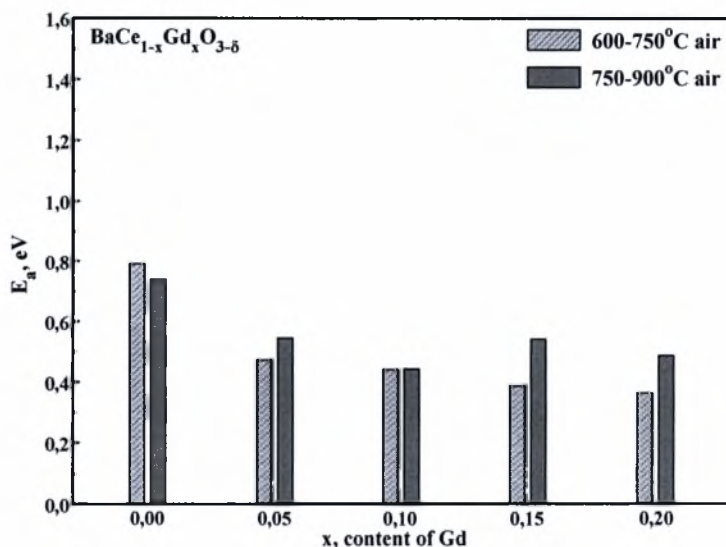
Από τις κλίσεις των ευθειών του, οι οποίες προκύπτουν κατά την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων στα πειραματικά σημεία, υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης, E_a. Ο Πίνακας 4.4 παρουσιάζει τις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης που είναι υπολογισμένες σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς σε δύο θερμοκρασιακά διαστήματα 600-750°C και 750-900°C, στα οποία η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία μπορεί να θεωρηθεί γραμμική.

Πίνακας 4.4: Οι ενέργειες ενεργοποίησης της αγωγιμότητας του δείγματος BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-δ} σε υδατωμένο περιβάλλον αέρα σε δύο θερμοκρασιακά διαστήματα.

x (στο BaCe _{1-x} Gd _x O _{3-δ})	E _a (eV) in wet air	
	600-750°C	750-900°C
0.00	0,790228942	0,740629733
0,05	0,47249086	0,545294498
0,10	0,439493454	0,442548415
0,15	0,386297781	0,540170443
0,20	0,363364538	0,487132816

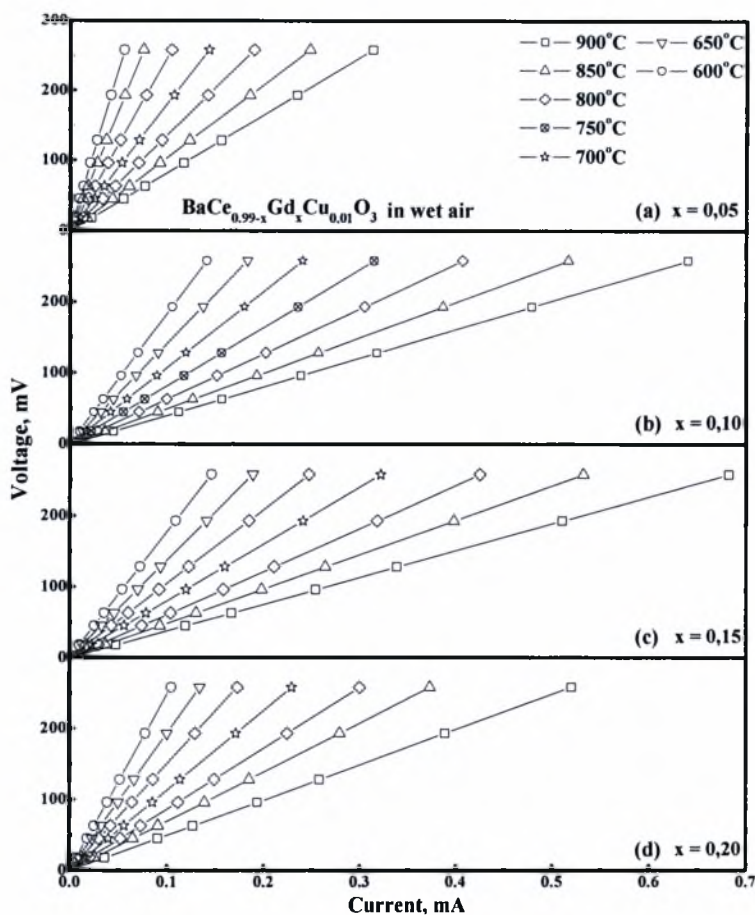
Η ενέργεια ενεργοποίησης ως συνάρτηση του ποσοστού της γανδολίνιας φαίνεται στο Σχήμα 4.20. Όπως είναι φανερό η αύξηση του ποσοστού της γανδολίνιας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης. Συγκεκριμένα, η πρόσμιξη ποσοστού

5% Gd μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης από 0.79 eV στα 0,472 eV, στο θερμοκρασιακό διάστημα 600-750°C. Η κατώτερη τιμή της E_a καταγράφηκε για το δείγμα $\text{BaCe}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ με συγκέντρωση του υλικού πρόσμιξης $x=20$ mole% και είναι ίση με 0,363 eV, στους 600-750°C.



Σχήμα 4.20: Επίδραση του ποσοστού, x , στην ενέργεια ενεργοποίησης των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

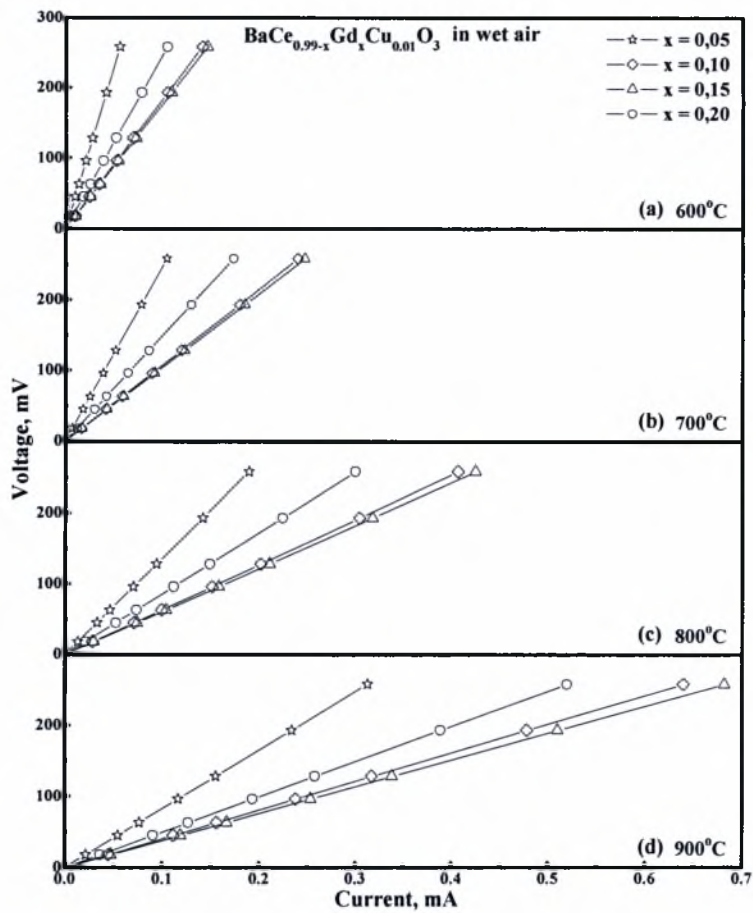
Στο Σχήμα 4.21(a)-(d) παρουσιάζονται οι καμπύλες V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ με συγκεντρώσεις της γανδολίνιας 5, 10, 15, 20% mole και η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρεύμα που διαρρέει τα δείγματα $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ κατά την εφαρμογή σταθερού δυναμικού σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου με υδρατμούς. Όπως είναι εμφανές, το ρεύμα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα για το δείγμα με $x = 5\%$ mole Gd το ρεύμα μεταβάλλεται από 0.056 mA στους 600°C στα 0.313 mA στους 900°C, ενώ για τα δείγματα με $x = 10\%$ mole, $x = 15\%$ mole και $x = 20\%$ mole τα αντίστοιχα ζεύγη τιμών είναι 0.140 – 0.640 mA, 0.146 – 0.682 mA και 0.104 – 0.520 mA.



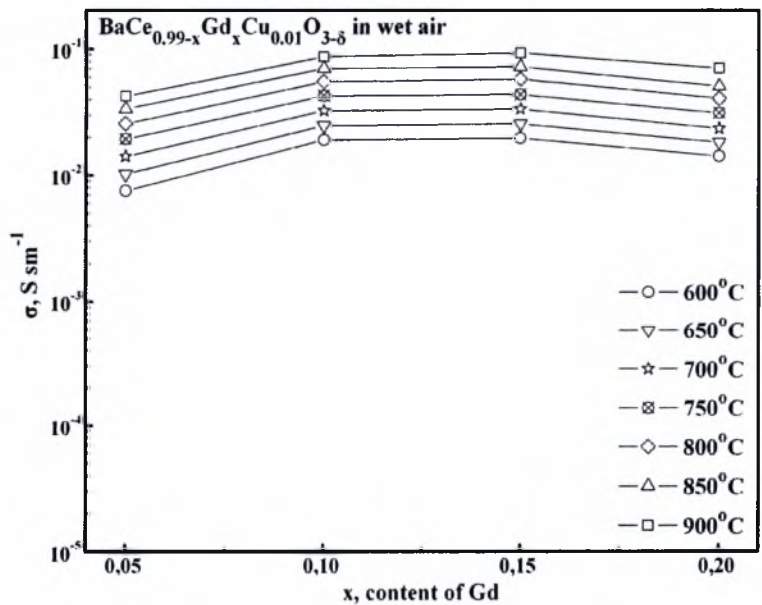
Σχήμα 4.21: Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=5\text{-}20\%$), σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Η ισόθερμη εξάρτηση του ρεύματος από το ποσοστό πρόσμιξης της σαμάριας σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς φαίνεται στο Σχήμα 4.22. Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ρεύμα, σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών, εμφανίζει το δείγμα με προσθήκη πρόσμιξης $x=15\%$ mole Gd και η τιμή του για τους 900°C είναι 0.682 mA , και ακολουθούν τα δείγματα με ποσοστά $x=10\%$ mole $x=20\%$ mole και τέλος με $x=5\%$ mole Gd με τιμές αγωγιμότητας 0.64 , 0.520 και 0.313 mA , αντίστοιχα.

Το Σχήμα 4.23 παρουσιάζει την ισόθερμη διακύμανση της αγωγιμότητας, των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ως συνάρτηση του ποσοστού της γανδολίνιας, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς και στο θερμοκρασιακό διάστημα $600^\circ\text{C}\text{--}900^\circ\text{C}$. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, η αγωγιμότητα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή στο $x=0.15$, η οποία είναι ίση με $92\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία 900°C και ίση με $58\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ στους 800°C . Οι αγωγιμότητες των δειγμάτων του συστήματος $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ με $x=0.1$ και $x=0.15$ παρουσιάζουν πολύ μικρή απόκλιση μεταξύ των τιμών τους.

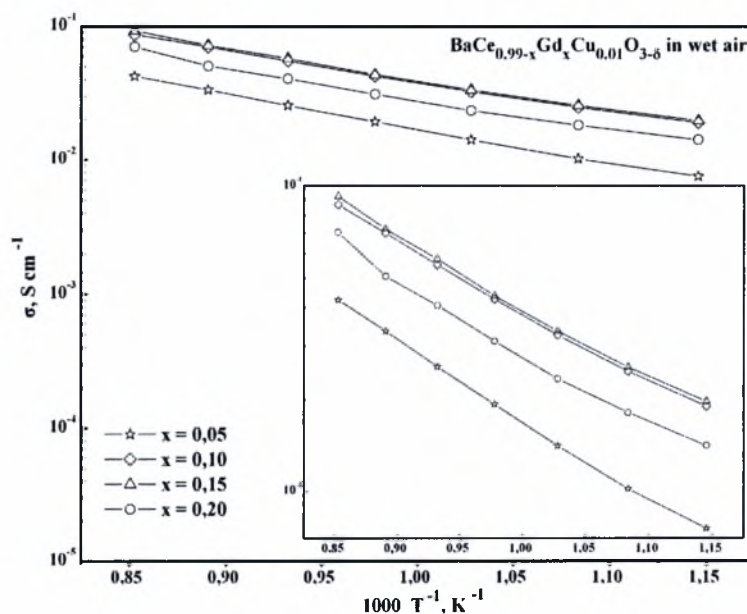


Σχήμα 4.22: Επίδραση του ποσοστού, x , στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, στους 600-900°C.



Σχήμα 4.23: Επίδραση του ποσοστού, x , στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Στο Σχήμα 4.24 απεικονίζεται το διάγραμμα της εξάρτησης της αγωγιμότητας από την θερμοκρασία για το δείγμα $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς για ποσοστά πρόσμιξης της Gd $x=5\%$, 10% , 15% και 20% mole. Είναι εμφανές, ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η αγωγιμότητα. Συγκεκριμένα, για το δείγμα με ποσοστό πρόσμιξης $x=5\%$ η αγωγιμότητα αυξάνεται από 7.55 mS cm^{-1} στους 600°C σε 42.47 στους 900°C και για τα υπόλοιπα ποσοστά πρόσμιξης ($x=10\%$, $x=15\%$ και $x=20\%$) τα αντίστοιχα ζευγάρια τιμών είναι $19.04\text{--}86.78 \text{ mS cm}^{-1}$, $19.75\text{--}92.53 \text{ mS cm}^{-1}$ και $14.16\text{--}70.53 \text{ mS cm}^{-1}$. Από τις κλίσεις των καμπυλών της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (Σχήμα 4.24) προκύπτει ο υπολογισμός των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης, E_a , των παραπάνω δειγμάτων.



Σχήμα 4.24: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς. Ένθετο: Μικρότερη κλίμακα του ίδιου σχήματος.

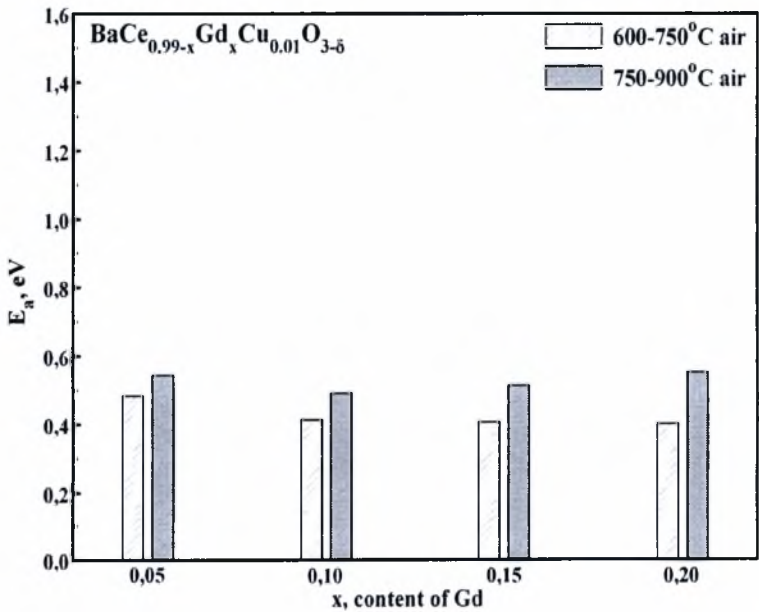
Στον Πίνακα 4.5 παρατίθενται οι τιμές E_a που είναι υπολογισμένες για την αγωγιμότητα σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς στα θερμοκρασιακά διαστήματα $600\text{--}750^\circ\text{C}$ και $750\text{--}900^\circ\text{C}$, όπου η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία θεωρείται γραμμική.

Στο Σχήμα 4.25 παρουσιάζεται η ενέργεια ενεργοποίησης ως συνάρτηση του ποσοστού της γανδολίνιας, x , σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς στα προαναφερθέντα θερμοκρασιακά διαστήματα.

Πίνακας 4.5: Οι ενέργειες ενεργοποίησης της αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

x ($\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$)	E _a (eV) in wet air	
	600-750°C	750-900°C
0,05	0,48388	0,54324
0,10	0,41293	0,49067
0,15	0,40686	0,5126
0,20	0,40093	0,55172

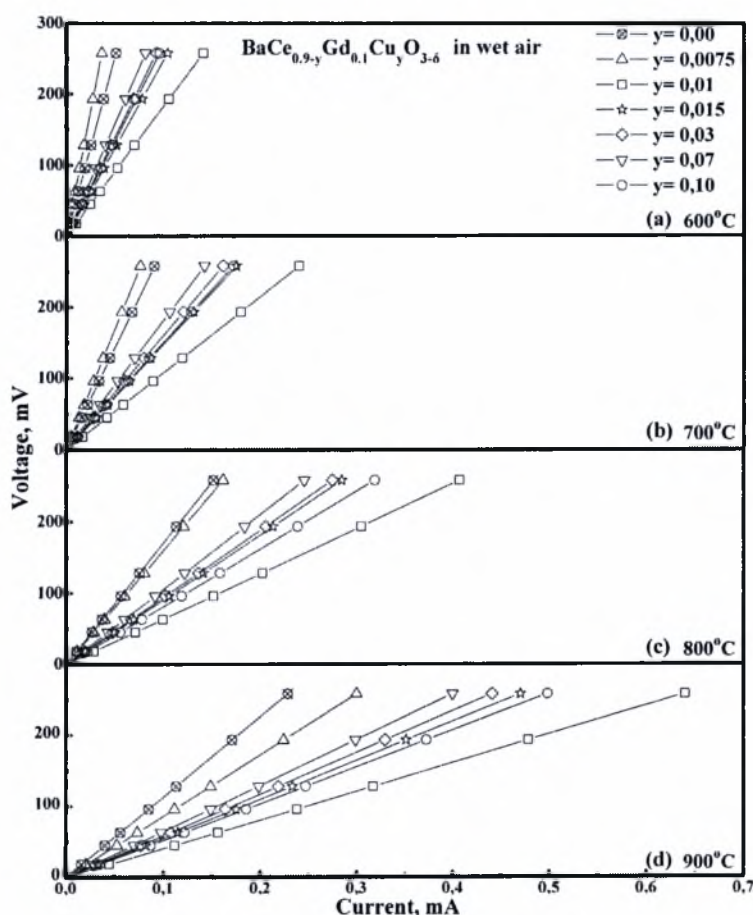
Στην γραμμική περιοχή μεταξύ 600 και 750°C, η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται με την προσθήκη ποσοστού (x) Gd και συγκεκριμένα από 0.484 eV για το δείγμα $\text{BaCe}_{0.94}\text{Gd}_{0.05}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ παίρνει την ελάχιστη τιμή της για ποσοστό πρόσμιξης ίσο με x=0.20, η οποία είναι ίση με 0.40 eV. Στο υψηλότερο εύρος θερμοκρασιών αυξάνοντας το ποσοστό της Gd από x=0.05 στο x=0.10 η E_a πέφτει από τα 0.54 eV στα 0.49 eV, ενώ η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης προκαλεί την αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης, η οποία λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της για το δείγμα $\text{BaCe}_{0.79}\text{Gd}_{0.20}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (0.552 eV).



Σχήμα 4.25: Επίδραση του ποσοστού, x, στην ενέργεια ενεργοποίησης των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα.

Στο Σχήμα 4.26 παρατίθεται το διάγραμμα της ποτενσιοστατικής λειτουργίας του δείγματος $\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ για ποσοστά πρόσμιξης του Cu, y=0–10% για το θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ 600 και 700°C. Είναι εμφανές ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας βελτιώνεται και η απόδοση του συστήματος, καθώς για σταθερό δυναμικού

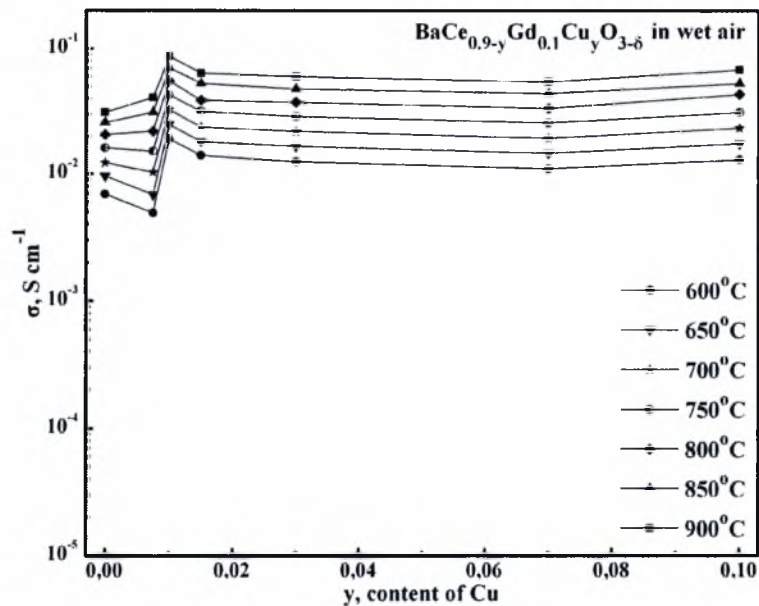
αυξάνεται το ρεύμα. Συγκεκριμένα, το $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, το οποίο αποτελεί και το δείγμα με την καλύτερη απόδοση σε όλες τις θερμοκρασίες, η τιμή του ρεύματος που λαμβάνει για τους 600°C είναι μόλις 0.1404 mA και αυξάνεται στα 0.4068 mA στους 900°C . Οι αντίστοιχες τιμές του μη -ντοπαρισμένου δείγματος ($\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$) είναι 0.0508 και 0.2283 mA για τους 600 και 900°C , αντίστοιχα. Επιπλέον παρατηρείται, όπως προαναφέρθηκε, ότι καλύτερη απόδοση εμφανίζει το δείγμα με $y=0.01\text{ Cu}$. Στους 600°C και 700°C παρατηρείται αύξηση του ρεύματος σε συνάρτηση με το y σύμφωνα με την εξής ακολουθία: $0.01 > 0.015 > 0.10 > 0.03 > 0.07 > 0.0 > 0.075$. Αντίστοιχα, στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C η ακολουθία είναι: $0.01 > 0.10 > 0.015 > 0.03 > 0.07 > 0.075 > 0.00$.



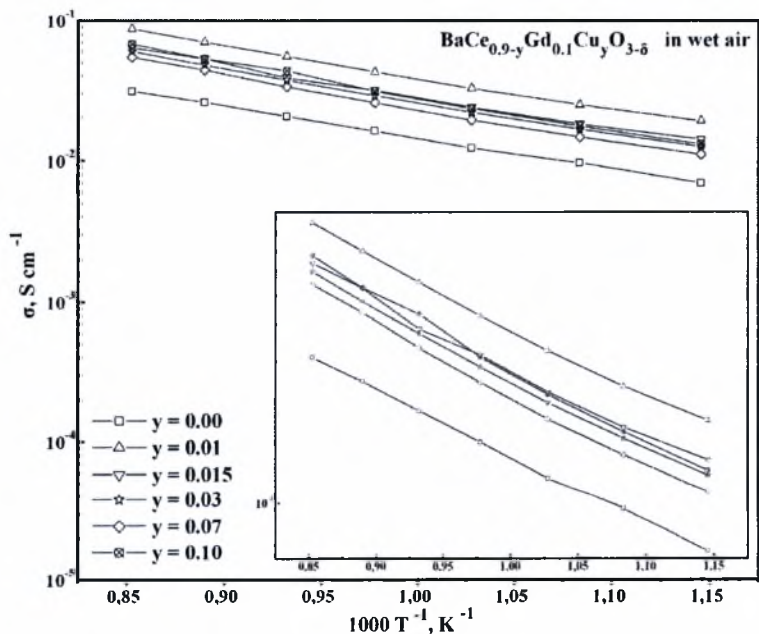
Σχήμα 4.26: Επίδραση του ποσοστού, y , στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, στους $600\text{--}900^\circ\text{C}$.

Στο Σχήμα 4.27 παρατίθεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας από το ποσοστό της προσθήκης χαλκού, y , στα δείγματα $\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, σε διαφορετικές θερμοκρασίες και σε περιβάλλον αέρα. Το ποσοστό της γανδολίνιας παραμένει το ίδιο σε όλα τα δείγματα ($10\%\text{ mol}$). Είναι εμφανές ότι η αγωγιμότητα έχει μια μέγιστη τιμή που αντιστοιχεί στο ποσοστό $y=0.01$. Στο διάστημα $0.0125 < y < 0.07$, η αγωγιμότητα είναι πρακτικά σταθερή,

ενώ η ελαφρώς υψηλότερη τιμή της στο $y = 10\%$, οφείλεται, πιθανόν, στην εμφάνιση επιπρόσθετων φάσεων. Αυτές οι φάσεις μπορεί να είναι, πιθανόν, σχηματιζόμενα σύμπλοκα (οξειδία του χαλκού) τα οποία εμφανίζουν υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα.



Σχήμα 4.27: Επίδραση του ποσοστού, y , στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.



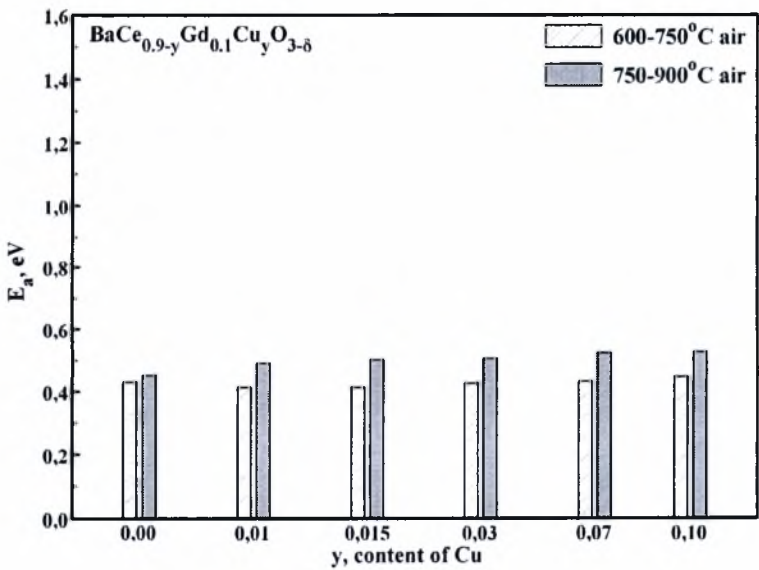
Σχήμα 4.28: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς. Ένθετο: μικρότερη κλίμακα του ίδιου σχήματος.

Με την βοήθεια του διαγράμματος της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (Σχήμα 4.28) υπολογίστηκαν οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, οι οποίες παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.6: Οι ενέργειες ενεργοποίησης της αγωγιμότητας του δείγματος $\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

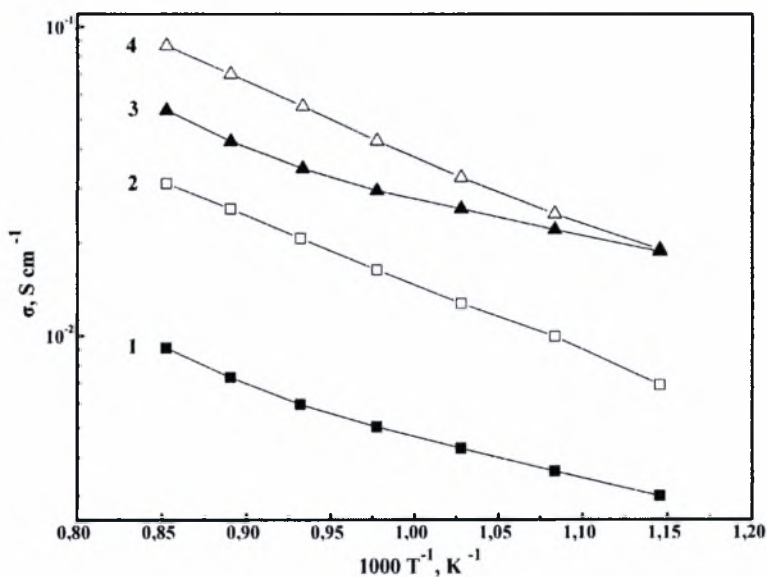
x ($\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$)	E_a (eV), in wet air	
	600-750°C	750-900°C
0,000	0,430254735	0,451091833
0,010	0,412928126	0,489669422
0,015	0,413165094	0,501325947
0,030	0,42593171	0,505244488
0,070	0,431650145	0,522745468
0,100	0,445472622	0,525252444

Η ενέργεια ενεργοποίησης για το σύστημα $\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ ως συνάρτηση του ποσοστού του χαλκού, y, φαίνεται στο Σχήμα 4.29. Είναι φανερό ότι στο θερμοκρασιακό διάστημα 750–900°C, η ενέργεια ενεργοποίησης έχει μια ανεπαίσθητη τάση να αυξηθεί με την αύξηση του ποσοστού του χαλκού. Στην περίπτωση του θερμοκρασιακού διαστήματος 600–750°C παρατηρείται ότι με την προσθήκη y= 0.01, η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται σε σχέση με το μη ντοπαρισμένο δείγμα, όμως με την περαιτέρω αύξηση του ποσοστού Cu αυξάνει και λαμβάνει την μέγιστη τιμή της για y= 0.1, η οποία αντιστοιχεί σε 0.4455 eV.



Σχήμα 4.29: Επίδραση του ποσοστού, y, στην ενέργεια ενεργοποίησης των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.9-y}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Στο Σχήμα 4.30 παρατίθεται η σύγκριση της αγωγιμότητας του δείγματος $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ με αυτή του δείγματος $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα και σε περιβάλλον υδρογόνου, κορεσμένων με υδρατμούς. Είναι φανερό ότι η αγωγιμότητα του δείγματος που περιέχει 1% Cu είναι υψηλότερη από αυτή του καθαρού, χωρίς προσθήκη χαλκού, δείγματος και στις δυο ατμόσφαιρες. Δεν είναι πλήρως ξεκάθαρη η αιτία για την οποία οι αγωγιμότητες των δειγμάτων που περιέχουν χαλκό είναι πρακτικά ίδιες σε περιβάλλον αέρα και περιβάλλον υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο σε υψηλότερες θερμοκρασίες η αγωγιμότητα των δειγμάτων σε περιβάλλον υδρογόνου είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη σε περιβάλλον αέρα, εξαιτίας της αγωγιμότητας λόγω της κίνησης των οπών που εμφανίζεται σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Αυτό συμβαίνει διότι όπως έχουν αναφέρει ο Shimura και η ερευνητική του ομάδα στην εργασία τους [101], η αγωγιμότητα των οπών εξαρτάται από τη συγκέντρωση των κενών θέσεων ιόντων του οξειδίου που έχουν εισαχθεί εξαιτίας της πρόσμιξης του ιόντος Gd^{3+} και από την μερική πίεση του οξυγόνου.



Σχήμα 4.30: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον υδρογόνου (1), σε περιβάλλον αέρα (2) και του $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ σε περιβάλλον υδρογόνου (3) και περιβάλλον αέρα (4), κορεσμένα σε υδρατμούς.

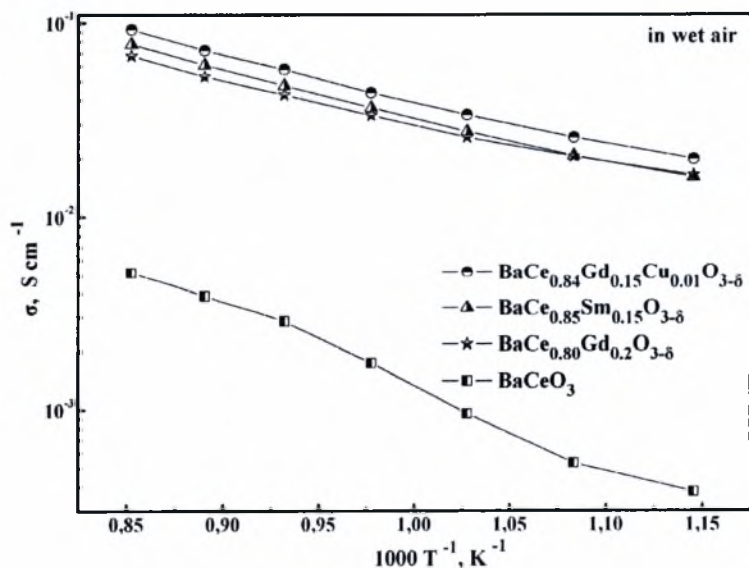
4.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός μιας σειράς στερεών δειγμάτων περοβσκιτικής δομής που βασιζόταν στο ντοπαρισμένο οξείδιο του δημητριακού βαρίου (BaCeO_3). Ως υλικά πρόσμιξης επιλέχθηκαν η σαμάρια (Sm_2O_3), η γανδολίνη (Gd_2O_3) και το οξείδιο του χαλκού (CuO) και οι πειραματικές μετρήσεις αφορούσαν στην επίδραση του ντοπαρίσματος στις φυσικοχημικές

ιδιότητες των δειγμάτων. Οι συγκεντρώσεις του υλικού πρόσμιξης που μελετήθηκαν στην πρώτη ομάδα δειγμάτων ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$) ήταν από $x=0$ mol% έως 20 mol%. Συγκεκριμένα, οι μετρήσεις που έγιναν αφορούσαν στον προσδιορισμό των πλεγματικών σταθερών, του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας, όπως επίσης και του συντελεστή θερμικής διαστολής. Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση του ποσοστού της πρόσμιξης και της μεταβολής της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, σε περιβάλλον αέρα και υδρογόνου κορεσμένα σε υδρατμούς, αντίστοιχα. Διαπιστώθηκε ότι η σύνθεση $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ παρουσιάζει την μέγιστη αγωγιμότητα για αυτό το σύστημα δειγμάτων, σε περιβάλλον αέρα.

Η δεύτερη σειρά δειγμάτων αφορούσε στα ντοπαρισμένα με γανδολίνια οξειδία του δημητριακού βαρίου $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$, όπου $x=0$ mol% έως 20 mol% Gd. Η μελέτη της επίδρασης του ποσοστού, x , της Gd στην αγωγιμότητα κατέδειξε ότι το δείγμα $\text{BaCe}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ παρουσιάζει τη μέγιστη αγωγιμότητα. Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της χρήσης του χαλκού ως ουσία πρόσμιξης στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, στην αγωγιμότητα και στην πυκνότητα των δειγμάτων των ντοπαρισμένων με γανδολίνια οξειδίων του δημητριακού βαρίου. Κατά την προσθήκη ποσοστού 1 mol% Cu στο $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, το δείγμα που προέκυψε ($\text{BaCe}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$) εμφάνισε την υψηλότερη τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Η σύγκριση της αγωγιμότητας του καθαρού οξειδίου του δημητριακού βαρίου με τα ντοπαρισμένα δείγματα, τα οποία εμφάνισαν την καλύτερη αγωγιμότητα, αντίστοιχα σε κάθε σύστημα, στο θερμοκρασιακό εύρος 600-900°C απεικονίζεται στο Σχήμα 4.31.



Σχήμα 4.31: Συγκριτικό διάγραμμα των δειγμάτων με υψηλότερη αγωγιμότητα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, σε περιβάλλον αέρα.

Είναι εμφανές ότι προσθήκη προσμίξεων στο οξείδιο BaCeO_3 βελτιώνει σημαντικά την αγωγιμότητα των δειγμάτων. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, ενώ το δείγμα που περιέχει σαμάρια παρουσιάζει καλύτερη αγωγιμότητα στις υψηλότερες θερμοκρασίες, από το αντίστοιχο με γανδολίνια, η περαιτέρω νόθευση του τελευταίου με χαλκό καθιστά το δείγμα $\text{BaCe}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ως το καταλληλότερο για χρήση σε κυψελίδες SOFCs σε ρόλο ηλεκτρολύτη. Συγκεκριμένα, στη μικρότερη εξεταζόμενη θερμοκρασία (600°C) το αντοπάριστο δείγμα BaCeO_3 εμφανίζει αγωγιμότητα μόλις 0.378 mS cm^{-1} , ενώ με τη νόθευση 20 mol% Gd και 15 mol% Sm η αγωγιμότητα φτάνει τα 16.3 mS cm^{-1} και 15.92 mS cm^{-1} , αντίστοιχα. Στις ίδιες συνθήκες το δείγμα που περιέχει χαλκό λαμβάνει την τιμή 19.75 mS cm^{-1} . Αυξάνοντας την θερμοκρασία έως τους 900°C η αγωγιμότητα όλων των δειγμάτων, όπως αναμενόταν, αυξάνεται αισθητά. Αναλυτικότερα, οι τιμές της από 5.17 mS cm^{-1} στο καθαρό δείγμα φτάνουν τα 67.80 mS cm^{-1} και 77.80 mS cm^{-1} , για τα δείγματα $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ και $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, αντίστοιχα. Στην ίδια θερμοκρασία το $\text{BaCe}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ λαμβάνει τη μέγιστη τιμή, η οποία είναι ίση με 92.53 mS cm^{-1} .

Οι μεγάλες τιμές της αγωγιμότητας των ντοπαρισμένων με σαμάρια, γανδολίνια και γανδολίνια-χαλκό δειγμάτων στο ενδιαμέσο εύρος θερμοκρασιών καταδεικνύουν την ικανότητα των εν λόγω περοβσκιτικών υλικών να λειτουργήσουν σε SOFCs εκπληρώνοντας τον στόχο της μείωσης της θερμοκρασίας λειτουργίας, χωρίς να «χαλαρώσει» η απαίτηση για ικανοποιητικές αποδόσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M. Dokiya, *Solid State Ionics* 383 (2002) 152.
- [2] O. Yamamoto, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2423.
- [3] S.P.S. Badwal, K. Foger, *Ceramics International* 22 (1996) 257.
- [4] N.Q. Minh, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 563.
- [5] T. Ishihara, M. Honda, T. Shibayama, H. Minami, Y. Takita, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 3177.
- [6] C. Xia, M. Liu, *Solid State Ionics* 144 (2001) 249.
- [7] Z. Shao, S. M. Haile, *Nature* 431 (2004) 170.
- [8] K. Kobayashi, I. Takahashi, M. Shiono, M. Dokiya, *Solid State Ionics* 152 (2002) 591.
- [9] Z. Cai, T.N. Lan, S. Wang, M. Dokiya, *Solid State Ionics* 152 (2002) 583.
- [10] M. Dokiya, *Solid State Ionics* 383 (2002) 152.
- [11] O. Yamamoto, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2423.
- [12] S.P.S. Badwal, K. Foger, *Ceramics International* 22 (1996) 257.
- [13] N.Q. Minh, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 563.
- [14] B.C.H. Steele, in: T. Takahashi (Ed.), *High Conductivity Solid Ionic Conductors*, World Scientific, Singapore (1989).
- [15] H. Tuller, A.S. Nowick, *Journal of the Electrochemical Society* 122 (1975) 255.
- [16] N. Maffei, A.K. Kuriakose, *Solid State Ionics* 107 (1998) 67.
- [17] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* 3 (1981) 359.
- [18] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ionics* 138 (2000) 91.
- [19] N. Bonanos, *Solid State Ionics* 53 (1992) 967.
- [20] J. F. Liu, A.S. Nowick, *Solid State Ionics* 50 (1992) 131.
- [21] H. Iwahara, *Solid State Ionics* 28 (1988) 573.
- [22] A.K. Demin In: Veziroglu TN, Derive C, Pottier J. editors. *Hydrogen energy progress*, Paris: MCI, IX (1992) 1527.
- [23] A. Demin, P. Tsiakaras, *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 1103.
- [24] J. B. Goodenough, *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 91.
- [25] D. Hirabayashi, A. Tomita, S. Teranishi, T. Hibino, M. Sano, *Solid State Ionics* 176 (2005) 881.
- [26] T. Hibino, K. Mizutani, T. Yajima, H. Iwahara, *Solid State Ionics* 57 (1992) 303.
- [27] K.D. Kreuer, *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 333.
- [28] J. Frenkel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 35 (1926) 652.
- [29] W. Schottky, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 29B (1935) 335.
- [30] W. Jost, *The Journal of Chemical Physics* 1 (1933) 466.
- [31] E. Koch and C. Wagner, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 38B (1937) 295.
- [32] H.U. Anderson, in *Proceedings of the 14th Riso International Symposium on Materials Science, High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors*, September 6-

- 10, 1993, Roskilde, Denmark, F.W. Poulsen, J.J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou, and M.J.L. Ostergard, (eds.) Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark (1993) 1.
- [33] H.U. Anderson, J.H. Kuo, and D.M. Sparlin, in Proceedings of the First International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, October 16-18, 1989, Hollywood, FL, S.C. Singhal (ed.), Electrochemical Society, Pennington, NJ (1989) 111.
- [34] H.U. Anderson, Solid State Ionics 52 (1992) 33.
- [35] C.B. Choudhary, H.S. Maiti and E.C. Subbarao, in Solid Electrolytes and Their Applications, E.C. Subbarao (ed.), Plenum Press, New York (1980) 1.
- [36] E.C. Subbarao, H.S. Maiti, Solid State Ionics 11 (1984) 317.
- [37] C.A.C. Sequeira, J.M.B.F. Diniz, Physica Status Solidi (A) 105 (1988) 123.
- [38] O.T. Sørensen, Ø. Johannsen and K. Clausen, in Transport-Structure Relations in Fast Ion and Mixed Conductors, F.W. Poulsen, N.H. Andersen, K. Clausen, S. Skaarup and O.T. Sørensen (eds.), Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark (1985) 93.
- [39] Ø. Johannsen, in Proceedings of International Energy Agency Workshop on Mathematical Modelling of Natural Gas Fueled Solid Oxide Fuel Cells & Systems, July 2-6, 1989, Charmey, Switzerland, Swiss Federal Office of Energy, Bern, Switzerland (1989) 99.
- [40] P. Kofstad and A. Petrov, in Proceedings of the First International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, October 16-18, 1989, Hollywood, FL, S.C. Singhal (ed.), Electrochemical Society, Pennington, NJ (1989) 287.
- [41] N. Kurita, N. Fukatsu, K. Ito, and T. Ohashi, Journal of the Electrochemical Society 142 (1995) 1552.
- [42] S.M. Haile, Acta Materialia 51 (2003) 5981.
- [43] T. Kudo, The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry. P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester ed. (1997), CRC Press, Boca Raton, FL., 195-222.
- [44] D.F. Shriver and G.C. Farrington, Chemical and Engineering News 63 (1985) 42.
- [45] J.B. Bates, J.C. Wang and N.J. Dudney, Physics Today (1982) 1.
- [46] B.B. Owens and A.G. Argue, Science 157 (1967) 308.
- [47] T. Takahashi, S. Ikeda, O. Yamamoto, Journal of the Electrochemical Society 119 (1972) 477.
- [48] T. Takahashi, S. Ikeda, O. Yamamoto, Journal of the Electrochemical Society 120 (1973) 1607.
- [49] T. Takahashi, S. Ikeda, O. Yamamoto, Journal of the Electrochemical Society 120 (1973) 647.
- [50] T. Takahashi, S. Ikeda, O. Yamamoto, Journal of the Electrochemical Society 126 (1979) 1654.
- [51] O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino and Y. Miyake, Chemistry Letters 17 (1979) 134.
- [52] G.C. Farrington and J.L. Briant, Science 204 (1979) 1371.
- [53] N. Yamazoe et al., ed., in: Chemical Sensor Technology 13 (Kodansha-Elsevier, Tokyo-Amsterdam (1992) 117.
- [54] A.B. Stambouli, E. Traversa, Renewable and Sustainable Energy Reviews 6 (2002) 433.
- [55] Fuel Cell Handbook, EG&G services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy, Seven Edition (2004).
- [56] M.M. Gonzalez Cuenca, Phd Thessis, Twente University Press, Netherlands (2002).
- [57] J. Molenda J. Molenda, K. Swiercze, W. Zajac, Journal of Power Sources 173 (2007) 657.
- [58] P. R. Acharya, Phd Thessis, Office of Graduate Studies of Texas A&M University, (2004).

- [59] Prentice, G., Encyclopedia of Physical Science and Technology. 3rd ed. Chemical Engineering, ed. Robert Meyers. (2002), Tarzana, California, U.S.A.: Ramtech Limited.
- [60] D.A. Noren, M.A. Hoffman, Journal of Power Sources 152 (2005) 175.
- [61] Fuel Cell Systems Explained, James Larminie, Andrew Dicks, John Wiley & Sons Ltd, Second Edition (2003).
- [62] Ε.Π. Τσιακάρας, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών (1993).
- [63] E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, Journal of Power Sources, In Press, Corrected Proof, Available online 22 November (2007).
- [64] E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, Journal of Power Sources, In Press, Accepted Manuscript, Available online 1 February (2008).
- [65] Electrochemical Computerized System, Technical and Programming Manual of SYSTEM 5000, Milano, Italy, Amel Instruments.
- [66] S.F. Pal'guev, Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk. Yekaterinburg (1998).
- [67] H. Iwahara, Solid State Ionics 28 (1988) 573.
- [68] H. Uchida, N. Maeda, H. Iwahara, Solid State Ionics 11 (1983) 117.
- [69] N.V. Sharova, V.P. Gorelov, Russian Journal of Electrochemistry 39 (2003) 461.
- [70] R. Glockner, M.S. Islam, T. Norby, Solid State Ionics 122 (1999) 145.
- [71] T. He, P. Ehrhart, Solid State Ionics 86 (1996) 633.
- [72] K.D. Kreuer, Solid State Ionics 122 (1999) 285.
- [73] M. Glerup, F.W. Poulsen, R.W. Berg, Solid State Ionics 148 (2002) 83.
- [74] W. Munch, G. Seifert, K.D. Kreuer, J. Majer, Solid State Ionics 86 (1996) 621.
- [75] R.C.T. Slade, N. Singh, Solid State Ionics 46 (1991) 111.
- [76] T. Scherban, Yu. M. Baikov, E. Shalkova, Solid State Ionics 66 (1999) 159.
- [77] J.R. Frade, Solid State Ionics 78 (1995) 87.
- [78] E.O. Ahlgren, Journal of Physics and Chemistry of Solids 58 (1997) 1475.
- [79] H. Iwahara, Solid State Ionics 77 (1995) 289.
- [80] A. Demin, P. Tsiakaras, International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 1103.
- [81] A.K. Demin, P.E. Tsiakaras, V.A. Sobyenin, S.Yu. Hramova, Solid State Ionics 152 (2002) 555.
- [82] A. Demin, P. Tsiakaras, E. Gorbova, S. Hramova, Journal of Power Sources 131 (2004) 231.
- [83] D. Hirabayashi, A. Tomita, S. Teranishi, T. Hibino, M. Sano, Solid State Ionics 176 (2005) 881.
- [84] F.L. Chen, O.T. Sorensen, G.Y. Meng, D.K. Peng, Journal of the European Ceramic Society 18 (1998) 1389.
- [85] W.G. Coors and D.W. Readey, Journal of the American Ceramic Society 85 (2002) 2637.
- [86] D.A. Stevenson, N. Jiang, R.M.B. Buchanan, F.E.G. Henn, Solid State Ionics 62 (1993) 279.
- [87] X.T. Su, Q.Z. Yan, X.H. Ma, W.F. Zhang, C.C. Ge, Solid State Ionics 177 (2006) 1041.
- [88] N. Bonanos, B. Ellis, K. S. Knight, M. N. Mahmood, Solid State Ionics 35 (1989) 179.
- [89] Yu. Lur'e, Handbook of Analytical Chemistry, Khimia, Moskow (1989) 447.
- [90] Yu.P. Vorobiov, A.N. Men, V.B. Fetisov, Nauka (1983) 287.
- [91] M. Preda and R. Dinescu, Revue Roumaine de Chimie 21 (1976) 1023.

- [92] K.S. Knight, Solid State Ionics 74 (1994) 109.
- [93] S. Yamaguchi, N. Yamada, Solid State Ionics 162 (2003) 23.
- [94] P. Ranran, W. Yan, Y. Lizhai, M. Zongqiang, Solid State Ionics 177 (2006) 389.
- [95] A. Chakroborty, A. Das Sharma, B. Maiti, H.S. Maiti, Materials Letters 57 (2002) 862.
- [96] D.U. Wang, D.S. Park, J. Griffith, A.S. Nowick, Solid State Ionics 2 (1981) 95.
- [97] U. Reichel, R.R. Arons, W. Schilling, Solid State Ionics 86 (1996) 639.
- [98] N.V Sharova, V.P. Gorelov, Russian Journal of Electrochemistry 41 (2005) 1001.
- [99] N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, Solid State Ionics 79 (1995) 161.
- [100] N. Taniguchi, K. Hatoh, J. Niikura, T. Gamo, H. Iwahara, Solid State Ionics 53 (1992) 998.
- [101] T. Shimura, H. Tanaka, H. Matsumoto, T. Yogo, Solid State Ionics 176 (2005) 2945.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000091500