

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΩΝ
ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ
ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ
ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΚΑΙ ΧΑΜΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ

υπό

ΜΑΡΑΓΚΟΥ ΒΑΣΙΛΙΚΗΣ

Διπλ. Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας ΠΘ, 2005

ΜΔΕ Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2008

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των

απαιτήσεων για την απόκτηση του

Διδακτορικού Διπλώματος

ΒΟΛΟΣ 2010



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

Αριθ. Εισ.:	9250/1
Ημερ. Εισ.:	14-02-2011
Δωρεά:	Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός:	Δ
	621.312 429
	MAP

© 2010 Βασιλική Μαραγκού

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών 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 Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

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

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

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τέταρτος Εξεταστής Δρ. Μποντόζογλου Βασίλειος
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

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

Έκτος Εξεταστής Δρ. Μιχαήλ Στουκίδης
Καθηγητής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών,
Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Έβδομος Εξεταστής Δρ. Γεώργιος Μαρνέλλος
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας (ΕΕΣΜΕ) του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή, κ. Παναγιώτη Τσιακάρα. Θα ήθελα λοιπόν αρχικά να ευχαριστήσω τον κ. Τσιακάρα, για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του, καθώς επίσης και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια τόσο των προπτυχιακών όσο και μεταπτυχιακών μου σπουδών. Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τους καθηγητές κκ. Νικόλαο Βλάχο, Νικόλαο Ανδρίτσο, Βασίλη Μποντόζογλου, Ερρίκο Σταπουντζή, Μιχάλη Στουκίδη και Γεώργιο Μαρνέλλο, για την προσεκτική ανάγνωση της διατριβής, τις πολύτιμες υποδείξεις και τις διορθώσεις τους.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου στους Professor Anatoly Demin, Dr Elena Gorbova και στον Υπ. Διδάκτορα Dmitry Medvedev από το Institute of High Temperature Electrochemistry της Ρωσίας καθώς επίσης στους Prof Mojie Cheng και Dr Aiyu Yan από το Dalian Institute of Chemical Physics της Κίνας, για τη συνεισφορά τους στην παρασκευή των υλικών και κυρίως για τις πολύτιμες συμβουλές τους και την άψογη συνεργασία την οποία είχαμε και εξακολουθούμε να έχουμε. Ευχαριστώ επίσης όλους τους συναδέλφους και μέλη του εργαστηρίου με τους οποίους είχα ευκαιρία να συνεργαστώ όλα τα χρόνια της παρουσίας μου στο ΕΕΣΜΕ (2004-σήμερα).

Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στη μητέρα μου Πετρούλα – ένα ευχαριστώ είναι τόσο λίγο για όσα έχει κάνει εκείνη για μένα όσο ζω - τον πατέρα μου Γιάννη και τον αγαπημένο μου αδερφό Αριστοτέλη, για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στο συνάδελφο Γιώργο Ανδρεάδη για την αγάπη, την υπομονή, την κατανόηση και την αμέριστη ηθική συμπαράσταση που έδειξε σε όλη την κοινή μας πορεία κατά τη διάρκεια των σπουδών μας, από το 2000 έως σήμερα. Η παρουσία του αποτέλεσε κίνητρο και πηγή αισιοδοξίας για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Τον ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου για αυτό που είναι.

Βασιλική Μαραγκού

Περίληψη

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελεί η διερεύνηση των ιδιοτήτων νέων ηλεκτρολυτικών και ηλεκτροκαταλυτικών υλικών για κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (*Intermediate and Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, IT & LT-SOFCs). Πιο συγκεκριμένα, στο 1^ο Κεφάλαιο παρουσιάζονται διεξοδικά οι στόχοι και τα κίνητρα για την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης διατριβής, ενώ στο 2^ο Κεφάλαιο πραγματοποιείται μία σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση της έρευνας που έχει πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια στην κατεύθυνση της μείωσης της θερμοκρασίας λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου. Στο 3^ο Κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πειραματικές διατάξεις και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το δομικό χαρακτηρισμό και τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των υλικών που μελετήθηκαν, ακολουθούμενες από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διατριβής.

Στα Κεφάλαια 4 και 5 διερευνώνται οι δομικές και ηλεκτρικές ιδιότητες καινοτόμων υλικών με στόχο την εφαρμογή τους ως ηλεκτρολύτες σε κυψελίδες καυσίμου IT-SOFCs. Αρχικά, εξετάζεται η επίδραση της σαμάρειας (Sm_2O_3) στα δομικά χαρακτηριστικά και στις ηλεκτρικές ιδιότητες του δημητρικού βαρίου (BaCeO_3). Τα οξειδία τύπου $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ τα οποία παρασκευάστηκαν μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης, παρουσιάζουν περοβσκιτική δομή με ορθορομβικές παραμορφώσεις στο εύρος των εξεταζόμενων συστάσεων ($0.00 \leq x \leq 0.20$). Βρέθηκε ότι η εισαγωγή του Sm^{+3} επιφέρει αύξηση της αγωγιμότητας, ενώ σε συστάσεις άνω των 5 mol%, επιτυγχάνεται αξιοσημείωτη αύξηση της πυκνότητας. Η μέγιστη τιμή της αγωγιμότητας παρατηρείται στην περίπτωση του δείγματος $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$. Επιπλέον, διερευνάται η επίδραση της προσθήκης διαφόρων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, MO_x (όπου $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}$ και Ti), στα δομικά χαρακτηριστικά και στις ηλεκτρικές ιδιότητες του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου ($\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ - BCG). Η εισαγωγή των συγκεκριμένων προσμίξεων σε μικρές συγκεντρώσεις (1 mol%) επιφέρει τη μείωση τόσο της θερμοκρασίας πύρωσης, όσο και της θερμοκρασίας πυροσυσσώματωσης κατά $\sim 250^\circ\text{C}$ και $\sim 150^\circ\text{C}$, αντιστοίχως, επιτρέποντας την παρασκευή στερεών οξειδίων με ικανοποιητική πυκνότητα.

Επιπλέον, η προσθήκη Cu, Zn, ή Ni επιφέρει αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, με το $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ να παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές.

Στα Κεφάλαια 6 και 7 μελετάται η επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα στις ιδιότητες μίας πρόσφατα ανακαλυφθείσας και πολλά υποσχόμενης καθόδου, κατά τη λειτουργία μίας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου σε ενδιάμεσο και χαμηλό εύρος θερμοκρασιών. Η κυψελίδα αποτελείται από κεραμο-μεταλλική άνοδο τύπου $\text{NiO}+\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (SDC), ηλεκτρολύτη δημήτριας νοθεμένης με σαμάρεια ($\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$) και περοβσκιτική κάθοδο $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF). Η λειτουργία της εξετάστηκε στο εύρος των 400-750°C, χρησιμοποιώντας ως καύσιμο H_2 κορεσμένο σε υδρατμούς. Η παρουσία του CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού, έστω και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξεως του 0.28-3.07%, επηρεάζει αρνητικά την απόδοση της κυψελίδας. Επιπλέον, βρέθηκε ότι κατά τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας, η αύξηση της συγκέντρωσης του CO_2 στην πλευρά της καθόδου επιφέρει δραστική μείωση της απόδοσης μέχρι τους 550°C κατά αντιστρεπτό τρόπο. Σε χαμηλότερες όμως θερμοκρασίες λειτουργίας, η επενέργεια του CO_2 στην ενεργότητα της καθόδου και κατ' επέκταση στην απόδοση της κυψελίδας δρα μη αντιστρεπτά. Το CO_2 δρα ανταγωνιστικά σε σχέση με το οξυγόνο για τα ίδια ενεργά κέντρα, προκαλώντας τη μείωση της ενεργότητας της καθόδου ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Το συγκεκριμένο γεγονός αποδίδεται στην ισχυρή προσρόφηση του CO_2 στην επιφάνεια της καθόδου BSCF και το σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων στις χαμηλές θερμοκρασίες των 500 και 450°C.

Τέλος, στο 8^ο Κεφάλαιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής συνοψίζονται τα κύρια συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν κατά τη μελέτη των προαναφερθέντων ηλεκτρολυτικών και ηλεκτροκαταλυτικών υλικών για εφαρμογή σε κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίων ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, ενώ παρατίθενται και ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Abstract

In the present PhD dissertation the properties of novel electrolytes and electrocatalysts for applications in Intermediate and Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT & LT-SOFCs) are investigated. Initially, in the 1st Chapter, the aims and the motives that drove to the investigation of the specific materials are presented, whereas in the 2nd Chapter, a brief review of the research efforts that have been made towards the reduction of the operation temperature of SOFCs is cited. The experimental apparatus and the experimental techniques that were used in order to determine the structural, electrical and electrochemical properties of the materials under investigation are presented in the 3rd Chapter, followed by the experimental results. In Chapters 4 and 5, the structural and electrical characterization of novel solid electrolytes for IT-SOFCs are studied, while in Chapters 6 and 7, the effect of carbon dioxide on the electrocatalytic properties of a recently discovered and highly promising cathode are investigated, during the operation of a single SOFC in the low and intermediated temperature interval.

More precisely, in the 4th Chapter the structural and electrical properties of samarium-doped barium cerate perovskites, $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ (where $0.00 \leq x \leq 0.20$), prepared by following the solid state reaction method, are investigated. According to the X-ray diffraction patterns, the solid solutions $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ present cubic perovskite structure with orthorhombic distortions. The relative density of the prepared samples corresponds to ~87% in the case of compositions $0.02 \leq x \leq 0.05$, whereas in the case of $0.05 < x \leq 0.20$ to ~94%. Their electrical conductivity is studied in the temperature interval of 600-900°C, both in wet air and in wet hydrogen atmosphere, by four point dc technique. According to the experimental results, the maximum conductivity values are observed in the case of $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$. Finally, the aforementioned sample presents also the same thermal expansion co-efficient with the one of the widely used yttria-stabilised zirconia electrolyte, which allows the use of the same electrode materials for a cell based on the abovementioned ceramic material as the ones for zirconia based cells, as well as the same interconnect materials.

In the 5th Chapter the effect of various oxides of transition elements' addition, MO_x (where $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ti}$), both on the densification behaviour and the electrical conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics is investigated. All the samples were prepared via solid state reaction. It was found that the introduction of the specific sintering

additives in small compositions (1 mol% in the B position) reduces both sintering temperature by $\sim 250^{\circ}\text{C}$ and $\sim 150^{\circ}\text{C}$, respectively, promoting simultaneously the densification process. The relative density of the co-doped samples is $\sim 95\%$ in the case of Cu, Ni and Co, $\sim 91\%$ in the case of Zn, Ti and Fe, whereas in the case of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ it corresponds to $\sim 86\%$. The electrical conductivity of the $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ samples sintered at 1450°C is comparable to the one of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, sintered at 1600°C , both in oxidizing and reducing atmospheres. Among them, the Cu- and Zn-containing samples attain significantly higher values of conductivity. Further investigation of copper addition in various concentrations ($\text{BaCe}_{0.90-y}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, $0.00 \leq y \leq 0.10$) indicated that the maximum value of conductivity is obtained in the case of $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (87 mS cm^{-1} at 900°C and 17 mS cm^{-1} at 600°C). In reducing atmosphere, the respective values of conductivity were found to be lower due to the absence of hole conductivity. Finally, during the investigation of the addition of cobalt oxide in different compositions ($\text{BaCe}_{0.90-x}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$, $0.00 \leq x \leq 0.07$), it was found that its presence results in the decrease of the conductivity in wet air atmosphere. However, in reducing atmosphere the observed decrease is very small, in the case of $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ sample, leading to the conclusion that cobalt can be effectively employed as a sintering additive of gadolinium doped barium cerate.

In the 6th Chapter, initially, the operation of a single-SOFC comprised of the cermet anode $\text{NiO}+\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (SDC), the mixed ionic-electronic solid electrolyte $\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ and the perovskite cathode $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) is studied, in the intermediate temperature interval of $600\text{--}750^{\circ}\text{C}$. Humidified hydrogen is supplied as the fuel and oxygen as the oxidant. Thereafter, the effect of the existence of small amounts of carbon dioxide in the oxidant gas line is examined on both the catalytic activity of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and the cell performance. According to the experimental results, the presence of CO_2 , even at very low concentrations ($0.28\text{--}3.07\%$) influences dramatically the fuel cell performance. Additionally, it was found that during the decrease of the operation temperature, the increase of CO_2 concentration in the cathode side results in the rapid decrease of its performance up to 550°C in a reversible way. A further decrease of the operation temperature deteriorates the SOFC performance irreversibly. However, the cell performance can be recovered after treatment at 800°C in pure oxygen. It is also shown that as the CO_2 content increases, the rate of oxygen

electrochemical reduction decreases and the corresponding apparent activation energy increases linearly. It is concluded that carbon dioxide and temperature, acting in a synergetic way, decrease the cathode activity for oxygen reduction. This behaviour could be attributed to the strong carbon dioxide adsorption on the BSCF surface and to the formation of carbonates at temperatures as low as 500 and 450°C.

In order to further clarify the effect of CO₂ on the performance of the abovementioned fuel cell at lower temperatures, the latter's operation at the interval of 400-500°C is examined in detail in Chapter 7. According to the presenting results, the existence of CO₂ in the oxidant gas line at low concentrations (~0.3%), decreases significantly the cell performance. Furthermore, both the potentiostatic transients and the open circuit voltage measurements that were carried out, show that the active sites of the cathode catalyst for oxygen reduction reaction were occupied by the competitive adsorption of carbon dioxide molecules. Thereafter, the effect of CO₂ on the chemical stability of BSCF cathode is studied at 450°C through a series of techniques. During the exposure of BSCF at the gas mixture of 1% CO₂/O₂ for 24 h at 450°C, the X-ray photoelectron spectroscopy, the temperature programmed desorption and the X-ray diffraction measurements, strongly evidenced the formation of carbonates involving strontium and possibly barium. Additionally, the scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy analyses of the BSCF cathode surface, after treatment in CO₂/O₂ environment at 450°C, showed small particles on the surface probably associated with a carbonate phase and a segregated phase of the perovskite. The presence of a carbonate layer was confirmed and the surface enrichment with strontium and barium elements was revealed. Finally, both ohmic and polarization resistances increased gradually with the introduction of CO₂ in the oxidant stream, which could be interpreted by the decreased oxygen reduction kinetics and the formation of the carbonate insulating layer.

In the last Chapter of the present Thesis, the main conclusions that were reached through the experimental investigation of the abovementioned electrolytic and electrocatalytic materials for applications in intermediate and low temperature SOFCs are summarized, proposing at the same time suggestions for future research.

Πίνακας Περιεχομένων

	Σελίδα
Κεφάλαιο 1: Αντικείμενο & Στόχοι της διδακτορικής διατριβής.....	1
1.1 Εισαγωγή.....	2
1.2 Στόχοι της διατριβής.....	3
Αναφορές Κεφαλαίου 1.....	6
Κεφάλαιο 2: Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Ενδιάμεσων & Χαμηλών Θερμοκρασιών: Θεωρητικό Υπόβαθρο & Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	8
Περίληψη.....	9
2.1 Εισαγωγή στην Τεχνολογία των Κυψελίδων Καυσίμου Στερεού Οξειδίου.....	10
2.2 Κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (<i>Intermediate & Low Temperature SOFCs / IT- & LT-SOFCs</i>).....	18
2.3 Ηλεκτρολύτες για κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών.....	20
2.3.1 Ηλεκτρολύτες βασιζόμενοι στη ζirkονία (<i>ZrO₂-based electrolytes</i>)...	26
2.3.2 Ηλεκτρολύτες βασιζόμενοι στη δημήτρια (<i>CeO₂-based electrolytes</i>)...	33
2.3.3 Ηλεκτρολύτες βασιζόμενοι στα οξείδια LaGaO ₃ (<i>LaGaO₃-based electrolytes</i>).....	37
2.3.4 Ηλεκτρολύτες βασιζόμενοι σε οξείδια του βισμούθιου (<i>Bi₂O₃-based electrolytes</i>).....	39
2.3.5 Πρωτονιακοί αγωγοί.....	40
2.4 Άνοδοι κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών.....	46
2.5 Κάθοδοι για κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών.....	48
2.6 Τροφοδοσία κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών.....	51
2.7 Συμπεράσματα.....	53

Αναφορές Κεφαλαίου 2	55
Κεφάλαιο 3: Πειραματική διάταξη και τεχνικές	66
Περίληψη	67
3.1 Εισαγωγή	68
3.2 Πειραματικές Διατάξεις	68
3.2.1 Πειραματική Διάταξη Συστήματος Μετρήσεων Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας	68
3.2.2 Πειραματική Διάταξη Μοναδιαίας Κυψελίδας SOFC	71
3.3 Σύστημα τροφοδοσίας αερίων	73
3.3.1 Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας	73
3.4 Σύστημα Ανάλυσης	74
3.4.1 Αναλυτές αερίων	74
3.4.2 Φασματογράφος μάζας	75
3.4.3 Σύστημα Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων	76
3.5 Πειραματικές Τεχνικές	77
3.5.1 Τεχνική τεσσάρων σημείων συνεχούς ρεύματος (<i>4 point dc technique</i>)	77
3.5.2 Περίθλαση ακτίνων X (<i>X-ray Diffraction - XRD</i>)	78
3.5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία	81
3.5.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (<i>Transmission Electron Microscopy - TEM</i>)	81
3.5.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (<i>Scanning Electron Microscopy - SEM</i>)	84
3.5.6 Φασματομετρία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDS ή EDX</i>)	85
3.5.7 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (<i>X-ray photoelectron spectroscopy - XPS</i>)	85
3.5.8 Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS</i>)	86
Αναφορές Κεφαλαίου 3	88
Κεφάλαιο 4: Ηλεκτρολύτες Κυψελίδων Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών: I. Επίδραση της σαμάρειας στις ιδιότητες	

του δημητρικού βαρίου.....	89
Περίληψη.....	90
4.1 Εισαγωγή - Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	91
4.2 Πειραματικό Μέρος.....	98
4.3 Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση.....	99
4.4 Συμπεράσματα.....	109
Αναφορές Κεφαλαίου 4.....	110
Κεφάλαιο 5: Ηλεκτρολύτες Κυψελίδων Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών: II. Επίδρασης της προσθήκης μετάλλων μετάπτωσης στις ιδιότητες του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου.....	115
Περίληψη.....	116
5.1 Εισαγωγή - Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	117
5.2 Πειραματικό Μέρος.....	119
5.3 Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση.....	121
5.3.1 Επίδραση της προσθήκης διαφορετικών μετάλλων μετάπτωσης στις ιδιότητες του $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$	121
5.3.2 Επίδραση της προσθήκης διαφορετικών ποσοστών του Cu στις ιδιότητες του $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$	126
5.3.3 Επίδραση της προσθήκης διαφορετικών ποσοστών του Co στις ιδιότητες του $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$	136
5.4 Συμπεράσματα.....	146
Αναφορές Κεφαλαίου 5.....	148
Κεφάλαιο 6: Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Ενδιάμεσων και Χαμηλών Θερμοκρασιών τύπου $\text{Ni}+\text{SDC}/\text{SDC}/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$: I. Επίδραση του CO_2 στην ενεργότητα της καθόδου.....	151
Περίληψη.....	152
6.1 Εισαγωγή - Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	153
6.2 Πειραματικό Μέρος.....	156
6.3 Πειραματικά αποτελέσματα.....	158
6.3.1 Επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα στην απόδοση της κυψελίδας.....	158
6.3.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του CO_2 στην πυκνότητα ρεύματος.....	

υπό σταθερό δυναμικό.....	162
6.3.3 Επίδραση του CO ₂ στο ρυθμό της ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξυγόνου.....	167
6.3.4. Επίδραση της συγκέντρωσης του CO ₂ στην αντίσταση της κυψελίδας.....	169
6.4 Συμπεράσματα.....	174
Αναφορές Κεφαλαίου 6.....	175
Κεφάλαιο 7: Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Ενδιάμεσων και Χαμηλών Θερμοκρασιών τύπου Ni+SDC/SDC/Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}:	
II. Επίδραση του CO ₂ στη χημική σταθερότητα της καθόδου.....	179
Περίληψη.....	180
7.1 Εισαγωγή - Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	181
7.2 Πειραματικό Μέρος.....	183
7.2.1 Παρασκευή μοναδιαίας κυψελίδας.....	183
7.2.2 Χαρακτηρισμός της καθόδου BSCF.....	184
7.3 Πειραματικά αποτελέσματα.....	186
7.3.1 Λειτουργία και σταθερότητα της μοναδιαίας κυψελίδας σε χαμηλές θερμοκρασίες.....	186
7.3.2 Αναλύσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες -X.....	194
7.3.3 Αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.....	197
7.3.4 Αναλύσεις θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO ₂ και περίθλασης ακτίνων X.....	200
7.3.5 Μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης.....	202
7.4 Συμπεράσματα.....	204
Αναφορές Κεφαλαίου 7.....	205
Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα & Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	
Περίληψη.....	209
8.1 Εισαγωγή.....	210
8.2 Συμπεράσματα διδακτορικής διατριβής.....	212
8.2.1 Ηλεκτρολύτες Κυψελίδων Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών: I. Επίδραση της σαμάρειας στις ιδιότητες του δημητρικού βαρίου.....	212

8.2.2 Ηλεκτρολύτες Κυψελίδων Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών: II. Επίδραση της προσθήκης μετάλλων μετάπτωσης στις ιδιότητες του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου.....	213
8.2.3 Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Ενδιάμεσων και Χαμηλών Θερμοκρασιών τύπου $Ni+SDC/SDC/Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$:	
I. Επίδραση του CO_2 στην ενεργότητα της καθόδου.....	214
8.2.4 Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Χαμηλών και Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών τύπου $Ni+SDC/SDC/Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$:	
II. Επίδραση του CO_2 στη χημική σταθερότητα της καθόδου.....	215
8.3 Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα.....	216
Αναφορές Κεφαλαίου 8	218

Κατάλογος Πινάκων

	Σελίδα
Πίνακας 4.1: Πλεγματικές σταθερές και όγκος μοναδιαίας κυψελίδας των δειγμάτων $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$).....	100
Πίνακας 5.1: Πλεγματικές σταθερές και σχετική πυκνότητα των δειγμάτων $BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ και $BaCe_{0.89}Gd_{0.10}M_{0.01}O_{3-\delta}$ ($M = Cu, Ni, Co, Zn, Fe, Ti$). 122	
Πίνακας 5.2: Πλεγματικές σταθερές, όγκος μοναδιαίας κυψελίδας και σχετική πυκνότητα (ρ_{rel}) των δειγμάτων $BaCe_{0.9-y}Gd_{0.1}Cu_yO_{3-\delta}$ ($0.01 \leq y \leq 0.07$).....	127
Πίνακας 5.3: Πλεγματικές σταθερές, όγκος μοναδιαίας κυψελίδας και σχετική πυκνότητα (ρ_{rel}) των δειγμάτων $BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ πυροσυσσωματωμένων στους $1600^\circ C$ και $1450^\circ C$ και των νοθευμένων με κοβάλτιο $BaCe_{0.90-x}Gd_{0.10}Co_xO_{3-\delta}$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) πυροσυσσωματωμένων στους $1450^\circ C$ ($Pmcn$).....	138

Κατάλογος Σχημάτων

	Σελίδα
Σχήμα 2.1: Συνοπτική ταξινόμηση των διαφορετικών τύπων κυψελίδων καυσίμου (Αναπαραγωγή από [2]).....	10
Σχήμα 2.2: Εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου (Αναπαραγωγή από [1]).....	11
Σχήμα 2.3: Αρχή λειτουργίας μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου (single SOFC).....	12
Σχήμα 2.4: Συστατικά στοιχεία διατάξεων SOFC και τα κύρια χαρακτηριστικά τους.....	13
Σχήμα 2.5: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας μίας κυψελίδας καυσίμου (Αναπαραγωγή από [5]).....	14
Σχήμα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών τύπων υποστήριξης κυψελίδων τύπου SOFC: κυψελίδα υποστηριζόμενη (α) στον ηλεκτρολύτη (β) στην άνοδο (γ) στην κάθοδο (δ) σε πορώδες υπόστρωμα (ε) στη διασύνδεση (Αναπαραγωγή από [9]).....	18
Σχήμα 2.7: Ιοντική αγωγιμότητα διαφορετικών ηλεκτρολυτών στερεού οξειδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας [YSB: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$, LSGMC: $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ ($x \approx 0.8$, $y \approx 0.8$, $z \approx 0.085$), CGO: $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, SSZ: $(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.2}$, YDC: $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.96}$, CDC: $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.8}$, YSZ: $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$, CaSZ: $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$] (Πειραματικά δεδομένα από [2, 28]).....	21
Σχήμα 2.8: Συσχέτιση της σύστασης, της μικροδομής και των τεχνικών παρασκευής με την αγωγιμότητα πολυκρυσταλλικών υλικών σε δεδομένη ατμόσφαιρα και θερμοκρασία (Αναπαραγωγή από [31]).....	22
Σχήμα 2.9 Σχηματική απεικόνιση εγγενών σημειακών ατελειών σε έναν κρύσταλλο σύστασης MX: (α) ζεύγος ατελειών τύπου Frenkel, (β) ιδανικός κρύσταλλος και (γ) ζεύγος ατελειών τύπου Schottky (Αναπαραγωγή από [30]).....	25
Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση της ημίσειας μοναδιαίας κυψελίδας ZrO_2 (δομή φθορίτη) νοθευμένης με οξείδιο τριθενούς μετάλλου Y_2O_3 (Αναπαραγωγή από [39]).....	27

Σχήμα 2.11: Αγωγιμότητα της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (YSZ) ή σκάνδια (ScSZ) συναρτήσει της περιεκτικότητας της πρόσμιξης στους 1000°C σε ατμόσφαιρα αέρα (Αναπαραγωγή από [61]).....	31
Σχήμα 2.12: Επίδραση της ιοντικής ακτίνας του υλικού νόθευσης στην ιοντική αγωγιμότητα και στην ενέργεια ενεργοποίησης στερεών ηλεκτρολυτών οι οποίοι βασίζονται στη ZrO_2 [27, 56, 62].....	32
Σχήμα 2.13: Φθοριτική δομή της δημήτριας (CeO_2 - μεγάλες σφαίρες: Ce, μικρές σφαίρες: O) [66].....	33
Σχήμα 2.14: Ιοντική αγωγιμότητα διαφορετικών οξειδίων νοθευμένης δημήτριας στους 800°C συναρτήσει της ιοντικής ακτίνας του κατιόντος πρόσμιξης (Αναπαραγωγή από [36, 41]).....	35
Σχήμα 2.15: (α) Πρόβλεψη της υπέρτασης και της απόδοσης για μία κυψελίδα τύπου SOFC με ηλεκτρολύτη CGO και (β) του ηλεκτρονιακού ρεύματος διαρροής συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος της κυψελίδας, για το θερμοκρασιακό εύρος των 500-650°C (όπου R_a και R_c οι ειδικές αντιστάσεις επιφάνειας της ανόδου και της καθόδου, αντίστοιχα (Αναπαραγωγή από [2]).....	36
Σχήμα 2.16: Δομή περοβσκιτών $LaCaO_3$ (οκτάεδρα: GaO_6 , μεγάλες σφαίρες La) [66].....	37
Σχήμα 2.17: Ολική αγωγιμότητα διαφόρων οξειδίων βασιζόμενων στο Bi_2O_3 [57, 107, 110].....	39
Σχήμα 2.18: Κρυσταλλική δομή του περοβσκίτη $BaZrO_3$ (Αναπαραγωγή από [5]).....	41
Σχήμα 2.19: Αγωγιμότητα των κύριων περοβσκιτικών πρωτονιακών αγωγών [129] και σύγκριση με τον ευρέως χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολύτη YSZ (Αναπαραγωγή από [11]).....	42
Σχήμα 2.20: Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου με ηλεκτρολύτη αγωγό πρωτονίων.....	43
Σχήμα 2.21: Μετακίνηση των πρωτονίων σε ένα περοβσκιτικό οξείδιο (Αναπαραγωγή από [138]).....	44
Σχήμα 2.22: Όρια τριεπιφάνειας (<i>Triple - phase boundaries TPBs</i>) των ηλεκτροδίων των SOFCs στα οποία λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές	

αντιδράσεις. Οι μικτοί αγωγοί παρουσιάζουν μεγαλύτερη ηλεκτροχημική επιφάνεια (Αναπαραγωγή από [36]).....	46
Σχήμα 3.1: Φωτογραφίες διάταξης μετρήσεων ηλεκτρικής αγωγιμότητας....	69
Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση του συστήματος μετρήσεων ηλεκτρικής αγωγιμότητας των στερεών ηλεκτρολυτών: 1. Φούρνος 2. Είσοδος αέρα εσωτερικά του σωλήνα YSZ 3. Σωλήνας YSZ 4. Έξοδος αέρα από τον σωλήνα YSZ 5. Δείγμα 6. Ηλεκτροχημικός αισθητήρας 7. Ηλεκτροχημική αντλία 8. Σωλήνας quartz 9. Είσοδος αέρα ή υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς 10. Έξοδος αέρα ή υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς 11. Θερμοστοιχείο 12. Κεφαλή από Teflon.....	70
Σχήμα 3.3: Φωτογραφία πειραματικής διάταξης μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου.....	71
Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση διάταξης μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου: 1. Κεραμικός σωλήνας αλουμίνας 2. Σωλήνες χαλαζία (quartz) τροφοδοσίας αερίων 3. Σύρματα αργύρου 4. Μοναδιαία κυψελίδα 5. Πλέγματα αργύρου 6. Μεταλλικές κεφαλές 7. Ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL 5000 8. Φούρνος 9. Θερμοστοιχείο 10. Είσοδος αερίων καθόδου 11. Έξοδος αερίων καθόδου 12. Είσοδος αερίων ανόδου 13. Έξοδος αερίων καθόδου.....	72
Σχήμα 3.5: Ψηφιακά ροόμετρα μάζας.....	73
Σχήμα 3.6: Ροόμετρο φουσαλίδας.....	74
Σχήμα 3.7: Αναλυτές αερίων.....	75
Σχήμα 3.8: Φασματογράφος μάζας.....	76
Σχήμα 3.9: Ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL 5000.....	77
Σχήμα 3.10: Μέτρηση αγωγιμότητας στερεού με τη μέθοδο των 4 σημείων συνεχούς ρεύματος.....	77
Σχήμα 3.11: Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [5].....	79
Σχήμα 3.12: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X (Αναπαραγωγή από [6]).....	80
Σχήμα 3.13: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (<i>Transmission Electron Microscope-TEM</i>) (Αναπαραγωγή από [12]).....	82
Σχήμα 3.14: Η πορεία των ηλεκτρονίων σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	

διέλευσης (Αναπαραγωγή από [13]).	83
Σχήμα 4.1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$).	99
Σχήμα 4.2: Μικρογραφίες SEM των δειγμάτων (α) $\text{BaCe}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, (β) $\text{BaCe}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ και (γ) $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$.	102
Σχήμα 4.3: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των παρασκευασθέντων δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$), σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.	102
Σχήμα 4.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των παρασκευασθέντων δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$), σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.	103
Σχήμα 4.5: Επίδραση του ποσοστού πρόσμιξης της σαμάρειας στην ενέργεια ενεργοποίησης (E_{act}) σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.	104
Σχήμα 4.6: Επίδραση του ποσοστού πρόσμιξης της σαμάρειας στην ενέργεια ενεργοποίησης (E_{act}) σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.	105
Σχήμα 4.7: Επίδραση του ποσοστού πρόσμιξης της σαμάρειας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	106
Σχήμα 4.8: Επίδραση της θερμοκρασίας στη σχετική γραμμική διαστολή του συστήματος $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$.	107
Σχήμα 4.9: Επίδραση του ποσοστού του σαμάρειου στο συντελεστή θερμικής διαστολής.	108
Σχήμα 5.1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ και $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ti}$).	121
Σχήμα 5.2: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) των δειγμάτων (α) $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$, (β) $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, (γ) $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ και (δ) $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$.	122
Σχήμα 5.3: Μικρογραφίες SEM των δειγμάτων (α) $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, (β) $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ και (γ) $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$.	123
Σχήμα 5.4: Εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία για τα δείγματα BaCeO_3 (■), $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ (●) και $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, όπου $\text{M} = \text{Cu}$ (■), Zn (◆), Ni (▲), Co (□), Ti (◇), Fe (○) σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε	

υδρατμούς.....	124
Σχήμα 5.5: Εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία για τα παρασκευασθέντα δείγματα BaCeO_3 (\boxplus), $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ (\bullet) και $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, όπου $\text{M} = \text{Cu}$ (\blacksquare), Zn (\blacklozenge), Ni (\blacktriangle), Co (\square), Ti (\diamond), Fe (\circ) σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.....	124
Σχήμα 5.6: Τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για τα δείγματα BaCeO_3 (BCG), $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ (BCGO) και $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, ($\text{M} = \text{Cu}$, Zn , Ni , Co , Ti , Fe), σε ατμόσφαιρα αέρα ή υδρογόνου κορεσμένη σε υδρατμούς.....	125
Σχήμα 5.7: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.90-y}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.01 \leq y \leq 0.07$).....	126
Σχήμα 5.8: Μικρογραφίες SEM των δειγμάτων (α) $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ ($T_{\text{πυρ.}}=1600^\circ\text{C}$ για 3 h) και (β) $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, (γ) $\text{BaCe}_{0.87}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ και (δ) $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($T_{\text{πυρ.}}=1450^\circ\text{C}$ για 3 h)...	128
Σχήμα 5.9: Εξάρτηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ από τη θερμοκρασία σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.....	129
Σχήμα 5.10: Επίδραση της προσθήκης του Gd στην αγωγιμότητα των $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.....	130
Σχήμα 5.11: Εξάρτηση των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης από το ποσοστό x του Gd στα δείγματα $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε ατμόσφαιρα αέρα.....	131
Σχήμα 5.12: Επίδραση της προσθήκης του Gd (x , mol%) στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς στο εύρος των $600-900^\circ\text{C}$	131
Σχήμα 5.13: Εξάρτηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) από τη θερμοκρασία σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.....	132
Σχήμα 5.14: Εξάρτηση των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης από το ποσοστό x του Gd στα δείγματα $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ σε ατμόσφαιρα αέρα.....	132
Σχήμα 5.15: Εξάρτηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.90-y}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq y \leq 0.10$) από την περιεκτικότητα σε χαλκό (y), στο θερμοκρασιακό εύρος των $600-900^\circ\text{C}$, σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.....	133
Σχήμα 5.16: Εξάρτηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.90-y}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$	

(0.00≤y≤0.10) από τη θερμοκρασία σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.....	134
Σχήμα 5.17: Εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης από το ποσοστό του χαλκού στα δείγματα $\text{BaCe}_{0.90-y}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.....	134
Σχήμα 5.18: Εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία για τα δείγματα $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ και $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ σε διαφορετικές ατμόσφαιρες.....	135
Σχήμα 5.19: Φάσματα XRD των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ και $\text{BaCe}_{0.90-x}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (0.00<x≤0.10) πυροσυσσωματωμένα στους 1450°C για 3 h.....	137
Σχήμα 5.20: Μικρογραφίες SEM των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.90-x}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (α) x = 0.00 ($T_{\text{πυρ}} = 1600^\circ\text{C}$) και (β) x = 0.01, (γ) x = 0.03, (δ) x = 0.05, (ε) x = 0.07 και (στ) x = 0.10 ($T_{\text{πυρ}} = 1450^\circ\text{C}$).....	138
Σχήμα 5.21: Ισόθερμες καμπύλες αγωγιμότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας σε Co για τα δείγματα $\text{BaCe}_{0.90-x}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (0.00≤x≤0.10) σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.....	139
Σχήμα 5.22: Εξάρτηση της ολικής αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (0.00<x≤0.10) σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.....	142
Σχήμα 5.23: Τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης της ολικής αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.90-x}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (0.00≤x≤0.10) συναρτήσει της περιεκτικότητας σε Co για τα θερμοκρασιακά εύρη των 600-750°C και 750-900°C.....	143
Σχήμα 5.24: Εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ και $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ από τη θερμοκρασία, σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς και υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.....	144
Σχήμα 6.1: Διάταξη κυψελίδας καυσίμου απλού θαλάμου (Αναπαραγωγή από [29]).....	155
Σχήμα 6.2: Μοναδιαία κυψελίδα καυσίμου τύπου NiO+SDC/SDC/BSCF...	157
Σχήμα 6.3: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των παρασκευασθέντων κόνεων $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) και $\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (SDC).....	158
Σχήμα 6.4: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου παρουσία και απουσία διαφορετικών ποσοστών CO_2	

στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στους 600°C.....	159
Σχήμα 6.5: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου παρουσία και απουσία διαφορετικών ποσοστών CO ₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στους 650°C.....	161
Σχήμα 6.6: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου παρουσία και απουσία διαφορετικών ποσοστών CO ₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στους 700°C.....	161
Σχήμα 6.7: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου παρουσία και απουσία διαφορετικών ποσοστών CO ₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στους 750°C.....	162
Σχήμα 6.8: Πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου υπό σταθερό δυναμικό 0.5 V στους 600°C. Τροφοδοσία καθόδου 120 ml cm ⁻¹ 10% CO ₂ /O ₂ ή 10% N ₂ /O ₂ . Τροφοδοσία ανόδου 100 ml cm ⁻¹ H ₂ +3% H ₂ O.....	163
Σχήμα 6.9: Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψελίδας στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-700°C κατά την εισαγωγή διαφορετικών ποσοστών CO ₂	164
Σχήμα 6.10: Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψελίδας στο θερμοκρασιακό εύρος των 500-600°C κατά την (α) εισαγωγή 3.07% CO ₂ και (β) την τροφοδοσία καθαρού οξυγόνου στην κάθοδο.....	165
Σχήμα 6.11: Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψέλης κατά την εισαγωγή 0.28% CO ₂ στους 500 και 450°C.....	166
Σχήμα 6.12: Ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου (I/2F) συναρτήσει του ποσοστού του CO ₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-700°C.....	167
Σχήμα 6.13: Διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού ηλεκτροχημικής αναγωγής του O ₂ , παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων CO ₂ στην κάθοδο.....	169
Σχήμα 6.14: Ενέργεια ενεργοποίησης συναρτήσει του ποσοστού του CO ₂	169
Σχήμα 6.15: Φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης της μοναδιαίας κυψελίδας στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-700°C κατά την τροφοδοσία διαφορετικών μιγμάτων CO ₂ /O ₂	170
Σχήμα 6.16: Αντίσταση διεπιφάνειας και ωμική αντίσταση της κυψελίδας για διαφορετικά ποσοστά CO ₂ στη γραμμή τροφοδοσίας της καθόδου στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-700°C.....	171

Σχήμα 6.17: Σύγκριση των φασμάτων ηλεκτροχημικής εμπεδησης της μοναδιαίας κυψελίδας στους 600°C με διαφορετικές αναλογίες CO ₂ /O ₂ στη γραμμή τροφοδοσίας της καθόδου.....	172
Σχήμα 7.1: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της μοναδιαίας κυψελίδας στο εύρος των 400-500°C απουσία διοξειδίου του άνθρακα στην κάθοδο. Τροφοδοσία καθόδου: 100 ml cm ⁻¹ O ₂ /N ₂ . Τροφοδοσία ανόδου: 100 ml cm ⁻¹ H ₂ +3%H ₂ O.....	186
Σχήμα 7.2: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της μοναδιαίας κυψελίδας στο εύρος των 400-500°C κατά την παρουσία 0.3% διοξειδίου του άνθρακα στην κάθοδο. Τροφοδοσία καθόδου: 100 ml cm ⁻¹ O ₂ /N ₂ . Τροφοδοσία ανόδου: 100 ml cm ⁻¹ H ₂ +3%H ₂ O.....	187
Σχήμα 7.3: Μετρήσεις δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου κατά την εισαγωγή 0.6% CO ₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στους 500°C.....	188
Σχήμα 7.4: Μετρήσεις δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου κατά την εισαγωγή 0.6% CO ₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στους 400°C.....	189
Σχήμα 7.5: Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψελίδας στους 500°C κατά την εισαγωγή 0.3% CO ₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού.....	190
Σχήμα 7.6: Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψελίδας στους 400°C κατά την εισαγωγή 0.3% CO ₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού.....	191
Σχήμα 7.7 Πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου υπό σταθερό δυναμικό 0.4 V στους 450°C. Τροφοδοσία καθόδου (t=0) 100 ml min ⁻¹ 1% CO ₂ /O ₂ και ανόδου 100 ml min ⁻¹ H ₂ +3%H ₂ O (τα τόξα υποδεικνύουν τις χρονικές στιγμές κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις V-I και P-I των Σχημάτων 7.8 και 7.9).....	192
Σχήμα 7.8: Χαρακτηριστικές καμπύλες δυναμικού της κυψελίδας συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος στους 450°C κατά την απουσία και την παρουσία 1% CO ₂ /O ₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού. Τροφοδοσία ανόδου 100 ml min ⁻¹ H ₂ +3%H ₂ O.....	193
Σχήμα 7.9: Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ισχύος της κυψελίδας συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος στους 450°C κατά την απουσία και την	

παρουσία 1% CO ₂ /O ₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού.	
Τροφοδοσία ανόδου 100 ml min ⁻¹ H ₂ +3%H ₂ O.....	193
Σχήμα 7.10: Φάσματα XPS της καθόδου BSCF πριν από την έκθεσή της σε CO ₂ : (α-β) των στοιχείων της θέσης A του περοβσκίτη ABO ₃ , (γ-δ) των στοιχείων της θέσης B του περοβσκίτη και (ε-στ) των εσώτερων ενεργειακών σταθμών O 1s και C 1s.....	194
Σχήμα 7.11: Σύγκριση των φασμάτων XPS των κορυφών C 1s και Sr 3p πριν και μετά από την έκθεση της καθόδου BSCF σε 1% CO ₂ /O ₂ για 24 h στους 450°C.....	195
Σχήμα 7.12: Σύγκριση των φασμάτων XPS της κορυφής O 1s πριν και μετά από την έκθεση της καθόδου BSCF σε 1% CO ₂ /O ₂ για 24 h στους 450°C.....	196
Σχήμα 7.13: Σύγκριση των φασμάτων XPS της κορυφής Co 3p πριν και μετά από την έκθεση της καθόδου BSCF σε 1% CO ₂ /O ₂ για 24 h στους 450°C.....	197
Σχήμα 7.14: Μικρογραφία SEM της καθόδου BSCF πριν από την έκθεσή της σε 1% CO ₂ /O ₂	197
Σχήμα 7.15: Μικρογραφία SEM της καθόδου BSCF μετά από την έκθεσή της σε 1% CO ₂ /O ₂ για 24 h στους 450°C.....	198
Σχήμα 7.16: Μικρογραφία SEM των μικρών σωματιδίων που ανιχνεύθηκαν στην επιφάνεια της καθόδου BSCF μετά από την έκθεσή της σε 1% CO ₂ /O ₂ για 24 h στους 450°C.....	198
Σχήμα 7.17: Σύγκριση των φασμάτων EDX του καθοδικού στρώματος και των μικρών σωματιδίων μετά από την έκθεση σε CO ₂ για 24 h στους 450°C..	199
Σχήμα 7.18: Μετρήσεις εκρόφησης σε προγραμματισμένη θερμοκρασία (TPD) έπειτα από έκθεση της καθόδου σε 1% CO ₂ /O ₂ για 24 h στους 450°C.....	200
Σχήμα 7.19: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των κόνεων BSCF (α) πριν και (β) μετά από την έκθεση σε 1% CO ₂ /O ₂ για 24 h στους 450°C: p-περοβσκίτης, ο-ανθρακική ένωση, Δ-BaO, □-άγνωστη φάση.....	201
Σχήμα 7.20: Μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) κατά την έκθεση της καθόδου σε 1% CO ₂ /O ₂ για 24 h στους 450°C.....	202

Κεφάλαιο 1

Αντικείμενο & Στόχοι της διδακτορικής διατριβής

1.1 Εισαγωγή

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (*Solid Oxide Fuel Cells - SOFCs*) αποτελούν υψηλά υποσχόμενες διατάξεις παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος. Έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας ως εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, καθώς συνδυάζουν τη δυνατότητα επίτευξης υψηλών αποδόσεων και την περιβαλλοντικά φιλική λειτουργία. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη χρήση υδρογόνου ως καυσίμου, το παραγόμενο προϊόν είναι το νερό, ενώ οι συγκεκριμένες διατάξεις παρέχουν επιπλέον ευελιξία ως προς την επιλογή του καυσίμου, εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους ($>800^{\circ}\text{C}$). Ωστόσο, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας συνοδεύεται και από μία σειρά μειονεκτημάτων. Στα εν λόγω προβλήματα περιλαμβάνονται το υψηλό κόστος των χρησιμοποιούμενων υλικών, η αλληλεπίδραση και η υποβάθμιση των συστατικών στοιχείων της κυψελίδας και οι ασυμβατότητες των συντελεστών θερμικής διαστολής των επιμέρους συστατικών. Τα προαναφερθέντα προβλήματα, περιορίζουν με τη σειρά τους το χρόνο ζωής και την αξιοπιστία των συγκεκριμένων διατάξεων, παρεμποδίζοντας την εμπορευματοποίηση τους.

Εξαιτίας όλων των παραπάνω προβλημάτων, τις τελευταίες δύο δεκαετίες μέρος των ερευνητικών προσπαθειών στο πεδίο των κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου (*SOFCs*) έχει προσανατολιστεί στη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας τους. Η τελευταία, πέραν της βελτιωμένης αξιοπιστίας και σταθερότητας, παρέχει επιπλέον τη δυνατότητα χρήσης των συγκεκριμένων διατάξεων όχι μόνο σε σταθερές εφαρμογές παραγωγής ισχύος μεγάλης κλίμακας, αλλά και σε εφαρμογές αυτοκίνησης [1]. Επιπλέον, η μείωση της θερμοκρασίας παρέχει μεγαλύτερη ευελιξία ως προς την επιλογή των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, και κατά συνέπεια τη δυνατότητα μείωσης του κόστους, ιδίως όσον αφορά στα υλικά διασύνδεσης. Στα πλεονεκτήματα των κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών (*Intermediate & Low Temperature SOFCs*) συμπεριλαμβάνονται:

- (α) η δυνατότητα ταχείας εκκίνησης και παύσης λειτουργίας της συσκευής,
- (β) ο μεγαλύτερος χρόνος ζωής των μεταλλικών συστατικών και της διάταξης γενικότερα, καθώς η πυροσυσσωμάτωση και η αλληλεπίδραση των χρησιμοποιούμενων υλικών επιταχύνεται στις υψηλές θερμοκρασίες [2],
- (γ) οι μεγαλύτερες αποδόσεις [3], και

(δ) το πλεονέκτημα των σαφώς πιο απλουστευμένων απαιτήσεων για τη λειτουργία του συστήματος.

Η επιτυχής λειτουργία όμως των SOFCs σε ενδιάμεσες και χαμηλές θερμοκρασίες, εισάγει με τη σειρά της την απαίτηση ανάπτυξης καινοτόμων υλικών, τα οποία θα πρέπει να πληρούν συγκεκριμένα κριτήρια. Στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί οι ακόλουθες δύο μέθοδοι για τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των συγκεκριμένων διατάξεων, με ταυτόχρονη επίτευξη αποδόσεων συγκρίσιμων με αυτές που επιτυγχάνονται κατά τη λειτουργία τους σε υψηλές θερμοκρασίες:

(i) η μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη, μειώνοντας κατά αυτό τον τρόπο την υπέρτασή του και κατά συνέπεια της κυψελίδας και/ή

(ii) η ανάπτυξη νέων ηλεκτρολυτικών και ηλεκτροκαταλυτικών υλικών, τα οποία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες θα επιδεικνύουν ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα και δραστηριότητα ως προς τις επιτελούμενες οξειδο-αναγωγικές αντιδράσεις, αντίστοιχα [4].

Στην κατεύθυνση αυτή, στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν νέοι ηλεκτρολύτες και καθοδικοί ηλεκτροκαταλύτες, δεδομένου ότι οι κύριες πηγές απωλειών σε χαμηλές και ενδιάμεσες θερμοκρασίες είναι οι ωμικές απώλειες του ηλεκτρολύτη και η αναπτυσσόμενη καθοδική υπέρταση.

1.2 Στόχοι της διατριβής

Όσον αφορά στην ανάπτυξη καινοτόμων ηλεκτρολυτικών υλικών, αντικείμενο μελέτης αποτελεί η επίδραση της σαμάρειας, Sm_2O_3 , στις ιδιότητες του δημητρικού βαρίου, BaCeO_3 , ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, $0.00 \leq x \leq 0.20$) [5], καθώς επίσης και η επίδραση μίας σειράς οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης MO_x (όπου $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}$ και Ti), στις ιδιότητες του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου ($\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$) [6-8]. Οι δομικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των συγκεκριμένων υλικών, τα οποία παρασκευάστηκαν μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης, παρουσιάζονται αντίστοιχα στα Κεφάλαια 4 και 5 της παρούσας διατριβής.

Η επιλογή της σαμάρειας και της γαδολίνιας πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι κατά τη μερική υποκατάσταση της δημήτριας από τρισθενή κατιόντα στοιχείων σπάνιων γαιών (R^{3+}), τα οξείδια $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-\delta}$ που προκύπτουν παρουσιάζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα παρουσία υδρογόνου ή υδρατμών [9]. Οι

πρωτονιακοί αγωγοί με τη σειρά τους θεωρούνται υποσχόμενοι ηλεκτρολύτες για τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs, καθώς παρουσιάζουν υψηλότερη αγωγιμότητα σε σχέση με τους αγωγούς ανιόντων οξυγόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ προσφέρουν επιπλέον το πλεονέκτημα της παραγωγής του νερού στην κάθοδο, αποτρέποντας την αραίωση του καυσίμου [10].

Ωστόσο υπάρχει μία σειρά προβλημάτων, τα οποία σχετίζονται με τις τεχνικές παρασκευής των συγκεκριμένων υλικών. Ανάμεσα στα εν λόγω προβλήματα συγκαταλέγονται οι υψηλές θερμοκρασίες σύνθεσης και η μη επίτευξη ικανοποιητικής πυκνότητας των πυροσυσσωματωμένων υλικών [11]. Η χρήση προσμίξεων πυροσυσσωμάτωσης (*sintering additives*) αποτελεί μία εκ των απλούστερων και αποτελεσματικότερων μεθόδων για τη μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης και την αύξηση της πυκνότητας των κεραμικών κόνεων [12, 13]. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε η προσθήκη μικρών ποσοστών ορισμένων μετάλλων μετάπτωσης. Έχει αποδειχθεί ότι η χρήση ορισμένων μετάλλων μετάπτωσης ευνοεί την επίτευξη των συγκεκριμένων ιδιοτήτων σε άλλους ηλεκτρολύτες. Η αγωγιμότητα των παραπάνω υλικών εξετάζεται με την τεχνική των τεσσάρων σημείων συνεχούς ρεύματος, στο θερμοκρασιακό εύρος από 600°C έως 900°C, τόσο σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς όσο και σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.

Όσον αφορά στη μελέτη καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτικών υλικών, στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η ενεργότητα (δραστικότητα) και η χημική σταθερότητα της περοβσκιτικής καθόδου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), κατά την έκθεσή της σε μικρά ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού [14-17]. Η συγκεκριμένη κάθοδος έχει αποδειχθεί πολλά υποσχόμενη για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας [18]. Λαμβάνοντας ωστόσο υπόψη (α) την παρουσία του CO_2 στον ατμοσφαιρικό αέρα και στα προϊόντα της οξείδωσης υδρογονανθράκων, καθώς επίσης (β) το γεγονός ότι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ορισμένα περοβσκιτικά οξείδια τα οποία περιέχουν στοιχεία αλκαλικών γαιών είναι ευαίσθητα στην παρουσία του CO_2 , η αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών του περοβσκίτη BSCF και του CO_2 μπορεί να λάβει χώρα σε SOFCs τόσο διπλού όσο και απλού θαλάμου. Τα παραπάνω αποτέλεσαν έναυσμα για τη διερεύνηση της επίδρασης μικρών ποσοστών CO_2 στην

καταλυτική ενεργότητα και τη χημική σταθερότητα της καθόδου BSCF κατά τη λειτουργία μίας μοναδιαίας κυψελίδας SOFC (Κεφάλαια 6 και 7). Η κυψελίδα αποτελείται από κεραμο-μεταλλική άνοδο τύπου $\text{NiO}+\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (SDC), ηλεκτρολύτη δημήτριας νοθεμένης με σαμάρεια ($\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$) και περοβσκιτική κάθοδο $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Η επιλογή των συγκεκριμένων υλικών ως συστατικών στοιχείων της προς μελέτη κυψελίδας έγκειται στο γεγονός ότι κατά τη χρήση τους έχουν αναφερθεί εξαιρετικά υψηλές αποδόσεις σε ενδιάμεσες και χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας [18]. Ως καύσιμο χρησιμοποιείται υδρογόνο κορεσμένο σε υδρατμούς. Η λειτουργία της συγκεκριμένης κυψελίδας και η επενέργεια της παρουσίας του CO_2 στην καταλυτική ενεργότητα της καθόδου και κατ' επέκταση στην απόδοση της κυψελίδας, εξετάζεται σε ένα ευρύ φάσμα χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών (400-750°C).

Των πειραματικών αποτελεσμάτων, προηγείται μία σύντομη εισαγωγή στο τεχνολογικό πεδίο των SOFCs και μία συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνητικών εξελίξεων που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα στην προσπάθεια της επιτυχούς λειτουργίας τους σε ενδιάμεσες και χαμηλές θερμοκρασίες (2^ο Κεφάλαιο). Τέλος, παρουσιάζονται οι πειραματικές διατάξεις και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής (3^ο Κεφάλαιο).

Η πρωτοτυπία των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής πιστοποιείται από μία σειρά δημοσιεύσεων σε έγκριτα διεθνή επιστημονικά περιοδικά [5-8, 16, 17].

Αναφορές Κεφαλαίου 1

1. B. Zhu, *Advantages of intermediate temperature solid oxide fuel cells for tractionary applications*, Journal of Power Sources, 93 (2001) pp. 82-86.
2. S.P. Jiang, S.H. Chan, *A review of anode materials development in solid oxide fuel cells*, Journal of Materials Science, 39 (2004) pp. 4405-4439.
3. N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, *Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications*, Solid State Ionics, 79 (1995) pp. 161-170.
4. B.C.H. Steele, *Materials for IT-SOFC stacks - 35 years R&D: The inevitability of gradualness?*, Solid State Ionics, 134 (2000) pp. 3-20.
5. E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, *Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO₃*, Journal of Power Sources, 181 (2008) pp. 207-213.
6. E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, *Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate*, Solid State Ionics, 179 (2008) pp. 887-890.
7. E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, *Influence of Cu on the properties of gadolinium-doped barium cerate*, Journal of Power Sources, 181 (2008) pp. 292-296.
8. D. Medvedev, V. Maragou, T. Zhuravleva, A. Demin, E. Gorbova, P. Tsiakaras, *Investigation of the structural and electrical properties of Co-doped BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ}*, Solid State Ionics (2010) Accepted Manuscript doi:10.1016/j.ssi.2010.11.008.
9. S.M. Haile, *Fuel cell materials and components*, Acta Materialia, 51 (2003) pp. 5981-6000.
10. F. Lefebvre-Joud, G. Gauthier, J. Mougin, *Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development*, Journal of Applied Electrochemistry, 39 (2009) pp. 535-543.
11. N. Bonanos, *Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors*, Solid State Ionics, 53-56 (1992) pp. 967-974.
12. Z. Tianshu, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, *Sintering and densification behavior of Mn-doped CeO₂*, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 83 (2001) pp. 235-241.
13. H. Yoshida, T. Inagaki, *Effects of additives on the sintering properties of samaria-doped ceria*, Journal of Alloys and Compounds, 408-412 (2006) pp. 632-636.
14. V. Maragou, G. Andreadis, A. Yan, M. Cheng, A. Arico, P. Tsiakaras, *The Effect of CO₂ on BSCF Perovskite -Type Cathode for Hydrogen-Fed SOFCs Operated at Low and Intermediate Temperatures*, II. International Hydrogen Energy Congress and Exhibition, 13-15 July (2007), Istanbul-Turkey, Book of Proceedings.
15. Β. Μαραγκού, Π. Τσιακάρας, *Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Χαμηλών και Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών: Επίδραση του CO₂ στην Ενεργότητα της Καθόδου*, 3ο Εθνικό Συνέδριο Τεχνολογιών Υδρογόνου, 19-20 Νοεμβρίου (2007) Πάτρα.
16. A. Yan, M. Cheng, Y. Dong, W. Yang, V. Maragou, S. Song, P. Tsiakaras, *Investigation of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} based cathode IT-SOFC: I. The*

- effect of CO₂ on the cell performance*, Applied Catalysis B: Environmental, 66 (2006) pp. 64-71.
17. A. Yan, V. Maragou, A. Arico, M. Cheng, P. Tsiakaras, *Investigation of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} based cathode SOFC. II. The effect of CO₂ on the chemical stability*, Applied Catalysis B: Environmental, 76 (2007) pp. 320-327.
 18. Z. Shao, S.M. Haile, *A High Performance Cathode for the Next Generation Solid-Oxide Fuel Cells*, Nature, 431 (2004) pp. 170-173.

Κεφάλαιο 2

*Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου
Ενδιάμεσων & Χαμηλών Θερμοκρασιών:
Θεωρητικό Υπόβαθρο & Βιβλιογραφική Ανασκόπηση*

Περίληψη

Στο συγκριμένο κεφάλαιο πραγματοποιείται μία σύντομη εισαγωγή στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (*Intermediate & Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells – IT & LT-SOFCs*), οι οποίες αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής. Αρχικά, παρουσιάζονται οι αρχές λειτουργίας και τα πλεονεκτήματα των SOFCs και στη συνέχεια, οι λόγοι οι οποίοι καθιστούν αναγκαία τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των συγκεκριμένων διατάξεων. Τέλος, ακολουθεί συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση όσον αφορά στις ερευνητικές προσπάθειες που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια στο πεδίο της ανάπτυξης καινοτόμων υλικών, ως στοιχείων των SOFCs (ηλεκτρολύτες, άνοδοι και κάθοδοι) για την αποδοτική λειτουργία τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

2.1 Εισαγωγή στην Τεχνολογία των Κυψελίδων Καυσίμου Στερεού Οξειδίου

Αναμφίβολα, η παγκόσμια ενεργειακή κρίση σε συνδυασμό με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων, καθιστά επιτακτική τη στροφή σε εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας και σε καύσιμα φιλικά προς το περιβάλλον. Στο πλαίσιο της εν λόγω στροφής, τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει πραγματοποιηθεί αξιοσημείωτη ερευνητική προσπάθεια στο τεχνολογικό πεδίο των κυψελίδων καυσίμου.

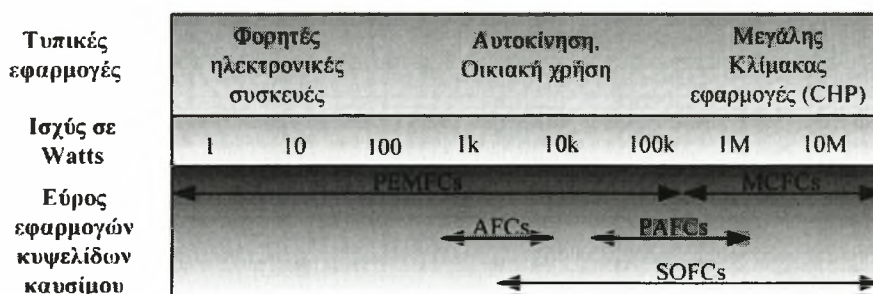
Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν ηλεκτροχημικές διατάξεις μετατροπής ενέργειας, οι οποίες μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρική (και θερμότητα) δίχως το εξεργοβόρο ενδιάμεσο στάδιο της καύσης [1]. Υπάρχουν διαφορετικοί τύποι κυψελίδων καυσίμου, σε κάθε ένα εκ των οποίων χρησιμοποιούνται αντίστοιχα τα κατάλληλα υλικά, τα οποία εξασφαλίζουν αποδοτική λειτουργία για τις εκάστοτε εφαρμογές. Η ταξινόμηση των κυψελίδων καυσίμου πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο ανάλογα με το είδος του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται μία συνοπτική ταξινόμηση των διαφορετικών τύπων κυψελίδων καυσίμου βάσει του συγκεκριμένου κριτηρίου, ενώ ταυτόχρονα παρατίθενται τα πλέον χρησιμοποιούμενα υλικά σε κάθε περίπτωση.

Τύπος Κυψελίδας Καυσίμου	Αλκαλική (Alkaline Fuel Cells - AFCs)	Πολυμερικής Μembrάνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells - PEMFCs)	Φωσφορικού Οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells - PAFCs)	Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells - MCFCs)	Στερεού Οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells - SOFCs)
Υλικά Διασύνδεσης	Γραφίτης	Σύνθετα ή μεταλλικά ανθρακούχα υλικά	Γραφίτης	Μεταλλικά	Κράμματα Cr ή Ni LaCrO ₃
Κάυσιμο	H ₂	H ₂ , CH ₃ OH	H ₂ , Προϊόντα εξωτερικής αναμείγρωσης	H ₂ , CO, CH ₄	H ₂ , CO, CH ₄
Άνοδος	Μ, Νι	Pt	Pt	Κράμματα Ni	Κεραμικά μέταλλα Ni
Ηλεκτρολύτης-Αγωγός Ιόντων	Αλκαλικός OH ⁻ ↑	Πολυμερικός H ⁺ ↓	Φωσφορικού οξέος - H ⁺ ↓	Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων ⁻ - CO ₃ ²⁻ ↑	Στερεού Οξειδίου O ²⁻ ↑
Κάθοδος	Ni	Pt	Pt	NiO	Συστατικά με βάση το La
Θερμοκρασία Λειτουργίας	<70°C	<80°C	~200°C	~650°C	~750-1000°C

Σχήμα 2.1: Συνοπτική ταξινόμηση των διαφορετικών τύπων κυψελίδων καυσίμου (Αναπαραγωγή από [2]).

Η ονομασία κάθε τύπου κυψελίδας προκύπτει από τον τύπο του ηλεκτρολύτη, ο οποίος με τη σειρά του καθορίζει το εύρος της θερμοκρασίας λειτουργίας. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι στερεός (πολυμερές ή κεραμικό υλικό) είτε υγρός (υδατικός ή τηγμένο άλας), ενώ προκειμένου να επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις, τα κύρια χαρακτηριστικά που πρέπει να τον διακρίνουν είναι αφενός η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και αφετέρου η αμελητέα ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα.

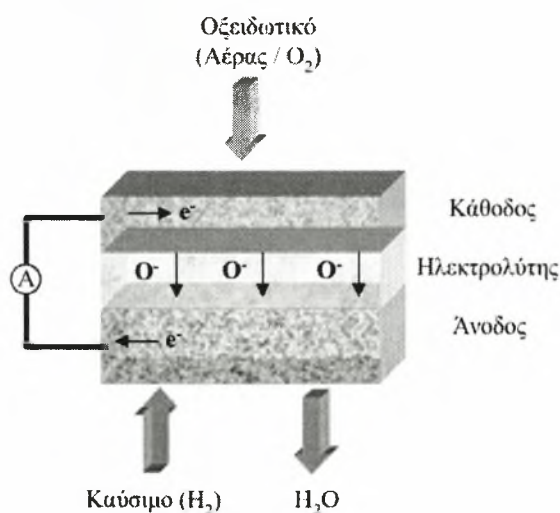
Οι κυψελίδες καυσίμου στο σύνολό τους και ανεξαρτήτως τύπου χαρακτηρίζονται από μία σειρά πλεονεκτημάτων έναντι των συμβατικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας, όπως: (i) υψηλές αποδόσεις, καθώς η παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας πραγματοποιείται δίχως τους εγγενείς θερμοδυναμικούς περιορισμούς Carnot των συμβατικών θερμικών συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής, (ii) απουσία κινητών μερών, (iii) αθόρυβη λειτουργία και (iv) χαμηλές (συγκριτικά με τις θερμικές μηχανές) ή ακόμη και μηδενικές εκπομπές ρύπων (στην περίπτωση τροφοδοσίας υδρογόνου ως καυσίμου) κατά τη λειτουργία τους. Οι εφαρμογές των συγκεκριμένων ηλεκτροχημικών διατάξεων είναι αναρίθμητες. Ενδεικτικά, κάποιες από τις εφαρμογές τους περιλαμβάνουν την αντικατάσταση των μπαταριών σε μικρές φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, εφαρμογές στην αυτοκίνηση, καθώς επίσης και σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος μικρής και μεγάλης κλίμακας (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: Εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου (Αναπαραγωγή από [1]).

Η εμπορευματοποίηση τους όμως εξαρτάται άμεσα από την ανάπτυξη και τη βελτιστοποίηση των συστατικών τους στοιχείων: του ηλεκτρολύτη, ο οποίος πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ικανοποιητική θερμοχημική σταθερότητα, και των ηλεκτροκαταλυτών, οι οποίοι πρέπει να παρουσιάζουν ικανοποιητική ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα (δραστηκότητα) ως προς τις επιτελούμενες αντιδράσεις και υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα.

Ανάμεσα στους διάφορους τύπους των συγκεκριμένων ηλεκτροχημικών διατάξεων, οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (*Solid Oxide Fuel Cells - SOFCs*), οι οποίες αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής, έχουν προσελκύσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον, αφενός λόγω των υψηλών αποδόσεων τους και αφετέρου εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους. Η τελευταία παρέχει ευελιξία ως προς την επιλογή καυσίμου [3], ενώ καθιστά την κυψελίδα λιγότερο ευπαθή ως προς συγκεκριμένα προϊόντα αντιδράσεων σε σχέση με άλλους τύπους κυψελίδων. Η ηλεκτρική απόδοση των SOFCs με βάση την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (LHV) του καυσίμου ανέρχεται σε ~60%, ενώ κατά τη χρήση τους σε συστήματα συμπαραγωγής ισχύος (*combined heat and power systems - CHP*) η ολική απόδοση αυξάνεται (~80%) [4]. Η αρχή λειτουργίας μίας μοναδιαίας κυψελίδας SOFC (*single SOFC*) παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3 που ακολουθεί, ενώ στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζονται συνοπτικά οι κύριες ιδιότητες οι οποίες πρέπει να χαρακτηρίζουν τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε μία διάταξη του συγκεκριμένου τύπου.

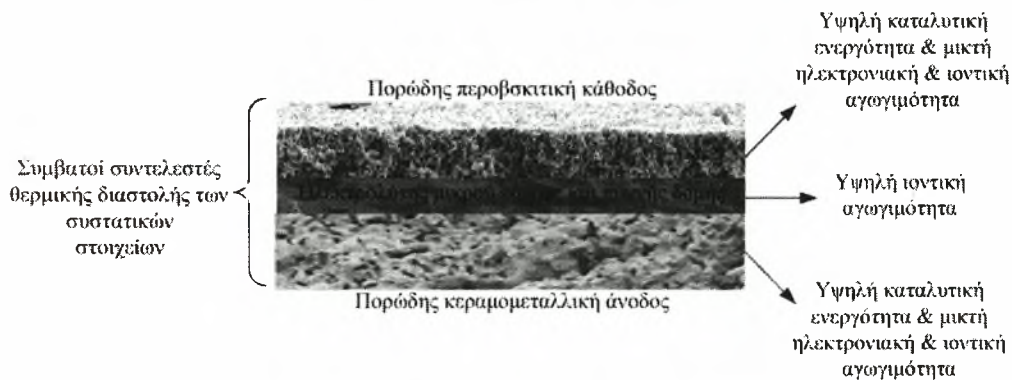


Σχήμα 2.3: Αρχή λειτουργίας μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου (*single SOFC*).

Τα συστατικά στοιχεία της κυψελίδας απαρτίζονται από τον ηλεκτρολύτη, όπου στην παρούσα περίπτωση είναι αγωγός ανιόντων οξυγόνου (O^{2-}) και δύο ηλεκτροδια-ηλεκτροκαταλύτες, την άνοδο και την κάθοδο που βρίσκονται εκατέρωθεν του ηλεκτρολύτη. Το οξειδωτικό μέσο (αέρας ή καθαρό οξυγόνο) τροφοδοτείται στην κάθοδο, ενώ το καύσιμο στην άνοδο. Το O_2 ανάγεται στην κάθοδο σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



παράγοντας ανιόντα οξυγόνου, τα οποία κινούνται διαμέσου του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο προκειμένου να αντιδράσουν με το καύσιμο. Ωθούσα δύναμη για την αυθόρμητη μεταφορά ιόντων O^{2-} διαμέσου του ηλεκτρολύτη, από την κάθοδο όπου σχηματίζονται προς την άνοδο, είναι το διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό του οξυγόνου στις δύο αυτές διεπιφάνειες [5]. Ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί ουσιαστικά ως διαχωριστής των αντιδρώντων (καυσίμου και οξειδωτικού), αποτρέποντας την απευθείας χημική τους καύση, ενώ παράλληλα αποτελεί το φορέα διέλευσης ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων.



Σχήμα 2.4: Συστατικά στοιχεία διατάξεων SOFC και τα κύρια χαρακτηριστικά τους.

Στην περίπτωση που ως καύσιμο χρησιμοποιείται το υδρογόνο (H_2), κατά την αντίδρασή του με τα ιόντα οξυγόνου παράγεται νερό στην άνοδο, σύμφωνα με την αντίδραση:



ενώ τα ηλεκτρόνια τα οποία εκλύονται διέρχονται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, προκειμένου να λάβουν μέρος στην αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Κατά συνέπεια, η ολική αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα είναι η ακόλουθη:

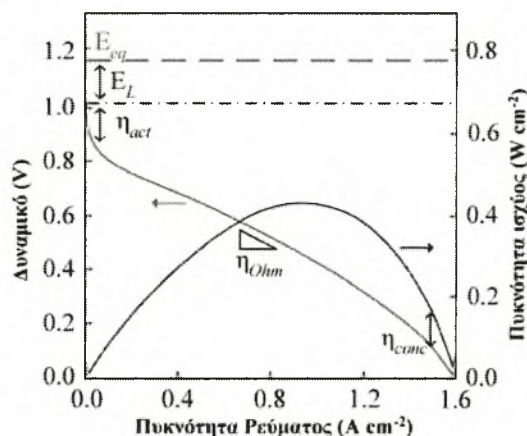


Κατά τη λειτουργία μιας μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου, μέτρο της απόδοσής της αποτελούν οι χαρακτηριστικές καμπύλες δυναμικού συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος (V-I) και πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (P-I) [6]. Οι

αντίστοιχες καμπύλες παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.5. Το μετρούμενο δυναμικό E προκύπτει από την εξής διαφορά:

$$E = E_{eq} - E_L - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (2-4)$$

όπου ο όρος E_{eq} αντιστοιχεί στο δυναμικό ισορροπίας (το δυναμικό που προκύπτει από την εξίσωση του Nernst), ο όρος E_L στις απώλειες δυναμικού εξαιτίας διαρροών διαμέσου του ηλεκτρολύτη, η_{act} είναι η υπέρταση ενεργοποίησης η οποία εκφράζει τις αναντιστρεπτότητες που απορρέουν από την αργή κινητική των επιτελούμενων αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια, η_{ohm} η υπέρταση εξαιτίας των ωμικών απωλειών στο σύνολο των συστατικών στοιχείων της κυψελίδας, και η_{con} η υπέρταση συγκέντρωσης, η οποία περιλαμβάνει τις απώλειες δυναμικού που οφείλονται στις αντιστάσεις κατά τη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων (αργή μεταφορά μάζας) προς τα ενεργά κέντρα των καταλυτών, στα οποία πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.



Σχήμα 2.5: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας μίας κυψελίδας καυσίμου (Αναπαραγωγή από [6]).

Ο υπολογισμός της τιμής του δυναμικού ισορροπίας E_{eq} μπορεί να πραγματοποιηθεί γνωρίζοντας τη θερμοδυναμική της εκάστοτε αντίδρασης. Αρχικά, προσδιορίζεται η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG , για την αντίδραση (π.χ. αντίδραση 2-3) για δεδομένες συνθήκες, οπότε το E_{eq} δίνεται από το πηλίκο $\Delta G/nF$, όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που απελευθερώνονται κατά την αντίδραση και F η σταθερά του Faraday. Εν προκειμένω, για την αντίδραση (2.3) η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs προκύπτει από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (2-5)$$

όπου ο όρος $\Delta G^{\circ}(T)$ αντιστοιχεί στη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης για την περίπτωση όπου όλα τα αντιδρώντα συστατικά βρίσκονται σε πρότυπες συνθήκες (1 atm, αέρια φάση), ενώ οι μερικές πιέσεις, P , στο δεύτερο όρο της εξίσωσης αναφέρονται στις πραγματικές μερικές πιέσεις κατά τη διάρκεια του πειράματος. Οι τιμές του όρου $\Delta G^{\circ}(T)$ παρατίθενται στη βιβλιογραφία για την πλειοψηφία των αντιδράσεων (ή μπορούν να υπολογισθούν από τις ενέργειες σχηματισμού των αντίστοιχων ειδών). Στην περίπτωση της αντίδρασης (2-3) αντιστοιχεί σε $-242 \text{ kJ mol}^{-1} + (45.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) * T$, για όλα τα συστατικά στην αέρια φάση [7]. Ο συγκεκριμένος όρος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του πρότυπου δυναμικού (*standard potential*) μίας συγκεκριμένης αντίδρασης:

$$E^{\circ}(T) = \frac{-\Delta G^{\circ}(T)}{nF} \quad (2-6)$$

Κατά τη λειτουργία μίας κυψελίδας καυσίμου, ο προσδιορισμός του δυναμικού ισορροπίας (δυναμικό Nernst) απαιτεί τη γνώση των μερικών πιέσεων όλων των ειδών που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση. Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις των πειραμάτων όπου χρησιμοποιούνται υδρογονάνθρακες ως καύσιμο, οι μερικές πιέσεις των αέριων προϊόντων δε δύνανται είτε να ελεγχθούν είτε να μετρηθούν, με αποτέλεσμα οι εκάστοτε τιμές του δυναμικού της κυψελίδας να συγκρίνονται απλά με το πρότυπο δυναμικό [6].

Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος το μετρούμενο δυναμικό θα πρέπει να αντιστοιχεί ακριβώς στην αντίστοιχη τιμή δυναμικού κατά Nernst. Στις κυψελίδες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, στις οποίες η κινητική των αντιδράσεων είναι υψηλή, οι αποκλίσεις από τη συγκεκριμένη τιμή αποδίδονται σε διαρροές του καυσίμου διαμέσου του ηλεκτρολύτη, είτε λόγω μη επαρκούς μόνωσης είτε λόγω ρωγμών του ηλεκτρολύτη, ή στην παρουσία ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας του τελευταίου. Οι συγκεκριμένοι δύο παράγοντες ορίζουν τον όρο E_L . Στις κυψελίδες χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, η αργή κινητική των αντιδράσεων ενδέχεται να αποτρέπει τη μέτρηση του δυναμικού ισορροπίας ακόμη και σε ιδανικές συνθήκες (απουσία ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας, μη διαπερατότητας αερίου).

Η αργή κινητική των επιτελούμενων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στους δύο ηλεκτροδοκαταλύτες (άνοδο και κάθοδο) έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση της υπέρτασης ενεργοποίησης (*activation overpotential*) [6]:

$$\eta_{act} \cong \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{I_o}{I} \right) \quad (2-7)$$

όπου α ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου (*transfer coefficient*) και I_o η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής (*exchange current density*), η οποία αντιστοιχεί στο ρεύμα το οποίο ρέει εξίσου και προς τις δύο κατευθύνσεις της αντίδρασης στην ισορροπία (μηδενική υπέρταση) και αποτελεί μέτρο της καταλυτικής ενεργότητας. Η εξίσωση (2-7) η οποία ισχύει για την αντίδραση της αναγωγής στην κάθοδο και της οξειδωτικής στην άνοδο, αποτελεί απλουστευμένη μορφή της γενικής εξίσωσης Butler-Volmer:

$$I = I_o \left\{ \exp \left[\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (2-8)$$

η οποία ισχύει για τις αντιδράσεις και προς τις δύο κατευθύνσεις (ηλεκτρονίωσης και απόηλεκτρονίωσης). Η εξίσωση (2-7) μπορεί να απλουστευθεί περαιτέρω από την εμπειρική εξίσωση Tafel:

$$\eta_{act} = b \log(I_o) - b \log(I) \quad (2-9)$$

όπου b είναι η κλίση της Tafel. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη εξίσωση, η αργή κινητική των αντιδράσεων στις χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να οδηγήσει σε μία απόκλιση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, E_o , κατά:

$$E_o - E_{eq} = b \log I_o \quad (2-10)$$

Για παράδειγμα, στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM, κατά την τροφοδοσία τους με υδρογόνο και οξυγόνο, παρατηρούνται αποκλίσεις δυναμικού της τάξεως των 400 mV [8], δίχως όμως να είναι σαφές αν η συγκεκριμένη πτώση της τάσης οφείλεται εξολοκλήρου στην αργή κινητική των αντιδράσεων ή μερικώς στη διάχυση των αερίων αντιδρώντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη.

Σε κάθε περίπτωση, ανεξαρτήτως τύπου, σε όλες τις κυψελίδες τροφοδοτούμενες με υδρογόνο και οξυγόνο, ως καύσιμο και οξειδωτικό αντίστοιχα, η αντίδραση της αναγωγής στην κάθοδο, αποτελεί το πιο βραδύ βήμα, καθώς η ηλεκτροοξειδωτική του υδρογόνου λαμβάνει χώρα ταχύτατα σε ένα μεγάλο εύρος καταλυτών, με αποτέλεσμα η υπέρταση ενεργοποίησης να οφείλεται σχεδόν εξολοκλήρου στην κάθοδο. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι σε υψηλές θερμοκρασίες, ακόμη και η καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης μπορεί να είναι αμελητέα [6]. Εντούτοις, στην περίπτωση όπου χρησιμοποιούνται υδρογονάνθρακες ως καύσιμο, η κινητική των αντιδράσεων που

πραγματοποιούνται στην άνοδο αποτελεί ισχυρό παράγοντα συνεισφοράς υπερτάσεων, σε όλες τις θερμοκρασίες.

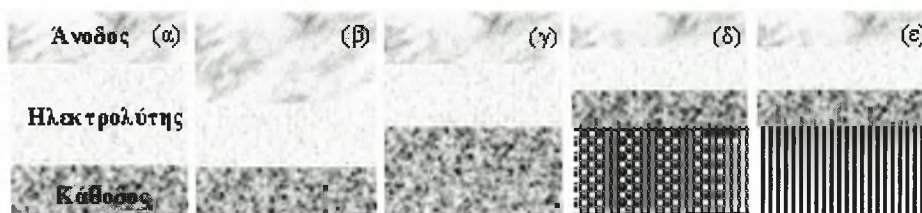
Ο τέταρτος όρος της εξίσωσης (2-4), η_{ohm} , αντιστοιχεί στην ωμική υπέρταση της κυψελίδας και δίνεται από το γινόμενο IR , όπου R είναι η ειδική αντίσταση επιφάνειας, και περιλαμβάνει τις ωμικές αντιστάσεις του ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων, των συλλεκτών ρεύματος και των μεταλλικών συρμάτων του συστήματος.

Τέλος, η υπέρταση συγκέντρωσης (η_{conc}) σχετίζεται με τη διάχυση μάζας των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης και με τη γεωμετρία της εκάστοτε κυψελίδας. Γενικά, καθορίζεται από το ρυθμό με τον οποίο τα αντιδρώντα ρέουν προς τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και από το ρυθμό με τον οποίο εξέρχονται τα προϊόντα. Τόσο η άνοδος, όσο και η κάθοδος συνεισφέρουν στη δημιουργία της συγκεκριμένης υπέρτασης ως εξής: σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος (Σχήμα 2.5) (i) τα αντιδρώντα εξαντλούνται εξαιτίας του υψηλού ρυθμού των αντιδράσεων και (ii) ο σχηματισμός των προϊόντων αυξάνεται, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η διάχυσή τους, οδηγώντας σε αύξηση των απωλειών δυναμικού εξαιτίας της αύξησης της υπέρτασης συγκέντρωσης.

Η επίδραση όλων των προαναφερθέντων όρων της εξίσωσης (2-4) αποτυπώνεται στο Σχήμα 2.5. Η πυκνότητα ισχύος προκύπτει από το γινόμενο της πυκνότητας ρεύματος επί την αντίστοιχη τιμή της τάσης, και μεγιστοποιείται σε ενδιάμεσες τιμές τάσης (ή πυκνότητας ρεύματος) [6]. Τέλος, η αποδιδόμενη ηλεκτρική ισχύς αυξάνεται συνδέοντας μοναδιαίες κυψελίδες καυσίμου σε σειρά, δημιουργώντας συστοιχίες (*stacks*) κατά αναλογία με εκείνες των μπαταριών. Στην περίπτωση των συστοιχιών των κυψελίδων καυσίμου, κάθε κυψελίδα συνδέεται με την παρακείμενή της με ένα ηλεκτρικά αγωγίμο υλικό διασύνδεσης [2].

Οι μοναδιαίες κυψελίδες καυσίμου τύπου SOFC κατηγοριοποιούνται με τη σειρά τους σε διαφορετικού τύπου διατάξεις, ανάλογα με τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά της συστοιχίας (κυλινδρικής, επίπεδης γεωμετρίας ή μονολιθικού σχεδιασμού), όπου κριτήριο ταξινόμησης αποτελεί το επίπεδο το οποίο στηρίζει μηχανικά την κυψελίδα [9, 10]. Βάσει του συγκεκριμένου κριτηρίου διακρίνονται σε αυτο-υποστηριζόμενες διατάξεις (*self-supporting*) και σε εξωτερικά υποστηριζόμενες διατάξεις (*external-supporting*).

Στην πρώτη κατηγορία, ένα εκ των τριών βασικών συστατικών στοιχείων της κυψελίδας και πιο συγκεκριμένα το επίπεδο με το μεγαλύτερο πάχος, λειτουργεί ως το δομικό στοιχείο μηχανικής υποστήριξης. Επομένως, οι μοναδιαίες κυψελίδες δύνανται να είναι υποστηριζόμενες στην άνοδο, στην κάθοδο, ή στον ηλεκτρολύτη (Σχήματα 2.6 (α)-(γ)).



Σχήμα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών τύπων υποστήριξης κυψελίδων τύπου SOFC: κυψελίδα υποστηριζόμενη (α) στον ηλεκτρολύτη (β) στην άνοδο (γ) στην κάθοδο (δ) σε πορώδες υπόστρωμα (ε) στη διασύνδεση (Αναπαραγωγή από [10]).

2.2 Κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (*Intermediate & Low Temperature SOFCs / IT- & LT-SOFCs*)

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου υψηλών θερμοκρασιών (*High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - HT-SOFCs*), οι οποίες κατασκευάζονται από μεγάλες βιομηχανίες όπως η *Siemens Westinghouse* και η *Rolls-Royce* λειτουργούν στο εύρος των 850-1000°C [11]. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους όμως, η οποία είναι αναγκαία για τον περιορισμό των ωμικών απωλειών διαμέσου του ηλεκτρολύτη, στην περίπτωση όπου ο τελευταίος είναι αγωγός ανιόντων οξυγόνου [12], συνοδεύεται από μία σειρά μειονεκτημάτων. Τα συγκεκριμένα μειονεκτήματα περιορίζουν με τη σειρά τους το χρόνο ζωής και την αξιοπιστία των εν λόγω διατάξεων, παρεμποδίζοντας κατά συνέπεια τη μαζική εμπορευματοποίηση τους. Συνοπτικά, στα προβλήματα αυτά συγκαταλέγονται: i) το υψηλό κόστος των χρησιμοποιούμενων υλικών [13], ii) η αλληλεπίδραση των συστατικών στοιχείων της κυψελίδας [14], iii) η υποβάθμιση των κεραμικών υλικών [15, 16] και iv) οι ασυμβατότητες των συντελεστών θερμικής διαστολής των επιμέρους συστατικών.

Εξαιτίας όλων των παραπάνω προβλημάτων, τις τελευταίες δύο δεκαετίες μέρος των ερευνητικών προσπαθειών στο πεδίο των SOFCs έχει προσανατολιστεί στη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας τους, καθώς πέραν της βελτιωμένης αξιοπιστίας και σταθερότητας, παρέχει επιπλέον τη δυνατότητα χρήσης των συγκεκριμένων διατάξεων όχι μόνο σε σταθερές εφαρμογές παραγωγής ισχύος

μεγάλης κλίμακας, αλλά και σε εφαρμογές αυτοκίνησης [17]. Επιπλέον, η μείωση της θερμοκρασίας παρέχει μεγαλύτερη ευελιξία ως προς την επιλογή των χρησιμοποιούμενων υλικών, και κατά συνέπεια τη δυνατότητα μείωσης του κόστους, ιδίως όσον αφορά στα υλικά διασύνδεσης. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι το κόστος μιας κεραμικής διασύνδεσης αγγίζει τα 137.5 \$ ανά kW, ενώ μια διασύνδεση από χάλυβα μόλις 6.67 \$ ανά kW [18]. Στα πλεονεκτήματα των κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών συμπεριλαμβάνονται (α) η δυνατότητα ταχείας εκκίνησης και παύσης της συσκευής, (β) ο μεγαλύτερος χρόνος ζωής των μεταλλικών συστατικών και της διάταξης γενικότερα, καθώς η πυροσυσσωμάτωση και η αλληλεπίδραση των υλικών επιταχύνεται στις υψηλές θερμοκρασίες [19], (γ) οι μεγαλύτερες θερμοδυναμικές αποδόσεις [20], και (δ) το πλεονέκτημα των σαφώς πιο απλουστευμένων απαιτήσεων για τη λειτουργία του συστήματος.

Η επιτυχής λειτουργία όμως των SOFCs στο ενδιάμεσο εύρος θερμοκρασιών (500-750°C κατά τον B. Steele [21], 600-800°C σύμφωνα με άλλους ερευνητές) και σε ακόμη χαμηλότερες θερμοκρασίες (<500°C ή <600°C, αντίστοιχα), εισάγει με τη σειρά της την απαίτηση ανάπτυξης καινοτόμων υλικών, τα οποία θα πληρούν συγκεκριμένα κριτήρια. Στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί οι ακόλουθες μέθοδοι για τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των συγκεκριμένων διατάξεων, με ταυτόχρονη επίτευξη αποδόσεων συγκρίσιμων με εκείνες που επιτυγχάνονται κατά τη λειτουργία τους σε υψηλές θερμοκρασίες: (i) η μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη, μειώνοντας κατά αυτό τον τρόπο την υπέρταση του τελευταίου και κατά συνέπεια της κυψελίδας γενικότερα και/ή (ii) η ανάπτυξη νέων ηλεκτρολυτικών και ηλεκτροκαταλυτικών υλικών, τα οποία στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες θα επιδεικνύουν ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα και ενεργότητα ως προς τις επιτελούμενες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αντίστοιχα [22].

Τέλος, μία εναλλακτική προσέγγιση αφορά στην ανάπτυξη κυψελίδων SOFC απλού (μονού) θαλάμου (*Single Chamber-SOFCs* / *SC-SOFCs*) στις οποίες τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος είναι εκτεθειμένες στο ίδιο αέριο μίγμα καυσίμου/αέρα (βλ. § 6.1, Σχήμα 6.1). Οι εν λόγω διατάξεις προσφέρουν τη δυνατότητα μείωσης των συστατικών στοιχείων της συστοιχίας, απαλείφοντας ταυτόχρονα την απαίτηση για μόνωση. Ο συγκεκριμένος τύπος κυψελίδων διακρίνεται από το πλεονέκτημα των

βελτιωμένων μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων, εξαιτίας της απλουστευμένης δομής και του μειωμένου ποσοστού άνθρακα ο οποίος εναποτίθεται λόγω της ύπαρξης οξυγόνου στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας. Η αποτελεσματική λειτουργία της διάταξης εξαρτάται από την εκλεκτικότητα των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου ως προς την αντίδραση οξείδωσης του καυσίμου και της αναγωγής του οξειδωτικού, αντίστοιχα. Στην πράξη κανένα από τα δύο ηλεκτρόδια δεν είναι αδρανές ως προς την αντίθετη αντίδραση, γεγονός το οποίο οδηγεί αναπόφευκτα στη μείωση του δυναμικού της κυψελίδας και κατ' επέκταση της συνολικής απόδοσης. Οι πρόσφατες εξελίξεις στο πεδίο των SC-SOFCs συνοψίζονται στην εργασία των Yano *et al.* [23] και Kuhn *et al.* [24].

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζεται μία σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση των τεχνολογικών εξελίξεων που έχουν πραγματοποιηθεί στο πεδίο της ανάπτυξης ηλεκτρολυτικών και ηλεκτροκαταλυτικών υλικών για εφαρμογές σε κυψελίδες καυσίμου SOFC ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών, οι οποίες αποτελούν και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

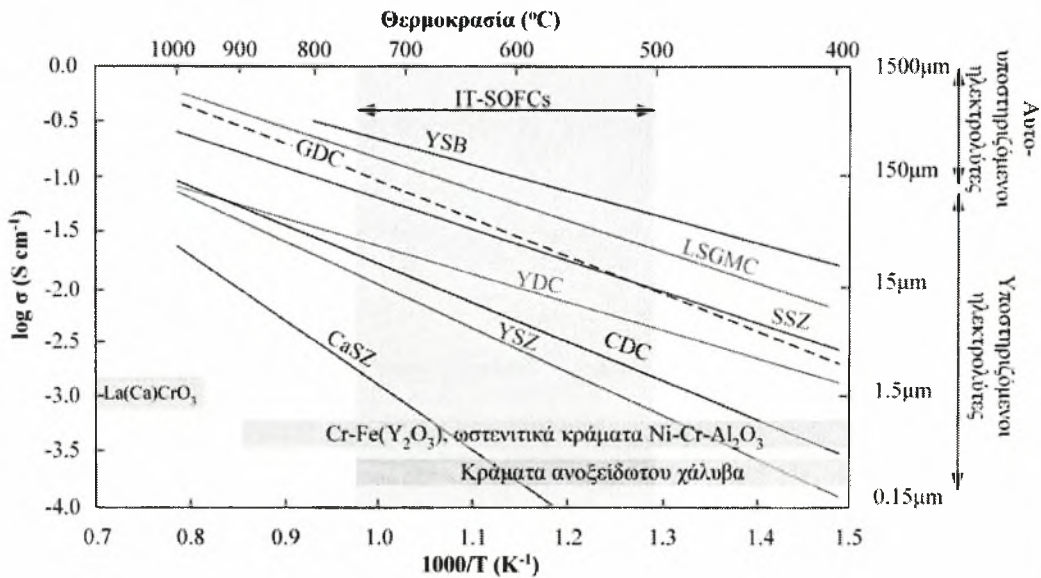
2.3 Ηλεκτρολύτες για κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών

Οι ιδιότητες του ηλεκτρολύτη διαδραματίζουν σημαντικότερο ρόλο για την απόδοση μίας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου κατά τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας της, εξαιτίας της συνεισφοράς του στην εσωτερική ωμική αντίσταση της κυψελίδας. Ο ιδανικός ηλεκτρολύτης μιας κυψελίδας SOFC ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών θα πρέπει να παρουσιάζει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: (i) υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ($\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ [25]), (ii) αμελητέα ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα [26], (iii) καλή φυσικοχημική σταθερότητα υπό αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες [20, 27] (iv) συμβατό συντελεστή θερμικής διαστολής σε σχέση με εκείνο των ηλεκτροδίων και των λοιπών συστατικών στοιχείων με τα οποία βρίσκεται σε επαφή [28], (v) πυκνή δομή για τη μεγιστοποίηση της αγωγιμότητας και την ελαχιστοποίηση της διαπερατότητας των αντιδρώντων [2] (vi) δυνατότητα παρασκευής σε πολύ λεπτά στρώματα (της τάξεως των δεκάδων του μm), (vii) χαμηλό κόστος και (viii) ασφαλώς να είναι περιβαλλοντικά φιλικός.

Στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας διαφορετικών ηλεκτρολυτών στερεού οξειδίου από τη θερμοκρασία (τα δεδομένα της

αγωγιμότητας ελήφθησαν από την εργασία των Winczewicz και Cooper και τις αναφορές της συγκεκριμένης εργασίας [29]).

Ο μηχανισμός μεταφοράς ιόντων στους στερεούς ηλεκτρολύτες ενεργοποιείται θερμικά και κατά συνέπεια η αγωγιμότητα εξαρτάται ισχυρά από τη θερμοκρασία. Η εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία είναι τύπου Arrhenius, και για το λόγο αυτό στις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις σχεδιάζεται ο λογάριθμος της αγωγιμότητας συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας.



Σχήμα 2.7: Ιοντική αγωγιμότητα διαφορετικών ηλεκτρολυτών στερεού οξειδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας [YSB: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$, LSGMC: $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ ($x \approx 0.8$, $y \approx 0.8$, $z \approx 0.085$), CGO: $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, SSZ: $(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.2}$, YDC: $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.96}$, CDC: $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.8}$, YSZ: $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$, CaSZ: $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$] (Πειραματικά δεδομένα από [2, 29]).

Γενικά, η αγωγιμότητα (σ) προκύπτει από την ακόλουθη εξίσωση [30, 31]:

$$\sigma = nZe\mu \quad (2-11)$$

όπου n ο αριθμός των ενεργών φορτίων ανά μοναδιαίο όγκο (*unit volume*), Ze (ή εναλλακτικά q) το φορτίο τους (εκφρασμένο ως πολλαπλάσιο του φορτίου ενός ηλεκτρονίου, $e=1.602189 \times 10^{-19} \text{Cb}$) και μ η κινητικότητα τους (*mobility*), η οποία αποτελεί μέτρο της ταχύτητας ολίσθησης (*drift velocity*) σε ένα σταθερό ηλεκτρικό πεδίο και εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση [31]:

$$\mu \propto \mu_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2-12)$$

ή

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2-13)$$

Στην παραπάνω εξίσωση η σταθερά αναλογίας μ_0 , ή προεκθετικός παράγοντας όπως είναι γνωστός, εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, όπως η συχνότητα με την οποία πραγματοποιείται η μετακίνηση ενός ευκίνητου ιόντος σε μία γειτονική θέση, η απόσταση την οποία διανύει το μετακινούμενο ιόν και η ένταση του εξωτερικού πεδίου. Όταν το εξωτερικό πεδίο είναι μικρό (μέχρι της τάξεως των 300 V cm^{-1}), εισάγεται μία θερμοκρασιακή εξάρτηση της μορφής $1/T$. Τέλος, στην εξίσωση (2-13) k είναι η σταθερά του Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία και E_a η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης για τη μετακίνηση του ιόντος. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2-11) και (2-13) προκύπτει η ακόλουθη ημι-εμπειρική εξίσωση τύπου Arrhenius, η οποία περιγράφει την εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2-14)$$

Στο συγκεκριμένο σημείο αξίζει να επισημανθεί ότι σε δεδομένη ατμόσφαιρα και θερμοκρασία, η αγωγιμότητα κάθε ηλεκτρολύτη εξαρτάται άμεσα από τη μικροδομή, το ακριβές ποσοστό και είδος των σκοπίμως εισαγόμενων προσμίξεων (*dopants*), τις τεχνικές παρασκευής και τις διεργασίες πυροσυσσωμάτωσης που περιλαμβάνουν οι τελευταίες (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Συσχέτιση της σύστασης, της μικροδομής και των τεχνικών παρασκευής με την αγωγιμότητα πολυκρυσταλλικών υλικών σε δεδομένη ατμόσφαιρα και θερμοκρασία (Αναπαραγωγή από [32]).

Ο B.C.H. Steele χρησιμοποίησε την ακόλουθη προσέγγιση για τον προσδιορισμό της βέλτιστης σχέσης μεταξύ της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη και του πάχους του, προκειμένου να επιτυγχάνονται ικανοποιητικές τιμές πυκνότητας ισχύος [22, 33]. Προκειμένου να ληφθούν ικανοποιητικές τιμές ισχύος, η ειδική αντίσταση επιφάνειας (*area specific resistance - ASR*) του ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι μικρότερη από $0.15 \Omega \text{ cm}^2$. Στην περίπτωση όπου η λεπτότερη, πυκνή και μη διαπερατή δομή ηλεκτρολυτικής μεμβράνης που μπορεί να παραχθεί μέσω διεργασιών χαμηλού κόστους αντιστοιχεί σε

πάχος 15 μm , τότε η ιοντική αγωγιμότητα η οποία απαιτείται για την επίτευξη της επιθυμητής ASR αντιστοιχεί σε $\sigma = \text{πάχος ηλεκτρολύτη} / \text{ASR} = 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ($\log \sigma = -2$). Για παράδειγμα, στην περίπτωση της νοθευμένης με γαδολίνια δημήτριας (*gadolinium doped ceria* - CGO), η απαιτούμενη ASR θα επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες άνω των 500°C, ενώ στην περίπτωση της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (*yttria stabilised zirconia* - YSZ) σε θερμοκρασίες άνω των 700°C. Τέλος, στην περίπτωση μιας κυψελίδας υποστηριζόμενης στον ηλεκτρολύτη, όπου το πάχος του τελευταίου αντιστοιχεί σε τουλάχιστον 150 μm (χρήση π.χ. YSZ) απαιτείται η λειτουργία της σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 950°C.

Το μέγιστο επιτρεπτό πάχος του ηλεκτρολύτη βάσει των παραπάνω, υπαγορεύει και τη διάταξη υποστήριξης της κυψελίδας (Σχήμα 2.5). Ακόμη και στην περίπτωση ηλεκτρολυτών οι οποίοι χαρακτηρίζονται από υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, οι γεωμετρίες υποστηριζόμενες στον ηλεκτρολύτη δεν ενδείκνυνται διότι μπορεί να οδηγήσουν στην εμφάνιση υψηλής ωμικής αντίστασης στο ενδιάμεσο θερμοκρασιακό εύρος. Για το συγκεκριμένο λόγο στις κυψελίδες τύπου IT-SOFCs προτιμώνται άλλου τύπου γεωμετρίες υποστήριξης (π.χ. κυψελίδες υποστηριζόμενες στην άνοδο).

Γενικά, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των κεραμικών εξαρτάται από τις πλεγματικές ατέλειες (*lattice defects*) του εκάστοτε υλικού. Οι πλεγματικές ατέλειες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες [34]: (i) στις στοιχειομετρικές ατέλειες (*stoichiometric defects*), στις οποίες η σύσταση του κρυστάλλου παραμένει αμετάβλητη κατά τον σχηματισμό των ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα και (ii) στις μη-στοιχειομετρικές ατέλειες (*nonstoichiometric defects*), οι οποίες δημιουργούνται λόγω της μεταβολής της σύστασης του κρυστάλλου. Για παράδειγμα, οι κρύσταλλοι του χλωριούχου αργύρου (AgCl) μπορεί να περιέχουν ενδοπλεγματικά ιόντα αργύρου Ag^+ (άτομα αργύρου σε ενδοπλεγματικές θέσεις - *interstitial sites*), και κενές θέσεις ιόντων Ag^+ - ιόντα αργύρου που λείπουν από τις κανονικές τους θέσεις (*ion vacancies*) - και κατά συνέπεια χαρακτηρίζονται από στοιχειομετρικές ατέλειες. Αντίθετα, η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (Y_2O_3 -stabilized ZrO_2), οι νοθευμένοι με στρόντιο περοβσκίτες τύπου LaMnO_3 (*Sr-doped LaMnO}_3*) και τα νοθευμένα οξείδια του LaCrO_3 , τα οποία αποτελούν τα ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά στις διατάξεις SOFC ως ηλεκτρολύτες, κάθοδοι και υλικά διασύνδεσης,

αντίστοιχα, αποτελούν όλα νοθευμένα κρυσταλλικά οξείδια με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζονται από μη-στοιχειομετρικές ατέλειες.

Εναλλακτικά, οι ατέλειες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις διαφορετικές ομάδες ανάλογα με το μέγεθος και τη μορφή τους: (i) στις σημειακές ατέλειες (*point defects*), οι οποίες περιλαμβάνουν ενδιάμεσες θέσεις (*interstitials*) ή κενές θέσεις (*vacancies*), (ii) στις γραμμικές ατέλειες (*line defects - dislocations*), οι οποίες ουσιαστικά αποτελούν σημειακές ατέλειες στις δύο διαστάσεις και (iii) στις ατέλειες επιπέδου (*plane defects*), στις οποίες ολόκληρο το επίπεδο μιας κρυσταλλικής δομής είναι ατελές. Η ανάλυση και η κατανόηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα κεραμικά κρυσταλλικά οξείδια πραγματοποιείται εύκολα με τους τρεις κλασσικούς τύπους των σημειακών ατελειών [34]: τις ατέλειες Frenkel, τις ατέλειες Schottky (εγγενείς σημειακές ατέλειες) και τις ατέλειες Koch-Wagner (εξωγενείς σημειακές ατέλειες).

Στις ατέλειες τύπου Frenkel [35] ορισμένα από τα ιόντα ενός κρυστάλλου μετακινούνται από τα κανονικά τους πλεγματικά σημεία (*lattice points*) σε ενδοπλεγματικές (*interstitial*) θέσεις του κρυστάλλου λόγω θερμικής διακύμανσης. Τα ιόντα των ενδοπλεγματικών θέσεων (*interstitials*) δονούνται με τη σειρά τους και μεταπηδούν σε άλλες ενδοπλεγματικές θέσεις, είτε λόγω θερμικής διακύμανσης, είτε εξαιτίας χημικής διάχυσης ή εξαιτίας ενός εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Οι εναπομένουσες κενές σημειακές θέσεις (*vacant lattice points* ή *vacancies*) μπορούν εν δυνάμει να καταληφθούν από άλλα ιόντα, με αποτέλεσμα, οι κενές θέσεις να μετακινούνται στον κρύσταλλο (Σχήμα 2.9(α)). Τα συγκεκριμένα ενδοπλεγματικά ιόντα και οι κενές θέσεις αποκαλούνται ατέλειες Frenkel. Ο αριθμός των ενδοπλεγματικών ιόντων (ο οποίος ισούται με τον αριθμό των κενών θέσεων) στον όγκο μίας μοναδιαίας κυψελίδας, N_F , δίδεται από την ακόλουθη σχέση:

$$N_F = N_i N \exp\left(-\frac{E_F}{2kT}\right) \quad (2-15)$$

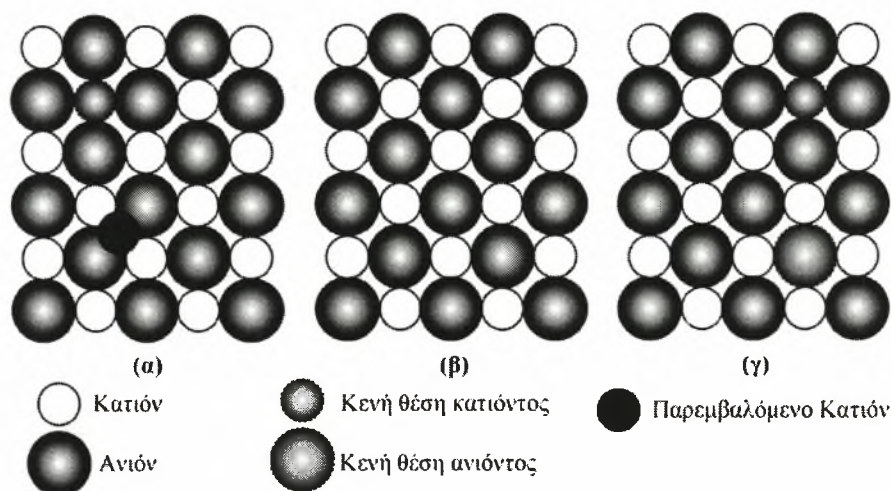
όπου N και N_i είναι ο συνολικός αριθμός των ιόντων και των ενδοπλεγματικών θέσεων σε μία μοναδιαία κυψελίδα, αντίστοιχα, k η σταθερά του Boltzmann, T η θερμοκρασία και E_F η ενέργεια σχηματισμού της ατέλειας Frenkel.

Οι ατέλειες τύπου Schottky χρησιμοποιούνται για την επεξήγηση της ταυτόχρονης αγωγής κατιόντων και ανιόντων σε ιοντικούς κρυστάλλους. Σύμφωνα με το συγκεκριμένο μοντέλο, στον κρύσταλλο υπάρχει ίδιος αριθμός κενών θέσεων

κατιόντων και ανιόντων, και η εμφάνιση ή η απουσία κενών θέσεων θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο στην επιφάνεια του κρυστάλλου ή στο επίπεδο μετατόπισης (*dislocation face*). Ο αριθμός των ιοντικών ζευγών (*ionic pairs*) Schottky σε μία μοναδιαία κυψελίδα, N_S , προκύπτει από την ακόλουθη εξίσωση:

$$N_S = N \exp\left(-\frac{E_S}{2kT}\right) \quad (2-16)$$

όπου N είναι ο συνολικός αριθμός των ιοντικών ζευγών στον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας και E_S η ενέργεια σχηματισμού του ιοντικού ζεύγους Schottky. Στο Σχήμα 2.9(γ) παρουσιάζεται το ζεύγος ατελειών τύπου Schottky για κρυσταλλική δομή αλκαλικών αλογονιδίων (MX, όπου M: αλκάλια, π.χ. Na, Cs και X: αλογόνα, π.χ. Cl). Οι συγκεκριμένου τύπου ατέλειες απαντώνται συνήθως σε στοιχειομετρίες 1:1, ενώ τυπικά παραδείγματα αποτελούν οι κρύσταλλοι του χλωριούχου νατρίου (NaCl), του θειούχου ψευδαργύρου (ZnS) και του χλωριούχου καΐσιου (CsCl) [31].



Σχήμα 2.9 Σχηματική απεικόνιση εγγενών σημειακών ατελειών σε έναν κρύσταλλο σύστασης MX: (α) ζεύγος ατελειών τύπου Frenkel, (β) ιδανικός κρύσταλλος και (γ) ζεύγος ατελειών τύπου Schottky (Αναπαραγωγή από [31]).

Στο συγκεκριμένο σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι στις συγκεκριμένες εξισώσεις η θερμική διαστολή του κρυστάλλου και η μεταβολή της συχνότητας δόνησης του πλέγματος δε λαμβάνονται υπόψη. Ο αριθμός των ατελειών αυξάνει στην περίπτωση που οι συγκεκριμένοι δύο παράγοντες λαμβάνονται υπόψη. Εντούτοις, η εν λόγω αύξηση είναι συνήθως πολύ μικρή [34]. Η ύπαρξη ατελειών τύπου Frenkel ή Schottky σε έναν κρύσταλλο μπορεί να εκτιμηθεί συγκρίνοντας την ιοντική ακτίνα, την ενέργεια van der Waals και τη διηλεκτρική σταθερά (συγκρίνοντας με άλλα λόγια τους όρους E_F και E_S). Οι ατέλειες τύπου Frenkel εμφανίζονται συνήθως όταν οι

ακτίνες των ιόντων του κρυστάλλου διαφέρουν σημαντικά και όταν η ενέργεια van der Waals και η διηλεκτρική σταθερά λαμβάνουν μεγάλες τιμές. Αντιθέτως, οι ατέλειες τύπου Schottky προκύπτουν συνήθως όταν οι διαφορές μεταξύ των ακτίνων των ανιόντων και των κατιόντων, καθώς επίσης και οι αντίστοιχες τιμές της ενέργειας van der Waals και της διηλεκτρικής σταθεράς είναι μικρές [31, 36].

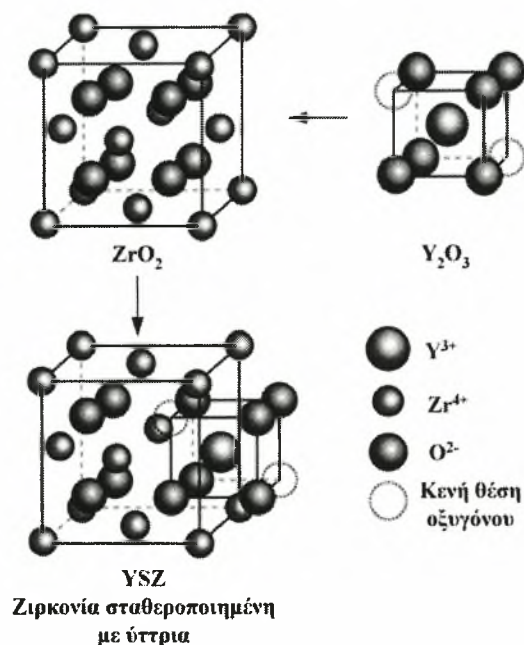
Τέλος, οι ατέλειες τύπου Koch-Wagner εμφανίζονται κατά την ύπαρξη ακαθαρσιών ή την εισαγωγή προσμίξεων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Για παράδειγμα, κατά τη διάλυση του οξειδίου του ασβεστίου (CaO) στον κρύσταλλο της ζirkονίας (ZrO_2) προς σχηματισμό στερεού διαλύματος, η αντικατάσταση του τετρασθενούς ζirkονίου Zr^{4+} από το δισθενές ασβέστιο Ca^{2+} έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ατελειών - κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου - στο πλέγμα της ζirkονίας προκειμένου να διατηρηθεί η ηλεκτρο-ουδετερότητα του κρυστάλλου. Ομοίως, όταν ένα τρισθενές οξύδιο μετάλλου, όπως για παράδειγμα το οξύδιο του υτρίου (Y_2O_3) ή το οξύδιο του υτέρβιου (Yb_2O_3), διαλύεται στη ZrO_2 , δημιουργούνται κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου.

Στη διεθνή βιβλιογραφία τα ηλεκτρολυτικά υλικά στα οποία έχουν εστιασθεί οι ερευνητικές προσπάθειες για την επίτευξη ικανοποιητικής αγωγιμότητας σε ενδιάμεσες και χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFCs, είναι οξείδια με βάση τη ζirkονία (*zirconia-based oxides*), τη δημήτρια (*ceria-based oxides*), περοβσκίτες τύπου LaGaO_3 (*lanthanum gallate-based oxides*), οξείδια του βισμούθιου (*bismuth-based oxides*) αλλά και πρωτονιακοί αγωγοί τύπου $\text{Ba}(\text{Zr,Ce,Ln})\text{O}_{3-\delta}$ [12]. Στις ακόλουθες παραγράφους γίνεται λόγος για τα κύρια χαρακτηριστικά κάθε ενός από τους παραπάνω τύπους ηλεκτρολυτών.

2.3.1 Ηλεκτρολύτες βασιζόμενοι στη ζirkονία (ZrO_2 -based electrolytes)

Τα κεραμικά υλικά τα οποία έχουν ως βάση τη ζirkονία (ZrO_2) έχουν μελετηθεί εκτενέστερα σε σχέση με οποιοδήποτε άλλα οξείδια ως στερεοί ηλεκτρολύτες για κυψελίδες τύπου SOFCs τόσο σε υψηλές ($800\text{--}1000^\circ\text{C}$), όσο και σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες λειτουργίας ($600\text{--}800^\circ\text{C}$) [37, 38]. Η ζirkονία, η οποία αποτελεί υλικό χαμηλού κόστους ενώ παράλληλα βρίσκεται σε αφθονία, απαντάται σε τρεις κρυσταλλογραφικές δομές: μονοκλινούς (*monoclinic*), τετραγωνικής (*tetragonal*) και κυβικής (*cubic*) φάσης [39]. Η μονοκλινή φάση ($m\text{-ZrO}_2$) είναι σταθερή σε

θερμοκρασία δωματίου, η κυβική (c-ZrO₂) είναι σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η τετραγωνική (t-ZrO₂) αποτελεί φάση μετάβασης μεταξύ m-ZrO₂ και c-ZrO₂. Η μετάβαση από τη μονοκλινή φάση σε τετραγωνική, πραγματοποιείται στους 1170°C, ενώ η μετάβαση από τετραγωνική σε κυβική στους 2370°C. Οι συγκεκριμένες μεταβάσεις είναι μαρτενσιτικής φύσεως και αντιστρεπτές με τη μείωση της θερμοκρασίας, αν και η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η μετάβαση t→m-ZrO₂ είναι λίγο χαμηλότερη (~950-1000°C). Εντούτοις, επιφέρουν σημαντικές μεταβολές στον όγκο με αποτέλεσμα την καταστροφή του υλικού. Κατά τη νόθευση του οξειδίου του ζirkονίου με κατιόντα χαμηλότερης οξειδωτικής κατάστασης, π.χ. με τρισθενές ύτριο Y³⁺, η ζirkονία σταθεροποιείται στην κυβική της μορφή [2].



Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση της ημίσειας μοναδιαίας κυψελίδας ZrO₂ (δομή φθορίτη) νοθευμένης με οξείδιο τρισθενούς μετάλλου Y₂O₃ (Αναπαραγωγή από [40]).

Ταυτόχρονα όμως, η προσθήκη ιόντων διαφορετικού σθένους (*aliovalent*) έχει επιπλέον ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου (*oxygen vacancies*), αυξάνοντας κατά αυτό τον τρόπο την ιοντική αγωγιμότητα (*oxide ion conductivity*) του στερεού [2]. Εν γένει, η ιοντική αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών μπορεί να μεγιστοποιηθεί με κατάλληλη τροποποίηση της σύστασής τους, επιλέγοντας αφενός τα κατάλληλα στοιχεία νόθευσης διαφορετικού σθένους και αφετέρου προσδιορίζοντας τη βέλτιστη συγκέντρωση τους [34, 41-44]. Η νόθευση (ή αλλιώς υποκατάσταση) μπορεί να είναι είτε ομογενής προς τον σχηματισμό ενός στερεού

διαλύματος, είτε ετερογενής προς τον σχηματισμό ενός σύνθετου υλικού [32]. Τόσο στην περίπτωση της ζirkονίας όσο και στην περίπτωση της δημήτριας, το εύρος των συστάσεων καθορίζεται από την επίτευξη κυβικής φθοριτικής δομής του στερεού διαλύματος [32]. Κατά την ομογενή νόθευση, η προσθήκη κατιόντων διαφορετικού σθένους στα οξείδια του ζirkονίου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου, οι οποίες παρέχουν το «μονοπάτι» για την αγωγή των ιόντων οξυγόνου.

Η ιοντική αγωγιμότητα της σταθεροποιημένης ζirkονίας και των άλλων οξειδίων που κρυσταλλώνονται στη δομή του φθορίτη (MO_2 , όπου M είναι ένα μεγάλο τετρασθενές κατίον, π.χ. Th^{4+} ή Ce^{4+} [34]) οφείλεται στην παρουσία φορτισμένων κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου στο πλέγμα τους, μεταξύ των οποίων γίνεται κυρίως η μετακίνηση των ιόντων οξυγόνου, κατά τρόπο ανάλογο με αυτόν της διεργασίας αγωγής σε κλασικούς κατιοντικούς αγωγούς, όπως το NaCl . Τέτοιες κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου δημιουργούνται και στα καθαρά τετρασθενή οξείδια, όπως το ZrO_2 , με μεταπήδηση ιόντων οξυγόνου του πλέγματος σε ενδοπλεγματικές θέσεις [45]. Η συγκέντρωσή τους καθορίζεται από την ισορροπία:



όπου σύμφωνα με τους συμβολισμούς Kröger-Vink [46], O_o^x είναι το οξυγόνο του πλέγματος, $V_o^{\bullet\bullet}$ οι κενές θέσεις των ιόντων οξυγόνου στο πλέγμα και O_i'' τα ιόντα οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές/ενδιάμεσες θέσεις.

Στο συγκεκριμένο σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι ο συμβολισμός Kröger-Vink παριστά κάθε ατέλεια με ένα κυρίως σύμβολο, με έναν εκθέτη και έναν δείκτη. Κυρίως σύμβολο είναι είτε το γράμμα V (*vacancy*) για τις κενές θέσεις, είτε το χημικό σύμβολο για το εμπλεκόμενο στοιχείο. Ο δείκτης είναι είτε η κρυσταλλογραφική θέση που καταλαμβάνουν τα εμπλεκόμενα στοιχεία, είτε το γράμμα i (*interstitial*) για τις ενδοπλεγματικές θέσεις. Τέλος, ο εκθέτης δηλώνει το ενεργό ηλεκτρικό φορτίο της ατέλειας (' για αρνητικό φορτίο, • για θετικό φορτίο και x για κάθε μηδενικό φορτίο). Το τελευταίο ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του πραγματικού φορτίου των στοιχείων της ατέλειας και των στοιχείων που θα καταλάμβαναν τη θέση υπό κανονικές συνθήκες, δηλ. σε έναν τέλειο κρύσταλλο.

Κατά τη διάλυση στα συγκεκριμένα οξείδια, οξειδίων μετάλλων χαμηλότερου σθένους, δηλαδή με σταθεροποίησή τους ή αλλιώς κατά τη “νόθευσή” τους (*doping*), πραγματοποιείται υποκατάσταση των κατιόντων τους από κατιόντα χαμηλότερου

σθένους, π.χ. υποκατάσταση του Zr^{4+} από Y^{3+} . Η τελευταία επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου, με ταυτόχρονη μείωση του αριθμού των ιόντων οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις, ούτως ώστε να διατηρείται συνολικά η ηλεκτροουδετερότητα του υλικού [47]. Για κάθε δισθενές κατιόν ή για κάθε δύο τρισθενή κατιόντα που αντικαθιστούν ένα τετρασθενές κατιόν στο πλέγμα, δημιουργείται μία κενή θέση ιόντος οξυγόνου. Κατά την υποκατάσταση για παράδειγμα του τετρασθενούς ζirkονίου, Zr^{4+} , με κατιόντα Y^{3+} στις αντίστοιχες πλεγματικές θέσεις, δημιουργούνται κενές θέσεις στο υποπλέγμα (*sublattice*) του οξυγόνου, καθώς τα κατιόντα Y^{3+} διακρίνονται από χαμηλότερο σθένος σε σχέση με το Zr^{4+} :



όπου για κάθε εισαγόμενο μόριο οξειδίου του υτρίου (Y_2O_3) προκύπτει μια κενή θέση ιόντος οξυγόνου (με Y'_{Zr} συμβολίζεται ένα ιόν υτρίου στο πλέγμα της ζirkονίας με τυπικό φορτίο -1 σε σχέση με τα ιόντα του ζirkονίου, Zr^{4+}). Η εν λόγω αύξηση των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας, καθώς επίσης και σε διεύρυνση της περιοχής της μερικής πίεσης του οξυγόνου, εντός της οποίας είναι δυνατό να θεωρηθεί αμελητέα η ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται σε ηλεκτρόνια ή οπές. Στο συγκεκριμένο σημείο αξίζει να επισημανθεί ότι η ιοντική αγωγιμότητα αρχίζει να μειώνεται έπειτα από μία ορισμένη συγκέντρωση του προστιθέμενου οξειδίου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη συνένωση αταξιών (*defect association*) λόγω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου με τα προστιθέμενα κατιόντα προς σχηματισμό συμπλόκων αταξιών, και στην εξάρτηση της κινητικότητας των ιόντων του οξυγόνου από τη συγκέντρωση [45].

Η ιοντική αγωγιμότητα εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας, τη συγκέντρωση και το είδος της πρόσμιξης (υλικού νόθευσης). Σύμφωνα με την εξίσωση (2-11), η αύξηση της συγκέντρωσης της πρόσμιξης επιφέρει αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας με τη δημιουργία όλο και περισσότερων κενών θέσεων στο πλέγμα. Στην πραγματικότητα όμως αυτό ισχύει μόνο για χαμηλές συγκεντρώσεις πρόσμιξεων. Στην περίπτωση των αγωγών ιόντων οξυγόνου, όπως η σταθεροποιημένη ζirkονία και η νοθευμένη δημήτρια, η εξίσωση (2-11) λαμβάνει τη μορφή της εξίσωσης (2-14), η οποία με συμβολισμό Kröger-Vink μπορεί να εκφραστεί εναλλακτικά ως ακολούθως,

καταδεικνύοντας ότι η αγωγιμότητα αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού (*fraction*) των κινούμενων κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου [48]:

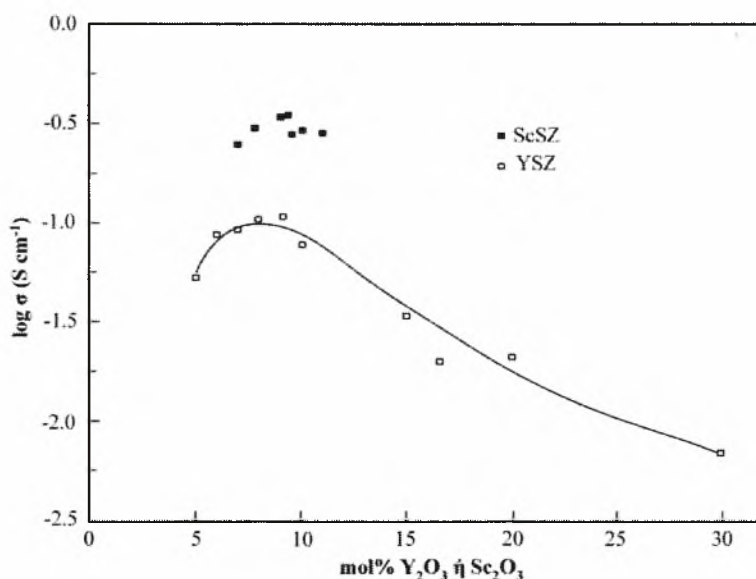
$$\sigma = \frac{A}{T} [V_o^{**}] (1 - [V_o^{**}]) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2-19)$$

όπου E η ενέργεια ενεργοποίησης, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία και A ο προεκθετικός παράγοντας. Προκειμένου να κινηθούν τα ιόντα οξυγόνου μέσα στον κρύσταλλο θα πρέπει να μπορούν να μετακινηθούν σε μία ελεύθερη θέση όσο το δυνατόν ευκολότερα. Για το λόγο αυτό η αγωγιμότητα στη νοθευμένη δημήτρια και στη σταθεροποιημένη ζirkονία μεταβάλλεται συναρτήσει της συγκέντρωσης του υλικού νόθευσης και λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της σε συγκεκριμένη σύσταση. Μία απλουστευμένη προσέγγιση θα προέβλεπε ότι η αγωγιμότητα μεγιστοποιείται όταν το ήμισυ των θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα είναι κενά – κάτι τέτοιο όμως δεν είναι αληθές. Η ισόθερμη καμπύλη της αγωγιμότητας αυξάνει με την αύξηση της υποκατάστασης, αλλά η μέγιστη τιμή παρατηρείται σε σχετικά χαμηλές προσθήκες υλικών νόθευσης, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης των κατιόντων υποκατάστασης με τις κενές θέσεις οξυγόνου τις οποίες εισάγουν.

Στη βιβλιογραφία έχει μελετηθεί μία σειρά κατιόντων ως προσμίξεις της ζirkονίας, όπως τα Y^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , Sc^{3+} , Ca^{2+} και Mg^{2+} [2, 32, 49-53]. Ανάμεσα στα εξεταζόμενα οξείδια, εκείνα τα οποία έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον, είναι η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ) και η ζirkονία σταθεροποιημένη με σκάνδια (ScSZ ή SSZ), με την τελευταία να παρουσιάζει τις μέγιστες τιμές αγωγιμότητας [28, 54, 55]. Στην περίπτωση της YSZ, η προσθήκη 8 mol% ύττριας στη ζirkονία, $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$, (8YSZ, όπου ο αριθμός-πρόθεμα (8) αντιστοιχεί στα mol% της πρόσμιξης) επιφέρει τη μέγιστη ιοντική αγωγιμότητα, παρά το γεγονός ότι σε υψηλότερα ποσοστά πρόσμιξης (π.χ. 10YSZ) έχει παρατηρηθεί καλύτερη σταθεροποίηση της κυβικής φάσης. Γενικά, η μέγιστη ιοντική αγωγιμότητα στα συστήματα των οξειδίων της ζirkονίας (*ZrO₂-based systems*) παρατηρείται όταν η συγκέντρωση της πρόσμιξης προσεγγίζει την ελάχιστη δυνατή, η οποία είναι απαραίτητη για την πλήρη σταθεροποίηση του οξειδίου φθοριτικού τύπου στην κυβική φάση [56-60]. Η εν λόγω συγκέντρωση η οποία ονομάζεται χαμηλό όριο σταθεροποίησης και η αντίστοιχη αγωγιμότητα, εξαρτώνται έως ένα βαθμό από το ιστορικό των διεργασιών παρασκευής και από τα χαρακτηριστικά της

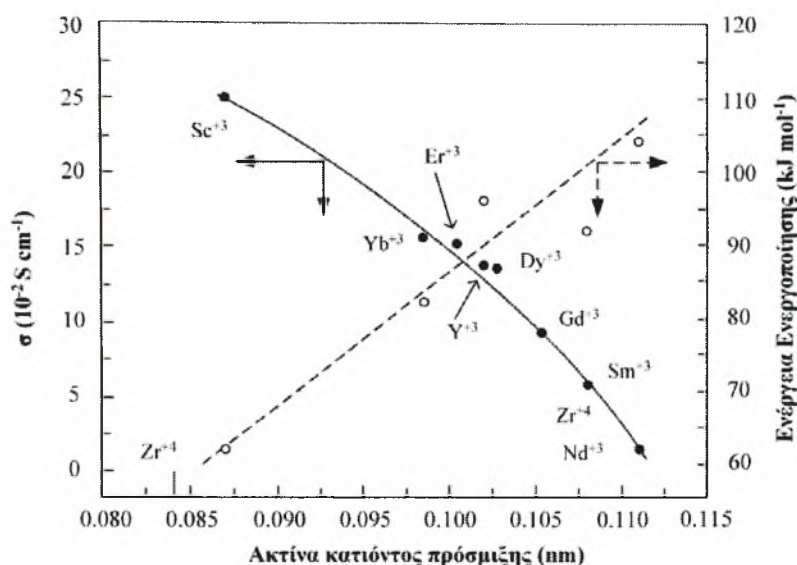
μικροδομής, όπως: ο διαχωρισμός της πρόσμιξης (*dopant segregation*), η ύπαρξη ακαθαρσιών ή φάσεων μετάβασης (μετασταθών φάσεων [32]) και ο σχηματισμός διατεταγμένων μικροπεριοχών (*ordered microdomains*) [58].

Παρά την ύπαρξη ορισμένων μικρών ασυμφωνιών στα πειραματικά δεδομένα της διεθνούς βιβλιογραφίας, υπάρχει κοινός τόπος ως προς τα εύρη των συγκεντρώσεων των προσμίξεων τα οποία εξασφαλίζουν τη μέγιστη δυνατή ιοντική αγωγιμότητα. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των κεραμικών οξειδίων $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ και $Zr_{1-x}Sc_xO_{2-x/2}$, η μέγιστη αγωγιμότητα έχει παρατηρηθεί στα εύρη των συστάσεων $x=0.08-0.11$ και $0.09-0.11$, αντίστοιχα. Περαιτέρω προσθήκη προσμίξεων επιφέρει μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας εξαιτίας της αυξανόμενης συνένωσης των κενών θέσεων οξυγόνου και των κατιόντων των προσμίξεων σε σύνθετες ατέλειες χαμηλής κινητικότητας (βλ. Σχήμα 2.11) [61].



Σχήμα 2.11: Αγωγιμότητα της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (YSZ) ή σκάνδια (ScSZ) συναρτήσει της περιεκτικότητας της πρόσμιξης στους 1000°C σε ατμόσφαιρα αέρα (Αναπαραγωγή από [62]).

Γενικά, είναι αποδεκτό ότι η εν λόγω τάση αυξάνει με αύξηση της διαφοράς ανάμεσα στην ιοντική ακτίνα του ξενιστή και του κατιόντος πρόσμιξης (Σχήμα 2.12) [42, 43, 59].



Σχήμα 2.12: Επίδραση της ιοντικής ακτίνας του υλικού νόθευσης στην ιοντική αγωγιμότητα και στην ενέργεια ενεργοποίησης στερεών ηλεκτρολυτών οι οποίοι βασίζονται στη ZrO_2 [28, 57, 63].

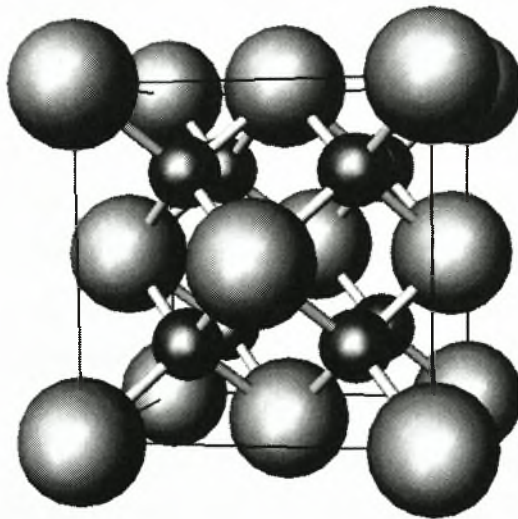
Εξαιτίας του γεγονότος ότι το μέγεθος του Zr^{4+} είναι μικρότερο σε σχέση με εκείνο των τρισθενών κατιόντων των σπάνιων γαιών (*rare-earth cations*), η μέγιστη ιοντική αγωγιμότητα στα δυαδικά συστήματα $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$, εμφανίζεται στην περίπτωση των κυβικών στερεών διαλυμάτων $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Yb}, \text{Er}$ ή Y [61]. Λαμβάνοντας υπόψη το κόστος των σπάνιων γαιών, μέχρι σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως η YSZ σε πρακτικές εφαρμογές.

Τέλος, ανάμεσα σε όλα τα οξείδια τα οποία έχουν μελετηθεί έως σήμερα ως προσμίξεις της ζirkονίας, η χρήση της σκάνδιας επιφέρει την επίτευξη της μεγαλύτερης αγωγιμότητας, λόγω της καλύτερης συμβατότητας όσον αφορά στο μέγεθος των ιόντων Zr^{4+} ($r_{\text{VIII}}=0.084 \text{ nm}$) και Sc^{3+} ($r_{\text{VIII}}=0.087 \text{ nm}$) [37]. Αξίζει να σημειωθεί ότι στους 1000°C η αγωγιμότητα της ζirkονίας σταθεροποιημένης με 9 mol% Sc_2O_3 αντιστοιχεί σε 0.343 S cm^{-1} , η οποία είναι σχεδόν διπλάσια σε σχέση με της 8YSZ (0.164 S cm^{-1} [56]). Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι η ScSZ παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη αγωγιμότητα, ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται από ταχεία γήρανση εξαιτίας της αποσύνθεσης των μετασταθών φάσεων των στερεών διαλυμάτων στο ενδιάμεσο εύρος θερμοκρασιών [32, 39, 58, 64, 65]. Ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης ενδείκνυται για θερμοκρασίες λειτουργίας μέχρι τους 600°C [37].

Συμπερασματικά, ενώ η YSZ παρουσιάζει χαμηλότερη ιοντική αγωγιμότητα σε σχέση με άλλα καινοτόμα υλικά που έχουν παρασκευασθεί για τη λειτουργία των SOFCs, εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως εξαιτίας του χαμηλού κόστους της ύψους, της διαθεσιμότητας της, της σταθερότητας της σε οξειδωτικές και αναγωγικές ατμόσφαιρες και της συμβατότητας της με τα υπόλοιπα συστατικά στοιχεία των SOFCs [26]. Κατά την εφαρμογή της ωστόσο σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, η επίτευξη επαρκούς αγωγιμότητας μπορεί να πραγματοποιηθεί με την παρασκευή της σε λεπτά στρώματα της τάξεως των 10 μm ή ακόμη λεπτότερα [2, 66]. Στην προκειμένη περίπτωση όμως, αποτελεί πρόκληση η δημιουργία ομογενών και μη-διαπερατών από αέρια στρωμάτων του ηλεκτρολύτη σε ένα πορώδες υπόστρωμα, μέσω ευεπίφορων διεργασιών για μαζική παραγωγή.

2.3.2 Ηλεκτρολύτες βασιζόμενοι στη δημήτρια (CeO_2 -based electrolytes)

Σε αντίθεση με τη ζirkονία, η ανόθευτη στοιχειομετρική δημήτρια CeO_2 χαρακτηρίζεται από φθοριτική δομή (Σχήμα 2.13) σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος, από τη θερμοκρασία δωματίου έως το σημείο τήξεώς της, που αντιστοιχεί στους 2400°C [37].



Σχήμα 2.13: Φθοριτική δομή της δημήτριας (CeO_2 - μεγάλες σφαίρες: Ce, μικρές σφαίρες: O) [67].

Οι ιδιότητες των στερεών ηλεκτρολυτών οι οποίοι έχουν ως βάση το διοξείδιο του δημήτριου, $Ce(Ln)O_{2-\delta}$, έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον για εφαρμογές σε διατάξεις IT-SOFCs, αφενός εξαιτίας της υψηλότερης αγωγιμότητάς τους σε σχέση με τη σταθεροποιημένη ζirkονία (βλ. Σχήμα 2.7) στις ενδιάμεσες

θερμοκρασίες λειτουργίας και αφετέρου εξαιτίας του χαμηλότερου κόστους σε σχέση με τους στερεούς ηλεκτρολύτες τύπου LSGM [22, 44, 68-95].

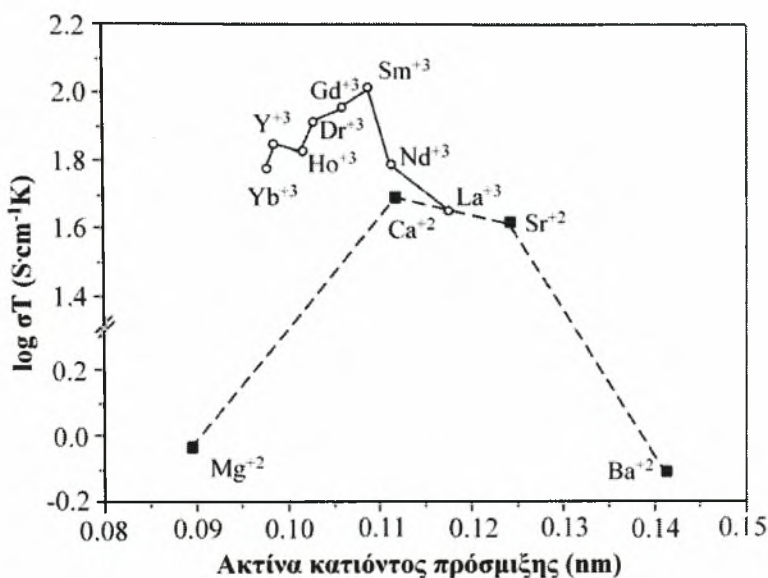
Η επίτευξη υψηλών τιμών ιοντικής αγωγιμότητας επιτυγχάνεται κατά τη μερική υποκατάσταση του τετρασθενούς της κατιόντος Ce^{4+} με δισθενή κατιόντα αλκαλικών γαιών ή με τρισθενή κατιόντα σπάνιων γαιών (π.χ. Sm^{+3} , Gd^{+3} , Y^{+3}). Προκειμένου να διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα, κατά την εισαγωγή των συγκεκριμένων προσμίξεων δημιουργούνται ταυτοχρόνως κενές θέσεις οξυγόνου στο δίκτυο των ανιόντων [43]. Για παράδειγμα, κατά τη διάλυση της σαμάρειας (Sm_2O_3) στη φθοριτική φάση της δημήτριας, η δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου δίνεται ως ακολούθως:



ενώ η συγκέντρωση των κενών θέσεων προκύπτει από τη συνθήκη ηλεκτρο-ουδετερότητας [37]:

$$[2Sm'_{Ce}] = [V_o^{\bullet\bullet}] \quad (2-21)$$

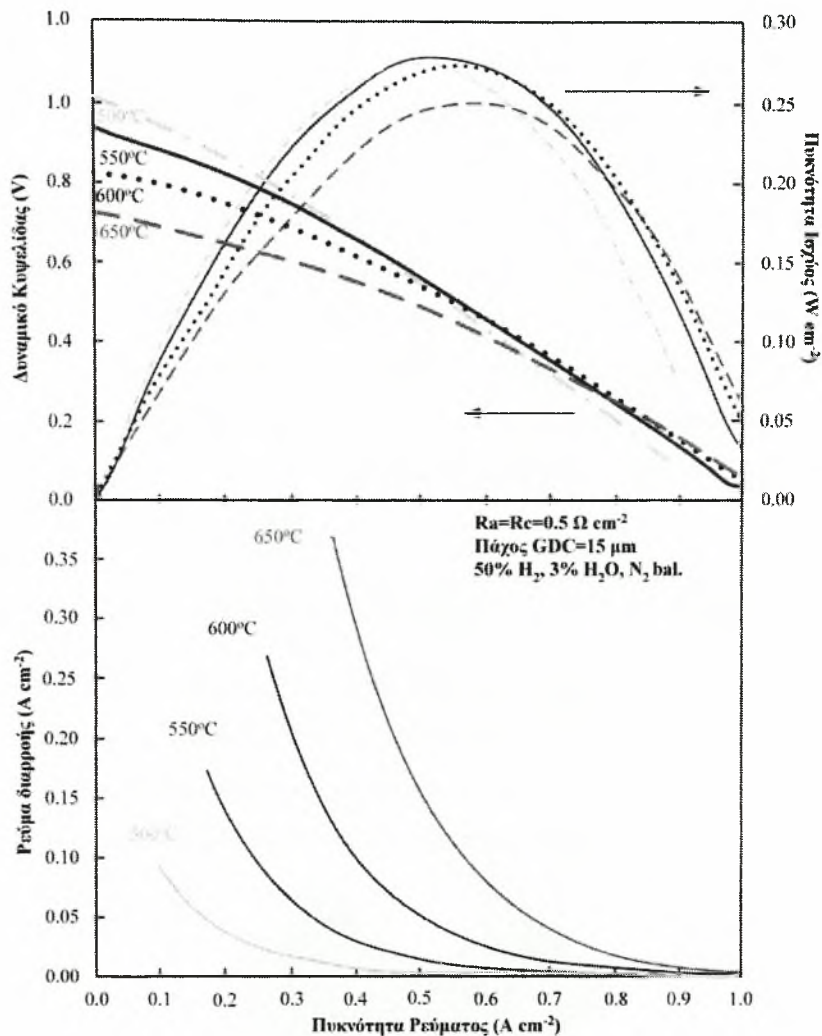
Η μέγιστη ιοντική αγωγιμότητα σημειώνεται για την πλειοψηφία των υλικών νόθευσης σε προσμίξεις της τάξεως του ~10-20 mol% (π.χ. στην περίπτωση των $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$, όπου $M=Sm$ ή Gd) [58]. Η μέγιστη αγωγιμότητα των αγωγών ιόντων οξυγόνου φθοριτικής δομής δεν εξαρτάται μόνον από τη συγκέντρωση αλλά, όπως προαναφέρθηκε (βλ. §2.3.1), και από την ιοντική ακτίνα του υλικού νόθευσης (Σχήμα 2.14) [96]. Όπως και στην περίπτωση της ζirkονίας, η υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα παρατηρείται όταν η ιοντική ακτίνα του κατιόντος διαφορετικού σθένους του υλικού νόθευσης είναι κοντά σε εκείνη του προς υποκατάσταση κατιόντος. Έτσι, αφενός στην πρώτη περίπτωση, η μέγιστη αγωγιμότητα επιτυγχάνεται όταν το τετρασθενές κατιόν της ζirkονίας, Zr^{4+} , υποκαθίσταται από το τρισθενές κατιόν της σκάνδιας, Sc^{3+} , ενώ στη δεύτερη περίπτωση, όταν το τετρασθενές κατιόν της δημήτριας, Ce^{4+} , υποκαθίσταται από το τρισθενές κατιόν της σαμάρειας, Sm^{3+} , ή της γαδολίνιας, Gd^{3+} . Η νοθευμένη με γαδολίνια δημήτρια, $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (10CGO), αποτελεί τον στερεό ηλεκτρολύτη ο οποίος έχει μελετηθεί εκτενέστερα, όσον αφορά στους ηλεκτρολύτες που έχουν ως βάση τη δημήτρια [97]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.14 η αγωγιμότητα των οξειδίων της δημήτριας είναι σημαντικά υψηλότερη κατά τη νόθευσή της με τρισθενή κατιόντα, σε σχέση με τα δισθενή.



Σχήμα 2.14: Ιοντική αγωγιμότητα διαφορετικών οξειδίων νοθευμένης δημήτριας στους 800°C συναρτήσει της ιοντικής ακτίνας του κατιόντος πρόσμιξης (Αναπαραγωγή από [37, 42])

Το βασικότερο πρόβλημα που απαντάται στην περίπτωση των ηλεκτρολυτών με βάση τη δημήτρια (*ceria-based electrolytes*) αποτελεί η μερική αναγωγή τους από Ce^{4+} σε Ce^{3+} , κατά την έκθεσή τους σε πολύ χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου ($\text{P}_{\text{O}_2} < 1 \times 10^{-19} \text{ atm}$) και σε υψηλές θερμοκρασίες ($> 600^\circ\text{C}$). Η αναγωγή λαμβάνει χώρα στην ανοδική πλευρά της κυψελίδας και επηρεάζει ένα σημαντικά μεγάλο κλάσμα όγκου του ηλεκτρολύτη. Η συγκεκριμένη αντίδραση έχει ως αποτέλεσμα (i) τη διαστολή του πλέγματος, η οποία με τη σειρά της μπορεί να επιφέρει μηχανική αστοχία του ηλεκτρολύτη και (ii) την εμφάνιση ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας (αγωγιμότητα τύπου-n), η οποία μειώνει την ολική απόδοση της κυψελίδας εξαιτίας της διαρροής ρεύματος μεταξύ ανόδου και καθόδου. Ο μηχανισμός της αναγωγής και της δημιουργίας μικτής ιοντικής και ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας (*mixed ionic electronic conduction*) των ηλεκτρολυτών που βασίζονται στη δημήτρια έχει μελετηθεί εκτενώς [43, 98].

Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζεται η επίδραση του ρεύματος διαρροής στην απόδοση μίας κυψελίδας βασιζόμενης σε ηλεκτρολύτη δημήτριας νοθευμένης με 10 mol% γαδολίνια (10CGO) σε διάφορες θερμοκρασίες. Χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο το οποίο αναπτύχθηκε από τους Godickemeier *et al.* [99] και το οποίο εφαρμόστηκε από τον Steele [44], μπορεί να πραγματοποιηθεί μία εκτίμηση της παρουσίας των ρευμάτων διαρροής εξαιτίας της ιδιότητας της CGO να άγει ιόντα και ηλεκτρόνια.



Σχήμα 2.15: (α) Πρόβλεψη της υπέρτασης και της απόδοσης για μία κυψελίδα τύπου SOFC με ηλεκτρολύτη CGO και (β) του ηλεκτρονιακού ρεύματος διαρροής συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος της κυψελίδας, για το θερμοκρασιακό εύρος των 500-650°C (όπου R_a και R_c οι ειδικές αντιστάσεις επιφάνειας της ανόδου και της καθόδου, αντίστοιχα (Αναπαραγωγή από [2])).

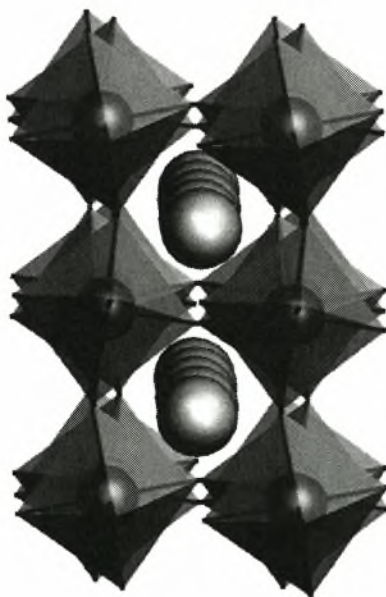
Για την πραγματοποίηση των υπολογισμών έγιναν οι εξής παραδοχές: α) τόσο για την άνοδο όσο και για την κάθοδο ως αντιπροσωπευτική τιμή της ειδικής αντίστασης επιφάνειας (ASR) ελήφθη εκείνη των $0.5 \Omega \text{ cm}^2$, ενώ β) το πάχος του ηλεκτρολύτη επιλέχθηκε ίσο με $15 \mu\text{m}$, τιμή η οποία είναι τυπική για κυψελίδες καυσίμου υποστηριζόμενες σε ένα εκ των δύο ηλεκτροδίων. Τέλος, η σύσταση του καυσίμου ήταν $50\% \text{ H}_2 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$ σε N_2 . Η αύξηση της θερμοκρασίας προωθεί την αναγωγή του τετρασθενούς κατιόντος της δημήτριας (Ce^{4+}), οδηγώντας σε υψηλότερες τιμές ρευμάτων διαρροής και μικρότερες τιμές δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (*open*

circuit voltage - *OCV*). Εφόσον το δυναμικό αποτελεί ενδεικτικό μέτρο της απόδοσης μιας κυψελίδας καυσίμου [1], μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το ρεύμα διαρροής αποτελεί ένα σημαντικό αίτιο μείωσης της απόδοσης.

Ωστόσο, όταν η κυψελίδα λειτουργεί υπό ηλεκτρικό φορτίο, το ρεύμα το οποίο οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων διαμέσου του ηλεκτρολύτη μειώνεται (Σχήμα 2.15(β)). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην καταστολή της αναγωγής του Ce^{4+} λόγω της πόλωσης της ανόδου. Σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας και για δυναμικά ~ 0.65 V, η μείωση της απόδοσης είναι αμελητέα σε θερμοκρασίες μικρότερες των 600°C , αλλά σημαντικά υψηλή σε θερμοκρασίες άνω των 650°C . Για το λόγο αυτό, η λειτουργία των SOFCs με ηλεκτρολύτη τύπου CGO θεωρείται αποτελεσματική στο εύρος των $500\text{--}600^\circ\text{C}$.

2.3.3 Ηλεκτρολύτες βασιζόμενοι στα οξείδια LaGaO_3 (*LaGaO₃-based electrolytes*)

Οι ηλεκτρολύτες οι οποίοι βασίζονται στα περοβσκιτικής δομής οξείδια τύπου LaGaO_3 θεωρούνται ως πολλά υποσχόμενα υλικά για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών, λόγω της εξαιρετικά υψηλής αγωγιμότητας ιόντων οξυγόνου που τα χαρακτηρίζουν [100].



Σχήμα 2.16: Δομή περοβσκιτών LaGaO_3 (οκτάεδρα: GaO_6 , μεγάλες σφαίρες La) [67].

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα των Ishihara *et al.* [101] η προσθήκη στροντίου (Sr) και μαγγανίου (Mg) σε περοβσκίτες τύπου LaGaO_3 (*Sr and Mg-doped*

$LaGaO_3$ - LSMG) επιφέρει αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας, η οποία φθάνει σε ποσοστά συγκρίσιμα με εκείνα της δημήτριας νοθευμένης με γαδολίνια (CGO), παρουσιάζοντας ταυτόχρονα χαμηλά επίπεδα ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας ακόμη και σε χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου. Τα εν λόγω υλικά προσφέρουν ικανοποιητικές αποδόσεις σε αρκετά χαμηλές για τα SOFCs θερμοκρασίες, της τάξεως των 400°C [102].

Το περοβσκιτικό οξείδιο $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως εξαιρετικό ηλεκτρολυτικό υλικό, δεδομένου ότι η ιοντική του αγωγιμότητα είναι μερικές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη συγκριτικά με την YSZ [28, 103]. Στο ενδιάμεσο θερμοκρασιακό εύρος των $650-800^\circ\text{C}$, η αγωγιμότητά του είναι 3-5 φορές υψηλότερη σε σχέση με την 8YSZ [104]. Στην εργασία των Yan *et al.* χρησιμοποιήθηκαν λεπτά στρώματα ($5\mu\text{m}$) $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$, ενώ μεταξύ της ανόδου $NiO-Fe_2O_3-SDC$ και του ηλεκτρολύτη παρεμβλήθηκε ενδιάμεσο στρώμα $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (SDC) πάχους 400 nm . Το παρεμβαλλόμενο στρώμα χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να αποφευχθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του οξειδίου του νικελίου. Κατά τη λειτουργία των μοναδιαίων κυψελίδων επιτεύχθηκαν πυκνότητες ισχύος της τάξεως των 3.27, 1.95, 0.61 και 0.08 W cm^{-2} στους 700, 600, 500 και 400°C , αντίστοιχα [105].

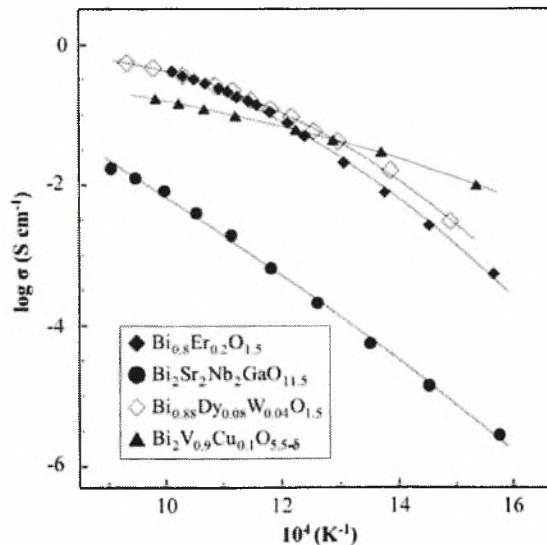
Εντούτοις, για την επιτυχή χρήση οξειδίων με βάση το $LaGaO_3$ σε εμπορικές εφαρμογές απαιτείται περαιτέρω βελτίωση της χημικής τους σταθερότητας κατά τη μακροπρόθεσμη λειτουργία των κυψελίδων. Σε συνθήκες λειτουργίας μίας κυψελίδας καυσίμου SOFC, στη διεπιφάνεια μεταξύ του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη και της ανόδου, η οποία αποτελείται ως επί το πλείστον από νικέλιο, σχηματίζεται το οξείδιο $LaNiO_3$ στην ανοδική πλευρά του ηλεκτρολύτη, η ύπαρξη του οποίου μειώνει δραστικά την αγωγιμότητά του, επιφέροντας κατά αυτό τον τρόπο μείωση της απόδοσης της κυψελίδας [106].

Τέλος, εκτός από την αλληλεπίδραση τους με τις μεταλλικές ανόδους κατά την έκθεσή τους σε αναγωγική ατμόσφαιρα, στα μειονεκτήματα των συγκεκριμένων ηλεκτρολυτών συγκαταλέγονται επίσης α) ο σχηματισμός δευτερευουσών φάσεων κατά τις διεργασίες παρασκευής, β) το σχετικά υψηλό κόστος του γαλλίου συγκριτικά με ηλεκτρολύτες βασιζόμενους στη δημήτρια και γ) η σημαντική αντιδραστικότητα με περοβσκιτικά ηλεκτρόδια σε οξειδωτικές συνθήκες [58, 107]. Επομένως, για την

επιτυχή χρήση τους σε κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας κρίνεται αναγκαία η ανάπτυξη καινοτόμων τεχνικών παρασκευής για την υποβάθμιση ή την εξάλειψη των διεπιφανειακών αντιδράσεων.

2.3.4 Ηλεκτρολύτες βασιζόμενοι σε οξείδια του βισμούθιου (Bi_2O_3 -based electrolytes)

Ανάμεσα στους αγωγούς ιόντων οξυγόνου, τα οξείδια τα οποία βασίζονται στο βισμούθιο (Bi_2O_3) παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλές τιμές αγωγιμότητας [108]. Η σταθεροποίηση της εξαιρετικά αγωγίμης φάσης δ - Bi_2O_3 σε θερμοκρασίες σημαντικά χαμηλότερες σε σχέση με τη θερμοκρασία όπου λαμβάνει χώρα η μεταβάση φάσης $\alpha \rightarrow \delta$ (705–740°C [58]), μπορεί να επιτευχθεί κατά τη μερική υποκατάσταση του βισμούθιου από κατιόντα σπάνιων γαιών, όπως το ύτριο (Y), το δυσπρόσιο (Dy) ή το έρβιο (Er) και κατά το συνδυασμό τους με κατιόντα υψηλότερου σθένους, όπως το βολφράμιο (W) ή το νιόβιο (Nb). Στο Σχήμα 2.17 παρατίθενται ενδεικτικά οι τιμές της ολικής αγωγιμότητας (στην οποία κυρίαρχη είναι η ιοντική) διαφόρων ηλεκτρολυτών βασιζόμενων στο Bi_2O_3 [58, 108-111].



Σχήμα 2.17: Ολική αγωγιμότητα διαφόρων οξειδίων βασιζόμενων στο Bi_2O_3 [58, 108, 111].

Όπως και στην περίπτωση των ηλεκτρολυτών της ζirkονίας και στην προκειμένη περίπτωση, η υψηλότερη αγωγιμότητα επιτυγχάνεται κατά την εισαγωγή προσμίξεων στα ελάχιστα ποσοστά τα οποία κρίνονται αναγκαία για τη σταθεροποίηση της κυβικής φθοριτικής φάσης. Περαιτέρω νόθευση μειώνει την κινητικότητα των ιόντων

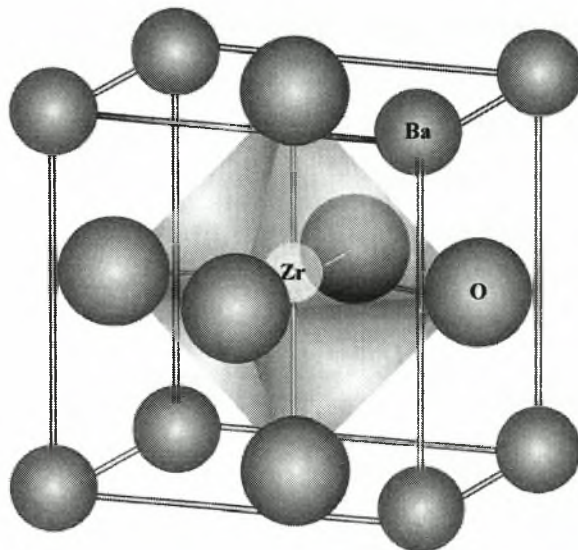
οξυγόνου εξαιτίας της αλληλεπίδρασής τους και της μείωσης του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας. Οι μέγιστες τιμές αγωγιμότητας στα διμερή συστήματα παρατηρούνται στις περιπτώσεις των $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{1.5}$ ($x \approx 0.20$) και $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.5}$ ($x = 0.23-0.25$). Ωστόσο τα συγκεκριμένα υλικά χαρακτηρίζονται ταυτόχρονα από μία σειρά μειονεκτημάτων, με σημαντικότερα τη χημική τους αστάθεια σε αναγωγικές συνθήκες, την πτητικοποίηση του οξειδίου του βισμούθιου σε ήπιες θερμοκρασίες, και την ανεπαρκή μηχανική τους σταθερότητα [58]. Τόσο τα διμερή όσο και τα τριμερή στερεά διαλύματα του Bi_2O_3 τα οποία έχουν δομή φθοριτικού τύπου, είναι μετασταθή σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600°C . Η μεταβολή φάσης την οποία υφίστανται επιφέρει τη μείωση της αγωγιμότητας με την πάροδο του χρόνου. Παρά το γεγονός ότι η συγκεκριμένη υποβάθμιση μπορεί εν μέρει να περιορισθεί κατά την ενσωμάτωση προσμίξεων μεγαλύτερου σθένους, όπως για παράδειγμα των Zr^{4+} , Ce^{4+} , Nb^{5+} ή W^{6+} [109, 112-114], έως σήμερα δεν έχει καταστεί δυνατό να αποφευχθεί πλήρως η μεταβολή φάσης.

2.3.5 Πρωτονιακοί αγωγοί

Μέχρι το συγκεκριμένο σημείο έχουν αναφερθεί ηλεκτρολύτες κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών, οι οποίοι άγουν ανιόντα οξυγόνου. Εντούτοις, μέρος των ερευνητικών προσπαθειών για την ανάπτυξη καινοτόμων ηλεκτρολυτικών υλικών τα οποία θα επιτρέπουν τη μείωση της θερμοκρασίας των SOFCs, έχει προσανατολισθεί στη διερεύνηση των ιδιοτήτων κεραμικών πρωτονιακών αγωγών (*Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells - PCFCs*) [115-118].

Στο σύνολό τους, όλοι οι κεραμικοί πρωτονιακοί αγωγοί υψηλών θερμοκρασιών (*High Temperature Proton Conductors – HTPCs*) είναι νοθευμένα οξειδία τα οποία μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες: βασιζόμενοι σε οξειδία (1) SrCeO_3 , (2) BaCeO_3 , (3) SrZrO_3 , (4) BaZrO_3 (5) SrTiO_3 , (6) BaSnO_3 και (7) σύνθετων περοβσκιτών της μορφής $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ και $\text{A}_3\text{B}'\text{B}''\text{O}_9$ (π.χ. $\text{Sr}_2\text{ScNbO}_6$ και $\text{Sr}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$). Η πρωτονιακή αγωγιμότητα των οξειδίων του SrZrO_3 παρουσιάζουν προς το παρόν χαμηλότερη πρωτονιακή αγωγιμότητα στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες [26, 70, 119, 120]. Όσον αφορά στους περοβσκίτες με βάση το BaZrO_3 (Σχήμα 2.18), παρά το γεγονός ότι έχουν επιδείξει εξαιρετικά υψηλές τιμές πρωτονιακής

αγωγιμότητας, η αδυναμία παρασκευής τους σε πυκνές ηλεκτρολυτικές κεραμικές μεμβράνες αναστέλλει την πρακτική εφαρμογή τους σε διατάξεις IT-SOFC [6, 121, 122].

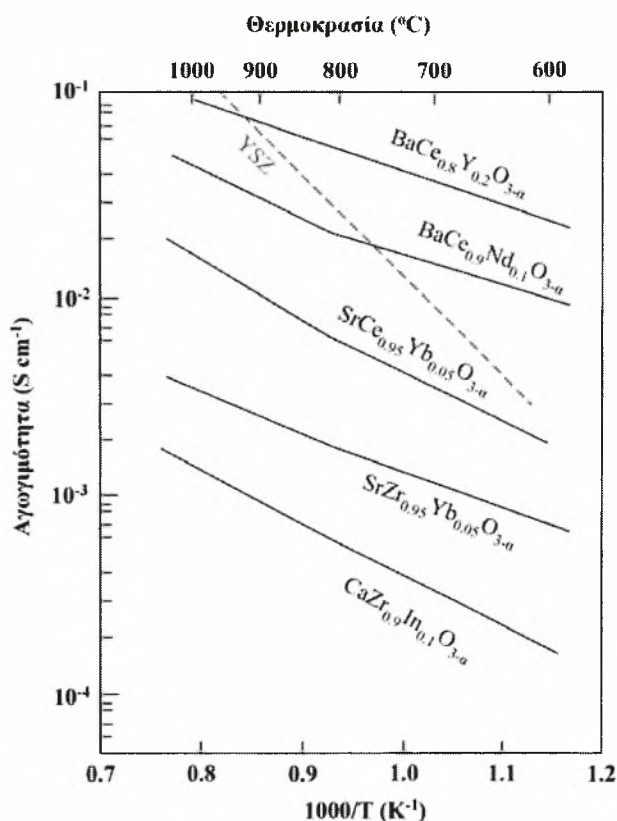


Σχήμα 2.18: Κρυσταλλική δομή του περοβσκίτη BaZrO_3 (Αναπαραγωγή από [6]).

Στην περίπτωση των υλικών με βάση το BaSnO_3 ως στοιχεία νόθευσης έχουν προταθεί το ίνδιο (In) και το ύτριο (Y), σε εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις της τάξεως του 50% [123, 124]. Τα νοθευμένα οξείδια του SrTiO_3 ευνοούν λιγότερο το σχηματισμό πρωτονιακών ατελειών [125], ενώ οι σύνθετοι περοβσκίτες (π.χ. $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{9-\delta}$) παρουσιάζουν μικρή ηλεκτρονική αγωγιμότητα [126]. Τα προαναφερθέντα οξείδια μέχρι σήμερα δεν έχουν δείξει ότι πληρούν ταυτόχρονα και τις δύο από τις σημαντικότερες απαιτήσεις για τη χρήση τους σε διατάξεις IT-SOFC: υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα και ταυτόχρονα καλή χημική σταθερότητα σε συνθήκες λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου. Επιπρόσθετα, κρίνεται απαραίτητη η βελτιστοποίηση μίας σειράς παραμέτρων, όπως η επίτευξη πυκνών δομών και της θερμικής και μηχανικής συμβατότητας σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά στοιχεία των κυψελίδων.

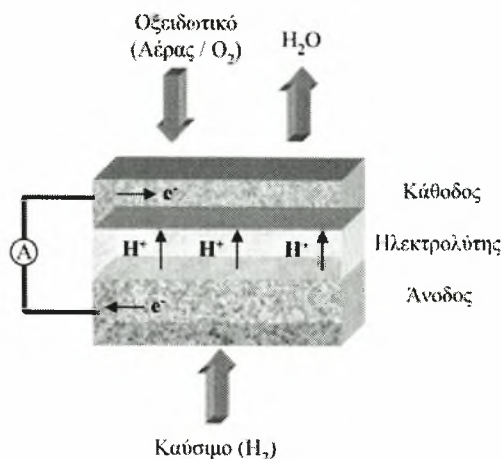
Μεταξύ των κεραμικών πρωτονιακών αγωγών που έχουν μελετηθεί έως σήμερα για εφαρμογές σε κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει οι δύο πρώτες κατηγορίες - τα νοθευμένα οξείδια του δημητρικού βαρίου (BaCeO_3) και στροντίου (SrCeO_3). Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 έως και σήμερα, οι περοβσκίτες οι οποίοι βασίζονται στα οξείδια του δημητρικού στροντίου (SrCeO_3) και του δημητρικού βαρίου (BaCeO_3) προσελκύουν το διαρκώς

αυξανόμενο ενδιαφέρον μέρους της επιστημονικής κοινότητας, εξαιτίας των υψηλών τιμών πρωτονιακής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (400-1000°C). Το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό τα καθιστά ως πολλά υποσχόμενα υλικά για μία σειρά εφαρμογών [127-129], ανάμεσα στις οποίες περιλαμβάνεται και η χρήση τους ως ηλεκτρολύτες σε κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου. Η χρήση τους επιτρέπει τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs δίχως την αύξηση των ωμικών απωλειών του ηλεκτρολύτη, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στην περίπτωση της ευρέως χρησιμοποιούμενης YSZ (Σχήμα 2.19) [12].



Σχήμα 2.19: Αγωγιμότητα των κύριων περοβσκιτικών πρωτονιακών αγωγών [130] και σύγκριση με τον ευρέως χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολύτη YSZ (Αναπαραγωγή από [12]).

Στο συγκεκριμένο τύπο κυψελίδων, η αρχή λειτουργίας των οποίων απεικονίζεται στο Σχήμα 2.20, το νερό παράγεται στην κάθοδο, σε αντίθεση με τις κυψελίδες οι οποίες αποτελούνται από ηλεκτρολύτες-αγωγούς O^{2-} , αποτρέποντας την αραίωση του καυσίμου [6, 131, 132]. Επιπρόσθετα, κατά την τροφοδοσία αλκανίων ως καυσίμων, π.χ. το αιθάνιο και το προπάνιο, παράγονται αλκένια δίχως την ταυτόχρονη παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα [133-137].



Σχήμα 2.20: Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου με ηλεκτρολύτη αγωγό πρωτονίων.

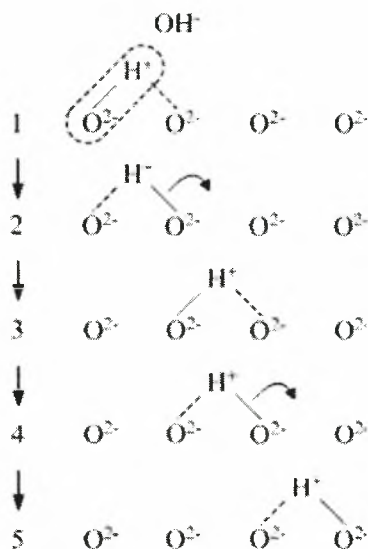
Κατά την κατάλληλη νόθευση των περοβσκιτών τύπου $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}O_3$ στη θέση B, όπου $A=\text{Sr}, \text{Ba}$ και $B=\text{Ce}, \text{Zr}$ (Σχήμα 2.18) παρουσιάζονται αρκετά υψηλές τιμές πρωτονιακής αγωγιμότητας σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία υδρογόνου ή/και υδρατμών [127]. Οι υψηλές τιμές αγωγιμότητας που παρουσιάζουν οι πρωτονιακοί κεραμικοί αγωγοί στο θερμοκρασιακό εύρος των $400\text{-}750^\circ\text{C}$, τους καθιστούν ως ανταγωνιστικά υλικά για χρήση ως ηλεκτρολύτες, σε σχέση με τη νοθευμένη με γαδολίνια δημήτρια (CGO) και των νοθευμένων με Sr και Mg περοβσκιτών LaGaO_3 (LSGM) [26]. Αξίζει να αναφερθεί ότι η «οικογένεια» των περοβσκιτών $\text{Ba}(\text{Zr,Ce,Ln})\text{O}_{3-\delta}$ χαρακτηρίζεται από τιμές ιοντικής αγωγιμότητας της τάξεως των 10^{-2} έως $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ σε θερμοκρασίες της τάξεως των 600 και 700°C , ενώ στην περίπτωση της 8YSZ, αντίστοιχες τιμές παρατηρούνται στο εύρος των 800 έως 1000°C [12].

Η αγωγή πρωτονίων βασίζεται στην ύπαρξη πρωτονιακών ατελειών, οι οποίες δημιουργούνται όταν τα οξείδια τα οποία εμπεριέχουν κενές θέσεις οξυγόνου, λόγω της εισαγωγής των προαναφερθέντων προσμίξεων, απορροφούν υδρατμούς από την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα. Η εν λόγω διεργασία μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη αντίδραση:



όπου η πρωτονιακή ατέλεια περιγράφεται ως ανιόν υδροξείλιου, καθώς το ενδοπλεγματικό πρωτόνιο συνδέεται με το ιόν οξυγόνου [138]. Η παραπάνω αντίδραση, μπορεί εναλλακτικά να εκφραστεί με τον σχηματισμό ενδοπλεγματικών

πρωτονίων, $2H_i^*$, αντί του υδροξειλίου [127]. Εξαιτίας της ύπαρξης των συγκεκριμένων πρωτονιακών ατελειών, το πρωτόνιο μπορεί να μετακινηθεί στις επόμενες πλεγματικές θέσεις οξυγόνου, O_o^x , σύμφωνα με το μηχανισμό της «αναπήδησης» (Σχήμα 2.21) [139]:



Σχήμα 2.21: Μετακίνηση των πρωτονίων σε ένα περοβσκιτικό οξείδιο (Αναπαράγωγή από [139]).

Όσον αφορά στα οξείδια του δημητρικού στροντίου, ως στοιχεία νόθευσης έχουν προταθεί το τέρβιο (Tb) [140, 141], το θούλιο (Tm) [142], το υτέρβιο (Yb) [143] και το ύτριο (Y) [144], λόγω της δραστικής τους επίδρασης. Ωστόσο, εξαιτίας του γεγονότος ότι η αναπτυσσόμενη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα στα οξείδια $SrCe_{1-x}Y_xO_3$ είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη σε σύγκριση με το τέρβιο, το τελευταίο αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που έχουν αναφερθεί έως σήμερα στη διεθνή βιβλιογραφία [26], η επιτυχής εφαρμογή των νοθευμένων οξειδίων του δημητρικού στροντίου παρεμποδίζεται εξαιτίας της μηχανικής τους αστάθειας και της ευαισθησίας τους ως προς την παρουσία διοξειδίου του άνθρακα. Η χημική σταθερότητα των συγκεκριμένων υλικών τα καθιστά ακατάλληλα για μακρόχρονη λειτουργία μίας κυψελίδας καυσίμου, ειδικά όσον αφορά στην έκθεση τους σε CO_2 , με αποτέλεσμα προς το παρόν η χρήση τους να μην θεωρείται πρακτική [102]. Τα οξείδια τύπου $BaZrO_{3-\delta}$, όπως για παράδειγμα το $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$, παρουσιάζουν καλύτερη χημική και μηχανική σταθερότητα, η πρωτονιακή αγωγιμότητά τους όμως είναι συγκριτικά χαμηλότερη.

Τέλος, όσον αφορά στα νοθευμένα οξείδια του δημητρικού βαρίου σε σύγκριση με εκείνα του δημητρικού στροντίου, παρουσιάζουν τα προαναφερθέντα προβλήματα σε μικρότερο βαθμό, επιδεικνύοντας ταυτόχρονα υψηλότερη πρωτονιακή αγωγιμότητα. Το 1997 οι Guan *et al.* μελέτησαν την αγωγιμότητα του BaCeO_3 νοθευμένου με 5% ύττριας (BCY) στο εύρος των 500-800°C, τόσο σε ατμόσφαιρα αέρα, όσο και υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς [145]. Βρέθηκε ότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (500-600°C) κυρίαρχη είναι η πρωτονιακή αγωγιμότητα, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες κυριαρχεί η αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου. Στους 800°C οι τιμές της πρωτονιακής αγωγιμότητας που κατεγράφησαν αντιστοιχούσαν σε $1.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ σε οξειδωτική ατμόσφαιρα και σε $1.27 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ σε αναγωγική. Τέλος, η ολική αγωγιμότητα στους 600°C και 800°C κατά την έκθεση του BCY σε υδρογόνο κορεσμένο σε υδρατμούς ήταν ίση με $4.37 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ και $1.99 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τους Hibino *et al.* [146] ο ηλεκτρολύτης $\text{BaCe}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας σε σχέση με την ευρέως χρησιμοποιούμενη ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 800°C. Επιπρόσθετα, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600°C εμφανίζει μεγαλύτερη αγωγιμότητα σε σχέση με τη νοθευμένη με σαμάρεια δημήτρια ($\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$) και κατά συνέπεια, χαμηλότερες ωμικές απώλειες κατά τη λειτουργία της κυψελίδας.

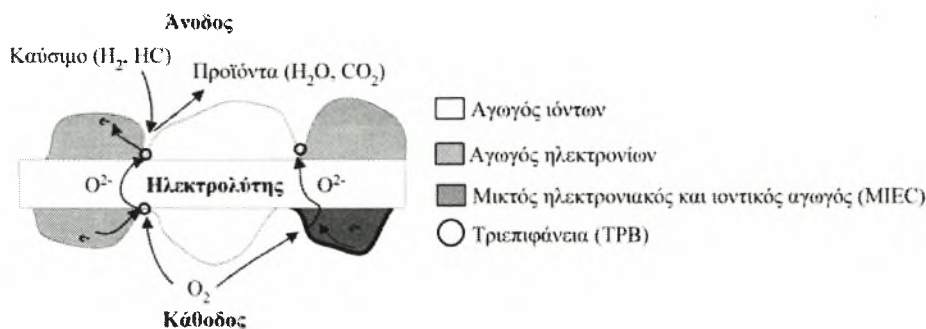
Ένα από τα κύρια προβλήματα που απαντώνται κατά τη χρήση των συγκεκριμένων υλικών αποτελεί το γεγονός ότι η σύνθεσή τους περιλαμβάνει υψηλές θερμοκρασίες προκειμένου να επιτευχθούν πυκνές δομές. Οι υψηλές θερμοκρασίες παρασκευής όμως επιφέρουν με τη σειρά τους αύξηση του κόστους, καθώς επίσης το σχηματισμό ακάθαρτων φάσεων που έχουν άμεσο αντίκτυπο στην αγωγιμότητα και στη μακροπρόθεσμη λειτουργία των κυψελίδων. Μία από τις απλούστερες και αποτελεσματικότερες μεθόδους στην κατεύθυνση της μείωσης της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης και της αύξησης της πυκνότητας αποτελεί η χρήση προσμίξεων πυροσυσσωμάτωσης (*sintering additives*).

Όσον αφορά στα νοθευμένα οξείδια του δημητρικού βαρίου εκτενέστερη αναφορά πρόκειται να πραγματοποιηθεί στις παραγράφους 4.2 και 5.2 των

Κεφαλαίων 4 και 5 αντίστοιχα, δεδομένου ότι οι ηλεκτρικές και δομικές τους ιδιότητες αποτέλεσαν αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής.

2.4 Άνοδοι κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών

Ο πρωταρχικός ρόλος της ανόδου μίας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου είναι η προώθηση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης των τροφοδοτούμενων καυσίμων. Όταν τροφοδοτούνται υδρογονάνθρακες ως καύσιμο, όπως το μεθάνιο, στις επιπρόσθετες λειτουργίες της ανόδου συμπεριλαμβάνονται η εσωτερική αναμόρφωση ή η μερική οξείδωση του καυσίμου. Οι χημικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε συγκεκριμένες επιφάνειες και διεπιφανιακές περιοχές ή στα όρια της τριεπιφάνειας (*triple-phase boundaries -TPBs*) (Σχήμα 2.22).



Σχήμα 2.22: Όρια τριεπιφάνειας (*Triple - phase boundaries TPBs*) των ηλεκτροδίων των SOFCs στα οποία λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Οι μικτοί αγωγοί παρουσιάζουν μεγαλύτερη ηλεκτροχημική επιφάνεια (Αναπαραγωγή από [37]).

Η αντίσταση στις συγκεκριμένες ηλεκτροδιακές διεργασίες, ή αλλιώς η ανοδική υπέρταση (*anode polarization*), καθορίζεται όχι μόνον από την εγγενή καταλυτική ενεργότητα (δραστικότητα) ως προς την οξείδωση και την αναμόρφωση του καυσίμου, αλλά και από τη μικροδομή, τη μορφολογία και τις ιδιότητες μεταφοράς των ανοδικών υλικών. Κατά το σχεδιασμό μίας ανόδου, ο κύριος στόχος είναι η βελτιστοποίηση της μεταφοράς φορτίου και μάζας κατά μήκος της επιφάνειας, εγκάρσια της διεπιφάνειας και διαμέσου της κυρίως μάζας του ηλεκτροδίου [37]. Σε μία κυψελίδα τύπου SOFC υποστηριζόμενη στην άνοδο, η τελευταία λειτουργεί επιπλέον και ως μηχανική υποστήριξη της κυψελίδας. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η μηχανική σταθερότητα είναι εξίσου σημαντική.

Γενικά, στις απαιτήσεις που πρέπει να πληρεί ένα ανοδικό υλικό για τη χρήση του σε κυψελίδες τύπου SOFC περιλαμβάνονται [11, 30, 147] (α) οι υψηλές τιμές ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας κατά τις συνθήκες λειτουργίας, (β) η καλή χημική και θερμική σταθερότητα κατά την παρασκευή και λειτουργία της κυψελίδας (γ) η ικανοποιητική καταλυτική ενεργότητα (δραστικότητα) ως προς την οξείδωση του καυσίμου, (δ) η συμβατότητα του συντελεστή θερμικής διαστολής (*thermal expansion coefficient* - *TCE*) σε σχέση με τα παρακείμενα συστατικά στοιχεία της κυψελίδας, (ε) η ικανοποιητική μηχανική σταθερότητα (στ) η ευκολία ως προς την παρασκευή των επιθυμητών μικροδομών (π.χ. ικανοποιητικό πορώδες και ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια) και ασφαλώς (ζ) το χαμηλό κόστος. Ορισμένες άλλες επιθυμητές ιδιότητες είναι η ανθεκτικότητα του ηλεκτροκαταλύτη της ανόδου ως προς την εναπόθεση άνθρακα και τη δηλητηρίαση από θείο, οι οποίες είναι μείζονος σημασίας κατά την απευθείας χρήση συμβατικών ή ανανεώσιμων καυσίμων σε διατάξεις τύπου SOFC. Ενώ οι προαναφερθείσες απαιτήσεις είναι κατά γενικό κανόνα αποδεκτές, οι συγκεκριμένες τιμές για κάθε μία από αυτές μπορεί να ποικίλουν, ανάλογα με τη γεωμετρία των ηλεκτροδίων και το σχεδιασμό της κυψελίδας.

Στην πλειοψηφία τους οι άνοδοι των SOFCs είναι πορώδη κεραμομεταλλικά υλικά (σύνθετα υλικά αποτελούμενα από μέταλλο και κεραμικό - *cermets*), καθώς η χρήση τους εξασφαλίζει καλύτερη συμβατότητα ως προς τους συντελεστές θερμικής διαστολής των συστατικών στοιχείων. Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει μία σειρά δημοσιευμένων εργασιών οι οποίες συνοψίζουν τις πληροφορίες σχετικά με τις ανόδους των SOFCs, παρέχοντας λεπτομέρειες οι οποίες αφορούν στις διεργασίες παρασκευής, χαρακτηρισμού και ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των ανοδικών υλικών, ιδίως της κεραμομεταλλικής ανόδου Ni-YSZ [10, 147-152]. Υπάρχουν επίσης αρκετές εργασίες ανασκόπησης οι οποίες εστιάζουν στη χρήση οξειδίων ως ανόδους [61, 153], σε ανόδους που παρουσιάζουν υψηλή αντοχή ως προς την παρουσία άνθρακα [154-156] ή θείου [157], και τη συμπεριφορά των κεραμομεταλλικών ανόδων Ni-YSZ σε οξειδοαναγωγικές συνθήκες [158].

Στις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών (LT & IT-SOFCs) χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον κεραμομεταλλικές άνοδοι του νικελίου. Στην εργασία των Atkinson *et al.* [148]

συνοψίζονται οι πρόσφατες πρόοδοι που έχουν επιτευχθεί στην τεχνολογία των ανόδων για SOFCs, οι οποίες περιλαμβάνουν την ανάπτυξη μονοφασικών οξειδίων με μικτού τύπου ιοντικές-ηλεκτρονιακές ιδιότητες (MIEC), όπως η δημήτρια και ορισμένοι περοβσκίτες μετάλλων μετάπτωσης. Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιούνται προσπάθειες αντικατάστασης της ζirkονίας με τη δημήτρια και του νικελίου (Ni) από το χαλκό (Cu) [159]. Το νικέλιο αποτελεί εξαιρετικό ηλεκτροκαταλύτη για την οξείδωση του υδρογόνου. Εντούτοις, ευνοεί το σχηματισμό άνθρακα όταν τροφοδοτούνται υδρογονάνθρακες ως καύσιμα [8]. Ο χαλκός διερευνάται ως άνοδος στη θέση του νικελίου, καθώς δεν καταλύει σημαντικά την αντίδραση σχηματισμού άνθρακα, παρά δρά απλά ως ένα ηλεκτρονιακά αγωγίμο πλέγμα με τη δημήτρια να διαδραματίζει το ρόλο του καταλύτη για την ηλεκτροοξείδωση [160, 161]. Η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs παρέχει, όπως αναφέρθηκε στην αρχή του Κεφαλαίου 2, ευελιξία ως προς τη χρήση υλικών τα οποία έχουν διαφορετικούς συντελεστές θερμικής διαστολής (TEC). Παράλληλα, επιτρέπει τη χρήση του Cu, δίχως να παρατηρούνται φαινόμενα υποβάθμισης του ηλεκτροδίου λόγω πυροσυσσωμάτωσης, τα οποία εμφανίζονται στις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου υψηλών θερμοκρασιών (*HT-SOFC*).

Στο συγκεκριμένο σημείο αξίζει να αναφερθεί το γεγονός ότι πραγματοποιούνται αρκετές προσπάθειες όσον αφορά στη χρήση κεραμικών ανόδων στη θέση των κεραμομεταλλικών [148]. Η χρήση ανόδων οι οποίες δεν έχουν ως βάση το νικέλιο, αποτρέπει τον σχηματισμό άνθρακα κατά τη τροφοδοσία της κυψελίδας με υδρογονάνθρακες και τις μεταβολές οι οποίες σχετίζονται με τους κύκλους της οξειδοαναγωγής (*redox cycling*). Στην εν λόγω κατεύθυνση έχουν διερευνηθεί τόσο στοιχειομετρικοί όσο και μη στοιχειομετρικοί περοβσκίτες (π.χ. οξείδια τύπου $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$) [162]. Πρόσφατα, κατά τη μελέτη του περοβσκίτη La-SrTiO_3 , επιτεύχθηκε ηλεκτροχημική απόδοση συγκρίσιμη με εκείνη του κεραμομεταλλικού ανοδικού καταλύτη Ni/YSZ και ικανοποιητική απόδοση κατά την τροφοδοσία μεθανίου, δίχως την απαίτηση τροφοδοσίας επιπλέον υδρατμού [163].

2.5 Κάθοδοι για κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών

Γενικά, στις κύριες ιδιότητες που πρέπει να χαρακτηρίζουν μία κάθοδο κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου περιλαμβάνονται (α) η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα,

(β) η υψηλή καταλυτική ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου και (γ) η συμβατότητά της με τα υπόλοιπα χρησιμοποιούμενα υλικά της κυψελίδας [11]. Στις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου υψηλών θερμοκρασιών (800-1000°C), τα πλέον χρησιμοποιούμενα καθοδικά υλικά αποτελούν τα οξείδια τύπου $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) [28]. Η συγκέντρωση του Sr κυμαίνεται στα επίπεδα των 10-20mol%, καθώς σε συγκεντρώσεις άνω του 30% η εν λόγω κάθοδος αντιδρά με τον ηλεκτρολύτη YSZ προς σχηματισμό του οξειδίου SrZrO_3 , το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλή ωμική αντίσταση [14]. Οι συγκεκριμένοι περοβσκίτες παρουσιάζουν υψηλές τιμές ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας και καλή συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια. Στο συγκεκριμένο σημείο όμως αξίζει να αναφερθεί το γεγονός ότι οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου στην τριεπιφάνεια (στο σύνορο των τριών φάσεων: αέριου οξυγόνου-ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη).

Κατά τη χρήση της καθόδου LSM σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η απόδοσή της ως προς την αναγωγική αντίδραση μειώνεται σημαντικά. Τα οξείδια LSM χαρακτηρίζονται από σχεδόν εξ' ολοκλήρου ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, καθώς η προσθήκη του στροντίου στον περοβσκίτη LaMnO_3 δεν επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου [14]:



Κατά την παραπάνω αντίδραση αυξάνεται η συγκέντρωση των ηλεκτρονικών οπών αυξάνοντας την ολική ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία είναι όμως σχεδόν εξ' ολοκλήρου ηλεκτρονιακή, γεγονός που περιορίζει τη χρήση του σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας [14].

Επιπλέον, η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs επιφέρει αύξηση των απωλειών δυναμικού, καθώς τόσο η αντίδραση αναγωγής, όσο και η μεταφορά του φορτίου δεν ευνοούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [2]. Κατά συνέπεια, η ανάπτυξη εναλλακτικών καθοδικών υλικών κρίνεται επίσης απαραίτητη για την εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών.

Όσον αφορά στα υλικά τα οποία έχουν διερευνηθεί για τον συγκεκριμένο σκοπό, στην πλειοψηφία τους είναι περοβσκιτικής δομής [164], ενώ πολλά εξ' αυτών και των παραγώγων τους χαρακτηρίζονται συνήθως από την παρουσία ρομβοεδρικών ή

τετραγωνικών παραμορφώσεων. Επιπλέον, η ύπαρξη μικτής ιοντικής-ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας που διακρίνει ορισμένους από τους περοβσκίτες είναι ιδιαίτερα επιθυμητή, καθώς βελτιώνει την απόδοση της καθόδου στο χαμηλότερο θερμοκρασιακό εύρος.

Ανάμεσα στους περοβσκίτες οι οποίοι έχουν μελετηθεί ως πιθανά υλικά για την επιτυχή λειτουργία των SOFCs στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-700°C συγκαταλέγονται τα ακόλουθα οξειδία: (i) $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (όπου Ln: π.χ. La, Sm, Nd, Gd, Dy) [165-170], (ii) $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{M}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ (όπου Ln: π.χ. La, Nd, Pr ενώ A: Ca, Sr; και M ένα μέταλλο 3d διαφορετικό του Mn), (iii) τα $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ [171, 172] και (iv) τα $\text{LaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ [173]. Οι περοβσκίτες της ομάδας LSCF βασίζονται στα νοθευμένα με στρόντιο οξειδία $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, παρουσιάζοντας αρκετά υψηλές τιμές αγωγιμότητας (ηλεκτρονιακής και ιοντικής) η οποία φθάνει τα 650 S cm^{-1} στους 800°C [28]. Το συγκεκριμένο υλικό παρουσιάζει ωστόσο σχετικά υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής σε σχέση με τους αντίστοιχους συντελεστές των ηλεκτρολυτικών υλικών που χρησιμοποιούνται στα SOFCs (π.χ. GDC, LSGM). Αντίθετα, στην περίπτωση των καθόδων τύπου $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ όπου οι αντίστοιχοι συντελεστές είναι αρκετά χαμηλότεροι και πιο συμβατοί σε σύγκριση με των χρησιμοποιούμενων ηλεκτρολυτών, η αγωγιμότητα δεν είναι ικανοποιητική. Παρόλα αυτά, υπάρχει η δυνατότητα συνδυασμού των πλεονεκτημάτων των συγκεκριμένων υλικών κατά τη χρήση μικτών περοβσκιτών LSCF, αν και οι απόψεις στη διεθνή βιβλιογραφία δίστανται ως προς τη βέλτιστη αναλογία των Co:Fe και La:Sr [167, 168, 174]. Οι δε κάθοδοι $\text{LaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, ενώ θεωρούνται υποσχόμενα υλικά εξαιτίας της αγωγιμότητας την οποία παρουσιάζουν, χαρακτηρίζονται από χαμηλή θερμική σταθερότητα. Απεναντίας, τα υλικά με το γενικό τύπο $\text{LaNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς εμφανίζουν αφενός ικανοποιητικές τιμές αγωγιμότητας και αφετέρου επαρκώς χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής.

Τέλος, ο περοβσκίτης $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) ο οποίος προτάθηκε από τους Shao και Haile παρουσιάζει εξαιρετικά ενδιαφέρουσες ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, ενώ έχει χρησιμοποιηθεί επιπλέον επιτυχώς σε διατάξεις κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου απλού θαλάμου (*Single Chamber Solid Oxide Fuels Cells-SOFCs*) [175, 176]. Για την ακρίβεια, κατά τη χρήση της καθόδου τύπου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, ηλεκτρολύτη $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (GDC) πάχους 10 μm και

κεραμικής ανόδου NiO-GDC, έχουν επιτευχθεί εξαιρετικά υψηλές πυκνότητες ισχύος της τάξεως των 1300 mW cm^{-2} στους 600°C και των 83 mW cm^{-2} στους 450°C , τροφοδοτώντας ως καύσιμο υδρογόνο [177]. Για τον συγκεκριμένο περοβσκίτη, τις ιδιότητές του και την απόδοση της κυψελίδας SOFC κατά τη χρήση του, πρόκειται να πραγματοποιηθεί εκτενέστερη αναφορά στο 6^ο Κεφάλαιο της παρούσας διατριβής, όπου εξετάζεται η απόδοσή του κατά την έκθεσή του σε μικρά ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα.

2.6 Τροφοδοσία κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών

Το υδρογόνο αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή καυσίμου για τις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου, καθώς κατά τη τροφοδοσία του επιτυγχάνονται υψηλές ηλεκτροχημικές αποδόσεις και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των χρησιμοποιούμενων υλικών, ενώ το μόνο προϊόν της αντίδρασής του είναι νερό. Ωστόσο, δεδομένης της έλλειψης της κατάλληλης υποδομής σχετικά με τη μεταφορά και την αποθήκευση του υδρογόνου, η ικανότητα των SOFCs να επιδεικνύουν υψηλές αποδόσεις και κατά την τροφοδοσία υδρογονανθράκων, εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους, αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα. Το φυσικό αέριο θεωρείται ως εξαιρετική επιλογή καυσίμου για τις συγκεκριμένες διατάξεις, λόγω της αφθονίας του, της εγκαθιδρυμένης υποδομής για τη διανομή του (ιδίως στη Δυτική Ευρώπη) και του σχετικά χαμηλού κόστους. Επιπλέον, η αναμόρφωση των ελαφρύτερων υδρογονανθράκων είναι ευκολότερη σε σχέση με τους πιο βαρείς. Η τροφοδοσία των καυσίμων εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία λειτουργίας και από τα χρησιμοποιούμενα υλικά της κυψελίδας.

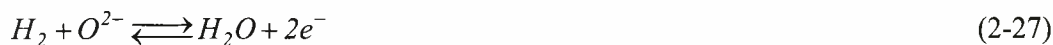
Η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs έχει άμεσο αντίκτυπο στην απόδοση της εσωτερικής αναμόρφωσης, τον σχηματισμό άνθρακα και την έκταση στην οποία διάφορες ανεπιθύμητες ακαθαρσίες αλληλεπιδρούν με την άνοδο (π.χ. το θείο). Η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με υδρατμό (*steam reforming*) είναι μία ευρέως διαδεδομένη διεργασία η οποία χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα για την παραγωγή υδρογόνου. Κατά τη συγκεκριμένη διεργασία λαμβάνει χώρα η ακόλουθη αντίδραση, προϊόν της οποίας είναι ένα μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου (αέριο σύνθεσης):



Περαιτέρω αντίδραση μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του CO και του νερού (*water gas shift reaction - WGS*) έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση του παραγόμενου υδρογόνου (αντίδραση 2-25):



Κατά τη διάρκεια της εσωτερικής αναμόρφωσης, οι δύο αυτές αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταυτόχρονα, ενώ η συγκέντρωση ισορροπίας των αερίων υπαγορεύεται από τη θερμοκρασία και την πίεση. Το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο οξειδώνονται ηλεκτροχημικά από τα ανιόντα του οξυγόνου στην άνοδο (αντιδράσεις 2-26 και 2-27):



Σύμφωνα με θερμοδυναμικούς υπολογισμούς [2], στο υψηλό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των SOFCs, οι αντίστοιχες αντιδράσεις ευνοούνται, ενώ η σύσταση του καυσίμου παραμένει σχετικά σταθερή με τη θερμοκρασία.

Αντίθετα, κατά τη λειτουργία στο ενδιάμεσο εύρος θερμοκρασιών, η σύσταση του καυσίμου είναι εξαιρετικά ευαίσθητη από την τιμή της θερμοκρασίας, καθώς τόσο η τελευταία όσο και η συγκέντρωση του υδρατμού καθορίζουν το ποσοστό του σχηματιζόμενου άνθρακα. Απουσία υδρατμού στο τροφοδοτούμενο μίγμα καυσίμου, ο σχηματισμός του άνθρακα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ σε λόγους υδρατμού/άνθρακα από 2 και άνω ($S/C=2$) ο σχηματισμός του αποτρέπεται. Στο εύρος των 550-750°C σύμφωνα με θερμοδυναμικές προβλέψεις, η συγκέντρωση του σχηματιζόμενου άνθρακα μεγιστοποιείται για λόγο τροφοδοσίας $S/C = 1$. Στην πράξη, για λόγους S/C μεταξύ 2 και 3 αποφεύγεται η εναπόθεση άνθρακα. Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι η περίσσεια υδρατμού μπορεί να μειώσει την απόδοση του συστήματος εξαιτίας της αραίωσης της σύστασης του καυσίμου.

Η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία μία κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά αποτελεί επίμαχο ζήτημα. Η αντίδραση αναμόρφωσης λαμβάνει χώρα σε έναν κατάλληλο καταλύτη με ικανοποιητικούς ρυθμούς και για δεδομένη επαρκή παροχή υδρατμού σε θερμοκρασίες άνω των 500°C. Η απευθείας σύζευξη της αντίδρασης αναμόρφωσης με υδρατμό στην άνοδο

σε μία διάταξη IT-SOFC, επιτρέπει την οξείδωση του πλούσιου σε υδρογόνο προϊόντος, μετατοπίζοντας την ισορροπία της αντίδρασης κατά τέτοιον τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται υψηλή μετατροπή των υδρογονανθράκων, ακόμη και σε θερμοκρασίες της τάξεως των 500°C. Στην προκειμένη περίπτωση απαιτείται ένας μικρός προ-αναμορφωτής για τη μετατροπή υψηλότερων υδρογονανθράκων σε μεθάνιο πριν από την εισαγωγή του καυσίμου στη συστοιχία. Η απόδοση των διατάξεων SOFC μπορεί να μειωθεί κατά την παρουσία διαφόρων προσμίξεων στο τροφοδοτούμενο καύσιμο. Πιο συγκεκριμένα, το θείο, ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, τις τάξεως των ppm, θεωρείται «δηλητήριο» στην περίπτωση όπου χρησιμοποιούνται άνοδοι με βάση το νικέλιο [157]. Στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιούνται αποθειωτές για την απομάκρυνση του θείου, γεγονός που αυξάνει την πολυπλοκότητα, το κόστος και τη συντήρηση του συστήματος.

2.7 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε αρχικά μία σύντομη εισαγωγή στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (*Intermediate & Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells – IT & LT-SOFCs*). Λαμβάνοντας υπόψη το πλήθος των πλεονεκτημάτων που προσφέρει η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs, παρατέθηκαν οι κρίσιμοι παράγοντες οι οποίοι πρέπει να βελτιστοποιηθούν προκειμένου να επιτραπεί η εν λόγω μείωση, με την ταυτόχρονη επίτευξη υψηλών αποδόσεων. Κομβικό σημείο για την επίτευξη του συγκεκριμένου στόχου, αποτελεί η ανάπτυξη καινοτόμων ηλεκτρολυτών και καθοδικών ηλεκτροκαταλυτών, οι οποίοι να παρουσιάζουν τις απαιτούμενες ιδιότητες ως συστατικά στοιχεία αυτών των διατάξεων.

Από τη σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση που παρατέθηκε, όσον αφορά στην πρώτη περίπτωση, έχουν προταθεί ηλεκτρολύτες βασιζόμενοι στη ζirkονία (*zirconia-based oxides*), τη δημήτρια (*ceria-based oxides*), σε περοβσκίτες τύπου LaGaO_3 (*lanthanum gallate-based oxides*), σε οξείδια του βισμούθιου (*bismuth-based oxides*) αλλά και πρωτονιακοί αγωγοί τύπου $\text{Ba}(\text{Zr,Ce,Ln})\text{O}_{3-\delta}$. Οι τελευταίοι θεωρούνται από πολλούς ερευνητές ως μία εναλλακτική πρόταση σε σχέση με τους αγωγούς ιόντων οξυγόνου στην κατεύθυνση της μείωσης της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs. Ο συγκεκριμένος τύπος ηλεκτρολυτών αποτελεί και αντικείμενο μελέτης της

παρούσας διατριβής (Κεφάλαια 4 και 5), εξαιτίας της υψηλής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, μελετώνται οι ηλεκτροχημικές και δομικές ιδιότητες (α) του δημητρικού βαρίου (BaCeO_3) κατά τη μερική υποκατάσταση του δημήτριου από διαφορετικά ποσοστά σαμάρειας ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$) και (β) του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου ($\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ - BCG) κατά την προσθήκη διαφόρων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης (MO_x , όπου $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}$ και Ti).

Η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs όμως, πέραν από την αναγκαιότητα ανάπτυξης καινοτόμων ηλεκτρολυτών με ικανοποιητική αγωγιμότητα σε ενδιάμεσες και χαμηλές θερμοκρασίες, εισάγει την απαίτηση χρήσης καινοτόμων καθοδικών καταλυτών, καθώς τόσο η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, όσο και η μεταφορά του φορτίου δεν ευνοούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ανάμεσα στα διάφορα υλικά που έχουν προταθεί και που παρουσιάσθηκαν στο παρόν κεφάλαιο, συγκαταλέγεται και ο περοβσκίτης $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), ο οποίος παρουσιάζει εξαιρετικά ενδιαφέρουσες ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, ενώ έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε διατάξεις κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου απλού θαλάμου. Η απόδοση και η σταθερότητα της συγκεκριμένης καθόδου κατά τη λειτουργία μίας μοναδιαίας κυψελίδας SOFC σε ενδιάμεσες και χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας κατά την παρουσία μικρών ποσοστών διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής (Κεφάλαια 6 και 7).

Αναφορές Κεφαλαίου 2

1. J.C. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd edition, John Wiley and Sons Ltd (2003) New York.
2. D.J.L. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon, S.J. Skinner, *Intermediate temperature solid oxide fuel cells*, Chemical Society Reviews, 37 (2008) pp. 1568-1578.
3. S.L. Douvartzides, F.A. Coutelieris, A.K. Demin, P.E. Tsiakaras, *Fuel options for solid oxide fuel cells: A thermodynamic analysis*, AIChE Journal, 49 (2003) pp. 248-257.
4. *Fuel Cell Handbook*, 6th edition, EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation, DOE/NETL-2002/1179, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory (2002) Morgantown, West Virginia.
5. Π. Τσιακάρας, *Σημειώσεις Μαθήματος Προηγμένα Συστήματα Μετατροπής Ενέργειας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Πανεπιστημίου Θεσσαλίας* (2000).
6. S.M. Haile, *Fuel cell materials and components*, Acta Materialia, 51 (2003) pp. 5981-6000.
7. D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney, R.L. Nuttall, *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic properties selected values for inorganic and C1 C2 organic substance in SI units, (Supplement No. 2 to Volume 11)*, Journal of Physical and Chemical Reference Data (JPCRD) Supplements, (1982) p. 1982.
8. R.M. Ormerod, *Solid oxide fuel cells*, Chemical Society Reviews, 32 (2003) pp. 17-28.
9. N.Q. Minh, *Ceramic Fuel Cells*, Journal of the American Ceramic Society, 76 (1993) pp. 563-588.
10. N.Q. Minh, *Solid oxide fuel cell technology - Features and applications*, Solid State Ionics, 174 (2004) pp. 271-277.
11. S.C. Singhal, K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier Science (2003) Amsterdam.
12. F. Lefebvre-Joud, G. Gauthier, J. Mougín, *Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development*, Journal of Applied Electrochemistry, 39 (2009) pp. 535-543.
13. J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 131 (2000) pp. 79-96.
14. J.M. Ralph, A.C. Schoeler, M. Krumpelt, *Materials for lower temperature solid oxide fuel cells*, Journal of Materials Science, 36 (2001) pp. 1161-1172.
15. A. Lanzini, P. Leone, P. Asinari, *Microstructural characterization of solid oxide fuel cell electrodes by image analysis technique*, Journal of Power Sources, 194 (2009) pp. 408-422.
16. C. Zhang, H. Zhao, N. Xu, X. Li, N. Chen, *Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor $Ba_{1.03}Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ synthesized via citrate-nitrate method*, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) pp. 2739-2746.

17. B. Zhu, *Advantages of intermediate temperature solid oxide fuel cells for tractionary applications*, Journal of Power Sources, 93 (2001) pp. 82-86.
18. W.A. Surdoval, S.C. Singhal, G.L. McVay, in 'Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells', The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2001.
19. S.P. Jiang, S.H. Chan, *A review of anode materials development in solid oxide fuel cells*, Journal of Materials Science, 39 (2004) pp. 4405-4439.
20. N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, *Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications*, Solid State Ionics, 79 (1995) pp. 161-170.
21. B.C.H. Steele, *Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems*, Journal of Materials Science, 36 (2001) pp. 1053-1068.
22. B.C.H. Steele, *Materials for IT-SOFC stacks - 35 years R&D: The inevitability of gradualness?*, Solid State Ionics, 134 (2000) pp. 3-20.
23. M. Yano, A. Tomita, M. Sano, T. Hibino, *Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review*, Solid State Ionics, 177 (2007) pp. 3351-3359.
24. M. Kuhn, T.W. Napporn, *Single-Chamber solid oxide fuel cell technology- from its origins to today's state of the art*, Energies, 3 (2010) pp. 57-134.
25. N. Bonanos, B. Ellis, K.S. Knight, M.N. Mahmood, *Ionic conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites*, Solid State Ionics, 35 (1989) pp. 179-188.
26. M. Lo Faro, D. La Rosa, V. Antonucci, A.S. Aricò, *Intermediate temperature solid oxide fuel cell electrolytes*, Journal of the Indian Institute of Science 89 (2009) pp. 363-380.
27. N. Sammes, Y. Du, *Intermediate-Temperature SOFC Electrolytes*, in *Fuel Cell Technologies: State and Perspectives*, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, 202 (2005) pp. 19-34.
28. J. Molenda, K. Swierczek, W. Zajac, *Functional materials for the IT-SOFC*, Journal of Power Sources, 173 (2007) pp. 657-670.
29. K.C. Wincewicz, J.S. Cooper, *Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives*, Journal of Power Sources, 140 (2005) pp. 280-296.
30. N. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier Ltd. (1995) New York.
31. L.E. Smart, E.A. Moore, *Solid State Chemistry*, 3rd edition, CRC Press Taylor & Francis Group (2005) 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL.
32. S. Hui, J. Roller, S. Yick, X. Zhang, C. Deces-Petit, Y. Xie, R. Maric, D. Ghosh, *A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes*, Journal of Power Sources, 172 (2007) pp. 493-502.
33. B.C.H. Steele, *Interfacial reactions associated with ceramic ion transport membranes*, Solid State Ionics, 75 (1995) pp. 157-165.
34. N.Q. Mihn, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier Science B.V. (1995) Amsterdam, The Netherlands.
35. J. Frenkel, *Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern* Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 35 (1926) pp. 652-669.
36. W. Jost, *Diffusion and Electrolytic Conduction in Crystals (Ionic Semiconductors)*, The Journal of Chemical Physics, 1 (1933) pp. 466-475.

37. J.W. Fergus, R. Hui, X. Li, D.P. Wilkinson, J. Zhang, *Solid oxide fuel cells: Materials Properties and Performance*, CRC Press, Taylor and Francis Group (2009) New York.
38. T. Kawada, J. Mizusaki, *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, Ed. W. Vielstich, H. A. Gasteiger and A. Lamm, John Wiley & Sons (2003) New Jersey, USA. 987-1001.
39. S.P.S. Badwal, *Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity*, Solid State Ionics, 52 (1992) pp. 23-32.
40. G.D. Mahan, W. Roth, *Superionic Conductors*, Plenum press (1976) New York.
41. J.B. Goodenough, *Oxide-ion electrolytes*, in *Annual Review of Materials Research* (2003) pp. 91-128.
42. H. Inaba, H. Tagawa, *Ceria-based solid electrolytes*, Solid State Ionics, 83 (1996) pp. 1-16.
43. M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*, Solid State Ionics, 129 (2000) pp. 63-94.
44. B.C.H. Steele, *Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C*, Solid State Ionics, 129 (2000) pp. 95-110.
45. E.C. Subbarao, H.S. Maiti, *Solid electrolytes with oxygen ion conduction*, Solid State Ionics, 11 (1984) pp. 317-338.
46. F.A. Kroger, *The chemistry of imperfect crystals*, North-Holland Pub. Co., American Elsevier (1973) Amsterdam, New York.
47. *Superionic Conductors*, ed. G.D. Mahan and W.L. Roth Plenum Press (1976) New York.
48. J.A. Kilner, *Fast oxygen transport in acceptor doped oxides*, Solid State Ionics, 129 (2000) pp. 13-23.
49. F. Boulch, E. Djurado, *Structural changes of rare-earth-doped, nanostructured zirconia solid solution*, Solid State Ionics, 157 (2003) pp. 335-340.
50. M.F. Garcia-Sanchez, J. Pepa, A. Ortiz, G. Santana, J. Fandipo, M. Bizarro, F. Cruz-Gandarilla, J.C. Alonso, *Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells deposited by ultrasonic spray pyrolysis*, Solid State Ionics, 179 (2008) pp. 243-249.
51. H.Y. Jung, K.S. Hong, H.G. Jung, H. Kim, H.R. Kim, J.W. Son, J. Kim, H.W. Lee, J.H. Lee, *SOFCs with Sc-doped zirconia electrolyte and co-containing perovskite cathodes*, Journal of the Electrochemical Society, 154 (2007) pp.
52. A. Martinez-Amesti, A. Larranaga, L.M. Rodriguez-Martinez, M.L. No, J.L. Pizarro, A. Laresgoiti, M.I. Arriortua, *Chemical compatibility between YSZ and SDC sintered at different atmospheres for SOFC applications*, Journal of Power Sources, 192 (2009) pp. 151-157.
53. M.R. Thornber, D.J.M. Bevan, E. Summerville, *Mixed oxides of the type MO_2 (fluorite)- M_2O_3 . V. Phase studies in the systems $ZrO_2M_2O_3$ ($M = Sc, Yb, Er, Dy$)*, Journal of Solid State Chemistry, 1 (1970) pp. 545-553.
54. E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, *Materials and technologies for SOFC-components*, Journal of the European Ceramic Society, 21 (2001) pp. 1805-1811.
55. N.Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, Journal of the American Ceramic Society, 76 (1993) pp. 563-588.

56. S.P.S. Badwal, J. Drennan, *Microstructure/conductivity relationship in the scandia-zirconia system*, Solid State Ionics, 53-56 (1992) pp. 769-776.
57. T.H. Etsell, S.N. Flengas, *The electrical properties of solid oxide electrolytes*, Chemical Reviews, 70 (1970) pp. 339-376.
58. V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review*, Solid State Ionics, 174 (2004) pp. 135-149.
59. V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Vecher, *Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. I. ZrO₂-based ceramic materials*, Journal of Solid State Electrochemistry, 3 (1999) pp. 61-81.
60. O. Yamamoto, Y. Arachi, H. Sakai, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Zirconia based oxide ion conductors for solid oxide fuel cells*, Ionics, 4 (1998) pp. 403-408.
61. E.V. Tsipis, V.V. Kharton, *Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: A brief review: I Performance-determining factors*, Journal of Solid State Electrochemistry, 12 (2008) pp. 1039-1060.
62. J.W. Fergus, *Electrolytes for solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 162 (2006) pp. 30-40.
63. Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, *Electrical conductivity of the ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln = lanthanides) system*, Solid State Ionics, 121 (1999) pp. 133-139.
64. S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic, *Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation*, Solid State Ionics, 136-137 (2000) pp. 91-99.
65. O. Yamamoto, Y. Arachi, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia*, Solid State Ionics, 79 (1995) pp. 137-142.
66. J.-H. Song, S.-I. Park, J.-H. Lee, H.-S. Kim, *Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC*, Journal of Materials Processing Technology, 198 (2008) pp. 414-418.
67. A. Orera, P.R. Slater, *New chemical systems for solid oxide fuel cells*, Chemistry of Materials, 22 (2010) pp. 675-690.
68. M. Boaro, V. Modafferi, A. Pappacena, J. Llorca, V. Baglio, F. Frusteri, P. Frontera, A. Trovarelli, P.L. Antonucci, *Comparison between Ni-Rh/gadolinia doped ceria catalysts in reforming of propane for anode implementations in intermediate solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 195 (2008) pp. 649-661.
69. D. La Rosa, A. Sin, M.L. Faro, G. Monforte, V. Antonucci, A.S. Arico, *Mitigation of carbon deposits formation in intermediate temperature solid oxide fuel cells fed with dry methane by anode doping with barium*, Journal of Power Sources, 193 (2009) pp. 160-164.
70. M. Lo Faro, D. La Rosa, I. Nicotera, V. Antonucci, A.S. Arico, *Electrochemical investigation of a propane-fed solid oxide fuel cell based on a composite Ni-perovskite anode catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, 89 (2009) pp. 49-57.
71. V. Gil, A. Larrea, R.I. Merino, V.M. Orera, *Redox behaviour of Gd-doped ceria-nickel oxide composites*, Journal of Power Sources, 192 (2009) pp. 180-184.

72. D.Z. De Florio, V. Esposito, E. Traversa, R. Muccillo, F.C. Fonseca, *Master sintering curve for Gd-doped CeO₂ solid electrolytes*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 97 (2009) pp. 143-147.
73. M. Chen, B.H. Kim, Q. Xu, B.G. Ahn, *Preparation and electrochemical properties of Ni-SDC thin films for IT-SOFC anode*, Journal of Membrane Science, 334 (2009) pp. 138-147.
74. J.H. Kim, M. Cassidy, J.T.S. Irvine, J. Bae, *Advanced electrochemical properties of LnBa_{0.5}Sr_{0.5}CO₂O_{5+δ} (Ln=Pr, Sm, and Gd) as cathode materials for IT-SOFC*, Journal of the Electrochemical Society, 156 (2009) pp B682-B689.
75. D. Chen, R. Ran, K. Zhang, J. Wang, Z. Shao, *Intermediate-temperature electrochemical performance of a polycrystalline PrBaCo₂O_{5+δ} cathode on samarium-doped ceria electrolyte*, Journal of Power Sources, 188 (2009) pp. 96-105.
76. A. Jaiswal, E.D. Wachsman, *Impedance studies on bismuth-ruthenate-based electrodes*, Ionics, 15 (2009) pp. 1-9.
77. R.O. Fuentes, R.T. Baker, *Structural, morphological and electrical properties of Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} prepared by a citrate complexation method*, Journal of Power Sources, 186 (2009) pp. 268-277.
78. G. Falk, N. Bohm, P.G. Delaporte, R. Clasen, S. Kuhn, *Electrophoretic deposition and sintering of tubular anode supported gadolinium doped ceria solid oxide fuel cell*, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2008, Daytona Beach, FL.
79. G. Falk, N. Bohm, P.G. Delaporte, R. Clasen, S. Kuhn, *Electrophoretic deposition and sintering of tubular anode supported gadolinium doped ceria solid oxide fuel cell*, ECS Transactions (2008) Daytona Beach, FL.
80. M. Chen, B.H. Kim, Q. Xu, O.J. Nam, J.H. Ko, *Synthesis and performances of Ni-SDC cermets for IT-SOFC anode*, Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008) pp. 2947-2953.
81. D. Lee, J.H. Han, E.G. Kim, R.H. Song, D.R. Shin, *Performance of strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate electrolyte with lanthanum-doped ceria as a buffer layer for IT-SOFCs*, Journal of Power Sources, 185 (2008) pp. 207-211.
82. Z. Jiang, L. Zhang, K. Feng, C. Xia, *Nanoscale bismuth oxide impregnated (La,Sr)MnO₃ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 185 (2008) pp. 40-48.
83. N. Jordan, W. Assenmacher, S. Uhlenbruck, V.A.C. Haanappel, H.P. Buchkremer, D. Stover, W. Mader, *Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} protecting layers manufactured by physical vapor deposition for IT-SOFC*, Solid State Ionics, 179 (2008) pp. 919-923.
84. T. Mori, R. Buchanan, D.R. Ou, F. Ye, T. Kobayashi, J.D. Kim, J. Zou, J. Drennan, *Design of nanostructured ceria-based solid electrolytes for development of IT-SOFC*, Journal of Solid State Electrochemistry, 12 (2008) pp. 841-849.
85. L. Zhao, X. Huang, R. Zhu, Z. Lu, W. Sun, Y. Zhang, X. Ge, Z. Liu, W. Su, *Optimization on technical parameters for fabrication of SDC film by screen-printing used as electrolyte in IT-SOFC*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69 (2008) pp. 2019-2024.

86. R.O. Fuentes, R.T. Baker, *Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes*, International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008) pp. 3480-3484.
87. J.M. Serra, V.B. Vert, O. Buchler, W.A. Meulenberg, H.P. Buchkremer, *IT-SOFC supported on mixed oxygen ionic-electronic conducting composites*, Chemistry of Materials, 20 (2008) pp. 3867-3875.
88. J.M. Im, H.J. You, Y.S. Yoon, D.W. Shin, *Synthesis of nano-crystalline $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-x}$ for IT-SOFC by aerosol flame deposition*, Ceramics International, 34 (2008) pp. 877-881.
89. B. Wei, Z. Lu, X. Huang, M. Liu, N. Li, W. Su, *Synthesis, electrical and electrochemical properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ perovskite oxide for IT-SOFC cathode*, Journal of Power Sources, 176 (2008) pp. 1-8.
90. V. Sadykov, N. Mezentseva, G. Alikina, A. Lukashevich, V. Muzykantov, R. Bunina, A. Boronin, E. Pazhetnov, E. Paukshtis, V. Kriventsov, A. Smirnova, O. Vasylyev, J. Irvine, O. Bobrenok, V. Voronin, I. Berger, *Doped nanocrystalline pt-promoted ceria-zirconia as anode catalysts for it sofc: Synthesis and properties*, Materials Research Society Symposium Proceedings (2007) San Francisco, CA.
91. M. Bevilacqua, T. Montini, C. Tavagnacco, E. Fonda, P. Fornasiero, M. Graziani, *Preparation, characterization, and electrochemical properties of pure and composite $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ -based cathodes for IT-SOFC*, Chemistry of Materials, 19 (2007) pp. 5926-5936.
92. A. Jaiswal, C.T. Hu, E.D. Wachsman, *Bismuth ruthenate-stabilized bismuth oxide composite cathodes for IT-SOFC*, Journal of the Electrochemical Society, 154 (2007) pp. B1088-B1094.
93. W.A. Meulenberg, J.M. Serra, *Supported high temperature protonic films produced by solid state reaction*, Materials Research Society Symposium Proceedings (2007) Boston, MA.
94. S. Suda, K. Kawahara, M. Kawano, H. Yoshida, T. Inagaki, *Preparation of matrix-type nickel oxide/samarium-doped ceria composite particles by spray pyrolysis*, Journal of the American Ceramic Society, 90 (2007) pp. 1094-1100.
95. L.D. Jadhav, S.H. Pawar, M.G. Chourashiya, *Effect of sintering temperature on structural and electrical properties of gadolinium doped ceria ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$)*, Bulletin of Materials Science, 30 (2007) pp. 97-100.
96. J.C. Boivin, G. Mairesse, *Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors*, Chemistry of Materials, 10 (1998) pp. 2870-2888.
97. V.V. Kharton, F.M. Figueiredo, L. Navarro, E.N. Naumovich, A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, A.P. Viskup, A. Carneiro, F.M.B. Marques, J.R. Frade, *Ceria-based materials for solid oxide fuel cells*, Journal of Materials Science, 36 (2001) pp. 1105-1117.
98. S. Wang, H. Inaba, H. Tagawa, M. Dokiya, T. Hashimoto, *Nonstoichiometry of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95-x}$* , Solid State Ionics, 107 (1998) pp. 73-79.
99. M. Godickemeier, K. Sasaki, L.J. Gauckler, I. Riess, *Perovskite cathodes for solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes*, Solid State Ionics, 86-88 (1996) pp. 691-701.
100. V. Thangadurai, W. Weppner, *Studies on electrical properties of $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.80}$ (LSGM) and LSGM- $SrSn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x = 0.8; 0.9$) composites and their chemical reactivity*, Electrochimica Acta, 50 (2005) pp. 1871-1877.

101. T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor*, Journal of the American Chemical Society, 116 (1994) pp. 3801-3803.
102. T. Ishihara, *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, ed. W. Vielstich, H.A. Gasteigerand, and A. Lamm John Wiley & Sons (2003) New Jersey, USA.
103. P. Datta, *Doped LaGaO₃ based solid oxide fuel cell materials and their sintering aspects: an overview*, Materials Science Forum, 624 (2009) pp. 109-137.
104. K. Kawahara, S. Suda, M. Suzuki, M. Kawano, H. Yoshida, T. Inagaki, *Effect of MgO formation in the vicinity of Ni-SDC/LSGM interface on SOFC performance*, Solid State Ionics, 180 (2009) pp. 236-240.
105. J. Yan, H. Matsumoto, M. Enoki, T. Ishihara, *High-power SOFC using La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} composite film*, Electrochemical and Solid-State Letters, 8 (2005) pp. A389-A391.
106. X. Zhang, S. Ohara, R. Maric, H. Okawa, T. Fukui, H. Yoshida, T. Inagaki, K. Miura, *Interface reactions in the NiO-SDC-LSGM system*, Solid State Ionics, 133 (2000) pp. 153-160.
107. F. Zheng, Y. Chen, *High temperature electrode reactions of Sr and Mg doped LaGaO₃ perovskite*, Journal of Materials Science, 43 (2008) pp. 2058-2065.
108. N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Nafe, F. Aldinger, *Bismuth based oxide electrolytes - Structure and ionic conductivity*, Journal of the European Ceramic Society, 19 (1999) pp. 1801-1826.
109. N. Jiang, E.D. Wachsman, S.H. Jung, *A higher conductivity Bi₂O₃-based electrolyte*, Solid State Ionics, 150 (2002) pp. 347-353.
110. K.R. Kendall, J.K. Thomas, H.C. zur Loye, *Oxygen ion conductivity in a new class of layered bismuth oxides*, Solid State Ionics, 70-71 (1994) pp. 221-224.
111. A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Tonoyan, *Stability of δ-Bi₂O₃-based solid electrolytes*, Materials Research Bulletin, 35 (2000) pp. 515-520.
112. K.Z. Fung, J. Chen, A.V. Virkar, *Effect of Aliovalent Dopants on the Kinetics of Phase Transformation and Ordering in RE₂O₃-Bi₂O₃ (RE = Yb, Er, Y, or Dy) Solid Solutions*, Journal of the American Ceramic Society, 76 (1993) pp. 2403-2418.
113. Y. Mizutani, M. Tamura, M. Kawai, O. Yamamoto, *Development of high-performance electrolyte in SOFC*, Solid State Ionics, 72 (1994) pp. 271-275.
114. A. Watanabe, *Phase equilibria in the system Bi₂O₃-Y₂O₃: no possibility of δ-Bi₂O₃ stabilization*, Solid State Ionics, 86-88 (1996) pp. 1427-1430.
115. L. Bi, S. Zhang, L. Zhang, Z. Tao, H. Wang, W. Liu, *Indium as an ideal functional dopant for a proton-conducting solid oxide fuel cell*, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) pp. 2421-2425.
116. H. Iwahara, H. Uchida, K. Morimoto, *High temperature solid electrolyte fuel cells using perovskite-type oxide based on BaCeO₃*, Journal of the Electrochemical Society, 137 (1990) pp. 462-465.
117. T. Norby, *Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects*, Solid State Ionics, 125 (1999) pp. 1-11.
118. C. Zuo, S. Zha, M. Liu, M. Hatano, M. Uchiyama, *Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells*, Advanced Materials, 18 (2006) pp. 3318-3320.

119. T. Hibino, K. Mizutani, T. Yajima, H. Iwahara, *Characterization of proton in Y-doped SrZrO₃ polycrystal by IR spectroscopy*, Solid State Ionics, 58 (1992) pp. 85-88.
120. T. Yajima, H. Suzuki, T. Yogo, H. Iwahara, *Protonic conduction in SrZrO₃-based oxides*, Solid State Ionics, 51 (1992) pp. 101-107.
121. H.G. Bohn, T. Schober, *Electrical conductivity of the high-temperature proton conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}*, Journal of the American Ceramic Society, 83 (2000) pp. 768-772.
122. T. Schober, H.G. Bohn, *Water vapor solubility and electrochemical characterization of the high temperature proton conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}*, Solid State Ionics, 127 (2000) pp. 351-360.
123. P. Murugaraj, K.D. Kreuer, T. He, T. Schober, J. Maier, *High proton conductivity in barium yttrium stannate Ba₂YSnO_{5.5}*, Solid State Ionics, 98 (1997) pp. 1-6.
124. T. Schober, *Protonic conduction in BaIn_{0.5}Sn_{0.5}O_{2.75}*, Solid State Ionics, 109 (1998) pp. 1-11.
125. K.D. Kreuer, *Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides*, Solid State Ionics, 125 (1999) pp. 285-302.
126. Y. Du, A.S. Nowick, *Structural transitions and proton conduction in nonstoichiometric A₃B'B''₂O₉ perovskite-type oxides*, Journal of the American Ceramic Society, 78 (1995) pp. 3033-3039.
127. N. Bonanos, *Oxide-based protonic conductors: Point defects and transport properties*, Solid State Ionics, 145 (2001) pp. 265-274.
128. A. Demin, P. Tsiakaras, *Thermodynamic analysis of a hydrogen fed solid oxide fuel cell based on a proton conductor*, International Journal of Hydrogen Energy, 26 (2001) pp. 1103-1108.
129. G. Marnellos, S. Zisekas, M. Stoukides, *Synthesis of ammonia at atmospheric pressure with the use of solid state proton conductors*, Journal of Catalysis, 193 (2000) pp. 80-87.
130. H. Iwahara, *Technological challenges in the application of proton conducting ceramics*, Solid State Ionics, 77 (1995) pp. 289-298.
131. L. Bi, S. Fang, Z. Tao, S. Zhang, R. Peng, W. Liu, *Influence of anode pore forming additives on the densification of supported BaCe_{0.7}Ta_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte membranes based on a solid state reaction*, Journal of the European Ceramic Society, 29 (2009) pp. 2567-2573.
132. H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, M. Tanaka, *Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics*, Solid State Ionics, 168 (2004) pp. 299-310.
133. Y. Feng, J. Luo, K.T. Chuang, *Propane dehydrogenation in a proton-conducting fuel cell*, Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) pp. 9943-9949.
134. Y. Feng, J.L. Luo, K.T. Chuang, *Carbon deposition during propane dehydrogenation in a fuel cell*, Journal of Power Sources, 167 (2007) pp. 486-490.
135. X.Z. Fu, J.L. Luo, A.R. Sanger, N. Luo, K.T. Chuang, *Y-doped BaCeO_{3-δ} nanopowders as proton-conducting electrolyte materials for ethane fuel cells to co-generate ethylene and electricity*, Journal of Power Sources, 195 (2010) pp. 2659-2663.

136. Z. Shi, J.L. Luo, S. Wang, A.R. Sanger, K.T. Chuang, *Protonic membrane for fuel cell for co-generation of power and ethylene*, Journal of Power Sources, 176 (2008) pp. 122-127.
137. S. Wang, J.L. Luo, A.R. Sanger, K.T. Chuang, *Performance of ethane/oxygen fuel cells using yttrium-doped barium cerate as electrolyte at intermediate temperatures*, Journal of Physical Chemistry C, 111 (2007) pp. 5069-5074.
138. R. Glockner, M.S. Islam, T. Norby, *Protons and other defects in BaCeO₃: a computational study*, Solid State Ionics, 122 (1999) pp. 145-156.
139. H. Iwahara, *Proton conducting ceramics and their applications*, Solid State Ionics, 86-88 (1996) pp. 9-15.
140. D. Dionysiou, X. Qi, Y.S. Lin, G. Meng, D. Peng, *Preparation and characterization of proton conducting terbium doped strontium cerate membranes*, Journal of Membrane Science, 154 (1999) pp. 143-153.
141. X. Qi, Y.S. Lin, *Electrical conducting properties of proton-conducting terbium-doped strontium cerate membrane*, Solid State Ionics, 120 (1999) pp. 85-93.
142. X. Qi, Y.S. Lin, *Electrical conduction and hydrogen permeation through mixed proton-electron conducting strontium cerate membranes*, Solid State Ionics, 130 (2000) pp. 149-156.
143. H. Matsumoto, S. Hamajima, T. Yajima, H. Iwahara, *Electrochemical Hydrogen Pump Using SrCeO₃-Based Proton Conductor: Effect of Water Vapor at the Cathode on the Pumping Capacity*, Journal of the Electrochemical Society, 148 (2001) pp. D121-D124.
144. P. Pasierb, M. Wierzbicka, S. Komornicki, M. Rekas, *Structural, electrical and transport properties of yttrium-doped proton-conducting strontium cerates*, Journal of Power Sources, 173 (2007) pp. 681-687.
145. J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, *Transport properties of BaCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ}, mixed conductors for hydrogen separation*, Solid State Ionics, 100 (1997) pp. 45-52.
146. T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, M. Sano, *A solid oxide fuel cell using Y-doped BaCeO₃ with Pd-loaded FeO anode and Ba_{0.5}Pr_{0.5}CoO₃ cathode at low temperatures*, Journal of the Electrochemical Society, 149 (2002) pp.
147. W.Z. Zhu, S.C. Deevi, *A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells*, Materials Science and Engineering A, 362 (2003) pp. 228-239.
148. A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. McEvoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, *Advanced anodes for high-temperature fuel cells*, Nature Materials, 3 (2004) pp. 17-27.
149. E. Fabbri, T.K. Oh, S. Licoccia, E. Traversa, E.D. Wachsman, *Mixed protonic/electronic conductor cathodes for intermediate temperature SOFCs based on proton conducting electrolytes*, Journal of the Electrochemical Society, 156 (2009) pp. B38-B45.
150. J.W. Fergus, *Oxide anode materials for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 177 (2006) pp. 1529-1541.
151. S.P. Jiang, S.H. Chan, *A review of anode materials development in solid oxide fuel cells*, Journal of Material Science, 39 (2004) pp. 4405-4439.
152. C. Sun, U. Stimming, *Recent anode advances in solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 171 (2007) pp. 247-260.
153. J.W. Fergus, *Oxide anode materials for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 177 (2006) pp. 1529-1541.

154. A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. McEvoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, *Advanced anodes for high-temperature fuel cells*, Nature Materials, 3 (2004) pp. 17-27.
155. R.J. Gorte, J.M. Vohs, S. McIntosh, *Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC*, Solid State Ionics, 175 (2004) pp. 1-6.
156. M. Mogensen, K. Kammer, *Conversion of Hydrocarbons in Solid Oxide Fuel Cells*, Annual Review of Materials Research, 33 (2003), pp. 321-331.
157. M. Gong, X. Liu, J. Trembly, C. Johnson, *Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application*, Journal of Power Sources, 168 (2007) pp. 289-298.
158. D. Sarantaridis, A. Atkinson, *Redox cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anodes: A review*, Fuel Cells, 7 (2007) pp. 246-258.
159. H. Tu, H. Lv, Q. Yu, K. Hu, X. Zhu, *Ce_{0.8}M_{0.2}O_{2-δ} (M=Mn, Fe, Ni, Cu) as SOFC anodes for electrochemical oxidation of hydrogen and methane*, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 5 (2008) Article number 031203.
160. D.J.L. Brett, A. Atkinson, D. Cumming, E. Ramirez-Cabrera, R. Rudkin, N.P. Brandon, *Methanol as a direct fuel in intermediate temperature (500-600°C) solid oxide fuel cells with copper based anodes*, Chemical Engineering Science, 60 (2005) pp. 5649-5662.
161. S. McIntosh, R.J. Gorte, *Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells*, Chemical Reviews, 104 (2004) pp. 4845-4865.
162. S. Tao, J.T.S. Irvine, *A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells*, Nature Materials, 2 (2003) pp. 320-323.
163. J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez, C. Savaniu, D. Marrero-Lopez, W. Zhou, J.T.S. Irvine, *Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation*, Nature, 439 (2006) pp. 568-571.
164. S.J. Skinner, *Recent advances in perovskite-type materials for SOFC cathodes*, Fuel Cells Bulletin, 4 (2001) pp. 6-12.
165. G.C. Kostogloudis, C. Ftikos, *Properties of A-site-deficient La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}-based perovskite oxides*, Solid State Ionics, 126 (1999) pp. 143-151.
166. S. Li, W. Jin, N. Xu, J. Shi, *Synthesis and oxygen permeation properties of La_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} membranes*, Solid State Ionics, 124 (1999) pp. 161-170.
167. L.W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, *Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 2. The system La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃*, Solid State Ionics, 76 (1995) pp. 273-283.
168. L.W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, *Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 1. The system La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO₃*, Solid State Ionics, 76 (1995) pp. 259-271.
169. H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Ln_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 117 (1999) pp. 277-281.
170. D. Waller, L.G. Coccia, J.A. Kilner, I.W. Boyd, *The effect of pulse duration and oxygen partial pressure on La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-δ} and La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} films prepared by laser ablation*, Solid State Ionics, 134 (2000) pp. 119-125.
171. R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, *Investigation of LaNi_{1-x}Fe_xO₃ as a cathode material for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 124 (1999) pp. 281-288.

172. R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, *Properties of $La_{1-y}Sr_yNi_{1-x}Fe_xO_3$ as a cathode material for a low-temperature operating SOFC*, Solid State Ionics, 152-153 (2002) pp. 575-582.
173. M. Hrovat, N. Katsarakis, K. Reichmann, S. Bernik, D. Kuscer, J. Holc, *Characterisation of $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ as a possible SOFC cathode material*, Solid State Ionics, 83 (1996) pp. 99-105.
174. E. Maguire, B. Gharbage, F.M.B. Marques, J.A. Labrincha, *Cathode materials for intermediate temperature SOFCs*, Solid State Ionics, 127 (2000) pp. 329-335.
175. Z. Shao, S.M. Haile, *A High Performance Cathode for the Next Generation Solid-Oxide Fuel Cells*, Nature, 431 (2004) pp. 170-173.
176. Z.P. Shao, S.M. Haile, J.M. Ahn, P.D. Ronney, Z.L. Zhan, S.A. Barnett, *A thermally self-sustained micro Solid-Oxide Fuel Cell stack with high power density*, Nature 435 (2005) pp. 795-798.
177. Q.L. Liu, K.A. Khor, S.H. Chan, *High-performance low-temperature solid oxide fuel cell with novel BSCF cathode*, Journal of Power Sources, 161 (2006) pp. 123-128.

Κεφάλαιο 3

Πειραματική διάταξη και τεχνικές

Περίληψη

Όπως αναφέρθηκε στο 1^ο Κεφάλαιο, αντικείμενο μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελεί η μελέτη καινοτόμων ηλεκτρολυτικών και ηλεκτροκαταλυτικών υλικών για κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πειραματικές διατάξεις και οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το δομικό χαρακτηρισμό και τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των παρασκευασθέντων υλικών.

3.1 Εισαγωγή

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται αρχικά: (i) η πειραματική διάταξη η οποία χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των στερεών ηλεκτρολυτών του δημητρικού βαρίου νοθευμένου με σαμάρεια ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$), ή με γαδολίνια ($\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$) και διάφορα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης (MO_x , όπου $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}$ και Ti), οι οποίοι αποτελούν αντικείμενο μελέτης των Κεφαλαίων 4 και 5, και (ii) η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε κατά τη λειτουργία της μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου τύπου $\text{NiO}+\text{SDC}/\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}(\text{SDC})/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, για τη διεξαγωγή των μετρήσεων των Κεφαλαίων 6 και 7. Η μέθοδος παρασκευής κάθε ενός εκ των προαναφερθέντων υλικών περιγράφεται στο αντίστοιχο κεφάλαιο πειραματικών αποτελεσμάτων.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται εν συντομία οι πειραματικές τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των παραπάνω υλικών. Πιο συγκεκριμένα, περιγράφονται οι τεχνικές των τεσσάρων σημείων συνεχούς ρεύματος (*4 point dc technique*), της περίθλασης ακτίνων X (*X-ray Diffraction - XRD*), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy - TEM*), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy - SEM*), της φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (*energy dispersive X-ray spectroscopy - EDX*), της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (*X-ray photoelectron spectroscopy - XPS*) και της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπίδησης (*electrochemical impedance spectra - EIS*).

3.2 Πειραματικές Διατάξεις

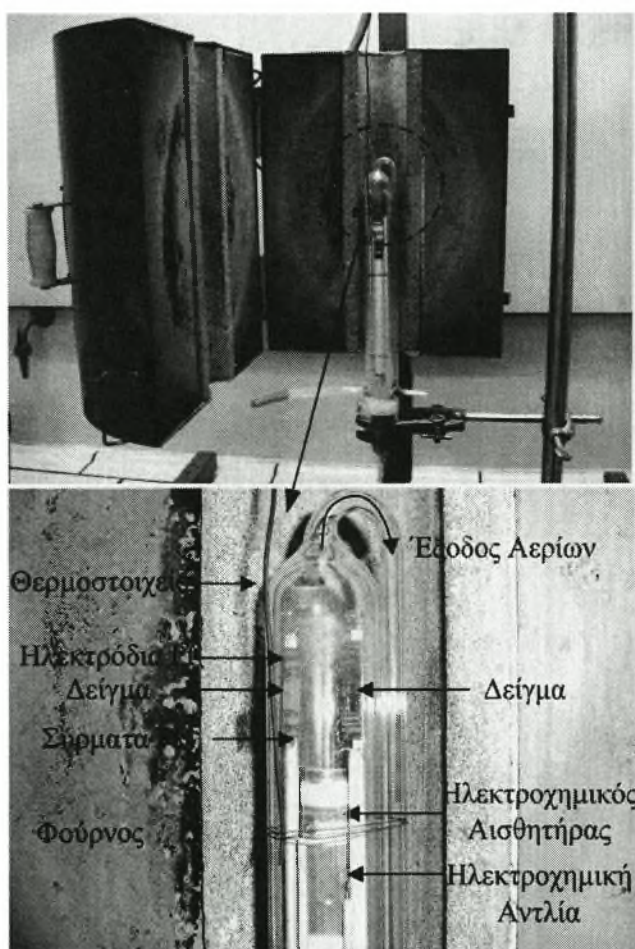
3.2.1 Πειραματική Διάταξη Συστήματος Μετρήσεων Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας

Η αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών μετρήθηκε με τη μέθοδο των τεσσάρων σημείων συνεχούς ρεύματος. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται φωτογραφίες της διάταξης, ενώ στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση του συστήματος μετρήσεων.

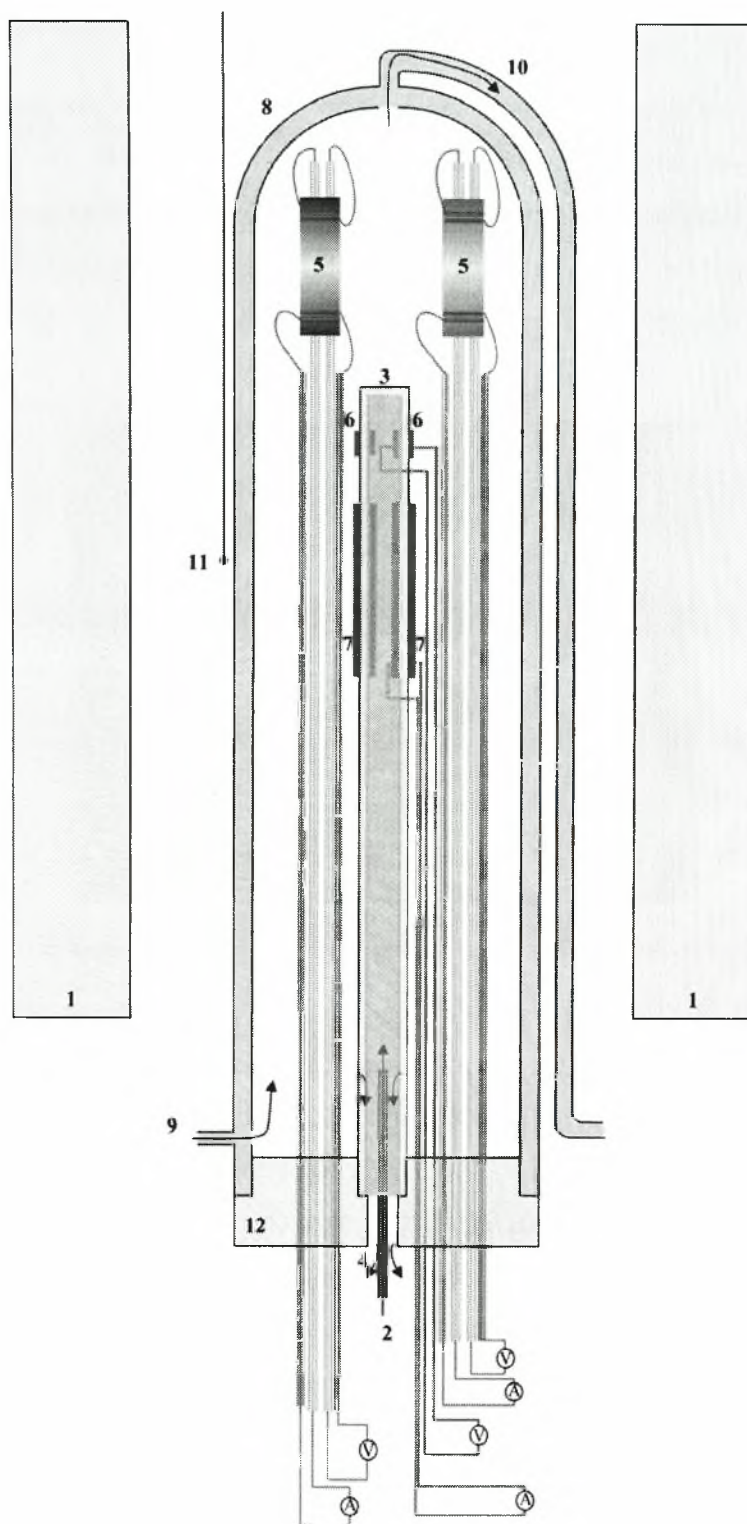
Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δύο ακροδέκτες δύο κεραμικών σωληνίσκων οι οποίοι εφάπτονταν σε ένα σωλήνα ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (YSZ). Η

ροή των αερίων στον εσωτερικό και στον εξωτερικό χώρο της YSZ ρυθμιζόταν από ψηφιακά ροόμετρα μάζας (*Brook Series 5800*) και διατηρήθηκε σταθερή κατά τη διάρκεια των μετρήσεων στα 20 ml min^{-1} .

Τόσο στην εσωτερική, όσο και στην εξωτερική επιφάνεια του κεραμικού σωλήνα YSZ εναποτέθηκαν λεπτές επιστρώσεις λευκόχρυσου (Pt) οι οποίες συνδεόμενες με σύρματα Pt, διαδραμάτισαν το ρόλο της ηλεκτροχημικής αντλίας οξυγόνου και του αισθητήρα οξυγόνου [1]. Στην επιφάνεια των δειγμάτων τοποθετήθηκαν επίσης δύο λεπτά ζεύγη ηλεκτροδίων Pt, τα οποία συνδέθηκαν με σύρματα Pt. Το ένα ζεύγος χρησιμοποιήθηκε για την επιβολή ρεύματος μέσω του ηλεκτροχημικού σταθμού *Amel Instruments Model 2053*, ενώ το δεύτερο συνδέθηκε με ένα ψηφιακό πολύμετρο για την καταγραφή του δυναμικού του δείγματος.



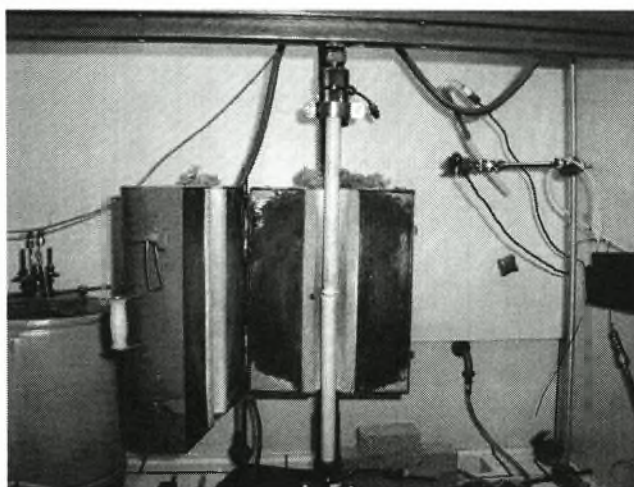
Σχήμα 3.1: Φωτογραφίες διάταξης μετρήσεων ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση του συστήματος μετρήσεων ηλεκτρικής αγωγιμότητας των στερεών ηλεκτρολυτών: 1. Φούρνος 2. Είσοδος αέρα εσωτερικά του σωλήνα YSZ 3. Σωλήνας YSZ 4. Έξοδος αέρα από τον σωλήνα YSZ 5. Δείγμα 6. Ηλεκτροχημικός αισθητήρας 7. Ηλεκτροχημική αντλία 8. Σωλήνας quartz 9. Είσοδος αέρα ή υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς 10. Έξοδος αέρα ή υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς 11. Θερμοστοιχείο 12. Κεφαλή από Teflon.

3.2.2 Πειραματική Διάταξη Μοναδιαίας Κυψελίδας SOFC

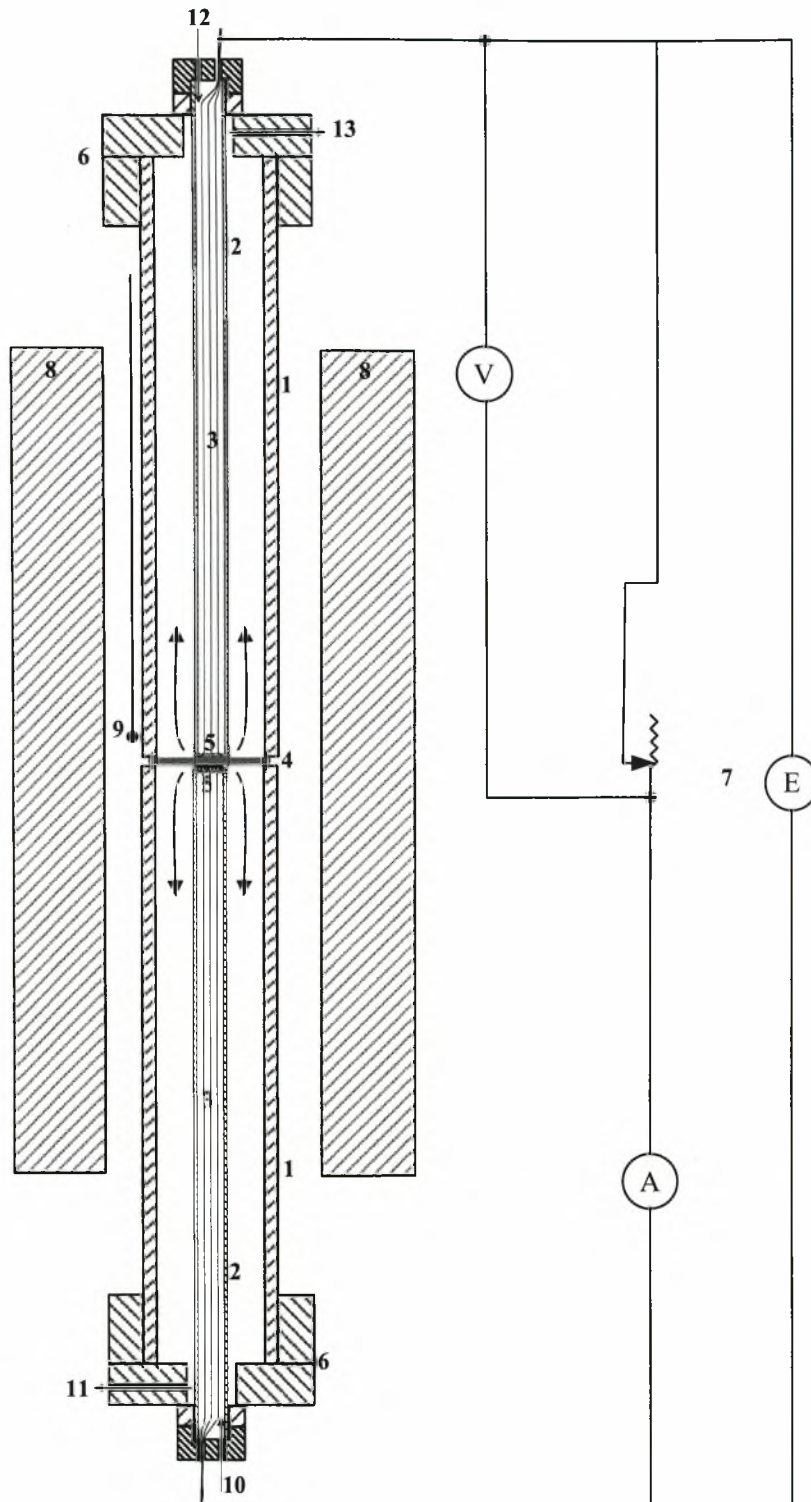
Η μοναδιαία κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου (*single solid oxide fuel cell*) η οποία μελετήθηκε ήταν τύπου $\text{NiO}+\text{SDC}/\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}(\text{SDC})/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ και είχε τις ακόλουθες διαστάσεις: διάμετρο 21.0 mm, συνολικό πάχος 0.8 mm, πάχος ηλεκτρολύτη 20 μm και επιφάνεια καθόδου 0.5 cm^2 . Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζεται η φωτογραφία της πειραματικής διάταξης, ενώ στο Σχήμα 3.4 η σχηματική απεικόνιση του συστήματος.



Σχήμα 3.3: Φωτογραφία πειραματικής διάταξης μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου.

Η κυψελίδα τοποθετήθηκε ανάμεσα σε δύο κεραμικούς σωλήνες αλουμίνας, οι οποίοι απομόνωναν το σύστημα τροφοδοσίας των αερίων. Η είσοδος των αερίων της ανόδου και της καθόδου, πραγματοποιούνταν μέσω διόδων των μεταλλικών κεφαλών στα άκρα των κεραμικών σωλήνων (βλ. Σχήμα 3.4). Τα αντιδρώντα αέρια διέρχονταν στη συνέχεια διαμέσου δύο σωλήνων χαλαζία (*quartz*) προς την άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα. Η έξοδος των αερίων πραγματοποιούνταν μέσω του κενού χώρου μεταξύ των σωλήνων χαλαζία και των σωλήνων της αλουμίνας κατευθυνόμενα προς τις εξόδους των μεταλλικών κεφαλών.

Τόσο η άνοδος, όσο και η κάθοδος της κυψελίδας, βρίσκονταν σε επαφή με μεταλλικά πλέγματα αργύρου (Ag), τα οποία ήταν τυλιγμένα στο ένα εκ των δύο ανοιχτών άκρων των κυλινδρικών σωλήνων χαλαζία. Στα πλέγματα του Ag, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως συλλέκτες ηλεκτρονίων, ήταν απαγκιστρωμένα 3 σύρματα Ag τα οποία διέρχονταν μέσα από τους σωλήνες τροφοδοσίας του καυσίμου και οξειδωτικού κλείνοντας το εξωτερικό κύκλωμα.



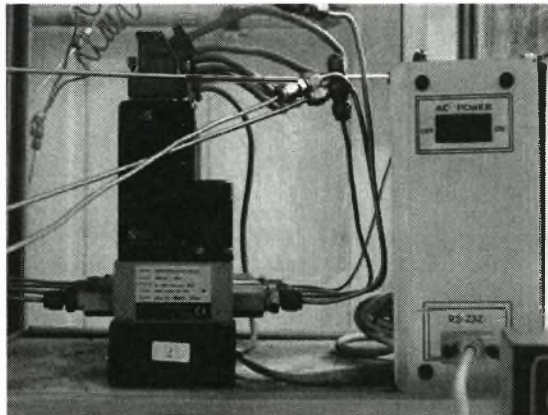
Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση διάταξης μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου: 1. Κεραμικός σωλήνας αλουμίνας 2. Σωλήνες χαλαζία (*quartz*) τροφοδοσίας αερίων 3. Σύρματα αργύρου 4. Μοναδιαία κυψελίδα 5. Πλέγματα αργύρου 6. Μεταλλικές κεφαλές 7. Ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL 5000 8. Φούρνος 9. Θερμοστοιχείο 10. Είσοδος αερίων καθόδου 11. Έξοδος αερίων καθόδου 12. Είσοδος αερίων ανόδου 13. Έξοδος αερίων καθόδου.

3.3 Σύστημα τροφοδοσίας αερίων

Το σύστημα τροφοδοσίας των αερίων και στις δύο πειραματικές διατάξεις περιελάμβανε τις φιάλες των αερίων (H_2 , O_2 , CO_2 , N_2 , He ή αέρα κατά περίπτωση υπό πίεση 200 atm), χαλύβδινες σωληνώσεις 1/8" για την παροχή των αερίων στη διάταξη, κορεστή για τον κορεσμό του υδρογόνου και του αέρα σε υδρατμούς και ψηφιακά ροόμετρα μάζας τύπου Brooks 5850S Smart Mass Flow Controllers, για τον έλεγχο της παροχής των αερίων τροφοδοσίας του συστήματος. Τέλος, η έξοδος των αερίων, πριν από την εξαγωγή τους στον απαγωγό, συνδέθηκε με ροόμετρο φυσαλίδας για το χειροκίνητο υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής των αερίων.

3.3.1 Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας

Ο έλεγχος της ροής των αερίων που τροφοδοτούνταν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ψηφιακών ροομέτρων μάζας (*Digital Mass Flow Controllers*) της εταιρείας Brooks, και πιο συγκεκριμένα με το μοντέλο 5850S Smart Mass Flow Controllers (Σχήμα 3.5). Η χρήση ψηφιακών ροομέτρων αντί των κοινών αναλογικών εξασφαλίζει μεγαλύτερη ακρίβεια στον έλεγχο της ροής των αερίων αλλά και ευκολία στο χειρισμό τους, καθώς είναι δυνατή η απευθείας σύνδεσή τους με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αυτοματοποίηση της λειτουργίας.

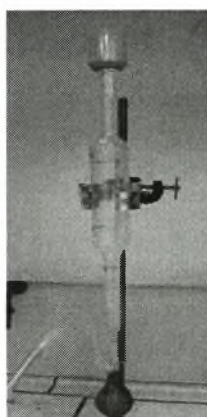


Σχήμα 3.5: Ψηφιακά ροόμετρα μάζας.

Ένα ψηφιακό ροόμετρο, αποτελείται από δύο κύρια μέρη: (α) Το μετρητή ροής μάζας, ο οποίος χωρίζει τη ροή του αερίου μεταξύ ενός θερμικού αισθητήρα και ενός παρακαμπτήριου αγωγού, στον οποίο ρέει η κύρια μάζα του αερίου. Το σήμα του αισθητήρα ενισχύεται απο ένα ηλεκτρονικό σύστημα που βρίσκεται στο πάνω μέρος

του ροομέτρου. (β) Τον αναλογικό ρυθμιστή, ο οποίος αποτελείται από μια ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα και το ηλεκτρονικό σύστημα ρύθμισης της. Ο ρυθμιστής μετατοπίζει τη βαλβίδα, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή ροή.

Για τη μέτρηση της ογκομετρικής παροχής των αερίων της εξόδου, χρησιμοποιήθηκε ροόμετρο φυσαλίδας. Στο κάτω μέρος της γυάλινης αυτής κυλινδρικής συσκευής (Σχήμα 3.6), τοποθετήθηκε μια λαστιχένια φούσκα, η οποία εμπεριείχε σαπουνόνερο. Καθώς το αέριο μίγμα εισέρχεται στη συσκευή, δημιουργείται φυσαλίδα η οποία παρασύρεται προς την έξοδο. Η διαδρομή της φυσαλίδας μεταξύ των διαγραμμίσεων που υπάρχουν στα τοιχώματα του δοχείου χρονομετρείται και με αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται χειροκίνητα η ογκομετρική παροχή της εξόδου.

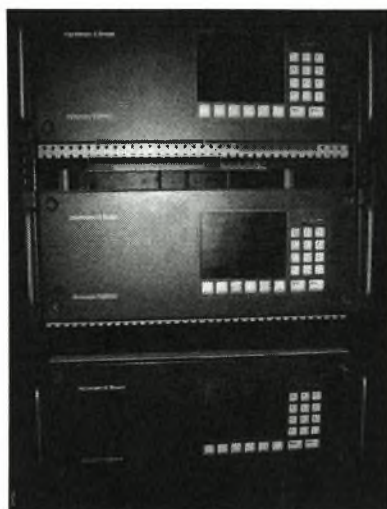


Σχήμα 3.6: Ροόμετρο φυσαλίδας.

3.4 Σύστημα Ανάλυσης

3.4.1 Αναλυτές αερίων

Οι αναλυτές αερίων αναγνωρίζουν και μετρούν το ποσοστό ενός συγκεκριμένου στοιχείου σε ένα μίγμα αερίων άγνωστης σύστασης με μεγάλη ακρίβεια σε κάθε χρονική στιγμή. Η βαθμονόμησή τους πραγματοποιείται με πρότυπο μίγμα αερίων γνωστής σύστασης. Οι αναλυτές αερίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων ήταν οι ακόλουθοι: (i) Hartman & Braun, Advance Optima – Type Caldos 17, για την ανάλυση του H_2 , (ii) Hartman & Braun, Advance Optima – Type Uras 14, για ανάλυση του CO_2 και (iii) Hartman & Braun, Advance Optima – Type Magnos 16, για την ανάλυση του O_2 .



Σχήμα 3.7: Αναλυτές αερίων.

Ο αναλυτής θερμικής αγωγιμότητας Caldos 17 χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και τη μέτρηση του ποσοστού του H_2 . Η λειτουργία του βασίζεται στη διαφορετική θερμική αγωγιμότητα των αερίων. Αποτελείται από δυο θερμαινόμενες κυψέλες, την κυψέλη δείγματος και την κυψέλη αναφοράς, στις οποίες θερμαίνονται τα ρεύματα δυο αερίων και ανιχνεύεται η θερμοκρασιακή τους διαφορά. Τα θερμαντικά στοιχεία είναι συνδεδεμένα σε γέφυρα Wheatstone με αισθητήρια αντίστασης (PTC). Η συγκέντρωση ενός δείγματος υπολογίζεται με ακρίβεια σε ένα δυαδικό μίγμα αερίου.

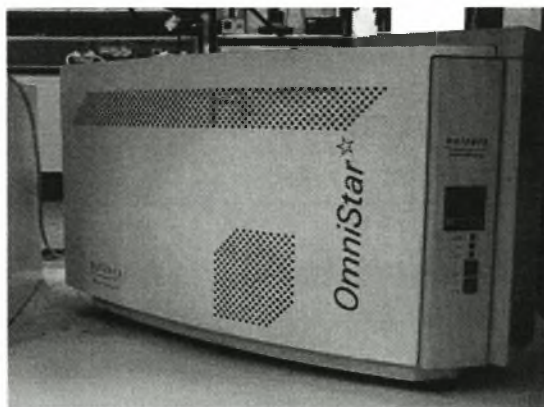
Ο αναλυτής Uras 14, χρησιμοποιεί τη μέθοδο NDIR (*non – dispersive infrared absorption*). Εξαιτίας της διπολικής τους ροπής, τα μόρια των αερίων αλληλεπιδρούν με την υπέρυθη ακτινοβολία σε κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος. Εάν η απορροφούμενη ακτινοβολία βρίσκεται στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, τα αέρια χρωματίζονται. Για τα περισσότερα αέρια το ποσό της απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή υπολογισμό της συγκέντρωσης του αερίου, ακόμα και παρουσία άλλων αερίων.

3.4.2 Φασματογράφος μάζας

Η φασματομετρία μάζας αποτελεί μία ευαίσθητη τεχνική για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων. Βασίζεται στο διαχωρισμό των μαζών φορτισμένων σωματιδίων, κυρίως των κατιόντων, με τη βοήθεια κατάλληλης διάταξης. Ο ιονισμός των μορίων γίνεται με διάφορες τεχνικές, με συνηθέστερες τις ακόλουθες: α) ηλεκτρονιακή πρόσκρουση με ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια σε

ηλεκτρικό πεδίο, β) φωτοϊονισμός, με τη βοήθεια φωτός στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και γ) χημικός ιονισμός, μέσω κρούσεως με άλλα ιόντα. Ο προσδιορισμός της μοριακής μάζας διευκολύνεται από τη λήψη του κατιόντος της χημικής ένωσης (μητρικό ιόν). Επιπλέον, σε περιπτώσεις ανάλυσης χημικών ενώσεων με ίδιο μοριακό βάρος ή ισομερών, η διάσπαση του αρχικού μητρικού ιόντος σε ιόντα μικρότερης μάζας, δίνει πληροφορίες για τη δομή των χημικών ενώσεων.

Ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα: α) την περιοχή ιονισμού β) το φίλτρο μαζών και γ) τον ανιχνευτή ιόντων. Η περιοχή ιονισμού είναι ο χώρος στον οποίο ένα μέρος του δείγματος (στις περισσότερες τεχνικές ιονισμού απαιτείται να βρίσκεται στην αέρια φάση) ιονίζεται και τα παραγόμενα ιόντα οδηγούνται στο φίλτρο μαζών. Ο σκοπός του φίλτρου μαζών είναι ο διαχωρισμός των ιόντων σύμφωνα με τη μοριακή τους μάζα και την επιλογή των ιόντων με μάζα σε συγκεκριμένη περιοχή (με εύρος συνήθως $1 \text{ amu} \sim 1.26 \times 10^{-27} \text{ kg}$) τα οποία συνεχίζουν την πορεία τους στον ανιχνευτή ιόντων. Τέλος, ο ανιχνευτής συλλαμβάνει τα προσπίπτοντα ιόντα, ενισχύει το λαμβανόμενο ασθενές σήμα και το οδηγεί στην κεντρική συσκευή ελέγχου και μέτρησης. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε ο φασματογράφος μάζας Omnistar Balzers (Σχήμα 3.8).

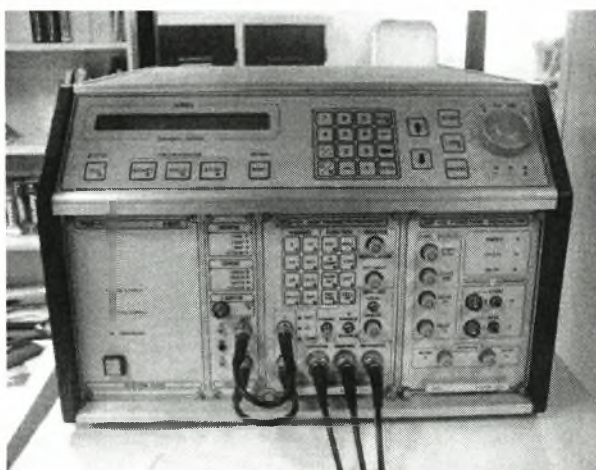


Σχήμα 3.8: Φασματογράφος μάζας.

3.4.3 Σύστημα Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων

Κατά τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων και την καταγραφή των χαρακτηριστικών καμπύλων ρεύματος-δυναμικού χρησιμοποιήθηκαν οι ηλεκτροχημικοί σταθμοί τύπου AMEL της σειράς 2053 και 5000 (Σχήμα 3.9). Ο τελευταίος αποτελεί ένα

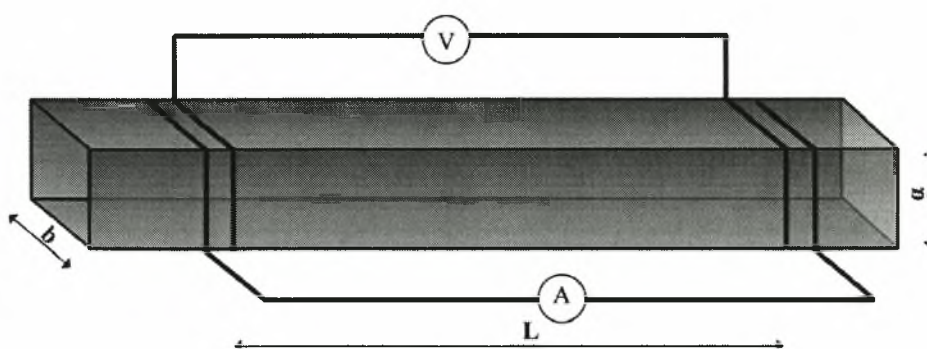
ολοκληρωμένο ηλεκτροχημικό μετρητικό σύστημα, το οποίο σε συνδυασμό με το λογισμικό Corware (Scribner Co.) είναι ικανό να πραγματοποιήσει αυτοματοποιημένα μια σειρά απλών ή σύνθετων ηλεκτροχημικών μετρήσεων. Επικοινωνεί με Η/Υ μέσω πρωτοκόλλων: α) σειριακή θύρα RS-232C και β) παράλληλη θύρα IEEE-488. Η επικοινωνία με σειριακή θύρα προτιμάται εκτενώς, εξαιτίας της απλότητάς της, του χαμηλού κόστους και της διαθεσιμότητας σχεδόν σε κάθε Η/Υ. Η παράλληλη θύρα IEEE-488 επιτρέπει υψηλότερες ταχύτητες μεταφοράς δεδομένων, αλλά μειονεκτεί λόγω του ότι απαιτεί περιορισμένο μήκος καλωδίου επικοινωνίας με τον Η/Υ.



Σχήμα 3.9: Ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL 5000.

3.5 Πειραματικές Τεχνικές

3.5.1 Τεχνική τεσσάρων σημείων συνεχούς ρεύματος (*4 point dc technique*)



Σχήμα 3.10: Μέτρηση αγωγιμότητας στερεού με τη μέθοδο των 4 σημείων συνεχούς ρεύματος.

Η μέθοδος των τεσσάρων σημείων συνεχούς ρεύματος (ή αλλιώς τεσσάρων ακροδεκτών - *4 point / 4 probe dc technique*) αποτελεί την ευρέως χρησιμοποιούμενη

τεχνική για τη μέτρηση της αγωγιμότητας στερεών ηλεκτρολυτών [2]. Κατά τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων μετρήσεων, στο προς μελέτη δείγμα τοποθετούνται συμμετρικά τέσσερα ηλεκτρόδια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.10. Τα δύο εξωτερικά ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται για την επιβολή ρεύματος, ενώ τα δύο εσωτερικά για τη μέτρηση της προκαλούμενης πτώσης τάσης εγγαρσίως του δείγματος. Γνωρίζοντας τις τιμές του ρεύματος και του δυναμικού, καθίσταται εφικτός ο υπολογισμός της αντίστασης της κυρίως μάζας του υλικού:

$$R = \frac{\Delta U}{I} \cdot \frac{a \cdot b}{L} \quad [\Omega \text{ cm}] \quad (3-1)$$

όπου R η αντίσταση του συγκεκριμένου όγκου, ΔU η μετρούμενη πτώση τάσης (V), I το εφαρμοζόμενο ρεύμα (A), a το ύψος του δείγματος (cm) και b το πλάτος του (cm), ενώ με L συμβολίζεται η απόσταση μεταξύ των εσωτερικών ηλεκτροδίων (cm). Επομένως, η αγωγιμότητα του δείγματος μπορεί να υπολογισθεί μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

$$\sigma = \frac{I}{R} \quad [S \text{ cm}^{-1}] \quad (3-2)$$

3.5.2 Περίθλαση ακτίνων X (X-ray Diffraction - XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X από δείγματα σε μορφή σκόνης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Η φασματοσκοπία XRD χρησιμοποιείται επίσης για τον υπολογισμό του μεγέθους στερεών κρυστάλλων [3]. Ως περίθλαση ακτίνων X ορίζεται η ανελαστική σκέδαση φωτονίων (ακτίνες-X) από τα άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος [4]. Οι ακτίνες X έχουν πολύ μικρό μήκος κύματος και για το λόγο αυτό μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα άτομα της δομής ενός στερεού και να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο διάταξης τους στο χώρο (κρυσταλλογραφικό σύστημα), τις ενδοατομικές τους αποστάσεις και τη χημική σύσταση της στερεής φάσης.

Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο η περίθλαση ακτίνων X από ένα κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό της απόστασης μεταξύ δύο κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω της εξίσωσης του Bragg. Αρχικά, η δέσμη των ακτίνων X προσκρούοντας στην κρυσταλλική επιφάνεια σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο και η

διαδικασία συνεχίζεται, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής [5].

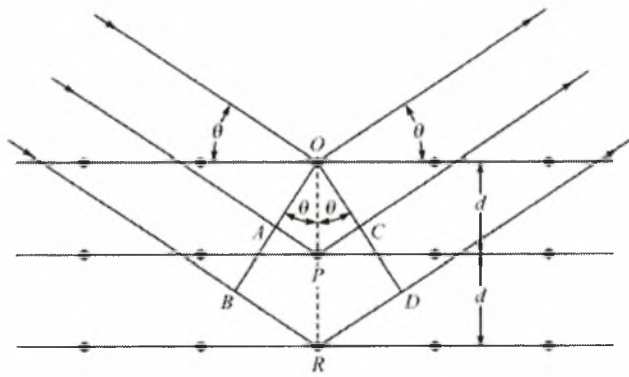
Η απαίτηση για να έχουμε συμβολή εκφράστηκε πρώτα από τον W.L. Bragg:

$$A \cdot P + P \cdot C = n \cdot \lambda \quad (3-3)$$

$$A \cdot P = P \cdot C = d \cdot \eta \mu \theta \quad (3-4)$$

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta \quad (3-5)$$

όπου n τάξη της ανάκλασης (ακέραιος αριθμός), λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X, d η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση και θ η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και στο κρυσταλλικό επίπεδο που προκαλεί την ανάκλαση (γωνία Bragg).

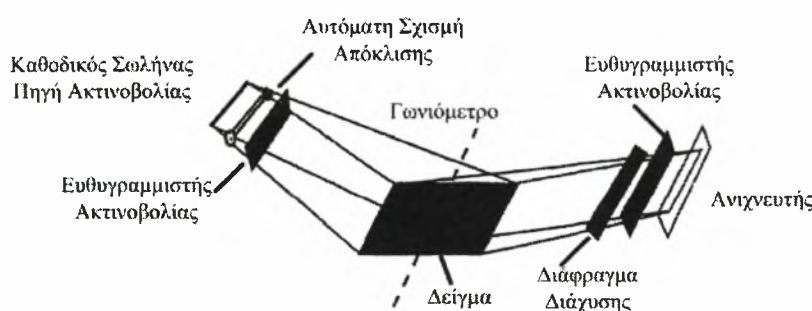


Σχήμα 3.11: Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [6].

Από την εξίσωση του Bragg (3-5), είναι φανερό ότι η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των δικτυωτών επιπέδων για την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Διαφορετικές ομάδες επιπέδων σε ένα πλέγμα έχουν διαφορετικές τιμές της μεταξύ τους απόστασης. Η απόσταση d_{hkl} μεταξύ δύο επιπέδων, μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τους δείκτες Miller (h k l) του επιπέδου και τις σταθερές πλέγματος (A , B , C). Η ακριβής σχέση εξαρτάται από το κρυσταλλικό σύστημα. Η περίθλαση των ακτίνων X αποτελεί μια τεχνική η οποία μπορεί να παρέχει τις συγκεκριμένες πληροφορίες, καθώς τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X.

Το φάσμα XRD ενός στερεού (σε μορφή σκόνης) λαμβάνεται με τη χρήση μιας σταθερής πηγής ακτίνων-X (συνήθως $\text{CuK}\alpha$) και ενός κινητού ανιχνευτή, ο οποίος

σαρώνει την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε σχέση με τη γωνία 2θ μεταξύ των εισερχόμενων και περιθλώμενων ακτίνων [4]. Στην περίπτωση δείγματος σκόνης, η λήψη φάσματος XRD είναι δυνατή, γιατί έστω και ένα μικρό κλάσμα σωματιδίων σκόνης θα προσανατολιστεί με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε τα ατομικά επίπεδα του στερεού να βρίσκονται στην κατάλληλη γωνία θ σε σχέση με την εισερχόμενη ακτινοβολία.



Σχήμα 3.12: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X (Αναπαραγωγή από [6]).

Το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα από αλουμίνιο και πιέζεται με γυάλινη πλάκα για τη δημιουργία επίπεδης επιφάνειας. Στη συνέχεια, ο υποδοχέας με το δείγμα τοποθετείται με κατάλληλο προσανατολισμό στην υποδοχή ενός ειδικού θαλάμου που κλείνει ερμητικά. Με τη χρήση υπολογιστή ρυθμίζεται η επιθυμητή περιοχή των γωνιών σάρωσης, καθώς και ο ρυθμός σάρωσης. Μια θυρίδα μέσα στο θάλαμο επιτρέπει την πρόσπτωση της ευθυγραμμισμένης ακτινοβολίας στο δείγμα. Το δείγμα περιστρέφεται με τη βοήθεια ενός γωνιόμετρου, δημιουργώντας κάθε φορά διαφορετική γωνία πρόσπτωσης. Η περιθλώμενη ακτινοβολία περνά από ένα διάφραγμα διάχυσης, από τη δευτερεύουσα διάταξη ευθυγράμμισης και καταλήγει σε έναν ανιχνευτή. Τα δεδομένα συλλέγονται με κατάλληλο λογισμικό και δίνουν το φάσμα του υπό εξέταση δείγματος.

Η δομή της κρυσταλλικής ένωσης μπορεί να προσδιοριστεί με δεδομένα που παρέχονται από τη βιβλιογραφία, ενώ το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των φορέων και του μετάλλου που εναποτίθεται σε αυτά υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer [7-9]:

$$d = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (3-6)$$

όπου d η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών του φορέα (nm), λ το μήκος κύματος της

προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.54056 \text{ nm}$), B το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της ($2\theta, \text{rad}$) και θ η γωνία Bragg.

3.5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία

Οι πρόσφατες εξελίξεις στις μεθόδους της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για την *in-situ* μελέτη καταλυτών σε ατομικό επίπεδο, τις έχουν δικαιολογημένα καθιερώσει ως ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη των καταλυτικών διεργασιών. Η δυναμική δομή των στερεών καταλυτών κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας τους διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ετερογενή κατάλυση. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί σήμερα ένα σημαντικό μέσο για την άμεση μελέτη της τοπικής δομής και της χημείας πολύπλοκων καταλυτικών συστημάτων [10, 11].

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο επιτρέπει την απεικόνιση ενός αντικειμένου (δείγματος) σε μεγέθυνση, με διακριτική ικανότητα της τάξης του nm, μέσω της αλληλεπίδρασής του με μία δέσμη ηλεκτρονίων [12]. Ο χειρισμός της δέσμης των ηλεκτρονίων που προσπίπτει στο δείγμα, όσο και εκείνων που σκεδάζονται (περιθλώνται) από αυτό, πραγματοποιείται με τη χρήση μαγνητικών φακών. Ανάλογα με το βασικό μηχανισμό αλληλεπίδρασης, τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια διακρίνονται σε ηλεκτρονικά μικροσκόπια (α) διέλευσης, (β) ανάκλασης, (γ) εκπομπής, (δ) σάρωσης, (ε) μικροσκόπιο υψηλής τάσης, κ.α.

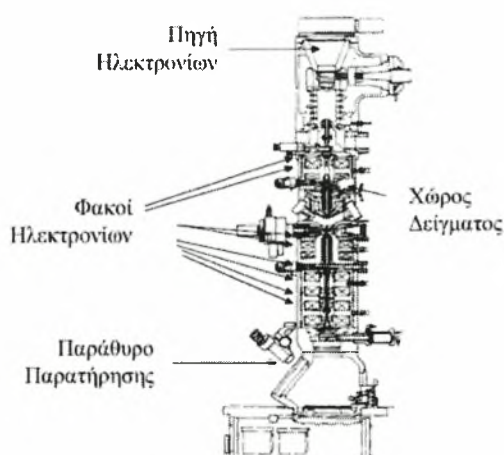
Για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy - TEM*), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy - SEM*) και της φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDS/EDX*).

3.5.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy - TEM*)

Στα συμβατικά ηλεκτρονικά μικροσκόπια διέλευσης, ένα λεπτό δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος. Το δυναμικό επιτάχυνσης σε ένα τυπικό μικροσκόπιο είναι 80-120 kV. Μικροσκόπια υψηλότερης διακριτικής ικανότητας λειτουργούν με δυναμικά 200-500 kV, ενώ τα μικροσκόπια υψηλής τάσης φθάνουν μέχρι τα 3 MV [12].

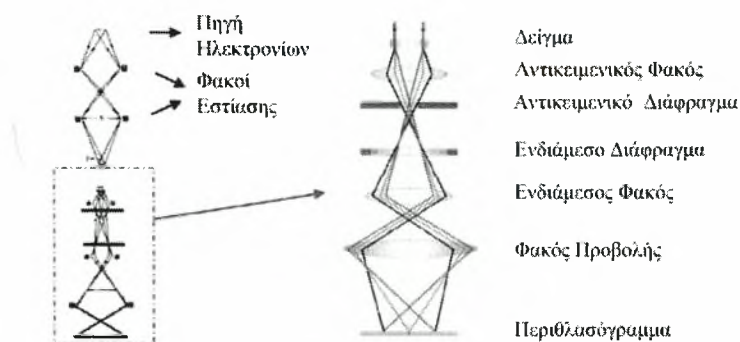
Η εκπομπή των ηλεκτρονίων πραγματοποιείται διαμέσου μίας καθόδου, είτε με θερμιονική εκπομπή, είτε με εκπομπή τύπου Schottky, είτε με εκπομπή πεδίου. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια συγκεντρωτικών μαγνητικών φακών, ελέγχεται η περιοχή που φωτίζεται, καθώς και η εστίαση της δέσμης. Μετά το δείγμα, τα ηλεκτρόνια οδηγούνται με τη βοήθεια συγκεντρωτικών φακών (επίσης μαγνητικού τύπου) σε μία φθορίζουσα οθόνη. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί, ότι το δείγμα πρέπει να είναι αρκούντως λεπτό, ανάλογα βέβαια και με την πυκνότητα και τη στοιχειακή σύνθεσή του, εξαιτίας του γεγονότος ότι τα ηλεκτρόνια υφίστανται ισχυρή ελαστική και μη ελαστική σκέδαση από τα άτομα του δείγματος (π.χ. 5-100 nm για ηλεκτρόνια 100 kV).

Η μορφή ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης φαίνεται στο Σχήμα 3.13 όπου διακρίνονται τα βασικά μέρη του, ενώ στο Σχήμα 3.14 φαίνεται σε σχηματικό διάγραμμα η πορεία των ηλεκτρονίων και η λειτουργία των διαδοχικών μαγνητικών φακών.



Σχήμα 3.13: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (*Transmission Electron Microscope-TEM*) (Αναπαραγωγή από [12]).

Στο επάνω μέρος μιας στήλης κενού, υπάρχει η πηγή ηλεκτρονίων (ή ηλεκτρικό πυροβόλο), το οποίο είναι είτε ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου (περίπτωση θερμο-ηλεκτρονικής εκπομπής), είτε μια λεπτή μεταλλική ακίδα παρουσία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (περίπτωση εκπομπής πεδίου). Για την αποφυγή ασταθειών στην εκπομπή των ηλεκτρονίων, η πρώτη αυτή βαθμίδα βρίσκεται σε υπερυψηλό κενό (της τάξης των 10^{-10} mbar). Η εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται με τη βοήθεια ηλεκτροδίων που βρίσκονται σε υψηλή τάση (kV-MV).



Σχήμα 3.14: Η πορεία των ηλεκτρονίων σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (Αναπαραγωγή από [13]).

Ακολουθούν συνήθως δύο συγκεντρωτικοί φακοί μαγνητικού τύπου, με τη βοήθεια των οποίων εστιάζεται η δέσμη ηλεκτρονίων. Οι μαγνητικοί φακοί είναι ηλεκτρομαγνητικά πηνία τοποθετημένα έτσι, ώστε η δέσμη των ηλεκτρονίων να περνά κατά μήκος του άξονά τους. Στην περιοχή των μαγνητικών φακών το κενό είναι της τάξεως του 10^{-7} έως 10^{-4} mbar, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αέρα. Οι συγκεντρωτικοί φακοί προκαλούν εστίαση της δέσμης των ηλεκτρονίων, σε μια περιοχή διαστάσεων λίγων τετραγωνικών μικρομέτρων (μm^2), στο επίπεδο που βρίσκεται το αντικείμενο.

Το αντικείμενο στην περίπτωση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης, έχει τη μορφή λεπτού δίσκου, το πάχος του οποίου είναι από μερικές δεκάδες μέχρι εκατοντάδες nm. Για την προετοιμασία των δειγμάτων χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές όπως: (α) λέπτυνση με δέσμη ηλεκτρονίων, (β) χρήση μικρο-τομών υψηλής λεπτότητας, (γ) χημική λέπτυνση, (δ) σχισμός παράλληλα σε κρυσταλλικά επίπεδα και (ε) βομβαρδισμός με δέσμες ιόντων. Η πλευρική διάσταση του δείγματος, το οποίο έχει συνήθως τη μορφή δίσκου, είναι μερικά mm. Το δείγμα εισάγεται στο θάλαμο του μικροσκοπίου μέσω ειδικής θυρίδας που εξασφαλίζει τη διατήρηση του κενού και τοποθετείται σε διάταξη μικρομετρικών μετατοπίσεων. Τα ηλεκτρόνια τα οποία διέρχονται από το δείγμα περιθλώνται σε διαφορετικές γωνίες, σύμφωνα με το νόμο του Bragg, ανάλογα με τα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά της περιοχής του.

Ο αντικειμενικός φακός ο οποίος βρίσκεται αμέσως μετά το δείγμα, σχηματίζει στο εστιακό του επίπεδο την περίθλαση μακρινού πεδίου του δείγματος (περίθλαση Fraunhofer). Αυτό επιτρέπει να μελετηθεί η κρυσταλλική δομή του αντικειμένου, με έναν τρόπο ανάλογο εκείνου που χρησιμοποιείται στην περίπτωση της περίθλασης

ακτίνων X. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια διέρχονται από έναν ενδιάμεσο φακό, με τη βοήθεια του οποίου σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο είδωλο, το οποίο αποτελεί μεγεθυσμένη απεικόνιση (σε ευθύ χώρο) του αντικειμένου. Το ενδιάμεσο αυτό είδωλο, μέσω ενός τελευταίου φακού (φακός προβολής), προβάλλεται, μετά από μία τελευταία μεγέθυνση σε φθορίζουσα οθόνη, για παρατήρηση ή φωτογράφιση.

3.5.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy - SEM*)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (*scanning electron microscope*) χρησιμοποιεί μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων (ενέργειας από 0 έως 50 keV), η οποία αφού περάσει από μία ακολουθία δύο ή τριών φακών εστίασης, συνδυασμένων με κατάλληλα διαφράγματα, καταλήγει να έχει διάμετρο 2-10 nm. Η ελάχιστη τιμή της διαμέτρου περιορίζεται από το ελάχιστο αποδεκτό ρεύμα της δέσμης ανίχνευσης, το οποίο δεν μπορεί να είναι χαμηλότερο από μερικά pA (10^{-12} A), για λόγους εξασφάλισης ικανοποιητικού λόγου σήματος/θορύβου. Η λεπτή αυτή δέσμη κατευθύνεται με τη βοήθεια ενός πηνίου οδήγησης, ούτως ώστε να σαρώνει με περιοδικό τρόπο την προς μελέτη επιφάνεια του δείγματος [12].

Η προσπίπτουσα δέσμη προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων ($SE=Secondary\ Electrons$) με ενέργειες από 2 έως 5 keV και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ($BSE=Back-Scattered\ Electrons$), που κυμαίνονται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης μέχρι περίπου 50 eV. Εκπέμπονται επίσης ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση ή χαμηλή απώλεια ενέργειας, καθώς και ακτίνες X αλλά και φωταύγεια. Τα προηγούμενα σήματα, αλλά κυρίως τα σήματα δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ενισχύονται και στη συνέχεια διαμορφώνουν την ένταση μιας εξωτερικής (ανεξάρτητης) καθοδικής δέσμης, η οποία προσπίπτει σε φθορίζουσα οθόνη ακολουθώντας την ίδια σάρωση, που οδηγεί τη δέσμη του μικροσκοπίου.

Το αποτέλεσμα είναι η μεγεθυσμένη απεικόνιση του δείγματος που σαρώνει η δέσμη του μικροσκοπίου στη φθορίζουσα οθόνη. Ανάλογα με την επιλογή του σήματος που θα χρησιμοποιηθεί για την αναπαραγωγή της εικόνας, αναδεικνύονται διαφορετικά χαρακτηριστικά του δείγματος, δεδομένου ότι τόσο η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων όσο και ο συντελεστής οπισθοσκέδασης εξαρτώνται από: (α) τις τοπικές τιμές της γωνίας πρόσπτωσης (τοπογραφικά χαρακτηριστικά), (β) το

μέσο ατομικό αριθμό (πληροφορίες για τη σύνθεση) και (γ) τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά).

3.5.6 Φασματομετρία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDS ή EDX*)

Πολλά ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης είναι συχνά εξοπλισμένα με σύστημα φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDS ή EDX*) [14]. Η φασματομετρία διασποράς ενέργειας ακτίνων X βασίζεται στην εκπομπή ακτίνων X με ενέργειες χαρακτηριστικές των ατόμων από τα οποία προέρχονται, καθιστώντας τη συγκεκριμένη τεχνική κατάλληλη για τη στοιχειακή ανάλυση ενός δείγματος, σε ακόμη μεγαλύτερο βάθος [15].

3.5.7 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (*X-ray photoelectron spectroscopy - XPS*)

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) αποτελεί κύρια αναλυτική μέθοδο χαρακτηρισμού επιφανειών και χρησιμοποιείται ευρέως για την ταυτοποίηση της χημικής σύστασης και της χημικής κατάστασης των στοιχείων που βρίσκονται στην επιφάνεια των στερεών (K. Siegbahn, Βραβείο Nobel 1981). Στη φασματοσκοπία XPS το δείγμα εκτίθεται, υπό συνθήκες υπερυψηλού κενού, σε μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X (ενέργειας $h\nu$) που προκαλεί φωτοϊονισμό και εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Το φάσμα XPS απεικονίζει το ενεργειακό φάσμα των εκπεμπομένων φωτοηλεκτρονίων και αποτελείται από μία σειρά από διακριτές ταινίες που ανταποκρίνονται στις χαρακτηριστικές στοιβάδες της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου. Η κινητική ενέργεια E_k των εκπεμπομένων φωτοηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση [16]:

$$E_k = h\nu - E_b + \Delta\Phi \quad (3-7)$$

όπου $h=6.62 \times 10^{-23}$ J s, η σταθερά του Planck, $\Delta\Phi$ η διαφορά του έργου εξόδου ανάμεσα στο στερεό και τον ανιχνευτή και E_b η ενέργεια δέσμευσης (ή αλλιώς σύνδεσης - *Binding Energy*) του φωτοηλεκτρονίου που προέρχεται από εσωτερική στοιβάδα (*core electron*).

Όταν η επιφάνεια ενός στερεού εκτεθεί σε ακτίνες X κατάλληλης ενέργειας, το στερεό απορροφά διακριτά κβάντα ενέργειας με επακόλουθο την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Η κατανομή της E_k αυτών (δηλ. το πλήθος των εκπεμπομένων

φωτοηλεκτρονίων συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας) δίνει πληροφορίες για το στερεό. Η εκπομπή των φωτοηλεκτρονίων γίνεται σε 3 στάδια: (i) απορρόφηση των ακτίνων X και διέγερση του ηλεκτρονίου από τη βασική στην τελική κατάσταση που βρίσκεται επάνω από τη στάθμη Fermi, (ii) μεταφορά του ηλεκτρονίου στην επιφάνεια, (iii) διαφυγή του ηλεκτρονίου στο κενό. Αφού το φωτο-ηλεκτρόνιο δημιουργείται μέσα στο στερεό, η κυματοσυνάρτησή του φέρει πληροφορίες για το στερεό ακόμη και μετά την εκπομπή του στο κενό.

Η χημική σύσταση της επιφάνειας προσδιορίζεται από τις σχετικές εντάσεις των κορυφών στο φάσμα XPS. Οι θέσεις και το σχήμα των γραμμών δίνει πληροφορίες για τη χημική κατάσταση των στοιχείων που ανιχνεύονται. Ειδικότερα, η ακριβής τιμή της ενέργειας σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου εξαρτάται από την κατάσταση οξείδωσης του ατόμου και από το τοπικό φυσικό και χημικό περιβάλλον γύρω από το άτομο. Ηλεκτρόνια από άτομα σε υψηλή κατάσταση οξείδωσης έχουν μεγαλύτερη ενέργεια σύνδεσης λόγω της επί πλέον αλληλεπίδρασης Coulomb ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο και το ιονισμένο άτομο από το οποίο εκπέμπεται με αποτέλεσμα την εμφάνιση χημικής μετατόπισης [16].

3.5.8 Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (*Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS*)

Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (*Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS*), παρέχει σαφείς κινητικές και μηχανιστικές πληροφορίες κατά τη μελέτη διάφορων ηλεκτροχημικών συστημάτων [17]. Συνίσταται στη διαταραχή ενός συστήματος που βρίσκεται σε ισορροπία ή στατική κατάσταση με την εφαρμογή ενός ημιτονικού σήματος και στην ταυτόχρονη παρακολούθηση της χρονικής ή συχνотικής απόκρισης του συστήματος ως προς το αίτιο της διαταραχής [18]. Οι κυματομορφές διέγερσης είναι συνήθως μικρής έντασης, έτσι ώστε η απόκριση του συστήματος να θεωρείται γραμμική και ο ρυθμός αποκατάστασης του συστήματος να είναι ανάλογος της εφαρμοζόμενης διαταραχής. Διεγέρσεις αυτής της έντασης θεωρούνται κατά κανόνα ανώδυνες και επιτρέπουν στο υπό μελέτη σύστημα να διατηρεί τις αρχικές του ιδιότητες. Με αυτό τον τρόπο μειώνονται οι πιθανότητες εξαγωγής εσφαλμένων συμπερασμάτων λόγω μεταβολής ή καταστροφής του συστήματος από την τεχνική μέτρησης.

Σημαντικό πλεονέκτημα της EIS είναι η δυνατότητα προσομοίωσης του υπό μελέτη ηλεκτροχημικού συστήματος με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα. Η διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου που υφίσταται μια ηλεκτροχημική αντίδραση είναι τυπικά ανάλογη προς ένα ηλεκτρικό κύκλωμα, το οποίο αποτελείται από ένα συγκεκριμένο συνδυασμό αντιστάσεων, πυκνωτών και πηνίων. Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα γίνεται με χρήση κατάλληλων μαθηματικών μοντέλων, απαιτείται όμως ιδιαίτερη προσοχή αφού ένα συγκεκριμένο φάσμα εμπέδησης μπορεί λόγω ατελειών του συγκεκριμένου αλγορίθμου, να απεικονισθεί με περισσότερα από ένα ισοδύναμα κυκλώματα. Μόλις επιλεγεί ένα συγκεκριμένο μοντέλο, μπορούν να συσχετιστούν διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες ή διεργασίες με τα στοιχεία του κυκλώματος και να εξαχθούν αριθμητικές τιμές για τα επιμέρους στοιχεία. Σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, η αργή κινητική μιας ηλεκτροδιακής αντίδρασης, οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα φαινόμενα διάχυσης, μπορούν να παρεμποδίσουν τη ροή ηλεκτρονίων και να θεωρηθούν ανάλογα με αντιστάσεις, πυκνωτές ή επαγωγικές αντιστάσεις που παρεμποδίζουν τη ροή ηλεκτρονίων σε ένα κύκλωμα εναλλασσόμενου ρεύματος.

Αναφορές Κεφαλαίου 3

1. E. Pikalova, A. Demina, A. Demin, A. Murashkina, V. Sopernikov, N. Esina, *Effect of doping with Co_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , and Mn_2O_3 on the properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$* , *Inorganic Materials*, 43 (2007) pp. 735-742.
2. S. Brosda, *Bulk conductivity of YSZ as a function of temperature current interruption technique, AC impedance technique, four point measurements*, European Forum on Electrochemical Promotion of Catalysis, 1st Training Course "Basics and Applications of Solid state Electrochemistry" (BASE) University of Patras, Greece, May 7-11 (2007).
3. C. Kittel, *Elementary Solid State Physics: A Short Course*, Wiley Editions, (1962) New York.
4. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wiley Editions, Reading (1978) Massachuset.
5. R.L. Pecsok, L.D. Shields, T. Cairns, I.G. McWilliam, Ελληνική Μετάφραση: Σ. Βολιώτης, *Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση*, Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός (2000) Αθήνα.
6. D. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, Ελληνική Μετάφραση, Μ.Ι. Καραγιάννης, Κ.Η. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης, *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, 5η έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκη (2005) Αθήνα.
7. D.M. Moore, R.C. Reynolds, *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd edition, Oxford University Press (1997) New York.
8. A. Taylor, *X-Ray Metallography*, John Wiley & Sons (1961) New York.
9. B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading (1969) Massachusetts.
10. D. Brandon, W.D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, Wiley Editions, (1999) England.
11. L.G. Pratibha, *Developments of electron microscopy methods in the study of catalysts*, *Solid State and Materials Science*, 5 (2001) pp. 371-380.
12. Β. Πέογλος, Ι. Ράπτης, Κ. Χριστοδουλίδης, *Σημειώσεις μαθήματος: Τεχνικές Πειραματικής Φυσικής*, Κεφάλαιο 7 (2004) Τομέας Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.
13. Σ.Γ. Χρίστου, *Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στις καταλυτικές ιδιότητες μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών*, Τμήμα Χημείας (2002) Πανεπιστήμιο Κύπρου.
14. L.E. Murr, *Electron and Ion Microscopy and Microanalysis: Principles and Applications*, 2nd edition, Vol. 29, Dekker (1991) New York.
15. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th edition, Vol. 24, John Wiley & Sons, Inc., Publication (2006) p. 78.
16. Ε.Κ. Παλούρα, *Διδακτικό Υλικό Μαθήματος "Εισαγωγή στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης - Ι"*, *Φυσική επιφανειών & εφαρμογές*, Κεφάλαιο 4 (2010) Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
17. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc. (2001) New York.
18. Μ.Ι. Προδρομίδης, *Σημειώσεις μαθήματος "Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία: Ανάπτυξη Χημικών και Βιοχημικών Αισθητήρων"*, Κεφάλαιο 2, σελίδες 17-18, Τμήμα Χημείας, Εργ. Αναλυτικής Χημείας, (2007) Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Κεφάλαιο 4

Ηλεκτρολύτες Κυψελίδων Κανσίμου Στερεού Οξειδίου

Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών:

I. Επίδραση της σαμάρειας στις ιδιότητες του

δημητρικού βαρίου

Περίληψη

Αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου είναι η επίδραση της σαμάρειας (Sm_2O_3) στα δομικά χαρακτηριστικά και στις ηλεκτρικές ιδιότητες του δημητρικού βαρίου (BaCeO_3), προκειμένου να διερευνηθεί η καταλληλότητά του ως ηλεκτρολύτης κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα, μελετώνται οι ιδιότητες των περοβσκιτικών οξειδίων τύπου $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ στο εύρος των συστάσεων $0.00 \leq x \leq 0.20$, τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο αντίδρασης στερεάς κατάστασης (*solid state reaction*). Η κρυσταλλική δομή και η μορφολογία των δειγμάτων διερευνάται με τις τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X (*X-ray Diffraction - XRD*) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy - SEM*), ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα με την τεχνική των τεσσάρων σημείων συνεχούς ρεύματος (*four-point d.c. technique*). Σύμφωνα με τις αναλύσεις XRD, τα στερεά διαλύματα $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ παρουσιάζουν κυβική δομή περοβσκίτη με ορθορομβικές παραμορφώσεις στο εύρος των εξεταζόμενων συστάσεων ($0.00 \leq x \leq 0.20$). Επιπλέον, βρέθηκε ότι η σχετική πυκνότητα των δειγμάτων αντιστοιχεί σε ~87% για συστάσεις $0.02 \leq x \leq 0.05$, ενώ για συστάσεις $0.05 < x \leq 0.20$ σε ~94%. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των παρασκευασθέντων υλικών εξετάζεται στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-900°C, τόσο σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, όσο και σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η μέγιστη τιμή της αγωγιμότητας παρατηρείται στην περίπτωση του δείγματος $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$. Τέλος, μελετώνται οι συντελεστές θερμικής διαστολής των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.2$) προκειμένου να διερευνηθεί η συμβατότητα τους με τα ευρέως χρησιμοποιούμενα συστατικά στοιχεία των κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου, από όπου και διαπιστώνεται ότι το δείγμα συστάσεως $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ παρουσιάζει τον ίδιο συντελεστή με εκείνο της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια.

4.1 Εισαγωγή - Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Όπως αναφέρθηκε στο 2^ο Κεφάλαιο της παρούσας διατριβής, μολονότι οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (*Solid Oxide Fuel Cells - SOFCs*) αποτελούν εξαιρετικά υποσχόμενα εναλλακτικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους (~1000°C για μία διάταξη SOFC με ηλεκτρολύτη ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια) εισάγει μία σειρά προβλημάτων τα οποία παρεμποδίζουν την εμπορευματοποίηση τους. Τα κυριότερα εξ' αυτών είναι: (i) το υψηλό κόστος των χρησιμοποιούμενων υλικών, (ii) η ασυμβατότητα μεταξύ των συστατικών στοιχείων, λόγω των διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής, (iii) η αλληλεπίδραση των συστατικών του συστήματος και (iv) ο συνακόλουθος σχηματισμός ανεπιθύμητων φάσεων, που με τη σειρά τους επιφέρουν υποβάθμιση της αξιοπιστίας των συγκεκριμένων διατάξεων, μείωση του χρόνου ζωής τους και αύξηση του κόστους [1-3].

Στην κατεύθυνση της επίλυσης των προαναφερθέντων προβλημάτων, μέρος των ερευνητικών προσπαθειών στο τεχνολογικό πεδίο των SOFCs έχει προσανατολιστεί στη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας τους. Οι εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες της τάξεως των 800-1000°C, υπαγορεύονται κυρίως από την απαίτηση περιορισμού των ωμικών απωλειών διαμέσου των ευρέως χρησιμοποιούμενων ηλεκτρολυτών - αγωγών ανιόντων οξυγόνου [2]. Κατά συνέπεια, κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη καινοτόμων ηλεκτρολυτικών υλικών τα οποία θα παρουσιάζουν ικανοποιητικά επίπεδα ιοντικής αγωγιμότητας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας.

Η χρήση πρωτονιακών αγωγών ως ηλεκτρολύτες κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου (*Proton conducting solid oxide fuel cells - PCFCs*) αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική επιλογή στην προσπάθεια υπέρβασης των προαναφερθέντων προβλημάτων, καθώς χαρακτηρίζονται από μία σειρά πλεονεκτημάτων σε σχέση με τους αγωγούς ιόντων οξυγόνου. Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 έως και σήμερα, οι περοβσκίτες οι οποίοι βασίζονται στα οξείδια του δημητρικού στροντίου (SrCeO_3) και του δημητρικού βαρίου (BaCeO_3) προσελκύουν το διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον μέρους της επιστημονικής κοινότητας, εξαιτίας των υψηλών τιμών πρωτονιακής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (400-1000°C) [4-6]. Το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό τα καθιστά ως πολλά υποσχόμενα υλικά για μία σειρά εφαρμογών, όπως οι αισθητήρες υδρογόνου, οι

διαχωριστές υδρογόνου από μίγματα αερίων, οι διατάξεις ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή υδρογόνου και οι αντιδραστήρες μεμβρανών για υδρογόνωση και αφυδρογόνωση οργανικών ενώσεων [7, 8]. Ανάμεσα στις πολυάριθμες εφαρμογές τους περιλαμβάνεται και η χρήση τους ως ηλεκτρολυτικά υλικά των κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας, οι οποίες αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής.

Η πρωτονιακή αγωγιμότητα των οξειδίων του δημητρικού βαρίου, BaCeO_3 , μελετήθηκε αρχικά από τους Iwahara *et al.* [9, 10], παρά το γεγονός ότι τα δομικά χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου περοβσκίτη είχαν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης δεκαετίες πριν [11, 12]. Πιο συγκεκριμένα, εξετάσθηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα των παρασκευασμένων με την αντίδραση στερεάς κατάστασης οξειδίων $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ στο εύρος των συστάσεων $0.05 \leq x \leq 0.10$, όπου $\text{M} = \text{Nd}^{+3}$, La^{+3} , Y^{+3} , Ca^{+2} και α το πλήθος των κενών θέσεων οξυγόνου ανά μοναδιαία κυψελίδα του πλέγματος του περοβσκίτη (το οποίο εξαρτάται από τη συγκέντρωση του εισαγόμενου κατιόντος χαμηλότερου σθένους και από την ατμόσφαιρα η οποία περιβάλλει τον περοβσκίτη). Βρέθηκε ότι σε υψηλές θερμοκρασίες και παρουσία υδρατμών ή υδρογόνου, τα προαναφερθέντα οξείδια παρουσιάζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα, επισημαίνοντας όμως, ότι κατά την εφαρμογή τους ως ηλεκτρολύτες σε κυψελίδες καυσίμου τροφοδοτούμενες με υδρογόνο και αέρα μπορεί να παρουσιάζουν και αγωγιμότητα ανιόντων οξυγόνου πέραν της πρωτονιακής [9, 10].

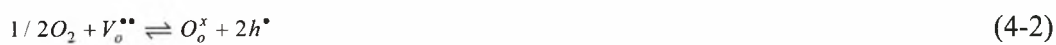
Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες όσον αφορά στη δομή, τις ηλεκτρικές ιδιότητες [13-15] και τη χημική σταθερότητα των οξειδίων του δημητρικού βαρίου, καθώς επίσης και την εφαρμογή τους σε κυψελίδες καυσίμου [16-23]. Στην εργασία των Shimura *et al.* [14] μελετήθηκε η επίδραση της μερικής υποκατάστασης της δημήτριας στην αγωγιμότητα του περοβσκίτη $\text{BaCe}_{0.90-x}\text{Y}_{0.10}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.10$) από τα μέταλλα μετάπτωσης $\text{M} = \text{Mn}$, Fe και Co , στο θερμοκρασιακό εύρος των $600-1000^\circ\text{C}$. Σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς βρέθηκε ότι η αγωγιμότητα των δειγμάτων μειώνεται με την εισαγωγή των συγκεκριμένων μετάλλων. Μεταξύ των νοθευμένων δειγμάτων, τα στερεά διαλύματα του μαγγανίου παρουσίασαν τις χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας και τις υψηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η αγωγιμότητα των εξεταζόμενων δειγμάτων ήταν ανεξάρτητη της συγκέντρωσης των

συγκεκριμένων μετάλλων μετάπτωσης, γεγονός που αποδόθηκε στην πιθανή δημιουργία ακαθαρσιών. Σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς τα δείγματα παρουσίασαν πρωτονιακή αγωγιμότητα, δίχως όμως η νόθευση με τα μέταλλα μετάπτωσης να επιφέρει σημαντικές αλλαγές. Αντίθετα, κατά τη νόθευση του δημητρικού βαρίου με οξείδια του βισμούθιου ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, $x=0.0-0.5$) βρέθηκε ότι αυξάνεται η ολική αγωγιμότητα, ενώ σε ενυδατωμένη ατμόσφαιρα βελτιώνεται επιπλέον η χημική σταθερότητα των στερεών διαλυμάτων [15].

Κατά τη μερική υποκατάσταση της δημήτριας από τρισθενή κατιόντα στοιχείων σπάνιων γαιών (R^{3+}), τα οξείδια $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-\delta}$ που προκύπτουν παρουσιάζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα παρουσία υδρογόνου ή υδρατμών. Η προσθήκη των τρισθενών προσμίξεων στη θέση B του περοβσκίτη $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου ($\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$) σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση [3]:



οι οποίες σε υψηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου αντιδρούν με το τελευταίο, σχηματίζοντας οπές ηλεκτρονίων (h^\bullet) [14]:



Στο συγκεκριμένο σημείο αξίζει να επισημανθεί ότι τόσο η θερμοκρασία όσο και η ατμόσφαιρα στην οποία είναι εκτεθειμένος ένας ιοντικός αγωγός, επηρεάζουν άμεσα τις ιδιότητες της μεταφοράς του φορτίου. Κατά τη μελέτη των ιδιοτήτων των οξειδίων του δημητρικού βαρίου σε ατμόσφαιρα πλούσια σε υδρογόνο κορεσμένο σε υδρατμούς, αρχικά προτάθηκε ο ακόλουθος μηχανισμός για την εμφάνιση της πρωτονιακής αγωγιμότητας [24, 25]:



Στη συνέχεια, προτάθηκε η ακόλουθη αντίδραση [26, 27]:



όπου η πρωτονιακή ατέλεια περιγράφεται ως ανιόν υδροξείδιου, καθώς το ενδοπλεγματικό πρωτόνιο συνδέεται με το ιόν οξυγόνου [26]. Στην παραπάνω αντίδραση, στη θέση του υδροξυλίου μπορεί εναλλακτικά να γραφεί το ενδοπλεγματικό πρωτόνιο [4]. Ως γνωστό, τα πρωτόνια αποτελούν θετικά φορτισμένα στοιχειώδη σωματίδια με πολύ μικρό μέγεθος συγκριτικά με τα υπόλοιπα πλεγματικά ιόντα. Στο κρυσταλλικό πλέγμα των οξειδίων, τα πρωτόνια βρίσκονται δίπλα σε ιόντα οξυγόνου [28-30] εισχωρώντας στο ηλεκτρονιακό τους νέφος [31]. Για το λόγο αυτό,

ένα πρωτόνιο σε μία ενδοπλεγματική θέση μπορεί να περιγραφεί ως μια ομάδα υδροξυλίου (OH^-), η οποία καταλαμβάνει μια θέση οξυγόνου ($\text{OH}_\text{o}^\bullet$) [32]. Στην εργασία των Scherban *et al.* [33], η παρουσία των ομάδων του υδροξειλίου στο πλέγμα του δημητρικού βαρίου (BaCeO_3) εντοπίστηκε μέσω της τεχνικής της φασματοσκοπίας υπερύθρου (*infrared spectroscopy*).

Η αγωγιμότητα στους μικτούς αγωγούς σχετίζεται με ατέλειες οι οποίες δρουν ως φορείς φορτίου (*effective charge carriers*) [34]. Στην προκειμένη περίπτωση, οι φορείς φορτίου απαρτίζονται από τις κενές θέσεις οξυγόνου, τις οπές ηλεκτρονίων και τα πρωτόνια, οδηγώντας στην εμφάνιση της ιοντικής (O^{2-}), ηλεκτρονιακής και της πρωτονιακής αγωγιμότητας, αντίστοιχα. Η ολική αγωγιμότητα προκύπτει από την ακόλουθη εξίσωση [34]:

$$\sigma_{\text{total}} = \sum \sigma_i = \sum q_i C_i B_i \quad (4-5)$$

όπου σ_i η συνιστώσα της αγωγιμότητας η οποία προκύπτει από τον φορέα φορτίου i , C_i η συγκέντρωση του αντίστοιχου φορέα φορτίου, q_i το φορτίο και B_i η κινητικότητα του φορέα φορτίου i . Ο όρος της κινητικότητας επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τη θερμοκρασία, ενώ με τη μεταβολή της σύστασης ή των κατάλληλων παραμέτρων, οι οποίες είναι ικανές να τροποποιήσουν τη συγκέντρωση των ατελειών, δύναται να βελτιωθεί η μεταφορά των φορτίων. Η συγκέντρωση των πρωτονίων βάσει της αντίδρασης (4-3) προκύπτει ως ακολούθως [35]:

$$[H^\bullet] = K^{1/2} [V_\text{o}^{\bullet\bullet}]^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad (4-6)$$

όπου K η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης (4.3), $[H^\bullet]$ και $[V_\text{o}^{\bullet\bullet}]$ οι συγκεντρώσεις των πρωτονίων και των κενών θέσεων οξυγόνου, αντίστοιχα, και $P_{\text{H}_2\text{O}}$ η μερική πίεση των υδρατμών.

Όπως προαναφέρθηκε, τα νοθευμένα οξείδια του δημητρικού βαρίου ($\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-\delta}$) θεωρούνται ως πολλά υποσχόμενα ηλεκτρολυτικά υλικά για τις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου [36]. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της χρήσης των εν λόγω υλικών στις συγκεκριμένες διατάξεις, αποτελεί το γεγονός ότι επιτυγχάνονται υψηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με εκείνες των κυψελίδων στις οποίες ο ηλεκτρολύτης είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου [37-39]. Επιπλέον, η πρωτονιακή αγωγιμότητα των οξειδίων του δημητρικού βαρίου διέπεται από το μηχανισμό της αναπήδησης (*hopping mechanism*), ο οποίος επιφέρει μείωση της

απαιτούμενης ενέργειας ενεργοποίησης εξαιτίας του μικρού μεγέθους των πρωτονίων [40]. Τέλος, σε συνθήκες λειτουργίας μίας κυψελίδας καυσίμου, η ηλεκτρονιακή τους αγωγιμότητα είναι πολύ μικρότερη συγκριτικά με άλλους στερεούς ηλεκτρολύτες, όπως για παράδειγμα η νοθευμένη δημήτρια (*doped ceria*), με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται υψηλότερες τιμές δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (*open circuit voltage - OCV*) και πυκνότητας ισχύος [41].

Στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν δημοσιευθεί αρκετές ερευνητικές εργασίες, όπου αντικείμενο μελέτης έχουν αποτελέσει τα νοθευμένα οξείδια του BaCeO_3 , ωστόσο, οι μεταξύ τους διαφορές όσον αφορά στις ηλεκτρικές ιδιότητες των μελετούμενων υλικών είναι αξιοσημείωτες [42-44]. Παρά το γεγονός, ότι οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη με βάση το δημητρικό βάριο είναι αρκετά πολύπλοκοι, οι ιδιότητές του καθορίζονται κυρίως από το είδος και την περιεκτικότητα της σκοπίμως εισαγόμενης πρόσμιξης (*dopant*), καθώς επίσης και από τη μέθοδο παρασκευής του.

Στις τεχνικές παρασκευής οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή λεπτών στερεών ηλεκτρολυτών από νοθευμένα οξείδια του BaCeO_3 , προκειμένου να μειωθεί η αντίσταση του ηλεκτρολύτη και επομένως να αυξηθεί η απόδοση της κυψελίδας, συγκαταλέγονται οι τεχνικές ψεκασμού εναιωρήματος (*suspension spray* [45]), συμπίεσης (*co-pressing* [46]) και εναπόθεσης (*spin coating* [47], *screen printing* [48]). Στην πλειοψηφία τους, οι προαναφερθείσες τεχνικές έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικές σε εργαστηριακή κλίμακα, ωστόσο δεν θεωρούνται το ίδιο αποτελεσματικές για μαζική παραγωγή, καθώς οι διεργασίες που περιλαμβάνουν είναι αφενός περίπλοκες και αφετέρου υψηλού κόστους [49]. Ως επί το πλείστον, τα οξείδια του συγκεκριμένου τύπου παρασκευάζονται μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης μεταξύ του διοξειδίου του δημητρίου, του ανθρακικού βαρίου και του οξειδίου του τρισθενούς υποκαταστάτη στην επιθυμητή αναλογία [50]. Η συγκεκριμένη μέθοδος, η οποία θεωρείται απλή και χαμηλού κόστους [51] συγκριτικά με τις παραπάνω, συνίσταται από την πύρωση (*calcination*) των μιγμάτων των αρχικών υλικών - οξειδίων και ανθρακικών ενώσεων - σε υψηλές θερμοκρασίες ($\geq 1000^\circ\text{C}$), ακολουθούμενη από την πυροσυσσώματωση των συμπαγών κόνεων σε θερμοκρασίες της τάξεως των 1600°C [1].

Μία από τις πιθανές προσμίξεις των οξειδίων BaCeO_3 αποτελεί η σαμάρεια (Sm_2O_3). Στη βιβλιογραφία υπάρχουν λίγες δημοσιευμένες εργασίες όσον αφορά στην παρασκευή [52-54] και τη χρήση των συγκεκριμένων περοβσκιτών σε διατάξεις SOFC [41, 46, 53, 55]. Αρχικά, στην πλειοψηφία των πειραμάτων, κατά τη μελέτη των μοναδιαίων κυψελίδων καυσίμου με οξείδια του δημητρικού βαρίου ως ηλεκτρολύτη, χρησιμοποιούνταν ηλεκτρόδια από λευκόχρυσο ή άργυρο. Στη συνέχεια, όμως αρκετοί ερευνητές διερεύνησαν τη λειτουργία των κυψελίδων με ανόδους βασικών μετάλλων αντί ευγενών και περοβσκιτικές καθόδους [36, 46, 53, 56]. Οι Iwahara *et al.* μελέτησαν τη λειτουργία κυψελίδων καυσίμου SOFC χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη οξείδια του δημητρικού βαρίου νοθεμένα με σαμάρεια ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\alpha}$) [53]. Τα συγκεκριμένα κεραμικά οξείδια παρουσίασαν μικτή αγωγιμότητα - πρωτονιακή αγωγιμότητα και αγωγιμότητα ανιόντων οξυγόνου - με την πρώτη να είναι κυρίαρχη σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 754°C , και τη δεύτερη να αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι κυψελίδες που εξετάστηκαν αποτελούνταν από άνοδο νικελίου, ενώ ως κάθοδοι δοκιμάστηκαν διάφοροι περοβσκίτες. Κατά τη τροφοδοσία υδρογόνου στην άνοδο και αέρα στην κάθοδο, η υψηλότερη απόδοση (180 mW cm^{-2} στους 1000°C) παρατηρήθηκε κατά τη χρήση του ηλεκτρολύτη $\text{BaCe}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ (πάχους 0.5 mm), ενώ στη θέση των ευγενών μετάλλων ως υλικά ηλεκτροδίων προτάθηκαν το πορώδες νικέλιο και ο περοβσκίτης $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ για την άνοδο και την κάθοδο, αντίστοιχα.

Στην εργασία των Ranran *et al.* [46] επιτεύχθηκε πυκνότητα ισχύος της τάξεως των 340 mW cm^{-2} στους 700°C , κατά τη λειτουργία μοναδιαίων κυψελίδων με ηλεκτρολύτη $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ (BCSO) πάχους $50 \text{ }\mu\text{m}$, περοβσκιτική κάθοδο $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ και άνοδο Ni-BCSO. Η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη $\text{BaCe}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2.9}$ υπό συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας αντιστοιχούσε σε $0.00938 \text{ S cm}^{-1}$ στους 700°C . Οι Kuzin *et al.* [56] έχουν επίσης μελετήσει τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά μιας μοναδιαίας κυψελίδας τύπου SOFC κατά τη χρήση $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ως ηλεκτρολύτη και μη ευγενών μετάλλων ως ηλεκτρόδια (κεραμομεταλλική άνοδο νικελίου και κάθοδο τύπου $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$). Στην εργασία των Maffei *et al.* [20] μελετήθηκε η λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αμμωνίας με στερεό ηλεκτρολύτη $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, κάθοδο $\text{BaCe}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ και μία νέα κεραμομεταλλική άνοδο, αποτελούμενη από

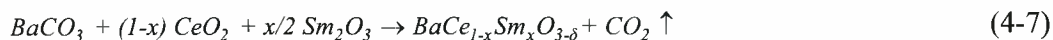
$\text{BaCe}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{O}_3$ (μικτός ιοντικός και ηλεκτρονιακός αγωγός) και νικέλιο. Βρέθηκε ότι η καταλυτική ενεργότητα της ανόδου ήταν ανώτερη συγκριτικά με καταλύτες λευκόχρυσου. Οι Hibino *et al.* [57] διερεύνησαν την απόδοση της διατάξεως $\text{FeO}+3\text{wt}\% \text{Pd}/\text{BaCe}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ba}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ στο θερμοκρασιακό εύρος των 350-600°C, με υδρογόνο ως καύσιμο. Ο ηλεκτρολύτης $\text{BaCe}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ παρουσίασε μεγαλύτερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας σε σχέση με την ευρέως χρησιμοποιούμενη ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (8 mol% Y_2O_3 -stabilized ZrO_2) σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 800°C. Επιπρόσθετα, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600°C εμφάνισε μεγαλύτερη αγωγιμότητα σε σχέση με τη δημήτρια νοθευμένη με σαμάρεια ($\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$) και κατά συνέπεια, χαμηλότερες ωμικές απώλειες κατά τη λειτουργία της κυψελίδας. Τέλος, βρέθηκε ότι οι αναπτυσσόμενες υπερτάσεις στην άνοδο και στην κάθοδο στους 600°C, είναι υποτετραπλάσιες των αντίστοιχων ενός ηλεκτροδίου από λευκόχρυσο.

Όπως προαναφέρθηκε, η σαμάρεια αποτελεί μία από τις πιθανές προσμίξεις των οξειδίων του δημητρικού βαρίου. Στην εργασία των Iwahara *et al.* [53] βρέθηκε ότι η ολική αγωγιμότητα του συστήματος $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) σε ατμόσφαιρα υδρογόνου αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε σαμάρεια, λαμβάνοντας τη μέγιστη τιμή της για $x = 0.2$. Επιπλέον, οι τιμές αγωγιμότητας που επιτεύχθηκαν ήταν υψηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες για τους περοβσκίτες $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ και $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. Στην εργασία των Sharova *et al.* [54], βρέθηκε ότι η αγωγιμότητα των $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ είναι κατά δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερη σε σχέση με την αγωγιμότητα του ανόθευτου BaCeO_3 σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου αποτελεί η επίδραση της σαμάρειας στις ιδιότητες του δημητρικού βαρίου ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, $0.00 \leq x \leq 0.20$), σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (600-900°C) και σε διαφορετικές ατμόσφαιρες (αέρα και υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς), προκειμένου να διερευνηθεί η καταλληλότητά των συγκεκριμένων περοβσκιτών ως πιθανά ηλεκτρολυτικά υλικά για κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας. Τέλος, μελετώνται οι αντίστοιχοι συντελεστές θερμικής διαστολής προκειμένου να διερευνηθεί η συμβατότητα τους με τα ευρέως χρησιμοποιούμενα συστατικά στοιχεία των συγκεκριμένων διατάξεων.

4.2 Πειραματικό Μέρος

Τα κεραμικά δείγματα $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$ παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας υψηλής καθαρότητας οξείδια CeO_2 , Sm_2O_3 και $BaCO_3$ σύμφωνα με τη μέθοδο αντίδρασης στερεάς κατάστασης [32]:



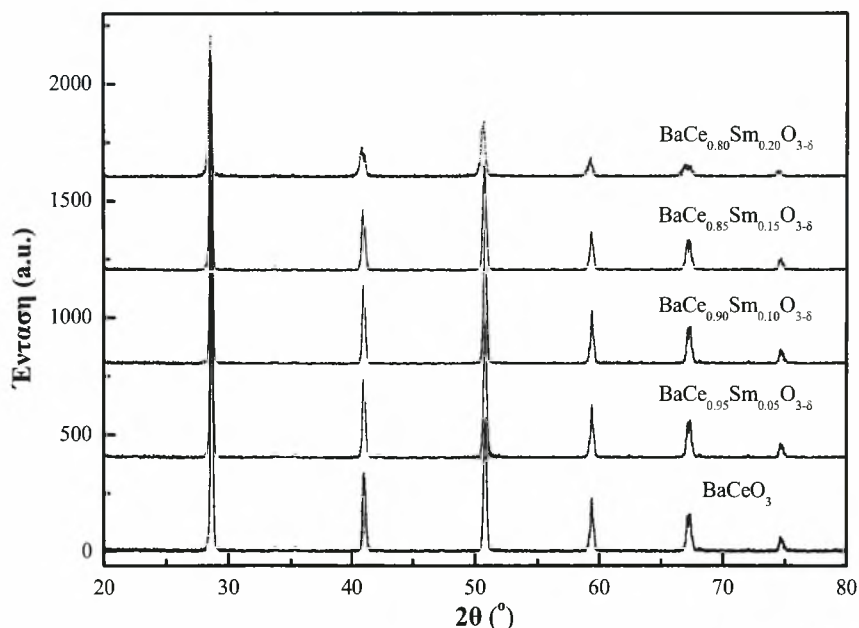
Τα αρχικά υλικά σε μορφή σκόνης αλέσθηκαν στις επιθυμητές αναλογίες και αναμείχθηκαν με αιθανόλη επί 1 h. Στη συνέχεια, αφού υπέστησαν πύρωση στους $1400^\circ C$ για 3h (ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας $300^\circ C\ h^{-1}$), οι κόνεις αλέσθηκαν και έλαβαν τη μορφή λεπτών φύλλων μέσω έλασης με την προσθήκη διαλύματος 5% φυσικού καουτσούκ σε ένα διάλυμα ακετόνης/βενζίνης (60/40). Τα πρισματικά δοκίμια τα οποία αποκόπηκαν από τα λεπτά φύλλα σε διαστάσεις 20 mm x 5.0 mm x 1.0 mm, υπεβλήθησαν σε διαδοχικές πυρώσεις στους $900^\circ C$ (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας: $90^\circ C\ h^{-1}$, ρυθμός καθόδου θερμοκρασίας $300^\circ C\ h^{-1}$), προκειμένου να εξαλειφθούν οι οργανικές συνδετικές ουσίες. Τέλος, τα δείγματα πυροσυσσωματώθηκαν στους $1600^\circ C$ σε ατμόσφαιρα αέρα για 3 h (ρυθμός αύξησης-μείωσης της θερμοκρασίας: $300^\circ C\ h^{-1}$). Η ταυτοποίηση των φάσεων των παρασκευασθέντων δειγμάτων $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$ πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (*DMAX-2500, Rigaku Co. Ltd., Japan*), ενώ η μικροδομή και η μορφολογία τους μελετήθηκε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (*Model: JSM-5900 LV*) [58].

Οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διεξήχθησαν με την τεχνική των τεσσάρων σημείων συνεχούς ρεύματος (*four-point dc technique*) στο θερμοκρασιακό εύρος των $600-900^\circ C$ σε δύο διαφορετικές ατμόσφαιρες: α) σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς και β) σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δύο ακροδέκτες δύο κεραμικών σωληνίσκων οι οποίοι εφάπτονταν σε ένα σωλήνα ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (βλ. §3.2.1, Σχήματα 3.1 και 3.2). Η ροή των αερίων στο εσωτερικό και στον εξωτερικό χώρο της YSZ ρυθμιζόταν από ψηφιακά ροόμετρα μάζας (*Brook Series 5800*) και διατηρήθηκε σταθερή κατά τη διάρκεια των μετρήσεων στα $20\ ml\ min^{-1}$. Τόσο στην εσωτερική, όσο και στην εξωτερική επιφάνεια του κεραμικού σωλήνα YSZ εναποτέθηκαν λεπτές επιστρώσεις λευκόχρυσου (Pt) οι οποίες συνδεόμενες με σύρματα Pt, διαδραμάτισαν το ρόλο της ηλεκτροχημικής αντλίας οξυγόνου και του αισθητήρα οξυγόνου. Στην επιφάνεια των δειγμάτων τοποθετήθηκαν επίσης δύο

λεπτά ζεύγη ηλεκτροδίων Pt, τα οποία συνδέθηκαν επίσης με σύρματα Pt. Το ένα ζεύγος χρησιμοποιήθηκε για την επιβολή ρεύματος μέσω ηλεκτροχημικού σταθμού (*Amel Instruments Model 2053*), ενώ το δεύτερο συνδέθηκε με ένα ψηφιακό πολύμετρο για την καταγραφή του δυναμικού του δείγματος. Τέλος, η θερμική διαστολή των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ μήκους 20 mm, καταγράφηκε σε ατμόσφαιρα αέρα κατά τη θέρμανση και ψύξη των δειγμάτων από τους 25°C έως τους 900°C και αντίστροφα, χρησιμοποιώντας ένα διασταλόμετρο χαλαζία με ψηφιακό μικρόμετρο. Τόσο η θέρμανση όσο και η ψύξη των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν με σταθερό ρυθμό της τάξεως των 180°C h⁻¹.

4.3 Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (Σχήμα 4.1), όλα τα δείγματα $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ στο εύρος των συστάσεων $0.00 \leq x \leq 0.20$, χαρακτηρίζονται από κυβική δομή περοβσκίτη με ορθορομβικές παραμορφώσεις.



Σχήμα 4.1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$).

Σε μεγαλύτερο ποσοστό σαμάρειας ($x=0.25$) εμφανίζονται μικτές φάσεις του περοβσκίτη και του οξειδίου BaSm_2O_4 , επομένως για τις μετρήσεις αγωγιμότητας επιλέχθηκαν τα οξείδια για ποσοστό πρόσμιξης έως 20 mol%. Οι αντίστοιχες πλεγματικές σταθερές και ο μοναδιαίος όγκος της κυψελίδας των πυροσυσσωματωμένων

υλικών τα οποία προσδιορίστηκαν μέσω της ανάλυσης της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Πλεγματικές σταθερές και όγκος μοναδιαίας κυψελίδας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$).

Δείγμα	Πλεγματικές σταθερές μοναδιαίας κυψελίδας, nm			Όγκος, nm ³
	a	b	c	
BaCeO ₃	0.8791	0.6247	0.6206	0.34081
BaCe _{0.95} Sm _{0.05} O _{3-δ}	0.8799	0.6233	0.6218	0.34102
BaCe _{0.90} Sm _{0.10} O _{3-δ}	0.8787	0.6231	0.6214	0.34023
BaCe _{0.85} Sm _{0.15} O _{3-δ}	0.8786	0.6235	0.6224	0.34096
BaCe _{0.80} Sm _{0.20} O _{3-δ}	0.8789	0.6237	0.6226	0.34129

Είναι εμφανές ότι ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας είναι πρακτικά ανεξάρτητος της περιεκτικότητας σε Sm. Στο συγκεκριμένο σημείο, αξίζει να αναφερθεί ότι η μεταβολή του όγκου μίας μοναδιαίας κυψελίδας αποτελεί μέτρο της παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος, η οποία λαμβάνει χώρα εξαιτίας της προσθήκης ενός υλικού πρόσμιξης [59]. Με άλλα λόγια, είναι ενδεικτική της συμβατότητας μεταξύ του ιόντος πρόσμιξης, που στην προκειμένη περίπτωση είναι το τρισθενές κατιόν του σαμάρειου, Sm^{3+} , και του ιόντος-υποδοχέα (Ce^{4+}). Επομένως, το γεγονός ότι ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας παραμένει αμετάβλητος, καταδεικνύει ότι το σαμάριο αποτελεί καλή επιλογή για τη νόθευση του δημητρικού βαρίου.

Τέλος, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1 οι τιμές των πλεγματικών σταθερών της μοναδιαίας κυψελίδας δε μεταβάλλονται με συστηματικό τρόπο κατά την αύξηση του ποσοστού του σαμάρειου. Την ίδια συμπεριφορά παρατήρησαν και οι Wang *et al.* κατά τη νόθευση του δημητρικού βαρίου με δυσπρόσιο ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_{3-\alpha}$), αποδίδοντας την παρατηρούμενη διακύμανση στην εμφάνιση ορθορομβικών παραμορφώσεων κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του Dy [60].

Η θεωρητική πυκνότητα των κρυστάλλων υπολογίσθηκε βάσει της ακόλουθης εξίσωσης [61]:

$$\rho_{th} = \frac{M}{N_a V} \tag{4-8}$$

όπου M το μοριακό βάρος (g mol^{-1}), N_a ο αριθμός Avogadro ($6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) και V ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας (m^3). Η πυκνότητα των δειγμάτων υπολογίσθηκε από τη γνωστή εξίσωση:

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{4-9}$$

όπου m το βάρος (g) και V ο όγκος του δείγματος (cm^3), αντίστοιχα, ενώ διαιρώντας την τελευταία με τη θεωρητική πυκνότητα, προκύπτει η σχετική πυκνότητα των δειγμάτων:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho}{\rho_{theor}} \quad (4-10)$$

Βρέθηκε ότι η σχετική πυκνότητα των εξεταζόμενων δειγμάτων αντιστοιχεί σε ~87% για το εύρος των συστάσεων $0.02 \leq x \leq 0.05$, ενώ για συστάσεις $0.05 < x \leq 0.20$ σε ~94%.

Η σταθερότητα της περοβσκιτικής δομής ABO_3 , βάσει της γεωμετρικής κατανομής των φορτισμένων σωματιδίων, καθορίζεται από τις ιοντικές ακτίνες r_A , r_B και r_O των ατόμων A, B και O, αντίστοιχα, και χαρακτηρίζεται από τον παράγοντα ανοχής Goldschmidt, t , [62]:

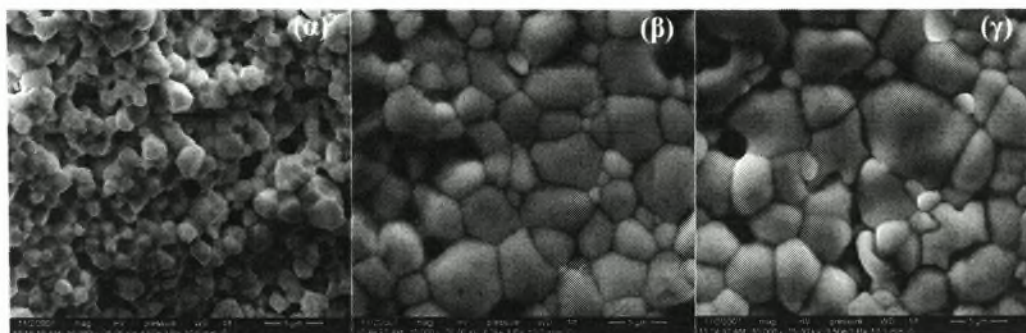
$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4-11)$$

Ο παραπάνω συντελεστής προτάθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1920 από τον V.M. Goldschmidt [63] για τη μελέτη της σταθερότητας των περοβσκιτών, ενώ μέχρι και σήμερα αποτελεί κριτήριο για το σχηματισμό μίας περοβσκιτικής δομής.

Γεωμετρικά, σε έναν ιδανικό περοβσκίτη, ο λόγος του μήκους του δεσμού A–O, $D(\text{A–O})$, προς το μήκος του δεσμού B–O, $D(\text{B–O})$, αντιστοιχεί σε $\sqrt{2} : 1$ [64]. Επομένως, εάν το μήκος του δεσμού θεωρηθεί ότι ισούται με το άθροισμα των δύο ιοντικών ακτίνων, τότε σε έναν ιδανικό περοβσκίτη ο συντελεστής ανοχής θα ισούται με τη μονάδα. Όταν συντελεστής παρεκκλίνει, από τη μονάδα αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης παραμορφώσεων ορθορομβικής, ρομβοεδρικής ή τετραγωνικής δομής σε έναν περοβσκίτη [65]. Σχεδόν σε όλους στους γνωστούς περοβσκίτες, η τιμή του συντελεστή Goldschmidt ποικίλλει μεταξύ 0.75 και 1 [64]. Οι συντελεστές ανοχής των εξεταζόμενων δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ λαμβάνουν τιμές $0.83 \leq t \leq 0.84$, γεγονός το οποίο συνάδει με την ύπαρξη ορθορομβικών παραμορφώσεων.

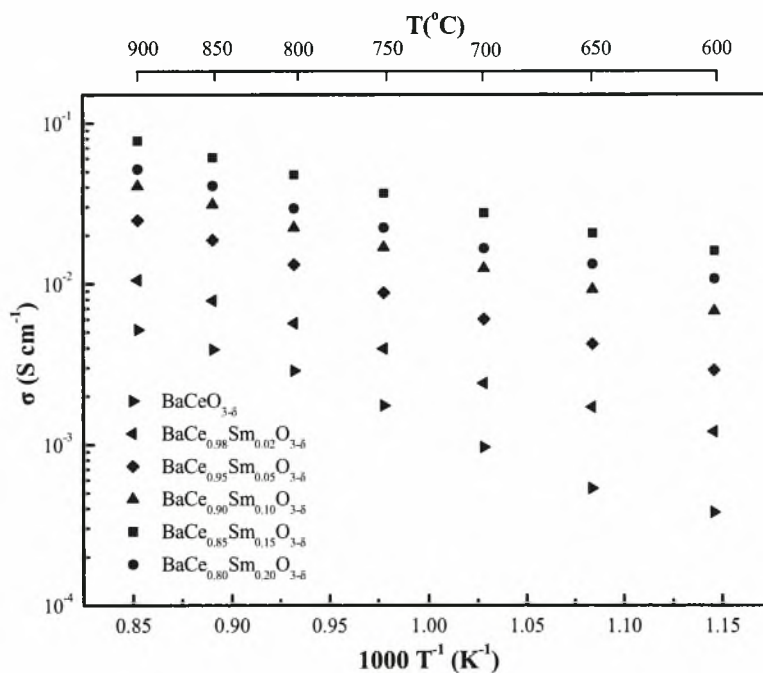
Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μορφολογίας των παρασκευασθέντων δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, όπου $x = 5, 10$ και 15 mol. \% . Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, στην περίπτωση του $\text{BaCe}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ το μέσο μέγεθος των σωματιδίων αντιστοιχεί σε ~1 μm , ενώ η αύξηση του ποσοστού του Sm επιφέρει αύξηση του μέσου μεγέθους των κόκκων. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση

του δείγματος $\text{BaCe}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ το μέσο μέγεθος των κόκκων ανέρχεται στα 3 μm ενώ στην περίπτωση του $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ξεπερνά τα 4 μm .



Σχήμα 4.2: Μικρογραφίες SEM των δειγμάτων (α) $\text{BaCe}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, (β) $\text{BaCe}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ και (γ) $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς. Τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται στο Σχήμα 4.3.

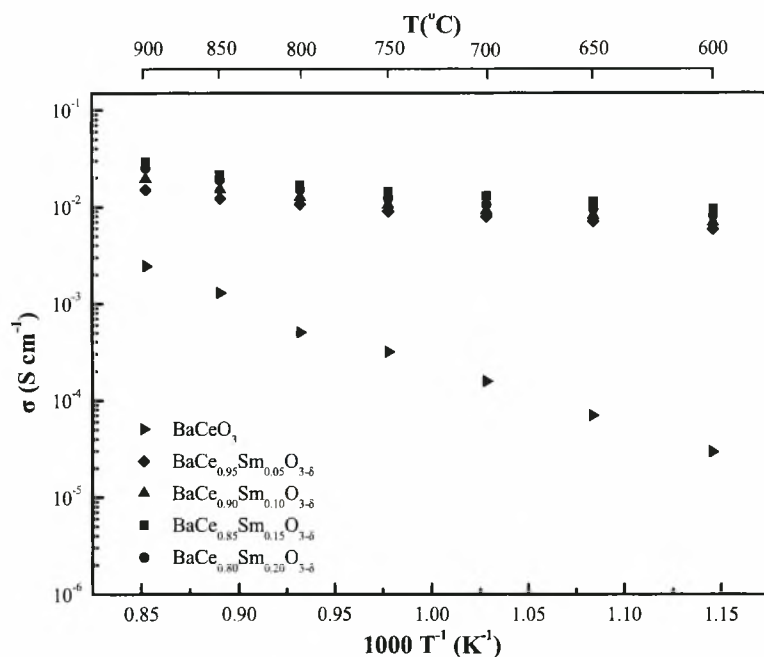


Σχήμα 4.3: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των παρασκευασθέντων δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$), σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Η μέγιστη τιμή της αγωγιμότητας παρατηρείται στους 900°C για ποσοστό 15 mol% Sm και αντιστοιχεί σε 0.0778 S cm^{-1} , ενώ στην ίδια θερμοκρασία η τιμή της αγωγιμότητας για το ανόθευτο δείγμα ανέρχεται μόλις σε 0.005 S cm^{-1} . Το γεγονός ότι η μέγιστη αγωγιμότητα επιτυγχάνεται σε συγκεκριμένη σύσταση έχει

παρατηρηθεί σε πλήθος εργασιών στη διεθνή βιβλιογραφία. Όπως αναφέρθηκε στο 2^ο Κεφάλαιο της παρούσας διατριβής, η αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών, καθορίζεται από τη συγκέντρωση των σκοπίμως εισαγόμενων στοιχείων νόθευσης και μεγιστοποιείται σε συγκεκριμένη τιμή της. Οι ισόθερμες καμπύλες της αγωγιμότητας αυξάνονται με τη σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του στοιχείου νόθευσης, μέχρι ενός συγκεκριμένου σημείου, καθώς η εκάστοτε μέγιστη τιμή παρατηρείται σε χαμηλές σχετικά συγκεντρώσεις. Το εν λόγω φαινόμενο, για το οποίο πρόκειται να γίνει εκτενέστερη αναφορά παρακάτω, αποδίδεται στο γεγονός ότι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τα υποκαθιστόμενα κατιόντα αλληλεπιδρούν με τις εισαγόμενες κενές θέσεις οξυγόνου, μειώνοντας κατά αυτό τον τρόπο την αγωγιμότητα του στερεού ηλεκτρολύτη [66, 67].

Όσον αφορά στις μετρήσεις της αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς (Σχήμα 4.4), η αγωγιμότητα αυξάνεται με την ίδια σειρά όπως και στην περίπτωση του αέρα, όσον αφορά στη συγκέντρωση της σαμάρειας, λαμβάνοντας όμως μικρότερες τιμές.

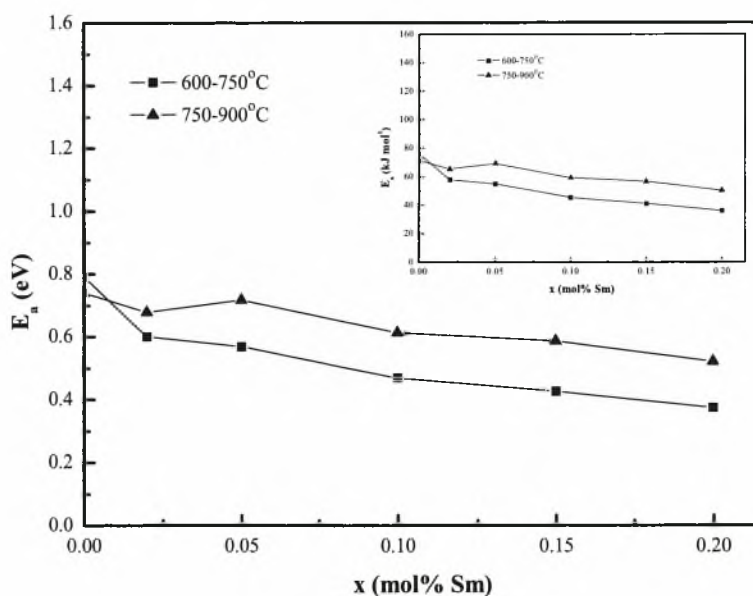


Σχήμα 4.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των παρασκευασθέντων δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$), σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.

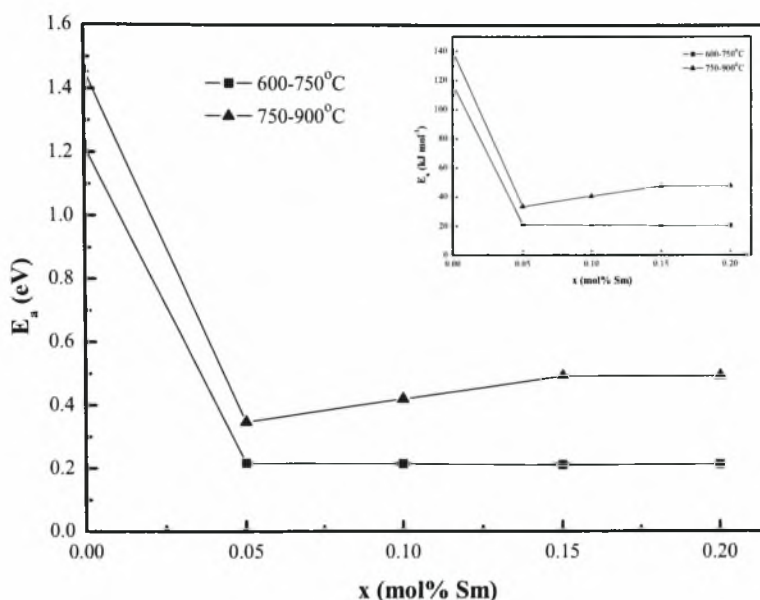
Το γεγονός ότι οι τιμές της αγωγιμότητας σε ατμόσφαιρα υδρογόνου είναι μικρότερες συγκριτικά με εκείνες σε ατμόσφαιρα αέρα, αποδίδεται στην παρουσία αγωγιμότητας οπών (*p-type conduction*) στην τελευταία περίπτωση. Αντίθετα,

παρουσία υδρογόνου, η συνεισφορά του συγκεκριμένου τύπου αγωγιμότητας μειώνεται, ενώ εμφανίζεται πρωτονιακή αγωγιμότητα [68].

Όπως μπορεί να διαπιστώσει κανείς στα Σχήματα 4.3 και 4.4, η κλίση των νοητών ευθειών που συνδέουν τα πειραματικά σημεία των τιμών της αγωγιμότητας, μειώνεται ελαφρά με τη μείωση της θερμοκρασίας. Η παρατηρηθείσα μη-γραμμικότητα, η οποία έχει επίσης αναφερθεί και κατά τη μελέτη άλλων νοθευμένων οξειδίων του δημητρικού βαρίου με οξείδια σπάνιων γαιών, μπορεί να αποδοθεί στη μεταβολή του λόγου των φορέων φορτίου (οπών, πρωτονίων και ιόντων οξυγόνου), καθώς η συγκέντρωσή τους μεταβάλλεται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, όπως επίσης και σε μεταβάσεις φάσεων (*phase transitions*) [27]. Ωστόσο, η εξάρτηση της αγωγιμότητας από το αντίστροφο της θερμοκρασίας για κάθε εξεταζόμενο δείγμα, μπορεί να θεωρηθεί γραμμική στα θερμοκρασιακά εύρη των 600-750°C και 750-900°C, ούτως ώστε να καθίσταται εφικτή η εξαγωγή των αντίστοιχων τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης. Στα Σχήματα 4.5 και 4.6 παρουσιάζονται σχηματικά οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης συναρτήσει του ποσοστού της σαμάρειας στις δύο διαφορετικές ατμόσφαιρες, για τα θερμοκρασιακά εύρη των 600-750°C και 750-900°C, όπου η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία μπορεί να θεωρηθεί γραμμική.



Σχήμα 4.5: Επίδραση του ποσοστού πρόσμιξης της σαμάρειας στην ενέργεια ενεργοποίησης (E_{act}) σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.



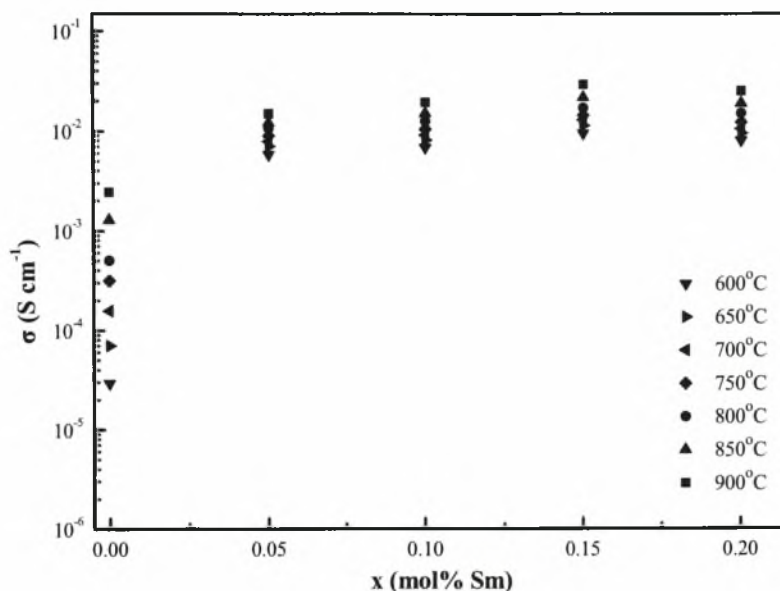
Σχήμα 4.6: Επίδραση του ποσοστού πρόσμιξης της σαμάρειας στην ενέργεια ενεργοποίησης (E_{act}) σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.

Στην περίπτωση του υδρογόνου, στις υψηλές θερμοκρασίες, η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Sm λαμβάνοντας τη μέγιστη τιμή των 0.49 eV για $x=0.15$, ενώ στο εύρος των 600-750°C παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη. Η μικρή παρατηρηθείσα μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης με την αύξηση του ποσοστού της σαμάρειας στο εύρος των 750-900°C, μπορεί να αποδοθεί στη μεταβολή του λόγου των αριθμών μεταφοράς φορτίων των οπών, των πρωτονίων και των ιόντων οξυγόνου, οι οποίοι μπορεί να μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία, καθώς επίσης και σε μεταβολή των φάσεων [66].

Οι ισόθερμες καμπύλες της αγωγιμότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας της πρόσμιξης σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7. Είναι εμφανές ότι για μικρές συγκεντρώσεις πρόσμιξης, η αγωγιμότητα των δειγμάτων αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού της πρόσμιξης. Για τις ακραίες εξεταζόμενες θερμοκρασίες των 900°C και 600°C η αγωγιμότητα μεγιστοποιείται στην περίπτωση όπου $x=15$ mol% Sm ($\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$) λαμβάνοντας τις τιμές των 29 mS cm^{-1} και 9.5 mS cm^{-1} , αντιστοίχως.

Όπως προαναφέρθηκε, η ολική αγωγιμότητα του συστήματος $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε αέρα κορεσμένο σε υδρατμούς αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού της πρόσμιξης και μεγιστοποιείται για $x=0.15$ (0.0475 S cm^{-1} και 0.0778 S cm^{-1} στους 800°C και 900°C, αντίστοιχα - Σχήμα 4.3). Η αγωγιμότητα του δείγματος $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ στους

800°C είναι αισθητά μικρότερη (0.0295 S cm^{-1}), γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Chakroborty *et al.* [52] όπου η τιμή της αγωγιμότητας για το σύστημα $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ σε ατμόσφαιρα αέρα βρέθηκε ίση με 0.0279 S cm^{-1} στην ίδια θερμοκρασία.



Σχήμα 4.7: Επίδραση του ποσοστού πρόσμιξης της σαμάρειας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

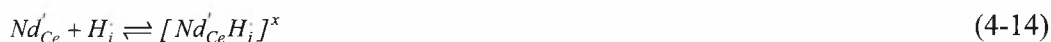
Η παρατηρηθείσα αύξηση της αγωγιμότητας με την αύξηση του ποσοστού της πρόσμιξης μέχρι ενός κρίσιμου σημείου όπου μεγιστοποιείται, μπορεί να εξηγηθεί με την αύξηση της συγκέντρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου (δείκτης δ , στο γενικό τύπο $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$). Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης των κενών θέσεων επιφέρει αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας. Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε, η συγκέντρωση των κενών θέσεων εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το μέγεθος του συστατικού πρόσμιξης, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μεταξύ του κατιόντος πρόσμιξης και των κενών θέσεων [66].

Τόσο σε ατμόσφαιρα αέρα όσο και σε ατμόσφαιρα υδρογόνου (Σχήματα 4.3 και 4.4) είναι εμφανές ότι για συστάσεις άνω του $x=0.15$ η αγωγιμότητα μειώνεται αισθητά. Οι Wang *et al.* [69] κατά τη μελέτη της νοθευμένης με ύττρια δημήτριας, υπέθεσαν ότι η μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας έπεται από ένα κρίσιμο σημείο όπου μεγιστοποιείται οφείλεται στο σχηματισμό ουδέτερων συμπλόκων (*neutral complexes*), στη μορφή που επίσης πρότειναν οι Reichel *et al.* [70]: $(Y_{Ce}^+V_O^{\bullet})$ or $(Y_{Ce}^+V_O^{\bullet}Y_{Ce}^+)$. Στην περίπτωση των αποτελεσμάτων του παρόντος κεφαλαίου, τα εν

λόγω σύμπλοκα θα μπορούσαν να σχηματισθούν σύμφωνα με τις ακόλουθες δύο αντιδράσεις:



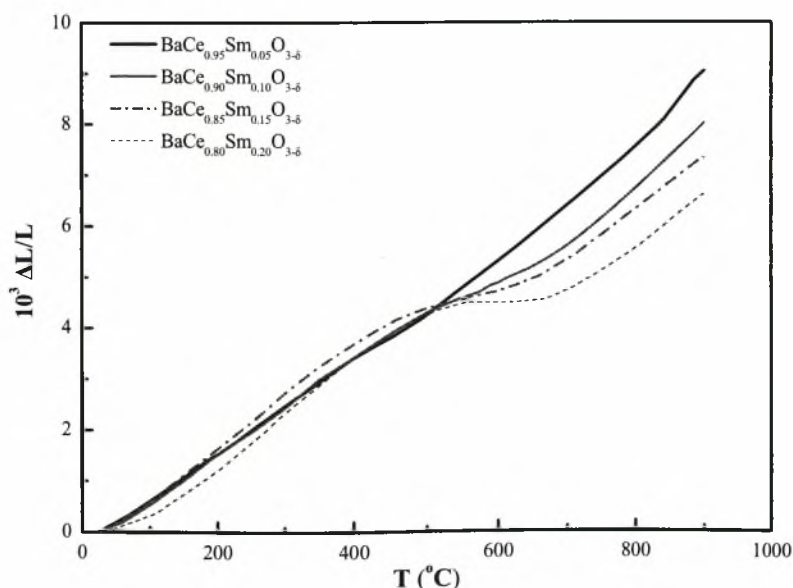
Τέτοιου είδους σύμπλοκα δύνανται να δημιουργηθούν με τη συμμετοχή των πρωτονίων επηρεάζοντας επίσης τόσο την πρωτονιακή, όσο και τη συνολική αγωγιμότητα. Σύμφωνα με τους Sharova *et al.* [71] οι οποίοι μελέτησαν τις ιδιότητες του δημητρικού βαρίου κατά τη νόθευσή του με $NdO_{1.15}$ ($BaCe_{1-x}Nd_xO_{3-\delta}$, $0.00 \leq x \leq 0.16$), βρέθηκε ότι κατά τη νόθευση, η μεταφορά του οξυγόνου αυξάνει ταχύτερα σε σχέση με την πρωτονιακή, πιθανώς εξαιτίας του γεγονότος ότι οι εισαγόμενες ατέλειες Nd_{Ce}' μπορούν να “παγιδεύσουν” τα πρωτόνια σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Ομοίως, στην παρούσα περίπτωση ανάλογες διεργασίες μπορεί να λαμβάνουν χώρα:



Στη συνέχεια, μελετήθηκε η εξάρτηση της γραμμικής διαστολής των περοβσκιτών $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.5, 0.1, 0.15, 0.2$) από τη θερμοκρασία, στο εύρος των 25-900°C (Σχήμα 4.8).



Σχήμα 4.8: Επίδραση της θερμοκρασίας στη σχετική γραμμική διαστολή του συστήματος $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$.

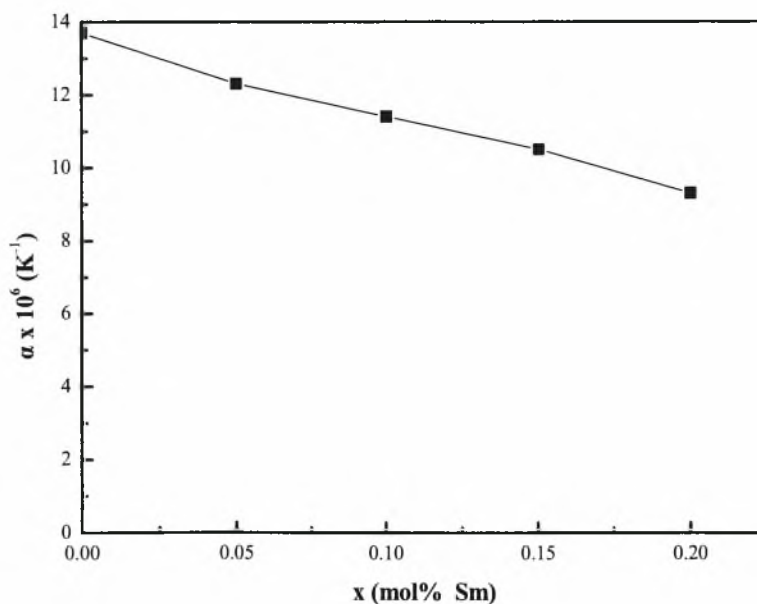
Οι προκύπτουσες καμπύλες είναι μη γραμμικές, ενώ η κύρτωση της καμπύλης αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης. Την ίδια συμπεριφορά παρατήρησαν και οι Yamaguchi *et al.* κατά τη μελέτη του συστήματος $\text{BaCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) [72]. Είναι εμφανές ότι για όλες τις συστάσεις υπάρχει ένα κρίσιμο σημείο στους 500°C . Αξίζει να αναφερθεί ότι στην ίδια ακριβώς θερμοκρασία (773 K) έχει παρατηρηθεί μία από τις αλλαγές φάσης (*phase transitions*) του ανόθευτου δημητρικού βαρίου (BaCeO_3) [73].

Τέλος, ο συντελεστής θερμικής διαστολής, α , προσδιορίστηκε από τη γραφική διαφόριση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της διαστολής των δειγμάτων:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left. \frac{dL}{dT} \right|_T \quad (4-16)$$

όπου L_0 το μήκος του δείγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται η εξάρτηση του συντελεστή θερμικής διαστολής των εξεταζόμενων κεραμικών υλικών από το ποσοστό του σαμάρειου για το θερμοκρασιακό εύρος των $600\text{--}900^\circ\text{C}$. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα ο συντελεστής θερμικής διαστολής μειώνεται για ποσοστό πρόσμιξης του σαμάρειου έως $x = 0.2$.



Σχήμα 4.9: Επίδραση του ποσοστού του σαμάρειου στο συντελεστή θερμικής διαστολής.

Ο αντίστοιχος συντελεστής για ανόθευτο δημητρικό βάριο (BaCeO_3) ισοδυναμεί με $13.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, τιμή που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της εργασίας των Pal'guev *et al.* [74]. Τέλος, ο συντελεστής α για το δείγμα $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ είναι

σημαντικά μικρότερος σε σχέση με εκείνον για το BaCeO_3 και σχεδόν ίδιος με το συντελεστή θερμικής διαστολής για τον ηλεκτρολύτη της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (YSZ). Επομένως, τα ηλεκτρόδια και τα υλικά διασύνδεσης που χρησιμοποιούνται στις ευρέως χρησιμοποιούμενες κυψελίδες SOFC με ηλεκτρολύτη YSZ, είναι συμβατά με τα παρασκευασθέντα κεραμικά.

4.4 Συμπεράσματα

Αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου αποτέλεσε η επίδραση της σαμάρειας στις ιδιότητες του δημητρικού βαρίου ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, $0.0 \leq x \leq 0.2$). Τα στερεά διαλύματα, τα οποία προέκυψαν με τη μέθοδο της αντίδρασης στερεάς κατάστασης ήταν μονοφασικά, παρουσιάζοντας κυβική δομή περοβσκίτη με ορθορομβικές παραμορφώσεις. Επιπλέον, η σχετική πυκνότητα των δειγμάτων βρέθηκε ότι αντιστοιχεί σε ~87% για συστάσεις $0.02 \leq x \leq 0.05$, ενώ για συστάσεις $0.05 < x \leq 0.20$ σε ~94%. Στη συνέχεια, εξετάσθηκε η εξάρτηση της ολικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία και από το ποσοστό πρόσμιξης, τόσο σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς όσο και σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς, από όπου και διαπιστώθηκε ότι η σαμάρεια επιφέρει αύξηση της αγωγιμότητας του δημητρικού βαρίου, με τις μέγιστες τιμές να παρατηρούνται στην περίπτωση του δείγματος $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$. Πιο συγκεκριμένα, σε οξειδωτική ατμόσφαιρα και στις δύο ακραίες εξεταζόμενες θερμοκρασίες των 600 και 900°C, έλαβε τις τιμές 0.01592 και 0.0778 S cm^{-1} , αντίστοιχα, ενώ σε αναγωγική ατμόσφαιρα 0.0095 και 0.0293 S cm^{-1} , αντίστοιχα [58]. Τέλος, για τη συγκεκριμένη σύσταση ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι ίδιος με εκείνον της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια, καθιστώντας το συγκεκριμένο υλικό συμβατό με τα ευρέως χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια και υλικά διασύνδεσης.

Αναφορές Κεφαλαίου 4

1. X.T. Su, Q.Z. Yan, X.H. Ma, W.F. Zhang, C.C. Ge, *Effect of co-dopant addition on the properties of yttrium and neodymium doped barium cerate electrolyte*, Solid State Ionics, 177 (2006) pp. 1041-1045.
2. F. Lefebvre-Joud, G. Gauthier, J. Mougín, *Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development*, Journal of Applied Electrochemistry, 39 (2009) pp. 535-543.
3. S.M. Haile, *Fuel cell materials and components*, Acta Materialia, 51 (2003) pp. 5981-6000.
4. N. Bonanos, *Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties*, Solid State Ionics, 145 (2001) pp. 265-274.
5. H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production*, Solid State Ionics, 3-4 (1981) pp. 359-363.
6. Q.L. Ma, J.F. Gao, D.Y. Zhou, Y.J. Lin, R.Q. Yan, G.Y. Meng, *Effect of cobalt addition on $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{2.9}$ as electrolyte of solid oxide fuel cell*, Advances in Applied Ceramics, 107 (2008) pp. 14-18.
7. C. Kokkofitis, M. Ouzounidou, A. Skodra, M. Stoukides, *High temperature proton conductors: Applications in catalytic processes*, Solid State Ionics, 178 (2007) pp. 507-513.
8. G. Marnellos, M. Stoukides, *Ammonia Synthesis at Atmospheric Pressure*, Science, 282 (1998) pp. 98-100.
9. H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki, *Proton conduction in sintered oxides based in $BaCeO_3$* , Journal of the Electrochemical Society, 135 (1988) pp. 529-533.
10. H. Iwahara, H. Uchida, K. Morimoto, *High temperature solid electrolyte fuel cells using perovskite-type oxide based on $BaCeO_3$* , Journal of the Electrochemical Society, 137 (1990) pp. 462-465.
11. A. Hoffmann, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie*, 28 (1935) pp. 65-77.
12. A.J. Jacobson, B.C. Tofield, B.E.F. Fender, *The structures of $BaCeO_3$, $BaPrO_3$ and $BaTbO_3$ by neutron diffraction: lattice parameter relations and ionic radii in O-perovskites*, Acta Cryst., B28 (1972) pp. 956-961.
13. T. Higuchi, T. Tsukamoto, H. Matsumoto, T. Shimura, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, S. Shin, T. Hattori, *Electronic structure of proton conducting $BaCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-\delta}$* , Solid State Ionics, 176 (2005) pp. 2967-2970.
14. T. Shimura, H. Tanaka, H. Matsumoto, T. Yogo, *Influence of the transition-metal doping on conductivity of a $BaCeO_3$ -based protonic conductor*, Solid State Ionics, 176 (2005) pp. 2945-2950.
15. H. Zhao, M. Pijolat, *Preparation, chemical stability and electrical properties of $Ba(Ce_{1-x}B_x)O_3$, $x=0,0.5$* , J. Materials Chemistry, 12 (2002) pp. 3787-3791.
16. Q. Ma, R. Peng, Y. Lin, J. Gao, G. Meng, *A high-performance ammonia-fueled solid oxide fuel cell*, Journal of Power Sources, 161 (2006) pp. 95-98.
17. N. Maffei, L. Pelletier, J.P. Charland, A. McFarlan, *An intermediate temperature direct ammonia fuel cell using a proton conducting electrolyte*, Journal of Power Sources, 140 (2005) pp. 264-267.

18. N. Maffei, L. Pelletier, J.P. Charland, A. McFarlan, *An ammonia fuel cell using a mixed ionic and electronic conducting electrolyte*, Journal of Power Sources, 162 (2006) pp. 165-167.
19. N. Maffei, L. Pelletier, A. McFarlan, *Performance characteristics of Gd-doped barium cerate-based fuel cells*, Journal of Power Sources, 136 (2004) pp. 24-29.
20. N. Maffei, L. Pelletier, A. McFarlan, *A high performance direct ammonia fuel cell using a mixed ionic and electronic conducting anode*, Journal of Power Sources, 175 (2008) pp. 221-225.
21. L. Pelletier, A. McFarlan, N. Maffei, *Ammonia fuel cell using doped barium cerate proton conducting solid electrolytes*, Journal of Power Sources, 145 (2005) pp. 262-265.
22. T. Shimada, C. Wen, N. Taniguchi, J. Otomo, H. Takahashi, *The high temperature proton conductor $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}In_{0.2}O_{3-\alpha}$* , Journal of Power Sources, 131 (2004) pp. 289-292.
23. A.N. Virkar, H.S. Maiti, *Oxygen ion conduction in pure and yttria-doped barium cerate*, Journal of Power Sources, 14 (1985) pp. 295-303.
24. H. Iwahara, *High temperature proton conducting oxides and their applications to solid electrolyte fuel cells and steam electrolyzer for hydrogen production*, Solid State Ionics, 28-30 (1988) pp. 573-578.
25. H. Uchida, H. Yoshikawa, T. Esaka, S. Ohtsu, H. Iwahara, *Formation of protons in $SrCeO_3$ -based proton conducting oxides. Part II. Evaluation of proton concentration and mobility in Yb-doped $SrCeO_3$* , Solid State Ionics, 36 (1989) pp. 89-95.
26. R. Glockner, M.S. Islam, T. Norby, *Protons and other defects in $BaCeO_3$: a computational study*, Solid State Ionics, 122 (1999) pp. 145-156.
27. N.V. Sharova, V.P. Gorelov, *Electroconductivity and Ion Transport in Protonic Solid Electrolytes $BaCe_{0.85}R_{0.15}O_{3-\delta}$, where R is a Rare-Earth Element*, Russian Journal of Electrochemistry, 39 (2003) pp. 461-466.
28. M. Glerup, F.W. Poulsen, R.W. Berg, *Vibrational spectroscopy on protons and deuterons in proton conducting perovskites*, Solid State Ionics, 148 (2002) pp. 83-92.
29. T. He, P. Ehrhart, *An optical in-situ study of $BaCeO_3$ at high temperatures*, Solid State Ionics, 86-88 (1996) pp. 633-638.
30. K.D. Kreuer, *Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides*, Solid State Ionics, 125 (1999) pp. 285-302.
31. W. Münch, G. Seifert, K.D. Kreuer, J. Maier, *A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in $BaCeO_3$* , Solid State Ionics, 86-88 (1996) pp. 647-652.
32. R.C.T. Slade, N. Singh, *Systematic examination of hydrogen ion conduction in rare-earth doped barium cerate ceramics*, Solid State Ionics, 46 (1991) pp. 111-115.
33. T. Scherban, Y.M. Baikov, E.K. Shalkova, *H^+/D^+ isotope effect in Y-doped $BaCeO_3$ crystals*, Solid State Ionics, 66 (1993) pp. 159-164.
34. J.R. Frade, *Theoretical behaviour of concentration cells based on ABO_3 perovskite materials with protonic and oxygen ion conduction*, Solid State Ionics, 78 (1995) pp. 87-97.

35. E.O. Ahlgren, *Thermoelectric power of Gd-doped barium cerate*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 58 (1997) pp. 1475-1480.
36. H. Iwahara, *Technological challenges in the application of proton conducting ceramics*, Solid State Ionics, 77 (1995) pp. 289-298.
37. A. Demin, P. Tsiakaras, *Thermodynamic analysis of a hydrogen fed solid oxide fuel cell based on a proton conductor*, International Journal of Hydrogen Energy, 26 (2001) pp. 1103-1108.
38. A. Demin, P. Tsiakaras, E. Gorbova, S. Hramova, *A SOFC based on a co-ionic electrolyte*, Journal of Power Sources, 131 (2004) pp. 231-236.
39. A.K. Demin, P.E. Tsiakaras, V.A. Sobyannin, S.Y. Hramova, *Thermodynamic analysis of a methane fed SOFC system based on a protonic conductor*, Solid State Ionics, 152-153 (2002) pp. 555-560.
40. J.B. Goodenough, *Oxide-ion electrolytes*, in *Annual Review of Materials Research*. 2003. p. 91-128.
41. D. Hirabayashi, A. Tomita, S. Teranishi, T. Hibino, M. Sano, *Improvement of a reduction-resistant $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ electrolyte by optimizing a thin $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\alpha}$ layer for intermediate-temperature SOFCs*, Solid State Ionics, 176 (2005) pp. 881-887.
42. F.L. Chen, O.T. Sorensen, G.Y. Meng, D.K. Peng, *Preparation of Nd-doped $BaCeO_3$ proton-conducting ceramic and its electrical properties in different atmospheres*, Journal of the European Ceramic Society, 18 (1998) pp. 1389-1395.
43. W.G. Coors, D.W. Readey, *Proton conductivity measurements in yttrium barium cerate by impedance spectroscopy*, Journal of the American Ceramic Society, 85 (2002) pp. 2637-2640.
44. D.A. Stevenson, N. Jiang, R.M. Buchanan, F.E.G. Henn, *Characterization of Gd, Yb and Nd doped barium cerates as proton conductors*, Solid State Ionics, 62 (1993) pp. 279-285.
45. L. Bi, S. Zhang, S. Fang, L. Zhang, K. Xie, C. Xia, W. Liu, *Preparation of an extremely dense $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$ thin membrane based on an in situ reaction*, Electrochemistry Communications, 10 (2008) pp. 1005-1007.
46. P. Ranran, W. Yan, Y. Lizhai, M. Zongqiang, *Electrochemical properties of intermediate-temperature SOFCs based on proton conducting Sm-doped $BaCeO_3$ electrolyte thin film*, Solid State Ionics, 177 (2006) pp. 389-393.
47. M. Asamoto, H. Shirai, H. Yamaura, H. Yahiro, *Fabrication of $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$ dense film on perovskite-type oxide electrode substrates*, Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007) pp. 4229-4232.
48. L. Bi, S. Zhang, B. Lin, S. Fang, C. Xia, W. Liu, *Screen-printed $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$ thin membrane solid oxide fuel cells with surface modification by spray coating*, Journal of Alloys and Compounds, 473 (2009) pp. 48-52.
49. L. Bi, S. Fang, Z. Tao, S. Zhang, R. Peng, W. Liu, *Influence of anode pore forming additives on the densification of supported $BaCe_{0.7}Ta_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ electrolyte membranes based on a solid state reaction*, Journal of the European Ceramic Society, 29 (2009) pp. 2567-2573.
50. Α. Σκόρδα, *Διδακτορική Διατριβή: Μελέτη της αντίδρασης σύνθεσης & αποσύνθεσης της NH_3 σε ατμοσφαιρική πίεση.*, Επιβλ. Καθηγητής Μ. Στουκίδης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών (2006).

51. X.Z. Fu, J.L. Luo, A.R. Sanger, N. Luo, K.T. Chuang, *Y-doped BaCeO_{3-δ} nanopowders as proton-conducting electrolyte materials for ethane fuel cells to co-generate ethylene and electricity*, Journal of Power Sources, 195 (2010) pp. 2659-2663.
52. A. Chakroborty, A. Das Sharma, B. Maiti, H.S. Maiti, *Preparation of low-temperature sinterable BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O₃ powder by autoignition technique*, Materials Letters, 57 (2002) pp. 862-867.
53. H. Iwahara, T. Yajima, H. Ushida, *Performance of solid oxide fuel cell using proton and oxide ion mixed conductors based on BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-α}*, Journal of the Electrochemical Society, 140 (1993) pp. 1687-1691.
54. N.V. Sharova, V.P. Gorelov, V.B. Balakireva, *Charge transport in BaCe_{0.85}R_{0.15}O_{3-δ} (R = Sm, Pr, Tb) in oxidizing and reducing environment*, Russian Journal of Electrochemistry, 41 (2005) pp. 665-670.
55. K. Jiang, Z. He, J. Meng, Y. Ren, Q. Su, *Low temperature preparation and fuel cell properties of rare earth doped barium cerate solid electrolytes*, Science in China, Series B: Chemistry, 42 (1999) pp. 298-304.
56. B.L. Kuzin, M.V. Perfil'ev, V.P. Gorelov, S.M. Beresnev, Y.N. Kleshchev, *Fuel cell with a solid electrolyte based on BaCeO₃ and electrodes of nonprecious materials*, Russian Journal of Electrochemistry, 33 (1997) pp. 1371-1375.
57. T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, M. Sano, *A solid oxide fuel cell using Y-doped BaCeO₃ with Pd-loaded FeO anode and Ba_{0.5}Pr_{0.5}CoO₃ cathode at low temperatures*, Journal of the Electrochemical Society, 149 (2002) pp A1503-A1508.
58. E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, *Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO₃*, Journal of Power Sources, 181 (2008) pp. 207-213.
59. N. Bonanos, B. Ellis, K.S. Knight, M.N. Mahmood, *Ionic conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites*, Solid State Ionics, 35 (1989) pp. 179-188.
60. W.B. Wang, J.W. Liu, Y.D. Li, H.T. Wang, F. Zhang, G.L. Ma, *Microstructures and proton conduction behaviors of Dy-doped BaCeO₃ ceramics at intermediate temperature*, Solid State Ionics, 181 (2010) pp. 667-671.
61. R. Tilley, *Crystals and Crystal Structure*, John Willey & Sons, Ltd. (2006) Chichester, England. p. 191.
62. Y. Lure, *Spravochnik po Analiticheskoi Khimii (Handbook of Analytical Chemistry)*, Khimiya (1989) Moskow. 332.
63. V.M. Goldschmidt, *Skrifer Norske Videnskaps*, Akad. Oslo, I. Mat.-Nat. Kl., 8 (1926).
64. C. Li, K.C.K. Soh, P. Wu, *Formability of ABO₃ perovskites*, Journal of Alloys and Compounds, 372 (2004) pp. 40-48.
65. Y.P. Vorobiov, A.N. Men, V.B. Fetisov, *Raschet i prognozirovanie svoistv oksidov (Calculating and Predicting Properties of Oxides)*, Nauka (1983) Moskow.
66. J.W. Fergus, R. Hui, X. Li, D.P. Wilkinson, J. Zhang, *Solid oxide fuel cells: Materials Properties and Performance*, CRC Press, Taylor and Francis Group (2009).
67. J.A. Kilner, *Fast oxygen transport in acceptor doped oxides*, Solid State Ionics, 129 (2000) pp. 13-23.

68. G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, *Ionic conduction and nonstoichiometry in $Ba_xCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-\alpha}$* , Solid State Ionics, 110 (1998) pp. 103-110.
69. D.Y. Wang, D.S. Park, J. Griffith, A.S. Nowick, *Oxygen-ion conductivity and defect interactions in yttria-doped ceria*, Solid State Ionics, 2 (1981) pp. 95-105.
70. U. Reichel, R.R. Arons, W. Schilling, *Investigation of n-type electronic defects in the protonic conductor $SrCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$* , Solid State Ionics, 86-88 (1996) pp. 639-645.
71. N.V. Sharova, V.P. Gorelov, *Characteristics of proton-conducting electrolytes $BaCe_{1-x}Nd_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.16$) in moist air*, Russian Journal of Electrochemistry, 41 (2005) pp. 1001-1007.
72. S. Yamaguchi, N. Yamada, *Thermal lattice expansion behavior of Yb-doped $BaCeO_3$* , Solid State Ionics, 162-163 (2003) pp. 23-29.
73. K.S. Knight, *Structural phase transitions in $BaCeO_3$* , Solid State Ionics, 74 (1994) pp. 109-117.
74. S.F. Pal'guev, *Vysokotemperaturnye protonnye tverdye elektrolity: Obzor (High-Temperature Solid State Protonic Electrolytes: A Literature Review)*, Akad. Nauk, Ural. Otd. Ross. (1998) Yekaterinburg

Κεφάλαιο 5

Ηλεκτρολύτες Κυψελίδων Καυσίμου Στερεού

Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών:

*II. Επίδραση της προσθήκης οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης στις
ιδιότητες του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου*

Περίληψη

Στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η επίδραση της προσθήκης διαφόρων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, MO_x (όπου $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}$ και Ti), στα δομικά χαρακτηριστικά και στις ηλεκτρικές ιδιότητες του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου ($\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ - BCG). Η κρυσταλλική δομή και η μορφολογία των παρασκευασμένων μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης δειγμάτων, διερευνάται με τις τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα με την τεχνική των τεσσάρων σημείων συνεχούς ρεύματος. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η εισαγωγή των συγκεκριμένων προσμίξεων σε μικρές συγκεντρώσεις (1 mol% στη θέση B του περοβσκίτη ABO_3) επιφέρει τη μείωση τόσο της θερμοκρασίας πύρωσης, όσο και της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης κατά $\sim 250^\circ\text{C}$ και $\sim 150^\circ\text{C}$, αντιστοίχως, επιτρέποντας την παρασκευή στερεών οξειδίων με ικανοποιητική πυκνότητα. Η νόθευση του BCG με 1% Zn , Fe , ή Ti οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας κατά 6-7 %, ενώ στην περίπτωση των Co , Ni και Cu κατά 10-13%. Επιπλέον, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ τα οποία πυροσυσσωματώθηκαν στους 1450°C είναι συγκρίσιμη με εκείνη του $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$, με θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης στους 1600°C , τόσο σε οξειδωτική, όσο και σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη Cu , Zn , ή Ni επιφέρει αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, με το $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ να παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές. Κατά την εκτενέστερη μελέτη της επίδρασης του Cu σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ($\text{BaCe}_{0.90-y}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, $0.00 \leq y \leq 0.10$), η μέγιστη τιμή παρατηρείται στην περίπτωση του δείγματος $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (87 mS cm^{-1} στους 900°C και 17 mS cm^{-1} στους 600°C). Σε αναγωγική ατμόσφαιρα, οι αντίστοιχες τιμές είναι χαμηλότερες εξαιτίας της απουσίας αγωγιμότητας οπών. Τέλος, κατά την εκτενέστερη διερεύνηση της επίδρασης του Co σε διαφορετικά ποσοστά πρόσμιξης ($\text{BaCe}_{0.90-x}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$, $0.00 \leq x \leq 0.07$), βρέθηκε ότι η παρουσία του επιφέρει μείωση της αγωγιμότητας σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς. Ωστόσο, σε αναγωγική ατμόσφαιρα η εν λόγω μείωση είναι αρκετά μικρή στην περίπτωση του δείγματος $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το Co μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσμιξη του $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ για τη μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης και την επίτευξη ικανοποιητικής πυκνότητας.

5.1 Εισαγωγή – Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2 της παρούσας διατριβής, τα νοθευμένα οξειδία του δημητρικού βαρίου (BaCeO_3) αποτελούν υλικά τα οποία έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς βρίσκουν εφαρμογή σε μία σειρά ηλεκτροχημικών διατάξεων, ανάμεσα στις οποίες συγκαταλέγονται και οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας. Το βασικό τους χαρακτηριστικό το οποίο τα καθιστά εξαιρετικά υποσχόμενα ηλεκτρολυτικά υλικά για τις κυψελίδες του συγκεκριμένου τύπου, αποτελεί το γεγονός ότι κατά τη μερική υποκατάσταση της δημήτριας από τρισθενή κατιόντα σπάνιων γαιών, εμφανίζουν υψηλές τιμές πρωτονιακής αγωγιμότητας σε ατμόσφαιρα υδρογόνου ή/και σε ατμόσφαιρα κορεσμένη σε υδρατμούς [1].

Ανάμεσα στα οξειδία μετάλλων τα οποία έχουν μελετηθεί ως προσμίξεις για τους περοβσκίτες BaCeO_3 συγκαταλέγεται η γαδολίνια (Gd_2O_3). Οι Bonanos *et al.* [2, 3] κατά την αναζήτηση καινοτόμων στερεών ηλεκτρολυτών με ικανοποιητική αγωγιμότητα σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες λειτουργίας (της τάξεως των 10 mS cm^{-1} στους 600°C), παρασκεύασαν και μελέτησαν τους περοβσκίτες $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$. Η επιλογή του γαδολινίου πραγματοποιήθηκε βάσει του προτεινόμενου από τους J. Kilner και R. Brook κριτηρίου της συμβατότητας των ιοντικών ακτίνων, σύμφωνα με το οποίο η ενέργεια ενεργοποίησης για την αγωγή ελαχιστοποιείται όταν η ιοντική ακτίνα του κατιόντος πρόσμιξης είναι ίδια με την ιοντική ακτίνα του υποδοχέα [4]. Κατά τη διερεύνηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των συγκεκριμένων υλικών, βρέθηκε ότι παρουσιάζουν ιοντική αγωγιμότητα της τάξεως των 11 mS cm^{-1} στους 600°C και των 16 mS cm^{-1} στους 800°C [2].

Έκτοτε τα συγκεκριμένα οξειδία έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης από πλήθος ερευνητών. Στην εργασία των Taniguchi *et al.* όπου μελετήθηκε η λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου SOFC με ηλεκτρολύτη $\text{BaCeO}_{0.8}\text{GdO}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ πάχους 0.5 mm , τροφοδοτούμενη με υδρογόνο στην άνοδο και αέρα στην κάθοδο, επιτεύχθηκαν ικανοποιητικές αποδόσεις, ενώ δεν παρατηρήθηκε υποβάθμιση του ηλεκτρολύτη κατά τη λειτουργία της κυψελίδας επί 1600 ώρες [5]. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι τα κεραμικά υλικά $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ παρουσιάζουν σχεδόν αμελητέα ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα (οπών), απουσία οξυγόνου στο εύρος των $600\text{-}1000^\circ\text{C}$,

ενώ χαρακτηρίζονται ταυτόχρονα από υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε συνθήκες λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου [6].

Σε πρόσφατη εργασία των Chen *et al.* [7] μελετήθηκε η πρωτονιακή αγωγιμότητα των οξειδίων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) χρησιμοποιώντας τις τεχνικές της ηλεκτροχημικής άντλησης υδρογόνου και της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις, τα συγκεκριμένα υλικά τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του μικρο-γαλακτώματος, στο θερμοκρασιακό εύρος των 300-600°C και σε ατμόσφαιρα υδρογόνου αποτελούν σχεδόν αμιγώς πρωτονιακούς αγωγούς. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί, ότι κατά τη χρήση πρωτονιακών ηλεκτρολυτών σε κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου και τη λειτουργία τους με διάφορα καύσιμα τροφοδοσίας, όπως για παράδειγμα υδρογόνο, αιθανόλη και μεθάνιο, έχουν επιτευχθεί υψηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με SOFCs τα οποία έχουν ως ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) [8-10].

Ωστόσο, υπάρχει μία σειρά προβλημάτων, τα οποία σχετίζονται με τις τεχνικές παρασκευής των συγκεκριμένων υλικών. Ανάμεσα στα εν λόγω προβλήματα συγκαταλέγονται οι υψηλές θερμοκρασίες σύνθεσης και η μη επίτευξη ικανοποιητικής πυκνότητας των πυροσυσσωματωμένων υλικών [11-15]. Η αντίδραση στερεάς κατάστασης, η οποία αποτελεί την πλέον διαδεδομένη μέθοδο παρασκευής των συγκεκριμένων οξειδίων, συνίσταται αρχικά στην πύρωση των μιγμάτων των αντίστοιχων οξειδίων και ανθρακικών ενώσεων σε υψηλές θερμοκρασίες, άνω των 1000°C, ακολουθούμενη από την πυροσυσσωμάτωση των κόνεων σε θερμοκρασίες της τάξεως των 1600°C [15, 16]. Με τη σειρά τους όμως, οι υψηλές θερμοκρασίες συνοδεύονται από μία σειρά προβλημάτων, όπως το υψηλό κόστος [17] και ο σχηματισμός ακάθαρτων φάσεων [15, 18].

Στην κατεύθυνση της επίλυσης των παραπάνω προβλημάτων έχουν επιστρατευθεί διάφορες εναλλακτικές χημικές μέθοδοι, όπως η τεχνική της οξαλικής συγκαθίζησης (*oxalate co-precipitation technique*) [19] και η διεργασία Pechini [20]. Πρόσφατα στην εργασία των Boskovic *et al.* μία τροποποιημένη μέθοδος, η οποία στηρίζεται στην αντίδραση μεταξύ νιτρικών αλάτων και γλυκίνης (*modified glycine nitrate procedure - MGNP*) προτάθηκε ως αποτελεσματική, τόσο από πλευράς κόστους όσο και από πλευράς οικονομίας χρόνου για τη σύνθεση νανοσωματιδίων ως συστατικών στοιχείων των κυψελίδων τύπου SOFC [21].

Μία από τις απλούστερες και αποτελεσματικότερες μεθόδους στην κατεύθυνση της μείωσης της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης και της αύξησης της πυκνότητας αποτελεί η χρήση προσμίξεων πυροσυσσωμάτωσης (*sintering additives*) [22, 23]. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την παρασκευή ηλεκτρολυτών οι οποίοι έχουν ως βάση τη δημήτρια [22-24], όπου οι αντίστοιχες θερμοκρασίες παρασκευής υπερβαίνουν τους 1500°C [25]. Η προσθήκη ορισμένων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, όπως τα MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 και CuO , έχει αποδειχθεί ότι ενδείκνυται για την επίτευξη ικανοποιητικής πυκνότητας των κεραμικών κόνεων της δημήτριας [22, 26, 27]. Ανάμεσα σε αυτά, ως πιο αποτελεσματικά βρέθηκαν τα Co_3O_4 και CuO [26].

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου αποτελεί η επίδραση της προσθήκης μίας σειράς οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης MO_x (όπου $M=Cu, Ni, Co, Zn, Fe, Ti$) τόσο στις ιδιότητες της πυροσυσσωμάτωσης όσο και στις ηλεκτρικές ιδιότητες των οξειδίων του δημητρικού βαρίου νοθευμένου με γαδολίνια ($BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$).

5.2 Πειραματικό Μέρος

Τα υπό μελέτη υλικά $BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ και $BaCe_{0.89}Gd_{0.10}M_{0.01}O_{3-\delta}$, ($M = Cu, Ni, Zn, Fe, Co, Ti$) παρασκευάστηκαν μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης [28], χρησιμοποιώντας υψηλής καθαρότητας οξείδια $BaCO_3$, CeO_2 , Gd_2O_3 και οξείδια χαλκού, νικελίου, ψευδαργύρου, σιδήρου, τιτανίου και κοβαλτίου σε μορφή σκόνης. Μετά από την ανάμιξή τους, πυρώθηκαν αρχικά για 2 h στους 1400°C, στην περίπτωση του δείγματος $BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ και στους 1150°C στις περιπτώσεις των δειγμάτων που εμπεριείχαν Cu, Ni, Zn, Fe, Ti ή Co (ρυθμός ανόδου/καθόδου θερμοκρασίας: 300°C h⁻¹). Στη συνέχεια, οι κόνεις αλέσθηκαν και έλαβαν τη μορφή λεπτών φύλλων μέσω έλασης με την προσθήκη διαλύματος 5% φυσικού καουτσούκ σε ένα διάλυμα ακετόνης/βενζίνης (60/40). Τα πρισματικά δοκίμια τα οποία αποκόπηκαν από τα λεπτά φύλλα σε διαστάσεις 20 mm x 5.0 mm x 1.0 mm, υπεβλήθησαν σε διαδοχικές πυρώσεις στους 900°C, προκειμένου να εξαλειφθούν οι οργανικές συνδετικές ουσίες (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας: 90°C h⁻¹, ρυθμός καθόδου θερμοκρασίας: 300°C h⁻¹). Τέλος, τα δείγματα πυροσυσσωματώθηκαν για 3

h στους 1600°C ($\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$) και 1450°C ($\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$), αντίστοιχα (ρυθμός αύξησης/μείωσης της θερμοκρασίας: 300°C h⁻¹).

Τα δομικά τους χαρακτηριστικά, ο προσδιορισμός των σχηματιζόμενων φάσεων και οι πλεγματικές παράμετροι προσδιορίστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (*X-ray Diffraction analysis*). Τα φάσματα XRD ελήφθησαν με χρήση του περιθλασίμετρου DMAX-2500, Rigaky Co. Ltd., Japan εξοπλισμένου με λάμπα Cu και φίλτρο Ni (ώστε να παρέχεται η ακτινοβολία K_a του Cu, $\lambda=1.54056$ nm). Η πυκνότητα των πυροσυσσωματωμένων υλικών προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου του Αρχιμήδη με νερό και βάσει των διαστάσεων και του βάρους των δειγμάτων. Οι τιμές της πυκνότητας οι οποίες ελήφθησαν διαμέσου των δύο μεθοδολογιών ήταν σε πολύ καλή συμφωνία μεταξύ τους, και συγκρίθηκαν με τη σειρά τους με τη θεωρητική πυκνότητα των δειγμάτων, η οποία προέκυψε από τις πλεγματικές παραμέτρους. Η μικροδομή και η μορφολογία των δειγμάτων εξετάστηκε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy - SEM, Model: JSM-5900 LV*).

Τέλος, οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική των τεσσάρων σημείων συνεχούς ρεύματος (*four-point dc technique*) στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-900°C, τόσο σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, όσο και ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δύο ακροδέκτες δύο κεραμικών σωληνίσκων οι οποίοι εφάπτονταν σε ένα σωλήνα ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (βλ. § 3.2.1, Σχήματα 3.1 και 3.2). Η ροή των αερίων στο εσωτερικό και στον εξωτερικό χώρο της YSZ ρυθμιζόταν από ψηφιακά ροόμετρα μάζας (*Brook Series 5800*) και διατηρήθηκε σταθερή κατά τη διάρκεια των μετρήσεων στα 20 ml min⁻¹. Τόσο στην εσωτερική, όσο και στην εξωτερική επιφάνεια του κεραμικού σωλήνα YSZ εναποτέθηκαν λεπτές επιστρώσεις λευκόχρυσου (Pt) οι οποίες συνδεόμενες με σύρματα Pt, διαδραμάτισαν το ρόλο της ηλεκτροχημικής αντλίας οξυγόνου και του αισθητήρα οξυγόνου. Στην επιφάνεια των δειγμάτων τοποθετήθηκαν επίσης δύο λεπτά ζεύγη ηλεκτροδίων Pt, τα οποία συνδέθηκαν επίσης με σύρματα Pt. Το ένα ζεύγος χρησιμοποιήθηκε για την επιβολή ρεύματος μέσω ηλεκτροχημικού σταθμού (*Amel Instruments Model 2053*), ενώ το δεύτερο συνδέθηκε με ένα ψηφιακό πολύμετρο για την καταγραφή του δυναμικού του δείγματος.

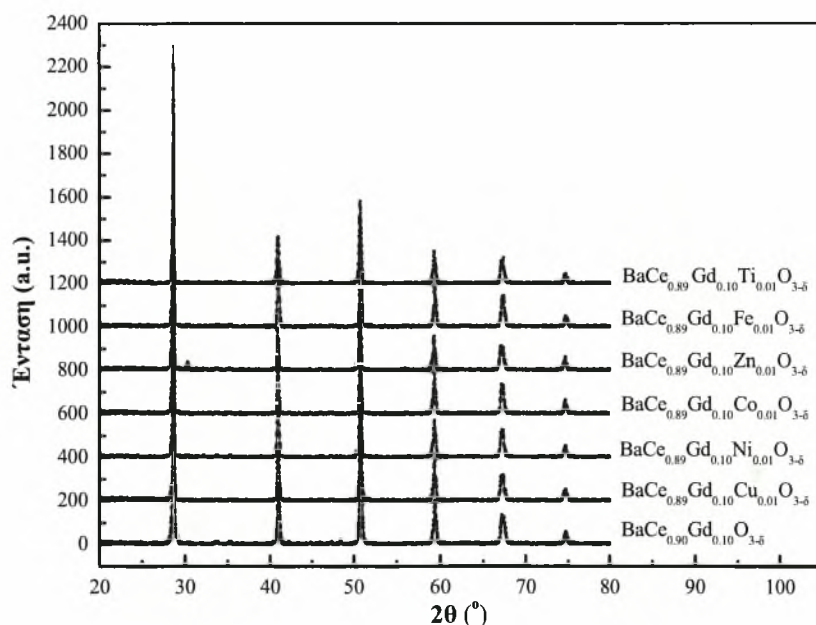
5.3 Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση

5.3.1 Επίδραση της προσθήκης διαφορετικών μετάλλων μετάπτωσης στις ιδιότητες του BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-δ}

Σύμφωνα με τις αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, όλα τα παρασκευασθέντα υλικά χαρακτηρίζονται από μονοφασική, ορθορομβική δομή περοβσκιτικού τύπου, δίχως ύπαρξη ακαθαρσιών. Τα αντίστοιχα φάσματα XRD παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4, η σταθερότητα της δομής ενός περοβσκίτη τύπου ABO₃ προσδιορίζεται από τον παράγοντα ανοχής Goldschmidt, ο οποίος προκύπτει από την ακόλουθη εξίσωση [29]:

$$t = (r_A + r_B) / \left[\sqrt{2}(r_B + r_O) \right] \tag{5-1}$$

όπου r_A , r_B και r_O οι ιοντικές ακτίνες των ατόμων Α, Β και Ο, αντίστοιχα. Γενικά, η ιδανική κυβική περοβσκιτική δομή σχηματίζεται όταν ο συγκεκριμένος παράγοντας προσεγγίζει τη μονάδα, ενώ στο εύρος $0.77 < t < 0.99$ δύνανται να σχηματισθούν δομές περοβσκίτη χαμηλότερων συμμετριών [30]. Επομένως, οι τιμές του παράγοντα ανοχής των συγκεκριμένων δειγμάτων BaCe_{0.89}Gd_{0.10}M_{0.01}O_{3-δ} οι οποίες αντιστοιχούν σε $t \approx 0.839$, είναι σε συμφωνία με την παρατηρηθείσα ορθορομβική συμμετρία.



Σχήμα 5.1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) των δειγμάτων BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-δ} και BaCe_{0.89}Gd_{0.10}M_{0.01}O_{3-δ} (M = Cu, Ni, Co, Zn, Fe, Ti).

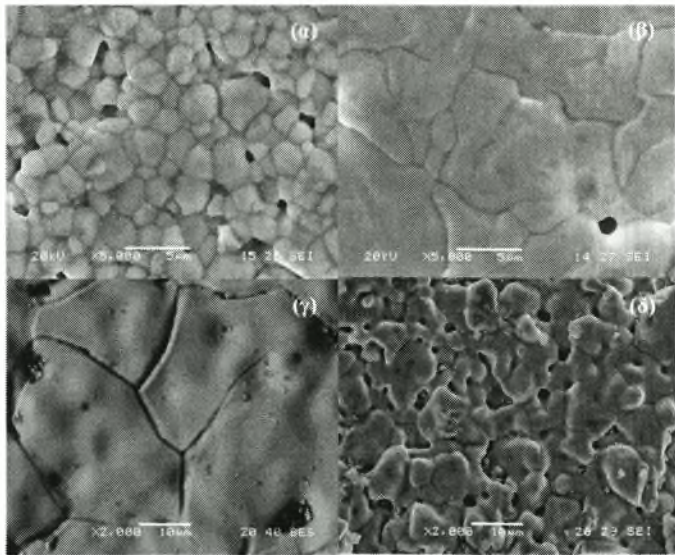
Οι αντίστοιχες πλεγματικές σταθερές, ο μοναδιαίος όγκος της κυψελίδας και οι τιμές της σχετικής πυκνότητας (ρ_{rel} %) παρατίθενται στον Πίνακα 5.1. Είναι εμφανές

ότι η εισαγωγή των συγκεκριμένων μετάλλων μετάπτωσης επιφέρει αύξηση της σχετικής πυκνότητας των δειγμάτων, γεγονός που καταδεικνύει ότι η προσθήκη τους έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πυκνών δομών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης [22, 23].

Πίνακας 5.1: Πλεγματικές σταθερές και σχετική πυκνότητα των δειγμάτων BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-δ} και BaCe_{0.89}Gd_{0.10}M_{0.01}O_{3-δ} (M = Cu, Ni, Co, Zn, Fe, Ti).

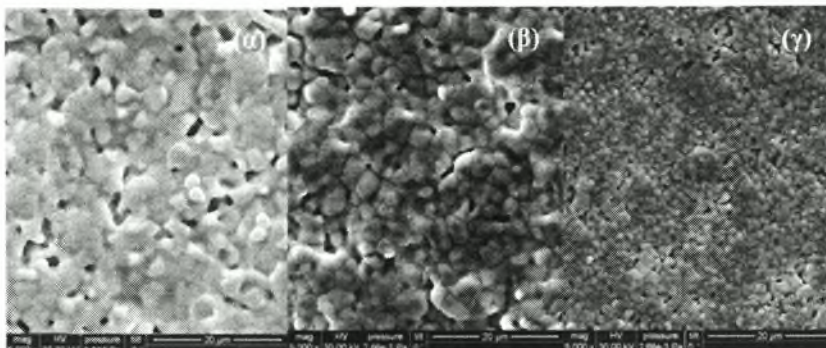
Δείγμα	Πλεγματικές σταθερές μοναδιαίας κυψελίδας, nm			Όγκος, nm ³	ρ _{rel.} %
	a	b	c		
BaCe _{0.90} Gd _{0.10} O _{3-δ}	0.8770(5)	0.6221(9)	0.6244(3)	0.3407(6)	86
BaCe _{0.89} Gd _{0.10} Cu _{0.01} O _{3-δ}	0.8801(7)	0.6212(6)	0.6236(3)	0.3409(3)	94
BaCe _{0.89} Gd _{0.10} Ni _{0.01} O _{3-δ}	0.8802(9)	0.6217(1)	0.6234(0)	0.3411(8)	97
BaCe _{0.89} Gd _{0.10} Co _{0.01} O _{3-δ}	0.8799(1)	0.6216(1)	0.6234(1)	0.3409(8)	96
BaCe _{0.89} Gd _{0.10} Zn _{0.01} O _{3-δ}	0.8792(5)	0.6198(0)	0.6250(0)	0.3406(0)	92
BaCe _{0.89} Gd _{0.10} Fe _{0.01} O _{3-δ}	0.8803(1)	0.6212(7)	0.6221(0)	0.3402(3)	91
BaCe _{0.89} Gd _{0.10} Ti _{0.01} O _{3-δ}	0.8810(7)	0.6209(6)	0.6224(7)	0.3405(6)	91

Οι μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου (BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-δ}) και των νοθευμένων με 1 mol% Cu, Νί και Co δειγμάτων (όπου mol%: η περιεκτικότητα του κατιόντος νόθευσης στη θέση B του περοβσκίτη), παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.2. Στην περίπτωση του BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-δ} (Σχήμα 5.2 (α)) είναι ευδιάκριτη η ύπαρξη πόρων στα όρια των κόκκων, σε αντίθεση με το νοθευμένο με χαλκό δείγμα BaCe_{0.89}Gd_{0.10}Cu_{0.01}O_{3-δ} (Σχήμα 5.2 (β)), το οποίο χαρακτηρίζεται επιπρόσθετα από μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κόκκων.



Σχήμα 5.2: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) των δειγμάτων (α) BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-δ}, (β) BaCe_{0.89}Gd_{0.10}Cu_{0.01}O_{3-δ}, (γ) BaCe_{0.89}Gd_{0.10}Ni_{0.01}O_{3-δ} και (δ) BaCe_{0.89}Gd_{0.10}Co_{0.01}O_{3-δ}.

Στην περίπτωση του νικελίου, προωθείται επίσης η επίτευξη πυκνής δομής (Σχήμα 5.2 (γ)), ενώ το δείγμα $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (Σχήμα 5.2 (δ)) εμφανίζει πορώδες, τουλάχιστον στην επιφάνειά του. Οι αντίστοιχες μικρογραφίες SEM των δειγμάτων με 1 mol% Fe, Zn και Ti παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3.

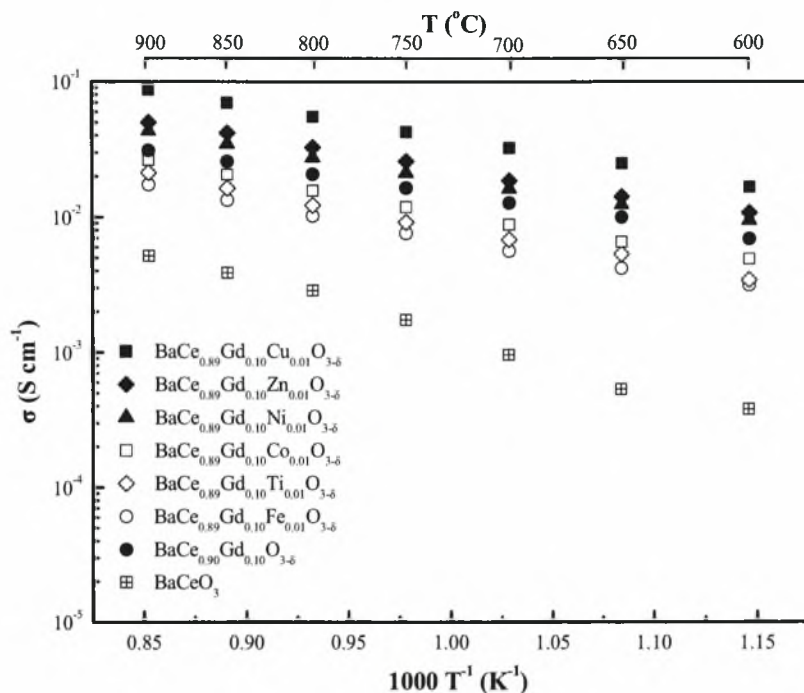


Σχήμα 5.3: Μικρογραφίες SEM των δειγμάτων (α) $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, (β) $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ και (γ) $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$.

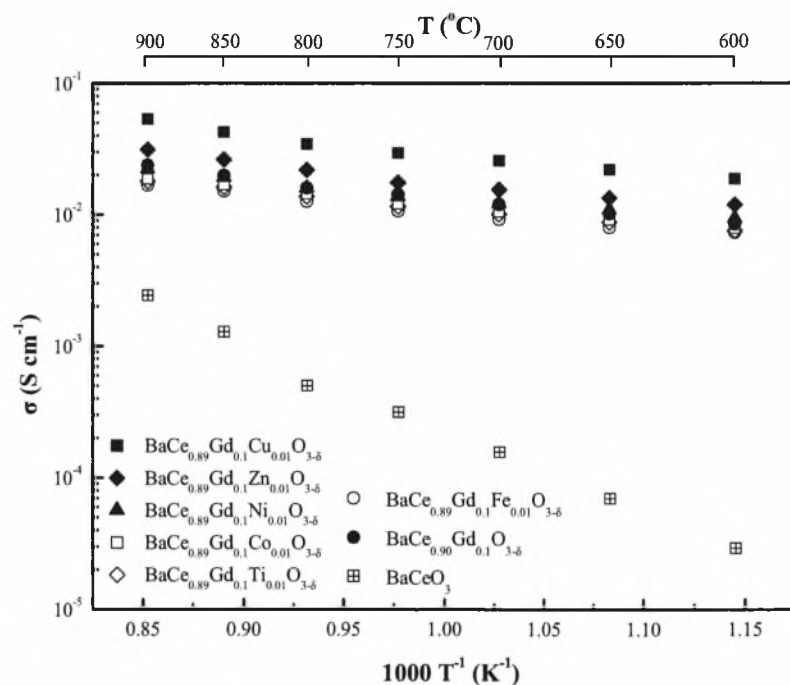
Στην περίπτωση του σιδήρου ($\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, Σχήμα 5.3(α)) και του ψευδαργύρου ($\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, Σχήμα 5.3(β)) τα δείγματα χαρακτηρίζονται από μέσο μέγεθος κόκκου άνω των 3 μm , ενώ στην περίπτωση του τιτανίου ($\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, Σχήμα 5.3(γ)) είναι εμφανώς μικρότερο ($\sim 1 \mu\text{m}$). Ωστόσο, η πυκνότητα των τριών συγκεκριμένων δειγμάτων πρακτικά είναι σχεδόν η ίδια, όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς στον Πίνακα 5.1 ($\sim 91\%$ της θεωρητικής).

Όσον αφορά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των εξεταζόμενων υλικών, τα πειραματικά αποτελέσματα σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, στο θερμοκρασιακό εύρος των $600\text{-}900^\circ\text{C}$ παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.4, ενώ σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς στο Σχήμα 5.5. Στην περίπτωση του αέρα, ανάμεσα σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα το νοθευμένο με χαλκό ($\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$), παρουσιάζει τη μέγιστη αγωγιμότητα, η οποία στη θερμοκρασία των 900°C λαμβάνει την τιμή των 0.087 S cm^{-1} . Στην ίδια θερμοκρασία, οι τιμές της αγωγιμότητας τις οποίες λαμβάνουν τα νοθευμένα με οξείδια των Zn, Ni, Co, Ti και Fe δείγματα, αντιστοιχούν σε 0.050, 0.043, 0.026, 0.021 και 0.017 S cm^{-1} , αντίστοιχα. Στη χαμηλότερη εξεταζόμενη θερμοκρασία των 600°C , οι αντίστοιχες τιμές είναι 0.017 (Cu), 0.011 (Zn), 0.009 (Ni), 0.005 (Co), 0.003 (Ti) και 0.003 S cm^{-1} (Fe). Η αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ σε ατμόσφαιρα

υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς (Σχήμα 5.5) αυξάνει με την ίδια ακολουθία σε σχέση με την περίπτωση του αέρα (Cu<Zn<Ni<Co<Ti<Fe).



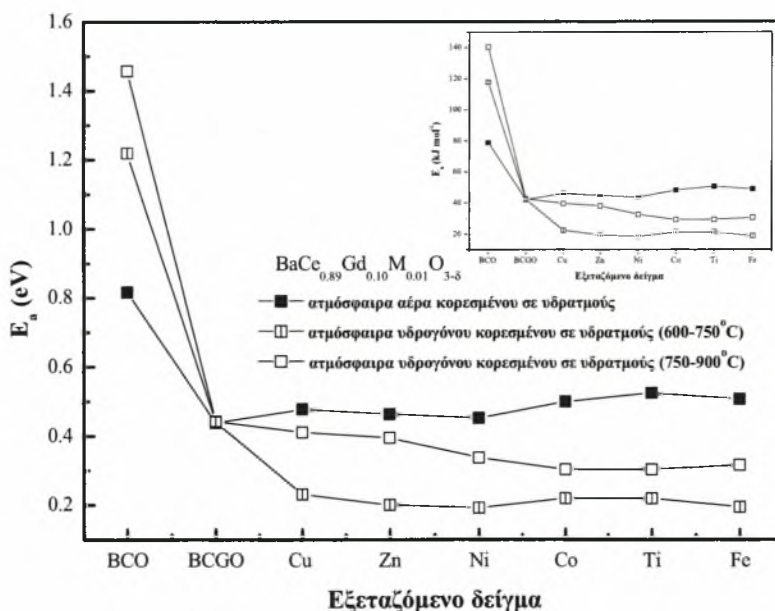
Σχήμα 5.4: Εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία για τα δείγματα BaCeO_3 (□), $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ (●) και $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, όπου $\text{M} = \text{Cu}$ (■), Zn (◆), Ni (▲), Co (□), Ti (◇), Fe (○) σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.



Σχήμα 5.5: Εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία για τα παρασκευασθέντα δείγματα BaCeO_3 (□), $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ (●) και $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, όπου $\text{M} = \text{Cu}$ (■), Zn (◆), Ni (▲), Co (□), Ti (◇), Fe (○) σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.

Αξιοσημείωτο όμως είναι το γεγονός, ότι η αγωγιμότητα όλων των δειγμάτων είναι μικρότερη σε σχέση με εκείνη του αέρα, πιθανώς λόγω της απουσίας αγωγιμότητας οπών (*hole conductivity*). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [31], τα συγκεκριμένα υλικά παρουσιάζουν αγωγιμότητα τύπου -p σε οξειδωτική ατμόσφαιρα (σε ατμόσφαιρα απουσία υδρατμών ή υδρογόνου). Εντούτοις, σε υψηλές θερμοκρασίες, όταν στην ατμόσφαιρα εισάγεται υδρογόνο ή υδρατμοί, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα μειώνεται και εμφανίζεται πρωτονιακή αγωγιμότητα. Για το συγκεκριμένο φαινόμενο πρόκειται να γίνει εκτενέστερη αναφορά στις επόμενες παραγράφους.

Τέλος, οι αντίστοιχες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για την κάθε περίπτωση παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.6. Ο υπολογισμός των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την κλίση των ευθειών που προέκυψαν κατά τη γραμμική παρεμβολή των πειραματικών σημείων των διαγραμμάτων Arrhenius (Σχήματα 5.4 και 5.5).



Σχήμα 5.6: Τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για τα δείγματα BaCeO₃ (BCG), BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-δ} (BCGO) και BaCe_{0.89}Gd_{0.10}M_{0.01}O_{3-δ}, (M = Cu , Zn, Ni, Co, Ti, Fe), σε για ατμόσφαιρα αέρα ή υδρογόνου κορεσμένη σε υδρατμούς.

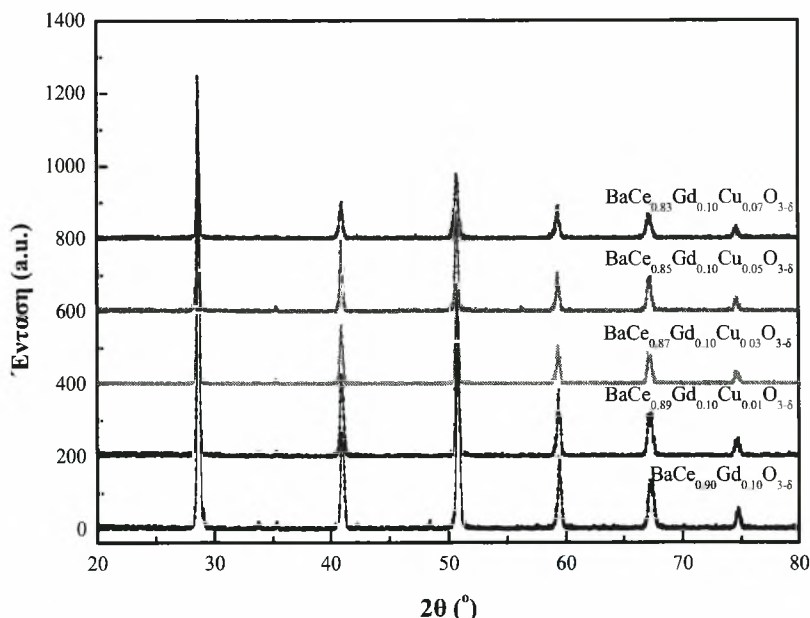
Στην περίπτωση της αναγωγικής ατμόσφαιρας, η γραμμική παρεμβολή εφαρμόσθηκε στα πειραματικά σημεία που αντιστοιχούν στα θερμοκρασιακά εύρη των 600-750°C και 750-900°C, δεδομένου ότι στα τελευταία μπορεί να θεωρηθεί γραμμική η εξάρτησή τους από το αντίστροφο της θερμοκρασίας (1000/T). Οι

διαφορές μεταξύ των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης ανάμεσα στα δύο θερμοκρασιακά διαστήματα μπορεί να αποδοθεί στην αλλαγή του μηχανισμού της αγωγιμότητας, η οποία προκύπτει από τη μεταβολής της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου [31-33].

Όπως διαπιστώθηκε από τις μετρήσεις αγωγιμότητας των οξειδίων $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{Fe}$), ανάμεσα στα εξεταζόμενα μέταλλα, ο χαλκός, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος, πέραν της μείωσης των θερμοκρασιών πύρωσης και πυροσυσσωμάτωσης και της αύξησης της πυκνότητας, επιφέρουν και αύξηση της ολικής αγωγιμότητας του $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$. Η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρήθηκε στην περίπτωση του χαλκού τόσο σε οξειδωτική, όσο και σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Επομένως, κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί η επίδραση της ύπαρξής του σε διαφορετικά ποσοστά, στις ιδιότητες του νοθευμένου με γαδολίνια δμητρικού βαρίου ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$).

5.3.2 Επίδραση της προσθήκης διαφορετικών ποσοστών του Cu στις ιδιότητες του $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$

Στο Σχήμα 5.7 παρατίθενται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.90-y}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq y \leq 0.07$), τα οποία παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφηκε στην §5.2 [34]. Στο συγκεκριμένο εύρος συστάσεων όλα τα δείγματα είναι μονοφασικής, περοβσκιτικής δομής με ορθορομβική συμμετρία.



Σχήμα 5.7: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.90-y}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.01 \leq y \leq 0.07$).

Οι αντίστοιχες πλεγματικές σταθερές, ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας καθώς και οι τιμές της σχετικής πυκνότητας παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2. Είναι εμφανές ότι ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας είναι πρακτικά ανεξάρτητος της περιεκτικότητας σε χαλκό.

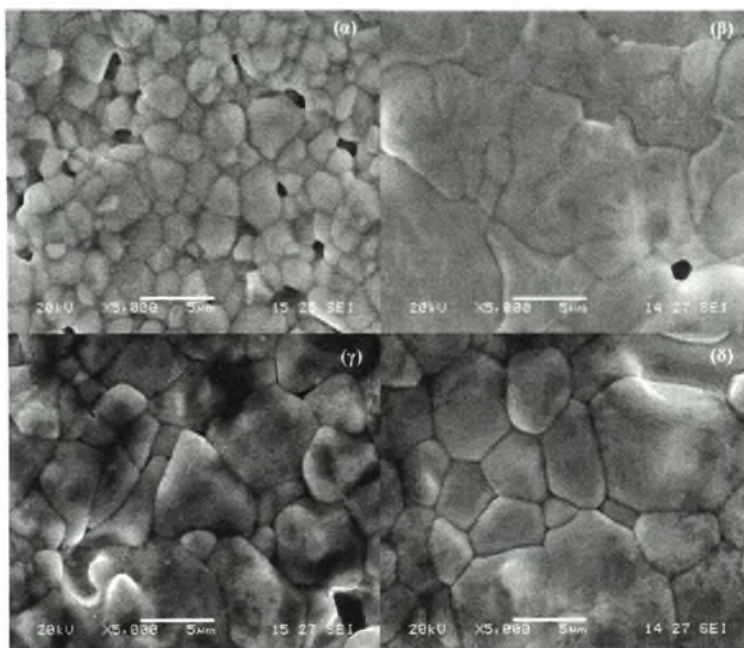
Πίνακας 5.2: Πλεγματικές σταθερές, όγκος μοναδιαίας κυψελίδας και σχετική πυκνότητα (ρ_{rel}) των δειγμάτων $BaCe_{0.9-y}Gd_{0.1}Cu_yO_{3-\delta}$ ($0.01 \leq y \leq 0.07$).

Δείγμα	Πλεγματικές σταθερές μοναδιαίας κυψελίδας, nm			Όγκος, nm ³	$\rho_{rel}, \%$
	a	b	c		
$BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$	0.8770(5)	0.6221(9)	0.6244(3)	0.3406(6)	86
$BaCe_{0.89}Gd_{0.10}Cu_{0.01}O_{3-\delta}$	0.8801(7)	0.6212(6)	0.6236(3)	0.3409(3)	94
$BaCe_{0.87}Gd_{0.10}Cu_{0.03}O_{3-\delta}$	0.8792(5)	0.6198(0)	0.6250(0)	0.3405(6)	95
$BaCe_{0.85}Gd_{0.10}Cu_{0.05}O_{3-\delta}$	0.8802 (5)	0.6219(8)	0.6227(2)	0.3409(3)	95
$BaCe_{0.83}Gd_{0.10}Cu_{0.07}O_{3-\delta}$	0.8780(7)	0.6240(6)	0.6302(1)	0.3412(5)	96

Γενικά, η μεταβολή του όγκου μίας μοναδιαίας κυψελίδας αποτελεί μέτρο της παραμόρφωσης η οποία εισάγεται κατά την προσθήκη ενός υλικού πρόσμιξης [2] και κατά συνέπεια, μέτρο σύγκρισης της συμβατότητας μεταξύ των ιόντων νόθευσης και των ιόντων του κυρίως υλικού (ξενιστή). Επομένως, το γεγονός ότι ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας παραμένει πρακτικά ανεξάρτητος από την παρουσία των διαφορετικών ποσοστών χαλκού, καταδεικνύει ότι ο τελευταίος αποτελεί καλή επιλογή ως υλικό πρόσμιξης για το οξείδιο του δημητρικού βαρίου νοθευμένου με γαδολίνια. Όσον αφορά στη σχετική πυκνότητα, η προσθήκη του Cu επιφέρει την αύξησή της, καθώς ενώ η σχετική πυκνότητα του ανόθευτου δείγματος $BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ αντιστοιχεί σε 86%, στα νοθευμένα με Cu δείγματα λαμβάνει τιμή κατά μέσο όρο 95% της θεωρητικής πυκνότητας.

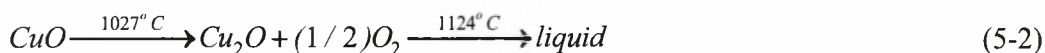
Στη συνέχεια, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των διαφορετικών ποσοστών πρόσμιξης του Cu στη μικροδομή και τη μορφολογία των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες SEM του ανόθευτου δείγματος $BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ και εκείνων με ποσοστό πρόσμιξης χαλκού 1, 3 και 5 mol%. Στην περίπτωση της απουσίας χαλκού ($BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ - Σχ. 5.8(α)) είναι εμφανής η ύπαρξη πόρων στα σύνορα των κόκκων σε αντίθεση με τα νοθευμένα δείγματα τα οποία έχουν πυκνή δομή (Σχ. 5.8(β)-(δ)). Επιπρόσθετα, η προσθήκη του χαλκού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των κόκκων, καθώς στην

περίπτωση του $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ για παράδειγμα, το μέγεθος των κόκκων είναι πενταπλάσιο ($\sim 10\ \mu\text{m}$) σε σχέση με εκείνο του $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ ($\sim 2\ \mu\text{m}$).



Σχήμα 5.8: Μικρογραφίες SEM των δειγμάτων (α) $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ ($T_{\text{πυρ}}=1600^\circ\text{C}$ για 3 h) και (β) $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, (γ) $\text{BaCe}_{0.87}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ και (δ) $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($T_{\text{πυρ}}=1450^\circ\text{C}$ για 3 h).

Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι κατά τη χρήση του οξειδίου του χαλκού CuO ως υλικού πρόσμιξης για την προώθηση της πυροσυσσωμάτωσης, η πυκνωση των κόκκων μπορεί να προωθηθεί από τη μετάπτωση των φάσεων ως ακολούθως [35]:

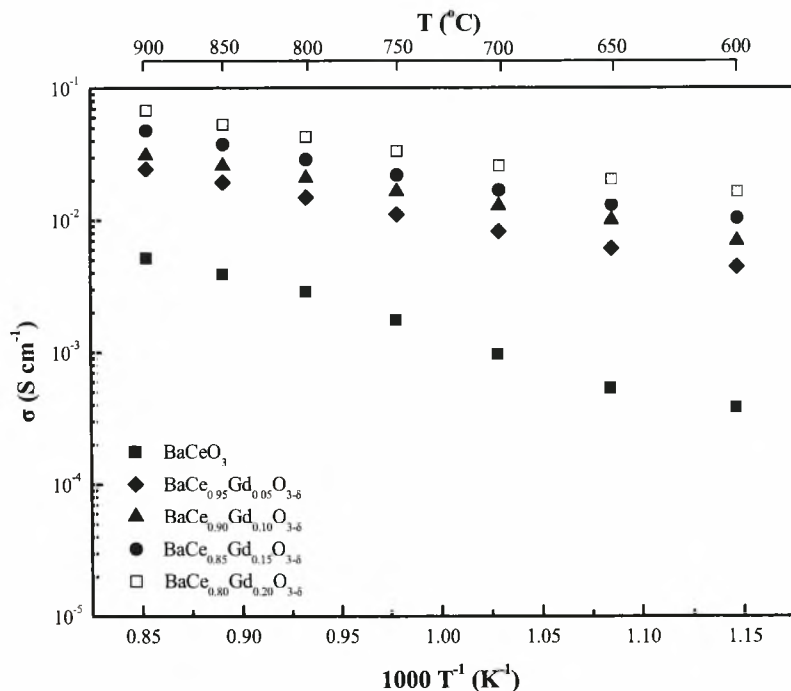


Ένας από τους πιθανούς μηχανισμούς για την προώθηση της πυροσυσσωμάτωσης εξαιτίας της προσθήκης του CuO περιγράφεται στην εργασία των Ran *et al.*, στην οποία αντικείμενο μελέτης αποτέλεσε η επίδραση του οξειδίου του χαλκού στην πυροσυσσωμάτωση κεραμικών βασιζόμενων στην ύττρια [36].

Όσον αφορά στις μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, αρχικά διερευνήθηκε η επίδραση της προσθήκης διαφορετικών ποσοστών της γαδολίνιας στο οξείδιο του δημητρικού βαρίου $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ για το εύρος των συστάσεων $0.00 \leq x \leq 0.20$, καθώς σύμφωνα με τους Bonanos *et al.* το όριο διαλυτότητας του γαδολινίου στο οξείδιο του δημητρικού βαρίου κυμαίνεται μεταξύ $x=0.15-0.20$ [2]. Στο επιλεγμένο εύρος συστάσεων ($0.00 \leq x \leq 0.20$) προκύπτουν μονοφασικά οξείδια περοβσκίτη ορθορομβικής δομής, ενώ σε μεγαλύτερα ποσοστά ($x > 0.20$) σχηματίζονται μικτά

οξειδία τύπου $\text{BaGd}_2\text{O}_4 + \text{BaO}$, τα οποία σε οξειδωτική ατμόσφαιρα καθιστούν το συγκεκριμένο υλικό ασταθές με την πάροδο του χρόνου, απορροφώντας υδρατμούς και διοξείδιο του άνθρακα [37].

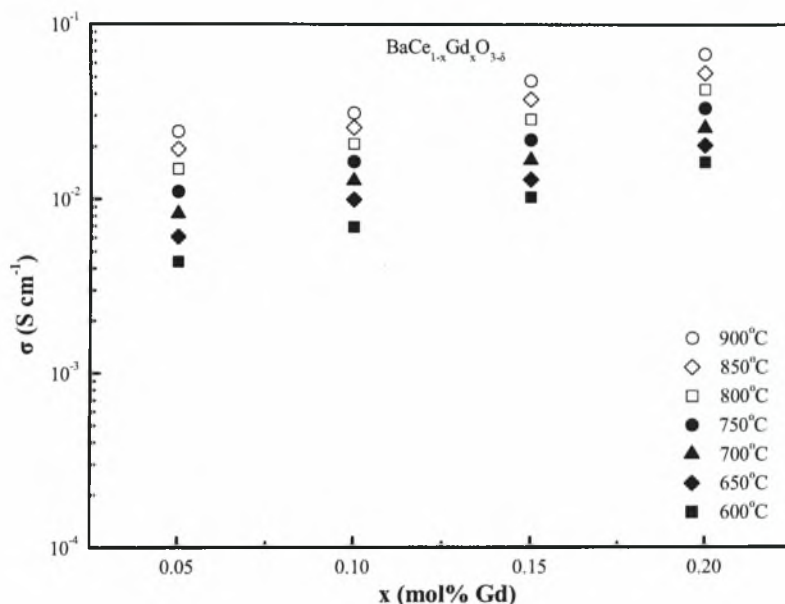
Στα Σχήματα 5.9 και 5.10 παρουσιάζεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας των $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ από τη θερμοκρασία και το ποσοστό του γαδολινίου, σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς. Όπως ήταν αναμενόμενο η αγωγιμότητα των νοθευμένων δειγμάτων μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, είναι εμφανές ότι η ολική αγωγιμότητα αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού του γαδολινίου, καθώς στους 900°C ενώ για το ανόθευτο δείγμα BaCeO_3 αντιστοιχεί σε μόλις 5 mS cm^{-1} , στην περίπτωση του δείγματος $\text{BaCe}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ λαμβάνει τη μέγιστη τιμή των 68 mS cm^{-1} . Στους 800°C η τιμή της αγωγιμότητας για το ίδιο ποσοστό Gd ισούται με 43 mS cm^{-1} .



Σχήμα 5.9: Εξάρτηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ από τη θερμοκρασία σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Στην εργασία των Bonanos *et al.* [2] η μέγιστη τιμή αγωγιμότητας του συστήματος $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ στην ίδια ατμόσφαιρα στους 800°C , παρατηρήθηκε για $x=0.15$ και αντιστοιχούσε στα 43 mS cm^{-1} , γεγονός το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Stevenson *et al.* [1], οι οποίοι δουλεύοντας στην ίδια ατμόσφαιρα, επιβεβαίωσαν ότι η αγωγιμότητα των $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ μεγιστοποιείται

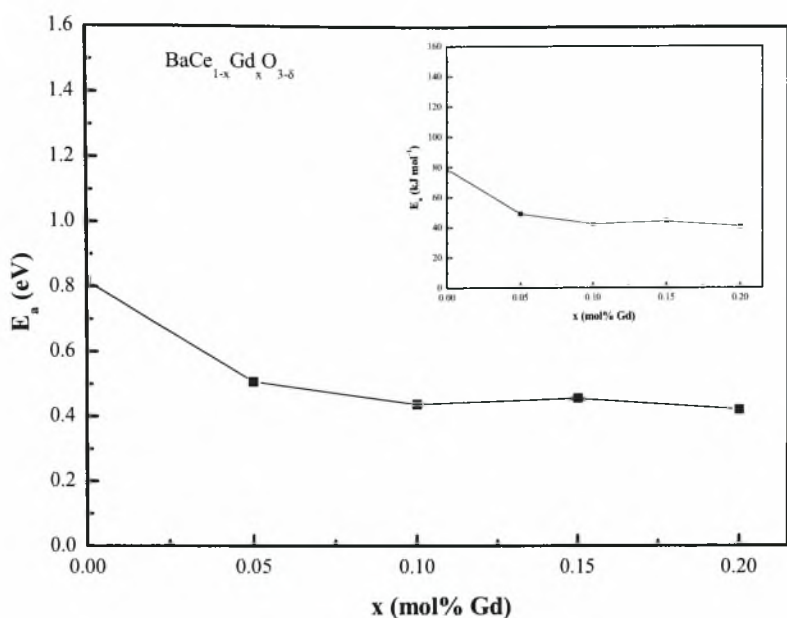
για $x=0.15$. Αντίθετα, στην εργασία των Taniguchi *et al.* η μέγιστη αγωγιμότητα για το συγκεκριμένο σύστημα επιτεύχθηκε για $x=0.25$, ενώ σε συνθήκες λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου για $x=0.20$ [6].



Σχήμα 5.10: Επίδραση της προσθήκης του Gd στην αγωγιμότητα των $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

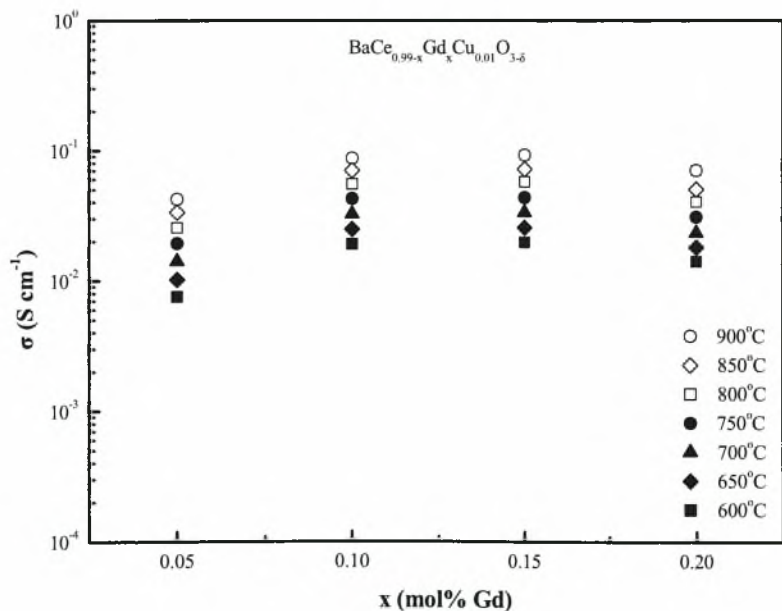
Οι παρατηρούμενες ασυμφωνίες μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων πηγάζουν κατά κύριο λόγο από τις διαφορετικές μεθόδους παρασκευής των δειγμάτων, ιδίως όσον αφορά στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Για παράδειγμα, οι Bonanos *et al.* πραγματοποίησαν τις μετρήσεις αγωγιμότητας σε δείγματα τα οποία είχαν πυροσυσσωματωθεί στους 1475°C για 10 h [2], ενώ οι Taniguchi *et al.* στους 1650°C , επίσης για 10 h [6]. Στο συγκεκριμένο σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι κατά τη σύνθεση των εν λόγω υλικών σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η διαλυτότητα του γαδολινίου στο BaCeO_3 είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα τόσο ο σχηματισμός δευτερευουσών φάσεων όσο και η μεγιστοποίηση της αγωγιμότητας να λαμβάνουν χώρα σε υψηλότερα ποσοστά προσμίξεων [37]. Με τη σειρά τους όμως, τα στερεά διαλύματα τα οποία εμπεριέχουν υψηλά ποσοστά προσμίξεων είναι μετασταθή και με την πάροδο του χρόνου αποσυντίθενται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [37].

Τέλος, οι αντίστοιχες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης συναρτήσει του ποσοστού της γαδολίνιας, οι οποίες προέκυψαν από τη γραμμική παρεμβολή των πειραματικών σημείων του Σχήματος 5.9, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.11.



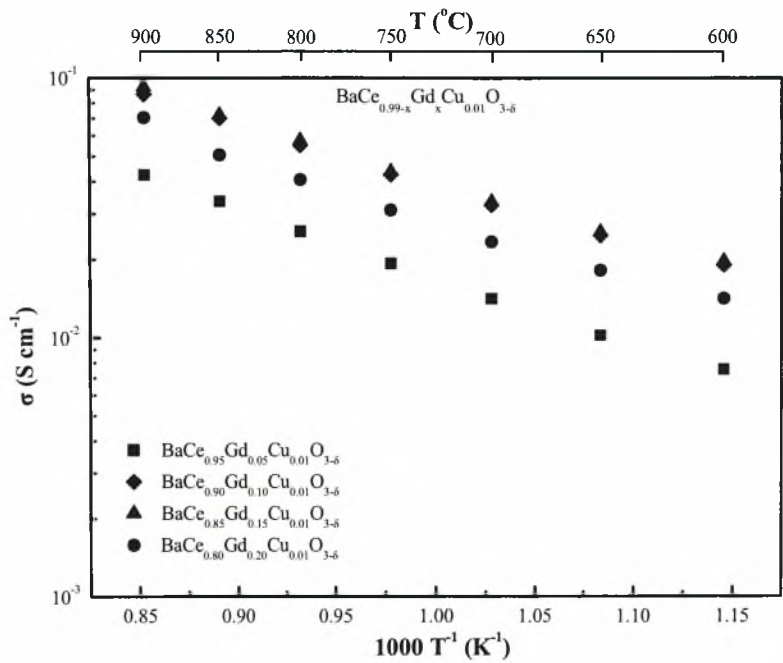
Σχήμα 5.11: Εξάρτηση των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης από το ποσοστό x του Gd στα δείγματα $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ σε ατμόσφαιρα αέρα.

Όσον αφορά στην εξάρτηση της αγωγιμότητας των νοθευμένων με 1 mol% Cu δειγμάτων, $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, από την περιεκτικότητα σε Gd σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς (Σχήμα 5.12), παρατηρείται ότι αυτή μεγιστοποιείται για ποσοστό γαδολινίου $x=0.15$, λαμβάνοντας την τιμή των 92 mS cm^{-1} στους 900°C και των 58 mS cm^{-1} στους 800°C , ενώ για $x=0.10$ κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα.

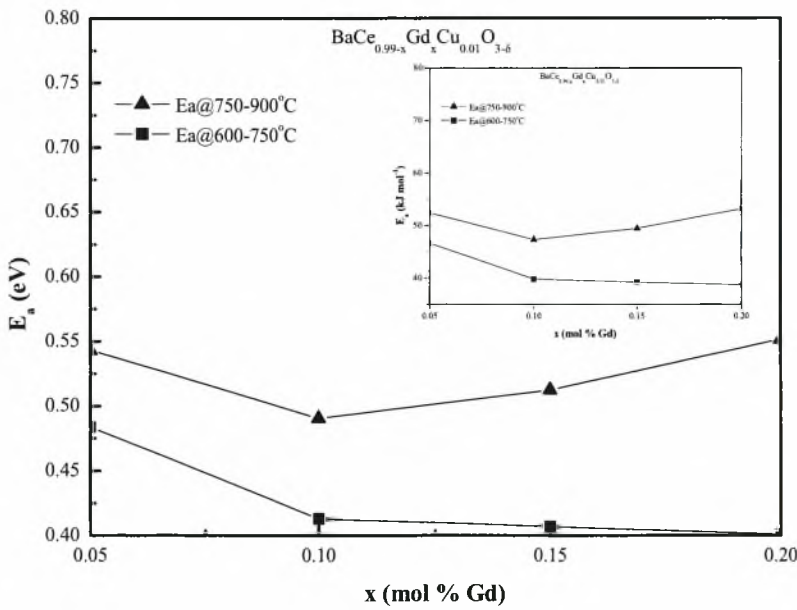


Σχήμα 5.12: Επίδραση της προσθήκης του Gd (x , mol%) στην αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς στο εύρος των $600\text{-}900^\circ\text{C}$.

Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ από τη θερμοκρασία. Οι αντίστοιχες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης οι οποίες προέκυψαν από τη γραμμική παρεμβολή των πειραματικών σημείων του Σχήματος 5.13 παρατίθενται στο Σχήμα 5.14.



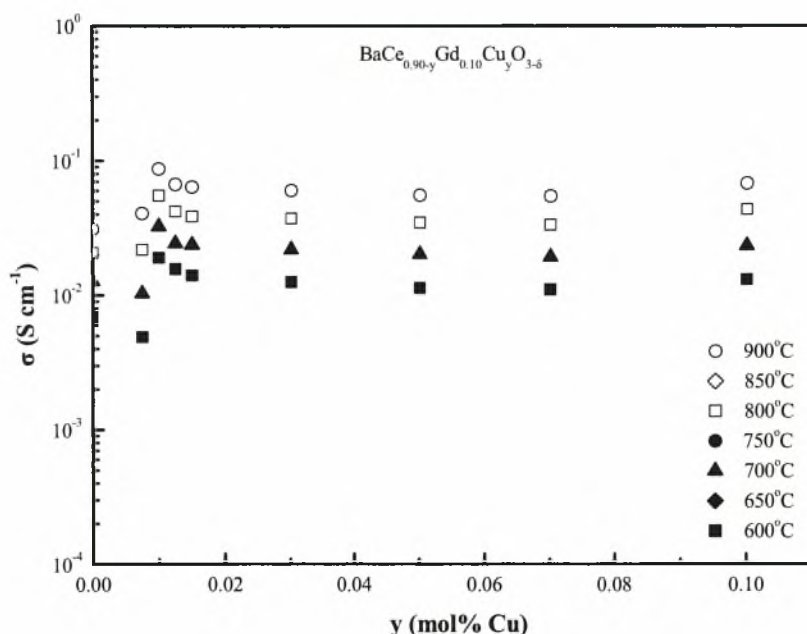
Σχήμα 5.13: Εξάρτηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) από τη θερμοκρασία σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.



Σχήμα 5.14: Εξάρτηση των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης από το ποσοστό x του Gd στα δείγματα $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ σε ατμόσφαιρα αέρα.

Όπως προαναφέρθηκε, οι διαφορές μεταξύ των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης ανάμεσα στα δύο θερμοκρασιακά διαστήματα μπορεί να αποδοθεί στην αλλαγή του μηχανισμού της αγωγιμότητας, η οποία προκύπτει από τη μεταβολής της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου [31-33]. Στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-750°C, η ελάχιστη ενέργεια ενεργοποίησης παρατηρείται στην περίπτωση του $\text{BaCe}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (0.41 eV), ενώ στο εύρος των 750-900°C στην περίπτωση του δείγματος $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (0.49 eV).

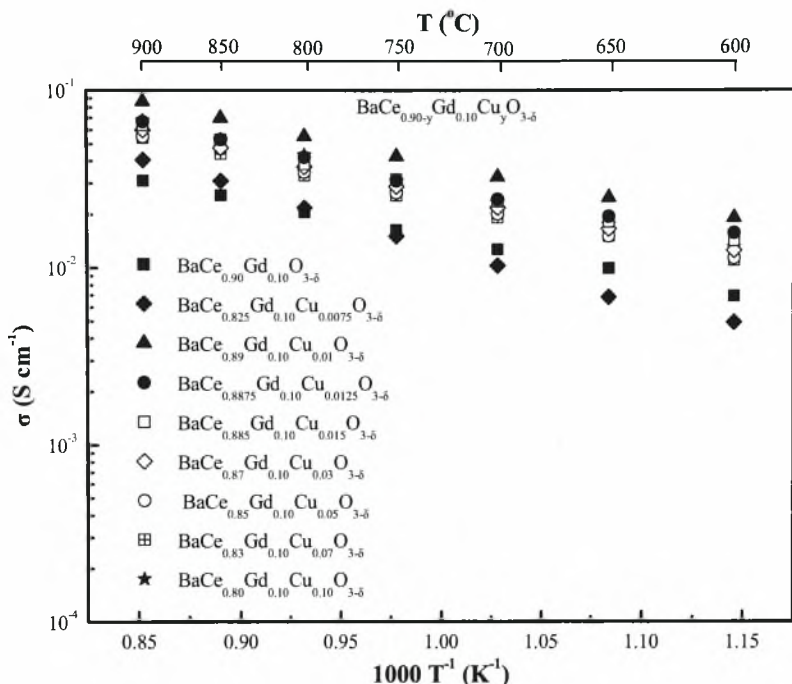
Στη συνέχεια, στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας των $\text{BaCe}_{0.90-y}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ από το ποσοστό του χαλκού (y), για το θερμοκρασιακό εύρος των 600-900°C, σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.



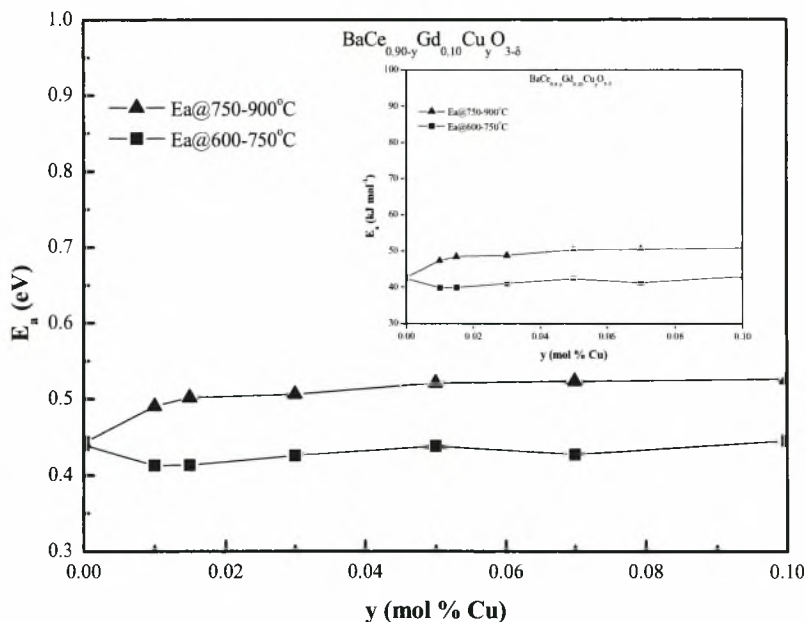
Σχήμα 5.15: Εξάρτηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.90-y}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq y \leq 0.10$) από την περιεκτικότητα σε χαλκό (y), στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-900°C, σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε γαδολίνιο παραμένει σταθερή στα 10 mol%. Στην προκειμένη περίπτωση, η αγωγιμότητα μεγιστοποιείται για $y=0.01$ ($\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$) λαμβάνοντας την τιμή των 87 mS cm⁻¹ στους 900°C και των 19 mS cm⁻¹ στους 600°C. Στο εύρος των συστάσεων $0.0125 < y < 0.07$, παραμένει πρακτικά σταθερή, ενώ η μικρή αύξηση της αγωγιμότητας για $y=0.1$, σχετίζεται με την εμφάνιση επιπρόσθετων φάσεων, πιθανότατα συμπλόκων, συμπεριλαμβανομένων οξειδίων του χαλκού, τα οποία παρουσιάζουν υψηλές τιμές ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας [38]. Οι τιμές της αγωγιμότητας του συστήματος $\text{BaCe}_{0.90-y}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$

συναρτήσει της θερμοκρασίας παρατίθενται στο Σχήμα 5.16, ενώ οι αντίστοιχες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης συναρτήσει του ποσοστού του Cu παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.17. Είναι εμφανές ότι η σταδιακή αύξηση του ποσοστού του χαλκού επιφέρει μικρή αύξηση των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης στο εύρος των 750-900°C.

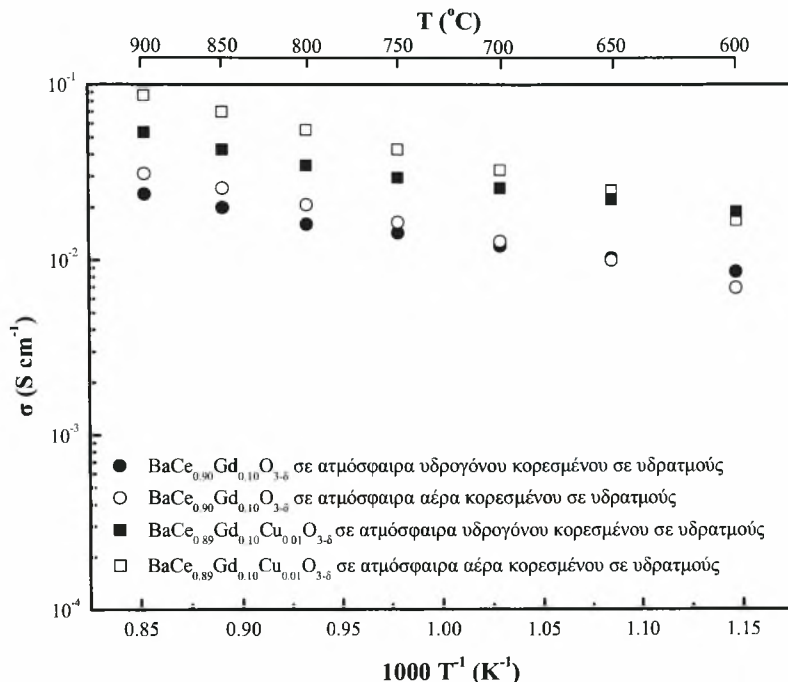


Σχήμα 5.16: Εξάρτηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων BaCe_{0.90-y}Gd_{0.10}Cu_yO_{3-δ} (0.00≤y≤0.10) από τη θερμοκρασία σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.



Σχήμα 5.17: Εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης από το ποσοστό του χαλκού στα δείγματα BaCe_{0.90-y}Gd_{0.10}Cu_yO_{3-δ}, σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Τέλος, στο Σχήμα 5.18 παρατίθεται ένα συγκριτικό διάγραμμα των τιμών της αγωγιμότητας για τα δείγματα $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ και $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ τόσο σε ατμόσφαιρα αέρα, όσο και υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.



Σχήμα 5.18: Εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία για τα δείγματα $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ και $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ σε διαφορετικές ατμόσφαιρες.

Στην περίπτωση του νοθευμένου με 1 mol% Cu δείγματος, οι τιμές της αγωγιμότητας οι οποίες ελήφθησαν και στις δύο ατμόσφαιρες είναι υψηλότερες σε σχέση με το $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην αύξηση της πυκνότητας του δείγματος, όπως διαπιστώθηκε και από τις αναλύσεις της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Σχήματα 5.8(α) και (β)). Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, στις χαμηλές θερμοκρασίες (600-700°C), οι τιμές της αγωγιμότητας για τα νοθευμένα με χαλκό δείγματα είναι παραπλήσιες στις δύο διαφορετικές ατμόσφαιρες. Εντούτοις, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η αγωγιμότητα των δειγμάτων σε ατμόσφαιρα υδρογόνου, είναι μικρότερη συγκριτικά με του αέρα. Στη μέγιστη εξεταζόμενη θερμοκρασία των 900°C, σε αναγωγική ατμόσφαιρα, η αγωγιμότητα αντιστοιχεί σε 54 mS cm^{-1} , ενώ σε οξειδωτική σε 87 mS cm^{-1} . Η παρατηρηθείσα συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία αγωγιμότητας οπών στην περίπτωση της οξειδωτικής ατμόσφαιρας. Σύμφωνα με τους Shimura *et al.* η αγωγιμότητα των οπών εξαρτάται από τη συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου,

οι οποίες εισάγονται κατά τη νόθευση του δημητρικού βαρίου με το τρισθενές ιόν του γαδολινίου (Gd^{3+}) και από τη μερική πίεση του οξυγόνου [39].

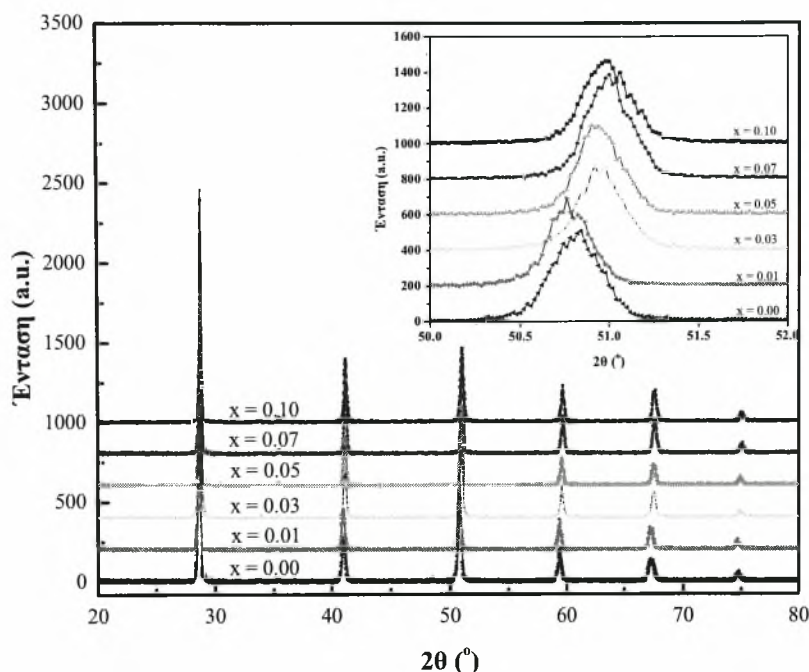
Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν στη συγκεκριμένη παράγραφο του 5^{ου} Κεφαλαίου, όσον αφορά στην επίδραση του χαλκού ως πρόσμιξη πυροσυσσωμάτωσης του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα: (i) Η μερική υποκατάσταση της δημήτριας στα κεραμικά υλικά τύπου $BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ (BCG) από μικρά ποσοστά οξειδίου του χαλκού, επιτρέπει τη μείωση της θερμοκρασίας πύρωσης κατά $250^{\circ}C$ και της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης κατά $150^{\circ}C$. (ii) Στα νοθευμένα με χαλκό δείγματα παρατηρείται μεγαλύτερη πυκνότητα (κατά 10-11% σε σχέση με το BCG) και μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κόκκων. (iii) Επιπρόσθετα, η παρουσία του χαλκού επιφέρει σημαντική αύξηση της αγωγιμότητας. Πιο συγκεκριμένα, στη μέγιστη εξεταζόμενη θερμοκρασία των $900^{\circ}C$ και σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, ενώ η ολική αγωγιμότητα του συστήματος $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\delta}$ έλαβε τη μέγιστη τιμή των 68 mS cm^{-1} για $x=0.2$, στις ίδιες πειραματικές συνθήκες, το σύστημα $BaCe_{0.99-x}Gd_xCu_{0.01}O_{3-\delta}$ παρουσίασε αγωγιμότητα της τάξεως των 92 mS cm^{-1} για $x=0.15$. Τέλος, κατά τη μελέτη της αγωγιμότητας σε ατμόσφαιρα αέρα για διαφορετικά ποσοστά πρόσμιξης χαλκού και για σταθερή περιεκτικότητα σε γαδολίνια 10 mol%, $BaCe_{0.90-y}Gd_{0.10}Cu_yO_{3-\delta}$ ($0.00 \leq y \leq 0.10$), η μέγιστη τιμή κατεγράφη στην περίπτωση του $BaCe_{0.89}Gd_{0.10}Cu_{0.01}O_{3-\delta}$ (87 mS cm^{-1} και 17 mS cm^{-1} στους $900^{\circ}C$ και $600^{\circ}C$, αντίστοιχα).

5.3.3 Επίδραση της προσθήκης διαφορετικών ποσοστών του Co στις ιδιότητες του $BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 5.3.1, από το σύνολο των οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης $MO_x = Cu, Ni, Zn, Fe, Co, Ti$ που μελετήθηκαν, εκείνο το οποίο επιφέρει τη μεγαλύτερη βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του $BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ είναι εκείνο του χαλκού. Ωστόσο, όπως διαπιστώθηκε, τα εξεταζόμενα οξείδια στο σύνολό τους επιφέρουν μείωση των θερμοκρασιών πύρωσης και πυροσυσσωμάτωσης και αύξηση της πυκνότητας των κεραμικών κατά την εισαγωγή τους σε μικρά ποσοστά (1 mol% στη θέση της δημήτριας). Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί

εκτενέστερα η επίδραση διαφορετικών ποσοστών πρόσμιξης του κοβαλτίου στις ιδιότητες του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου.

Τα φάσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.90-x}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) τα οποία παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο αντίδρασης στερεάς κατάστασης (βλ. § 5.2) [40], παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.19, ενώ στο ένθετο σχήμα παρατίθεται η μεγέθυνση των φασμάτων για το εύρος των γωνιών σάρωσης $2\theta=50-52^\circ$. Στο σύνολό τους, τα φάσματα XRD εμφανίζουν κορυφές του δημητρικού βαρίου περοβσκιτικής δομής με ορθορομβική συμμετρία (*Pmcn*), δίχως την παρουσία φάσεων ακαθαρσιών.



Σχήμα 5.19: Φάσματα XRD των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ και $\text{BaCe}_{0.90-x}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 < x \leq 0.10$) πυροσυσσωματωμένα στους 1450°C για 3 h.

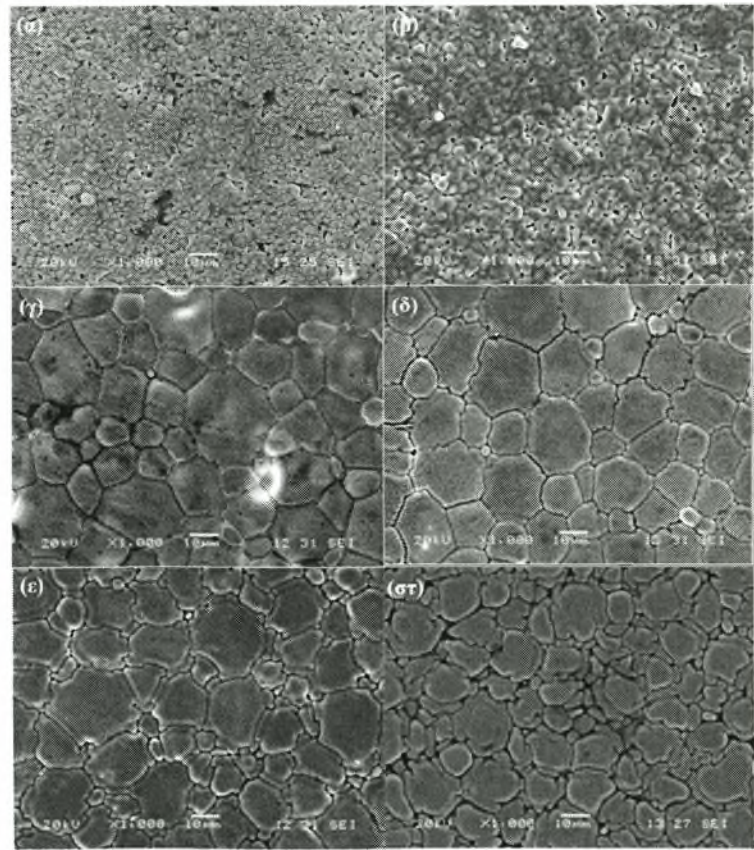
Οι αντίστοιχες πλεγματικές σταθερές, ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας και η σχετική πυκνότητα των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3. Είναι εμφανές ότι για ποσοστό πρόσμιξης του κοβαλτίου άνω του 1 mol%, ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο. Πιο συγκεκριμένα, η θέση της κορυφής μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες γωνίες περίθλασης. Η παρατηρηθείσα συμπεριφορά είναι αναμενόμενη, λόγω της μικρότερης ιοντικής ακτίνας του Co^{2+} ($R^{\text{IV}}=0.75 \text{ \AA}$) σε σχέση με εκείνης του δημήτριου ($R^{\text{IV}}=0.87 \text{ \AA}$). Η περιοχή της ομοιογένειας στο σύστημα $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ είναι ευρύτερη σε σχέση με άλλους ηλεκτρολύτες οι οποίοι βασίζονται στη δημήτρια (CeO_2), εξαιτίας

του γεγονότος ότι η μέγιστη διαλυτότητα του οξειδίου του κοβαλτίου στην τελευταία αντιστοιχεί σε ~3 mol% στους 1580°C [41].

Πίνακας 5.3: Πλεγματικές σταθερές, όγκος μοναδιαίας κυψελίδας και σχετική πυκνότητα (ρ_{rel}) των δειγμάτων $BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ πυροσυσσωματωμένων στους 1600°C και 1450°C και των νοθευμένων με κοβάλτιο $BaCe_{0.90-x}Gd_{0.10}Co_xO_{3-\delta}$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) πυροσυσσωματωμένων στους 1450°C (*Pmcn*).

Δείγμα	Πλεγματικές σταθερές μοναδιαίας κυψελίδας, nm			Όγκος, nm ³	$\rho_{rel.}\%$
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
$BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ ($T_{\text{πυρ.}}=1600^\circ\text{C}$)	0.8770(5)	0.6221(9)	0.6244(3)	0.3407(6)	86
$BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ ($T_{\text{πυρ.}}=1450^\circ\text{C}$)	0.8780(9)	0.6235(8)	0.6219(0)	0.3405(3)	81
$BaCe_{0.89}Gd_{0.10}Co_{0.01}O_{3-\delta}$	0.8799(1)	0.6216(1)	0.6234(0)	0.3409(8)	96
$BaCe_{0.87}Gd_{0.10}Co_{0.03}O_{3-\delta}$	0.8775(8)	0.6209(7)	0.6190(9)	0.3378(8)	97
$BaCe_{0.85}Gd_{0.10}Co_{0.05}O_{3-\delta}$	0.8780(2)	0.6207(8)	0.6193(0)	0.3375(6)	96
$BaCe_{0.83}Gd_{0.10}Co_{0.07}O_{3-\delta}$	0.8737(7)	0.6201(7)	0.6190(3)	0.3354(5)	96
$BaCe_{0.80}Gd_{0.10}Co_{0.10}O_{3-\delta}$	0.8724(2)	0.6198 (5)	0.6199(1)	0.3352(3)	94

Η μορφολογία των δειγμάτων $BaCe_{0.90-x}Gd_{0.10}Co_xO_{3-\delta}$ ($0.00\leq x\leq 0.10$) προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Οι αντίστοιχες μικρογραφίες SEM παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.20.

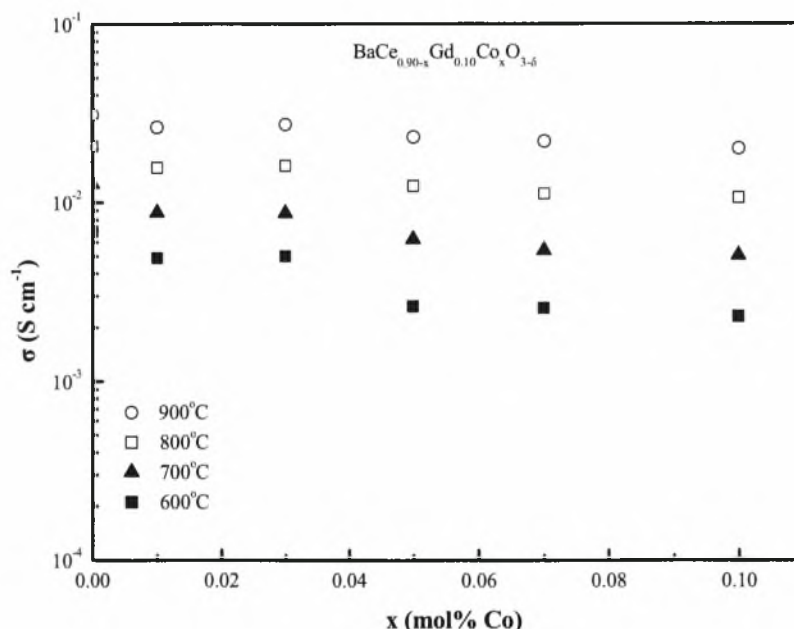


Σχήμα 5.20: Μικρογραφίες SEM των δειγμάτων $BaCe_{0.90-x}Gd_{0.10}Co_xO_{3-\delta}$ (α) $x = 0.00$ ($T_{\text{πυρ}} = 1600^\circ\text{C}$) και (β) $x = 0.01$, (γ) $x = 0.03$, (δ) $x = 0.05$, (ε) $x = 0.07$ και (στ) $x = 0.10$ ($T_{\text{πυρ}} = 1450^\circ\text{C}$).

Όλα τα παρασκευασθέντα κεραμικά υλικά είναι μονοφασικά. Όπως μπορεί να διαπιστώσει κανείς, απουσία κοβαλτίου το μέγεθος του κόκκου αντιστοιχεί σε ~2 μm (Σχ. 5.20(α)), ενώ κατά την προσθήκη του σε ποσοστό $x=0.01$ αντιστοιχεί περίπου σε 3-7 μm και για μεγαλύτερες συστάσεις ($x>0.01$) σε άνω των 10 μm . Ταυτόχρονα, παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας, καθώς όπως είναι εμφανές στα Σχήματα 5.20 (γ)-(ζ), δεν υπάρχει σχεδόν καθόλου πορώδες.

Στο συγκεκριμένο σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι στην πρόσφατη εργασία των Azimova *et al.* βρέθηκε επίσης ότι η χρήση του κοβαλτίου ως υλικού νόθευσης αποτελεί αποτελεσματική τεχνική για την μείωση της απαιτούμενης θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης κατά το σχηματισμό πυκνών πρωτονιακών κεραμικών υλικών του τύπου $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}(\text{Y},\text{Yb})_{0.1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$. Στην εν λόγω εργασία, κατά την προσθήκη 10 at.% Co επιτεύχθηκε μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης στους 1100°C [42].

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 5.21 παρατίθενται οι μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα νοθευμένα οξείδια συναρτήσει της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο, σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-900°C.



Σχήμα 5.21: Ισόθερμες καμπύλες αγωγιμότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας σε Co για τα δείγματα $\text{BaCe}_{0.90-x}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.10$) σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

Εξαιτίας του γεγονότος ότι η σχετική πυκνότητα του ανόθευτου $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ πυροσυσσωματωμένου στους 1450°C ήταν χαμηλή (81%, βλ. Πίνακα 5.3), οι τιμές της αγωγιμότητας για τα νοθευμένα με Co δείγματα συγκρίνονται με εκείνες του

δείγματος $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ το οποίο πυροσυσσωματώθηκε στους 1600°C (§5.3.1 και §5.3.2). Στην περίπτωση του $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$, οι τιμές της αγωγιμότητας στους 600°C και 900°C αντιστοιχούν σε 7 και 31 mS cm^{-1} αντίστοιχα, ενώ στην περίπτωση του $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ($T_{\text{πυρ.}}=1450^\circ\text{C}$), σε 5 και 25 mS cm^{-1} . Τέλος, όσον αφορά στο δείγμα με το μέγιστο ποσοστό πρόσμιξης κοβαλτίου ($\text{BaCe}_{0.80}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$) οι αντίστοιχες τιμές είναι 2 και 20 mS cm^{-1} .

Σύμφωνα με τα συγκεκριμένα αποτελέσματα, είναι εμφανές ότι η παρουσία του κοβαλτίου σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς επιφέρει, έστω και σε μικρό βαθμό, μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των οξειδίων του δημητρικού βαρίου νοθευμένου με γαδολίνια. Εντούτοις, σε υψηλότερες θερμοκρασίες (στους 800 και 900°C) η εν λόγω επίδραση γίνεται πιο ήπια καθώς η διαφορά μεταξύ των μετρούμενων τιμών γίνεται μικρότερη. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του Cu (βλ. Σχήμα 5.15), παρόλο που στην περίπτωση του χαλκού, η προσθήκη του χαρακτηρίζεται εκτός των άλλων από το πλεονέκτημα της αύξησης της αγωγιμότητας.

Σύμφωνα με τους Dontsov *et al.* [43], οι οποίοι διερεύνησαν τη μεταβολή των φάσεων στο σύστημα $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2\text{--CoO}$, η διάλυση του Co^{2+} στη δημήτρια (CeO_2), είτε στις θέσεις υποκατάστασης (*substitution sites*), είτε στις ενδιάμεσες θέσεις (*interstitial sites*) εξαρτάται από το ποσοστό πρόσμιξης. Στην συγκεκριμένη εργασία τα ιόντα του κοβαλτίου παρέμεναν κυρίως στις θέσεις υποκατάστασης για ποσοστά πρόσμιξης μικρότερα από 5%. Στην εργασία των Zhang *et al.* [27], όπου αντικείμενο μελέτης αποτέλεσε η πυροσυσσωμάτωση και η αύξηση του μεγέθους των κόκκων της δημήτριας κατά τη νόθευσή της με οξείδιο του κοβαλτίου, η αντίδραση αντικατάστασης με συμβολισμό Kröger-Vink περιγράφεται ως ακολούθως:

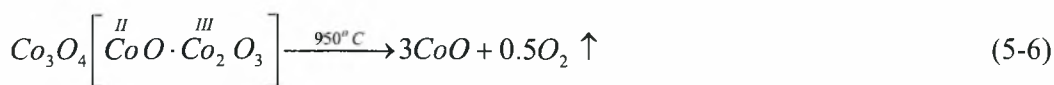


Στην εργασία των Lewis *et al.* [44] αναφέρεται η εξής αντίδραση:



Ωστόσο, στην παρούσα περίπτωση η παραπάνω αντίδραση δε λαμβάνει χώρα, καθώς όταν η θερμοκρασία πύρωσης είναι μεγαλύτερη των 950°C το τρισθενές κοβάλτιο Co^{3+} γίνεται δισθενές (Co^{2+}) [27], σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:





Σε μία σειρά εργασιών που έχουν δημοσιευθεί στη διεθνή βιβλιογραφία, έχει επίσης αναφερθεί ότι κατά τη νόθευση συγκεκριμένων περοβσκιτών με κοβάλτιο, ο τελευταίος είναι δισθενής. Στην εργασία των Trofimenko *et al.* [45] βρέθηκε ότι, κατά τη μερική υποκατάσταση του Ga από το Co στον περοβσκίτη $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ (LSGM) σε ατμόσφαιρα αέρα, σχηματίζεται κυβική περοβσκιτική δομή για συστάσεις έως 0.1 mol% Co και εξαγωνική για συστάσεις μεταξύ 0.2 και 0.3 mol% Co. Σε μερικές πιέσεις οξυγόνου όμως χαμηλότερες των 10^{-6} Pa, η αύξηση του λόγου $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+4}$ είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό κυβικών δομών για όλες τις συστάσεις. Το Co^{+2} διαλύθηκε στο κυβικό πλέγμα του LSGM, μειώνοντας τον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας [45]. Οι Ishihara *et al.* [46] διερεύνησαν την επίδραση της προσθήκης συγκεκριμένων κατιόντων μετάλλων μετάπτωσης στην αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου του περοβσκίτη $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$. Στη συγκεκριμένη εργασία βρέθηκε ότι η προσθήκη του κοβαλτίου, το οποίο είναι δισθενές και καταλαμβάνει τη θέση του Ga, ενισχύει την ιοντική αγωγιμότητα.

Προφανώς, στην παρούσα περίπτωση οι σχηματιζόμενες κενές θέσεις οξυγόνου (αντίδραση 5-3), οι οποίες καθορίζουν τις τιμές της ιοντικής αγωγιμότητας, μειώνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του κοβαλτίου. Η μικρή μεταβολή στις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, η οποία παρατηρείται στο Σχήμα 5.21, μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι μέρος των κατιόντων του κοβαλτίου καταλαμβάνουν ορισμένες εκ των κενών θέσεων οξυγόνου [44] σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



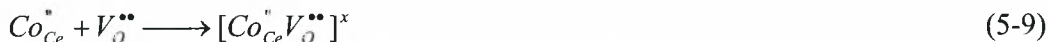
η οποία σε συνδυασμό με την αντίδραση (5-3), λαμβάνει την ακόλουθη μορφή:



γεγονός το οποίο αποτελεί μία πιθανή εξήγηση για τη μικρή μείωση που επιφέρει η προσθήκη του κοβαλτίου στην αγωγιμότητα του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου.

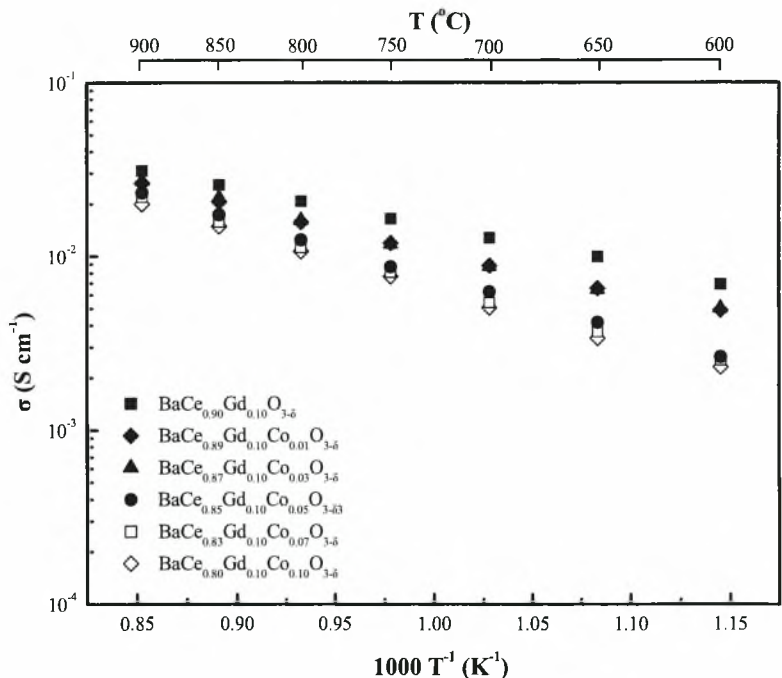
Ένας δεύτερος μηχανισμός στον οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί το παρατηρούμενο «πλατό» των ισόθερμων καμπυλών εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από την

περιεκτικότητα σε Co, αποτελεί ο σχηματισμός σταθερών ουδέτερων συμπλόκων (*stable neutral complexes*), τα οποία σύμφωνα με τον J.A. Kilner δύνανται να σχηματισθούν στην περίπτωση μεγάλων συγκεντρώσεων ατελειών [38]:



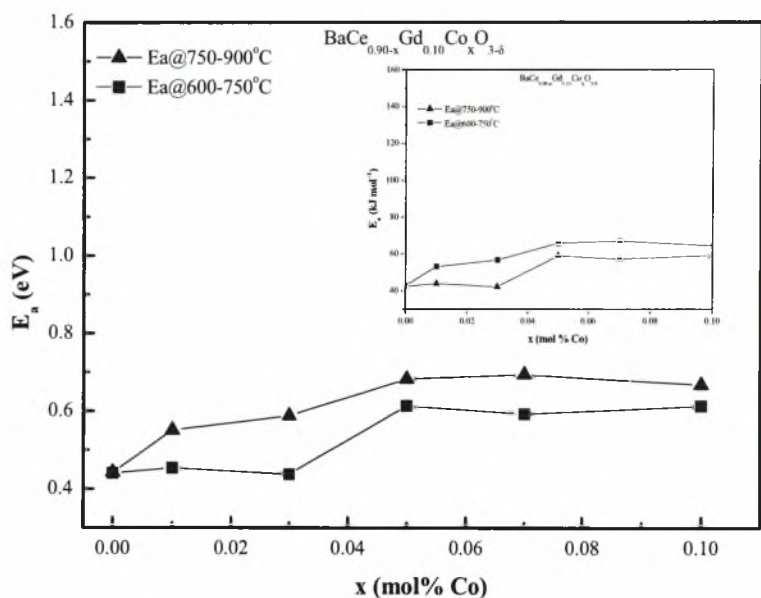
Κατά το σχηματισμό των συγκεκριμένων συμπλόκων, οι κενές θέσεις του οξυγόνου δεν είναι διαθέσιμες να συμμετάσχουν στη διεργασία της αγωγής και κατά συνέπεια η συγκέντρωση των ελεύθερων κενών θέσεων μειώνεται [38].

Στο Σχήμα 5.22 παρουσιάζονται οι τιμές της ολικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας των BaCe_{0.90-x}Gd_{0.10}Co_xO_{3-δ} (0.00≤x≤0.10) σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία δεν μπορεί να θεωρηθεί γραμμική. Η παρατηρηθείσα μη γραμμικότητα μπορεί να αποδοθεί όπως προαναφέρθηκε στις παραγράφους 5.3.1 και 5.3.2 στη μεταβολή του μηχανισμού της αγωγιμότητας, εξαιτίας της μεταβολής της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου (των οπών, των πρωτονίων και των ιόντων οξυγόνου), η οποία εξαρτάται από την ατμόσφαιρα και τη θερμοκρασία [38].



Σχήμα 5.22: Εξάρτηση της ολικής αγωγιμότητας των δειγμάτων BaCe_{0.9-x}Gd_{0.1}Co_xO_{3-δ} (0.00<x≤0.10) σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς.

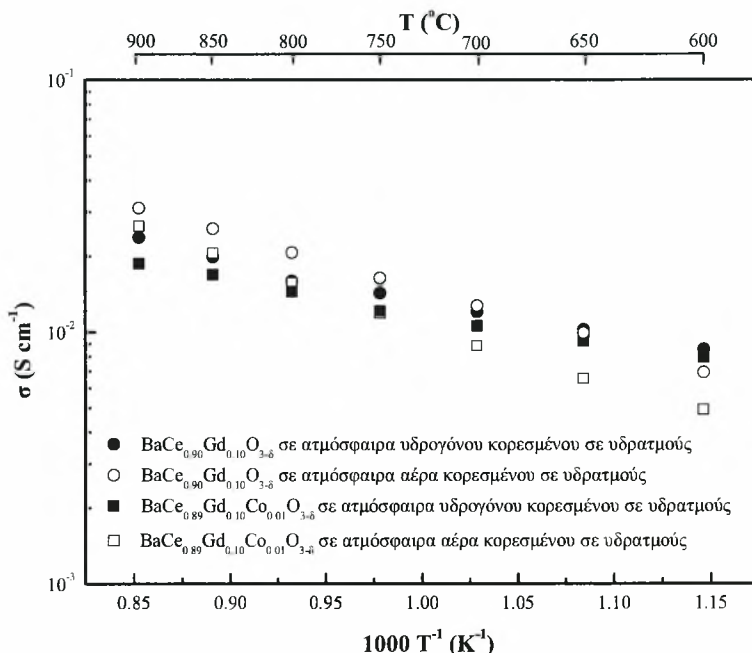
Στο Σχήμα 5.23 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης οι οποίες υπολογίσθηκαν βάσει των δεδομένων του Σχήματος 5.22 για τα διαφορετικά θερμοκρασιακά εύρη των 600-750°C και 750-900°C όπου η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά γραμμική. Όσον αφορά στα νοθευμένα με Co δείγματα, στο υψηλό θερμοκρασιακό εύρος, η ελάχιστη τιμή της E_a παρατηρείται στην περίπτωση του $BaCe_{0.89}Gd_{0.10}Co_{0.01}O_{3-\delta}$, και αντιστοιχεί σε 0.55 eV, ενώ στο εύρος των 600-750°C, στην περίπτωση του δείγματος $BaCe_{0.87}Gd_{0.10}Co_{0.03}O_{3-\delta}$ η οποία ισούται με 0.44 eV. Μετά από τις συγκεκριμένες ελάχιστες τιμές, η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του κοβαλτίου έως 7 και 5 mol%, αντίστοιχα, και στη συνέχεια μειώνεται και πάλι. Η εξάρτηση της E_a από τη συγκέντρωση της πρόσμιξης σχετίζεται με σύμπλοκα ατελειών [38, 47].



Σχήμα 5.23: Τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης της ολικής αγωγιμότητας των δειγμάτων $BaCe_{0.90-x}Gd_{0.10}Co_xO_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.10$) συναρτήσει της περιεκτικότητας σε Co για τα θερμοκρασιακά εύρη των 600-750°C και 750-900°C.

Τέλος, στο Σχήμα 5.24 παρουσιάζεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων $BaCe_{0.90-x}Gd_{0.10}Co_xO_{3-\delta}$ ($x=0.00, 0.01$) από τη θερμοκρασία τόσο σε ατμόσφαιρα αέρα, όσο και σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς (3 vol.% H_2O+H_2). Οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του νοθευμένου δείγματος είναι μικρότερες σε σχέση με εκείνες του $BaCe_{0.90-x}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Εντούτοις, η παρατηρηθείσα διαφορά στην περίπτωση του υδρογόνου είναι αρκετά μικρότερη,

γεγονός το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα των Ma *et al.*, οι οποίοι επίσης βρήκαν ότι σε οξειδωτική ατμόσφαιρα το κοβάλτιο (1 mol% Co) επιφέρει μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των κεραμικών $\text{BaCe}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{2.9}$, ενώ σε αναγωγική ατμόσφαιρα οι τιμές της αγωγιμότητας του ανόθευτου και νοθευμένου με κοβάλτιο δείγματος είναι σχεδόν ίδιες [48].



Σχήμα 5.24: Εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ και $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ από τη θερμοκρασία, σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς και υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.

Τα οξειδία του δημητρικού βαρίου σε οξειδωτική ατμόσφαιρα παρουσιάζουν μικτή αγωγιμότητα: ιόντων οξυγόνου, πρωτονίων και ηλεκτρονιακών οπών [47]. Η μείωση της αγωγιμότητας κατά την εισαγωγή του κοβαλτίου μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το κοβάλτιο δύναται να αλλάξει την οξειδωτική του κατάσταση, «παγιδεύοντας» τις οπές των ηλεκτρονίων, οι οποίες δημιουργούνται από την ακόλουθη αντίδραση:



με άμεση συνέπεια τη μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας [18]:



Στην εργασία των Shimura *et al.* [39] όπου εξετάστηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα των περοβσκιτών $\text{BaCe}_a\text{Y}_b\text{Me}_c\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Mn, Co, Fe; $a+b+c=1$) διαπιστώθηκε ότι σε περιβάλλον αέρα η αγωγιμότητα τους μειώνεται με την προσθήκη μετάλλων

μετάπτωσης. Επιπλέον, βρέθηκε ότι τα συγκεκριμένα δείγματα παρουσιάζουν ιοντική αγωγιμότητα (ιόντων οξυγόνου και πρωτονίων) σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς και ότι η προσθήκη οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης δεν επηρεάζει τον χαρακτήρα της ολικής αγωγιμότητας.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των νοθευμένων με γαδολίνια οξειδίων του δημητρικού βαρίου (δίχως ή με την προθήκη του κοβαλτίου) είναι σχετικά υψηλότερες σε ατμόσφαιρα υδρογόνου σε σχέση με τις αντίστοιχες σε ατμόσφαιρα αέρα. Ταυτόχρονα, σε υψηλές θερμοκρασίες η αγωγιμότητα των εν λόγω συστημάτων είναι υψηλότερη στην περίπτωση του αέρα. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά έχει επίσης παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία και για άλλους περοβσκίτες οι οποίοι παρουσιάζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα [39, 49]. Σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (600-750°C) και σε αναγωγική ατμόσφαιρα είναι πρακτικά ιοντικοί αγωγοί και χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές πρωτονιακής αγωγιμότητας και αγωγιμότητας ιόντων οξυγόνου. Στην εργασία των N. Sharova και V. Gorelov βρέθηκε ότι ο φαινομενικός αριθμός μεταφοράς πρωτονίων (*apparent transfer number for protons*), t_H , στην περίπτωση του περοβσκίτη $BaCe_{0.85}Gd_{0.15}O_{3-\delta}$ στους 700°C αντιστοιχεί σε 0.55 σε αναγωγική ατμόσφαιρα, ενώ σε οξειδωτική σε 0.35 [49], γεγονός το οποίο εξηγεί την παρατηρούμενη συμπεριφορά της αγωγιμότητας στο Σχήμα 5.24 για το χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος. Αντίθετα, σε υψηλότερες θερμοκρασίες και παρουσία αέρα αυξάνονται τόσο η αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου όσο και η αγωγιμότητα οπών, με την ταυτόχρονη σημαντική μείωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας [49].

Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στη συγκεκριμένη παράγραφο, όσον αφορά στη χρήση του οξειδίου του κοβαλτίου ως υλικού πρόσμιξης για το νοθευμένο με γαδολίνια δημητρικό βάριο ($BaCe_{0.90-x}Gd_{0.10}Co_xO_{3-\delta}$, $x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$), μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα: (i) Η προσθήκη του κοβαλτίου επιφέρει αύξηση της πυκνότητας. Πιο συγκεκριμένα, η πυκνότητα του δείγματος $BaCe_{0.87}Gd_{0.10}Co_{0.03}O_{3-\delta}$ βρέθηκε ίση με ~97%, γεγονός το οποίο αντιστοιχεί σε αύξηση της τάξεως του 19.8% σε σχέση με το δείγμα $BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ πυροσυσσωματωμένο στους 1450°C και 13% σε σχέση με το δείγμα $BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ πυροσυσσωματωμένο στους 1600°C. (ii) Σύμφωνα με τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X, όλα τα δείγματα στο εύρος των συστάσεων $x=0.00-$

0.10 είναι μονοφασικά, ενώ σύμφωνα με τις αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης το κοβάλτιο οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των κόκκων. (iii) Τέλος, σύμφωνα με τις μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας, στο εύρος των θερμοκρασιών 600-900°C το κοβάλτιο επιφέρει μείωση της αγωγιμότητας σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς. Ωστόσο, σε αναγωγική ατμόσφαιρα η εν λόγω μείωση είναι αρκετά μικρή στην περίπτωση του δείγματος $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το κοβάλτιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσμιξη πυροσυσσωμάτωσης του νοθευμένου με γαδολίνιο δμητρικού βαρίου.

5.4 Συμπεράσματα

Αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου αποτέλεσε η επίδραση της προσθήκης διαφόρων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, MO_x (όπου $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}$ και Ti), στα δομικά χαρακτηριστικά και στις ηλεκτρικές ιδιότητες του νοθευμένου με γαδολίνια δμητρικού βαρίου ($\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$). Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα η εισαγωγή των συγκεκριμένων προσμίξεων σε μικρές συγκεντρώσεις (1 mol% στη θέση B του περοβσκίτη ABO_3) επιφέρει τη μείωση τόσο της θερμοκρασίας πύρωσης, όσο και της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης κατά ~250°C και ~150°C, αντιστοίχως, επιτρέποντας την παρασκευή στερεών οξειδίων με ικανοποιητική πυκνότητα. Η σχετική πυκνότητα των παρασκευασθέντων υλικών αντιστοιχεί σε ~95% στις περιπτώσεις του χαλκού (Cu), του νικελίου (Ni) και του κοβαλτίου (Co), σε ~91% στις περιπτώσεις του ψευδαργύρου (Zn) του τιτανίου (Ti) και του σιδήρου (Fe), ενώ στην περίπτωση του μη νοθευμένου δείγματος $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ η αντίστοιχη τιμή είναι ~86%. Επιπλέον, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ τα οποία πυροσυσσωματώθηκαν στους 1450°C είναι συγκρίσιμη με εκείνη του $\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$, με θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης τους 1600°C, τόσο σε οξειδωτική όσο και σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη Cu, Zn, ή Ni επιφέρει αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Από τη σύγκριση των εξεταζόμενων υλικών βρέθηκε ότι το νοθευμένο με Cu παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας [28].

Κατά την εκτενέστερη μελέτη της επίδρασης του Cu σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, βρέθηκε ότι στη μέγιστη εξεταζόμενη θερμοκρασία των 900°C και σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, το σύστημα $\text{BaCe}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$

παρουσιάζει αγωγιμότητα της τάξεως των 92 mS cm^{-1} για $x=0.15$, ενώ η ολική αγωγιμότητα του συστήματος $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ λαμβάνει την μέγιστη τιμή των 68 mS cm^{-1} για $x=0.2$, στις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Τέλος, σε ατμόσφαιρα αέρα για διαφορετικά ποσοστά πρόσμιξης χαλκού και για σταθερή περιεκτικότητα σε γαδολίνια 10 mol\% , $\text{BaCe}_{0.90-y}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq y \leq 0.10$), η μέγιστη τιμή παρουσιάζεται στην περίπτωση του $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (87 mS cm^{-1} στους 900°C και 17 mS cm^{-1} στους 600°C) [34]. Σε αναγωγική ατμόσφαιρα, οι αντίστοιχες τιμές είναι χαμηλότερες εξαιτίας της απουσίας αγωγιμότητας οπών.

Τέλος, κατά την εκτενέστερη διερεύνηση της επίδρασης του Co σε διαφορετικά ποσοστά πρόσμιξης ($\text{BaCe}_{0.90-x}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$), βρέθηκε ότι η παρουσία του επιφέρει μείωση της αγωγιμότητας σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς. Εντούτοις, σε αναγωγική ατμόσφαιρα η εν λόγω μείωση είναι αρκετά μικρή στην περίπτωση του δείγματος $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το κοβάλτιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσμιξη του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου, δεδομένου ότι προωθεί την παρασκευή πυκνών δομών και τη μείωση των θερμοκρασιών πύρωσης και πυροσυσσωμάτωσης [40].

Αναφορές Κεφαλαίου 5

1. D.A. Stevenson, N. Jiang, R.M. Buchanan, F.E.G. Henn, *Characterization of Gd, Yb and Nd doped barium cerates as proton conductors*, Solid State Ionics, 62 (1993) pp. 279-285.
2. N. Bonanos, B. Ellis, K.S. Knight, M.N. Mahmood, *Ionic conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites*, Solid State Ionics, 35 (1989) pp. 179-188.
3. N. Bonanos, B. Ellis, M.N. Mahmood, *U.K. Patent Application No. 2206571 (A) (1989)*.
4. J.A. Kilner, R.J. Brook, *A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides*, Solid State Ionics, 6 (1982) pp. 237-252.
5. N. Taniguchi, E. Yasumoto, T. Gamo, *Operating properties of solid oxide fuel cells using $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-\alpha}$ electrolyte*, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996) pp. 1886-1890.
6. N. Taniguchi, K. Hatoh, J. Niikura, T. Gamo, H. Iwahara, *Proton conductive properties of gadolinium-doped barium cerates at high temperatures*, Solid State Ionics, 53-56 (1992) pp. 998-1003.
7. C. Chen, G. Ma, *Proton conduction in $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\alpha}$ at intermediate temperature and its application to synthesis of ammonia at atmospheric pressure*, Journal of Alloys and Compounds, 485 (2009) pp. 69-72.
8. S.Y.H. A.K. Demin, P.E. Tsiakaras, V.A. Sobyanin, V.D. Belyaev, 9th Euroconference on Ionics, 2002, Rhodes, Greece.
9. A. Demin, P. Tsiakaras, *Thermodynamic analysis of a hydrogen fed solid oxide fuel cell based on a proton conductor*, International Journal of Hydrogen Energy, 26 (2001) pp. 1103-1108.
10. A.K. Demin, P.E. Tsiakaras, V.A. Sobyanin, S.Y. Hramova, *Thermodynamic analysis of a methane fed SOFC system based on a protonic conductor*, Solid State Ionics, 152-153 (2002) pp. 555-560.
11. N. Bonanos, *Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors*, Solid State Ionics, 53-56 (1992) pp. 967-974.
12. F.L. Chen, O.T. Sorensen, G.Y. Meng, D.K. Peng, *Preparation of Nd-doped $BaCeO_3$ proton-conducting ceramic and its electrical properties in different atmospheres*, Journal of the European Ceramic Society, 18 (1998) pp. 1389-1395.
13. D.W. Lee, J.H. Won, K.B. Shim, *Low temperature synthesis of $BaCeO_3$ nano powders by the citrate process*, Materials Letters, 57 (2003) pp. 3346-3351.
14. X.T. Su, R.Q. Liu, J.D. Wang, *Electrochemical properties of $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ at intermediate temperature and its application to ammonia synthesis at atmospheric pressure*, Acta Chimica Sinica, 61 (2003) pp. 505-509.
15. X.T. Su, Q.Z. Yan, X.H. Ma, W.F. Zhang, C.C. Ge, *Effect of co-dopant addition on the properties of yttrium and neodymium doped barium cerate electrolyte*, Solid State Ionics, 177 (2006) pp. 1041-1045.
16. H. Iwahara, T. Yajima, H. Ushida, *Performance of solid oxide fuel cell using proton and oxide ion mixed conductors based on $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\alpha}$* , Journal of the Electrochemical Society, 140 (1993) pp. 1687-1691.
17. R. Costa, N. Grónbaum, M.H. Berger, L. Dessemond, A. Thorel, *On the use of NiO as sintering additive for $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$* , Solid State Ionics, (2009) pp. doi: 10.1016/j.ssi.2009.02.018.

18. C.M. Kleinlogel, L.J. Gauckler, *Mixed electronic-ionic conductivity of cobalt doped cerium gadolinium oxide*, Journal of Electroceramics, 5 (2000) pp. 231-243.
19. F. Chen, O.T. Sorensen, G. Meng, D. Peng, *Preparation of Nd-doped barium cerate through different routes*, Solid State Ionics, 100 (1997) pp. 63-72.
20. M.J. Scholten, J. Schoonman, J.C. van Miltenburg, H.A.J. Oonk, *Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide*, Solid State Ionics, 61 (1993) pp. 83-91.
21. S.B. Boskovic, B.Z. Matovic, M.D. Vljajic, V.D. Kristic, *Modified glycine nitrate procedure (MGNP) for the synthesis of SOFC nanopowders*, Ceramics International, 33 (2007) pp. 89-93.
22. Z. Tianshu, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, *Sintering and densification behavior of Mn-doped CeO₂*, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 83 (2001) pp. 235-241.
23. H. Yoshida, T. Inagaki, *Effects of additives on the sintering properties of samaria-doped ceria*, Journal of Alloys and Compounds, 408-412 (2006) pp. 632-636.
24. K.H. Choi, J.S. Lee, B.K. Ryu, B.C. Shin, I.C. Kim, *Effects of Additives on Sintering Behavior of Gadolinia-Doped Ceria*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 112 (2004) pp. S629-S632.
25. H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, H. Arai, *High Temperature Fuel Cell with ceria-yttria solid electrolyte*, Journal of the Electrochemical Society, 135 (1988) pp. 2077-2080.
26. C. Kleinlogel, L.J. Gauckler, *Proceedings of SOFC VI. (The Electrochemical Society proceedings series, vol. 99-19) The Electrochemical Society, Pennington NJ (1999) pp. 225-233.*
27. T. Zhang, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, *Sintering and grain growth of CoO-doped CeO₂ ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, 22 (2002) pp. 27-34.
28. E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, *Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate*, Solid State Ionics, 179 (2008) pp. 887-890.
29. Y. Lure, *Spravochnik po Analiticheskoi Khimii (Handbook of Analytical Chemistry)*, Khimiya (1989) Moskow. p. 332.
30. A.N.M.a.V.B.F. Yu.P. Vorobiov, *Raschet i prognozirovanie svoistv oksidov (Calculating and Predicting Properties of Oxides)*, Nauka (1983) Moskow.
31. H. Iwahara, *Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications*, Solid State Ionics, 52 (1992) pp. 99-104.
32. J.R. Frade, *Theoretical behaviour of concentration cells based on ABO₃ perovskite materials with protonic and oxygen ion conduction*, Solid State Ionics, 78 (1995) pp. 87-97.
33. E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, *Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO₃*, Journal of Power Sources, 181 (2008) pp. 207-213.
34. E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, *Influence of Cu on the properties of gadolinium-doped barium cerate*, Journal of Power Sources, 181 (2008) pp. 292-296.
35. E.M. Levin, C.R. Robbison, H. McMundie, *Phase diagrams for ceramists*, Am. Ceram.Soc. Inc. (1969) New York.

36. S. Ran, L. Winnubst, W. Wiratha, D.H. Blank, *Sintering behavior of 0.8 mol%-CuO-doped 3Y-TZP ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 89 (2006) pp. 151-155.
37. N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, *Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications*, Solid State Ionics, 79 (1995) pp. 161-170.
38. J.A. Kilner, *Fast oxygen transport in acceptor doped oxides*, Solid State Ionics, 129 (2000) pp. 13-23.
39. T. Shimura, H. Tanaka, H. Matsumoto, T. Yogo, *Influence of the transition-metal doping on conductivity of a BaCeO₃-based protonic conductor*, Solid State Ionics, 176 (2005) pp. 2945-2950.
40. D. Medvedev, V. Maragou, T. Zhuravleva, A. Demin, E. Gorbova, P. Tsiakaras, *Investigation of the structural and electrical properties of Co-doped BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ}*, Solid State Ionics, Accepted Manuscript, (2010) pp.
41. S.S. Kim, *Thermodynamic modeling of the CeO₂-CoO phase diagram*, Journal of Alloys and Compounds, 390 (2005) pp. 223-225.
42. M.A. Azimova, S. McIntosh, *Transport properties and stability of cobalt doped proton conducting oxides*, Solid State Ionics, 180 (2009) pp. 160-167.
43. G. Dontsov, G. Vitter, C. Deportes, *Etude de la phase fluoritique dans le systeme CeO₂-ZrO₂-CoO*, Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 9 (1972) pp. 147-152.
44. G.S. Lewis, A. Atkinson, B.C.H. Steele, J. Drennan, *Effect of Co addition on the lattice parameter, electrical conductivity and sintering of gadolinia-doped ceria*, Solid State Ionics, 152-153 (2002) pp. 567-573.
45. N. Trofimenko, H. Ullmann, *Co-doped LSGM: composition-structure-conductivity relations*, Solid State Ionics, 124 (1999) pp. 263-270.
46. T. Ishihara, T. Akbay, H. Furutani, Y. Takita, *Improved oxide ion conductivity of Co doped La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ perovskite type oxide*, Solid State Ionics, 113-115 (1998) pp. 585-591.
47. S.F. Pal'guev, *Vysokotemperaturnye protonnye tverdye elektrolity: Obzor (High-Temperature Solid State Protonic Electrolytes: A Literature Review)*, Akad. Nauk, Ural. Otd. Ross. (1998) Yekaterinburg
48. Q.L. Ma, J.F. Gao, D.Y. Zhou, Y.J. Lin, R.Q. Yan, G.Y. Meng, *Effect of cobalt addition on BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{2.9} as electrolyte of solid oxide fuel cell*, Advances in Applied Ceramics, 107 (2008) pp. 14-18.
49. N.V. Sharova, V.P. Gorelov, *Electric conductivity and ion transfer in protonic solid electrolytes BaCe_{0.85}R_{0.15}O_δ (R is rare earth element)*, Elektrokimiya, 39 (2003) pp. 513-519.

Κεφάλαιο 6

*Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Ενδιάμεσων και
Χαμηλών Θερμοκρασιών τύπου
Ni+SDC/SDC/Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}:
I. Επίδραση του CO₂ στην ενεργότητα της καθόδου*

Περίληψη

Στο παρόν κεφάλαιο μελετάται αρχικά η λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες λειτουργίας των 600°C έως 750°C. Η κυψελίδα αποτελείται από κεραμο-μεταλλική άνοδο τύπου NiO+Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} (SDC), ηλεκτρολύτη δημήτριας νοθεμένης με σαμάρεια (Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}) και περοβσκιτική κάθοδο Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF). Ως καύσιμο και οξειδωτικό τροφοδοτούνται υδρογόνο κορεσμένο σε υδρατμούς και καθαρό οξυγόνο, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, διερευνάται η επίδραση της ύπαρξης μικρών ποσοστών διοξειδίου του άνθρακα στην τροφοδοσία της καθόδου Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} κατά τη λειτουργία της κυψελίδας στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η παρουσία του CO₂, έστω και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξεως του 0.28-3.07%, επηρεάζει αρνητικά την απόδοση της κυψελίδας. Βρέθηκε ότι κατά τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας, η αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ στην πλευρά της καθόδου επιφέρει δραστική μείωση της απόδοσης μέχρι τους 550°C κατά αντιστρεπτό τρόπο. Σε χαμηλότερες όμως θερμοκρασίες λειτουργίας, η επενέργεια του CO₂ στην ενεργότητα της καθόδου και κατ' επέκταση στην απόδοση της κυψελίδας δρα μη αντιστρεπτά. Εντούτοις, έπειτα από έκθεση της καθόδου σε καθαρό οξυγόνο στους 800°C, η κυψελίδα μπορεί να ανακτήσει την αρχική της απόδοση. Επιπλέον, βρέθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂, επιφέρει μείωση του ρυθμού ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξυγόνου και ταυτόχρονα γραμμική αύξηση της αντίστοιχης φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης. Η παρουσία του CO₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού δρα συνεργετικά με τη μείωση της θερμοκρασίας, προκαλώντας μείωση της ενεργότητας (δραστικότητας) της καθόδου ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Το συγκεκριμένο γεγονός αποδίδεται στην ισχυρή προσρόφηση του CO₂ στην επιφάνεια της καθόδου BSCF και το σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων στις χαμηλές θερμοκρασίες των 500 και 450°C.

6.1 Εισαγωγή - Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Όπως προαναφέρθηκε στο 2^ο Κεφάλαιο της παρούσας διατριβής, ο ηλεκτρολύτης της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (*Yttria Stabilized Zirconia* - YSZ), η κεραμο-μεταλλική άνοδος $Ni+YSZ$ και η περοβσκιτική κάθοδος $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ αποτελούν έως σήμερα, τα ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά σε κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου. Για την αποδοτική λειτουργία όμως μιας κυψελίδας όταν χρησιμοποιούνται τα εν λόγω υλικά απαιτούνται θερμοκρασίες λειτουργίας άνω των 800°C [1]. Ταυτόχρονα, οι υψηλές θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα την αναπόφευκτη αλληλεπίδραση των συστατικών στοιχείων της κυψελίδας και τη συνακόλουθη μείωση της απόδοσης κατά τη μακρόχρονη λειτουργία της [2]. Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον στην κατεύθυνση της μείωσης της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs για τη βελτίωση της αξιοπιστίας των συγκεκριμένων ηλεκτροχημικών διατάξεων [3-6].

Η μη επαρκής ενεργότητα των καθοδικών υλικών ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, αποτελεί έναν από τους κύριους ανασταλτικούς παράγοντες για την περαιτέρω ανάπτυξη και εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας (*Low & Intermediate Temperature SOFCs* - LT & IT-SOFCs). Τα περοβσκιτικά υλικά $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ παρουσιάζουν εξαιρετικές αποδόσεις ως καθοδικά υλικά των SOFCs σε θερμοκρασίες άνω των 800°C [7]. Η μείωση όμως της θερμοκρασίας επιφέρει αφενός δραματική μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συγκεκριμένου υλικού και αφετέρου την αύξηση της υπέρτασης ενεργοποίησης.

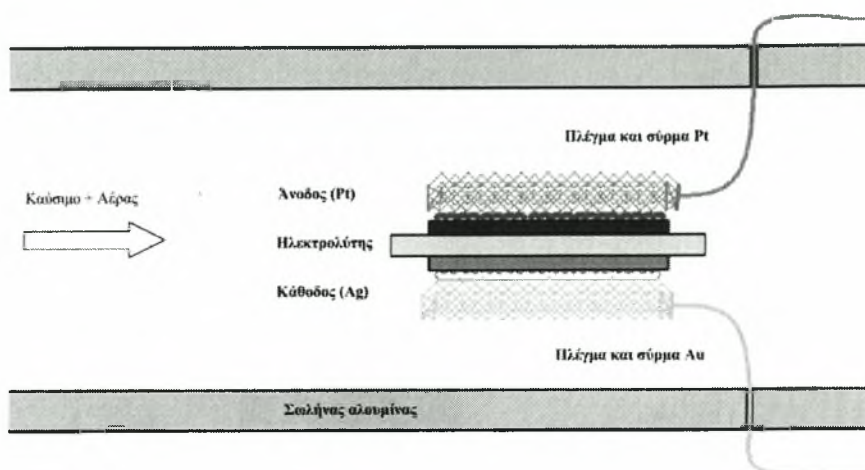
Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία [8-14] η χρήση καθοδικών υλικών τα οποία παρουσιάζουν μικτή αγωγιμότητα, ηλεκτρονιακή και ιοντική, (*mixed ionic electronic conduction* - MIEC), θεωρείται ως μία αποτελεσματική εναλλακτική πρόταση για την αύξηση της απόδοσης της καθόδου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, καθώς χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα και υψηλή ενεργότητα ως προς την αναγωγή του οξυγόνου. Ανάμεσα στα εξεταζόμενα υλικά, τα οξείδια $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC) και $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF) παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις κενών θέσεων οξυγόνου, εξασφαλίζοντας υψηλές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας [15-18]. Επιπρόσθετα, είναι συμβατά με τον ηλεκτρολύτη της δημήτριας νοθευμένης με σαμάρεια (SDC) και τον ηλεκτρολύτη $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$

(LSGM), οι οποίοι διακρίνονται από επιθυμητά επίπεδα ιοντικής αγωγιμότητας στις χαμηλότερες θερμοκρασίες [19-21]. Τα οξείδια τύπου $Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ θεωρούνται επίσης υποσχόμενες κάθοδοι για τη λειτουργία των SOFCs, στις ενδιάμεσες και χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα φθάνει τα 1000 S cm^{-1} όταν η τιμή του x αντιστοιχεί σε 0.5 [22].

Πρόσφατα, οι Shao και Haile [23] χρησιμοποίησαν τον περοβσκίτη $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) ως κάθοδο σε κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου διπλού θαλάμου, αποτελούμενη από ηλεκτρολύτη SDC πάχους 20 μm , υποστηριζόμενο σε κεραμομεταλλική άνοδο $Ni+SDC$ (700 μm). Στην κάθοδο τροφοδοτήθηκε αέρας και στην άνοδο υδρογόνο κορεσμένο σε υδρατμούς (3% H_2O), επιτυγχάνοντας πυκνότητες ισχύος της τάξεως των 1010 και 402 mW cm^{-2} στους 600 και 500°C, τιμές οι οποίες αποτελούν τις υψηλότερες που έχουν καταγραφεί στη διεθνή βιβλιογραφία στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες έως σήμερα. Η ειδική αντίσταση επιφάνειας (*area specific resistance - ASR*) της καθόδου αντιστοιχεί σε 0.055-0.071 και 0.51-0.61 $\Omega \text{ cm}^2$ στους 600 και 500°C, αντίστοιχα, τιμές οι οποίες είναι εξαιρετικά χαμηλές σε σχέση με άλλα καθοδικά υλικά στις εν λόγω συνθήκες. Γενικά, στις χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τόσο η απόδοση όσο και η σταθερότητα της καθόδου αποτελούν ζητήματα μείζονος σημασίας.

Εν όψει εμπορικών εφαρμογών των συγκεκριμένων διατάξεων, ο αέρας θεωρείται ως το καταλληλότερο οξειδωτικό για τα SOFCs. Ταυτόχρονα, οι κυψελίδες καυσίμου απλού θαλάμου (*Single Chamber Fuel Cells*) έχουν προταθεί ως μία εναλλακτική στρατηγική για τη μείωση του κατασκευαστικού κόστους και τον περιορισμό των προβλημάτων στεγανοποίησης που απαντώνται στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, προσελκύοντας το όλο και αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον [23-27]. Σε αυτού του τύπου τις διατάξεις, τα δύο ηλεκτρόδια στην επιφάνεια των οποίων επιτελούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (άνοδος και κάθοδος), εκτίθενται σε ένα ομοιόμορφο μίγμα καυσίμου-οξειδωτικού (Σχήμα 6.1).

Η επιτυχής λειτουργία τους βασίζεται στην κατάλληλη επιλογή ηλεκτροδίων. Το ένα ηλεκτρόδιο χαρακτηρίζεται από υψηλότερη ηλεκτροχημική ενεργότητα ως προς την οξείδωση του καυσίμου, ενώ το άλλο από υψηλότερη ηλεκτροχημική ενεργότητα ως προς την αναγωγή του οξυγόνου, προκαλώντας διαφορά δυναμικού ακόμα και σε ομοιόμορφη ατμόσφαιρα [28].



Σχήμα 6.1: Διάταξη κυψελίδας καυσίμου απλού θαλάμου (Αναπαραγωγή από [29]).

Για παράδειγμα, κατά την τροφοδοσία μιας κυψελίδας τύπου SC-SOFC με μεθάνιο και αέρα, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες [29]:



Παρά τα πλεονεκτήματα τους όμως, η ανάπτυξη των κυψελίδων απλού θαλάμου περιορίζεται από τη χρήση ακριβών ηλεκτροδίων και από την ασταθή τους συμπεριφορά [30]. Για παράδειγμα, κατά τη τροφοδοσία μιας SC-SOFC τύπου Pt/BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-α}/Au με μίγμα μεθανίου και αέρα, παρατηρήθηκε πολύ μικρός χρόνος ζωής (~ 5 h) εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του περοβσκίτη BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-α} με το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα και το σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων [31, 32]. Συνεπώς, για την περαιτέρω εξέλιξη αυτού του τύπου των κυψελίδων κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη νέων ηλεκτροκαταλυτών και η μελέτη της επίδρασης του διοξειδίου του άνθρακα στην ηλεκτροχημική τους απόδοση.

Οι Shao και Haile [23] ανέφεραν ότι οι μοναδιαίες κυψελίδες Ni+SDC/SDC/BSCF μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς σε διατάξεις απλού θαλάμου με τροφοδοσία μιγμάτων προπανίου, οξυγόνου και ηλίου. Ωστόσο, στη διεθνή βιβλιογραφία έχει παρατηρηθεί ότι ορισμένα περοβσκίτικα οξείδια τα οποία περιέχουν στοιχεία αλκαλικών γαιών είναι ευαίσθητα ως προς την παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα, ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των 430 ppm και δύνανται να αντιδράσουν με αέρια όπως το CO₂, το SO₂ και τον υδρατμό, σχηματίζοντας

δευτερεύουσες φάσεις στον περοβσκίτη [32-36]. Για παράδειγμα, οι Yi *et al.* ανέφεραν ότι η προσρόφηση του οξυγόνου στην κάθοδο $Sr_{0.95}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ μειώθηκε όταν χρησιμοποιήθηκε ως αέριο τροφοδοσίας αέρας που περιείχε CO_2 [37]. Οι Sin *et al.* [38] χρησιμοποίησαν το οξείδιο $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSCFO) ως άνοδο για την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση του μεθανίου και διαπίστωσαν ότι το CO_2 αντέδρασε με την επιφάνεια LSCFO σχηματίζοντας ανθρακικές ενώσεις.

Δεδομένης της παρουσίας του CO_2 στον ατμοσφαιρικό αέρα και στα προϊόντα της οξείδωσης υδρογονανθράκων, η αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών του περοβσκίτη BSCF και του CO_2 μπορεί να λάβει χώρα σε SOFCs τόσο διπλού όσο και απλού θαλάμου. Προκειμένου να μελετηθεί η εν λόγω επίδραση, κρίνεται αναγκαία η διερεύνηση της ηλεκτροχημικής ενεργότητας της συγκεκριμένης καθόδου ως προς την αναγωγή του οξυγόνου παρουσία του CO_2 στην οξειδωτική γραμμή (κάθοδος). Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται συστηματικά η επίδραση του CO_2 , σε εύρος συγκεντρώσεων από 0.28% έως 3.07%, συναρτήσει της μείωσης της θερμοκρασίας, στην απόδοση της καθόδου και κατ' επέκταση, στην απόδοση μίας μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου SOFC τύπου $NiO+SDC/Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}/Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

6.2 Πειραματικό Μέρος

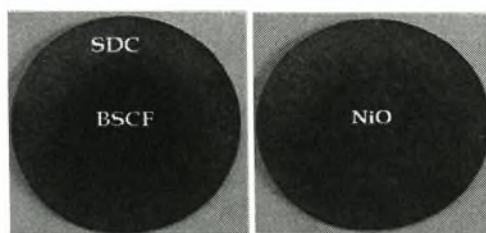
Η σκόνη $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ παρασκευάστηκε με τη μέθοδο συνδυασμού κιτρικών αλάτων και EDTA [39]. Τα άλατα $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, σε επιθυμητή αναλογία μορίων, διαλύθηκαν σε νερό, και έπειτα αναμείχθηκαν με EDTA- NH_3 και κιτρικό οξύ προκειμένου να δημιουργηθεί ένα διάλυμα με τιμή pH ~5-6. Το διάλυμα στη συνέχεια θερμάνθηκε έως στους 70°C, μέχρι τη δημιουργία ενός πηκτώματος (*gel*). Μετά από περαιτέρω εξάτμιση στους 110°C για 12 h, θερμάνθηκε αρχικά στους 500°C για 5 h και έπειτα στους 950°C επίσης για 5 h παρουσία αέρα, ώστε να σχηματιστεί η σκόνη $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

Η σύνθεση της σκόνης $Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (SDC) πραγματοποιήθηκε μέσω καύσης [40]. Αρχικά παρασκευάστηκε ένα εύφλεκτο διάλυμα, το οποίο περιείχε νιτρικά μέταλλα (Sm, Ce) και κατά την καύση του παρήγαγε μία κίτρινη στάχτη. Η τελευταία θερμάνθηκε παρουσία αέρα στους 700°C για 2 h, ώστε να σχηματιστεί η σκόνη $Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$. Ο δομικός χαρακτηρισμός των κόνεων $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ και $Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ πραγματοποιήθηκε μέσω της περιθλαμομετρίας ακτίνων X με

περιθλασίμετρο Rigaku D/max-α, χρησιμοποιώντας την ακτινοβολία K_α του Cu ($\lambda=1.54108 \text{ \AA}$) στο εύρος των γωνιών $2\theta=15-80^\circ$ [41].

Για την παρασκευή της ανόδου αναμίχθηκαν εμπορικό οξείδιο του νικελίου (NiO) και σκόνη SDC, σε αναλογία βάρους 60:40, με αλκοόλη και κατάλληλη ποσότητα PVB για 2 h. Μετά την ξήρανση και το κοσκίνισμα με τη χρήση ενός κόσκινου 200-πλεγμάτων, το μίγμα υποβλήθηκε σε πίεση της τάξεως των 80 MPa, ώστε να διαμορφωθεί η άνοδος. Κατόπιν, η σκόνη SDC εναποτέθηκε στην επιφάνεια της ανόδου, εφαρμόστηκε πίεση 100 MPa και στη συνέχεια πυροσυσσωματώθηκε στους 1450°C για 5 h σε ατμόσφαιρα αέρα. Η κάθοδος αποτυπώθηκε στην άλλη πλευρά του λεπτού στρώματος SDC και έπειτα το σύστημα $Ni+SDC/SDC/Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (άνοδος/ηλεκτρολύτης/κάθοδος) θερμάνθηκε στους 950°C για 2 h.

Η μοναδιαία κυψελίδα η οποία προέκυψε με τις ακόλουθες διαστάσεις: διάμετρος 21.0 mm, συνολικό πάχος 0.8 mm, πάχος ηλεκτρολύτη 20 μm και επιφάνεια καθόδου 0.5 cm^2 (Σχήμα 6.2), τοποθετήθηκε ανάμεσα σε δύο σωλήνες αλουμίνιας (βλ. § 3.2.2, Σχήματα 3.3 και 3.4). Η άνοδος και η κάθοδος της κυψελίδας βρίσκονταν σε επαφή με μεταλλικά πλέγματα αργύρου (Ag) τα οποία ήταν τυλιγμένα πάνω σε δύο κυλινδρικούς σωλήνες χαλαζία. Στα πλέγματα του Ag τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως συλλέκτες ηλεκτρονίων, ήταν απαγκιστρωμένα 3 σύρματα Ag τα οποία διέρχονταν μέσα από τους σωλήνες τροφοδοσίας του καυσίμου και οξειδωτικού από χαλαζία κλείνοντας το εξωτερικό κύκλωμα.



Σχήμα 6.2: Μοναδιαία κυψελίδα καυσίμου τύπου $NiO+SDC/SDC/BSCF$.

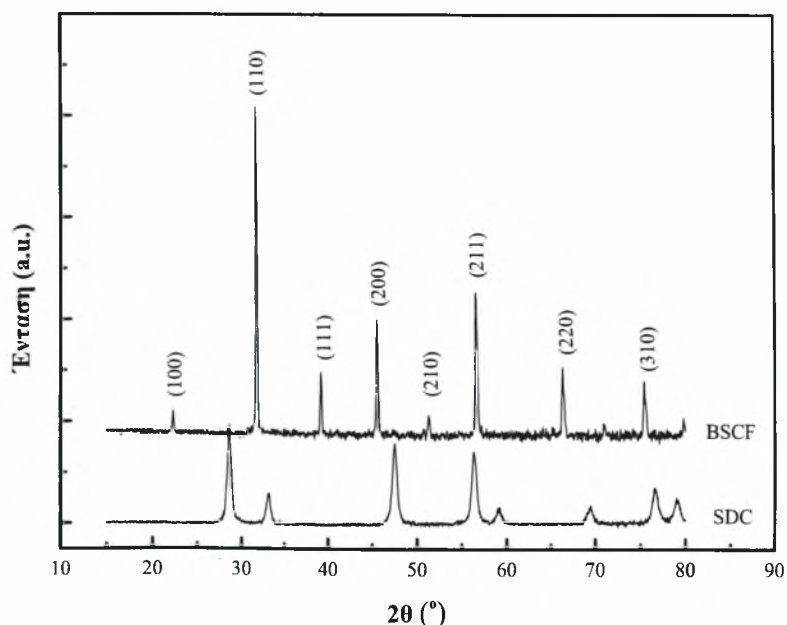
Πριν από την έναρξη των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε αναγωγή της ανόδου με τη σταδιακή έκθεσή της σε υδρογόνο κορεσμένο σε υδρατμούς. Αρχικά, στην άνοδο συντροφοδοτήθηκε $H_2+3\%H_2O$ (20 ml min^{-1}) και N_2 (40 ml min^{-1}). Κατά τη διαδικασία της αναγωγής η κάθοδος τροφοδοτούταν με οξυγόνο. Η άνοδος της θερμοκρασίας του φούρνου έως τη μέγιστη θερμοκρασία των 900°C , πραγματοποιούνταν σταδιακά με σταθερό ρυθμό 5°C min^{-1} . Στους 750°C , ξεκίνησε η σταδιακή αύξηση της

ροής του H_2 και του O_2 , με την ταυτόχρονη μείωση της παροχής του N_2 μέχρι το μηδενισμό της. Τέλος, η κυψελίδα εκτέθηκε στους $900^\circ C$ για περίπου μισή ώρα, τροφοδοτούμενη με $100\text{ ml min}^{-1} H_2+3\%H_2O$ στην άνοδο και $120\text{ ml min}^{-1} O_2$ στην κάθοδο. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν με τη χρήση του ηλεκτροχημικού σταθμού Amel 5000, ενώ ταυτόχρονα, οι συγκεντρώσεις του οξυγόνου και του διοξειδίου του άνθρακα καταγράφονταν από τον φασματογράφο μάζας Omnistar Balzers.

6.3 Πειραματικά αποτελέσματα

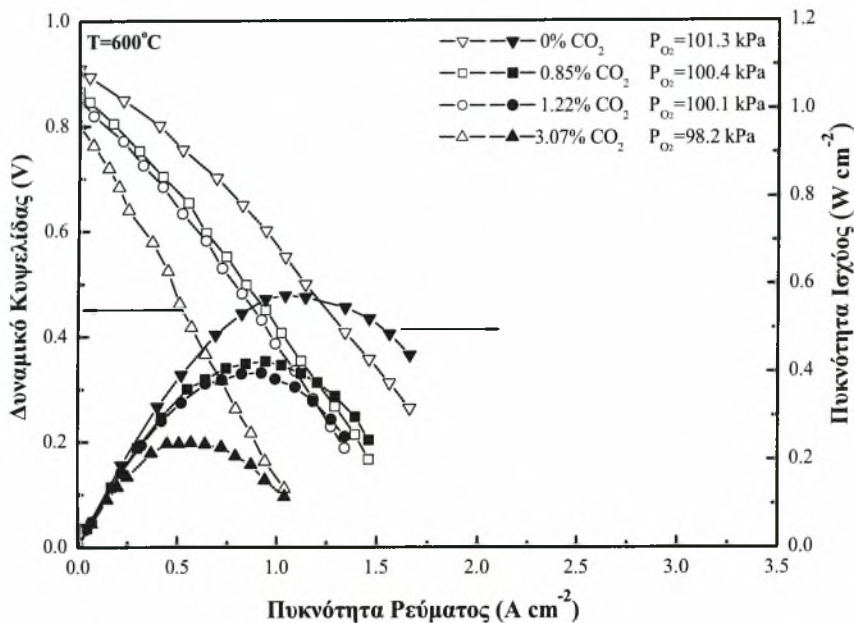
6.3.1 Επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα στην απόδοση της κυψελίδας

Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X των παρασκευασθέντων κόνεων BSCF και SDC στο εύρος των γωνιών $2\theta=15-80^\circ$. Οι κορυφές στις γωνίες $2\theta=23^\circ, 40^\circ, 46^\circ, 54^\circ$ και 59° είναι χαρακτηριστικές της περοβσκιτικής δομής του οξειδίου BSCF και καταδεικνύουν καλή κρυσταλλικότητα του υπό εξέταση υλικού [39]. Όσον αφορά στα φάσματα XRD του οξειδίου SDC, οι χαρακτηριστικές κορυφές οι οποίες παρουσιάζονται είναι ενδεικτικές της ενσωμάτωσης της σαμάρειας (Sm_2O_3) στη δημήτρια (CeO_2) σχηματίζοντας στερεό διάλυμα φθοριτικής δομής [40].



Σχήμα 6.3: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των παρασκευασθέντων κόνεων $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) και $Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (SDC).

Στο Σχήμα 6.4 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας δυναμικού συναρτήσεως πυκνότητας ρεύματος (V-I) και πυκνότητας ισχύος συναρτήσεως πυκνότητας ρεύματος (P-I) της μοναδιαίας κυψελίδας, παρουσία και απουσία διαφορετικών ποσοστών CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού, στους 600°C .



Σχήμα 6.4: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου παρουσία και απουσία διαφορετικών ποσοστών CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στους 600°C .

Είναι εμφανές ότι η απόδοση της κυψελίδας επηρεάζεται αρνητικά από την παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα. Στην περίπτωση των 600°C και κατά την τροφοδοσία καθαρού οξυγόνου στην κάθοδο, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (*Open Circuit Voltage - OCV*) αντιστοιχεί σε 0.909 V . Κατά τη συντροφοδοσία 0.85% , 1.22% και 3.07% CO_2 , το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος μειώνεται στα 0.865 , 0.855 και 0.803 V , αντίστοιχα. Ταυτόχρονα, ενώ κατά την τροφοδοσία καθαρού οξυγόνου στην κάθοδο η μέγιστη πυκνότητα ισχύος της κυψελίδας αντιστοιχεί σε 0.57 W cm^{-2} , στην περίπτωση των προαναφερθέντων ποσοστών του CO_2 μειώνεται στα 0.42 , 0.40 και 0.24 W cm^{-2} , αντίστοιχα.

Όπως προαναφέρθηκε στο 2^ο Κεφάλαιο της παρούσας διατριβής, τα νοθευμένα οξείδια της δημήτριας, στην προκειμένη περίπτωση ο ηλεκτρολύτης $\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (SDC), χαρακτηρίζονται από μικτή αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου και ηλεκτρονίων σε αναγωγικές συνθήκες, η οποία πηγάζει από τη μερική αναγωγή των κατιόντων του δημητρίου από Ce^{4+} σε Ce^{3+} . Για το λόγο αυτό, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος

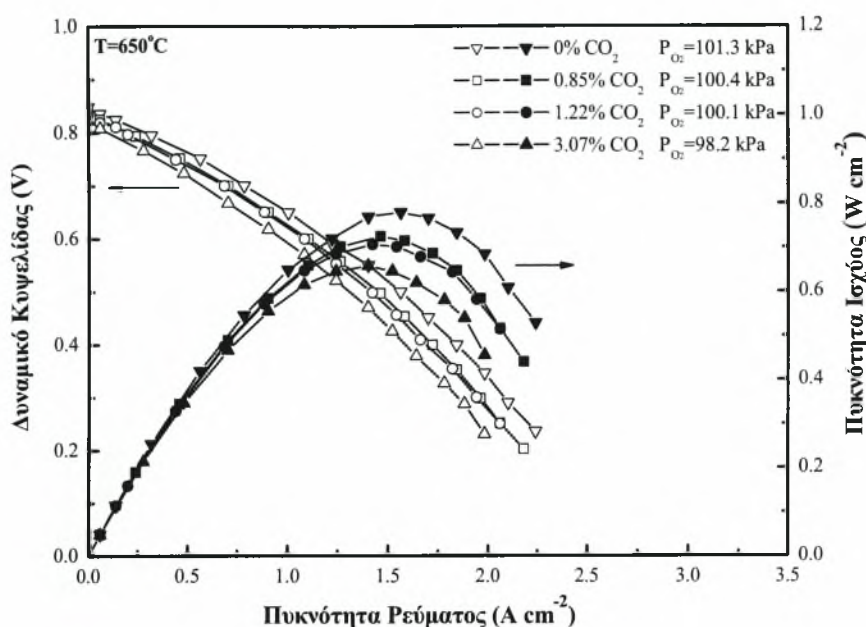
μιας κυψελίδας καυσίμου της οποίας ο ηλεκτρολύτης είναι νοθευμένο οξείδιο της δημήτριας, είναι συνήθως χαμηλότερο σε σχέση με τη θεωρητική ηλεκτρεγερτική δύναμη, ακόμη και στην περίπτωση τροφοδοσίας καθαρού οξυγόνου. Λαμβάνοντας υπόψη τη μικτή αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη SDC, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος προκύπτει από την ακόλουθη εξίσωση [42]:

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{\ln P_{O_2}(O)}^{\ln P_{O_2}(L)} \frac{\sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_e^0 P_{O_2}^{-1/4}} d \ln P_{O_2} \quad (6-5)$$

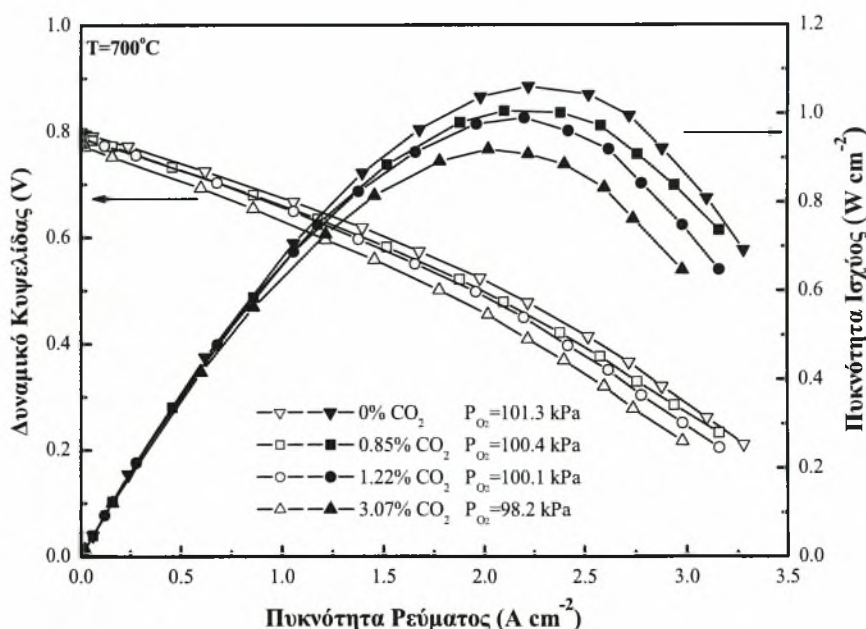
όπου $P_{O_2}(O)$ και $P_{O_2}(L)$ είναι οι αντίστοιχες μερικές πιέσεις του οξυγόνου στο καύσιμο και το οξειδωτικό, F η σταθερά του Faraday, ενώ $\sigma_{O^{2-}}$ και σ_e^0 η ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη SDC, αντίστοιχα. Στο συγκεκριμένο σημείο, αξίζει να αναφερθεί ότι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος των κυψελίδων SOFCs στις οποίες χρησιμοποιείται ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης, είναι αρκετά χαμηλότερο σε σχέση με την αντίστοιχη υπολογισθείσα τιμή, όταν το ηλεκτρόδιο της καθόδου χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου [42].

Κατά συνέπεια, η μείωση του OCV και της πυκνότητας ισχύος που παρατηρείται στο Σχήμα 6.4 έπειτα από την προσθήκη του CO₂ υποδεικνύει ότι το τελευταίο δηλητηριάζει την κάθοδο, επηρεάζοντας την κυψελίδα ακόμη και σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Εντούτοις, όπως θα συζητηθεί στις επόμενες παραγράφους, η εν λόγω επίδραση είναι μικρότερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Στα Σχήματα 6.5 και 6.6 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της μοναδιαίας κυψελίδας στους 650 και 700°C, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας διαφορετικές αναλογίες CO₂/O₂ στην τροφοδοσία του οξειδωτικού. Και στις δύο περιπτώσεις, η παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα οδηγεί στη μείωση τόσο του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος όσο και της μέγιστης πυκνότητας ισχύος που επιτυγχάνεται, σε μικρότερο όμως βαθμό σε σχέση με τους 600°C. Πιο συγκεκριμένα, στους 650°C (Σχήμα 6.5), το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ισούται με 0.849, 0.838, 0.835 και 0.823 V κατά την παρουσία 0%, 0.85%, 1.22% και 3.07% CO₂, ενώ για τα ίδια ποσοστά CO₂ η μέγιστη πυκνότητα ισχύος η οποία καταγράφεται αντιστοιχεί σε 0.78, 0.73, 0.71 και 0.65 W cm⁻². Στη δε περίπτωση των 700°C (Σχήμα 6.6) οι αντίστοιχες τιμές του OCV είναι 0.799, 0.791, 0.788 και 0.776 V, ενώ οι μέγιστες τιμές της πυκνότητας ισχύος 1.06, 1.01, 0.99 και 0.92 W cm⁻².

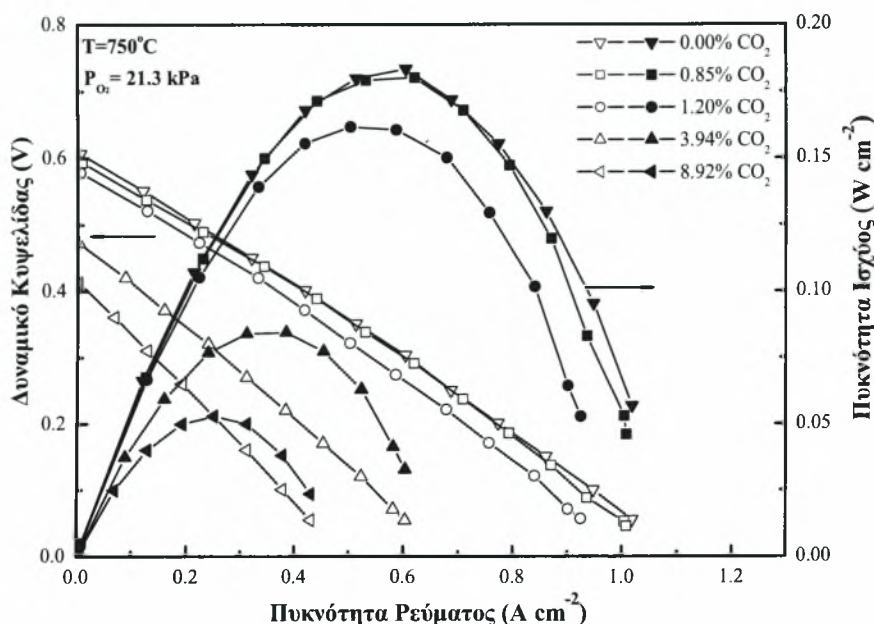


Σχήμα 6.5: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου παρουσία και απουσία διαφορετικών ποσοστών CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στους 650°C.



Σχήμα 6.6: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου παρουσία και απουσία διαφορετικών ποσοστών CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στους 700°C.

Ωστόσο, όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς στο Σχήμα 6.7 ακόμα και κατά την περαιτέρω άνοδο της θερμοκρασίας η κυψελίδα εξακολουθεί να επηρεάζεται από την ύπαρξη του CO_2 . Πιο συγκεκριμένα, στους 750°C όταν η συγκέντρωσή του είναι μικρότερη από 1% δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη μεταβολή. Σε μεγαλύτερες όμως συγκεντρώσεις η επίδρασή του είναι δραματική.

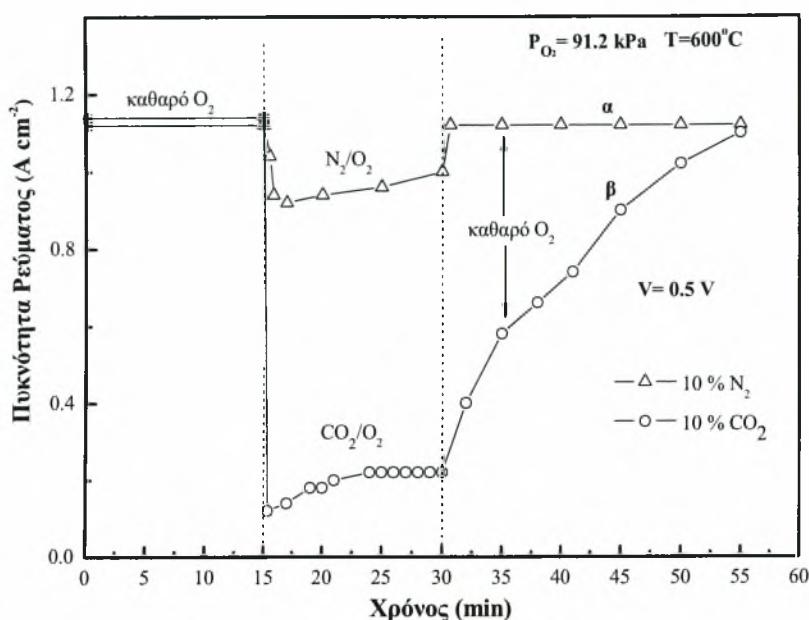


Σχήμα 6.7: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου παρουσία και απουσία διαφορετικών ποσοστών CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στους 750°C .

6.3.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του CO_2 στην πυκνότητα ρεύματος υπό σταθερό δυναμικό

Προκειμένου να διαπιστωθεί κατά πόσο η παρατηρούμενη συμπεριφορά οφείλεται στην παρουσία του CO_2 και την προσρόφηση του στην επιφάνεια της καθόδου και όχι στην πτώση της μερικής πίεσης του οξυγόνου, στη γραμμή του οξειδωτικού εισήχθη άζωτο το οποίο είναι αδρανές αέριο, αντί διοξειδίου του άνθρακα. Η κάθοδος τροφοδοτήθηκε αρχικά με οξυγόνο για 15 min, εν συνεχεία εισήχθησαν 10% N_2 ή 10% CO_2 σε οξυγόνο για 15 min και τέλος ανατροφοδοτήθηκε καθαρό οξυγόνο.

Στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζεται η πυκνότητα ρεύματος της κυψελίδας συναρτήσει του χρόνου σε σταθερό δυναμικό 0.5 V. Είναι εμφανές ότι μετά από την προσθήκη 10% N_2/O_2 η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται από 1.14 A cm^{-2} (στην περίπτωση του καθαρού οξυγόνου) στα 0.92 A cm^{-2} , ενώ όταν ανατροφοδοτείται καθαρό οξυγόνο η πυκνότητα ρεύματος επανακτά σχεδόν ακαριαία την αρχική της τιμή. Στην περίπτωση όμως της παρουσίας 10% CO_2/O_2 προκαλείται μια πολύ απότομη πτώση της πυκνότητας ρεύματος, η οποία σταθεροποιείται στα 0.22 A cm^{-2} , ενώ κατά την ανατροφοδοσία καθαρού οξυγόνου χρειάζεται να μεσολαβήσουν 25 min προκειμένου να επανέλθει στην αρχική της τιμή.

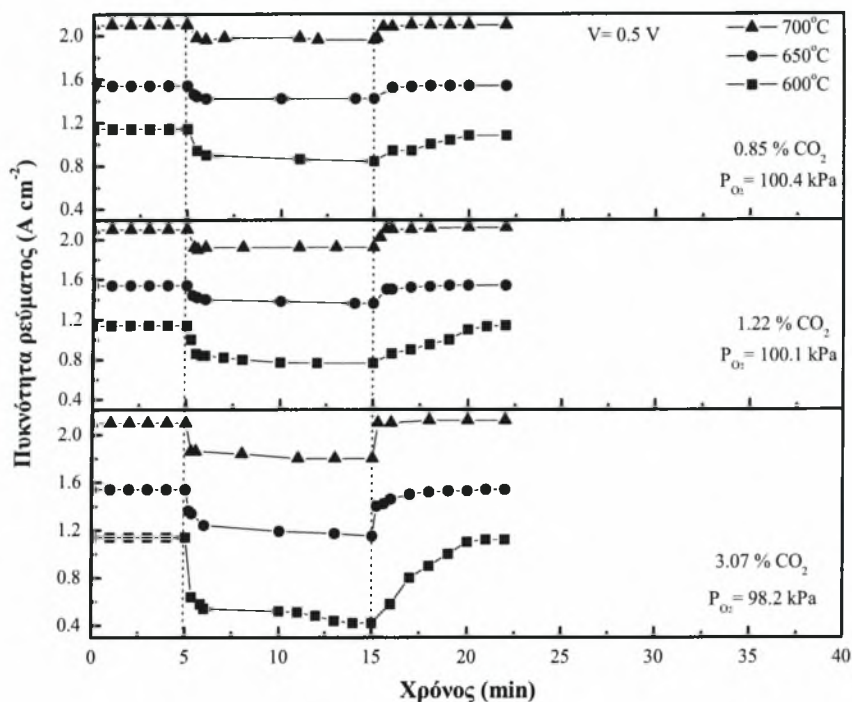


Σχήμα 6.8: Πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου υπό σταθερό δυναμικό 0.5 V στους 600°C. Τροφοδοσία καθόδου 120 ml cm⁻¹ 10% CO₂/O₂ ή 10% N₂/O₂. Τροφοδοσία ανόδου 100 ml cm⁻¹ H₂+3%H₂O.

Η παρατηρούμενη συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το άζωτο συμπεριφέρεται ως αδρανές αέριο και δεν προσροφάται στην επιφάνεια της καθόδου, παρά μόνον παρεμποδίζει μερικώς τη διάχυση του οξυγόνου. Αντίθετα, το διοξείδιο του άνθρακα, δύναται να προσροφηθεί στην επιφάνεια του περοβσκίτη, ακόμα και να αντιδράσει με την κυρίως μάζα του [33-36, 43-45]. Στη διεθνή βιβλιογραφία έχει επίσης αναφερθεί ότι καταλύτες οι οποίοι εμπεριέχουν Fe₃O₄ και οξείδια μετάλλων αλκαλικών γαιών δηλητηριάζονται εύκολα, αλλά με αντιστρεπτό τρόπο από την παρουσία οξυγονούχων ενώσεων, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το μονοξείδιο του άνθρακα και το νερό [46]. Στην παρούσα περίπτωση, το διοξείδιο του άνθρακα δρα ανταγωνιστικά σε σχέση με το οξυγόνο για τα ίδια ενεργά κέντρα. Το προσροφημένο στην επιφάνεια του BSCF διοξείδιο του άνθρακα, μειώνει τον αριθμό των διαθέσιμων ενεργών κέντρων της καθόδου που προορίζονταν για την προσρόφηση του οξυγόνου, παρεμποδίζοντας κατά αυτό τον τρόπο την αναγωγή του τελευταίου.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 6.9 παρατίθεται η καταγραφή της πυκνότητας ρεύματος υπό σταθερό δυναμικό 0.5 V, κατά την έκθεση της καθόδου σε διαφορετικά ποσοστά CO₂, στο θερμοκρασιακό διάστημα από 600 έως 700°C. Η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται κατά την εισαγωγή του CO₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού, προσεγγίζοντας με την πάροδο του χρόνου μία σταθερή τιμή. Η μείωση του ρεύματος

η οποία παρατηρείται, γίνεται πιο έντονη κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα.

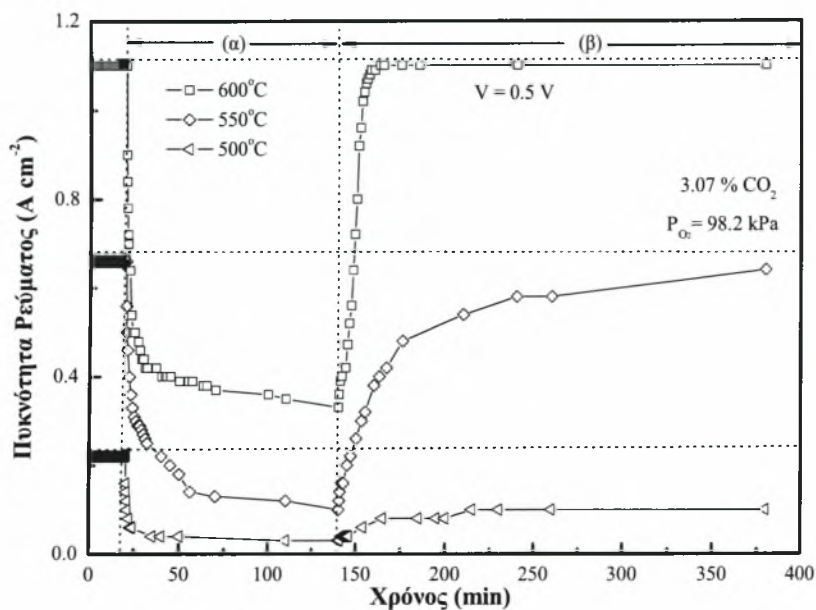


Σχήμα 6.9: Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψελίδας στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-700°C κατά την εισαγωγή διαφορετικών ποσοστών CO_2 .

Πιο συγκεκριμένα, στους 700°C η πυκνότητα ρεύματος η οποία αντιστοιχεί σε 2.10 A cm⁻² στην περίπτωση τροφοδοσίας καθαρού οξυγόνου στην κάθοδο, μειώνεται στα 1.96, 1.92 και 1.80 A cm⁻² έπειτα από την εισαγωγή 0.85, 1.22 και 3.07% CO_2 . Η εν λόγω μείωση γίνεται ακόμη πιο αισθητή στους 600°C για τα ίδια ποσοστά CO_2 . Όταν το τελευταίο εισάγεται σε ποσοστό 3.07%, η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται κατά 0.70 A cm⁻² στους 600°C, ενώ στους 700°C κατά 0.30 A cm⁻². Μετά από τη διακοπή της συντροφοδοσίας του διοξειδίου του άνθρακα και κατά την τροφοδοσία καθαρού οξυγόνου, η πυκνότητα ρεύματος επανέρχεται σταδιακά στις αρχικές τιμές αποδεικνύοντας ότι η παρατηρηθείσα αρνητική επενέργεια του CO_2 πραγματοποιείται κατά αντιστρεπτό τρόπο στο θερμοκρασιακό εύρος από τους 600 °C έως τους 700°C. Αξίζει όμως να σημειωθεί, ότι ο χρόνος ο οποίος μεσολαβεί για την επαναφορά του ρεύματος στις αρχικές του τιμές αυξάνει με τη μείωση της θερμοκρασίας και την αύξηση της συγκέντρωσης του CO_2 .

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του χρόνου στο θερμοκρασιακό διάστημα των 500-600°C κατά την εισαγωγή (α)

ποσοστού 3.07% CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξυγόνου για 150 min και (β) κατά την επανατροφοδοσία καθαρού οξυγόνου για τα επόμενα 230 min (Σχήμα 6.10).

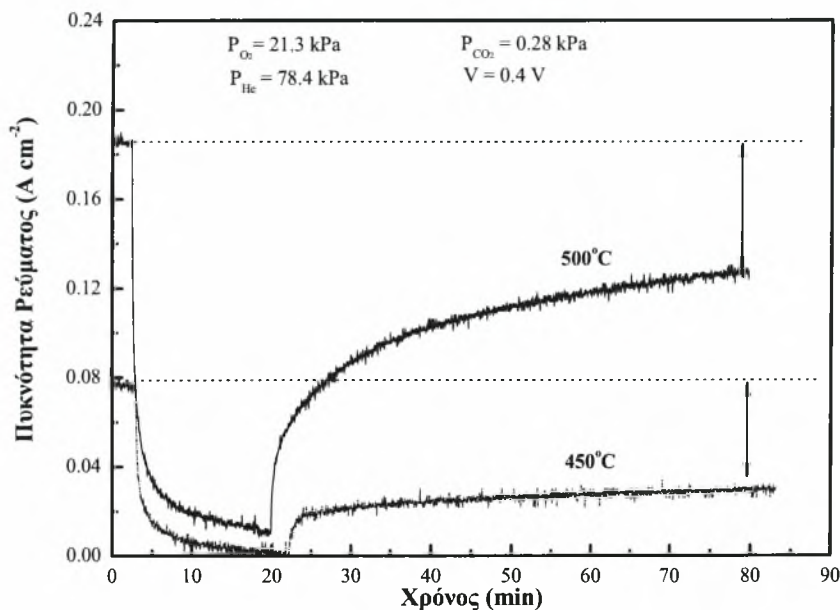


Σχήμα 6.10: Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψελίδας στο θερμοκρασιακό εύρος των 500-600°C κατά την (α) εισαγωγή 3.07% CO_2 και (β) την τροφοδοσία καθαρού οξυγόνου στην κάθοδο.

Όπως και στην περίπτωση του Σχήματος 6.9, έτσι και στην περίπτωση των χαμηλότερων εξεταζόμενων θερμοκρασιών, η προσθήκη CO_2 στην κάθοδο προκαλεί την απότομη πτώση της πυκνότητας ρεύματος, η οποία σταθεροποιείται έπειτα από την παρέλευση 20 min. Στη συνέχεια, κατά την επανατροφοδοσία καθαρού οξυγόνου, η πυκνότητα ρεύματος της κυψελίδας ανακτά τις αρχικές της τιμές έπειτα από 25 και 240 min, στους 600 και 550°C, αντίστοιχα. Στη χαμηλότερη όμως θερμοκρασία των 500°C, η πυκνότητα ρεύματος σταθεροποιείται, αλλά σε τιμή αρκετά χαμηλότερη σε σχέση με την αρχική της. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι στη συγκεκριμένη θερμοκρασία το CO_2 επηρεάζει κατά τρόπο μη αντιστρεπτό την απόδοση της καθόδου BSCF. Η πυκνότητα ρεύματος ανακτά την αρχική της τιμή μόνο έπειτα από έκθεση της καθόδου σε καθαρό οξυγόνο στους 800°C για 1 h. Η διαφορετική απόκριση του συστήματος στην έκθεση ίδιου ποσοστού CO_2 στους 500 και 600°C, υποδηλώνει ότι η συγκεκριμένη κάθοδος είναι πιο ευαίσθητη στην παρουσία του σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Μετά από τη συγκεκριμένη διαπίστωση μελετήθηκε περαιτέρω η επίδραση του CO_2 στην κάθοδο BSCF στους 500°C και 450°C, κατά την εισαγωγή ακόμη μικρότερου ποσοστού CO_2 , μόλις 0.28%, ενώ η μερική πίεση του οξυγόνου

διατηρήθηκε στα 21.3 kPa. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.11. Είναι εμφανές ότι αν και στην προκειμένη περίπτωση το ποσοστό του CO_2 είναι αρκετά μικρότερο, η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται δραστικά. Επιπλέον, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα πειράματα σε υψηλότερες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις CO_2 , η κυψελίδα καυσίμου δε δύναται να ανακτήσει την αρχική της απόδοση. Κατά συνέπεια, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να δηλητηριάσει μη αντιστρεπτά την κάθοδο $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.



Σχήμα 6.11: Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψέλης κατά την εισαγωγή 0.28% CO_2 στους 500 και 450°C.

Γενικά, έχει αναφερθεί ότι το CO_2 μπορεί να προσροφηθεί εύκολα σε ορισμένα περοβσκιτικά υλικά, ιδίως σε περοβσκίτες οι οποίοι εμπεριέχουν βάριο (Ba) ή/και κοβάλτιο (Co) [43]. Επιπλέον, σύμφωνα με την εργασία των Scholten *et al.* [47] στις εξεταζόμενες συνθήκες ευνοείται ο σχηματισμός ανθρακικών ενώσεων του βαρίου, ενώ η μείωση της θερμοκρασίας προωθεί ακόμη περισσότερο το σχηματισμό τους. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη εργασία, οι ανθρακικές ενώσεις δύναται να διασπασθούν στους 800°C απουσία του CO_2 .

Στην παρούσα περίπτωση, η προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα δρα ανταγωνιστικά σε σχέση με το οξυγόνο για τα ίδια ενεργά κέντρα της καθόδου. Κατά την προσρόφηση του CO_2 στην επιφάνεια του καθοδικού καταλύτη και την κατάληψη των ενεργών του κέντρων, παρεμποδίζεται η προσρόφηση και η διάσπαση των μορίων

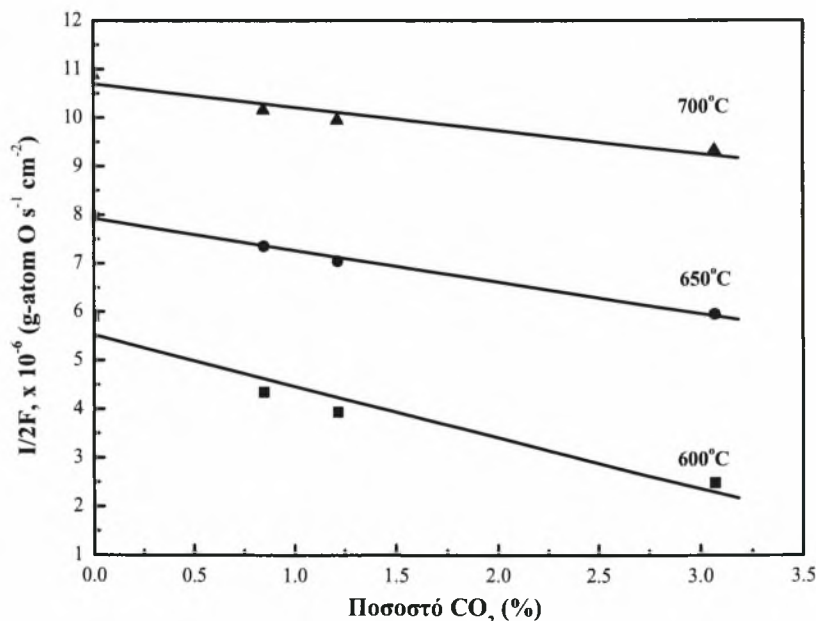
του οξυγόνου και η αναγωγή των προσροφημένων ατόμων του οξυγόνου, μειώνοντας κατ' επέκταση την απόδοση της κυψελίδας. Η παρατηρηθείσα συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων στις χαμηλότερες θερμοκρασίες [47], η οποία δικαιολογεί τη μη-αντιστρεπτότητα του φαινομένου στους 500 και 450°C (Σχήματα 6.10 και 6.11). Ωστόσο, σε υψηλότερες θερμοκρασίες η προσρόφηση του οξυγόνου ευνοείται λιγότερο και για το λόγο αυτό η κάθοδος στην προκειμένη περίπτωση είναι λιγότερο ευπαθής ως προς την παρουσία του CO_2 . Παρόλα αυτά, όπως φάνηκε στο Σχήμα 6.7 ακόμη και στην υψηλή θερμοκρασία των 750°C η απόδοση της κυψελίδας επηρεάζεται από την παρουσία συγκεντρώσεων του CO_2 άνω του 1.20%.

6.3.3 Επίδραση του CO_2 στο ρυθμό της ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξυγόνου

Η ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου λαμβάνει χώρα στην καθοδική πλευρά της κυψελίδας σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξυγόνου εκφράζεται από το λόγο $I/2F$. Στο Σχήμα 6.12 παρουσιάζεται η συσχέτιση του εν λόγω ρυθμού με τα διαφορετικά ποσοστά CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στις θερμοκρασίες των 600, 650 και 700°C.



Σχήμα 6.12: Ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου ($I/2F$) συναρτήσει του ποσοστού του CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-700°C.

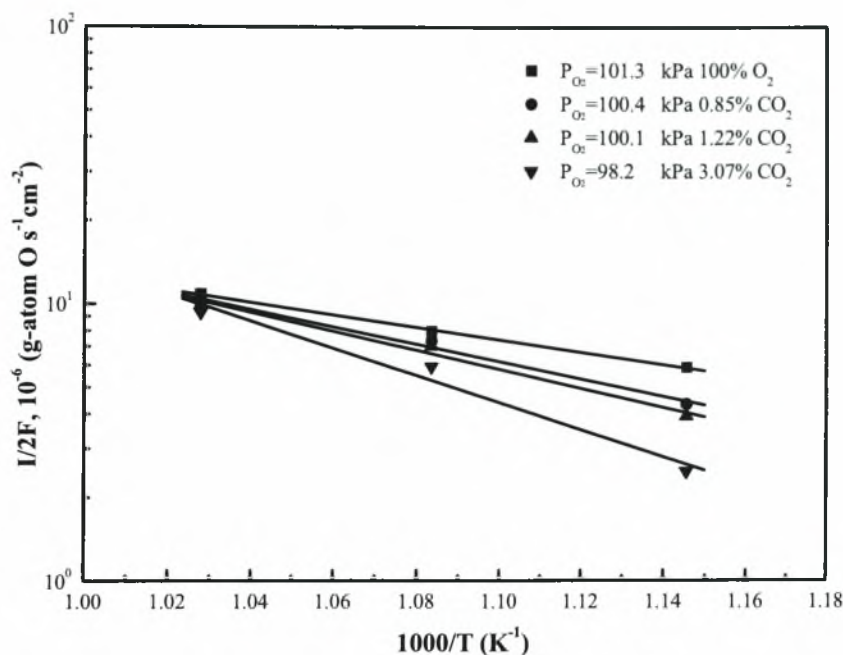
Είναι εμφανές ότι ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO_2 . Πιο συγκεκριμένα, στους 600°C ο ρυθμός σχηματισμού ανιόντων οξυγόνου αντιστοιχεί σε $5.91 \times 10^{-6} \text{ g atom O s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ κατά την τροφοδοσία καθαρού οξυγόνου. Κατά την εισαγωγή όμως 0.85, 1.22 και 3.07% CO_2 μειώνεται στα $4.35 \times 10^{-6} \text{ g atom O s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $3.94 \times 10^{-6} \text{ mol O s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ και $2.49 \times 10^{-6} \text{ g atom O s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, γεγονός το οποίο αντιστοιχεί σε μείωση του ρυθμού αναγωγής κατά 26.10%, 33.22% και 57.97%, αντίστοιχα.

Στους 650°C η αντίστοιχη μείωση ανέρχεται σε 7.77%, 11.78% και 22.06%, ενώ στους 700°C σε 6.80%, 8.64% και 14.34%. Συμπερασματικά, ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου μειώνεται πιο αισθητά στη χαμηλότερη θερμοκρασία των 600°C σε σχέση με τους 650°C και 700°C (Σχήμα 6.12), επιβεβαιώνοντας το συμπέρασμα ότι το διοξείδιο του άνθρακα ασκεί ακόμη περισσότερο αρνητική επίδραση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το συγκεκριμένο συμπέρασμα βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία ελήφθησαν κατά τη γαλβανική λειτουργία της κυψελίδας στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες (Σχήματα 6.4-6.6).

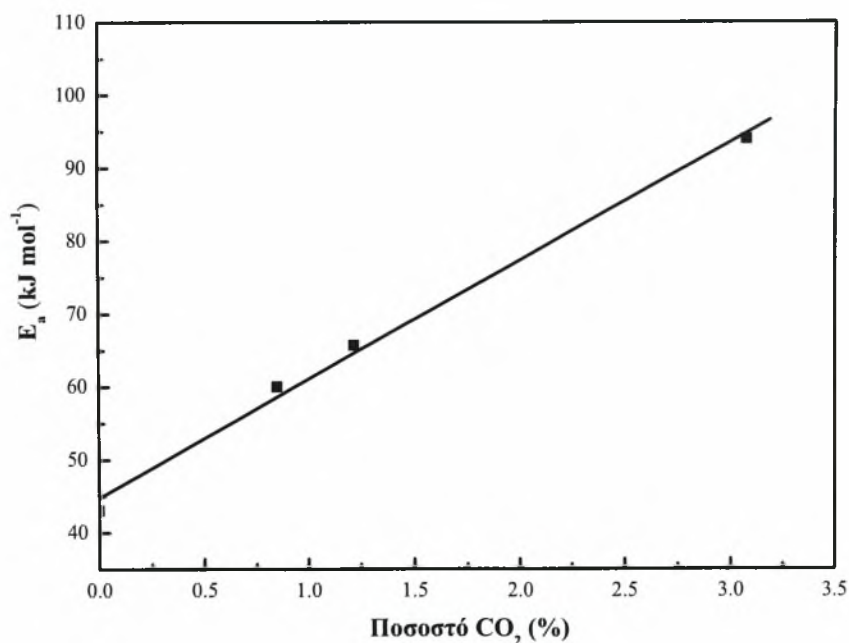
Η μείωση της πυκνότητας ρεύματος της κυψελίδας που παρατηρήθηκε στα Σχήματα 6.8-6.10 απορρέει από τη μείωση του ρυθμού αναγωγής του οξυγόνου εξαιτίας της προσρόφησης του CO_2 στην επιφάνεια της καθόδου BSCF, με άμεση συνέπεια την υποβάθμιση της απόδοσής της. Τα διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού αναγωγής του οξυγόνου παρουσία διοξειδίου του άνθρακα παρατίθενται στο Σχήμα 6.13, από όπου είναι εμφανές ότι ο ρυθμός αναγωγής ($I/2F$) μειώνεται σχεδόν γραμμικά με τη μείωση της θερμοκρασίας.

Οι αντίστοιχες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.14. Όπως ήταν αναμενόμενο, παρατηρείται γραμμική αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO_2 στην κάθοδο. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση τροφοδοσίας 100% O_2 αντιστοιχεί σε $43.10 \text{ kJ mol}^{-1}$, ενώ κατά την τροφοδοσία 0.85, 1.22 και 3.07% CO_2 σε 60.05, 65.70 και $93.92 \text{ kJ mol}^{-1}$, αντίστοιχα.

Το προσροφημένο CO_2 στην επιφάνεια της καθόδου BSCF, καταλαμβάνοντας τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα οδηγεί σε αύξηση του ηλεκτρονιακού έργου, επηρεάζοντας το απαιτούμενο ποσό θερμότητας για την προσρόφηση του οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη [48, 49].



Σχήμα 6.13: Διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού ηλεκτροχημικής αναγωγής του O_2 , παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων CO_2 στην κάθοδο.



Σχήμα 6.14: Ενέργεια ενεργοποίησης συναρτήσει του ποσοστού του CO_2 .

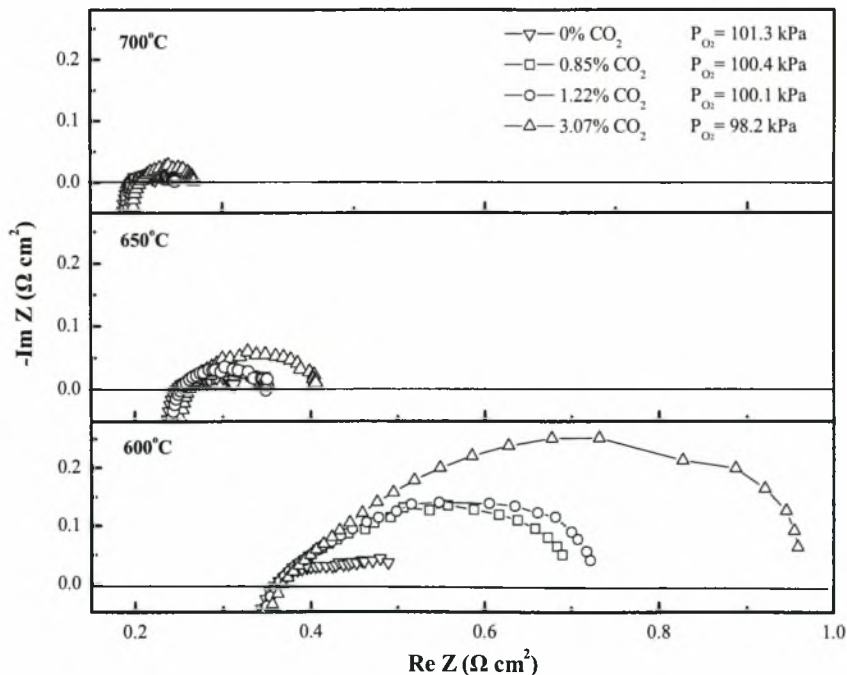
6.3.4. Επίδραση της συγκέντρωσης του CO_2 στην αντίσταση της κυψελίδας

Η επίδραση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην αντίσταση της κυψελίδας μελετήθηκε με την τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης) σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος στο

εύρος των συχνοτήτων 0.1 Hz έως 5 kHz και με πλάτος σήματος 10 mV. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν τόσο κατά την τροφοδοσία καθαρού οξυγόνου στην κάθοδο, όσο και κατά την τροφοδοσία διαφορετικών ποσοστών CO_2 σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης του συστήματος, στο εύρος των 600-700°C (Σχήμα 6.15). Το σημείο τομής με τον πραγματικό άξονα στις υψηλές συχνότητες αντιπροσωπεύει την ωμική αντίσταση, R_b , συμπεριλαμβανομένης εκείνης του ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων και των συρμάτων σύνδεσης, ενώ το σημείο τομής με τον πραγματικό άξονα στις χαμηλές συχνότητες αντιστοιχεί στη συνολική αντίσταση της κυψελίδας, R_T . Εφόσον ο ηλεκτρολύτης της νοθευμένης με σαμάρεια δημήτριας (SDC) είναι μικτός αγωγός ηλεκτρονίων και ανιόντων οξυγόνου και λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι σε συνθήκες λειτουργίας της συγκεκριμένης κυψελίδας η αγωγή των ηλεκτρονίων δεν είναι αμελητέα, η αντίσταση διεπιφάνειας (*interface resistance*), R_p , στην οποία περιλαμβάνεται η αντίσταση επαφής μεταξύ των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη και η αντίσταση της ηλεκτροχημικής διεργασίας, δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση [50, 51]:

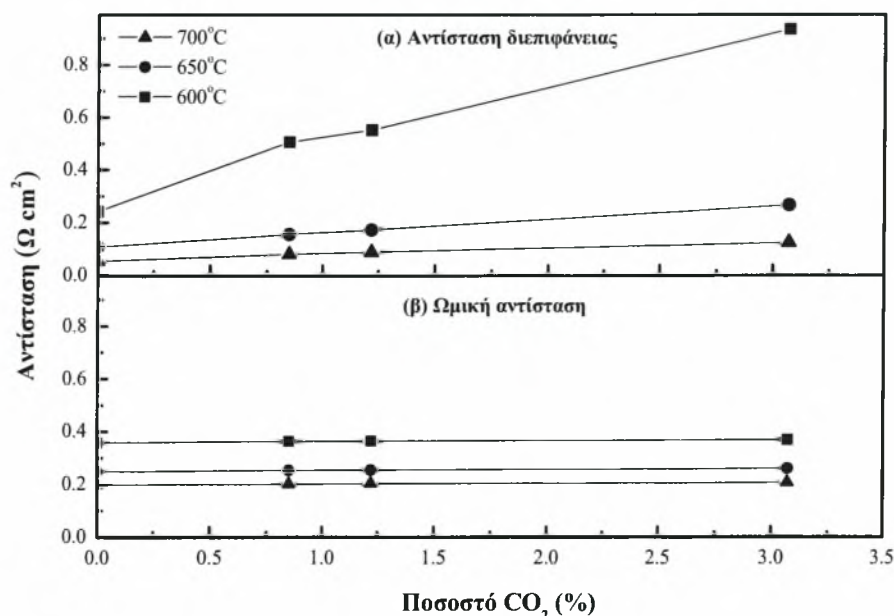
$$R_p = \frac{R_T - R_b}{(V_{OC} / E_N) \left[1 - (R_b / R_T) (1 - (V_{OC} / E_N)) \right]} \quad (6-7)$$

όπου V_{OC} είναι η πραγματική τιμή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος και E_N το θεωρητικό δυναμικό της κυψελίδας σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst.



Σχήμα 6.15: Φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης της μοναδιαίας κυψελίδας στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-700°C κατά την τροφοδοσία διαφορετικών μιγμάτων CO_2/O_2 .

Οι αντίστοιχες τιμές της ωμικής αντίστασης και της αντίστασης διεπιφάνειας οι οποίες προσδιορίστηκαν από τα πειραματικά αποτελέσματα του Σχήματος 6.15 και την εξίσωση (6-7), παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.16. Η ωμική αντίσταση μειώνεται από $0.36 \Omega \text{ cm}^2$ στους 600°C σε $0.25 \Omega \text{ cm}^2$ στους 650°C και σε $0.20 \Omega \text{ cm}^2$ στους 700°C , αντίστοιχα. Ταυτόχρονα, η αντίσταση διεπιφάνειας απουσία CO_2 μειώνεται από $0.24 \Omega \text{ cm}^2$ στους 600°C σε $0.11 \Omega \text{ cm}^2$ και $0.05 \Omega \text{ cm}^2$ στους 650°C και 700°C , αντίστοιχα, εξαιτίας του γεγονότος ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες η ενεργότητα του καταλύτη ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου είναι υψηλότερη. Η ωμική αντίσταση σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες παραμένει σταθερή ανεξαρτήτως του ποσοστού του CO_2 στο εύρος των συγκεντρώσεων 0-3.07%. Η αντίσταση διεπιφάνειας όμως αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του μίγματος τροφοδοσίας σε CO_2 . Στους 600°C , η αντίσταση διεπιφάνειας λαμβάνει την τιμή των $0.93 \Omega \text{ cm}^2$ κατά την παρουσία 3.07% CO_2 , τιμή η οποία είναι μεγαλύτερη ακόμη και από την ωμική αντίσταση της κυψελίδας.

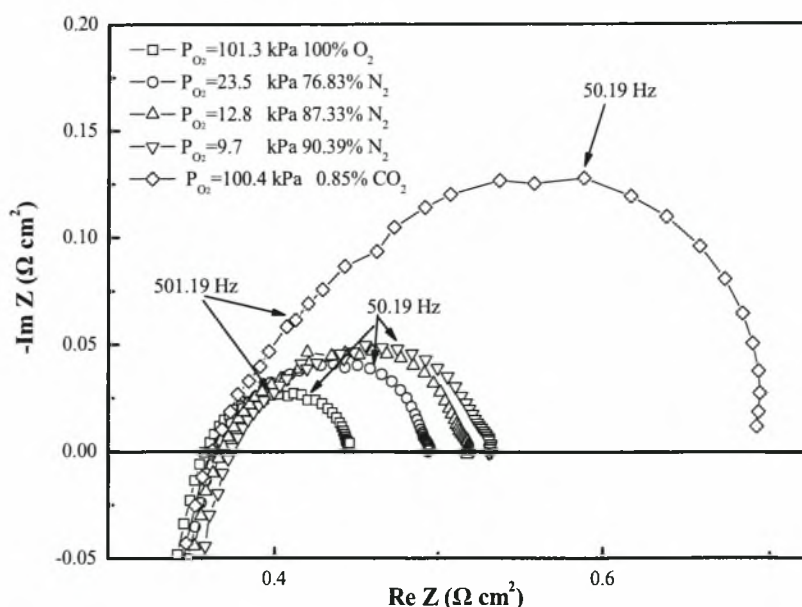


Σχήμα 6.16: Αντίσταση διεπιφάνειας και ωμική αντίσταση της κυψελίδας για διαφορετικά ποσοστά CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας της καθόδου στο θερμοκρασιακό εύρος των $600-700^\circ\text{C}$.

Οι αντίστοιχες τιμές της αντίστασης διεπιφάνειας στους 650 και 700°C είναι $0.26 \Omega \text{ cm}^2$ και $0.12 \Omega \text{ cm}^2$. Η παρατηρούμενη αύξηση της αντίστασης διεπιφάνειας φανερώνει την αύξηση της υπέρτασης της καθόδου εξαιτίας της εισαγωγής του CO_2 . Η αντίσταση της διεπιφάνειας η οποία παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.16(α) αναφέρεται

τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο της κυψελίδας. Κατά συνέπεια, εφόσον τόσο η άνοδος όσο και ο ηλεκτρολύτης της κυψελίδας ήταν τα ίδια υλικά σε όλα τα προαναφερθέντα πειράματα, οι μεταβολές του φάσματος της εμπέδησης μπορούν να αποδοθούν μονάχα στις μεταβολές της καθόδου σε δεδομένη θερμοκρασία. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.16(α), υπάρχει μία γραμμικού τύπου συσχέτιση μεταξύ της αύξησης της αντίστασης της διεπιφάνειας και της συγκέντρωσης του CO_2 στην κάθοδο. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι η διεπιφανειακή αντίσταση στους 600°C είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με εκείνη των 650°C και 700°C . Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στο Σχήμα 6.15, όπου η μεταβολή του φάσματος της ηλεκτροχημικής εμπέδησης είναι κατά πολύ μεγαλύτερη μετά την εισαγωγή του CO_2 στη θερμοκρασία των 600°C . Η παρουσία 3.07% CO_2 επιφέρει αύξηση της αντίστασης διεπιφάνειας κατά $0.69 \, \Omega \, \text{cm}^2$ στους 600°C , $0.15 \, \Omega \, \text{cm}^2$ στους 650°C και $0.07 \, \Omega \, \text{cm}^2$ στους 700°C . Επομένως, οι συγκεκριμένες μετρήσεις οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με τα υπόλοιπα πειραματικά αποτελέσματα του παρόντος κεφαλαίου, επιβεβαιώνουν ότι η αρνητική επίδραση της παρουσίας CO_2 στην κάθοδο BSCF είναι πολύ εντονότερη στις χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Προκειμένου να αποσαφηνιστεί ακόμη περισσότερο η αναγωγή του οξυγόνου στη κάθοδο BSCF πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω πειράματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε διαφορετικές μερικές πιέσεις οξυγόνου στη θερμοκρασία των 600°C (Σχήμα 6.17).



Σχήμα 6.17: Σύγκριση των φασμάτων ηλεκτροχημικής εμπέδησης της μοναδιαίας κυψελίδας στους 600°C με διαφορετικές αναλογίες CO_2/O_2 στη γραμμή τροφοδοσίας της καθόδου.

Τα φάσματα της εμπέδησης της κυψελίδας στους $600^\circ C$ διακρίνονται από δύο τόξα στα 501.19 και 50.19 Hz, αντίστοιχα, καταδεικνύοντας την ύπαρξη τουλάχιστον δύο βραδέων βημάτων. Με τη μείωση της μερικής πίεσης του οξυγόνου, το τόξο στα 501.19 Hz παραμένει σχεδόν αμετάβλητο, σε αντίθεση με το τόξο στις χαμηλότερες συχνότητες το οποίο μεγαλώνει. Με την εισαγωγή του CO_2 και τα δύο τόξα αυξάνονται.

Γενικά, η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου αποτελεί μία διεργασία πολλαπλών σταδίων, η οποία περιλαμβάνει [52]: (i) τη διάχυση του οξυγόνου στην αέρια φάση, (ii) την προσρόφηση και εκρόφηση του οξυγόνου στην επιφάνεια της καθόδου συνοδευόμενη από τη μεταφορά φορτίου, (iii) τη διάχυση του προσροφημένου οξυγόνου στην επιφάνεια της καθόδου, (iv) τη διάχυση των ανιόντων O^{2-} στην κυρίως μάζα (*bulk*) της καθόδου, (v) τη μεταφορά των ανιόντων O^{2-} στη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη, και (vi) τη μεταφορά φορτίου και την ενσωμάτωση του προσροφημένου οξυγόνου στο όριο της τριεπιφάνειας.

Τα συγκεκριμένα βήματα χαρακτηρίζονται συνήθως από τρία τόξα στα φάσματα της ηλεκτροχημικής εμπέδησης [53]: (1) το τόξο των υψηλών συχνοτήτων, το οποίο σχετίζεται με τη μεταφορά των O^{2-} στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, (2) το τόξο των ενδιάμεσων συχνοτήτων, το οποίο σχετίζεται με την ανταλλαγή του οξυγόνου στην επιφάνεια και τη διάχυση στην κυρίως μάζα και τέλος, (3) το τόξο των χαμηλών συχνοτήτων, το οποίο σχετίζεται με τη διάχυση του αέριου οξυγόνου στο αέριο στρώμα το οποίο βρίσκεται πάνω από το ηλεκτρόδιο. Επομένως, το τόξο των χαμηλών συχνοτήτων που παρατηρείται στο Σχήμα 6.17 αντιπροσωπεύει το βραδύ στάδιο κατά το οποίο εμπλέκονται τα μόρια ή τα άτομα του οξυγόνου, όπως η διάχυση, η προσρόφηση και η διάσπαση του οξυγόνου [54]. Το τόξο των υψηλών συχνοτήτων αποδίδεται είτε στη διάχυση των ιόντων του οξυγόνου, είτε στη μεταφορά του φορτίου των ανιόντων [52-54]. Στην αντίσταση της κυψελίδας περιλαμβάνεται και η αναπτυσσόμενη υπέρταση κατά την ηλεκτροχημική οξειδωση του υδρογόνου, ωστόσο η αντίστασή της θεωρείται πρακτικά αμελητέα σε κυψελίδες οι οποίες είναι υποστηριζόμενες στην άνοδο [19, 55]. Στο Σχήμα 6.17 διακρίνεται ότι όταν η μερική πίεση του οξυγόνου αντιστοιχεί σε 9.7 kPa, η αντίσταση διεπιφάνειας της κυψελίδας ισούται με $0.25 \Omega \text{ cm}^2$. Κατά την παρουσία όμως μόλις 0.85% CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού, προκαλείται άμεση αύξηση της

αντίστασης στα 0.50 Ω cm², καταδεικνύοντας την άμεση παρεμπόδιση της επιτέλεσης της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου. Όσον αφορά στις κυψελίδες καυσίμου, η απόδοσή τους μειώνεται κατά κανόνα όταν η ενεργότητα της καθόδου ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου δεν είναι επαρκής, καθώς η τελευταία συνδέεται άμεσα τόσο με την τιμή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, όσο και με την αποδιδόμενη πυκνότητα ισχύος, γεγονός το οποίο παρατηρήθηκε κατά την καταγραφή των χαρακτηριστικών καμπυλών λειτουργίας της κυψελίδας (Σχήματα 6.4-6.7).

6.4 Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα του παρόντος κεφαλαίου, η κάθοδος Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) είναι ευπαθής ως προς την παρουσία CO₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού, ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις. Η αρνητική επίδραση του CO₂ στην απόδοση της καθόδου και κατ' επέκταση στην απόδοση της μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου τύπου Ni+SDC/SDC/Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} γίνεται εντονότερη κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ και τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας. Η εν λόγω αρνητική επίδραση είναι αντιστρεπτή σε θερμοκρασίες έως τους 550°C [41]. Περαιτέρω όμως μείωση της θερμοκρασίας επιφέρει μη αντιστρεπτή μείωση της απόδοσης. Η παρουσία του CO₂ παρεμποδίζει τη διεργασία αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο BSCF, καθώς δρα ανταγωνιστικά σε σχέση με το οξυγόνο για τα ίδια ενεργά κέντρα. Το προσροφημένο στην επιφάνεια του BSCF διοξείδιο του άνθρακα, μειώνει τον αριθμό των διαθέσιμων ενεργών κέντρων της καθόδου που προορίζονταν για την προσρόφηση του οξυγόνου, παρεμποδίζοντας κατά αυτό τον τρόπο την αναγωγή του τελευταίου και μειώνοντας την απόδοση της κυψελίδας. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω και το γεγονός ότι σε μία κυψελίδα καυσίμου απλού θαλάμου η οποία τροφοδοτείται με υδρογονάνθρακες, το CO₂ ως παραγόμενο προϊόν της αντίδρασης μπορεί να βρεθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η εν λόγω κάθοδος δεν ενδείκνυται για τη λειτουργία των συγκεκριμένων διατάξεων, ιδίως σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας.

Αναφορές Κεφαλαίου 6

1. S.C. Singhal, K. Kendall, *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier Science (2003) Amsterdam, pp. 197-228.
2. S.M. Haile, *Fuel cell materials and components*, Acta Materialia, 51 (2003) pp. 5981-6000.
3. J.P.P. Huijsmans, F.P.F. Van Berkel, G.M. Christie, *Intermediate temperature SOFC - A promise for the 21st century*, Journal of Power Sources, 71 (1998) pp. 107-110.
4. Z. Wang, M. Cheng, Y. Dong, M. Zhang, H. Zhang, *Investigation of $\text{LSM}_{1.1}\text{-ScSZ}$ composite cathodes for anode-supported solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 176 (2005) pp. 2555-2561.
5. Z. Wang, M. Cheng, Y. Dong, M. Zhang, H. Zhang, *Anode-supported SOFC with $1\text{Ce}10\text{ScZr}$ modified cathode/electrolyte interface*, Journal of Power Sources, 156 (2006) pp. 306-310.
6. C. Xia, M. Liu, *Microstructures, conductivities, and electrochemical properties of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ and GDC-Ni anodes for low-temperature SOFCs*, Solid State Ionics, 152-153 (2002) pp. 423-430.
7. N.Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel cells*, Elsevier (1995) Amsterdam, p. 117.
8. S.B. Adler, J.A. Lane, B.C.H. Steele, *Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes*, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996) pp. 3554-3564.
9. A. Hartley, M. Sahibzada, M. Weston, I.S. Metcalfe, D. Mantzavinos, *$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ as the anode and cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells*, Catalysis Today, 55 (2000) pp. 197-204.
10. M. Liu, J. Winnick, *Fundamental issues in modeling of mixed ionic-electronic conductors (MIECs)*, Solid State Ionics, 118 (1999) pp. 11-21.
11. M.J.L. Ostergard, C. Clausen, C. Bagger, M. Mogensen, *Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition*, Electrochimica Acta, 40 (1995) pp. 1971-1981.
12. M. Sahibzada, S.J. Benson, R.A. Rudkin, J.A. Kilner, *Pd-promoted $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathodes*, Solid State Ionics, 113-115 (1998) pp. 285-290.
13. S.J. Skinner, *Recent advances in perovskite-type materials for SOFC cathodes*, Fuel Cells Bulletin, 4 (2001) pp. 6-12.
14. J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, R.D. Carneim, L.R. Pederson, W.J. Weber, *Electrochemical properties of mixed conducting perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Sr, Ba, Ca}$)*, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996) pp. 2722-2729.
15. R. Doshi, L. Von Richards, J.D. Carter, X. Wang, M. Krumpelt, *Development of solid-oxide fuel cells that operate at 500°C*, Journal of the Electrochemical Society, 146 (1999) pp. 1273-1278.
16. V. Dusastre, J.A. Kilner, *Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications*, Solid State Ionics, 126 (1999) pp. 163-174.
17. E. Maguire, B. Gharbage, F.M.B. Marques, J.A. Labrincha, *Cathode materials for intermediate temperature SOFCs*, Solid State Ionics, 127 (2000) pp. 329-335.
18. B.C.H. Steele, *Oxygen transport and exchange in oxide ceramics*, Journal of Power Sources, 49 (1994) pp. 1-14.

19. Z. Bi, M. Cheng, Y. Dong, H. Wu, Y. She, B. Yi, *Electrochemical evaluation of $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ - $La_{0.45}Ce_{0.55}O_2$ composite cathodes for anode-supported $La_{0.45}Ce_{0.55}O_2$ - $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ bilayer electrolyte solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 176 (2005) pp. 655-661.
20. Z. Bi, B. Yi, Z. Wang, Y. Dong, H. Wu, Y. She, M. Cheng, *A high-performance anode-supported SOFC with LDC-LSGM bilayer electrolytes*, Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (2004) pp. A105-A107.
21. J. Zhang, Y. Ji, H. Gao, T. He, J. Liu, *Composite cathode $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ - $Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ -Ag for intermediate-temperature solid oxide fuel cells*, Journal of Alloys and Compounds, 395 (2005) pp. 322-325.
22. S. Carter, A. Selcuk, R.J. Chater, J. Kajda, J.A. Kilner, B.C.H. Steele, *Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides*, Solid State Ionics, 53-56 (1992) pp. 597-605.
23. Z. Shao, S.M. Haile, *A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells*, Nature, 431 (2004) pp. 170-173.
24. S.L. Douvartzides, F.A. Coutelieris, P.E. Tsiakaras, *On the systematic optimization of ethanol fed SOFC-based electricity generating systems in terms of energy and exergy*, Journal of Power Sources, 114 (2003) pp. 203-212.
25. X. Jacques-Bedard, T.W. Napporn, R. Roberge, M. Meunier, *Performance and ageing of an anode-supported SOFC operated in single-chamber conditions*, Journal of Power Sources, 153 (2006) pp. 108-113.
26. I. Riess, P.J. van der Put, J. Schoonman, *Solid oxide fuel cells operating on uniform mixtures of fuel and air*, Solid State Ionics, 82 (1995) pp. 1-4.
27. B. Zhu, G. Meng, B.-E. Mellander, *Non-conventional fuel cell systems: new concepts and development*, Journal of Power Sources, 79 (1999) pp. 30-36.
28. I. Riess, *On the single chamber solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 175 (2008) pp. 325-337.
29. F. Dogan, T. Suzuki, H. Anderson, I.D. Kellogg, U.O. Koylu, *Recent Developments on Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells*, International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC (2005) Istanbul, Turkey.
30. T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, M. Sano, *One-chamber solid oxide fuel cell constructed from a YSZ electrolyte with a Ni anode and LSM cathode*, Solid State Ionics, 127 (2000) pp. 89-98.
31. K. Asano, T. Hibino, H. Iwahara, *Novel solid oxide fuel cell system using the partial oxidation of methane*, Journal of the Electrochemical Society, 142 (1995) pp. 3241-3245.
32. T. Hibino, K. Ushiki, Y. Kuwahara, *New concept for simplifying SOFC system*, Solid State Ionics, 91 (1996) pp. 69-74.
33. M.F. Carolan, P.N. Dyer, J.M. LaBar, R.M. Thorogood, *US Patent 5,240,473*. (1993).
34. V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, A.V. Kovalevsky, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, P.F. Kerko, *Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes*, Journal of Membrane Science, 163 (1999) pp. 307-317.
35. I.V. Khromushin, T.I. Aksenova, Zhotabaev, *Mechanism of gas-solid exchange processes for some perovskites*, Solid State Ionics, 162-163 (2003) pp. 37-40.

36. C. Tofan, D. Klvana, J. Kirchnerova, *Decomposition of nitric oxide over perovskite oxide catalysts: effect of CO_2 , H_2O and CH_4* , Applied Catalysis B: Environmental, 36 (2002) pp. 311-323.
37. J. Yi, S. Feng, Y. Zuo, W. Liu, C. Chen, *Oxygen Permeability and Stability of $Sr_{0.95}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ in a CO_2 - and H_2O -Containing Atmosphere*, Chemistry of Materials, 17 (2005) pp. 5856-5861.
38. A. Sin, E. Kopnin, Y. Dubitsky, A. Zaopo, A.S. Aric, L.R. Gullo, D.L. Rosa, V. Antonucci, *Stabilisation of composite LSF-CGO based anodes for methane oxidation in solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 145 (2005) pp. 68-73.
39. Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong, *Investigation of the permeation behavior and stability of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxygen membrane*, Journal of Membrane Science, 172 (2000) pp. 177-188.
40. H. Chen, Y. Chen, A. Aleksandrov, J. Dong, M. Liu, T.M. Orlando, *Charging effects on electron-stimulated desorption of cations from gadolinia-doped ceria surfaces*, Applied Surface Science, 243 (2005) pp. 166-177.
41. A. Yan, M. Cheng, Y. Dong, W. Yang, V. Maragou, S. Song, P. Tsiakaras, *Investigation of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ based cathode IT-SOFC: I. The effect of CO_2 on the cell performance*, Applied Catalysis B: Environmental, 66 (2006) pp. 64-71.
42. T. Matsui, T. Kosaka, M. Inaba, A. Mineshige, Z. Ogumi, *Effects of mixed conduction on the open-circuit voltage of intermediate-temperature SOFCs based on Sm-doped ceria electrolytes*, Solid State Ionics, 176 (2005) pp. 663-668.
43. K. Nomura, Y. Ujihira, T. Hayakawa, K. Takehira, *CO_2 absorption properties and characterization of perovskite oxides $(Ba,Ca)(Co,Fe)O_{3-\delta}$* , Applied Catalysis A: General, 137 (1996) pp. 25-36.
44. J. Rynkowski, P. Samulkiwicz, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Catalytic performance of reduced $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ perovskite-like oxides for CO_2 reforming of CH_4* , Applied Catalysis A: General, 263 (2004) pp. 1-9.
45. K. Sup Song, D. Klvana, J. Kirchnerova, *Kinetics of propane combustion over $La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O_3$ perovskite*, Applied Catalysis A: General, 213 (2001) pp. 113-121.
46. *Catalysts Handbook*, 2nd ed, ed. M.V. Twigg Manson Publishing Ltd, England (1996) pp. 392-404.
47. M.J. Scholten, J. Schoonman, J.C. van Miltenburg, H.A.J. Oonk, *Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide*, Solid State Ionics, 61 (1993) pp. 83-91.
48. P. Tsiakaras, C.G. Vayenas, *Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity : VII. The Case of Methane Oxidation on Platinum*, Journal of Catalysis, 140 (1993) pp. 53-70.
49. C. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic, Plenum Publishers (2001) New York.
50. M. Liu, H. Hu, *Effect of interfacial resistance on determination of transport properties of mixed-conducting electrolytes*, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996) pp L109-L112.
51. S. Zha, W. Rauch, M. Liu, *$Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ anode for GDC electrolyte-based low-temperature SOFCs*, Solid State Ionics, 166 (2004) pp. 241-250.

52. T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Oxygen reduction mechanism at porous $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ cathodes/ $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$ electrolyte interface for solid oxide fuel cells*, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) pp. 1837-1845.
53. M.J. Jorgensen, M. Mogensen, *Impedance of Solid Oxide Fuel Cell LSM/YSZ Composite Cathodes*, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001) pp. A433-A442.
54. X.J. Chen, S.H. Chan, K.A. Khor, *Cyclic voltammetry of $(La,Sr)MnO_3$ electrode on YSZ substrate*, *Solid State Ionics*, 164 (2003) pp. 17-25.
55. C. Xia, M. Liu, *Low-temperature SOFCs based on $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ fabricated by dry pressing*, *Solid State Ionics*, 144 (2001) pp. 249-255.

Κεφάλαιο 7

*Κυψελίδες Κανσίμου Στερεού Οξειδίου Ενδιάμεσων και
Θερμοκρασιών Χαμηλών τύπου*

$Ni+SDC/SDC/Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$:

II. Επίδραση του CO_2 στη χημική σταθερότητα της καθόδου

Περίληψη

Αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου είναι η λειτουργία της μοναδιαίας κυψελίδας τύπου $NiO+SDC/Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}(SDC)/Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ σε χαμηλό εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας (400-500°C) και η επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα στην απόδοσή της. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται, η ύπαρξη ακόμη και πολύ μικρών ποσοστών CO_2 (~0.3%) στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού κατά τη λειτουργία της μοναδιαίας κυψελίδας, μειώνει σημαντικά την απόδοσή της στο εύρος των 400°C έως 500°C. Επιπρόσθετα, τόσο οι ποτενσιοστατικές μετρήσεις όσο και οι μετρήσεις δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος καταδεικνύουν ότι τα ενεργά κέντρα του καταλύτη τα οποία προορίζονται για την αναγωγή του οξυγόνου καταλαμβάνονται από τα μόρια του CO_2 .

Στη συνέχεια διερευνάται η επίδραση του CO_2 στη χημική σταθερότητα της καθόδου $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) στους 450°C. Η εν λόγω επίδραση εξετάζεται με τις τεχνικές της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (*scanning electron microscopy* - SEM), της φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (*energy dispersive X-ray spectroscopy* - EDX), της θερμο-προγραμματιζόμενης εκρόφησης (*temperature programmed desorption* - TPD), της περίθλασης ακτίνων X (*X-ray diffraction* - XRD) και της ηλεκτροχημικής εμπέδησης (*electrochemical impedance spectra* - EIS). Κατά την έκθεση της καθόδου BSCF σε αέριο μίγμα 1% CO_2/O_2 για 24 h στους 450°C, οι αναλύσεις XPS, TPD και XRD καταδεικνύουν το σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων του στροντίου και του βαρίου. Επιπλέον, στις αναλύσεις SEM-EDX της επιφάνειας της καθόδου, παρατηρείται ο σχηματισμός μικρών σωματιδίων, τα οποία πιθανώς να σχετίζονται με ανθρακικές και επιπρόσθετες φάσεις του περοβσκίτη. Τα αντίστοιχα φάσματα EDX επιβεβαιώνουν την παρουσία ανθρακικού στρώματος και τον εμπλουτισμό της επιφάνειας με στοιχεία στροντίου και βαρίου. Τέλος, σύμφωνα με τις μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης, τόσο η ωμική αντίσταση όσο και η υπέρταση ενεργοποίησης αυξάνονται σταδιακά με την εισαγωγή του διοξειδίου του άνθρακα στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού, εξαιτίας του σχηματισμού ανθρακικού στρώματος και της συνεπακόλουθης μειωμένης κινητικής της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου.

7.1 Εισαγωγή - Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας της βελτιωμένης σταθερότητας, αξιοπιστίας και μειωμένου κόστους που παρέχουν [1, 2]. Η λειτουργία των SOFCs σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρέχει (α) τη δυνατότητα χρήσης υλικών διασύνδεσης χαμηλότερου κόστους, (β) βελτιωμένη σταθερότητα και αξιοπιστία όλων των χρησιμοποιούμενων συστατικών υλικών της κυψελίδας και (γ) ταχύτερες διαδικασίες εκκίνησης και παύσης λειτουργίας της διάταξης. Ωστόσο, η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας συνοδεύεται αναπόφευκτα από τη δραματική αύξηση της καθοδικής υπέρτασης, η οποία με τη σειρά της επιφέρει τη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας [3-5].

Στην κατεύθυνση της επίλυσης του συγκεκριμένου προβλήματος, κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη καινοτόμων καθοδικών υλικών τα οποία να επιδεικνύουν ικανοποιητική καταλυτική ενεργότητα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας. Στη διεθνή βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι περοβσκιτικά οξείδια τα οποία εμπεριέχουν κοβάλτιο παρουσιάζουν υψηλότερες αποδόσεις σε σχέση με τη συμβατική κάθοδο $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) στο ενδιάμεσο και χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας [6-10]. Πρόσφατα οι Shao και Haile [11] παρουσίασαν τη χρήση του περοβσκίτη $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), ο οποίος είναι μικτός αγωγός ιόντων και ηλεκτρονίων (*Mixed Ionic Electronic Conductor - MIEC*), ως κάθοδο για κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου χαμηλών θερμοκρασιών. Κατά τη χρήση της συγκεκριμένης καθόδου, ελήφθησαν εξαιρετικές αποδόσεις τόσο σε κυψελίδες απλού (μονού) θαλάμου, όσο και σε διατάξεις διπλού θαλάμου, προσελκύοντας μέχρι σήμερα ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον.

Οι Wei *et al.* [12] διερεύνησαν την κρυσταλλική δομή, τη θερμική διαστολή και την ηλεκτρική αγωγιμότητα των περοβσκιτικών οξειδίων $Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$). Ως καταλληλότερες συστάσεις για εφαρμογές σε καθόδους διατάξεων SOFC πρότειναν εκείνες με συγκέντρωση βαρίου 40 και 50 mol%, επισημαίνοντας την αναγκαιότητα περαιτέρω διερεύνησης των ηλεκτροχημικών τους ιδιοτήτων. Οι Liu *et al.* κατά τη χρήση μοναδιαίων κυψελίδων τύπου $Ni+GDC/GDC/BSCF$, με ηλεκτρολύτη πάχους 10 μm , πέτυχαν πυκνότητες ισχύος της τάξεως των 1329 και 454 $mW\ cm^{-2}$ στους 600 και 500°C, αντίστοιχα [13]. Η κάθοδος BSCF έχει επίσης χρησιμοποιηθεί

επιτυχώς σε συνδυασμό με ηλεκτρολύτη τύπου $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_3$ (LSGM) [14], καθώς επίσης με λεπτό ηλεκτρολύτη YSZ επικαλυμένο με στρώμα GDC (1 μm) [15].

Στο συγκεκριμένο σημείο αξίζει να τονισθεί ότι για πρακτικές εφαρμογές, εκτός από την υψηλή απόδοση ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, κύρια απαίτηση αποτελεί και η χημική σταθερότητα των καθοδικών υλικών. Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι ορισμένοι περοβσκίτες οι οποίοι εμπεριέχουν στοιχεία αλκαλικών γαιών είναι ευαίσθητοι στην παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα [16-20]. Κατά την παρουσία του τελευταίου έχει παρατηρηθεί υποβάθμιση διαφόρων περοβσκιτών όπως των $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$, $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ και $La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [21-23].

Οι Sin *et al.* [22] παρατήρησαν το σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων κατά τη χρήση της ανόδου $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSCF) για την απευθείας ηλεκτρο-οξειδωση του μεθανίου. Πρόσφατα στην εργασία των Arnold *et al.* [24] διερευνήθηκε η επίδραση του CO_2 στην απόδοση των οξειδίων $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$ κατά τη χρήση τους ως κεραμικές μεμβράνες για τη διαπερατότητα του οξυγόνου στους $875^\circ C$. Βρέθηκε ότι η χρήση καθαρού CO_2 προκαλεί την άμεση παρεμπόδιση της διέλευσης του οξυγόνου, η οποία όμως μπορεί να αναστραφεί με την τροφοδοσία καθαρού ηλίου. Στην ίδια εργασία, η μελέτη της μικροδομής του συγκεκριμένου οξειδίου, έδειξε ότι κατά την έκθεσή του σε CO_2 για 4300 min, η περοβσκιτική δομή επηρεάζεται σε βάθος της τάξεως των 40-50 μm .

Εφόσον το CO_2 αποτελεί αφενός ένα εκ των συστατικών του ατμοσφαιρικού αέρα και αφετέρου ένα εκ των προϊόντων της οξειδωσης των υδρογονανθράκων, η αλληλεπίδραση μεταξύ του περοβσκίτη $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ και του CO_2 μπορεί να λάβει χώρα κατά τη χρήση του ως κάθοδο, τόσο σε κυψελίδες απλού όσο και διπλού θαλάμου, επιφέροντας υποβάθμιση της καθόδου και κατ' επέκταση μείωση της απόδοσης της κυψελίδας. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα του προηγούμενου κεφαλαίου, η ύπαρξη του διοξειδίου του άνθρακα ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (~0.2%) στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την απόδοση της καθόδου BSCF. Κατά τη μελέτη της επίδρασής του στην απόδοση της μοναδιαίας κυψελίδας $Ni+SDC/SDC/BSCF$ στο θερμοκρασιακό εύρος των $550-750^\circ C$, βρέθηκε ότι το CO_2 δρα ανταγωνιστικά με το οξυγόνο για τα ίδια ενεργά κέντρα, παρεμποδίζοντας την προσρόφηση του οξυγόνου,

μειώνοντας το ρυθμό ηλεκτροχημικής του αναγωγής και αυξάνοντας την αντίσταση της διεπιφάνειας, ιδίως σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600°C.

Σε συνέχεια των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν στο 6^ο Κεφάλαιο, αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου αποτελεί η εκτενέστερη διερεύνηση της επίδρασης του CO₂ στην απόδοση και τη χημική σταθερότητα της συγκεκριμένης καθόδου σε χαμηλό εύρος θερμοκρασιών. Μέσω των πειραματικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν, αποσαφηνίζεται σε ποιά έκταση λαμβάνει χώρα η χημική τροποποίηση της καθόδου και με ποιο τρόπο επιδρά στην ενεργότητα αυτής.

7.2 Πειραματικό Μέρος

7.2.1 Παρασκευή μοναδιαίας κυψελίδας

Η σκόνη Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} παρασκευάστηκε με τη μέθοδο συνδυασμού κιτρικών αλάτων και EDTA [25]. Η σύνθεση του ηλεκτρολύτη πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο καύσης [26] χρησιμοποιώντας τα οξείδια της σαμάρειας, Sm₂O₃, και της δημήτριας, CeO₂. Για την παρασκευή της ανόδου αναμίχθηκαν εμπορικό NiO και σκόνη SDC, με αναλογία βάρους 60:40. Στη συνέχεια το μίγμα στερεοποιήθηκε με αλκοόλη και κατάλληλη ποσότητα PVB για 2 h. Μετά την ξήρανση και το κοσκίνισμα με τη χρήση ενός κόσκινου 200-πλεγμάτων, το μίγμα υποβλήθηκε σε πίεση 80 MPa, ώστε να διαμορφωθεί η άνοδος. Κατόπιν, η σκόνη SDC εναποτέθηκε στην επιφάνεια της ανόδου, εφαρμόστηκε πίεση 100 MPa και στη συνέχεια πυροσυσσωματώθηκε στους 1450°C για 5 h σε ατμόσφαιρα αέρα.

Η κάθοδος αποτυπώθηκε στην άλλη πλευρά του λεπτού στρώματος SDC και έπειτα το σύστημα άνοδος/ηλεκτρολύτης/κάθοδος θερμάνθηκε στους 950°C για 2 h. Η κυψελίδα που προέκυψε είχε τις ακόλουθες διαστάσεις: διάμετρος 21.0 mm, συνολικό πάχος 0.8 mm, πάχος ηλεκτρολύτη 20 μm και επιφάνεια καθόδου 0.5 cm². Η κυψελίδα τοποθετήθηκε ανάμεσα σε δύο σωλήνες αλουμίνιας (βλ. § 3.2.2 Σχήματα 3.3 και 3.4). Η άνοδος και η κάθοδος της κυψελίδας βρίσκονταν σε επαφή με μεταλλικά πλέγματα αργύρου (Ag) τα οποία ήταν τυλιγμένα πάνω σε δύο κυλινδρικούς σωλήνες χαλαζία. Στα πλέγματα του Ag τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως συλλέκτες ηλεκτρονίων, ήταν απαγκιστρωμένα 3 σύρματα Ag τα οποία διέρχονταν μέσα από τους σωλήνες τροφοδοσίας του καυσίμου και οξειδωτικού από χαλαζία, κλείνοντας το εξωτερικό κύκλωμα.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν με τη χρήση του ηλεκτροχημικού σταθμού Amel 5000, και ταυτόχρονα οι συγκεντρώσεις του οξυγόνου του διοξειδίου του άνθρακα καταγράφονταν από το φασματογράφο μάζας Omnistar Balzers. Μετά από την αναγωγή της ανόδου (βλ. § 6.2), κατεγράφησαν οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της κυψελίδας στους 400-500°C, κατά την τροφοδοσία H_2 κορεσμένο σε υδρατμούς (3% H_2O) στην άνοδο (100 ml min^{-1}) και O_2/N_2 στην κάθοδο (100 ml min^{-1}). Οι αρχικές μερικές πιέσεις των αντιδρώντων αερίων ήταν $P_{H_2, \text{άνοδος}} = 98.3\text{ kPa}$, $P_{H_2O, \text{άνοδος}} = 3\text{ kPa}$, $P_{O_2, \text{κάθοδος}} = 22\text{ kPa}$ και $P_{N_2, \text{κάθοδος}} = 79.3\text{ kPa}$. Στη συνέχεια, εισήχθησαν μικρά ποσοστά (3000 ppm και 6000 ppm) CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του στη λειτουργία της κυψελίδας και στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος.

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του CO_2 στη χημική σταθερότητα της καθόδου BSCF, τροφοδοτήθηκε 1% CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας της καθόδου για 24 h στους 450°C, με ταυτόχρονη καταγραφή της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του χρόνου, υπό σταθερό δυναμικό 0.4 V. Τέλος, οι μετρήσεις της ηλεκτροχημικής εμπέδησης διεξήχθησαν σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος με τη χρήση του ποτενσιοστάτη Solartron 1287. Τα φάσματα ελήφθησαν στο εύρος των συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 5 kHz με πλάτος σήματος 10 mV.

7.2.2 Χαρακτηρισμός της καθόδου BSCF

Για τη μελέτη της χημικής σταθερότητας της καθόδου BSCF μετά από την έκθεσή της σε 1% CO_2/O_2 επί 24 h, επιστρατεύθηκαν οι τεχνικές της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (*scanning electron microscopy* - SEM) και της φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (*energy dispersive X-ray spectroscopy* - EDX). Οι μετρήσεις XPS πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ενός φασματόμετρου Physical Electronics (PHI) 5800-01 (*Consiglio Nazionale delle Ricerche-Italy*) μονοχρωματικής πηγής ακτίνων X Al K α , ισχύος 350 W [27].

Για τον προσδιορισμό της στοιχειακής ανάλυσης και των καταστάσεων οξείδωσης, τα φάσματα XPS ελήφθησαν σε ενέργειες της τάξεως των 58.7 eV και 11.75 eV, αντίστοιχα. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων η πίεση στο θάλαμο ανάλυσης του φασματόμετρου ήταν $1 \cdot 10^{-9}$ Torr. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της κάθε

κορυφής πραγματοποιήθηκε διαιρώντας την ολοκληρωμένη επιφάνεια κάθε κορυφής με ατομικούς παράγοντες ευαισθησίας, οι οποίοι υπολογίσθηκαν από τις διατομές ιονισμού, το μέσο βάθος διαφυγής των ηλεκτρονίων και τις συναρτήσεις εκπομπής του φασματόμετρου. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε εξουδετερωτής ηλεκτρονίων.

Η βαθμονόμηση της κλίμακας της ενέργειας σύνδεσης (*binding energy* - *BE*) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την κορυφή του μεταλλικού συλλέκτη ρεύματος του $Ag\ 3d_{5/2}$ στα 368.3 eV. Προκειμένου να αποφευχθεί η επίδραση οξειδωμένων στοιχείων στο συλλέκτη ρεύματος του αργύρου, πραγματοποιήθηκε περαιτέρω διερεύνηση του τελευταίου στο τέλος των μετρήσεων XPS, σε κάθε δείγμα με ψεκασμό Ar (*Ar sputtering*), σύμφωνα με τις οποίες δεν παρατηρήθηκε σημαντική μετατόπιση της κορυφής $Ag\ 3d_{5/2}$. Επιπλέον, για τον έλεγχο της βαθμονόμησης, αναλύθηκε επίσης η κορυφή $C1s$ του άνθρακα για την περίπτωση της καθόδου πριν από την έκθεσή της σε άνθρακα. Τα δεδομένα XPS που ελήφθησαν επεξεργάστηκαν χρησιμοποιώντας on-line βιβλιοθήκη καταστάσεων οξείδωσης συζευγμένη με το λογισμικό PHI MULTIPAK 6.1 και με τη βοήθεια του εγχειριδίου PHI Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy [28].

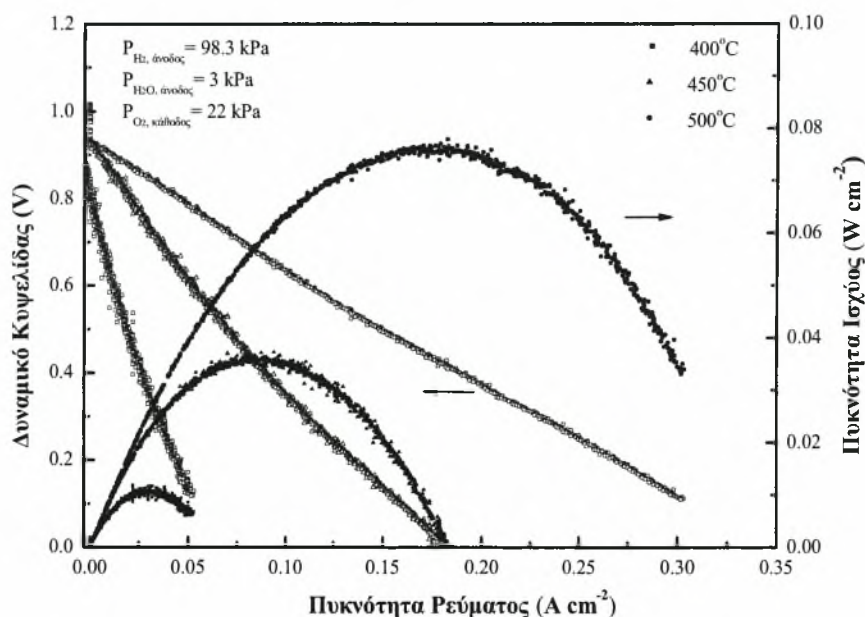
Η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε συνδυασμό με τη φασματομετρία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (SEM-EDX) επιστρατεύθηκε για την ανάλυση της κυρίως μάζας της καθόδου BSCF. Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο A FEI XL30, εξοπλισμένο με κανόνι ιοντοβολής και φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων -X (EDX). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με εφαρμοζόμενο δυναμικό 20 kV. Οι μετρήσεις θερμο-προγραμματιζόμενης εκρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα (TPD) πραγματοποιήθηκαν με το φασματογράφο μάζας Ominstar Balzers για την ανίχνευση των εκροφημένων συστατικών. Η κάθοδος BSCF (0.1 g) εκτέθηκε αρχικά για 1 h σε μίγμα $N_2(80\%)/O_2(20\%)$ στη θερμοκρασία των $500^\circ C$, στη συνέχεια σε μίγμα $1\% CO_2/He$ στους $450^\circ C$ για 24 h και έπειτα ψύχθηκε έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, παραμένοντας εκτεθειμένη στην ίδια ατμόσφαιρα. Τέλος, το δείγμα θερμάνθηκε έως τη θερμοκρασία των $950^\circ C$ με ρυθμό $10^\circ C\ min^{-1}$ σε ατμόσφαιρα ηλίου. Τέλος, τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) της σκόνης BSCF πριν και μετά από την έκθεσή της στους $450^\circ C$ στο αέριο μίγμα $1\% CO_2/He$ για 24 h, πραγματοποιήθηκαν με το περιθλασίμετρο Rigaku/Miniflex

χρησιμοποιώντας την ακτινοβολία Cu K_α ($\lambda = 1.54108 \text{ \AA}$) στο εύρος των γωνιών $2\theta=20\text{-}50^\circ$.

7.3 Πειραματικά αποτελέσματα

7.3.1 Λειτουργία και σταθερότητα της μοναδιαίας κυψελίδας σε χαμηλές θερμοκρασίες

Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της μοναδιαίας κυψελίδας στο εύρος των $400\text{-}500^\circ\text{C}$ απουσία διοξειδίου του άνθρακα στην κάθοδο. Οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων αερίων αντιστοιχούν σε $P_{\text{H}_2, \text{άνοδος}} = 98.3 \text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}, \text{άνοδος}} = 3 \text{ kPa}$, $P_{\text{O}_2, \text{κάθοδος}} = 22 \text{ kPa}$ και $P_{\text{N}_2, \text{κάθοδος}} = 79.3 \text{ kPa}$.

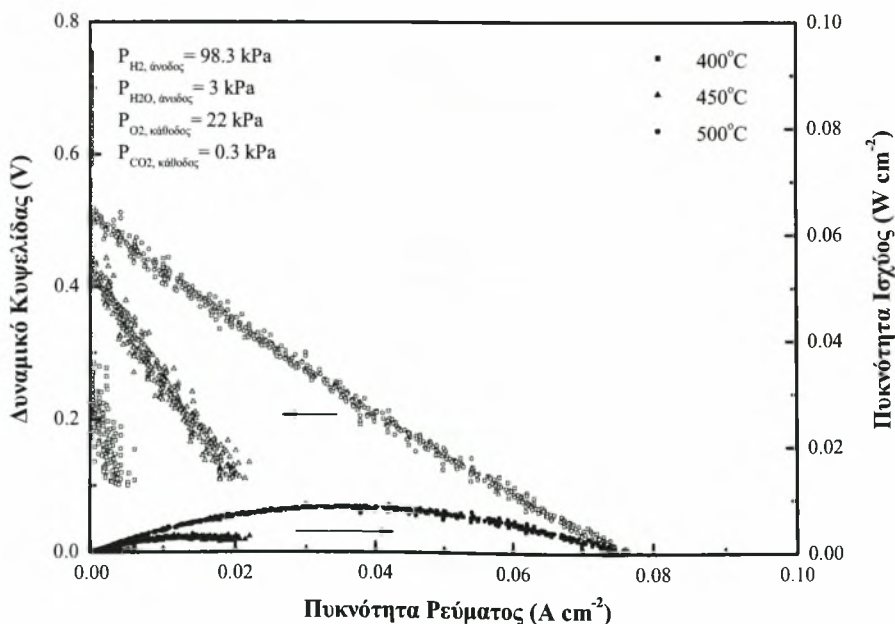


Σχήμα 7.1: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της μοναδιαίας κυψελίδας στο εύρος των $400\text{-}500^\circ\text{C}$ απουσία διοξειδίου του άνθρακα στην κάθοδο. Τροφοδοσία καθόδου: $100 \text{ ml cm}^{-1} \text{ O}_2/\text{N}_2$. Τροφοδοσία ανόδου: $100 \text{ ml cm}^{-1} \text{ H}_2 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$.

Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος στους 400°C , 450°C και 500°C αντιστοιχεί σε 1.017 V , 0.992 V και 0.958 V . Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος οι αντίστοιχες μέγιστες τιμές της πυκνότητας ισχύος ανέρχονται σε 0.012 W cm^{-2} , 0.037 W cm^{-2} και 0.078 W cm^{-2} . Όπως ήταν αναμενόμενο, η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας ισχύος, εξαιτίας της βελτιωμένης κινητικής των επιτελούμενων οξειδο-αναγωγικών αντιδράσεων. Στη συνέχεια, στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού εισήχθησαν $\sim 3000 \text{ ppm}$ διοξειδίου του άνθρακα προκειμένου να διερευνηθεί η επίδρασή του στην απόδοση της κυψελίδας στο

συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος. Σύμφωνα με τα αντίστοιχα πειράματα του 6^{ου} Κεφαλαίου τα οποία πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-750°C, βρέθηκε ότι η παρουσία του CO_2 ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (0.28-3.07%) επηρεάζουν αρνητικά της απόδοση της συγκεκριμένης κυψελίδας, υποδεικνύοντας ανταγωνιστική συμπεριφορά μεταξύ του διοξειδίου του άνθρακα και του οξυγόνου για τα ίδια ενεργά κέντρα.

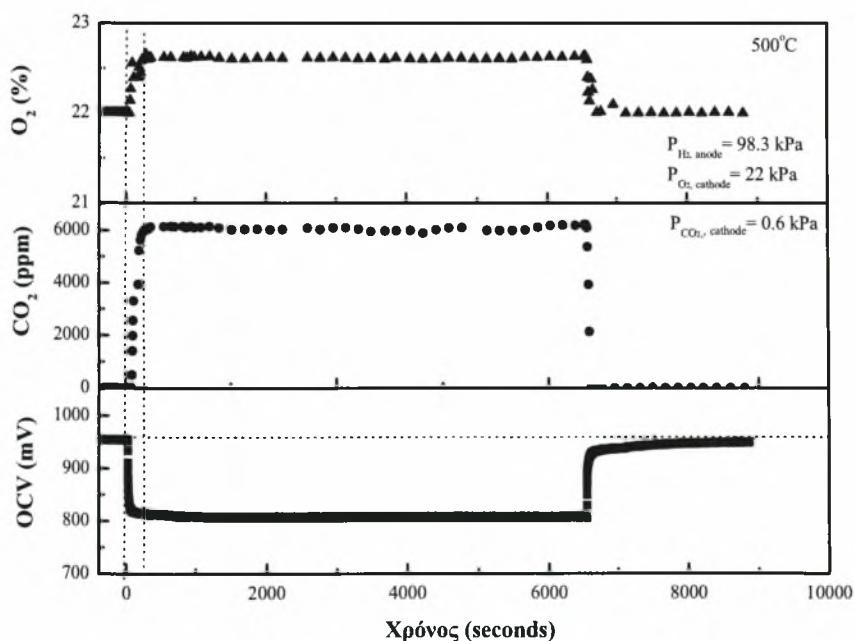
Στην παρούσα περίπτωση η πειραματική διαδικασία έχει ως ακολούθως. Η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά έως τους 500°C, όπου έλαβε χώρα η λειτουργία της μοναδιαίας κυψελίδας κατά τη συντροφοδοσία CO_2 στην κάθοδο. Μετά από την καταγραφή των χαρακτηριστικών καμπυλών του δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (V-I) και της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει της πυκνότητας ισχύος, η θερμοκρασία αυξήθηκε έως τους 700°C, προκειμένου να ανακτηθεί η αρχική απόδοση της κυψελίδας, με τη διάσπαση των ανθρακικών ενώσεων που όπως θα συζητηθεί στις επόμενες παραγράφους σχηματίζονται στην επιφάνεια της καθόδου κατά την έκθεσή της σε CO_2 . Τέλος, η θερμοκρασία μειώθηκε εκ νέου στους 450°C και η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε. Στο Σχήμα 7.2 που ακολουθεί είναι εμφανές ότι η εισαγωγή του CO_2 στην κάθοδο επιφέρει τη δραματική μείωση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος.



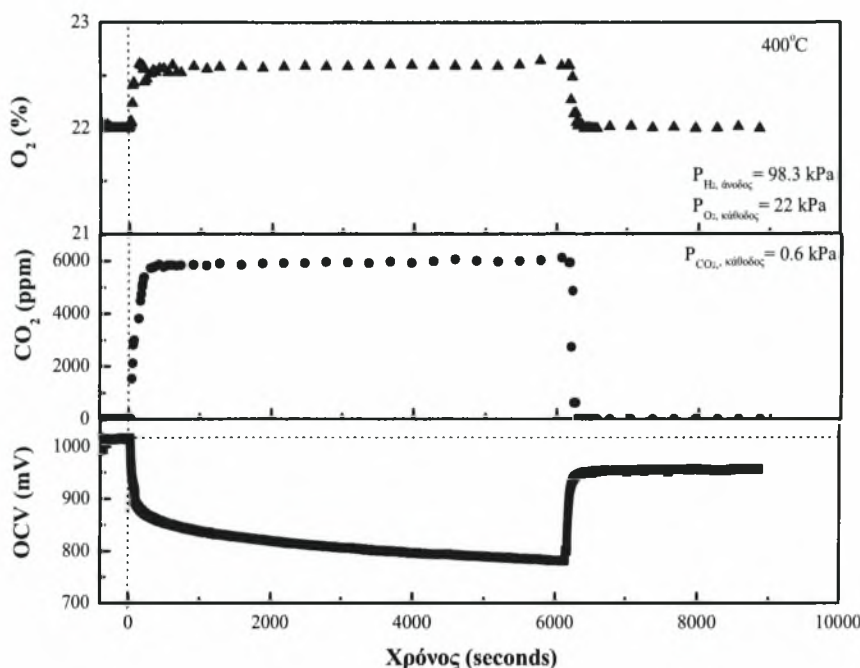
Σχήμα 7.2: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της μοναδιαίας κυψελίδας στο εύρος των 400-500°C κατά την παρουσία 0.3% διοξειδίου του άνθρακα στην κάθοδο. Τροφοδοσία καθόδου: 100 ml cm^{-1} O_2/N_2 . Τροφοδοσία ανόδου: 100 ml cm^{-1} $H_2+3\%H_2O$.

Πιο συγκεκριμένα λαμβάνει τις τιμές 0.754 V, 0.657 V και 0.606 V στους 400°C, 450°C και 500°C. Επιπλέον, οι αντίστοιχες μέγιστες τιμές της πυκνότητας ισχύος είναι ίσες με 0.001 W cm^{-2} , 0.003 W cm^{-2} και 0.009 W cm^{-2} , οι οποίες είναι σχεδόν μία τάξη μεγέθους μικρότερες σε σύγκριση με εκείνες απουσία διοξειδίου του άνθρακα (Σχήμα 7.1). Η παρατηρούμενη συμπεριφορά οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το CO_2 ακόμη και σε τόσο μικρές ποσότητες, καταλαμβάνει τα ενεργά κέντρα της καθόδου, παρακωλύοντας την επιτέλεση της αναγωγικής αντίδρασης με άμεσο αντίκτυπο στην απόδοση της κυψελίδας. Επιπρόσθετα, στο Σχήμα 7.2 είναι εμφανές ότι η μείωση της θερμοκρασίας προκάλεσε την πιο δραστική «δηλητηριώδη» δράση του CO_2 . Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με εκείνα του 6^{ου} Κεφαλαίου, ενώ επιβεβαιώνονται επίσης από τις πειραματικές μετρήσεις που ακολουθούν.

Στα Σχήματα 7.3 και 7.4 παρουσιάζεται η συμπεριφορά του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (*open circuit voltage* - *OCV*) συναρτήσει του χρόνου στους 500°C και 400°C, τόσο κατά την απουσία όσο και κατά την παρουσία CO_2 . Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων οι συγκεντρώσεις του οξυγόνου και του διοξειδίου του άνθρακα στην έξοδο του συστήματος καταγράφονταν συνεχόμενα (*on-line*) από το φασματογράφο μάζας Omnistar Balzers. Οι αρχικές μερικές πιέσεις του ανοδικού ρεύματος αντιστοιχούν σε $P_{H_2} = 98.3 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O} = 3 \text{ kPa}$, ενώ του καθοδικού ρεύματος σε $P_{O_2} = 22 \text{ kPa}$ και $P_{N_2} = 79.3 \text{ kPa}$.



Σχήμα 7.3: Μετρήσεις δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου κατά την εισαγωγή 0.6% CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στους 500°C.



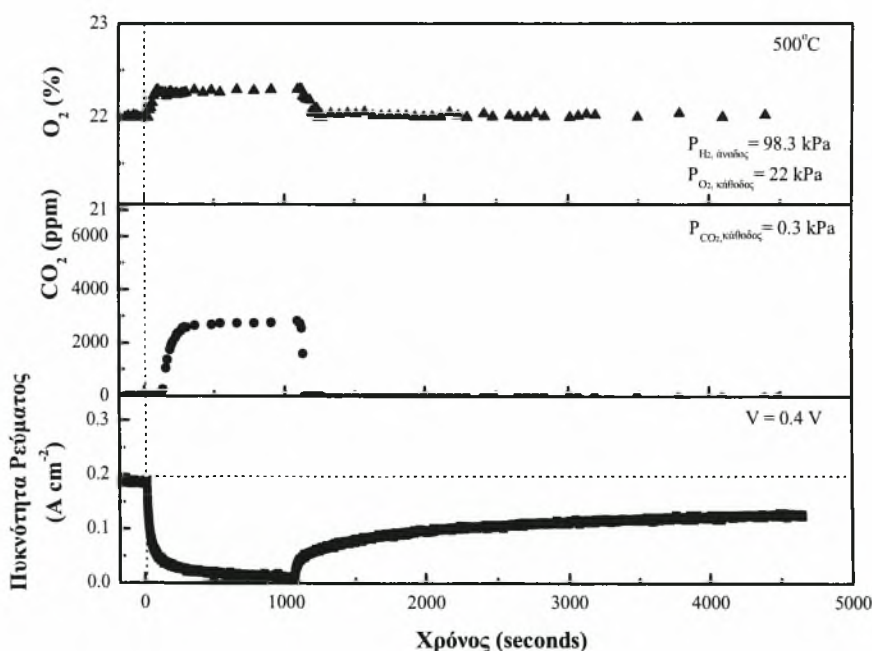
Σχήμα 7.4: Μετρήσεις δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου κατά την εισαγωγή 0.6% CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού στους 400°C .

Οι αρχικές τιμές του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος είναι 954 mV στους 500°C και 1015 mV στους 400°C . Κατά τη χρονική στιγμή $t = 0 \text{ sec}$, εισάγονται 6000 ppm CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας της καθόδου. Η συμπεριφορά του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος είναι παρόμοια και στις δύο περιπτώσεις. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των 400°C η εισαγωγή του διοξειδίου του άνθρακα προκάλεσε την απότομη πτώση του δυναμικού με την ταυτόχρονη αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου. Είναι εμφανές ότι υπάρχει μία υστέρηση στην εκρόφιση των μορίων του O_2 συγκριτικά με την πτώση του OCV. Πιο συγκεκριμένα, απαιτούνται ~200 δευτερόλεπτα για την προσρόφηση του CO_2 στην κάθοδο BSCF και την εκρόφιση των μορίων του O_2 . Στη συνέχεια, οι μερικές πιέσεις και των δύο παραμένουν σταθερές.

Η αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στα 22.6 kPa αντιστοιχεί στο ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα το οποίο εισήχθη. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι η ποσότητα των μορίων του οξυγόνου τα οποία δεν αντέδρασαν στην κάθοδο είναι ανάλογη με την ποσότητα των μορίων του CO_2 τα οποία συν-τροφοδοτήθηκαν στη γραμμή του οξειδωτικού, με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση των ενεργών κέντρων του καθοδικού καταλύτη BSCF ως προς την επιτέλεση της αντίδρασης αναγωγής του O_2 . Οι χαμηλότερες τιμές OCV σε κάθε μία εκ των δύο

εξεταζόμενων θερμοκρασιών είναι ίσες με 806 mV και 780 mV, στους 500°C και 400°C. Τέλος, κατά τη διακοπή της τροφοδοσίας του CO_2 - περίπου μετά από την παρέλευση 101 λεπτών - και κατά την τροφοδοσία μόνον O_2/N_2 στην κάθοδο, παρατηρείται μία απότομη αύξηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, ενώ η μερική πίεση του οξυγόνου επανέρχεται στην αρχική τιμή των 22 kPa. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται κατά τη διεξαγωγή του ίδιου πειράματος στους 500°C. Η μόνη αξιοσημείωτη διαφορά μεταξύ των πειραμάτων εντοπίζεται στο ότι στην τελευταία περίπτωση η τιμή του OCV επανέρχεται στην αρχική του τιμή, σε αντίθεση με τους 400°C, όπου η τελική του τιμή φθάνει έως τα 956 mV.

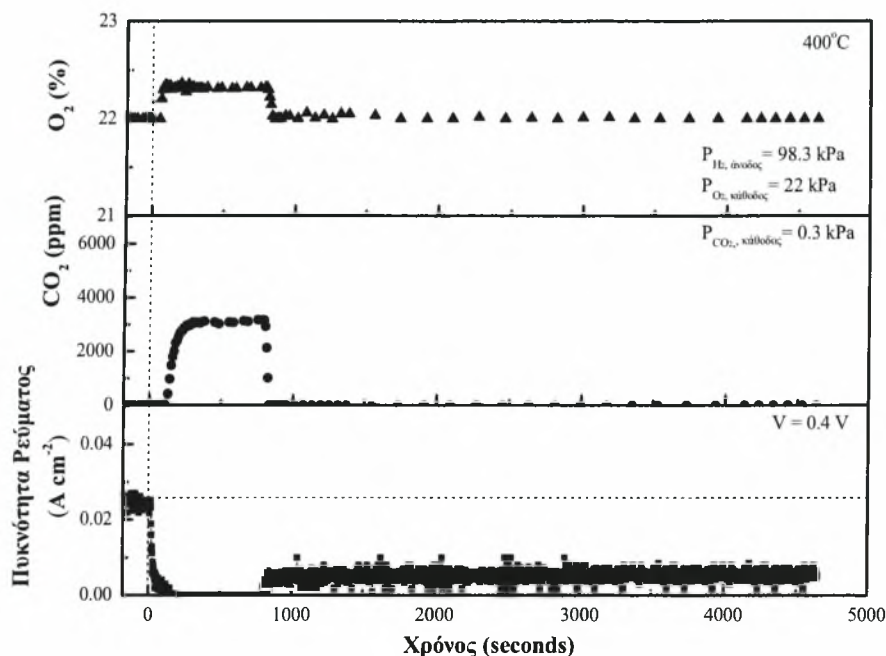
Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της εισαγωγής του CO_2 στην πυκνότητα ρεύματος της κυψελίδας συναρτήσει του χρόνου, υπό σταθερό δυναμικό αποφόρτισης 0.4 V, στις ίδιες θερμοκρασίες. Τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.5 και 7.6. Οι αρχικές μερικές πιέσεις ήταν οι ίδιες με αυτές των παραπάνω πειραμάτων.



Σχήμα 7.5: Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψελίδας στους 500°C κατά την εισαγωγή 0.3% CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού.

Τη χρονική στιγμή $t = 0 \text{ sec}$, εισήχθη 0.3% (2950 ppm) διοξειδίου του άνθρακα στην κάθοδο, με την επίδρασή του να είναι εμφανής και στις δύο εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Για παράδειγμα, στους 400°C (Σχήμα 7.6) η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται απότομα με το χρόνο κατά τα πρώτα 130 sec, και στη συνέχεια

μηδενίζεται. Ταυτόχρονα, η μερική πίεση του οξυγόνου αυξάνεται από 22 σε 22.3 kPa. Η συγκεκριμένη περίσσεια οξυγόνου αντιστοιχεί σχεδόν στο ακριβές ποσοστό του CO_2 το οποίο συν-τροφοδοτήθηκε, επιβεβαιώνοντας τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν κατά τις μετρήσεις του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος.

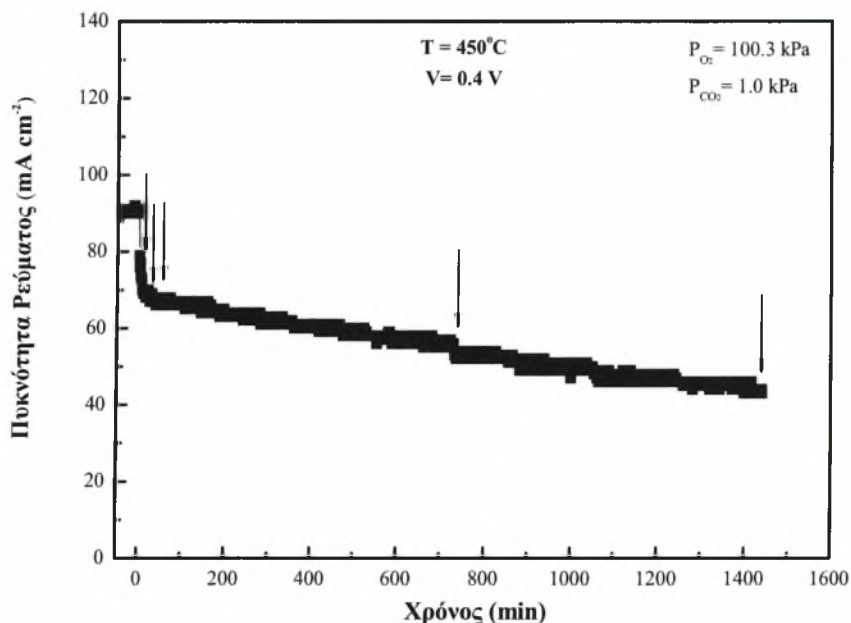


Σχήμα 7.6: Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψελίδας στους 400°C κατά την εισαγωγή 0.3% CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού.

Στην περίπτωση των 400°C (Σχήμα 7.6), όταν διακόπτεται η παροχή του CO_2 στα ~800 sec, το οξυγόνο τείνει στην αρχική του τιμή, ενώ η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται σταδιακά. Ωστόσο, η τελευταία δεν επανέρχεται στην αρχική της τιμή. Πιο συγκεκριμένα, μετά από την παρέλευση 4642 δευτερολέπτων, η πυκνότητα ρεύματος αντιστοιχεί σε μόλις 6 mA. Από το Σχήμα 7.5 είναι επίσης εμφανές, ότι η πυκνότητα ρεύματος δεν ανακτά την αρχική της τιμή ούτε στην περίπτωση των 500°C, σε αντίθεση με την περίπτωση των μετρήσεων του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (βλ. Σχήμα 7.3), υποδηλώνοντας ότι η κάθοδος BSCF είναι πιο ευαίσθητη ως προς την παρουσία του CO_2 σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 7.7 παρουσιάζεται η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου υπό σταθερό δυναμικό 0.4 V στους 450°C, απουσία και παρουσία 1% CO_2/O_2 στη γραμμή τροφοδοσίας της καθόδου. Η αρχική τιμή της πυκνότητας ρεύματος κατά την τροφοδοσία υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς στην άνοδο και οξυγόνου στην κάθοδο, αντιστοιχεί σε 91 mA cm⁻² σε δυναμικό 0.4 V. Τη χρονική

στιγμή $t=0$, μεταβάλλεται η τροφοδοσία της καθόδου, η οποία εκτίθεται πλέον σε αέριο μίγμα 1% CO_2/O_2 .

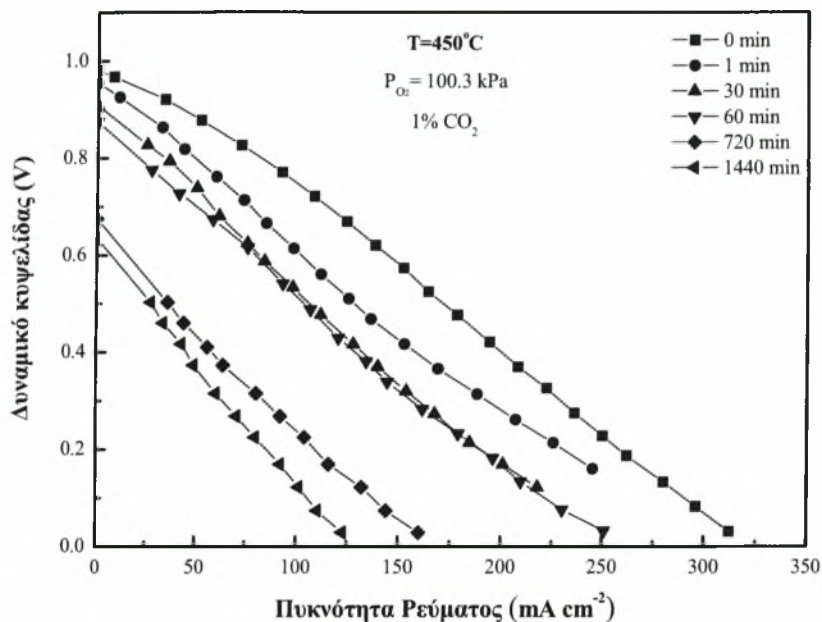


Σχήμα 7.7 Πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου υπό σταθερό δυναμικό 0.4 V στους 450°C. Τροφοδοσία καθόδου ($t=0$) 100 ml min⁻¹ 1% CO_2/O_2 και ανόδου 100 ml min⁻¹ $H_2+3\%H_2O$ (τα τόξα υποδεικνύουν τις χρονικές στιγμές κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις V-I και P-I των Σχημάτων 7.8 και 7.9).

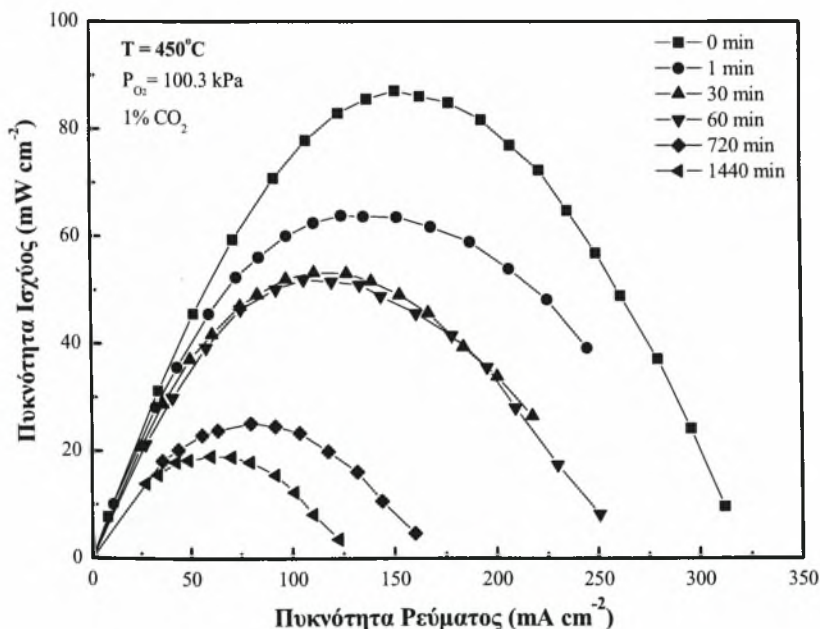
Είναι εμφανές ότι η εισαγωγή του διοξειδίου του άνθρακα επιφέρει την άμεση και απότομη πτώση της πυκνότητας ρεύματος στα 79 mA cm⁻² έπειτα από 1 min, ενώ μετά από την παρέλευση 30 min στα 67 mA cm⁻², όπου και παραμένει για 2 h. Στη συνέχεια, παρατηρείται σταδιακή μείωση της πυκνότητας ρεύματος, λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή της στα 43 mA cm⁻² έπειτα από 1440 min λειτουργίας, τιμή η οποία αντιστοιχεί σε μία απώλεια της αρχικής της τιμής της τάξεως του 52.7 %.

Η επενέργεια του διοξειδίου του άνθρακα στην απόδοση της κυψέλης υπό τις ίδιες συνθήκες διαφαίνεται και από τα Σχήματα 7.8 και 7.9, όπου παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες δυναμικού της κυψελίδας συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (V-I) και πυκνότητας ισχύος - πυκνότητας ρεύματος (P-I), οι οποίες ελήφθησαν κατά τις χρονικές στιγμές $t = 1, 30, 60, 720$ και 1440 min του προαναφερθέντος πειράματος (βλ. τόξα Σχήματος 7.7). Κατά την εισαγωγή 1% CO_2 στη γραμμή του οξειδωτικού και έπειτα από 1, 30, 60, 720 και 1440 min, η πυκνότητα ισχύος μειώθηκε στα 64, 53, 52, 25 και 19 mW cm⁻², αντίστοιχα (Σχήμα 7.9). Η παρατηρούμενη μείωση της πυκνότητας ρεύματος και της πυκνότητας ισχύος κατά την εισαγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, καθιστά εμφανή την αρνητική

επίδραση του τελευταίου στην κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου, όπως διαπιστώθηκε και στο 6^ο Κεφάλαιο της παρούσας διατριβής. Στις παραγράφους που ακολουθούν διερευνώνται τα αίτια της απώλειας της καταλυτικής ενεργότητας με τη βοήθεια φυσικοχημικών τεχνικών.



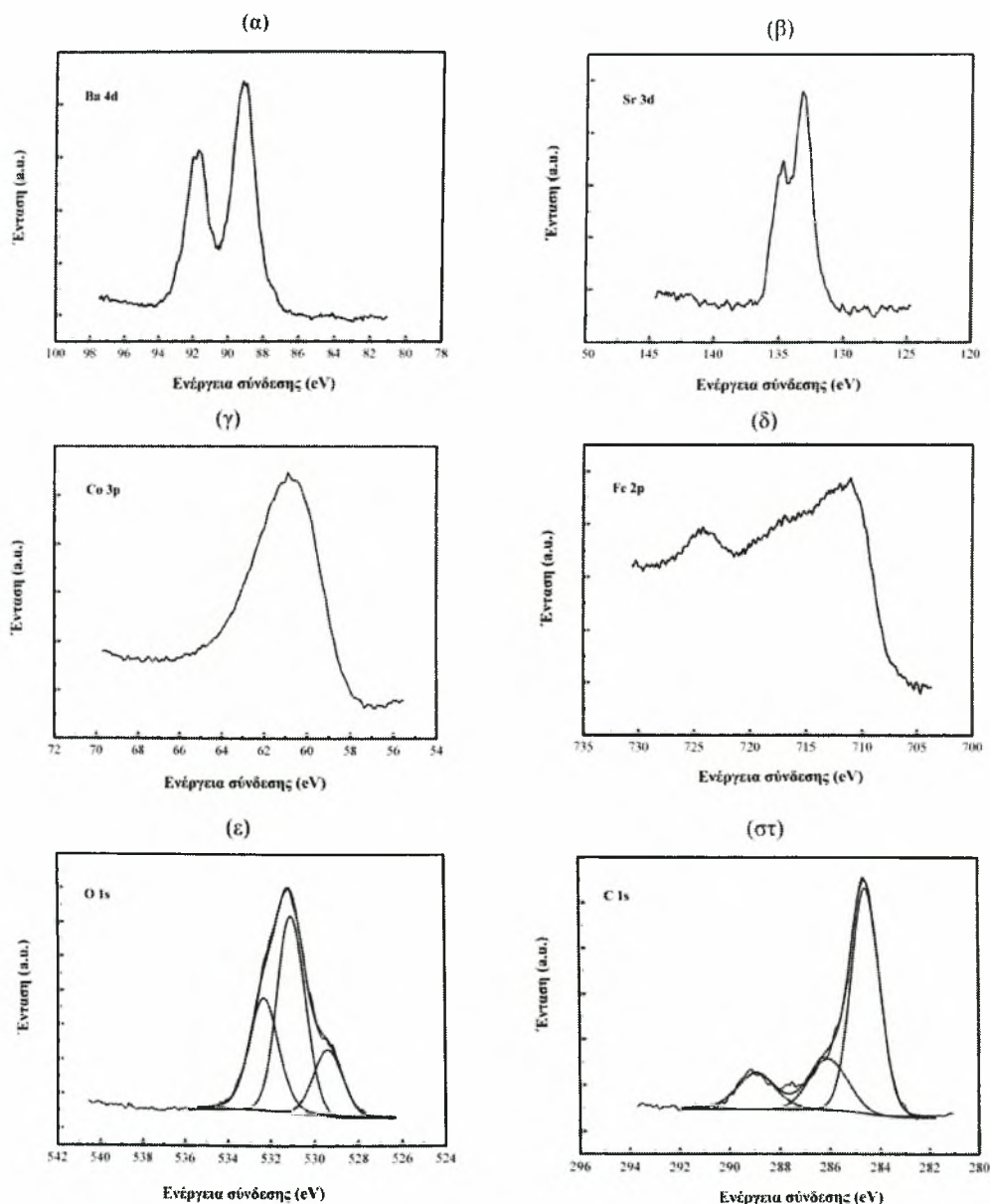
Σχήμα 7.8: Χαρακτηριστικές καμπύλες δυναμικού της κυψελίδας συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος στους 450°C κατά την απουσία και την παρουσία 1% CO₂/O₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού. Τροφοδοσία ανόδου 100 ml min⁻¹ H₂+3%H₂O.



Σχήμα 7.9: Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ισχύος της κυψελίδας συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος στους 450°C κατά την απουσία και την παρουσία 1% CO₂/O₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού. Τροφοδοσία ανόδου 100 ml min⁻¹ H₂+3%H₂O.

7.3.2 Αναλύσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες -X

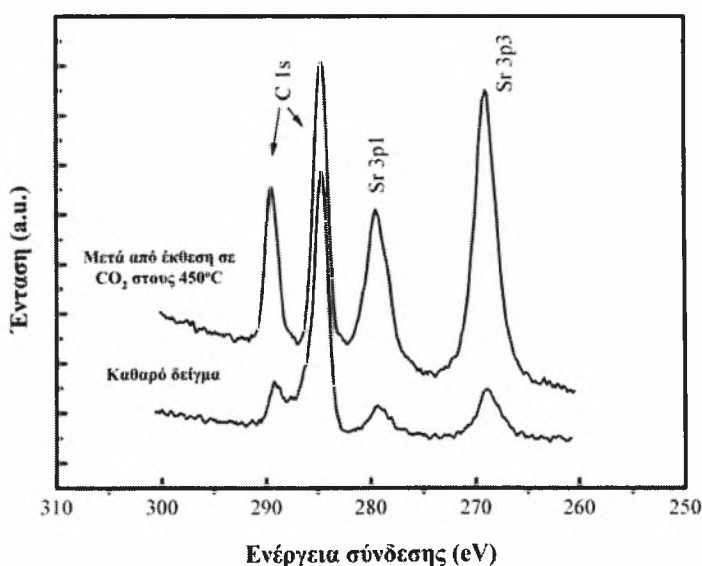
Η τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες -X (XPS) επιστρατεύθηκε για τη στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας της καθόδου BSCF πριν και μετά από την έκθεσή της σε αέριο μίγμα 1% CO_2/O_2 . Στο Σχήμα 7.10 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα φάσματα XPS της καθοδικής επιφάνειας πριν από την έκθεσή της σε CO_2 .



Σχήμα 7.10: Φάσματα XPS της καθόδου BSCF πριν από την έκθεσή της σε CO_2 : (α-β) των στοιχείων της θέσης A του περοβσκίτη ABO_3 , (γ-δ) των στοιχείων της θέσης B του περοβσκίτη και (ε-στ) των εσώτερων ενεργειακών σταθμών O 1s και C 1s.

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων των θέσεων Α και Β του περοβσκίτη χρησιμοποιήθηκαν οι κορυφές Ba 4d, Sr 3d, Co 3p, Fe 2p (Σχήματα 7.10 (α)-(δ)). Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις είναι Ba 30%, Sr 37%, Co 29% και Fe 4%. Όσον αφορά στα στοιχεία της Β θέσης, φαίνεται ότι το κοβάλτιο έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά, καθώς ο σίδηρος εντοπίζεται σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση. Τα αντίστοιχα φάσματα των εσώτερων ενεργειακών σταθμών των κορυφών O 1s και C 1s απεικονίζονται στα Σχήματα 7.10 (ε) και (στ). Η αποσυνέλιξη των κορυφών του φάσματος O 1s δίνει τρεις κορυφές στα 532.2, 531.2 και 529.4 eV, εκ των οποίων η πρώτη σχετίζεται με προσροφημένο οξυγόνο ή ανθρακικές ενώσεις [29-32], ενώ οι δύο τελευταίες αντιστοιχούν στο συντονισμό του βαρίου και του στροντίου στη θέση Α και του κοβαλτίου και του σιδήρου στη θέση Β [28]. Κατά την αποσυνέλιξη του φάσματος C 1s προκύπτουν επίσης 3 κορυφές. Η κορυφή η οποία αντιστοιχεί σε ενέργεια σύνδεσης 284.6 eV προκύπτει από την παρουσία επιπρόσθετου άνθρακα [29] εξαιτίας της ατμόσφαιρας, ο οποίος βρίσκεται πάντα στην επιφάνεια ενός στερεού. Η κορυφή στα 286.0 eV προκύπτει πιθανότατα από την ύπαρξη ενώσεων τύπου CO [33], ενώ η κορυφή στα 289.0 eV σχετίζεται επίσης με ανθρακικές ενώσεις [29], εξαιτίας της θερμικής κατεργασίας του περοβσκίτη που προηγήθηκε παρουσία στατικού αέρα.

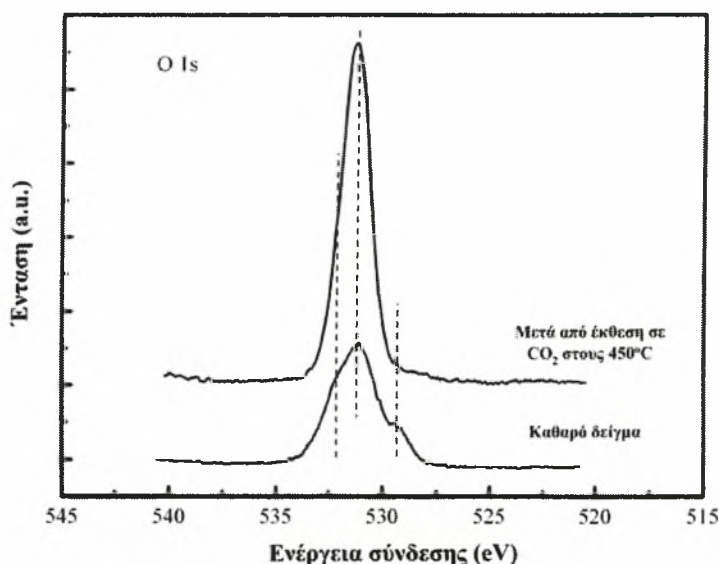
Τα φάσματα υψηλής ανάλυσης των κορυφών Sr 3p και C 1s πριν και μετά από την έκθεση της καθόδου σε 1% CO_2/O_2 στους 450°C για 24 h παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.11.



Σχήμα 7.11: Σύγκριση των φασμάτων XPS των κορυφών C 1s και Sr 3p πριν και μετά από την έκθεση της καθόδου BSCF σε 1% CO_2/O_2 για 24 h στους 450°C.

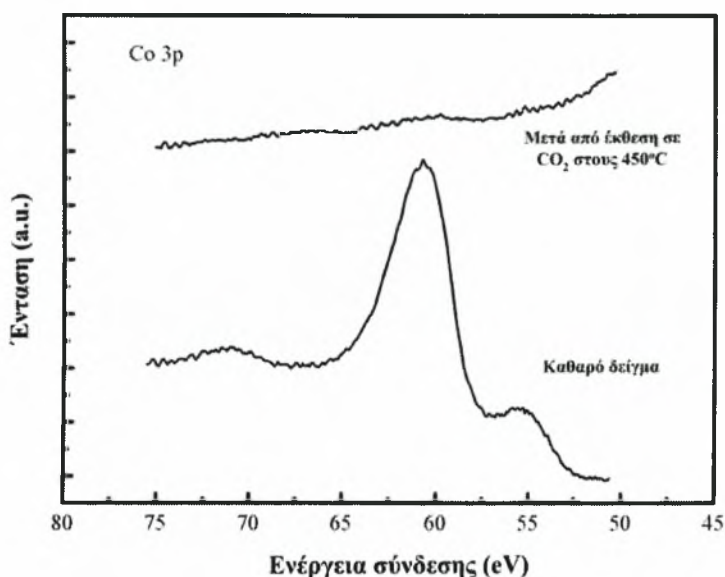
Είναι εμφανές ότι τόσο οι κορυφές $\text{Sr } 3p_{1/2}$ και $\text{Sr } 3p_{3/2}$ που εμφανίζονται στα 279.6 και 268.7 eV και βρίσκονται σε συμφωνία με εκείνες του ανθρακικού στρόντιου (SrCO_3) [34], όσο και η κορυφή $\text{C } 1s$ στα 289.5 eV, η οποία αποδόθηκε σε ανθρακικές ενώσεις, αυξάνουν σημαντικά μετά από την έκθεση σε διοξείδιο του άνθρακα.

Κατά τη σύγκριση των αντίστοιχων φασμάτων XPS της κορυφής $\text{O } 1s$ (Σχήμα 7.12) παρατηρείται ότι τα σήματα που εμφανίζονται στις χαμηλές και υψηλές τιμές ενέργειας σύνδεσης στην περίπτωση του καθαρού δείγματος (τα οποία σχετίζονται με τις θέσεις A και B του περοβσκίτη), εξαφανίζονται μετά από την έκθεση σε CO_2 . Στην τελευταία περίπτωση, εμφανίζεται μια καλά καθορισμένη καμπύλη τύπου Gauss, η οποία σχετίζεται με ανθρακικές ενώσεις του Sr [35].



Σχήμα 7.12: Σύγκριση των φασμάτων XPS της κορυφής $\text{O } 1s$ πριν και μετά από την έκθεση της καθόδου BSCF σε 1% CO_2/O_2 για 24 h στους 450°C.

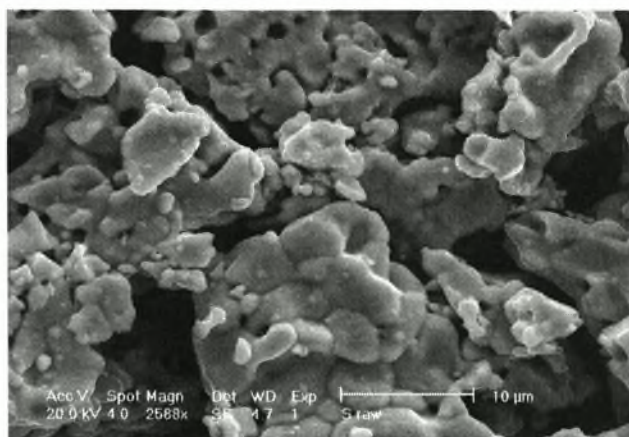
Τα συγκεκριμένα φάσματα XPS οδηγούν στο συμπέρασμα ότι στην επιφάνεια του περοβσκίτη δημιουργήθηκε ένα ανθρακικό στρώμα εμπλουτισμένο σε στρόντιο έπειτα από την έκθεσή του για 1440 min σε ατμόσφαιρα CO_2/O_2 . Οι συγκεκριμένες μετρήσεις επιβεβαιώνουν τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν από τα πειραματικά αποτελέσματα του 6^{ου} Κεφαλαίου, σύμφωνα με τα οποία το διοξείδιο του άνθρακα δρα ανταγωνιστικά σε σχέση με το οξυγόνο ως προς τα ίδια ενεργά κέντρα, καταλαμβάνοντάς τα, παρεμποδίζοντας κατά συνέπεια την επιτέλεση της αναγωγικής αντίδρασης. Τέλος, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.13 η κορυφή του κοβαλτίου σχεδόν εξαφανίζεται μετά από την έκθεση σε CO_2 .



Σχήμα 7.13: Σύγκριση των φασμάτων XPS της κορυφής Co 3p πριν και μετά από την έκθεση της καθόδου BSCF σε 1% CO_2/O_2 για 24 h στους 450°C.

7.3.3 Αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης

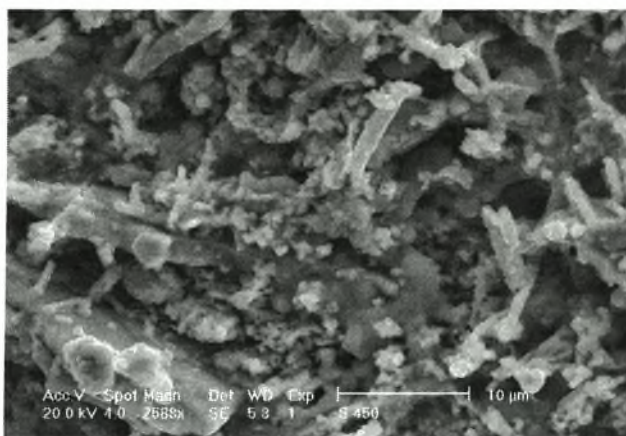
Στο Σχήμα 7.14 παρατίθεται η μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της καθόδου BSCF, η οποία πυροσυσσωματώθηκε στους 950°C, πριν από την έκθεσή της σε CO_2 . Διακρίνεται ότι η δομή της είναι πορώδης, ενώ παρουσιάζονται μεγάλα συσσωματώματα της τάξεως των 10 μm εξαιτίας της υψηλής πυρωσυσσωμάτωσης που παρουσιάζουν τα υλικά τα οποία βασίζονται στο συγκεκριμένο περοβσκίτη [36].



Σχήμα 7.14: Μικρογραφία SEM της καθόδου BSCF πριν από την έκθεσή της σε 1% CO_2/O_2 .

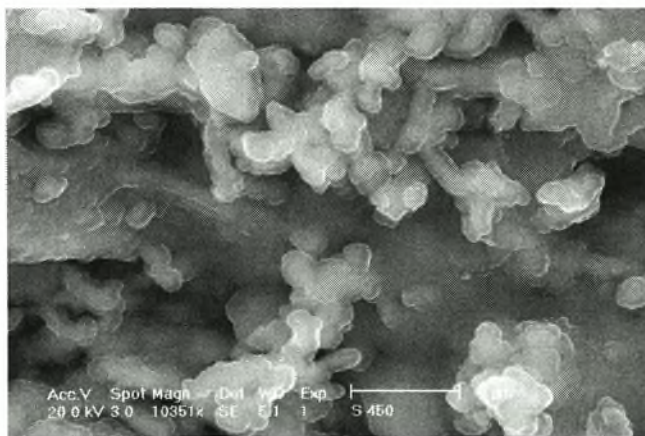
Εντούτοις, αν και σε μικρή ποσότητα, είναι υπαρκτά και σωματίδια μικρότερα του 1 μm . Σύμφωνα με τις αναλύσεις φασματομετρίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων X της κυρίως μάζας, η σύσταση του περοβσκίτη αντιστοιχεί σε Ba L 26.03%, Sr L

22.84%, Co K 40.71% and Fe K 10.43%. Μετά από την έκθεση της καθόδου σε CO₂ η μορφολογία της επιφάνειάς της αλλάζει δραστικά. Στο Σχήμα 7.15 παρατηρείται η ύπαρξη μικρών σωματιδίων τα οποία καλύπτουν την επιφάνεια των μεγάλων συσσωματωμάτων και γεμίζουν τους πόρους.



Σχήμα 7.15: Μικρογραφία SEM της καθόδου BSCF μετά από την έκθεσή της σε 1% CO₂/O₂ για 24 h στους 450°C.

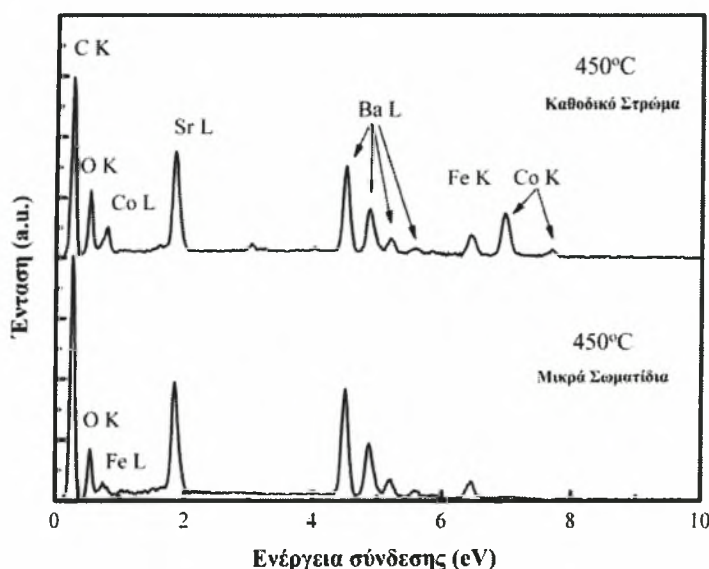
Η δε σύσταση μεταβάλλεται ως ακολούθως: Ba L 29.25%, Sr L 28.35%, Co K 29.73% και Fe K 12.67%. Η ατομική συγκέντρωση των στοιχείων της θέσης A του περοβσκίτη (Ba και Sr) αυξάνεται, ενώ όσον αφορά στα στοιχεία της B θέσης παρατηρείται μείωση της ατομικής συγκέντρωσης του κοβαλτίου σε σχέση με το καθαρό δείγμα. Όσον αφορά στα μικρά σωματίδια τα οποία εντοπίστηκαν στην επιφάνεια της καθόδου μετά από την έκθεσή της σε CO₂ (Σχήμα 7.16), το μέγεθός τους είναι της τάξεως των μικρομέτρων, ενώ ορισμένα εξ' αυτών συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα σωματίδια.



Σχήμα 7.16: Μικρογραφία SEM των μικρών σωματιδίων που ανιχνεύθηκαν στην επιφάνεια της καθόδου BSCF μετά από την έκθεσή της σε 1% CO₂/O₂ για 24 h στους 450°C.

Η ανάλυση φασματομετρίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων X των μικρών σωματιδίων, κατέδειξε σημαντικό εμπλουτισμό σε Sr και Ba. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις κάθε στοιχείου ανέρχονται σε Ba L 45.81%, Sr L 39.27%, Co K 1.95% και Fe K 12.97%.

Στο Σχήμα 7.17 παρουσιάζονται τα φάσματα EDX των μικρών σωματιδίων και του καθοδικού στρώματος μετά από την έκθεση σε CO_2 στους $450^\circ C$. Είναι εμφανές ότι το σήμα του C αυξάνεται, ενώ οι κορυφές του κοβαλτίου σχεδόν εξαφανίζονται.



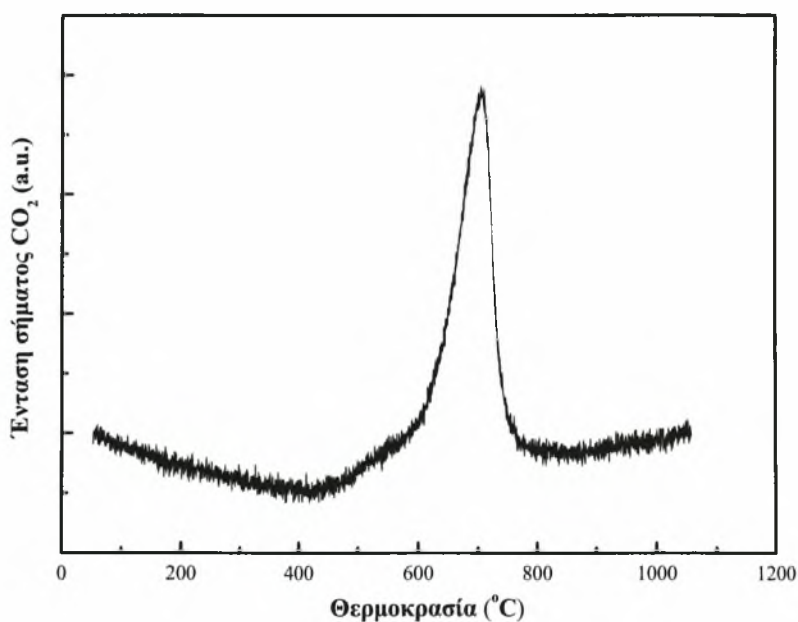
Σχήμα 7.17: Σύγκριση των φασμάτων EDX του καθοδικού στρώματος και των μικρών σωματιδίων μετά από την έκθεση σε CO_2 για 24 h στους $450^\circ C$.

Τα αποτελέσματα της φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDX) σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της φασματομετρίας φωτοηλεκτρονίων (XPS), καταδεικνύουν το σχηματισμό ανθρακικού στρώματος στην επιφάνεια της καθόδου BSCF, το οποίο εμπεριέχει κυρίως στρόντιο και βάριο. Πρόσφατα οι Arnold *et al.* ανέφεραν ότι κατά την έκθεση του περοβσκίτη BSCF σε CO_2 στους $875^\circ C$, σχηματίζονται ανθρακικές ενώσεις εμπλουτισμένες σε στρόντιο ($Ba_{0.4}Sr_{0.6}CO_3$) και μικτά οξείδια [24]. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τους Shao *et al.* η παρουσία διοξειδίου του άνθρακα και οι υδρατμοί σε ατμόσφαιρα αέρα, μπορεί να προκαλέσει τροποποίηση της επιφάνειας του BSCF [37]. Στην παρούσα περίπτωση, τα μικρά σωματίδια τα οποία παρατηρούνται στο Σχήμα 7.16 σχετίζονται με την ανάπτυξη ανθρακικών φάσεων, οι οποίες αποτελούνται από ανθρακικές ενώσεις του Ba και του Sr και από μία διαχωρισμένη φάση, όπως θα διαφανεί από τα αποτελέσματα που ακολουθούν.

Τα φάσματα XPS και EDX επιβεβαιώνουν τη μείωση του κοβαλτίου στη επιφάνεια του περοβσκίτη μετά από την έκθεση σε CO_2 . Στη βιβλιογραφία έχει επίσης αναφερθεί ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η καθοδική ενεργότητα περοβσκιτών οι οποίοι εμπεριέχουν κοβάλτιο, μειώνεται με τη μείωση του κοβαλτίου [38, 39]. Η συγκεκριμένη παρατήρηση καταδεικνύει ότι το τελευταίο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, τόσο όσον αφορά στις ηλεκτρικές ιδιότητες, όσο και στην ηλεκτροχημική ενεργότητα των συγκεκριμένων υλικών. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω και σε συνδυασμό με τα πειραματικά αποτελέσματα του παρόντος κεφαλαίου, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η μείωση της συγκέντρωσης του κοβαλτίου επιδρά στη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας.

7.3.4 Αναλύσεις θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO_2 και περίθλασης ακτίνων X

Στο Σχήμα 7.18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εκρόφησης σε προγραμματισμένη θερμοκρασία (*Thermal Programmed Desorption – TPD*) έπειτα από έκθεση της καθόδου BSCF σε μίγμα 1 % CO_2/He για 24 ώρες στους $450^\circ C$.



Σχήμα 7.18: Μετρήσεις εκρόφησης σε προγραμματισμένη θερμοκρασία (TPD) έπειτα από έκθεση της καθόδου σε 1% CO_2/O_2 για 24 h στους $450^\circ C$.

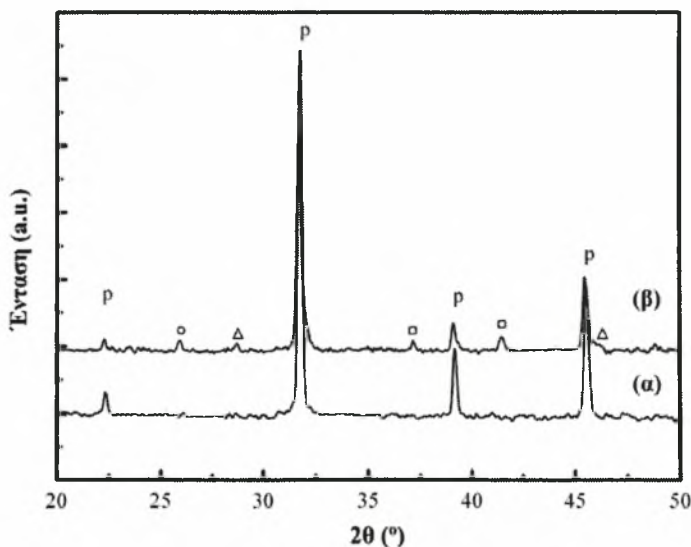
Η εκρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα έχει ως σημείο εκκίνησης τους $440^\circ C$ και κορυφώνεται στους $707^\circ C$. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι τα σωματίδια των οξειδίων $SrCO_3$, $BaCO_3$ ή των αλάτων $Sr_xBa_{1-x}CO_3$ μπορούν να διασπασθούν στο

θερμοκρασιακό εύρος των 600-750°C [40-42]. Τα αποτελέσματα της εκρόφησης σε προγραμματισμένη θερμοκρασία καταδεικνύουν ότι το CO_2 μπορεί να προσροφηθεί και να αντιδράσει με τον περοβσκίτη BSCF στις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Επιπλέον, για την πλήρη διάσπαση των σχηματιζόμενων ανθρακικών ενώσεων απαιτούνται θερμοκρασίες υψηλότερες των 700°C. Η ασυμμετρία της καμπύλης εκρόφησης υποδηλώνει ότι η κινητική εκρόφησης του CO_2 είναι πρώτης τάξεως. Η ενέργεια ενεργοποίησης της τελευταίας μπορεί να υπολογισθεί από την ακόλουθη εξίσωση, σύμφωνα με τη μέθοδο Chan-Aris-Weinberg [43]:

$$E_d = RT_m \left[-1 + \sqrt{1 + 5.832 * \left(\frac{T_m}{W_{1/2}} \right)^2} \right] \quad (7-1)$$

όπου E_d η ενέργεια ενεργοποίησης για την εκρόφηση, R η παγκόσμια σταθερά αερίων, T_m η θερμοκρασία στην οποία μεγιστοποιείται η κορυφή και $W_{1/2}$ το πλάτος της κορυφής στο ήμισυ της μέγιστης έντασης. Η ενέργεια ενεργοποίησης που αντιστοιχεί στην εκρόφηση του CO_2 από τον περοβσκίτη BSCF ισούται με 266.74 kJ mol⁻¹.

Τα φάσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για τη σκόνη BSCF πριν και μετά από την έκθεσή της σε 1% CO_2/O_2 για 24 h στους 450°C παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.19.



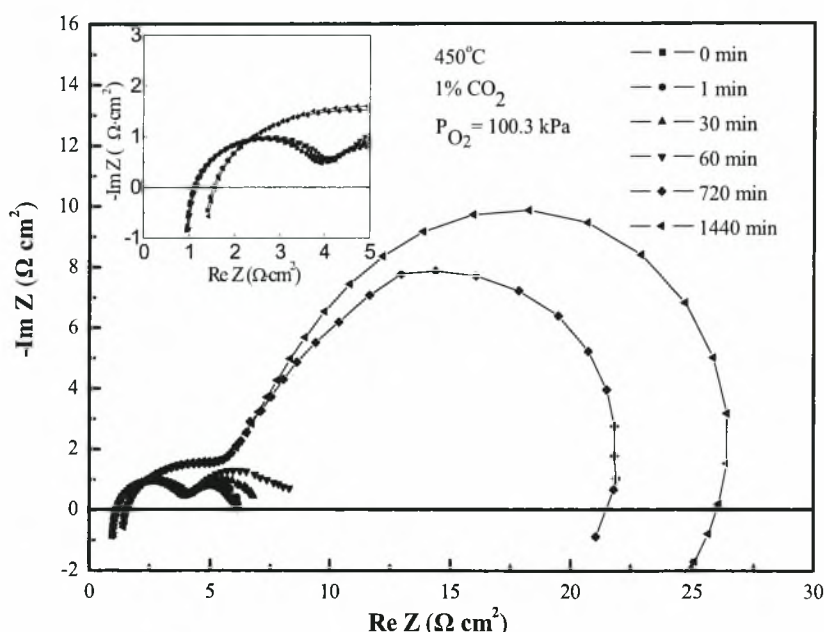
Σχήμα 7.19: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των κόνεων BSCF (α) πριν και (β) μετά από την έκθεση σε 1% CO_2/O_2 για 24 h στους 450°C: p-περοβσκίτης, o-ανθρακική ένωση, Δ-BaO, □-άγνωστη φάση.

Στη πρώτη περίπτωση παρουσιάζεται τυπική δομή περοβσκίτη δίχως την ύπαρξη κορυφών ανθρακικών ενώσεων, λόγω της εξαιρετικά μικρής τους συγκέντρωσης στο καθαρό δείγμα. Μετά από την έκθεση σε 1% CO_2/O_2 , το δείγμα διατηρεί την

περοβσκιτική του δομή. Ωστόσο, εμφανίζονται επιπρόσθετες κορυφές οι οποίες οφείλονται πιθανότατα στην ανθρακική ένωση $Ba_{0.4}Sr_{0.6}CO_3$ [24], στο οξείδιο του βαρίου (BaO) και σε μία άγνωστη φάση, επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό ανθρακικών και διαχωρισμένων φάσεων στην επιφάνεια του BSCF.

7.3.5 Μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Στο Σχήμα 7.20 παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, κατά την έκθεση της καθόδου σε CO_2 επί 24 h, σε διαφορετικές χρονικές στιγμές.



Σχήμα 7.20: Μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) κατά την έκθεση της καθόδου σε 1% CO_2/O_2 για 24 h στους 450°C.

Το πρώτο σημείο τομής με τον άξονα των πραγματικών αριθμών στις υψηλές συχνότητες αντιστοιχεί στις ωμικές αντιστάσεις συμπεριλαμβανομένων των ωμικών απωλειών του ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων και των συλλεκτών ρεύματος. Το δεύτερο σημείο τομής στις χαμηλές συχνότητες αντιστοιχεί στην ολική αντίσταση της κυψελίδας. Το σημείο τομής των τόξων με τον πραγματικό άξονα σχετίζεται με την υπέρταση που εμφανίζεται κατά τις επιτελούμενες στα ηλεκτρόδια ηλεκτροχημικές διεργασίες. Η υπέρταση που παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.20 αποτελεί συνδυασμό των υπερτάσεων που εμφανίζονται στην άνοδο και την κάθοδο της κυψελίδας. Στην περίπτωση των κυψελίδων οι οποίες είναι υποστηριζόμενες στην άνοδο (*anode*

supported cells) και κατά την τροφοδοσία τους με υδρογόνο ως καύσιμο, η υπέρταση ενεργοποίησης της ανόδου θεωρείται αμελητέα [3-5, 44]. Εφόσον, τόσο η άνοδος και όσο και ο ηλεκτρολύτης ήταν τα ίδια υλικά σε όλα τα πειράματα, οι αλλαγές στην εμπέδηση μπορούν να αποδοθούν μόνο στην αναπτυσσόμενη υπέρταση της καθόδου σε μία δεδομένη θερμοκρασία.

Κατά την προσθήκη CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας της καθόδου, η υπέρταση βαίνει διαρκώς αυξανόμενη με την πάροδο του χρόνου, καταδεικνύοντας την αντίστοιχη σταδιακή μείωση του ηλεκτροχημικού ρυθμού αναγωγής του οξυγόνου. Όπως προαναφέρθηκε το διοξείδιο του άνθρακα υπό τις παρούσες συνθήκες μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια του περοβσκίτη BSCF και να καταλάβει τα ενεργά κέντρα της καθόδου τα οποία προορίζονταν για την αναγωγή του οξυγόνου. Επιπλέον, ο σχηματισμός νέων φάσεων στην επιφάνεια του BSCF συμβάλλει στη μείωση της ηλεκτροχημικής απόδοσης της καθόδου.

Παράλληλα, με την πάροδο του χρόνου έκθεσης σε CO_2 , αυξάνεται και η ωμική αντίσταση. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς στο ένθετο σχήμα, αρχικά, η ωμική αντίσταση μεταβάλλεται ελάχιστα έπειτα από 1, 30 και 60 min λειτουργίας. Στη συνέχεια όμως, από την τιμή των $1.1 \Omega \text{ cm}^2$ στην οποία αντιστοιχεί κατά τη χρονική στιγμή $t = 0$ αυξάνεται στα $1.4 \Omega \text{ cm}^2$ μετά από 720 min λειτουργίας. Η ωμική αντίσταση σχετίζεται με την ολική αγωγιμότητα της κυψελίδας.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και της φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X, η δομή της επιφάνειας του περοβσκίτη BSCF αλλοιώνεται με το σχηματισμό στρώματος ανθρακικών ενώσεων έπειτα από την έκθεση σε CO_2 , με αποτέλεσμα την αύξηση της υπέρτασης της καθόδου και της διεπιφάνειας συλλέκτη ρεύματος/ηλεκτροδίου και κατά συνέπεια την αύξηση της ωμικής υπέρτασης.

7.4 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε η επίδραση του CO₂ στη λειτουργία της μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου τύπου Ni+SDC/SDC/Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} στο χαμηλό εύρος θερμοκρασιών των 400-500°C. Βρέθηκε ότι η παρουσία του CO₂ ακόμη και σε μικρές ποσότητες (~0.3%) στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού, επηρεάζει δραματικά την απόδοση της κυψελίδας. Επιπρόσθετα, τόσο οι μετρήσεις του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος όσο και οι ποτενσιοστατικές μετρήσεις που διεξήχθησαν, κατέδειξαν ότι τα ενεργά κέντρα του καθοδικού καταλύτη, τα οποία προορίζονταν για την επιτέλεση της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου, δηλητηριάζονται από την «ανταγωνιστική» προσρόφιση των μορίων του CO₂ [45].

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η χημική σταθερότητα της καθόδου Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) κατά τη λειτουργία της κυψελίδας στους 450°C. Αρχικά, κατεγράφη η πυκνότητα ρεύματος υπό σταθερό δυναμικό 0.4 V και στη συνέχεια μελετήθηκε η απόδοση της κυψελίδας, τόσο κατά την απουσία όσο και κατά την παρουσία 1% CO₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού, ενώ στην άνοδο τροφοδοτούταν υδρογόνο κορεσμένο σε υδρατμούς. Βρέθηκε ότι κατά την έκθεση της καθόδου BSCF σε CO₂, η απόδοση της κυψελίδας μειώνεται με την πάροδο του χρόνου [27]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων με τις τεχνικές της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS), της φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDX), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της περίθλασης ακτίνων X (XRD), στην επιφάνεια του περοβσκίτη BSCF σχηματίζεται ένα στρώμα ανθρακικών ενώσεων και οξειδίων, με ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης του κοβαλτίου. Οι μετρήσεις θερμο-προγραμματιζόμενης εκρόφησης του CO₂ κατέδειξαν ότι η τελευταία λαμβάνει χώρα στους 707°C. Τέλος, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ηλεκτροχημικής εμπίδησης, κατά την έκθεση σε CO₂, αυξάνεται η ωμική υπέρταση της κυψελίδας και η υπέρταση ενεργοποίησης της καθόδου. Συμπερασματικά, ο περοβσκίτης BSCF δεν παρουσιάζει σταθερή λειτουργία κατά την έκθεσή του σε μικρά ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα στους 450°C. Επομένως, κατά τη χρήση του σε μοναδιαίες κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου χαμηλών θερμοκρασιών απαιτείται η χρήση εξαιρετικά καθαρού αέρα στην τροφοδοσία της καθόδου.

Αναφορές Κεφαλαίου 7

1. M. Shiono, K. Kobayashi, T. Lan Nguyen, K. Hosoda, T. Kato, K. Ota, M. Dokiya, *Effect of CeO₂ interlayer on ZrO₂ electrolyte/La(Sr)CoO₃ cathode for low-temperature SOFCs*, Solid State Ionics, 170 (2004) pp. 1-7.
2. B. Zhu, X.T. Yang, J. Xu, Z.G. Zhu, S.J. Ji, M.T. Sun, J.C. Sun, *Innovative low temperature SOFCs and advanced materials*, Journal of Power Sources, 118 (2003) pp. 47-53.
3. S. De Souza, S.J. Visco, L.C. De Jonghe, *Reduced-temperature solid oxide fuel cell based on YSZ thin-film electrolyte*, Journal of the Electrochemical Society, 144 (1997) pp L35-L37.
4. Y. Jiang, A.V. Virkar, F. Zhao, *The Effect of Testing Geometry on the Measurement of Cell Performance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells the Effect of Cathode Area*, Journal of the Electrochemical Society, 148 (2001) pp. A1091-A1099.
5. J.S. Kim, M. Hwan Cho, S. Chul Lee, J. Hyun Pang, J. Hae Lee, A. Ohki, *Lead selective lipophilic acyclic diionizable polyethers*, Talanta, 49 (1999) pp. 69-75.
6. Z. Bi, M. Cheng, Y. Dong, H. Wu, Y. She, B. Yi, *Electrochemical evaluation of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃-La_{0.45}Ce_{0.55}O₂ composite cathodes for anode-supported La_{0.45}Ce_{0.55}O₂-La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} bilayer electrolyte solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 176 (2005) pp. 655-661.
7. Z. Bi, B. Yi, Z. Wang, Y. Dong, H. Wu, Y. She, M. Cheng, *A high-performance anode-supported SOFC with LDC-LSGM bilayer electrolytes*, Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (2004) pp 655-661.
8. R. Doshi, L. Von Richards, J.D. Carter, X. Wang, M. Krumpelt, *Development of solid-oxide fuel cells that operate at 500°C*, Journal of the Electrochemical Society, 146 (1999) pp. 1273-1278.
9. Y. Liu, S. Zha, M. Liu, *Nanocomposite electrodes fabricated by a particle-solution spraying process for low-temperature SOFCs*, Chemistry of Materials, 16 (2004) pp. 3502-3506.
10. B.C.H. Steele, *Oxygen transport and exchange in oxide ceramics*, Journal of Power Sources, 49 (1994) pp. 1-14.
11. Z. Shao, S.M. Halle, *A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells*, Nature, 431 (2004) pp. 170-173.
12. B. Wei, Z. Ló, X. Huang, J. Miao, X. Sha, X. Xin, W. Su, *Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (0.3 ≤ x ≤ 0.7)*, Journal of the European Ceramic Society, 26 (2006) pp. 2827-2832.
13. Q.L. Liu, K.A. Khor, S.H. Chan, *High-performance low-temperature solid oxide fuel cell with novel BSCF cathode*, Journal of Power Sources, 161 (2006) pp. 123-128.
14. J. Pepa-Martinez, D. Marrero-Lopez, J.C. Ruiz-Morales, B.E. Buegler, P. Nunez, L.J. Gauckler, *SOFC test using Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} as cathode on La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} electrolyte*, Solid State Ionics, 177 (2006) pp. 2143-2147.
15. Z. Duan, M. Yang, A. Yan, Z. Hou, Y. Dong, Y. Chong, M. Cheng, W. Yang, *Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} as a cathode for IT-SOFCs with a GDC interlayer*, Journal of Power Sources, 160 (2006) pp. 57-64.

16. M.F. Carolan, P.N. Dyer, J.M. Labar, R.M. Thorogood, *US Patent*, 5,240,473. 1993.
17. T. Hibino, K. Ushiki, Y. Kuwahara, *New concept for simplifying SOFC system*, Solid State Ionics, 91 (1996) pp. 69-74.
18. V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, A.V. Kovalevsky, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, P.F. Kerko, *Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes*, Journal of Membrane Science, 163 (1999) pp. 307-317.
19. I.V. Khromushin, T.I. Aksenova, Zhotabaev, *Mechanism of gas-solid exchange processes for some perovskites*, Solid State Ionics, 162-163 (2003) pp. 37-40.
20. C. Tofan, D. Klvana, J. Kirchnerova, *Decomposition of nitric oxide over perovskite oxide catalysts: effect of CO_2 , H_2O and CH_4* , Applied Catalysis B: Environmental, 36 (2002) pp. 311-323.
21. S.J. Benson, D. Waller, J.A. Kilner, *Degradation of $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ in carbon dioxide and water atmospheres*, Journal of the Electrochemical Society, 146 (1999) pp. 1305-1309.
22. A. Sin, E. Kopnin, Y. Dubitsky, A. Zaopo, A.S. Aric, L.R. Gullo, D.L. Rosa, V. Antonucci, *Stabilisation of composite LSF-CGO based anodes for methane oxidation in solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 145 (2005) pp. 68-73.
23. J. Yi, S. Feng, Y. Zuo, W. Liu, C. Chen, *Oxygen permeability and stability of $Sr_{0.95}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ in a CO_2 -and H_2O -containing atmosphere*, Chemistry of Materials, 17 (2005) pp. 5856-5861.
24. M. Arnold, H. Wang, A. Feldhoff, *Influence of CO_2 on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$ membranes*, Journal of Membrane Science, 293 (2007) pp. 44-52.
25. A. Yan, M. Cheng, Y. Dong, W. Yang, V. Maragou, S. Song, P. Tsiakaras, *Investigation of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ based cathode IT-SOFC: I. The effect of CO_2 on the cell performance*, Applied Catalysis B: Environmental, 66 (2006) pp. 64-71.
26. H. Chen, Y. Chen, A. Aleksandrov, J. Dong, M. Liu, T.M. Orlando, *Charging effects on electron-stimulated desorption of cations from gadolinia-doped ceria surfaces*, Applied Surface Science, 243 (2005) pp. 166-177.
27. A. Yan, V. Maragou, A. Arico, M. Cheng, P. Tsiakaras, *Investigation of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ based cathode SOFC. II. The effect of CO_2 on the chemical stability*, Applied Catalysis B: Environmental, 76 (2007) pp. 320-327.
28. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol and K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (2nd ed.)*, J. Chastain, Editor. 1992, Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics): Eden Prairie, MN
29. N.H. Batis, P. Delichere, H. Batis, *Physicochemical and catalytic properties in methane combustion of $La_{1-x}Ca_xMnO_{3\pm y}$ ($0 \leq x \leq 1$; $-0.04 \leq y \leq 0.24$) perovskite-type oxide*, Applied Catalysis A: General, 282 (2005) pp. 173-180.
30. D. Fino, N. Russo, E. Cauda, G. Saracco, V. Specchia, *La-Li-Cr perovskite catalysts for diesel particulate combustion*, Catalysis Today, 114 (2006) pp. 31-39.
31. N.A. Merino, B.P. Barbero, P. Eloy, L.E. Cadis, *$La_{1-x}Ca_xCoO_3$ perovskite-type oxides: Identification of the surface oxygen species by XPS*, Applied Surface Science, 253 (2006) pp. 1489-1493.

32. S. Petrovic, L. Karanovic, P.K. Stefanov, M. Zdujic, A. Terlecki-Baricevic, *Catalytic combustion of methane over Pd containing perovskite type oxides*, Applied Catalysis B: Environmental, 58 (2005) pp. 133-141.
33. S.M. Lima, J.M. Assaf, M.A. Pepa, J.L.G. Fierro, *Structural features of $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ mixed oxides and performance for the dry reforming of methane*, Applied Catalysis A: General, 311 (2006) pp. 94-104.
34. V. Young, T. Otagawa, *XPS studies on strontium compounds*, Applications of Surface Science, 20 (1985) pp. 228-248.
35. G. Vovk, X. Chen, C.A. Mims, *In situ XPS studies of perovskite oxide surfaces under electrochemical polarization*, Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) pp. 2445-2454.
36. Q. Zhu, X. Guo, *Another set of conditions for Markov decision processes with average sample-path costs*, Journal of Mathematical Analysis and Applications, 322 (2006) pp. 1199-1214.
37. Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong, *Investigation of the permeation behavior and stability of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxygen membrane*, Journal of Membrane Science, 172 (2000) pp. 177-188.
38. L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, *$Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($Ln=Pr, Nd, Gd$; $x=0.2, 0.3$) for the electrodes of solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 158 (2003) pp. 55-65.
39. J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, R.D. Carneim, L.R. Pederson, W.J. Weber, *Electrochemical properties of mixed conducting perovskites $La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($M = Sr, Ba, Ca$)*, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996) pp. 2722-2729.
40. J.M. Criado, M.J. Dianez, M. Macias, M.C. Paradas, *Crystalline structure and thermal stability of double strontium and barium carbonates*, Thermochimica Acta, 171 (1990) pp. 229-238.
41. F. Rohr, S.D. Peter, E. Lox, M. Kögel, A. Sassi, L. Juste, C. Rigauadeau, G. Belot, P. Gélin, M. Primet, *On the mechanism of sulphur poisoning and regeneration of a commercial gasoline NOx-storage catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, 56 (2005) pp. 201-212.
42. J. Rynkowski, P. Samulkiewicz, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Catalytic performance of reduced $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ perovskite-like oxides for CO_2 reforming of CH_4* , Applied Catalysis A: General, 263 (2004) pp. 1-9.
43. C.M. Chan, R. Aris, W.H. Weinberg, *An analysis of thermal desorption mass spectra. I*, Applications of Surface Science, 1 (1978) pp. 360-376.
44. C. Xia, M. Liu, *Low-temperature SOFCs based on $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ fabricated by dry pressing*, Solid State Ionics, 144 (2001) pp. 249-255.
45. V. Maragou, G. Andreadis, A. Yan, M. Cheng, A. Arico, P. Tsiakaras, *The Effect of CO_2 on BSCF Perovskite -Type Cathode for Hydrogen-Fed SOFCs Operated at Low and Intermediate Temperatures*, II. International Hydrogen Energy Congress and Exhibition, 13-15 July (2007), Istanbul-Turkey, Book of Proceedings.

Κεφάλαιο 8

Συμπεράσματα & Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Περίληψη

Στο 8^ο Κεφάλαιο συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη καινοτόμων υλικών για την εφαρμογή τους σε κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας (*Low and Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells – LT & IT-SOFCs*).

Πιο συγκεκριμένα, συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη μελέτη:

- (i) της επίδρασης της σαμάρειας στις ιδιότητες του δημητρικού βαρίου,
- (ii) της επίδρασης της προσθήκης οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης στις ιδιότητες του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου και
- (iii) της επίδρασης του CO₂ στην ενεργότητα (καταλυτική δραστηριότητα) και
- (iv) τη σταθερότητα της καθόδου Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} μίας μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου, αποτελούμενης από ηλεκτρολύτη δημήτριας νοθεμένης με σαμάρεια (SDC) και άνοδο Ni+SDC.

Τέλος, παρατίθενται προτάσεις για μελλοντική έρευνα στο τεχνολογικό πεδίο των LT & IT - SOFCs.

8.1 Εισαγωγή

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (*Solid Oxide Fuel Cells - SOFCs*) αποτελούν πολλά υποσχόμενες διατάξεις για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Τα τελευταία χρόνια, μέρος της ερευνητικής κοινότητας έχει στραφεί στη χρησιμοποίησή τους ως εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, καθώς παρέχουν τη δυνατότητα επίτευξης υψηλών αποδόσεων με ταυτόχρονη φιλική λειτουργία προς το περιβάλλον. Ωστόσο, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους ($>800^{\circ}\text{C}$) συνοδεύεται από μία σειρά μειονεκτημάτων. Στα συγκεκριμένα προβλήματα περιλαμβάνονται το υψηλό κόστος των χρησιμοποιούμενων υλικών, η αλληλεπίδραση και η υποβάθμιση των συστατικών στοιχείων της κυψελίδας και οι ασυμβατότητες των συντελεστών θερμικής διαστολής των επιμέρους συστατικών. Τα εν λόγω προβλήματα περιορίζουν με τη σειρά τους το χρόνο ζωής και την αξιοπιστία των SOFCs, παρεμποδίζοντας την εμπορευματοποίησή τους. Για την επίλυση των παραπάνω προβλημάτων, η επιστημονική κοινότητα έχει προσανατολισθεί στη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας τους, με την ανάπτυξη και χρήση καινοτόμων ηλεκτρολυτικών και ηλεκτροκαταλυτικών υλικών.

Στην κατεύθυνση αυτή, στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν νέοι ηλεκτρολύτες και καθοδικοί ηλεκτροκαταλύτες, καθώς οι κύριες πηγές απωλειών κατά τη λειτουργία των κυψελίδων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οφείλονται στις ωμικές απώλειες του ηλεκτρολύτη και στην καθοδική υπέρταση που αναπτύσσεται.

Όσον αφορά στην ανάπτυξη καινοτόμων ηλεκτρολυτικών υλικών μελετήθηκε η επίδραση της σαμάρειας (Sm_2O_3) στις ιδιότητες του δημητρικού βαρίου (BaCeO_3) [1], καθώς επίσης και η επίδραση μίας σειράς οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης MO_x (όπου $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}$ και Ti), στις ιδιότητες του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου ($\text{BaCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$) [2-4]. Η επιλογή της σαμάρειας και της γαδολίνιας πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι κατά τη μερική υποκατάσταση της δημήτριας από τρισθενή κατιόντα στοιχείων σπάνιων γαιών (R^{3+}), τα οξείδια $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-\delta}$ που προκύπτουν παρουσιάζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα παρουσία υδρογόνου ή υδρατμών [5]. Οι πρωτονιακοί αγωγοί με τη σειρά τους θεωρούνται υποσχόμενες επιλογές ως ηλεκτρολύτες για τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs, καθώς παρουσιάζουν υψηλότερη αγωγιμότητα σε σχέση με τους αγωγούς ανιόντων οξυγόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες [6]. Επιπλέον,

προσφέρουν το πλεονέκτημα της παραγωγής του νερού στην κάθοδο, αποτρέποντας την αραίωση του καυσίμου.

Όστόσο υπάρχει μία σειρά προβλημάτων, τα οποία σχετίζονται με τις τεχνικές παρασκευής των συγκεκριμένων υλικών. Ανάμεσα στα εν λόγω προβλήματα συγκαταλέγονται οι υψηλές θερμοκρασίες σύνθεσης και η μη επίτευξη ικανοποιητικής πυκνότητας των πυροσυσσωματωμένων υλικών [7]. Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι η χρήση προσμίξεων πυροσυσσωμάτωσης αποτελεί μία εκ των απλούστερων και αποτελεσματικότερων μεθόδων για τη μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης και την αύξηση της πυκνότητας των κεραμικών κόνεων [8, 9]. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε η προσθήκη μικρών ποσοστών μιας σειράς οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, ορισμένα εκ των οποίων έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά ως προς την επίτευξη των συγκεκριμένων ιδιοτήτων σε άλλους ηλεκτρολύτες.

Όσον αφορά στη μελέτη καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτικών υλικών, εξετάστηκε η ενεργότητα και η χημική σταθερότητα της περοβσκιτικής καθόδου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ κατά την εισαγωγή μικρών ποσοστών διοξειδίου του άνθρακα στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού [10-12]. Η συγκεκριμένη κάθοδος έχει αποδειχθεί πολλά υποσχόμενη για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας [13]. Λαμβάνοντας υπόψη ωστόσο (α) την παρουσία του CO_2 στον ατμοσφαιρικό αέρα και στα προϊόντα της οξείδωσης των υδρογονανθράκων, καθώς επίσης και (β) το γεγονός ότι ορισμένα περοβσκιτικά οξείδια που περιέχουν στοιχεία αλκαλικών γαιών είναι ευαίσθητα στην παρουσία του CO_2 , η αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών του περοβσκίτη BSCF και του CO_2 μπορεί να λάβει χώρα σε SOFCs, τόσο διπλού όσο και απλού θαλάμου.

Τα παραπάνω αποτέλεσαν έναυσμα για τη διερεύνηση της επίδρασης της παρουσίας μικρών ποσοστών CO_2 στην καταλυτική ενεργότητα και τη χημική σταθερότητα της καθόδου BSCF, σε μία μοναδιαία κυψελίδα SOFC τύπου $\text{NiO}+\text{SDC}/\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}(\text{SDC})/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Τα συγκεκριμένα υλικά επιλέχθηκαν ως συστατικά στοιχεία της μελετούμενης κυψελίδας, διότι κατά τη χρήση τους καταγράφηκαν εξαιρετικά υψηλές αποδόσεις σε ενδιάμεσες και χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας [13].

Στις παραγράφους που ακολουθούν συνοψίζονται τα κύρια αποτελέσματα τα οποία εξήχθησαν για κάθε ένα από τα αντικείμενα μελέτης που προαναφέρθηκαν, ενώ τέλος παρατίθενται ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

8.2 Συμπεράσματα διδακτορικής διατριβής

8.2.1 Ηλεκτρολύτες Κυψελίδων Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών: I. Επίδραση της σαμάρειας στις ιδιότητες του δημητρικού βαρίου.

Αντικείμενο μελέτης του 4^{ου} Κεφαλαίου αποτέλεσε η επίδραση της σαμάρειας (Sm_2O_3) στα δομικά χαρακτηριστικά και στις ηλεκτρικές ιδιότητες του δημητρικού βαρίου (BaCeO_3). Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι ιδιότητες των περοβσκιτικών οξειδίων τύπου $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ στο εύρος των συστάσεων $0.00 \leq x \leq 0.20$, τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο αντίδρασης στερεάς κατάστασης. Η κρυσταλλική δομή και η μορφολογία των δειγμάτων διερευνήθηκε με τις τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα με την τεχνική των τεσσάρων σημείων συνεχούς ρεύματος.

Σύμφωνα με τις αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X, τα στερεά διαλύματα $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ παρουσιάζουν κυβική δομή περοβσκίτη με ορθορομβικές παραμορφώσεις στο εύρος των εξεταζόμενων συστάσεων. Επιπλέον, βρέθηκε ότι η σχετική πυκνότητα των δειγμάτων αντιστοιχεί σε ~87% για συστάσεις $0.02 \leq x \leq 0.05$, ενώ για συστάσεις $0.05 < x \leq 0.20$ σε ~94%. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η εξάρτηση της ολικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία και από το ποσοστό πρόσμιξης, τόσο σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, όσο και σε ατμόσφαιρα υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς στο θερμοκρασιακό εύρος από 600°C έως 900°C. Βρέθηκε ότι η σαμάρεια επιφέρει αύξηση της αγωγιμότητας του δημητρικού βαρίου, με τις μέγιστες τιμές να παρατηρούνται στην περίπτωση του δείγματος $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$. Πιο συγκεκριμένα, σε οξειδωτική ατμόσφαιρα και στις δύο ακραίες εξεταζόμενες θερμοκρασίες των 600°C και 900°C, η αγωγιμότητα έλαβε τις τιμές των 15.92 mS cm⁻¹ και 77.8 mS cm⁻¹, αντίστοιχα, ενώ σε αναγωγική ατμόσφαιρα τις τιμές των 9.5 mS cm⁻¹ και 29.3 mS cm⁻¹, αντίστοιχα. Τέλος, για τη συγκεκριμένη σύσταση ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι ίδιος με εκείνον του πλέον διαδεδομένου ηλεκτρολύτη της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια, καθιστώντας το συγκεκριμένο υλικό συμβατό με τα ευρέως χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια και υλικά διασύνδεσης.

8.2.2 Ηλεκτρολύτες Κυψελίδων Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών: II. Επίδραση της προσθήκης μετάλλων μετάπτωσης στις ιδιότητες του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου.

Στο 5^ο Κεφάλαιο της παρούσας διατριβής μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης διαφόρων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, MO_x (όπου $M = Cu, Ni, Co, Zn, Fe$ και Ti), στα δομικά χαρακτηριστικά και στις ηλεκτρικές ιδιότητες του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου ($BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ - BCG). Η κρυσταλλική δομή και η μορφολογία των παρασκευασθέντων μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης υλικών, διερευνήθηκε με τις τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα με την τεχνική των τεσσάρων σημείων συνεχούς ρεύματος.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η εισαγωγή των παραπάνω προσμίξεων σε μικρές συγκεντρώσεις (1 mol% στη θέση B του περοβσκίτη ABO_3), επιφέρει τη μείωση τόσο της θερμοκρασίας πύρωσης, όσο και της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης κατά $\sim 250^\circ C$ και $\sim 150^\circ C$, αντίστοιχα, επιτρέποντας την παρασκευή στερεών οξειδίων με ικανοποιητική πυκνότητα. Η σχετική πυκνότητα των δειγμάτων αντιστοιχεί σε $\sim 95\%$ στις περιπτώσεις του χαλκού (Cu), του νικελίου (Ni) και του κοβαλτίου (Co), σε $\sim 91\%$ στις περιπτώσεις του ψευδαργύρου (Zn) του τιτανίου (Ti) και του σιδήρου (Fe), ενώ στην περίπτωση του μη νοθευμένου δείγματος $BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$ η αντίστοιχη τιμή είναι $\sim 86\%$. Επιπλέον, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων $BaCe_{0.89}Gd_{0.10}M_{0.01}O_{3-\delta}$ τα οποία πυροσυσσωματώθηκαν στους $1450^\circ C$ είναι συγκρίσιμη με εκείνη του $BaCe_{0.90}Gd_{0.10}O_{3-\delta}$, με θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης τους $1600^\circ C$, τόσο σε οξειδωτική όσο και σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη Cu, Zn, ή Ni επιφέρει αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Από τη σύγκριση των εξεταζόμενων υλικών βρέθηκε ότι το νοθευμένο δείγμα με Cu παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας.

Κατά την εκτενέστερη μελέτη της επίδρασης του Cu σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, βρέθηκε ότι στη μέγιστη εξεταζόμενη θερμοκρασία των $900^\circ C$ και σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, το σύστημα $BaCe_{0.99-x}Gd_xCu_{0.01}O_{3-\delta}$ παρουσιάζει αγωγιμότητα της τάξεως των 92 mS cm^{-1} για $x=0.15$. Στις ίδιες πειραματικές συνθήκες, η ολική αγωγιμότητα του συστήματος $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\delta}$ λαμβάνει τη μέγιστη τιμή των 68 mS cm^{-1} για $x=0.2$. Σε ατμόσφαιρα αέρα, για διαφορετικά ποσοστά πρόσμιξης χαλκού και για σταθερή περιεκτικότητα σε

γαδολίνια 10 mol%, $\text{BaCe}_{0.90-y}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.00 \leq y \leq 0.10$), η μέγιστη τιμή παρουσιάζεται στην περίπτωση του δείγματος $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (87 mS cm^{-1} στους 900°C και 17 mS cm^{-1} στους 600°C). Σε αναγωγική ατμόσφαιρα, οι αντίστοιχες τιμές είναι χαμηλότερες εξαιτίας της απουσίας αγωγιμότητας οπών.

Τέλος, κατά την εκτενέστερη διερεύνηση της επίδρασης του Co σε διαφορετικά ποσοστά πρόσμιξης ($\text{BaCe}_{0.90-x}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$), βρέθηκε ότι η παρουσία του επιφέρει μείωση της αγωγιμότητας σε ατμόσφαιρα αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς. Ωστόσο, σε αναγωγική ατμόσφαιρα η εν λόγω μείωση είναι αρκετά μικρή στην περίπτωση του δείγματος $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.10}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$. Επομένως, το κοβάλτιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσμιξη του νοθευμένου με γαδολίνια δημητρικού βαρίου, δεδομένου ότι προωθεί την παρασκευή πυκνών δομών και τη μείωση των θερμοκρασιών πύρωσης και πυροσυσσωμάτωσης.

8.2.3 Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Ενδιάμεσων και Χαμηλών Θερμοκρασιών τύπου Ni+SDC/SDC/ $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$: I. Επίδραση του CO_2 στην ενεργότητα της καθόδου.

Αντικείμενο μελέτης του 6^{ου} Κεφαλαίου αποτέλεσε αρχικά η λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου στο θερμοκρασιακό εύρος από 600°C έως 750°C . Η κυψελίδα αποτελούταν από κεραμο-μεταλλική άνοδο τύπου $\text{NiO}+\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (SDC), ηλεκτρολύτη δημήτριας νοθεμένης με σαμάρεια ($\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$) και περοβσκιτική κάθοδο $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (ή χάρη συντομίας BSCF). Ως καύσιμο και οξειδωτικό τροφοδοτήθηκαν υδρογόνο κορεσμένο σε υδρατμούς και καθαρό οξυγόνο, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η επίδραση της ύπαρξης μικρών ποσοστών διοξειδίου του άνθρακα στην τροφοδοσία της καθόδου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα του συγκεκριμένου κεφαλαίου, η κάθοδος $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) είναι ευπαθής ως προς την παρουσία CO_2 στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού, ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις. Η αρνητική επίδραση του CO_2 στην απόδοση της καθόδου και κατ' επέκταση στη μοναδιαία κυψελίδα καυσίμου, γίνεται εντονότερη κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του CO_2 και τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας της. Η εν λόγω αρνητική επίδραση είναι αντιστρεπτή σε θερμοκρασίες έως τους 550°C . Περαιτέρω όμως πτώση της θερμοκρασίας επιφέρει τη μη αντιστρεπτή μείωση της απόδοσης.

Η παρουσία του CO₂ παρεμποδίζει τη διεργασία αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο BSCF, καθώς δρα ανταγωνιστικά σε σχέση με το οξυγόνο για τα ίδια ενεργά κέντρα. Το προσροφημένο στην επιφάνεια της καθόδου διοξείδιο του άνθρακα, μειώνει τον αριθμό των διαθέσιμων ενεργών κέντρων της καθόδου που προορίζονταν για την προσρόφηση του οξυγόνου, παρεμποδίζοντας την αναγωγή του τελευταίου και μειώνοντας την απόδοση της κυψελίδας.

Με βάση τα παραπάνω και το γεγονός ότι σε μία κυψελίδα καυσίμου απλού θαλάμου με τροφοδοσία υδρογονανθράκων, το CO₂ βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις ως προϊόν της αντίδρασης, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η εν λόγω κάθοδος δεν ενδείκνυται για χρήση στις συγκεκριμένες διατάξεις, ιδίως σε χαμηλές θερμοκρασίες.

8.2.4 Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου Ενδιάμεσων και Χαμηλών Θερμοκρασιών τύπου Ni+SDC/SDC/Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}: Π. Επίδραση του CO₂ στη χημική σταθερότητα της καθόδου.

Στο 7^ο Κεφάλαιο μελετήθηκε αρχικά η επίδραση του CO₂ στην απόδοση της μοναδιαίας κυψελίδας τύπου NiO+SDC/Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}(SDC)/Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} στο χαμηλό εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας (400-500°C). Σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις, η ύπαρξη ακόμη και πολύ μικρών ποσοστών CO₂ (~0.3%) στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού, μειώνει σημαντικά την απόδοση της κυψελίδας. Τόσο οι ποτενσιοστατικές μετρήσεις, όσο και οι μετρήσεις δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος κατέδειξαν ότι τα ενεργά κέντρα του καταλύτη τα οποία προορίζονταν για την αναγωγή του οξυγόνου καταλαμβάνονται από τα μόρια του CO₂. Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η επίδραση του CO₂ στη χημική σταθερότητα της καθόδου Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}. Αρχικά, κατεγράφη η πυκνότητα ρεύματος υπό σταθερό δυναμικό 0.4 V κι έπειτα εξετάστηκε η απόδοση της κυψελίδας, τόσο κατά την απουσία όσο και κατά την παρουσία 1% CO₂ στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού. Η άνοδος τροφοδοτούταν με υδρογόνο κορεσμένο σε υδρατμούς. Βρέθηκε ότι κατά την έκθεση της καθόδου BSCF σε CO₂, η απόδοση της κυψελίδας μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων με της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS), της φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDX), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της περίθλασης ακτίνων X (XRD), στην επιφάνεια του περοβσκίτη BSCF

σχηματίζεται ένα στρώμα ανθρακικών ενώσεων και οξειδίων, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η συγκέντρωση του κοβαλτίου. Οι μετρήσεις θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης του CO₂ κατέδειξαν ότι η τελευταία λαμβάνει χώρα στους 707°C. Τέλος, σύμφωνα με τις μετρήσεις της ηλεκτροχημικής εμπέδησης, κατά την έκθεση σε CO₂, αυξάνονται η ωμική υπέρταση της κυψελίδας και η υπέρταση ενεργοποίησης της καθόδου. Συμπερασματικά, ο περοβσκίτης BSCF δεν παρουσιάζει σταθερή λειτουργία κατά την έκθεσή του σε μικρά ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα στους 450°C. Επομένως, κατά τη χρήση του σε κυψελίδες LT-SOFC απαιτείται η χρήση εξαιρετικά καθαρού αέρα στην τροφοδοσία της καθόδου.

8.3 Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά αποτελέσματα της διατριβής και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν, προκύπτουν οι παρακάτω προτάσεις για μελλοντική έρευνα. Αρχικά, τα ηλεκτρολυτικά υλικά τα οποία παρουσίασαν τις μέγιστες τιμές αγωγιμότητας, θα πρέπει να μελετηθούν κατά τη χρήση τους σε κυψελίδες IT-SOFC με την ταυτόχρονη επιλογή των κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτικών υλικών (ανόδου και καθόδου). Επιπρόσθετα, δεδομένου ότι σε άλλους περοβσκίτες που εμπεριέχουν βάριο (π.χ. BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}) έχει αναφερθεί αστάθεια ως προς την παρουσία CO₂ κατά τη μακροπρόθεσμη λειτουργία των κυψελίδων [14], επιβάλλεται η μελέτη της επενέργειας του τελευταίου στη σταθερότητα του ηλεκτρολύτη.

Τέλος, για την επίτευξη ικανοποιητικών αποδόσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας κρίνεται αναγκαία η διερεύνηση των δομικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων και άλλων καινοτόμων υλικών. Στη συγκεκριμένη κατεύθυνση τα τελευταία χρόνια πραγματοποιούνται αξιόλογες προσπάθειες, τόσο όσον αφορά σε πρωτονιακούς αγωγούς [15-20], όσο και σε αγωγούς ανιόντων οξυγόνου ή μικτούς αγωγούς (ανιόντων οξυγόνου και ηλεκτρονίων) [21]. Μέρος των κυριότερων εξελίξεων στα παραπάνω τεχνολογικά πεδία παρατέθηκαν στο 2^ο Κεφάλαιο.

Όσον αφορά στη χρήση της καθόδου BSCF, προέκυψε ότι η επιτυχής χρήση της σε κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου χαμηλών θερμοκρασιών προϋποθέτει την τροφοδοσία αέρα εξαιρετικής καθαρότητας. Στην εργασία των Zhou *et al.* [22] συνοψίζονται οι πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις σχετικά με τη συγκεκριμένη κάθοδο. Στην εν λόγω εργασία και σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας

διατριβής, τονίζεται ότι η επίτευξη υψηλών αποδόσεων κατά την επιλογή της συγκεκριμένης καθόδου, είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την υψηλή καθαρότητα της γραμμής τροφοδοσίας του οξειδωτικού.

Προκειμένου να προωθηθεί περαιτέρω η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα της συγκεκριμένης καθόδου, θα πρέπει να βελτιστοποιηθεί η διεργασία αναγωγής του οξυγόνου. Η τελευταία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με την εισαγωγή επιπλέον κενών θέσεων οξυγόνου ή με κατάλληλη τροποποίηση χρησιμοποιώντας ηλεκτρονιακά αγωγιμα υλικά, όπως τα LaCoO_3 και Ag [22]. Τέλος, η διερεύνηση καινοτόμων καθοδικών καταλυτών για τις χαμηλές θερμοκρασίας λειτουργίας εξακολουθεί να κρίνεται αναγκαία.

Αναφορές Κεφαλαίου 8

1. E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, *Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO₃*, Journal of Power Sources, 181 (2008) pp. 207-213.
2. E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, *Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate*, Solid State Ionics, 179 (2008) pp. 887-890.
3. E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, *Influence of Cu on the properties of gadolinium-doped barium cerate*, Journal of Power Sources, 181 (2008) pp. 292-296.
4. D. Medvedev, V. Maragou, T. Zhuravleva, A. Demin, E. Gorbova, P. Tsiakaras, *Investigation of the structural and electrical properties of Co-doped BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ}*, Solid State Ionics (2010) Accepted Manuscript doi:10.1016/j.ssi.2010.11.008.
5. S.M. Haile, *Fuel cell materials and components*, Acta Materialia, 51 (2003) pp. 5981-6000.
6. F. Lefebvre-Joud, G. Gauthier, J. Mougins, *Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development*, Journal of Applied Electrochemistry, 39 (2009) pp. 535-543.
7. N. Bonanos, *Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors*, Solid State Ionics, 53-56 (1992) pp. 967-974.
8. Z. Tianshu, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, *Sintering and densification behavior of Mn-doped CeO₂*, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 83 (2001) pp. 235-241.
9. H. Yoshida, T. Inagaki, *Effects of additives on the sintering properties of samaria-doped ceria*, Journal of Alloys and Compounds, 408-412 (2006) pp. 632-636.
10. V. Maragou, G. Andreadis, A. Yan, M. Cheng, A. Arico, P. Tsiakaras, *The Effect of CO₂ on BSCF Perovskite - Type Cathode for Hydrogen-Fed SOFCs Operated at Low and Intermediate Temperatures*, II. International Hydrogen Energy Congress and Exhibition, 13-15 July (2007), Istanbul-Turkey, Book of Proceedings.
11. A. Yan, M. Cheng, Y. Dong, W. Yang, V. Maragou, S. Song, P. Tsiakaras, *Investigation of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} based cathode IT-SOFC: I. The effect of CO₂ on the cell performance*, Applied Catalysis B: Environmental, 66 (2006) pp. 64-71.
12. A. Yan, V. Maragou, A. Arico, M. Cheng, P. Tsiakaras, *Investigation of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} based cathode SOFC. II. The effect of CO₂ on the chemical stability*, Applied Catalysis B: Environmental, 76 (2007) pp. 320-327.
13. Z. Shao, S.M. Haile, *A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells*, Nature, 431 (2004) pp. 170-173.
14. D.J.L. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon, S.J. Skinner, *Intermediate temperature solid oxide fuel cells*, Chemical Society Reviews, 37 (2008) pp. 1568-1578.
15. C. Zhang, H. Zhao, *Structural characteristics, sinterability and electrical conductivity of Ba-site non-stoichiometric Ba_xCe_{0.50}Zr_{0.40}Y_{0.10}O_{3-δ}*, Materials Research Bulletin, 45 (2010) pp. 1659-1663.

16. W.B. Wang, J.W. Liu, Y.D. Li, H.T. Wang, F. Zhang, G.L. Ma, *Microstructures and proton conduction behaviors of Dy-doped BaCeO₃ ceramics at intermediate temperature*, Solid State Ionics, 181 (2010) pp. 667-671.
17. X.Z. Fu, J.L. Luo, A.R. Sanger, N. Luo, K.T. Chuang, *Y-doped BaCeO_{3-δ} nanopowders as proton-conducting electrolyte materials for ethane fuel cells to co-generate ethylene and electricity*, Journal of Power Sources, 195 (2010) pp. 2659-2663.
18. F. Zhao, Q. Liu, S. Wang, K. Brinkman, F. Chen, *Synthesis and characterization of BaIn_{0.3-x}Y_xCe_{0.7}O_{3-δ} (x= 0, 0.1, 0.2, 0.3) proton conductors*, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) pp. 4258-4263.
19. H. Wang, R. Peng, X. Wu, J. Hu, C. Xia, *Sintering behavior and conductivity study of yttrium-doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions using ZnO additives*, Journal of the American Ceramic Society, 92 (2009) pp. 2623-2629.
20. B. Lin, S. Wang, X. Liu, G. Meng, *Stable proton-conducting Ca-doped LaNbO₄ thin electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells by in situ screen printing*, Journal of Alloys and Compounds, 478 (2009) pp. 355-357.
21. M. Lo Faro, D. La Rosa, V. Antonucci, A.S. Arico, *Intermediate temperature solid oxide fuel cell electrolytes*, Journal of the Indian Institute of Science, 89 (2009) pp. 363-380.
22. W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, *Progress in understanding and development of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}-based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review*, Journal of Power Sources, 192 (2009) pp. 231-246.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000105677