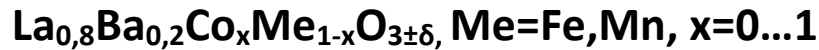


**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ
ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ ΤΗΣ ΓΕΝΙΚΗΣ ΜΟΡΦΗΣ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Υποβληθείσα στο τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού
Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών παράρτ. Ψαχνών
(πρώην Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Στερεάς Ελλάδας)

υπό του

Μαυρέλου Θεόδωρου του Γεωργίου

ΑΜ 208046

Υπεύθυνος: Βούρδας Νικόλαος

Χαλκίδα, Φεβρουάριος 2019

Περιεχόμενα

<u>Ευχαριστίες</u>	6
<u>Περίληψη</u>	7
<u>Σκοπός διπλωματικής εργασίας</u>	9
<u>1. Εισαγωγή</u>	11
<u>2. Κελιά Καυσίμου (Fuel Cells)</u>	12
2.1 Βασικές αρχές.....	12
2.2 Τύποι Κελιών Καυσίμου.....	13
2.2.1 Κελί καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC).....	15
<u>3. Ηλεκτροκεραμικά – Περοβσκίτες</u>	18
3.1. Οξείδια με δομή περοβσκίτη.....	18
3.2. Ηλεκτρική αγωγιμότητα περοβσκιτών	20
3.3 Υποκατεστημένοι Περοβσκίτες (Κοβαλτίτες) – Εφαρμογές.....	21
<u>4. Παρασκευή Κεραμικών Περοβσκιτικών Οξειδίων</u>	23
4.1. Υγρές τεχνικές σύνθεσης	23
4.1.1 Μέθοδος Pechini	25
4.1.2 Υγρή μέθοδος των άμορφων κιτρικών	28
<u>5. Τεχνικές – Μέθοδοι μέτρησης ηλεκτρικής αγωγιμότητας</u>	29
<u>6. Παρασκευή των προς μελέτη ενώσεων $[La_{0,8}Ba_{0,2}Co_xMe_{1-x}O_{3\pm\delta}$ ($x=0,2, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8$)]</u>	31
<u>7. Κρυσταλλογραφικός Έλεγχος – Γραφήματα XRD προς μελέτη ενώσεων</u>	35
<u>8. Μορφοποίηση</u>	39
<u>9. Μελέτη ηλεκτρικής αγωγιμότητας</u>	40
9.1 Προετοιμασία Δειγμάτων – Στήσιμο διάταξης.....	40
9.2 Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας.....	43
9.3 Επεξεργασία – Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	44
<u>10. Μελέτη θερμικής διαστολής</u>	50
10.1 Προετοιμασία υλικού – Πειραματική διαδικασία.....	50
10.2. Επεξεργασία μετρήσεων – Συζήτηση αποτελεσμάτων	51
<u>Συμπεράσματα</u>	53
<u>Παράρτημα</u>	55
<u>Βιβλιογραφία</u>	62

Γράφημα 1: Θεωρητική απόδοση κελιού καυσίμου και μηχανής Carnot. [24][24].....	13
Γράφημα 2: Κανονικοποιημένο Φάσμα Περιθλάσης Ακτίνων –X των υπό μελέτη των ενώσεων έπειτα από έψηση στους 1100 °C επί 10 h.	36
Γράφημα 3: Κανονικοποιημένο Φάσμα Περιθλάσης Ακτίνων –X των υπό μελέτη των ενώσεων έπειτα από έψηση στους 1100 °C επί 10 h.	37
Γράφημα 4: Κανονικοποιημένο Φάσμα Περιθλάσης Ακτίνων –X των υπό μελέτη των ενώσεων έπειτα από έψηση στους 1100 °C επί 10 h.	37
Γράφημα 5: Κανονικοποιημένο Φάσμα Περιθλάσης Ακτίνων –X των υπό μελέτη των ενώσεων έπειτα από έψηση στους 1100 °C επί 10 h.	38
Γράφημα 6: Εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας απο τη θερμοκρασία των υπο μελέτη συνθέσεων $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_xFe_{1-x}O_{3\pm\delta}$	44
Γράφημα 7: Εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία των υπο μελέτη συνθέσεων $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_xMn_{1-x}O_{3\pm\delta}$	45
Γράφημα 8: Ενέργεια Ενεργοποίησης συναρτήσει της στοιχειομετρίας του Mn και του Fe.	47
Γράφημα 9: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το YSZ.	51
Γράφημα 10: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3\pm\delta}$	58
Γράφημα 11: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,4}Fe_{0,6}O_{3\pm\delta}$	58
Γράφημα 12: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_{3\pm\delta}$	58
Γράφημα 13: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_{3\pm\delta}$	59
Γράφημα 14: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3\pm\delta}$	59
Γράφημα 15: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,2}Mn_{0,8}O_{3\pm\delta}$	59
Γράφημα 16: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,4}Mn_{0,6}O_{3\pm\delta}$	60
Γράφημα 17: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,5}Mn_{0,5}O_{3\pm\delta}$	60
Γράφημα 18: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,6}Mn_{0,4}O_{3\pm\delta}$	60
Γράφημα 19: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,8}Mn_{0,2}O_{3\pm\delta}$	61
Εικόνα 1: Δίσκος κοπής	39
Εικόνα 2: Ράβδος με ηλεκτρόδια Pt σε τέσσερα σημεία επικαλυμένα με πάστα Pt.....	40
Εικόνα 3: Συνολική πειραματική διάταξη.....	41
Εικόνα 4: Βασικά μέρη πειραματικής διάταξης	42
Εικόνα 5: Σωληνωτός φούρνος, ανεμιστήρας, καλώδια σύνδεσης, θερμοστοιχείο, σωλήνας από χαλαζία	42
Εικόνα 6: Πολύμετρο (Keithley 2000), Τροφοδοτικό (Hameg),Θερμοστοιχείο τύπου K	42
Εικόνα 7: Σωλήνας από χαλαζία, βάση αλουμίνας (aloumine oxide holder)	43
Εικόνα 8: Διασταλόμετρο DIL 801 L.....	51
Πίνακας 1: Ποσότητες αντιδραστηρίων	32
Πίνακας 2: Ποσότητες αντιδραστηρίων.....	33
Πίνακας 3: Τελικές μάζες υλικών. (2g απο κάθε ένωση διατηρήθηκε σε πλαστικό δοχείο και δεν πέρασε στο στάδιο της έψησης)	34
Πίνακας 4: Υπο μελέτη ενώσεις – Τεχνική ονοματολογία	36
Πίνακας 5: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης των προς μελέτη ενώσεων.....	46
Πίνακας 6: Βιβλιογραφικές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης σε θερμοκρασιακό εύρος 200 -800 °C για ηλεκτρική αγωγιμότητα των ενώσεων της μορφής $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_xMe_{1-x}O_3$ σύμφωνα με το μηχανισμό άλματος μικρού πολαρονίου. [52, 64]	48
Πίνακας 7: Διαστάσεις δοκιμίων	50
Σχήμα 1:Τύποι κελιών καυσίμου, πλεονεκτήματα –μειονεκτήματα της λειτουργίας σε.....	14
Σχήμα 2: Στοιχείο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC). [23].....	15
Σχήμα 3: Ιδανική κυβική δομή [35]	18
Σχήμα 4: Ρομβοεδρική δομή [35].....	19
Σχήμα 5: Ορθορομβική δομή [35]	19
Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση της ανάπτυξης του τελικού προϊόντος μέσω α) αντιδράσεων στερεής κατάστασης σε υψηλές θερμοκρασίες και β) κρυστάλλωση από το πολυμερικό δίκτυο της μεθόδου Pechini. [50].....	27

Σχήμα 7: Περίθλαση ακτίνων-Χ από κρύσταλλο [40].....	56
Σχήμα 8: Διαγραμματική αναπαράσταση τυπικού περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ. 1) Κύκλος περιθλασιμέτρου, 2) Κλίμακα γωνιακής θέσης ανιχνευτή, 3) Ανιχνευτής, 4) Ευθυγραμμιστές, 5) Πηγή ακτίνων-Χ, 6) Δείγμα. [69].....	57

Ευχαριστίες

Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Υλικών της σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών – παράρτημα Ψαχνών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου Νικόλαο Βούρδα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

Περίληψη

Στα πλαίσια της αναζήτησης νέων μεθόδων παραγωγής ενέργειας υψηλής απόδοσης και φιλικής προς το περιβάλλον, ένα μεγάλο μέρος των ερευνητικών δραστηριοτήτων σε διεθνή κλίμακα έχει στραφεί στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των κελιών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells). Λόγω της φιλικότητάς τους προς το περιβάλλον, τα SOFCs μπορεί να εισαχθούν για χρήση και σε αστικές περιοχές, όπου παράλληλα με την παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια είναι δυνατόν να αξιοποιηθεί και η εκλυόμενη θερμική ενέργεια για θέρμανση χώρων, αυξάνοντας συνολικά το πεδίο χρήσης τους.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη υλικών με σκοπό την εφαρμογή τους ως ηλεκτρόδια καθόδου σε κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη μέσων θερμοκρασιών (Intermediate Temperature SOFCs, 650-800 °C). Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν και ελέγχθηκαν οι βασικές ιδιότητες μεικτών κεραμικών οξειδίων επιλεγμένων συνθέσεων και συγκεκριμένα οξειδίων με δομή περοβσκίτη, $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{Me}=\text{Mn, Fe}$ και $x=0,2, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8$. Οι συγκεκριμένες υποκατεστημένες ενώσεις δεν έχουν μελετηθεί, ενώ για τα πρώτα και τελευταία μέλη της σειράς ($x=0, 1$) έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες. [1-3]

Η παρασκευή των παραπάνω ενώσεων έγινε με τη μέθοδο των άμορφων κιτρικών συμπλόκων (τροποποιημένη μέθοδος Pechini) [4][4]. Ακολούθησε έψηση στους 1100 °C (annealing) και η σκόνη που προέκυψε μορφοποιήθηκε με ισοστατική συμπίεση σε κυλινδρικά δισκία πάχους 0,2 cm σε πρέσσα (2,5 kPa) με εφαρμογή κενού. Στη συνέχεια, ακολούθησε πυροσυσσωμάτωση (sintering) στους 1300 °C για 5 ώρες και κρυσταλλογραφική μελέτη με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ, (XRD, X-Ray Diffraction) για το χαρακτηρισμό της φάσης που σχηματίστηκε. Όλες οι συνθέσεις ήταν μονοφασικές με ρομβοεδρική δομή.

Τα δισκία που παρασκευάστηκαν, αφού λειάνθηκαν, κόπηκαν σε σχήμα ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου (ράβδου) με διαστάσεις 20mm x 4mm x 1mm προκειμένου να γίνουν μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας με τη μέθοδο των τεσσάρων σημείων (DC4P, Direct Current Four Probe). Ακολούθως, στις παραπάνω ράβδους πραγματοποιήθηκε μέτρηση του θερμικού συντελεστή γραμμικής διαστολής (TEC, Thermal Expansion Coefficient). Από τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων, προέκυψε η γραμμική εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία (470 °C- 800 °C). Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε σε όλες τις ενώσεις γραμμική αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (ημιαγώγιμη συμπεριφορά) με εξαίρεση τις ενώσεις $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$ στις οποίες το Co βρίσκεται στην μεγαλύτερη στοιχειομετρική αναλογία και προκαλεί γραμμική μείωση της αγωγιμότητας (ημιμεταλλική συμπεριφορά). Επιπλέον, αν δούμε συγκριτικά τις ενώσεις ως προς την αναλογία, παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της στοιχειομετρικής αναλογίας του Co αυξάνονται οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Η εργασία αυτή περιλαμβάνει βιβλιογραφική ανασκόπηση γύρω την τεχνολογία των κελιών καυσίμου, τους περοβσκίτες, τις μεθόδους παρασκευής τους και τις μεθόδους μέτρησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας και συζήτηση των αποτελεσμάτων.

Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη ιδιοτήτων υποκατεστημένων περοβσκιτικών οξειδίων και συγκεκριμένα του τύπου $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{Me}=\text{Mn, Fe}$ και $x=0,2, 0,4, 0,6, 0,8$. Τα υλικά αυτής της μορφής και δομής έχουν συγκεντρώσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω των ποικίλων εφαρμογών που μπορεί να έχουν. Διαθέτουν σημαντικές ηλεκτρικές ιδιότητες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδοι σε κελιά καυσίμου, αρκεί να βελτιωθούν κάποια άλλα χαρακτηριστικά τους όπως η θερμική συμπεριφορά τους ώστε να γίνουν περισσότερο συμβατά με τα υπόλοιπα υλικά ενός κελιού. Προκείμενου οι ερευνητές να βελτιώσουν τα χαρακτηριστικά τους μελετούν διάφορες στοιχειομετρίες και υποκαταστάσεις. Στα πλαίσια αυτής της προσπάθειας έγκειται και η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των προς μελέτη ενώσεων είναι η μέθοδος των άμορφων κητρίκων (τροποποιημένη Pechini). Η επιλογή της συγκεκριμένης μεθόδου έγινε, γιατί παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα έναντι των υπολοίπων. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της παραπάνω μεθόδου είναι τα ακόλουθα:

- Προκύπτει τελικό προϊόν υψηλής ποιότητας.
- Προκύπτει λεπτόκοκκο τελικό προϊόν.
- Καλή χημική ομοιογένεια τελικού προϊόντος και ικανοποιητικός έλεγχος στοιχειομετρίας.
- Χαμηλές θερμοκρασίες δημιουργίας φάσης.

Ο κρυσταλλογραφικός έλεγχος έγινε με τη συνήθη τεχνική περίθλασης ακτίνων – X (X – Ray Diffraction, XRD), ο οποίος επιβεβαίωσε την αποτελεσματικότητα της μεθόδου παρασκευής. Ακολούθησε μελέτη της ηλεκτρικής συμπεριφοράς του υλικού με την μέθοδο των τεσσάρων σημείων συνεχούς ρεύματος (Direct Current 4 Point, D.C.4P.). Η επιλογή της συγκεκριμένης μεθόδου έγινε για τους παρακάτω λόγους:

- Το εργαστήριο διέθετε τα κατάλληλα μέσα για τη διεξαγωγή της.
- Με τη μέθοδο αυτή προκύπτουν μετρήσεις ολικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας.
- Είναι μια μέθοδος που βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε υλικά αυτού του είδους.
- Είναι μια μέθοδος που επιτρέπει την μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε θερμοκρασίες αρκετά υψηλές θερμοκρασίες (450 °C – 800 °C) . Σε αυτές τις θερμοκρασίες ενδιαφέρει η ηλεκτρική συμπεριφορά τους αφού τα υλικά αυτά προορίζονται για IT-SOFCs και HT-SOFCs (κελιά καυσίμου στερεού οξειδίου υψηλών και μέσων θερμοκρασιών).

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη του συντελεστή θερμικής διαστολής (TEC, Thermal Expansion Coefficient) προκειμένου να διερευνηθεί η συμβατότητα των

προς μελέτη υλικών με τα υπόλοιπα υλικά ενός SOFC και συγκεκριμένα με το YSZ που χρησιμοποιείται ευρέως ως ηλεκτρολύτης. Ακολουθεί βιβλιογραφική μελέτη και αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας, επεξεργασία των αποτελεσμάτων και συμπεράσματα.

1. Εισαγωγή

Με το πέρασμα στην πρώτη δεκαετία του 21^{ου} αιώνα, οι απαιτήσεις για θεμελιώδεις αλλαγές στα συστήματα παραγωγής ενέργειας, οι οποίες θα οδηγήσουν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με βελτιωμένες αποδόσεις, κρίνεται απαραίτητη εάν αναλογιστούμε τη σημαντική μείωση των πηγών ενέργειας, το βαθμό της τεχνολογικής ανάπτυξης και τις παγκόσμιες απαιτήσεις. Πλέον, γίνονται εμφανείς προσπάθειες μείωσης της κατανάλωσης των ενεργειακών πόρων καθώς επίσης και των εκπεμπόμενων, από αυτές τις διαδικασίες, ρύπων.

Πέραν της ανάπτυξης τεχνολογιών για τη χρήση ήπιων/ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως υδροηλεκτρική, αιολική, ηλιακή, γεωθερμική κ.ά [5-15]. Σημαντικό ενδιαφέρον έχει προσελκύσει η τεχνολογία των στοιχείων ή κελιών καυσίμου (fuel cells). Τα κελιά καυσίμου αποτελούν μία τεχνολογική καινοτομία για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με υψηλές αποδόσεις και ταυτόχρονα χαμηλές εκπομπές ρύπων στο περιβάλλον [16-21]. Χαρακτηριστικά, ως προς τις αποδόσεις των στοιχείων καυσίμου, αναφέρεται ότι επιτυγχάνονται συνολικές αποδόσεις της τάξεως του 70-80%, συμπεριλαμβανομένου της χρήσης της παραγόμενης θερμότητας, έναντι του 30-37% της ισχύουσας τεχνολογίας μέσω καύσης όσον αφορά τις μονάδες παραγωγής ενέργειας. Μεγάλο μέρος της έρευνας πάνω στις κυψελίδες καυσίμου αναπτύσσεται λεπτομερώς στο άρθρο. [22]

Για πρώτη φορά το 1839 στην Αγγλία κατά τη διάρκεια ενός ηλεκτροχημικού πειράματος, παρατηρήθηκε η απευθείας μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Η παρατήρηση αυτή ήταν που οδήγησε στην μελέτη των στοιχείων καυσίμου. Συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης του νερού, ο Sir William Grove παρατήρησε ότι όταν διέκοπτε την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος άρχιζε να διαρρέει το κύκλωμα ένα νέο ηλεκτρικό ρεύμα αντίθετης φοράς. Το ρεύμα αυτό ήταν αποτέλεσμα της αντίδρασης των προϊόντων, τα οποία είχαν σχηματισθεί στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Ο Grove οδηγήθηκε στην υπόθεση ότι εφόσον το ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί και διασπά το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο, εάν τα στοιχεία αυτά αντιδράσουν μεταξύ τους στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, πιθανώς εκτός από νερό να παραχθεί και ρεύμα. [23]

Η υπόθεση αυτή, βρήκε αργότερα εφαρμογή από τον Άγγλο Sir Humphry Davy, ο οποίος διεξάγοντας μια χημική αντίδραση σε ένα στοιχείο καυσίμου, κατόρθωσε να παράξει ηλεκτρική ενέργεια. Αρχικά, τα κελιά καυσίμου αντιμετωπίστηκαν σαν μια ελκυστική μέθοδος παραγωγής ενέργειας καθώς η απόδοση των υπόλοιπων τεχνολογιών ήταν αρκετά φτωχή. Όμως, οι αποδόσεις των άλλων τεχνολογιών βελτιώθηκαν αλματωδώς με αποτέλεσμα το ενδιαφέρον για τα κελιά καυσίμου να φθίνει μέχρι που επέστρεψαν στο προσκήνιο στα τέλη της δεκαετίας του 1950, όπου και βρήκαν εφαρμογή στις αποστολές στο διάστημα. Τις τελευταίες δεκαετίες έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην τεχνολογία των κελιών καυσίμου.

2. Κελιά Καυσίμου (Fuel Cells)

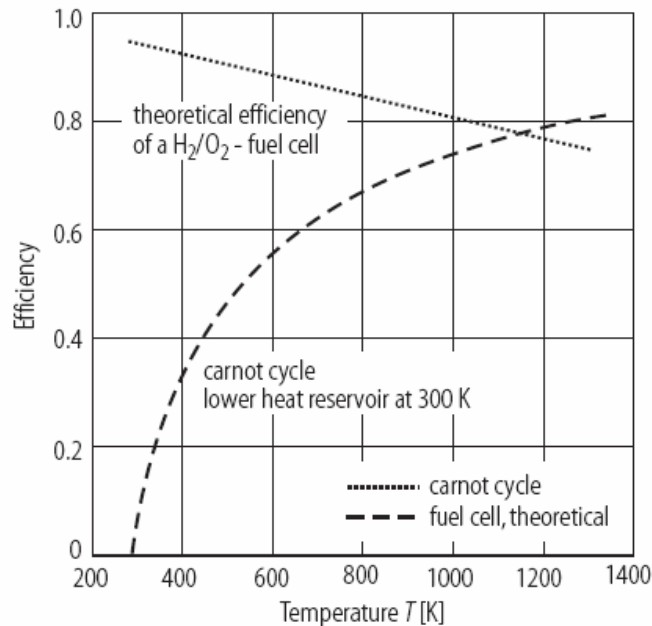
2.1 Βασικές αρχές

Τα κελιά καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις, οι οποίες μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική, όπως συμβαίνει και στις κοινές μπαταρίες. Σε αντίθεση με τις μπαταρίες, τα κελιά καυσίμου λειτουργούν μόνο ως μετατροπείς. Μπορούν να ορισθούν ως συστήματα, που μετατρέπουν την χημική ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρισμό σε μια αμετάβλητη ηλεκτροχημική διάταξη (invariant electrochemical set-up), αποτελούμενη από έναν πυρήνα, ο οποίος συνίσταται από την άνοδο, τον ηλεκτρολύτη και την κάθοδο, καθώς και από ένα περιφερειακό σύστημα που περιλαμβάνει το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων και το σύστημα απομάκρυνσης των προϊόντων.

Τα κελιά καυσίμου κατηγοριοποιούνται σε διάφορους τύπους ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη. Ανεξάρτητα από τον τύπο του κελιού η αρχή λειτουργίας παραμένει ίδια. Τα αντιδρώντα αέρια (καύσιμο και οξειδωτικό μέσο) τροφοδοτούνται στα ηλεκτρόδια, τα οποία πρέπει να παρουσιάζουν πορώδη δομή ώστε να επιτρέπουν τη διάχυση των αερίων προς τα σημεία της αντίδρασης (three phase zones). Στην άνοδο λαμβάνει χώρα η οξείδωση του καυσίμου (υδρογόνου) σχηματίζοντας πρωτόνια, τα οποία άγονται εντός του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο, με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρονίων ενώ στην κάθοδο τροφοδοτείται το οξειδωτικό μέσο (οξυγόνο), όπου ανάγεται καταναλώνοντας ηλεκτρόνια. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη και οδηγεί στην παραγωγή νερού και ηλεκτρικής ενέργειας μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος.

Τα κελιά καυσίμου, που λειτουργούν με καύσιμα υψηλής καθαρότητας, έχουν πολύ υψηλή θεωρητική ηλεκτρική απόδοση, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 80 και 95% ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας. Για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 1000 °C η ηλεκτρική απόδοση είναι υψηλότερη από κάθε μηχανή που υπόκειται στο νόμο του Carnot (Γράφημα 1).

Όπως προαναφέρθηκε, τα κελιά καυσίμου έχουν υψηλή απόδοση μετατροπής καθώς είναι δυνατόν να μετατρέψουν μέχρι και το 90% της ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα, με το βαθμό της απόδοσης μετατροπής σε ηλεκτρική ενέργεια να εμφανίζεται 45% ή και υψηλότερος, ενώ η παραγόμενη θερμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή καυτού νερού ή ατμού.



Γράφημα 1: Θεωρητική απόδοση κελιού καυσίμου και μηχανής Carnot. [24]

Για να επιτευχθεί μεγιστοποίηση της ισχύος εξόδου και να ληφθεί κατάλληλη διαφορά δυναμικού τη τάξης των Volts, ώστε να καθίσταται επαρκές ένα σύστημα κελιών καυσίμου για τη χρήση του ως μονάδας παραγωγής ενέργειας, είναι απαραίτητο να συνδυασθεί σε συστοιχίες μεγάλος αριθμός στοιχειωδών κυψελίδων. Σε μια συστοιχία, τα γειτονικά κελιά συνδέονται μεταξύ τους με τη χρήση συδαιτικών υλικών (interconnect materials).

2.2 Τύποι Κελιών Καυσίμου

Η κατηγοριοποίηση των κελιών καυσίμου γίνεται κυρίως ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Μια άλλη κατηγοριοποίηση είναι με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας.

Τα κελιά καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών τυπικά λειτουργούν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 250 °C. Τα κελιά καυσίμου μέσων και υψηλών θερμοκρασιών, για τα οποία προορίζονται τα προς μελέτη υλικά, λειτουργούν σε θερμοκρασίες άνω των 600 °C. Οι υψηλές θερμοκρασίες επιτρέπουν την αυθόρμητη εσωτερική αναμόρφωση ελαφρών υδρογονανθράκων (π.χ. μεθάνιο). Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η χρήση αέριου διαχωριστή καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα αέρια πλην του υδρογόνου ως καύσιμα, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της συνολικής απόδοσης του συστήματος κατά περίπου 15%. Επίσης, τα κελιά καυσίμου μέσων και υψηλών θερμοκρασιών παράγουν υψηλής ποιότητας θερμότητα, η οποία μπορεί να χρησιμεύσει σε μονάδες συμπαραγωγής ενέργειας. Οι υψηλές

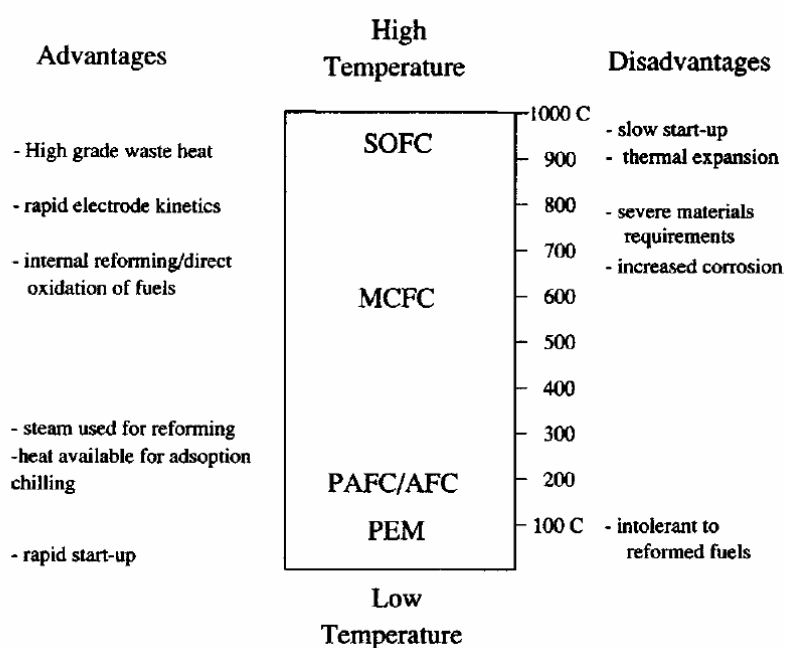
θερμοκρασίες επιτρέπουν την αποφυγή της χρήσεως ακριβών μεταλλικών καταλυτών, όπως είναι η πλατίνα (Pt), για τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός των συστημάτων. Αξίζει να σημειωθεί, ότι παράλληλα με τη διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι ίδιοι τύποι κελιών καυσίμου είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και ως χημικοί αντιδραστήρες για τη διεξαγωγή πλήθους αντιδράσεων, μερικής ή πλήρους οξειδωσης, σημαντικού βιομηχανικού ενδιαφέροντος. [25]

Πέραν των πολλών πλεονεκτημάτων που παρέχει η λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες υπάρχουν και αρκετοί περιορισμοί που επιβάλλεται να αντιμετωπιστούν και οι οποίοι έχουν σχέση με την καταπόνηση που υφίστανται τα υλικά. Περιορισμένος αριθμός υλικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεγάλες περιόδους χωρίς να υποβαθμίζεται η απόδοσή τους.

Οι τύποι κελιών καυσίμου μέσων και υψηλών θερμοκρασιών που έχουν αναπτυχθεί σε τέτοιο βαθμό ώστε να χρησιμοποιηθούν σε νοσοκομεία, διαστημικούς σταθμούς, στην ηλεκτροπαραγωγή και αλλού, είναι τα :

- στοιχεία καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) και τα
- στοιχεία καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC).

Στο Σχήμα 1 απεικονίζονται οι διάφοροι τύποι κυψελίδων καυσίμου καθώς επίσης τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της λειτουργίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 1: Τύποι κελιών καυσίμου, πλεονεκτήματα –μειονεκτήματα της λειτουργίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες. [25]

2.2.1 Κελί καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

Τα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη παρουσιάζουν ηλεκτρική απόδοση που προσεγγίζει το 70% σε συνδυασμό τους με τη λειτουργία gas turbine και steam turbine. [26]

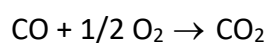
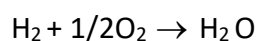
Ο ηλεκτρολύτης σε ένα κελί καυσίμου στερεού οξειδίου, SOFC αποτελεί αγωγό ιόντων O^{2-} , τα οποία άγονται από την κάθοδο προς την άνοδο. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα SOFC είναι οι ακόλουθες :

(I) $H_2 + O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ αντίδραση υδρογόνου, ανεξαρτήτως καυσίμου (άνοδος)

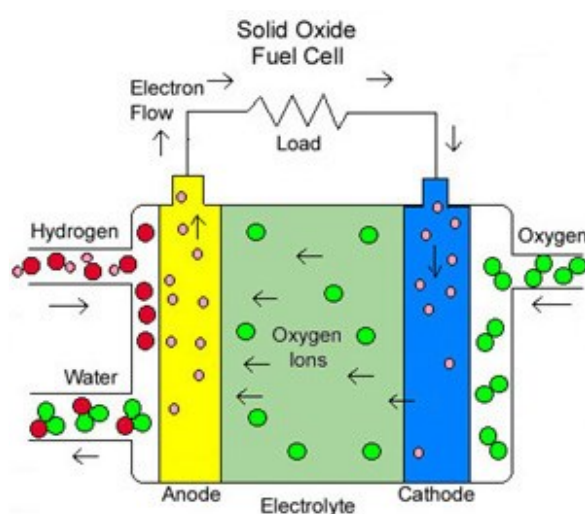
(II) $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ αντίδραση μονοξειδίου του άνθρακα, όταν χρησιμοποιείται υδρογονάνθρακας ως καύσιμο (άνοδος)

$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ (κάθοδος)

Συνδυάζοντας τις αντιδράσεις στην άνοδο και την κάθοδο, οι συνολικές αντιδράσεις στο κελί είναι :



Στο Σχήμα 2 απεικονίζεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα που αναπαριστά την αρχή λειτουργίας ενός SOFC.



Σχήμα 2: Στοιχείο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC). [23]

Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος στερεός ηλεκτρολύτης στην τεχνολογία των SOFCs αποτελεί η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (yttrium stabilized zirconia, YSZ). Πιθανή εναλλακτική λύση για χρήση ως ηλεκτρολύτη στα SOFCs αποτελεί η CeO_2 με προσθήκες οξειδίων σπάνιων (Gd_2O_3 , Sm_2O_3) ή αλκαλικών γαιών (CaO , SrO) ή Y_2O_3 , η οποία παρουσιάζει επαρκείς τιμές ιοντικής αγωγιμότητας σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 800 °C. [26]

Ως άνοδοι στα SOFCs χρησιμοποιούνται κεραμομεταλλικά υλικά με μεταλλική φάση το νικέλιο (Ni-cermets).

Η κάθοδος ενός SOFC αποτελείται κυρίως από υλικά με περοβσκιτική δομή (ABO_3). Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό αποτελεί το $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Lanthanum Strontium Manganite, LSM), το οποίο μπορεί να εμπεριέχει και κάποιο ευγενές μέταλλο (Pt). Ως συνδέτες χρησιμοποιούνται κράματα χρωμίου ή ωστενιτικός χάλυβας στην περίπτωση που η θερμοκρασία λειτουργίας δεν ξεπερνά τους 850 °C.

Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας ενός SOFC καθιστά την επιλογή των υλικών αρκετά κρίσιμη καθώς είναι περιορισμένος ο αριθμός των υλικών που μπορούν να λειτουργούν υπό τέτοιες συνθήκες χωρίς να υποβιβάζεται η ποιότητα και η απόδοσή τους έπειτα από μακρόχρονη λειτουργία. Όμως, οι αναμενόμενες υψηλές αποδόσεις των SOFCs συστημάτων αποτελεί πολύ ελκυστική παράμετρο και πολλές έρευνες εστιάζονται στη μελέτη τους.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα SOFCs είναι: [27, 28]

- Υποστηρίζουν την in-situ εσωτερική αναμόρφωση υδρογονανθράκων, γεγονός που μπορεί να μειώσει σημαντικά το κόστος.
- Παράγουν υψηλής ποιότητας θερμότητα, η οποία είναι πολύ χρήσιμη για τις εφαρμογές συμπαραγωγής ενέργειας – θερμότητας.
- Παρουσιάζουν πολύ υψηλή απόδοση (Γράφημα 1). Υψηλή απόδοση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (50%) μπορεί να επιτευχθεί σε συνδιασμένους κύκλους. Ακόμα υψηλότερες αποδόσεις, που φτάνουν και το 70%, δίνει ο πολύ ελκυστικός συνδιασμός SOFC και αεροστροβίλου.
- Μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος σε σχέση με τα MCFCs.
- Αποτελούνται από στερεό ηλεκτρολύτη αποφεύγοντας προβλήματα που συνδέονται με τη χρήση ρευστών ηλεκτρολυτών (διάβρωση ηλεκτροδίων).
- Παρουσιάζουν ευελιξία στην κατασκευή.
- Δεν απαιτείται η χρήση ακριβών καταλυτών (ευγενή μέταλλα, πλατίνας).
- Σημαντικά μειωμένη εκπομπή ρυπαντών.
- Χαμηλά επίπεδα θορύβου.

- Η ζωή του κελιού είναι μεγαλύτερη, λόγω μεγαλύτερης ανοχής σε προσμίξεις στο καύσιμο.
- Τέλος, τα SOFCs μπορούν εύκολα να προσαρμοστούν στις ανάγκες ισχύος της εκάστοτε εφαρμογής παραγωγής ενέργειας, λόγω της δυνατότητας κατασκευής τους σε συστοιχίες.

Τα μειονεκτήματά τους είναι ότι :

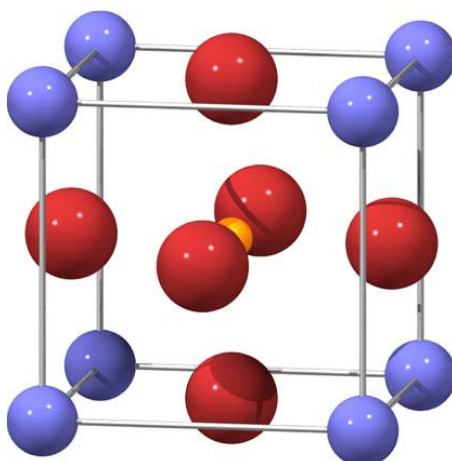
- Απαιτείται η ανάπτυξη κατάλληλων υλικών, που να συγκεντρώνουν πλήθος ιδιοτήτων, οι οποίες αφορούν για παράδειγμα την αγωγιμότητά τους, τη μηχανική και χημική τους σταθερότητα, τη θερμική τους διαστολή, τη χημική τους συμβατότητα και την αντοχή τους.
- Παρουσιάζουν μέτρια ανοχή στο θείο.
- Η ψαθυρότητα των κεραμικών υλικών των συστατικών του κελιού δυσκολεύει την κατασκευή κελιών με διαστάσεις μεγαλύτερες από 0.2 m². Αυτός ο περιορισμός αποτελεί βασικό πρόβλημα για την κατασκευή εγκαταστάσεων δυναμικότητας στην τάξη των MW.
- Η αντίσταση του ηλεκτρολύτη και η πόλωση των ηλεκτροδίων είναι ακόμα υψηλές, ιδιαίτερα στις μέσες θερμοκρασίες λειτουργίας.
- Ο σχηματισμός ανεπιθύμητων φάσεων με χαμηλή αγωγιμότητα, λόγω αντιδράσεων στη διεπιφάνεια καθόδου – ηλεκτρολύτη, πρέπει να μειωθεί ή και να αποφευχθεί.
- Η είσοδος των SOFCs στην αγορά συνεπάγεται σήμερα υψηλό λόγο κόστους επένδυσης προς απόδοση.

3. Ηλεκτροκεραμικά – Περοβσκίτες

3.1. Οξείδια με δομή περοβσκίτη

Οι περοβσκίτες είναι κεραμικά με ηλεκτρικές ιδιότητες (ηλεκτροκεραμικά). Είναι ετεροπολικές ενώσεις-ιοντικοί κρύσταλλοι. Τα οξείδια με δομή περοβσκίτη έχουν γενικό τύπο $A^{+3}B^{+3}O_3$ (όπου A: σπάνια γαία, B: μέταλλο μετάπτωσης) και έχουν ευρεία εφαρμογή τα τελευταία χρόνια ως ηλεκτρόδια καθόδου σε κελιά καύσης στερεού οξειδίου (SOFCs).

Η ιδανική δομή του περοβσκίτη είναι κύβος στις κορυφές του οποίου υπάρχουν οκτάεδρα BO_3 , ενώ στο κέντρο του κύβου βρίσκεται το μεγαλύτερο σε μέγεθος κατιόν A. Το κατιόν A είναι σπάνια γαία (RE= La, Pr, Nd, Sm,...) ή αλκαλική γαία (Sr, Ca, Ba) και το B είναι μέταλλο μετάπτωσης (Cr, Mn, Fe, Co, Ni). [29-33]



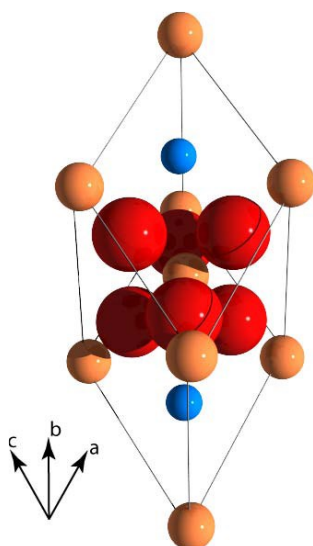
Σχήμα 3: Ιδανική κυβική δομή [35]

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

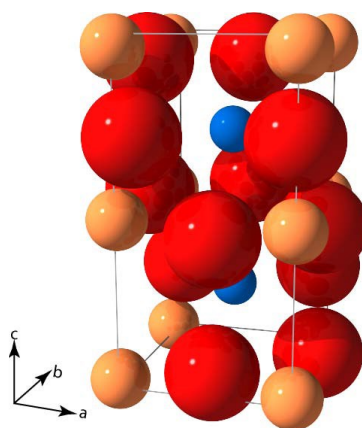
Τα όρια ανοχής των ιοντικών ακτίνων των κατιόντων A και B καθορίζονται από τον παράγοντα ανοχής Goldschmidt.

$$t = \frac{r_A(XII) + r_o}{\sqrt{2}(r_B(VI) + r_o)} \quad (1)$$

όπου $r_A(\text{XII})$, $r_B(\text{VI})$ και r_o είναι οι ιοντικές ακτίνες των κατιόντων της Α-θέσης (με $AE=12$), της Β-θέσης (με $AE=6$) και των ιόντων O^{2-} , αντίστοιχα. Η δομή περοβσκίτη είναι σταθερή στην περιοχή $0,75 \leq t \leq 1$ περίπου. Η ιδανική κυβική δομή διατηρείται για τιμές του t πολύ κοντά στο 1. Η παραμόρφωση που συνήθως εμφανίζεται είναι ρομβοεδρική ή ορθορομβική (Σχήμα 4,5). [34]



Σχήμα 4: Ρομβοεδρική δομή [35]



Σχήμα 5: Ορθορομβική δομή [35]

Η δομή του περοβσκίτη είναι αρκετά σταθερή και δίνει την δυνατότητα ύπαρξης έως και σημαντικών αποκλίσεων του οξειδίου από την στοιχειομετρία των μετάλλων της Α- ή της Β-θέσης ή του οξυγόνου, σε περιπτώσεις υποκατάστασης των μετάλλων Α ή/και Β από μέταλλα διαφορετικού αριθμού οξείδωσης, ή εξαιτίας των ισχυρών οξειδοαναγωγικών συνθηκών. Όταν το οξείδιο καθίσταται υποστοιχειομετρικό σε οξυγόνο ($\delta < 0$), οι κενές θέσεις οξυγόνου δύνανται να μετακινούνται μέσα στο πλέγμα, προσδίδοντας ιοντική αγωγιμότητα στο οξείδιο. Η ηλεκτρονική αγωγιμότητα

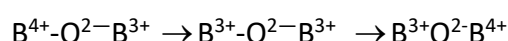
οφείλεται στην μετακίνηση ηλεκτρονικού φορτίου μεταξύ των θέσεων B^{+3} και B^{+4} του πλέγματος.

Ανάλογα με το είδος του μετάλλου που υπάρχει στην Β-θέση επικρατεί η ηλεκτρονική ή η ιοντική αγωγιμότητα. Έτσι, αν το Β είναι μέταλλο που εύκολα οξειδώνεται ή ανάγεται, και μπορεί να υφίσταται στο πλέγμα με διαφορετικούς αριθμούς οξείδωσης (π.χ. Cr, Mn, Fe, Co, Ni), η αγωγιμότητα είναι κυρίως ηλεκτρονική. Αν τη θέση Β καταλαμβάνουν μέταλλα με σταθερό αριθμό οξείδωσης (π.χ. Al, Ga), η αγωγιμότητα είναι κυρίως ιοντική. [27]

3.2. Ηλεκτρική αγωγιμότητα περοβσκιτών

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός υλικού προκύπτει από το άθροισμα της ιοντικής και ηλεκτρονικής αγωγιμότητας. Συγκεκριμένα, η ιοντική αγωγιμότητα των οξειδίων περοβσκίτη οφείλεται στη διάχυση οξυγόνου μέσα στο πλέγμα. Η διάχυση αυτή λαμβάνει χώρα με μηχανισμό κίνησης κενων θέσεων οξυγόνου. [26]

Η ηλεκτρονική συμπεριφορά των περοβσκιτών στις θερμοκρασίες και μερικές πιέσεις οξυγόνου που λειτουργούν συνήθως οι κάθοδοι SOFC είναι ημιαγωγιμότητα ρ-τύπου και μπορεί να περιγραφεί από το πρότυπο αγωγιμότητας άλματος μικρού πολαρονίου. Η αγωγιμότητα άλματος μικρού πολαρονίου λαμβάνει χώρα όταν ιόντα του ίδιου στοιχείου, αλλά διαφορετικής οξειδωτικής βαθμίδας υπάρχουν σε ισοδύναμες πλεγματικές θέσεις και, συνεπώς, είναι δυνατόν να εμφανιστεί στην περίπτωση οξειδίων των στοιχείων μετάπτωσης. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των οξειδίων $RE_{1-x}Sr_xBO_{3-\delta}$, σχηματίζονται κατιόντα B^{4+} . Το ιόν B^{4+} συμπεριφέρεται ως ένα θετικό φορτίο, που προκαλεί πόλωση στην γειτονική του περιοχή. Ως πολαρόνιο θεωρείται το ίδιο το ιόν B^{4+} μαζί με τη γύρω από αυτό πολωμένη περιοχή του ιοντικού πλέγματος. Απορροφώντας θερμική ενέργεια, το πολαρόνιο μπορεί να μετατραπεί από το ιόν B^{4+} στο ιόν B^{3+} με μεταφορά σε αυτό ενός ηλεκτρονίου από διπλανό ιόν B^{3+} . Με αυτόν τον τρόπο, το πολαρόνιο μετακινείται στο πλέγμα από θέση σε θέση, ενώ ταυτόχρονα ηλεκτρόνια κινούνται με την ίδια ταχύτητα προς την αντίθετη κατεύθυνση. Η μεταφορά ηλεκτρονικού φορτίου με μηχανισμό άλματος, μεταξύ δύο γειτονικών θέσεων στο πλέγμα του περοβσκίτη, λαμβάνει χώρα μέσω του ενδιάμεσου ιόντος οξυγόνου:



που είναι γνωστή ως διπλή εναλλαγή και έχει αρχικά συζητηθεί από τον Zener. Η διεργασία αυτή ευνοείται, όταν υπάρχει ισχυρή επικάλυψη μεταξύ των τροχιακών του κατιόντος και του οξυγόνου και μεγιστοποιείται για γωνία 180° , που αντιστοιχεί στην ιδανική κυβική δομή.

Η αγωγιμότητα άλματος εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων B^{4+} , καθώς και από την ευκινησία τους η οποία ενεργοποιείται με αύξηση της θερμοκρασίας. Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με μηχανισμό άλματος από τη θερμοκρασία εκφράζεται από την εξίσωση :

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

όπου E_a : η ενέργεια ενεργοποίησης για την αγωγιμότητα άλματος,

k : η σταθερά του Boltzman,

T : η απόλυτη θερμοκρασία,

A : ένας προεκθετικός όρος που περιλαμβάνει έναν αριθμό σταθερών, όπως ο αριθμός των φορέων φορτίου και η μέση απόσταση μεταξύ των ιόντων B .

Γενικά, οι περοβσκίτες παρουσιάζουν υψηλές τιμές ηλεκτρονικής αγωγιμότητας, που είναι μεγαλύτερες από αυτές της ιοντικής αγωγιμότητας κατά μερικές τάξεις μεγέθους. Αποκλίσεις από αυτή τη συμπεριφορά μπορεί να συμβούν σε χαμηλές τιμές P_{O_2} , λόγω μείωσης της συγκέντρωσης των p -τύπου φορέων. [36]

3.3 Υποκατεστημένοι Περοβσκίτες (Κοβαλτίτες) – Εφαρμογές

Πρόκειται για οξείδια της μορφής $RE_{1-x}A_xCoO_3$, Re =σπάνια γαία, La, Pr, Nd, Sm , A =δισθενές μέταλλο, όπως Ba, Ca, Na, Sr . Δύο παρατηρηθέντα χαρακτηριστικά των κοβαλιτιτών έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον των ερευνητών. Τα ιόντα του Co εμφανίζονται σε καταστάσεις χαμηλού (LS), ενδιάμεσου (IS) ή υψηλού (HS) spin και ακόμα δύνανται να μεταβάλλουν την κατάσταση του spin θερμικά εγειρόμενα. Χαρακτηριστική είναι η απουσία μακράς εμβέλειας μαγνητικής τάξης σε πολλούς κοβαλιτίτες κυρίως για μικρά x , οι οποίοι εμφανίζουν ιδιότητες μαγνητικών γυαλιών (spin glass) ή μαγνητικών συσσωμάτωμάτων (cluster glass). Ωστόσο τα χαρακτηριστικά αυτά ξεφεύγουν της συγκεκριμένης μελέτης.

Οι μελέτες των Teraoka et al στη διαπερατότητα οξυγόνου για οξείδια του γενικού τύπου $RE_{1-x}A_xCo_{1-y}B_yO_{3+\delta}$ ($B=Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu$), δηλαδή υποκατεστημένων κοβαλιτιτών, άνοιξαν το δρόμο για τη διερεύνηση χρησιμοποίησης τους σε κελιά καύσης στερεού οξειδίου. [37] Η διαπερατότητα οξυγόνου αυξάνεται κατά τις σειρές $La < Na < Sr < Ca < Ba$ και $Mn < Cr < Fe < Co < Ni < Cu$ για υποκατάσταση στην A - και στη B -θέση του περοβσκίτη, αντίστοιχα. [38, 39]

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφέρουμε πιθανές εφαρμογές που μπορεί να έχουν σαν υλικά οι υποκατεστημένοι περοβσκίτες, δικαιολογώντας έτσι και το γεγονός της εντατικής τους μελέτης από σημαντικό κομμάτι του ερευνητικού κόσμου. Έχουν σημειωθεί λοιπόν οι παρακάτω εφαρμογές:

- Οι υποκατεστημένοι κοβαλτίτες παρουσιάζουν υψηλές τιμές ηλεκτρονικής και ιοντικής αγωγιμότητας για αυτό και μελετάται εντατικά η χρήση τους ως κάθοδοι σε κελιά καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs). Θεωρούνται καλά υποψήφια υλικά ως κάθοδοι ως προς τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες, ωστόσο δεν είναι συμβατά ως προς τη θερμική διαστολή, με τα υπόλοιπα υλικά ενός κελιού. [40]
- Σε αισθητήρες αερίων.
- Σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες.
- Σε ηλεκτροχρωματικές οπτικές ενδείξεις.
- Σε συσκευές απομάκρυνσης ρυπαντών από αέρια καύσης. [41]
- Υποκατεστημένοι περοβσκίτες βρίσκουν εφαρμογή σε κεραμικές μεμβράνες διαχωρισμού αερίων. Οι μεμβράνες αυτές μπορούν να λειτουργήσουν είτε ως αντλίες οξυγόνου είτε ως αντιδραστήρες οι οποίοι τροφοδοτούνται με αέριους υδρογονάνθρακες και παράγουν syngas.[40] Συγκεκριμένα, υλικά της μορφής $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πυκνές αγώγιμες μεμβράνες – αντιδραστήρες για ταυτόχρονη παραγωγή καθαρού υδρογόνου και syngas. Οι παραπάνω σκόνες έχουν τη δυνατότητα να μετατρέπουν το CH_4 στο στάδιο της αναγωγής σε syngas, ενώ το νερό στο στάδιο της οξείδωσης δίσταται με αποτέλεσμα να προκύπτει H_2 . Το πλεονέκτημα της παραπάνω διαδικασίας είναι η παραγωγή, κατά το στάδιο της αντίδρασης, υψηλής καθαρότητας H_2 για απευθείας αποθήκευση και τροφοδοσία σε κελιά καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη (PEMFCs). [42] Οι περοβσκίτες που βρίσκουν εφαρμογές σε κεραμικές μεμβράνες θα πρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις, όπως θερμοδυναμική και διαστατική σταθερότητα, υψηλή διαπερατότητα O_2 και ηλεκτροχημική συμβατότητα με καταλύτες και ηλεκτρολύτες.
- Ως καταλύτες για την μερική ή ολική οξείδωση υδρογονανθράκων. Περοβσκίτικα οξείδια της γενικής μορφής LaBO_3 είναι γνωστό ότι περιλαμβάνουν μεγάλες συγκεντρώσεις κενών στη δομή τους και παρουσιάζουν μεικτού τύπου αγωγιμότητα. Η καταλυτική τους δραστηριότητα στην καύση του CH_4 και η επίδραση των B^+ κατιόντων στις καταλυτικές τους ιδιότητες έχουν μελετηθεί ευρέως. Έχει επιβεβαιωθεί ότι η υποκατάσταση του La με κατιόντα χαμηλότερης οξειδωτικής βαθμίδας π.χ. Sr, Ba κ.τ.λ. βελτιώνει την καταλυτική τους δράση.[43, 44]

4. Παρασκευή Κεραμικών Περοβκιτικών Οξειδίων

Τα μεικτά περοβκιτικά οξείδια της γενικής μορφής ABO_3 θεωρούνται σημαντικά υλικά, λόγω των ηλεκτρικών, μαγνητικών, οπτικών και καταλυτικών ιδιοτήτων τους, μεταξύ άλλων. Βρίσκουν συχνή εφαρμογή σε διάφορες ηλεκτροχημικές διεργασίες, όπως στα κελιά καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs), στους αισθητήρες οξυγόνου, στην κατάλυση και στις μεμβράνες διαχωρισμού οξυγόνου. Η ανάγκη, λοιπόν, για παρασκευή – παραγωγή αυτών των υψηλά λειτουργικών κεραμικών με τόσο σημαντικές ιδιότητες έχει οδηγήσει στην εντατική μελέτη έρευνας νέων μεθόδων σύνθεσης, τόσο συμβατικών όσο και εναλλακτικών. [18, 45, 46]

Σε θεωρητικό επίπεδο υπάρχουν αέριες, στερεές και υγρές μέθοδοι παρασκευής [19, 47-52]. Ως προς το βαθμό επιτυχίας (ομοιογένεια και κρυσταλλικότητα του τελικού προϊόντος), γενικά, θα μπορούσε να πει κανείς ότι προηγούνται οι αέριες μέθοδοι έναντι των επόμενων υγρών και των τελευταίων στερεών. Ωστόσο, οι αέριες μέθοδοι κοστίζουν και είναι αρκετά χρονοβόρες για αυτό και δεν χρήζουν εντατικής μελέτης. Όσον αφορά τις στερεές μεθόδους παρασκευής, πρακτικά είναι ασύμφορες εφόσον είναι χρονοβόρες και απαιτούν μεγάλα ποσά ενέργειας. Η πειραματική διαδικασία μιας στερεής μεθόδου δεν έχει την μορφή πατέντας, αλλάζει ανάλογα με την προς παρασκευή ένωση. Στις περισσότερες περιπτώσεις γίνεται χρήση μύλων, λειοτρίβησης και πολλές φορές απαιτείται συμπληρωματικά έψηση. Κατά τη διάρκεια μιας τέτοιας μεθόδου παρασκευής, αρκετοί παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψιν, όπως η κοκκομετρία των πρόδρομων υλικών (όσο πιο λεπτόκοκκα τόσο το μεγαλύτερο ποσοστό επιτυχίας), η θερμοκρασία, η πίεση, η ταχύτητα στροφής των σφαιρών, η αναλογία σφαιρών προς πρόδρομα υλικά κ.α. Πλέον, όσον αφορά τις στερεές μεθόδους επιδιώκεται παρασκευή της ένωσης με μηχανοχημική ενεργοποίηση, που σημαίνει λεπτόκοκκα πρωτογενή υλικά, χαμηλότερες θερμοκρασίες έψησης, μικρότεροι χρόνοι άλεσης και έψησης. Η μηχανοχημική ενεργοποίηση που επιδιώκεται κατά τη διάρκεια μιας στερεάς μεθόδου παρασκευής είναι ένα ζήτημα που ενδιαφέρει κυρίως επιστημονικούς κλάδους που ασχολούνται με διαχείριση της ενέργειας

4.1. Υγρές τεχνικές σύνθεσης

Οι πιο διαδεδομένες και ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι παρασκευής είναι οι υγρές, με χαρακτηριστικότερη την Pechini. Προκειμένου να επιτευχθεί άριστη μικροδομή της τελικής ένωσης – σκόνης είναι απαραίτητη η σωστή προετοιμασία, στοιχειομετρία και το σωστό μέγεθος κόκκων των πρόδρομων υλικών. Έχουν μελετηθεί και βρεθεί για το λόγο αυτό πολλές υγρές, χημικές τεχνικές μη συμβατικές, οι περισσότερες από τις οποίες βασίζονται στην Pechini, όπως:

- **η μέθοδος των άμορφων κιτρικών συμπλόκων** (τροποποιημένη Pechini), η οποία περιγράφεται στην παράγραφο 4.1.2. [53]
- **Η τεχνική sol-gel.** Με τη μέθοδο αυτή δημιουργείται ένα άμορφο προϊόν (gel) στο οποίο, στη συνέχεια, γίνεται αφύγρανση σε χαμηλή θερμοκρασία. Από τη τεχνική αυτή προκύπτει υψηλής καθαρότητας υλικό με άψογη στοιχειομετρία. Η τεχνική sol-gel χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1948 για την παρασκευή μη πυριτικών κεραμικών, έκτοτε εφαρμόζεται ευρέως για πληθώρα μεικτών κεραμικών οξειδίων.
- **Η σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών self – propagating.**
- **Η μέθοδος πρόδρομων πολυμερικών** (Polymeric Precursors Method, PPM, τροποποιημένη Pechini),
- **Η υδροθερμική μέθοδος,** η οποία εφαρμόζεται για την παρασκευή προηγμένων μεικτών οξειδίων με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά – λειτουργίες (χρωστικές για ηλεκτρονικά). Με αυτή τη μέθοδο το στάδιο της έψησης μπορεί να απαλειφτεί. Η υδροθερμική μέθοδος χρησιμοποιείται συνεργικά με την τεχνική sol – gel, προκειμένου να υπάρχει καλύτερος έλεγχος της κοκκομετρίας της τελικής σκόνης. Η τεχνική αυτή παρέχει τη δυνατότητα ελέγχου του τελικού υλικού ως προς το σχήμα, το μέγεθος και τη στοιχειομετρία. Επιπλέον αποφεύγονται πιθανές ακαθαρσίες στο τελικό προϊόν που μπορεί να προέκυπταν κατά τη διάρκεια της άλεσης και λειοτρίβησης εφόσον οι διαδικασίες αυτές παραλείπονται. Πολλά περοβσκιτικά υλικά έχουν παρασκευαστεί με την παραπάνω τεχνική, η μέθοδος αυτή όμως δεν έχει αναπτυχθεί πλήρως. [54]
- **Η μέθοδος της συγκαταβύθισης,** η οποία είναι από τις παλαιότερες υδατικές τεχνικές σύνθεσης. Περιλαμβάνει ένα υδατικό διάλυμα με τα επιθυμητά κατιόντα και ένα άλλο που δρα ως παράγοντας καταβύθισης. Τα τελικά προϊόντα και οι επιθυμητές ιδιότητες προκύπτουν χρησιμοποιώντας το κατάλληλο ΡΗ, ρυθμό ανάμειξης, θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις. Συνήθως η μορφολογία και η καθαρότητα του τελικού υλικού είναι καλή, ωστόσο, οι διαφορετικοί ρυθμοί καταβύθισης μπορεί να προκαλέσουν ανομοιογένειες. Η θερμοκρασία πυρωσυσσώματωσης είναι σαφώς χαμηλότερη σε σχέση με της συμβατικής στερεάς μεθόδου, λόγω της μεγάλης διασποράς των μετάλλων και της κοκκομετρίας του υλικού (nm). Προσεκτικός έλεγχος του ΡΗ και της θερμοκρασίας καταβύθισης είναι απαραίτητος προκειμένου το τελικό υλικό να έχει τη ζητούμενη στοιχειομετρία. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για τη σύνθεση υλικών με δομή φορίτη.
- **Η σύνθεση καύσης (combustion),** η οποία στηρίζεται στην αντίδραση μεταξύ νιτρικών αλάτων και γλυκίνης, γι' αυτό ονομάζεται και Glycine – Nitrate Process (GNP). Στηρίζεται στον διπλό ρόλο της γλυκίνης, η οποία συμπλοκοποιεί τα κατιόντα αλλά χρησιμοποιείται και ως καύσιμο καθώς οξειδώνεται από τα νιτρικά ιόντα οδηγώντας σε μια έντονα εξώθερμη, αυτοσυντηρούμενη αντίδραση καύσης, από την οποία προκύπτει το τελικό προϊόν.

- **Η ξήρανση εν ψυχρώ με ψεκασμό (spray and freeze drying).** Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει ταχεία εξάτμιση του διαλύτη που βρίσκεται σε μικρά σταγονίδια. Τα σταγονίδια αυτά ουσιαστικά είναι διαλύματα κατιόντων. Από την παραπάνω μέθοδο προκύπτουν υψηλής καθαρότητας και ομοιογενή υλικά. Πρόκειται για μια μέθοδο που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία για τη σύνθεση πολυμεταλλικών οξειδίων πολύ μικρού μεγέθους (της τάξεως των nm).
- **Η Spray Pyrolysis (SP),** η οποία είναι η μετεξέλιξη της spray and freeze drying. Με την SP προκύπτουν υλικά πολύ μικρού μεγέθους, με λιγότερες ατέλειες πλέγματος, υψηλής θερμικής σταθερότητας, ενώ παράλληλα δεν απαιτεί πτητικές πρόδρομες ουσίες. [54]

Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι συνθήκες παρασκευής ενό υλικού επηρεάζουν τη μικροδομή του και τις ιδιότητές του. Διαφορετικές τεχνικές παρασκευής ενός συγκεκριμένου υλικού οδηγούν στη δημιουργία σκονών με διαφορετικές ιδιότητες (ενεργή επιφάνεια, πορώδες). Για παράδειγμα για τις συνθέσεις $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ η μέθοδος της συγκαταβύθισης δίνει πυκνότερο υλικό σε σχέση με τη στερεά μέθοδο και τη SP. Βρέθηκε ότι για τα μικροκρυσταλλικά κεραμικά με κυρίως ηλεκτρονική αγωγιμότητα, η αύξηση του μεγέθους του κόκκου προκαλεί αύξηση της ιοντικής τους αγωγιμότητας λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης των ορίων του κόκκου. Οι Kharton και Marques υποστήριξαν ότι η μικροδομή έχει σημαντική επίδραση στις ηλεκτρικές ιδιότητες και στη διαπερατότητα του οξυγόνου στα στερεά ηλεκτρολυτικά υλικά.

Γενικά, οι περισσότερες υγρές μέθοδοι δίνουν καθαρά, μικρόκοκκα και ομοιογενή τελικά υλικά, εξασφαλίζοντας ελεγχόμενη στοιχειομετρία και μικροδομή, χαμηλό κόστος πρόδρομων υλικών και χαμηλές θερμοκρασίες έψησης. Εξαιρεση αποτελεί η τεχνική sol-gel η οποία απαιτεί σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, οξειδωτικές συνθήκες και μεγάλους χρόνους έψησης (16 ώρες περίπου) προκειμένου τα τελικά υλικά να είναι ομοιογενή. [55, 56] Παρακάτω περιγράφονται διεξοδικά η μέθοδος Pechini και η μέθοδος των άμορφων κιτρικών συμπλόκων.

4.1.1 Μέθοδος Pechini

Η κλασική μέθοδος παρασκευής σύνθετων οξειδίων σε καθαρή μορφή γίνεται σε στερεά κατάσταση και απαιτεί ανάμειξη στερεών πρώτων υλών, τις περισσότερες περιπτώσεις άλεση και λειοτρίβηση, πολύωρη έψηση υπό οξειδωτικές συνθήκες (calcination) σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο σχηματισμός των ενώσεων γίνεται μέσω αντιδράσεων στερεών. Το στάδιο που ελέγχει την ταχύτητα της διεργασίας είναι η διάχυση των στερεών και αυτός είναι ο λόγος που απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλος χρόνος έψησης. Τα μειονεκτήματα της συνήθους στερεής μεθόδου παρασκευής είναι: [54]

- Η δημιουργία μη επιθυμητών φάσεων

- Το μεγάλο μέγεθος κόκκου, γεγονός καταστροφικό για παρασκευή κεραμικών υψηλής αντοχής. Μετά το πέρας της διαδικασίας προκύπτουν χοντρόκοκκα υλικά εξαιτίας των μεγάλων χρόνων έψησης σε υψηλές θερμοκρασίες. Τέτοιες συνθήκες ευνοούν την ανάπτυξη κρυστάλλων.
- Η φτωχή χημική ομοιογένεια
- Η εισαγωγή ανεπιθύμητων προσμίξεων. Οι προσμίξεις, αυτές, προκύπτουν από τα λειαντικά μέσα και έχουν καθοριστική αρνητική επίδραση στις ηλεκτρικές ιδιότητες του τελικού υλικού.

Προκειμένου το τελικό υλικό να έχει τις βέλτιστες ηλεκτρικές ιδιότητες θεωρήθηκε απαραίτητο να βρεθεί μια μέθοδος παρασκευής, η οποία δεν θα περιλάμβανε μηχανική ανάδευση και θα πραγματοποιούνταν στη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία. Οι ανάγκες αυτές ήταν που οδήγησαν το 1967 στην εύρεση μια εναλλακτικής υγρής μεθόδου, της μεθόδου Pechini.

Η τεχνική σύνθεσης Pechini είναι μια μέθοδος πολυμερισμού αρχικών διαλυμάτων. Η σύνθεση Pechini καθώς και η sol-gel, ανήκουν στις τεχνικές υγρής χημικής σύνθεσης (wet chemical methods) οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως για την παρασκευή κεραμικών υψηλής καθαρότητας, επικαλύψεων και λεπτών υμενίων, ινών, υπεραγωγών και άλλων ανόργανων υλικών.

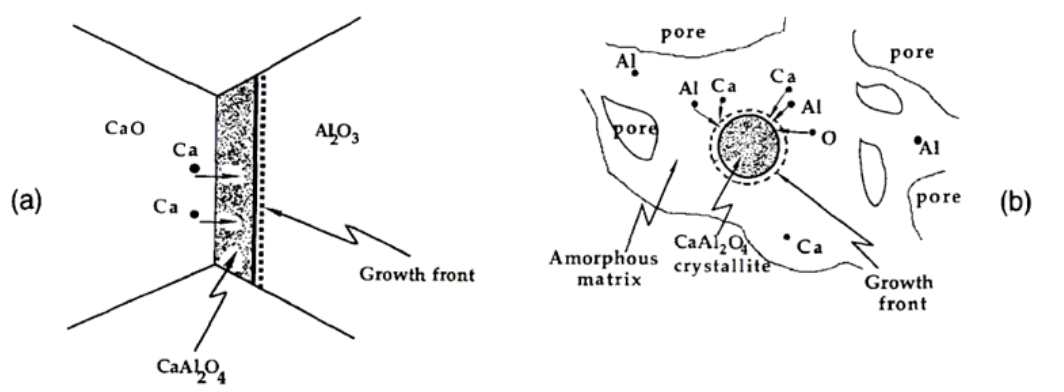
Συγκεκριμένα, η μέθοδος Pechini είναι μια τεχνική πολυμερισμού των αρχικών υγρών διαλυμάτων (polymeric precursor route) και περιλαμβάνει την ανάμειξη των αντιδρώντων σε μορφή διαλυμάτων, τη συμπλοκοποίηση των κατιόντων (Me) με κιτρικό οξύ (Citric Acid), την πολυεστεροποίηση των κιτρικών συμπλόκων με την επίδραση αιθυλενογλυκόλης (Ethylene Glycol), την απομάκρυνση των διαλυτών και την έψηση του στερεού που προκύπτει. Εναλλακτικά αναφέρουμε ότι εκτός από κιτρικό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί γλυκολικό ή γαλακτικό οξύ.

Η μέθοδος Pechini εξασφαλίζει την πλήρη ανάμειξη των αντιδρώντων ουσιών σε μοριακό επίπεδο και οδηγεί στη δημιουργία πολυμερισμένων μακρομοριακών δικτύων (ρητίνες) που παγιδεύουν και κατακρατούν μεγάλες ποσότητες διαλυτών. Με έψηση της ρητίνης το οργανικό μέρος απομακρύνεται αφήνοντας την επιλεγμένη σύνθεση των μεικτών οξειδίων χημικά συνδεδεμένη. Τα οξείδια στη συνέχεια πυροσυσσωματώνονται και τότε προκύπτει το τελικό πυκνό κεραμικό υλικό. Το στερεό που προκύπτει μετά την απομάκρυνση των διαλυτών έχει υψηλό πορώδες, υψηλή επιφανειακή ενέργεια και επομένως ιδιαίτερα υψηλή ελεύθερη ενέργεια, με αποτέλεσμα η τελική έψηση να γίνεται σε σημαντικά μικρότερες θερμοκρασίες από αυτές που απαιτούνται στους κλασσικούς τρόπους παρασκευής, μέσω αντιδράσεων στερεάς κατάστασης. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για την παρασκευή ενώσεων με μικρό μέγεθος κόκκων (νανοϋλικών) καθώς και υλικών υψηλής καθαρότητας και ελεγχόμενης στοιχειομετρίας και δομής. [57]

Αξίζει να σημειωθεί, ότι έχει αποδειχτεί ότι μπορεί να προκύψει κρυσταλλικό περοβσκιτικό οξείδιο και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες των 800 °C. Για τη

δημιουργία περοβσκίτη μέσω της μεθόδου Pechini σημαντικό ρόλο παίζει ο χρόνος έψησης, η θερμοκρασία έψησης, και πολύ μικρό ρόλο η ατμόσφαιρα έψησης (αδρανής, ατμοσφαιρικός αέρας, οξυγόνο). [56]

Στο Σχήμα 6 δίνονται οι μηχανισμοί ανάπτυξης του τελικού προϊόντος κατά την κλασική μέθοδο (α) και τη μέθοδο Pechini (β). Λαμβάνεται ως παράδειγμα η σύνθεση του μεικτού οξειδίου CaAl_2O_4 . Στην πρώτη περίπτωση η ταχύτητα της διεργασίας εξαρτάται από τη διάχυση του Ca μέσω του προϊόντος προς το Al_2O_3 . Στην δεύτερη περίπτωση τα άτομα είναι ομοιογενώς διασκορπισμένα στο πολυμερικό δίκτυο και αντιδρούν ελεύθερα μεταξύ τους προς το σχηματισμό τελικού προϊόντος.



Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση της ανάπτυξης του τελικού προϊόντος μέσω α) αντιδράσεων στερεής κατάστασης σε υψηλές θερμοκρασίες και β) κρυστάλλωση από το πολυμερικό δίκτυο της μεθόδου Pechini. [56]

Ο πιο καθοριστικός παράγοντας για την παραλαβή καθαρών τελικών προϊόντων με τη μέθοδο Pechini είναι η εξασφάλιση ενός ομοιογενούς διαλύματος το οποίο με τη σειρά του θα εξασφαλίσει ένα ομοιογενές πρόδρομο υλικό. Τυχόν ανομοιογένεια θα έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία δευτερευουσών φάσεων, την ανομοιόμορφη ανάπτυξη των κόκκων καθώς και τη μη επαναληψιμότητα της μεθόδου. Η χρήση φούρνου μικροκυμάτων για την παραλαβή του πρόδρομου υλικού εξασφαλίζει ομοιογενή τρόπο θέρμανσης χωρίς θερμοκρασιακές εξάρσεις και επιπλέον μειώνει σημαντικά το χρόνο παραλαβής του xerogel.

4.1.2 Υγρή μέθοδος των άμορφων κιτρικών

Η μέθοδος των άμορφων κιτρικών είναι μια τεχνική υγρής σύνθεσης μεικτών οξειδίων. Χρησιμοποιείται ευρέως για την παρασκευή περοβσκιτών υψηλής καθαρότητας και μικρής κοκκομετρίας. Ουσιαστικά, πρόκειται για μια τροποποιημένη εκδοχή της μεθόδου Pechini στην οποία ως παράγοντας συμπλοκοποίησης χρησιμοποιείται το κιτρικό οξύ έναντι του γλυκολικού ή γαλακτικού οξέος. Μελέτες της γενικής τεχνικής sol-gel ως προς την επίδραση των διαφορετικών παραγόντων συμπλοκοποίησης (γλυκίνη, EDTA, κιτρικό οξύ) στην παρασκευή περοβσκιτών, έδειξαν ότι το κιτρικό οξύ είναι η καλύτερη επιλογή. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφέρουμε ότι ο παράγοντας συμπλοκοποίησης χρησιμοποιείται προκειμένου να αποφευχθεί ο μερικός διαχωρισμός των μεταλλικών συστατικών.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της παραπάνω μεθόδου είναι τα ακόλουθα:

- Προκύπτει τελικό προϊόν υψηλής ποιότητας.
- Προκύπτει λεπτόκοκκο τελικό προϊόν.
- Καλή χημική ομοιογένεια τελικού προϊόντος και ικανοποιητικός έλεγχος στοιχειομετρίας.
- Χαμηλές θερμοκρασίες δημιουργίας φάσης.

Τα πλεονεκτήματα αυτά συνέβαλαν στην επιλογή της συγκεκριμένης τεχνικής για την σύνθεση των προς μελέτη ενώσεων.

5. Τεχνικές – Μέθοδοι μέτρησης ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Η γνώση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς ημιαγώγιμων υλικών και συγκεκριμένα των κεραμικών με περοβσκιτική δομή και η κατανόηση των παραμέτρων που την ελέγχουν είναι πολύ σημαντικά για την ορθή χρήση τους σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Η ανάγκη, λοιπόν, μελέτης της ηλεκτρικής συμπεριφοράς τους οδήγησε στην εύρεση νέων μεθόδων μέτρησης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφέρουμε τις παρακάτω τεχνικές:

- Η μέθοδος συνεχούς ρεύματος τεσσαρων σημείων (Direct Current Four Probe, D.C.4P.). Με την τεχνική αυτή μετράται η συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού (ιοντική και ηλεκτρονική). Σε δοκίμιο σχήματος ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου εφαρμόζεται σταθερό ρεύμα μεταξύ δύο εξωτερικών συρμάτων και μετράται η τάση μεταξύ δύο εσωτερικών συρμάτων (4 σημεία). Αυξάνοντας το εφαρμοζόμενο ρεύμα, αυξάνεται η μετρούμενη τάση με γραμμικό τρόπο. Η συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από την κλίση της καμπύλης τάσης – έντασης ($I - V$). Με την ίδια μέθοδο μπορεί να μετρηθεί αποκλειστικά η ιοντική αγωγιμότητα χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια ιοντικού ρεύματος (YSZ). Με τον τρόπο αυτό (electron blocking method) μόνο ιόντα οξυγόνου αποτελούν το ρεύμα που περνά μέσα από το δείγμα, με αποτέλεσμα να μετράται μόνο το ιοντικό κομμάτι της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.
- Η μέθοδος συνεχούς ρεύματος δύο σημείων (Direct Current Two Point, D.C.2P.), η οποία είναι παρόμοιας λογικής με την παραπάνω. Μεταξύ των δύο, ωστόσο, προτιμότερη είναι η D.C.4P. καθώς κατά την D.C.2P. παρουσιάζονται εντονότερα φαινόμενα πόλωσης και επομένως αυξάνονται τα σφάλματα μέτρησης.[58]
- Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectrometry, EIS). Είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως τόσο στα κελιά καυσίμου όσο και στις περοβσκιτικές μεμβράνες. Από τα διαγράμματα αντίστασης που προκύπτουν μπορεί να λάβει κανείς ένα ισοδύναμο κύκλωμα που ταιριάζει άριστα στα πειραματικά δεδομένα. Από το κύκλωμα αυτό μπορεί κανείς να βγάλει συμπεράσματα για τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού.
- Μια άλλη τεχνική περιλαμβάνει μέτρηση της ηλεκτρεργετικής δύναμης, ΗΕΔ, του υλικού σε κελί αλλάζοντας την μερική πίεση του οξυγόνου και του νερού. Με την παραπάνω τεχνική μετράται η συνολική αγωγιμότητα του υλικού και σε αυτήν συνεισφέρουν διάφοροι φορείς φορτίου (ιόντα οξυγόνου, οπές, ηλεκτρόνια). [54]
- Φασματοσκοπία Αντίστασης Εναλλασσόμενου Ρεύματος (AC Impedance Spectroscopy). Είναι μια μέθοδος κατά την οποία η συνολική αντίσταση του δείγματος χωρίζεται σε αριθμό συχνοτήτων που εξαρτώνται από διάφορες συνιστώσες. Το φανταστικό μέρος της αντίστασης σχεδιάζεται σε συνάρτηση με την πραγματική αντίσταση για συγκεκριμένο εύρος συχνοτήτων. Έτσι, προκύπτει ένα

εξειδανικευμένο φάσμα το οποίο παρουσιάζει διακριτά, απομονωμένα ημικύκλια τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικές συνειστώσες της συνολικής αντίστασης του μετρούμενου δείγματος (όπως αντίσταση εσωτερικής μάζας, αντίσταση ορίου κόκκων, αντίσταση επαφής, κ.λ.π.).

- Μέτρηση της Θερμοηλεκτρικής Δύναμης Υλικού. Ο συντελεστής Seebeck ή θερμοηλεκτρική δύναμη υλικού είναι το μέγεθος της τάσης που αναπτύσσει το υλικό ανά μονάδα εφαρμοζόμενης βαθμίδας θερμοκρασίας. Από πολλούς ερευνητές έχει μελετηθεί η θερμοηλεκτρική δύναμη μεγάλου αριθμού ημιαγωγών. Σε συνδυασμό με δεδομένα αγωγιμότητας οι μετρήσεις θερμοηλεκτρικής δύναμης μπορεί να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη της κινητικότητας φορέων φορτίου. [59]
- X – Ray Photoelectron Spectrometry (X. P.S.).
- Μετρήσεις Εδικής Αντίστασης και Hall.

6. Παρασκευή των προς μελέτη ενώσεων [La_{0,8}Ba_{0,2}Co_xMe_{1-x}O_{3±δ} (x=0,2, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8)]

Για την παρασκευή των προς μελέτη ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η υγρή μέθοδος παρασκευής των άμορφων κιτρικών συμπλόκων. Παρασκευάστηκαν συγκεκριμένα οι παρακάτω 10 ενώσεις που αναγράφονται στον Πίνακα 1, 2.

Αρχικά, υπολογίστηκαν, με βάση τη στοιχειομετρία, οι αρχικές θεωρητικές ποσότητες των αντιδραστηρίων για την παρασκευή 10 g υλικού. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των 5 ενώσεων με το Fe ήταν: La₂O₃ (Alfa) καθαρότητας 99,9%, (CH₃COO)₂Co·4H₂O (Merck) καθαρότητας >99%, Ba(CO₃)₂ (Ferak Berlin), C₆H₅FeO₇·5H₂O (Agmartin) και κιτρικό οξύ. Οι ποσότητες που υπολογίστηκαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 1.

Πίνακας 1: Ποσότητες αντιδραστηρίων

	Αντιδραστήρια	Απαιτούμενες ποσότητες
La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3±δ}	Κιτρικό οξύ	8,8278g
	La ₂ O ₃	5,3564g
	Ba(CO ₃) ₂	1,6239g
	(CH ₃ COO) ₂ Co·4H ₂ O	2,0357g
	C ₆ H ₅ FeO ₇ ·5H ₂ O	10,6961g
La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,4}Fe_{0,6}O_{3±δ}	Κιτρικό οξύ	8,8334g
	La ₂ O ₃	5,3425g
	Ba(CO ₃) ₂	1,6197g
	(CH ₃ COO) ₂ Co·4H ₂ O	4,0609g
	C ₆ H ₅ FeO ₇ ·5H ₂ O	8,0014g
La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_{3±δ}	Κιτρικό οξύ	8,8362g
	La ₂ O ₃	5,3356g
	Ba(CO ₃) ₂	1,6176g
	(CH ₃ COO) ₂ Co·4H ₂ O	5,0695g
	C ₆ H ₅ FeO ₇ ·5H ₂ O	6,6592g
La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_{3±δ}	Κιτρικό οξύ	8,8390g
	La ₂ O ₃	5,3288g
	Ba(CO ₃) ₂	1,6155g
	(CH ₃ COO) ₂ Co·4H ₂ O	6,0756g
	C ₆ H ₅ FeO ₇ ·5H ₂ O	5,3205g
La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3±δ}	Κιτρικό οξύ	8,8446g
	La ₂ O ₃	5,3151g
	Ba(CO ₃) ₂	1,6113g
	(CH ₃ COO) ₂ Co·4H ₂ O	8,0800g
	C ₆ H ₅ FeO ₇ ·5H ₂ O	2,6534g

Αντίστοιχα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των 5 υποκατεστημένων με Mn κοβαλιτιών ήταν: La₂O₃ (Alfa) καθαρότητας 99,9%, (CH₃COO)₂Co·4H₂O (Merk) καθαρότητας >99%, (CH₃COO)₂Mn·4H₂O (Merk) καθαρότητας >99%, Ba(CO₃)₂ (Ferak Berlin) καθώς και κιτρικό οξύ. Οι ποσότητες που υπολογίστηκαν φαίνονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2: Ποσότητες αντιδραστηρίων

	Αντιδραστήρια	Ποσότητες
La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.8}O_{3±δ}	κιτρικό οξύ	8,8213g
	La ₂ O ₃	5,3724g
	Ba(CO ₃) ₂	1,6287g
	(CH ₃ COO) ₂ Co·4H ₂ O	2,0418g
	(CH ₃ COO) ₂ Mn·4H ₂ O	8,0100g
La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.4}Mn_{0.6}O_{3±δ}	κιτρικό οξύ	8,8286g
	La ₂ O ₃	5,3545g
	Ba(CO ₃) ₂	1,6233g
	(CH ₃ COO) ₂ Co·4H ₂ O	4,0700g
	(CH ₃ COO) ₂ Mn·4H ₂ O	5,9874g
La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3±δ}	κιτρικό οξύ	8,8322g
	La ₂ O ₃	5,3456g
	Ba(CO ₃) ₂	1,6206g
	(CH ₃ COO) ₂ Co·4H ₂ O	5,0790g
	(CH ₃ COO) ₂ Mn·4H ₂ O	4,9812g
La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.6}Mn_{0.4}O_{3±δ}	κιτρικό οξύ	8,8358g
	La ₂ O ₃	5,3367g
	Ba(CO ₃) ₂	1,6179g
	(CH ₃ COO) ₂ Co·4H ₂ O	6,0847g
	(CH ₃ COO) ₂ Mn·4H ₂ O	3,9784g
La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.8}Mn_{0.2}O_{3±δ}	κιτρικό οξύ	8,8430g
	La ₂ O ₃	5,3190g
	Ba(CO ₃) ₂	1,6125g
	(CH ₃ COO) ₂ Co·4H ₂ O	8,0860g
	(CH ₃ COO) ₂ Mn·4H ₂ O	1,9826g

Αρχικά, έγινε αφύγρανση στο La₂O₃ με θέρμανση στους 1100 °C για 4 h. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε, γιατί το La₂O₃ είναι υγροσκοπικό, προσροφά υδροξύλια και ανθρακικές ομάδες αλλοιώνοντας την ποσότητα La₂O₃ και δημιουργώντας δευτερεύουσες φάσεις στο τελικό προϊόν. [60] Όπως ήδη έχει αναφερθεί στην παράγραφο 4, η ομοιογένεια και η καθαρότητα των πρόδρομων υλικών είναι απαραίτητη για τη σύνθεση ενός καθαρού και ομοιογενούς τελικού προϊόντος. Το αντιδραστήριο La₂O₃, διαλύθηκε εν ψυχρώ σε νιτρικό οξύ και παρέμεινε σε θερμαινόμενη πλάκα για 10 min, το αντιδραστήριο (CH₃COO)₂Co·4H₂O

διαλύθηκε εν θερμώ σε νιτρικό οξύ και όλα τα υπόλοιπα σε νερό εν θερμώ, το καθένα σε διαφορετική κωνική φιάλη.

Η παρασκευή των ηλεκτροκεραμικών έγινε με την άμορφη κιτρική μέθοδο, συνεπώς ακολούθησε ανάμιξη των αντιδραστηρίων στην κωνική φιάλη που περιείχε το κιτρικό οξύ με παράλληλη θέρμανση (στους 250 °C) και ανάδευση για την πλήρη διαλυτοποίηση του μίγματος. Ο λόγος της μάζας του κιτρικού οξέος προς την μάζα των κατιόντων της τελικής σύνθεσης ήταν 1,1. Η θέρμανση με παράλληλη ανάδευση συνεχίστηκε μέχρι τη λήψη μιας άμορφης σκούρας σκόνης (περίπου 4 ώρες). Η σκόνη τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο μέχρι εξατίσεως του διαλύτη σε θερμοκρασία 110 °C (Πίνακας 3). Η σκόνη που προέκυψε από τις παραπάνω διεργασίες τοποθετήθηκε σε φούρνο για έψηση στους 1100°C επί 10 h σε ατμοσφαιρικό αέρα (calcination) με ρυθμό θέρμανσης 5K/min. Μετά το στάδιο της έψησης είχαν σχηματιστεί πλέον οι ζητούμενες μονοφασικές ενώσεις.

Πίνακας 3: Τελικές μάζες υλικών. (2g απο κάθε ένωση διατηρήθηκε σε πλαστικό δοχείο και δεν πέρασε στο στάδιο της έψησης)

Ενώσεις	Τελική Μάζα (g) (πριν την έψηση)	Τελική Μάζα (g) (μετά την έψηση)
$\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$	16,2566	9,103
$\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$	8,646	8,0807
$\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$	14,594	8,7988
$\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$	14,2364	8,3337
$\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$	9,7437	8,0725
$\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$	14,9941	8,378
$\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$	15,3023	8,6028
$\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$	11,5908	6,4929
$\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$	13,7397	6,8467
$\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$	14,5628	8,1056

Η διαφορά μάζας πριν και μετά την έψηση οφείλεται στην απομάκρυνση των οργανικών και των νιτρικών συστατικών που περιέχονται στην άμορφη σκόνη. [61]

7. Κρυσταλλογραφικός Έλεγχος – Γραφήματα XRD προς μελέτη ενώσεων

Κρυσταλλογραφία ονομάζεται γενικά η μελέτη του κρυσταλλικού πλέγματος, δηλαδή της γεωμετρικής δόμησης των κρυστάλλων. Με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφίας και των μεθόδων που χρησιμοποιεί, οι επιστήμονες ανακαλύπτουν τη γεωμετρική διάταξη (κρυσταλλικό σύστημα) των σωματιδίων που συγκροτούν τους κρυστάλλους.

Το μεγαλύτερο τμήμα της γνώσης που αφορά την ορυκτολογική σύσταση των στερεών υλικών έχει προκύψει από την μελέτη του φαινομένου της περίθλασης ακτίνων $-X$. Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων $-X$ (X-Ray Diffraction, XRD) αποτελεί μία πολύ χρήσιμη μεθοδολογία τόσο για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής ενός υλικού, όσο και για την ταυτοποίηση τυχόν επιμέρους φάσεων (ορυκτολογική σύσταση). Πιο συγκεκριμένα η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων $-X$ χρησιμοποιείται για:

- Προσδιορισμό των μέσων αποστάσεων μεταξύ σειρών ατόμων.
- Προσδιορισμό του προσανατολισμού ενός κρυστάλλου.
- Προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής άγνωστου υλικού.
- Προσδιορισμό της έκτασης, μορφής και εσωτερικών τάσεων περιοχών κρυστάλλων.

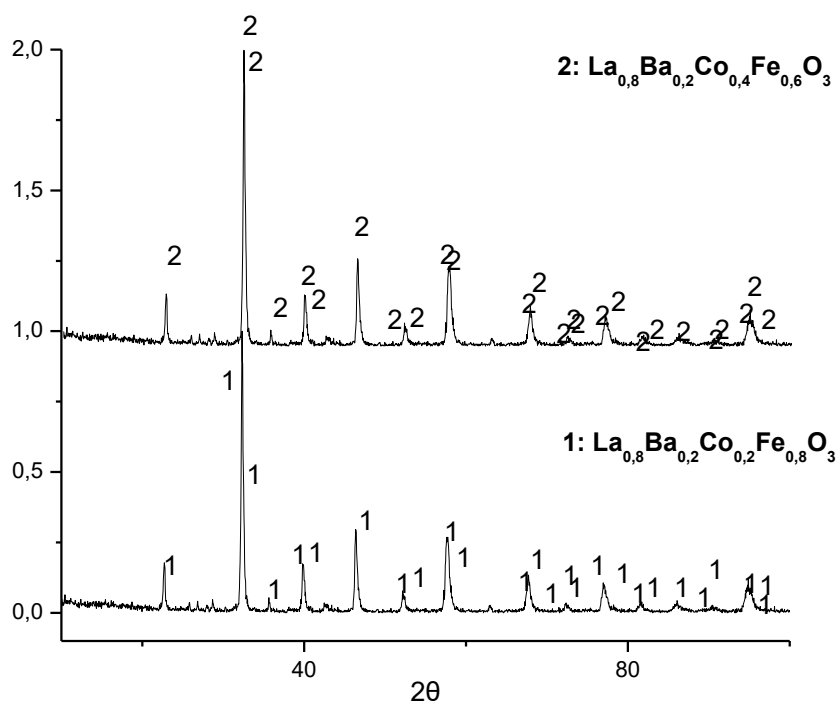
Στο Παράρτημα υπάρχει μια σύντομη περιγραφή του φαινομένου της περίθλασης καθώς και των χρήσιμων πληροφοριών, που μπορούν να αντληθούν.

Για τον κρυσταλλογραφικό έλεγχο μικρές ποσότητες των κόνεων, πυρώθηκαν στους 1100 °C για 10 ώρες σε ατμοσφαιρικό αέρα με βήμα θέρμανσης 5 °C/min και υποβλήθηκαν σε περίθλαση ακτίνων $-X$ (X-Ray Diffraction). [62-66] Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ένα Siemens 5000 περιθλασίμετρο. Έπειτα από έψηση στην ανώτερη θερμοκρασία των 1100 °C, επήλθε πλήρης διαλυτοποίηση των οξειδίων των επιμέρους συνθέσεων και σχηματισμός μονοφασικών υλικών με ρομβοεδρική δομή. Η ρομβοεδρική δομή πιστοποιήθηκε από συγκεκριμένο πρόγραμμα επεξεργασίας των XRD γραφημάτων, το πρόγραμμα Match [67, 68]. Το συμπέρασμα αυτό, ως προς τη δομή, είναι απολύτως φυσιολογικό αφού όπως ήδη έχει αναφερθεί τα περοβσκιτικά οξείδια έχουν κυβική δομή πλέγματος, η οποία μπορεί να μετατραπεί σε ορθορομβική ή ρομβοεδρική. Το γεγονός αυτό έχει άμεση εξάρτηση από τη θερμοκρασία και το ποσοστό νόθευσης τους. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι οι αντίστοιχες ενώσεις με υποκατάσταση Sr στην θέση A και Fe στη B θέση παρουσιάζουν ομοίως ρομβοεδρική δομή με εξαίρεση την ένωση $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ η οποία παρουσιάζει ορθορομβική δομή.

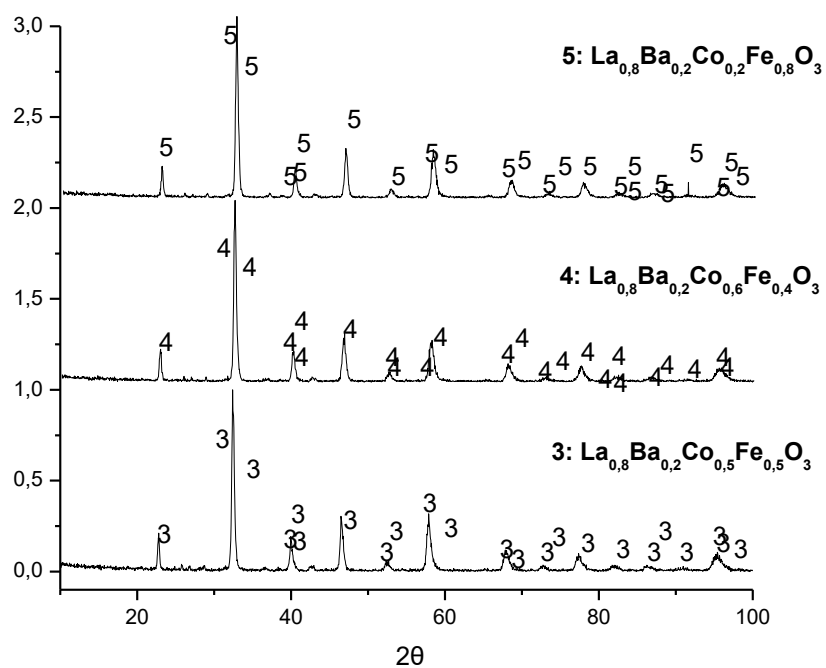
Οι κορυφές που ανιχνεύτηκαν ταυτίζονται απόλυτα με τις κορυφές των αντίστοιχων ενώσεων στη βάση δεδομένων (data base). Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα XRD των προς μελέτη ενώσεων.

Πίνακας 4: Υπο μελέτη ενώσεις – Τεχνική ονοματολογία

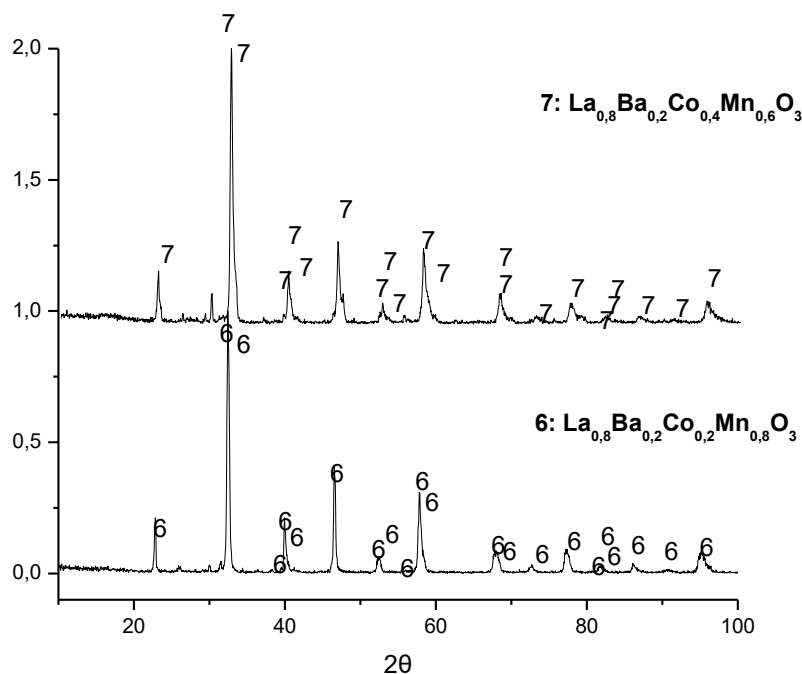
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$	Sample 1
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3\pm\delta}$	Sample 2
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$	Sample 3
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$	Sample 4
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$	Sample 5
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$	Sample 6
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3\pm\delta}$	Sample 7
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$	Sample 8
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$	Sample 9
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$	Sample 10



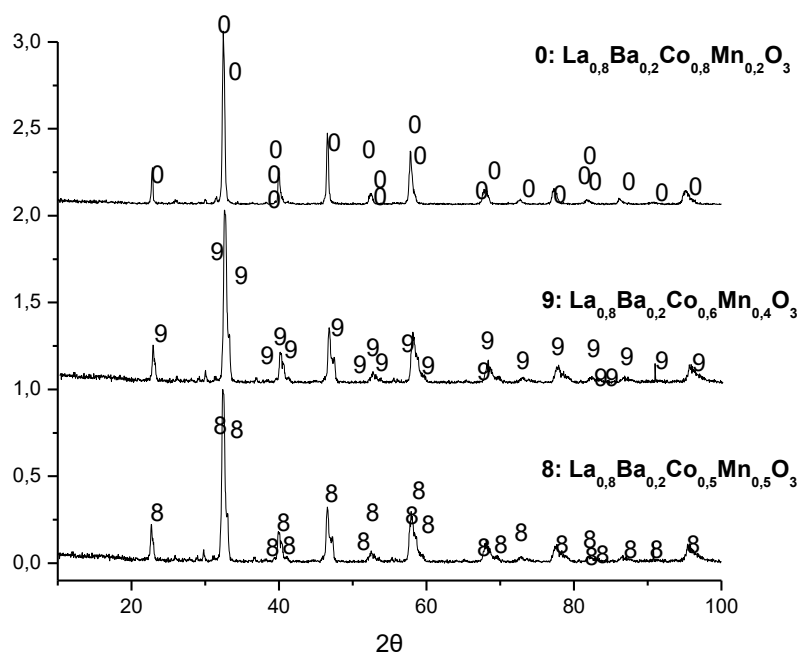
Γράφημα 2: Κανονικοποιημένο Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων -Χ των υπό μελέτη των ενώσεων έπειτα από έψηση στους 1100 °C επί 10 h.



Γράφημα 3: Κανονικοποιημένο Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων -X των υπό μελέτη των ενώσεων έπειτα από έψηση στους 1100°C επί 10 h.



Γράφημα 4: Κανονικοποιημένο Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων -X των υπό μελέτη των ενώσεων έπειτα από έψηση στους 1100°C επί 10 h.

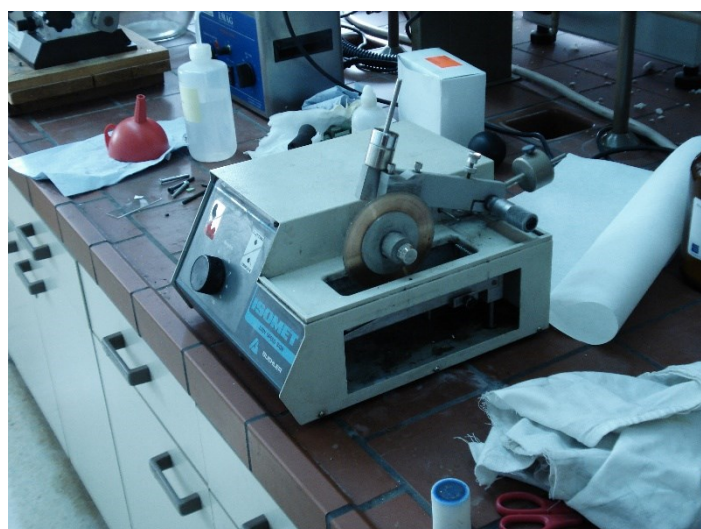


Γράφημα 5: Κανονικοποιημένο Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων X των υπό μελέτη των ενώσεων έπειτα από έψηση στους 1100°C επί 10 h .

Όπως επιβεβαιώνεται από τα Γραφήματα 2, 3, 4, 5 έπειτα από έψηση στους 1100°C για 10 h προέκυψαν οι ζητούμενες μονοφασικές, κρυσταλλικές, περοβσκιτικές ενώσεις.

8. Μορφοποίηση

Μετά την παρασκευή των κόνεων ακολούθησε κατευθείαν ξήρασή. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μορφοποίηση, με ισοστατική συμπίεση υπό κενό (χρήση αντλίας), σε κυλινδρικά δισκία πάχους 0,2 cm και διαμέτρου 2,5 cm. Εφαρμόστηκε αρχικά πίεση 1kPa περίπου για 30s και στη συνέχεια πίεση 2,5 kPa για 5 min, ώστε τα τελικά δισκία να μην παρουσιάζουν ψαθυρότητα. Τα δισκία πυρωσυσσωματώθηκαν στους 1300 °C για 5 h με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min και η διάμετρος μειώθηκε σε 2 cm. Ακολούθησε λείανση με γυαλόχαρτο για πιο ομοιογενή εξωτερική επιφάνεια και τελικώς τα κυλινδρικά δισκία μετατράπηκαν σε ράβδους (ορθογώνια παραλληλεπίδα) διαστάσεων 20 x 4 x 1 mm με τη βοήθεια του δίσκου κοπής (Εικόνα 1). Δεν πραγματοποιήθηκε απευθείας μορφοποίηση σε ράβδους λόγω έλλειψης κατάλληλων καλουπιών. Η μορφοποίηση σε ράβδους κρίθηκε απαραίτητη για την μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του συντελεστού θερμικής διαστολής που ακολούθησε.



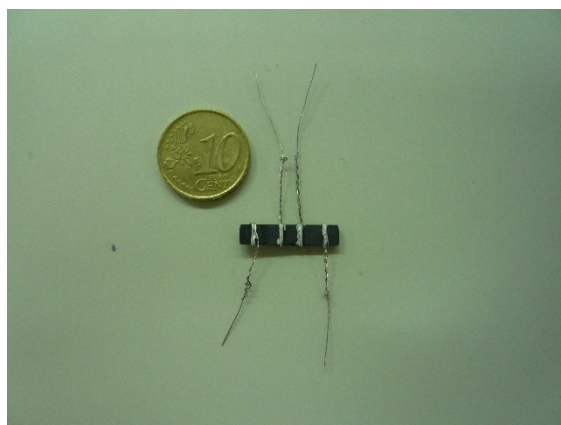
Εικόνα 1: Δίσκος κοπής

9. Μελέτη ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Η μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο συνεχούς ρεύματος τεσσάρων σημείων (DC4P, Direct Current four Point). Παρακάτω παρατίθεται ακρίβης περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας και των αποτελεσμάτων.

9.1 Προετοιμασία Δειγμάτων – Στήσιμο διάταξης

Μετά την μορφοποίηση και την λήψη των ραβδών, 4 σύρματα Pt τοποθετήθηκαν σε κάθε ράβδο, συμμετρικά σε ίσες αποστάσεις (0,2, 0,8, 1,2 και 1,8 cm από την αρχή της ράβδου), ενώ για την βελτίωση των επαφών και προκειμένου να επιτευχθεί ομοιόμορφη ροή ηλεκτρονίων, χρησιμοποιήθηκε πάστα Pt όπως φαίνεται στην Εικόνα 2. Με σύρματα Ag και πάστα Ag αντίστοιχα, θα είχαμε καλύτερες μετρήσεις αγωγιμότητας, ωστόσο μπορούμε να πάρουμε μετρήσεις μέχρι του 650 °C γιατί σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο Ag οξειδώνεται. Έτσι, εφόσον οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι 806 °C) προτιμήθηκε η Pt.



Εικόνα 2: Ράβδος με ηλεκτρόδια Pt σε τέσσερα σημεία επικαλυμένα με πάστα Pt.

Όσον αφορά την πειραματική διάταξη, φαίνεται στις Εικόνες 3, 4, 5, 6, 7 και περιλαμβάνει:

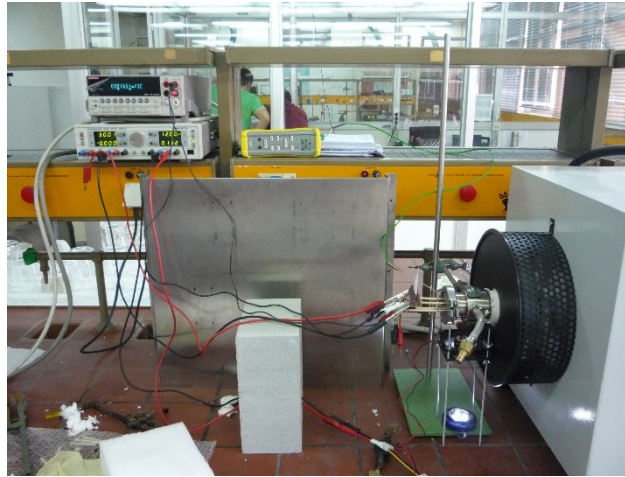
- Ένα τροφοδοτικό υψηλής ακριβείας (Hameg 8142 HO88), το οποίο είναι συνδεδεμένο με τα εξωτερικά σύρματα Pt του εκάστοτε δείγματος και δίνει ρεύμα στο κύκλωμα – δείγμα έντασης 3 mA.
- Ένα πολύμετρο (Keithley Model 2000), το οποίο είναι συνδεδεμένο μέσω διαύλου IEEE με ηλεκτρονικό υπολογιστή και με τα εσωτερικά σύρματα Pt του εκάστοτε δείγματος. Με τη συγκεκριμένη συσκευή και μέσω ειδικού λογισμικού (Labview) μετρήθηκε η τάση του δείγματος – κυκλώματος. Το πολύμετρο θα πρέπει

να τίθεται σε λειτουργία τουλάχιστον 20 min πριν τη λήψη της μέτρησης για βελτιστοποίηση της διαδικασίας.

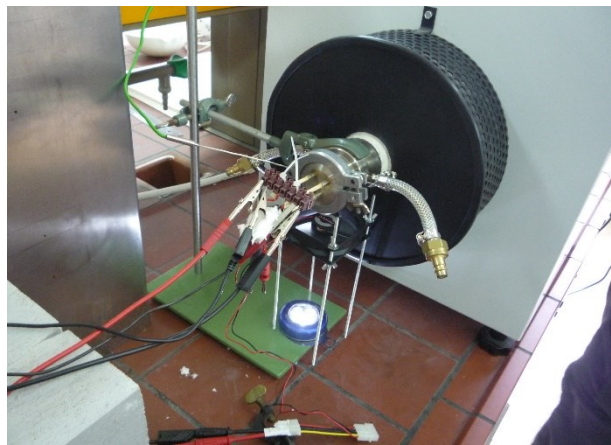
- Ένας σωληνωτός φούρνος υψηλών θερμοκρασιών.
- Ένα θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο τοποθετήθηκε ακριβώς στο σημείο του δείματος (397 mm από την είσοδο του φούρνου).
- Μια ειδικά διαμορφωμένη διάταξη από αλούμινα, η οποία περιλαμβάνει μια βάση για το δείγμα και πέντε ξεχωριστούς λεπτούς κυλίνδρους μέσα από τους οποίους περνούν τα σύρματα προκειμένου να μην έρχονται σε επαφή μεταξύ τους (βραχυκύκλωμα) και το θερμοστοιχείο.
- Καλώδια για τη των σύνδεση συρμάτων Pt με το πολύμετρο και το τροφοδοτικό.
- Ένα κυλινδρικό σωλήνα από χαλαζία μέσα στον οποίο τοποθετήθηκε η ειδική βάση αλούμινας μαζί με το δείγμα.
- Αλούμινα, η οποία τοποθετήθηκε στα άκρα του φούρνου και περιφερειακά του σωλήνα από χαλαζία για θερμική μόνωση.
- Η/Υ για τη λήψη των μετρήσεων.
- Τέλος, ένα ανεμιστήρακι Η/Υ στην είσοδο του σωλήνα από χαλαζία. Ο ανεμιστήρας χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να μην ανέβει υπερβολικά η θερμοκρασία στο συγκεκριμένο σημείο και λιώσουν τα συνδεδεμένα υλικά της διάταξης.



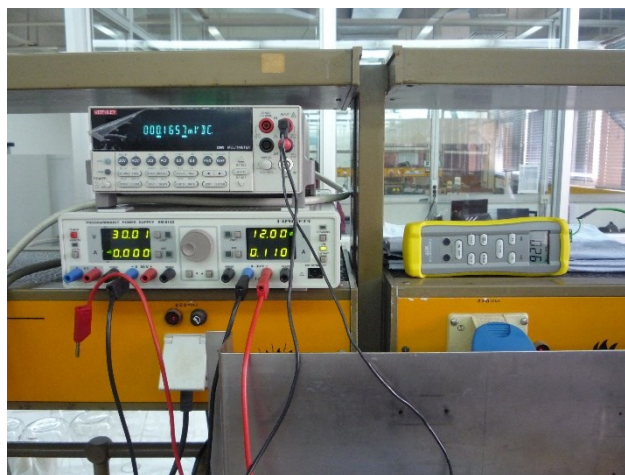
Εικόνα 3: Συνολική πειραματική διάταξη



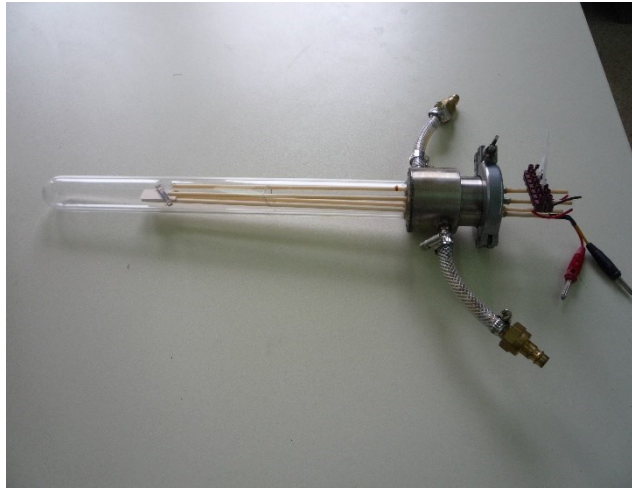
Εικόνα 4: Βασικά μέρη πειραματικής διάταξης



Εικόνα 5: Σωληνωτός φούρνος, ανεμιστήρας, καλώδια σύνδεσης, θερμοστοιχείο, σωλήνας από χαλαζία



Εικόνα 6: Πολύμετρο (Keithley 2000), Τροφοδοτικό (Hameg), Θερμοστοιχείο τύπου K



Εικόνα 7: Σωλήνας από χαλαζία, βάση αλουμίνας (aloumine oxide holder)

9.2 Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μετρήθηκε σε δοκίμια ίδιων διαστάσεων (20 x 4 x 1mm), σε θερμοκρασίες 450 °C – 800 °C με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min. Ο ρυθμός θέρμανσης ήταν τέτοιος ώστε να μπορεί να επέλθει ισορροπία στη συγκέντρωση φορέων φορτίου του δοκιμίου και επιπλέον κρίθηκε κατάλληλος για προστασία της συνολικής διάταξης από φθορές που μπορεί να επιφέρει η απότομη θέρμανση. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε θέρμανση στους 400 °C για 1 h, ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή επαφή μεταξύ των συρμάτων και των δοκιμίων και να μειωθεί η αντίσταση επαφής. Σε κάθε θερμοκρασία στην οποία λαμβάναμε μέτρηση περιμέναμε μέχρι να επέλθει χημική ισορροπία στη συγκεντρωση των φορέων φορτίου του δείγματος και θερμική σταθερότητα. Στη συνέχεια εφαρμόστηκε ρεύμα έντασης 3 mA από το τροφοδοτικό για 15 min. Στο 15^ο λεπτό παίρναμε 20 μετρήσεις τάσης (V) ανά δευτερόλεπτο από το πολύμετρο (Keithley). Η αγωγιμότητα καθορίστηκε από το σύνολο τιμών έντασης – τάσης (I – V) χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$\sigma = \frac{L}{A} \cdot \frac{dI}{dV} \quad (3)$$

όπου, L: η απόσταση μεταξύ των εσωτερικών συρμάτων (0,4 cm).

A: το εμβαδό της διατομής της ράβδου (A=h * b=0,04 cm², h: το ύψος, b: το πάχος).

dI: η ένταση του ρεύματος από το τροφοδοτικό (3 mV).

dV: η μετρούμενη τάση (μέσος όρος των 20 τιμών σε κάθε θερμοκρασία).

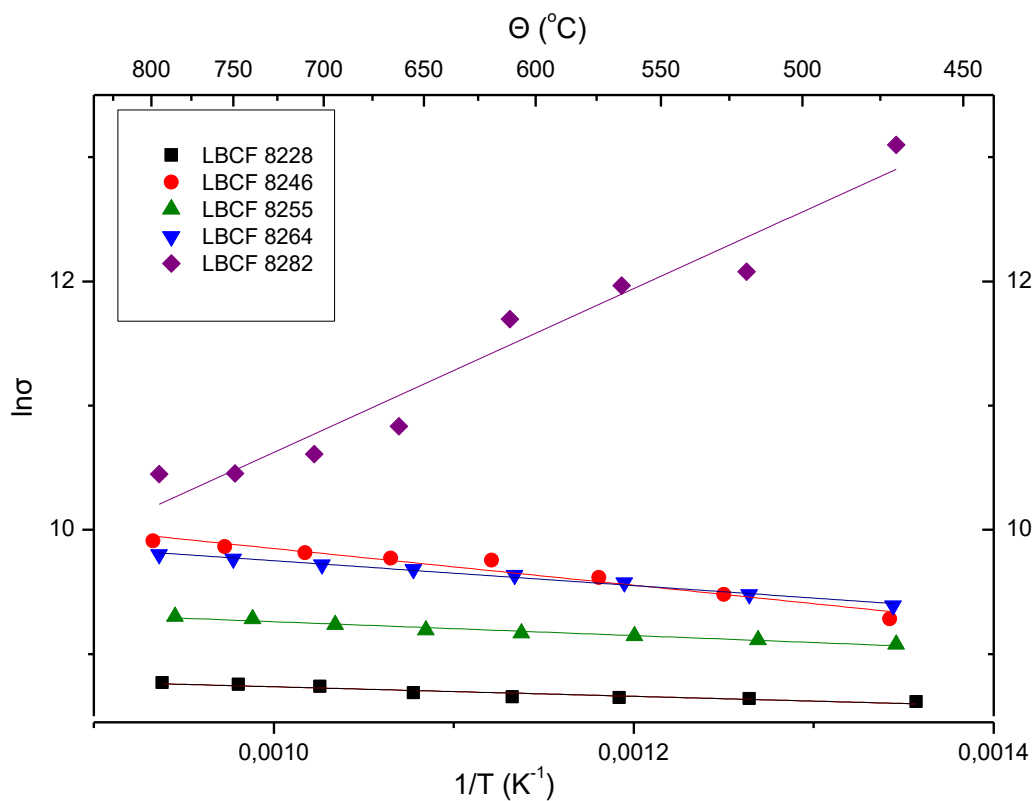
Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλές τιμές τάσης και έντασης της τάξεως των mV και mA αντίστοιχα, ώστε εξασφαλιστεί η ισχύς του νόμου του Ohm. Με την

κλασική μέθοδο DC4P, χωρίς τη χρήση δηλαδή blocking electrodes, μετράται η ολική αγωγιμότητα του υλικού (άθροισμα ηλεκτρονικής και ιοντικής αγωγιμότητας). Ωστόσο, στις προς μελέτη ενώσεις η ιοντική αγωγιμότητα θεωρείται δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη της ηλεκτρονικής και επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι τα πειραματικά αποτελέσματα αφορούν την ηλεκτρονική αγωγιμότητα αποκλειστικά.

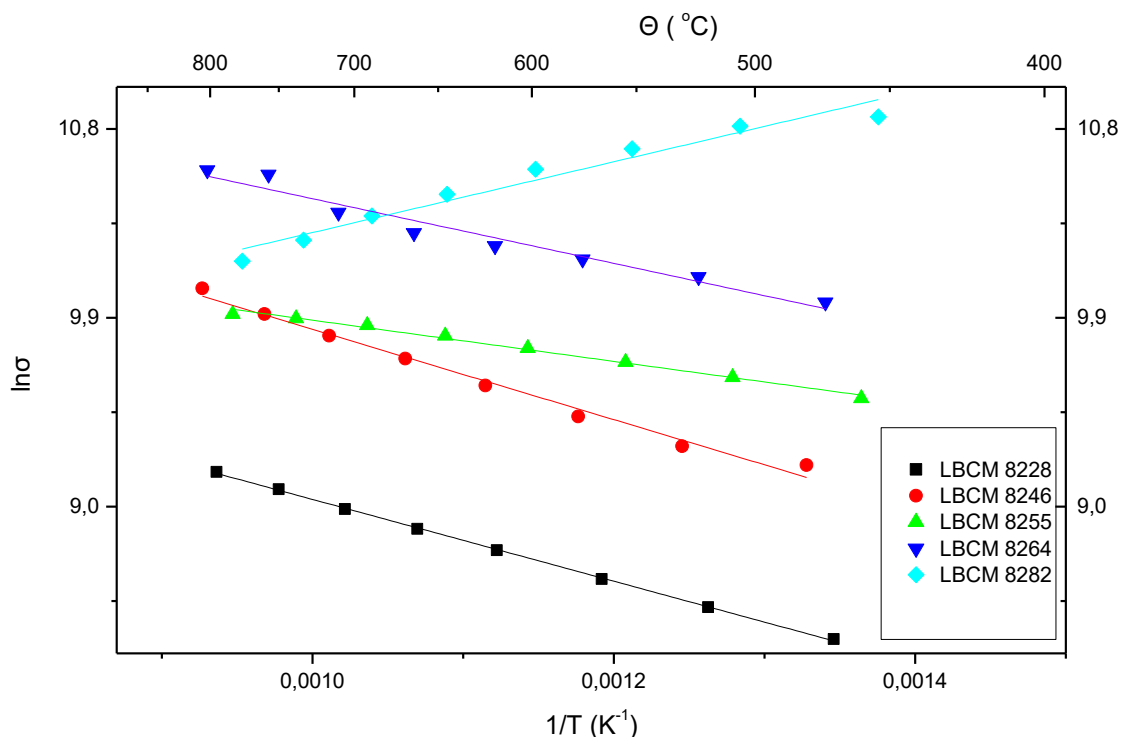
Στην παράγραφο που ακολουθεί παρατίθενται τα διαγράμματα Arrhenius που προέκυψαν για τις δύο ομάδες ενώσεων.

9.3 Επεξεργασία – Συζήτηση αποτελεσμάτων

Έπειτα από επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων προέκυψαν τα δύο τελικά γραφήματα που απεικονίζονται παρακάτω και αφορούν στις δύο ομάδες ενώσεων.



Γράφημα 6: Εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία των υπο μελέτη συνθέσεων $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_xFe_{1-x}O_{3\pm\delta}$.



Γράφημα 7: Εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία των υπο μελέτη συνθέσεων $La_{0.8}Ba_{0.2}Co_xMn_{1-x}O_{3\pm\delta}$

Παρατηρώντας το Γράφημα 6 βλέπουμε ότι οι ενώσεις 1-4 ($La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3\pm\delta}$, $La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.4}Fe_{0.6}O_{3\pm\delta}$, $La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3\pm\delta}$, $La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3\pm\delta}$ αντίστοιχα) παρουσιάζουν ηλεκτρική συμπεριφορά ημιαγωγού καθώς με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνουν την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα. Απο την άλλη μεριά, η ένωση 5 ($La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3\pm\delta}$) παρουσιάζει μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με αύξηση της θερμοκρασίας και επομένως ημιμεταλλική συμπεριφορά. Σε παρόμοια συμπεράσματα καταλήγουμε παρατηρώντας το Γράφημα 7, που αφορά στη δεύτερη ομάδα ενώσεων. Ομοίως οι ενώσεις 6-9 ($La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.8}O_{3\pm\delta}$, $La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.4}Mn_{0.6}O_{3\pm\delta}$, $La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3\pm\delta}$, $La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.6}Mn_{0.4}O_{3\pm\delta}$) παρουσιάζουν ημιαγωγική συμπεριφορά και η 10 ($La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.8}Mn_{0.2}O_{3\pm\delta}$) ημιμεταλλική. Επιπλέον, και στις δύο ομάδες ενώσεων παρατηρούμε ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε κάθε θερμοκρασία αυξάνεται με αύξηση της στοιχειομετρικής αναλογίας του Co. Έχει βρεθεί ότι το $LaCoO_3$ (χωρίς υποκατάσταση) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός ενώ σε υψηλότερες παρουσιάζει ημιμεταλλική συμπεριφορά και η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία είναι όλο και λιγότερη. Υποκαθιστώντας το La με Sr ή Ba η ημιμεταλλική συμπεριφορά προκύπτει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και αναλογίες Co. [69] Έτσι εξηγείται και η ημιμεταλλική συμπεριφορά των ενώσεων $La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.8}Mn_{0.2}O_{3\pm\delta}$ και $La_{0.8}Ba_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3\pm\delta}$.

Για τις ενώσεις που παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά, η εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία μπορεί να περιγραφεί με το μηχανισμό άλματος μικρού πολαρονίου σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

όπου, E_a : η ενέργεια ενεργοποίησης για το άλμα

$$\sigma = A^* e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (4)$$

A: προεκθετικός παράγοντας

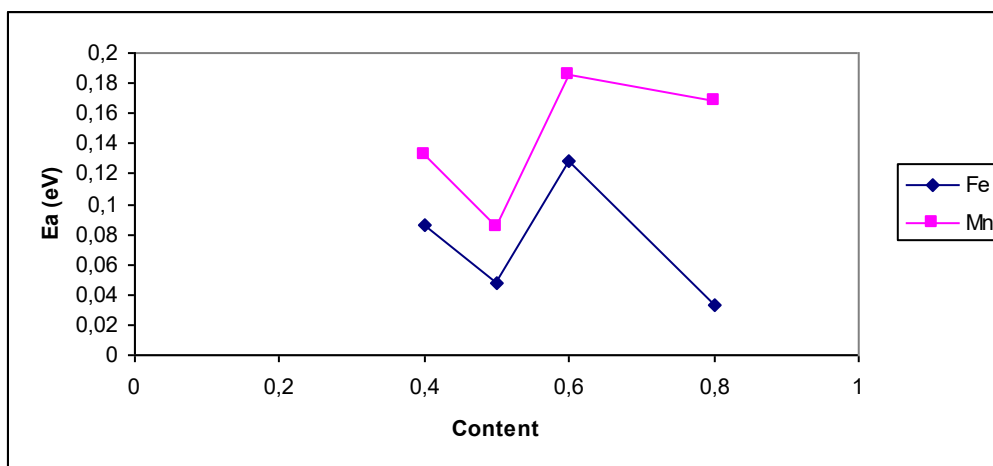
k: η σταθερά του Boltzman ($1,3806 \cdot 10^{-23}$ J/K)

T: η απόλυτη θερμοκρασία

Από τη συνάρτηση $\ln \sigma - 1/T$ θα πρέπει να προκύπτει ευθεία γραμμή, όπως συνέβη και για τις προς μελέτη ενώσεις. [18] Μπορεί κανείς να υπολογίσει, από τα γραφήματα Arrhenius και την κλίση τους, την ενέργεια ενεργοποίησής της εκάστοτε ένωσης. Στον Πίνακα 5 παρατίθενται οι υπολογισμένες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης των συγκεκριμένων ενώσεων.

Πίνακας 5: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης των προς μελέτη ενώσεων

Ενωση	E_a (eV)
1 ($\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$)	0,033±0,004
2 ($\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3\pm\delta}$)	0,128±0,011
3 ($\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$)	0,048±0,003
4 ($\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$)	0,086±0,004
6 ($\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$)	0,168 ±0,001
7 ($\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3\pm\delta}$)	0,186±0,008
8 ($\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$)	0,085±0,003
9 ($\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$)	0,133±0,011



Γράφημα 8: Ενέργεια Ενεργοποίησης συναρτήσεως της στοιχειομετρίας του Mn και του Fe.

Σύμφωνα με τον παραπάνω Πίνακα και Γράφημα και στις δύο ομάδες ενώσεων η E_a παρουσιάζει μείωση αρχικά (από 0,4 σε 0,5), αύξηση στη συνέχεια (από 0,5 σε 0,6) και τελικώς μείωση (από 0,6 σε 0,8). Τα υλικά που ανήκουν στους υποκατεστημένους περοβσκίτες διαθέτουν διαταραγμένα κρυσταλλικά πλέγματα στα οποία επικρατούν αλληλοαναιρούμενα φαινόμενα και επομένως είναι πολύ δύσκολο να προβλέψει κανείς σε θεωρητικό επίπεδο τη σχέση ενέργειας ενεργοποίησης – στοιχειομετρικής αναλογίας. Συγκρίνοντας τις δύο ομάδες ενώσεων είναι φανερό ότι οι ενώσεις που είναι υποκατεστημένες με Mn απαιτούν μεγαλύτερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης σε σχέση με τις αντίστοιχες τους υποκατεστημένες με Fe. Οι συνθέσεις της μορφής $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_xFe_{1-x}O_{3\pm\delta}$ παρουσιάζουν τιμές ενέργειας ενεργοποίησης από 0,033 έως 0,128 eV περίπου και οι συνθέσεις της μορφής $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_xMn_{1-x}O_{3\pm\delta}$ από 0,085 έως 0,186 eV. Στον Πίνακα 6 παρατίθενται οι τιμές ενεργοποίησης υποκατεστημένων με Sr περοβσκιτών όπως υπολογίστηκαν από τους L.-W. Tai et al [70] και τους F. Tietz et al [58], προκειμένου να γίνει σύγκριση. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί η εξής παρατήρηση. Οι αντίστοιχες υποκατεστημένες με Sr στη θέση A ενώσεις παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο θερμοκρασιακό εύρος 450 °C-800 °C. Αυτό ίσως να οφείλεται στην μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα του Ba έναντι του Sr. Η υποκατάσταση του Ba φαίνεται να προκαλεί διόγκωση του κρυσταλλικού πλέγματος με αποτέλεσμα να αυξάνονται τα κανάλια μεταφοράς ιόντων οξυγόνου, προσδίδοντας έτσι περισσότερη ιοντική αγωγιμότητα στο υλικό και επομένως συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητα. [39]

Πίνακας 6: Βιβλιογραφικές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης σε θερμοκρασιακό εύρος 200 -800 °C για ηλεκτρική αγωγιμότητα των ενώσεων της μορφής $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_xMe_{1-x}O_3$ σύμφωνα με το μηχανισμό άλματος μικρού πολαρονίου. [58, 70]

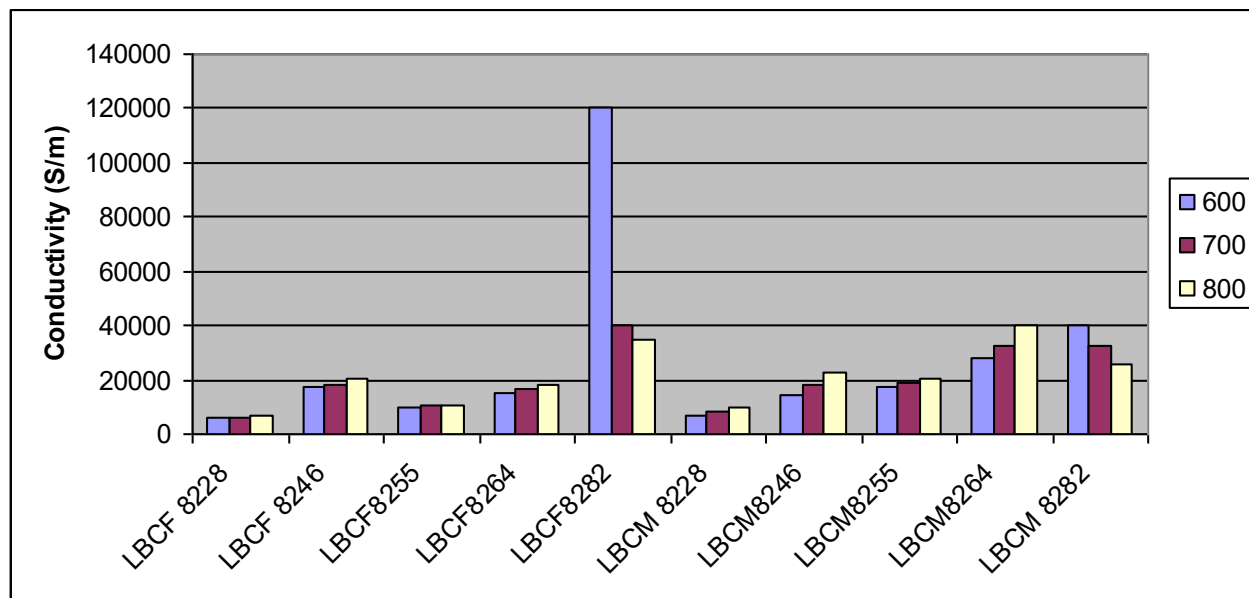
Ένωση	E_a (eV)
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	0,14
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,4}Fe_{0,6}O_3$	0,13
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_3$	0,12
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	0,12
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	0,08
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,25}Mn_{0,75}O_3$	0,2
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,5}Mn_{0,5}O_3$	0,21
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,75}Mn_{0,25}O_3$	0,07

*σφάλμα 0,004eV

Συγκρίνοντας τον Πίνακα 5 και 6 προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Όλες οι ενώσεις που παρατίθενται στους Πίνακες 5, 6 παρουσιάζουν χαμηλές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης. Πρόκειται, επομένως, για υλικά στα οποία υπερισχύει η ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Μάλιστα στις ενώσεις $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$, $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,75}Mn_{0,25}O_3$, $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3\pm\delta}$, $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_{3\pm\delta}$ οι τιμές ενέργειας ενεργοποίησης είναι τόσο χαμηλές ώστε να προσεγγίζουν την ημιμεταλλική συμπεριφορά.
- Οι προς μελέτη συνθέσεις που είναι υποκατεστημένες στη Β θέση με Fe παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης από τις αντίστοιχες τους υποκατεστημένες στην θέση Α με Sr. Επιπλέον, σύμφωνα με την πειραματική μελέτη η ένωση $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ παρουσιάζει ημιμεταλλική συμπεριφορά ενώ η αντίστοιχη της υποκατεστημένη με Sr, ημιαγώγιμη συμπεριφορά προσεγγίζοντας την ημιμεταλλική, αφού η τιμή ενέργειας ενεργοποίησης της είναι 0,08 eV.
- Οι υποκατεστημένες με Mn στη θέση Β προς μελέτη ενώσεις φαίνεται και πάλι να παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης σε σχέση με τις αντίστοιχες τους υποκατεστημένες με Sr στην Α θέση.
- Όπως προέκυψε και για τις υπο μελέτη ενώσεις έτσι και για τις αντίστοιχες υποκατεστημένες στην θέση Α με Sr, η υποκατάσταση στη θέση Β με Fe προκάλεσε χαμηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης στην τελική ένωση.

- Οι πολύ χαμηλές ωστόσο τιμές ενέργειας ενεργοποίησης δεν είναι πάντα επιθυμητές καθώς τα υλικά που τις εμφανίζουν προσεγγίζουν έντονα την ημιμεταλλική συμπεριφορά η οποία και δεν είναι επιθυμητή όταν προορίζονται για χρήση σε SOFCs. Επομένως οι ενώσεις $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ (0,33eV και 0,048eV αντίστοιχα) ως προς την ηλεκτρική συμπεριφορά τους, παρ'ότι φαινομενικά ημιαγώγιμη, δεν θα ήταν οι ιδανικές προς χρήση σε SOFCs.



Ραβδόγραμμα 1: Τιμές αγωγιμότητας των προς μελέτη ενώσεων στις βασικές θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFCs

Τέλος, όπως παρατηρούμε από το ραβδόγραμμα 1 επαληθεύεται η ημιαγώγιμη συμπεριφορά των 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 και η ημιμεταλλική συμπεριφορά των 5 και 10. Οι υποκατεστημένοι με Mn περοβσκίτες παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας έναντι των αντίστοιχων υποκατεστημένων με Fe. Η επίδραση της υποκατάστασης του Mn και Fe στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού μοιάζει παρόμοια καθώς με μείωση της στοιχειομετρικής αναλογίας του Fe και του Mn (αύξηση της στοιχειομετρίας του Co) αρχικά αυξάνονται οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (από 0,8 σε 0,6) στη συνέχεια επέρχεται μικρή μείωση (από 0,6 σε 0,5) και τέλος αύξηση της αγωγιμότητας (από 0,5 σε 0,4). Συμπερασματικά το υλικό που θα μπορούσε να θεωρηθεί καταλληλότερο ως κάθοδος σε SOFC ως προς τις ηλεκτρικές του ιδιότητες είναι αυτό που παρουσιάζει ημιαγώγιμη συμπεριφορά και τις υψηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Λαμβάνοντας υπόψιν και την Ενέργεια Ενεργοποίησης, η οποία θα πρέπει να μην είναι υπερβολικά χαμηλή, το κατάλληλο υλικό ως προς την ηλεκτρική συμπεριφορά του θα ήταν το $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$.

10. Μελέτη θερμικής διαστολής

Ένα άτομο που απορροφά θερμική ενέργεια ταλαντώνεται εντονότερα και συμπεριφέρεται σαν να έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα. Η μέση απόσταση μεταξύ των ατόμων και οι συνολικές διαστάσεις του υλικού αυξάνουν. Υπάρχουν πάντως και υλικά τα οποία με αύξηση της θερμοκρασίας συστέλλονται. Η μεταβολή του μήκους Δl του υλικού ανά μονάδα μήκους για μεταβολή της θερμοκρασίας κατά ΔT δίνεται από το συντελεστή γραμμικής διαστολής α :

$$\alpha = \frac{l}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (5)$$

όπου, l_0 : το αρχικό μήκος.

10.1 Προετοιμασία υλικού – Πειραματική διαδικασία

Τα δισκία που προέκυψαν μετά την πυροσυσσωμάτωση κόπηκαν σε ράβδους συγκεκριμένων διαστάσεων (Πίνακας 7). Μελετήθηκε η μεταβολή του μήκους του δοκιμίου σε ατμοσφαιρικό αέρα συναρτήσει της θερμοκρασίας (30 °C – 1000 °C) με διασταλόμετρο, το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 8. Στο Παράρτημα παρατίθενται τα γραφήματα μεταβολής μήκους – θερμοκρασίας ($\Delta l - T$) που προέκυψαν για κάθε ένωση.

Πίνακας 7: Διαστάσεις δοκιμίων

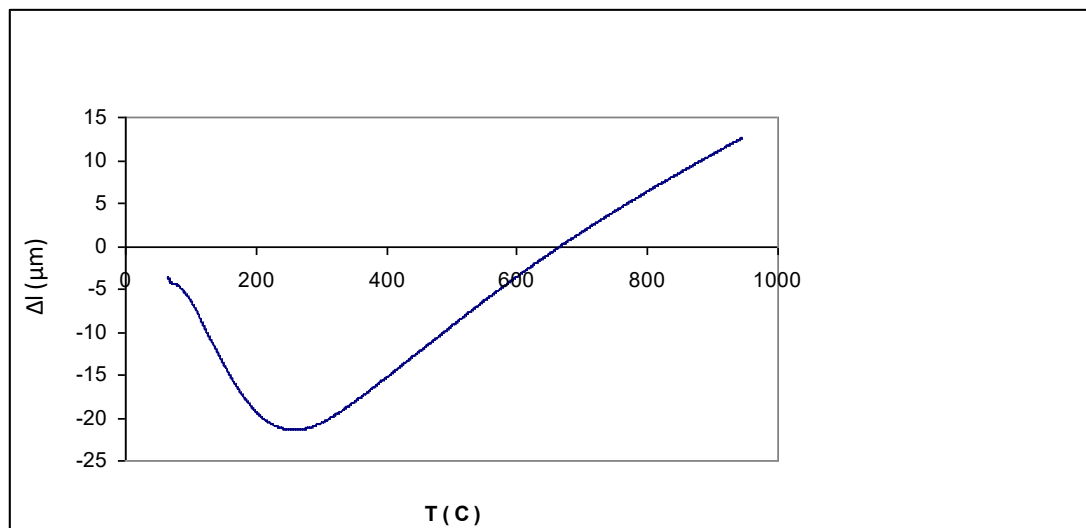
Ένωση	Μήκος l (mm)	Πλάτος d_1 (mm)	Πάχος d_2 (mm)
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$	15,336	4,192	1,354
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3\pm\delta}$	9,574	3,040	0,611
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$	12,839	2,753	1,114
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$	16,761	4,934	0,963
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$	13,243	3,402	1,094
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$	11,303	3,543	1,080
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3\pm\delta}$	11,544	4,088	1,194
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$	14,902	4,984	1,502
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$	12,499	2,676	1,422
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$	11,504	3,379	1,654



Εικόνα 8: Διασταλόμετρο DIL 801 L

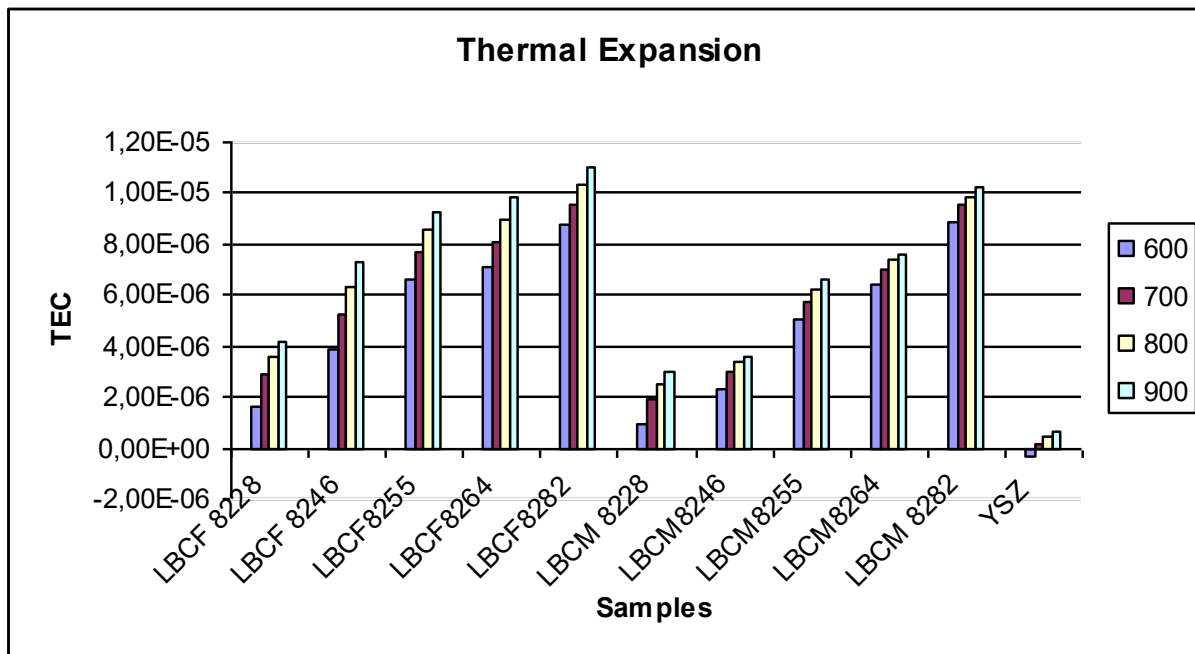
10.2. Επεξεργασία μετρήσεων – Συζήτηση αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με τα πειραματικά γραφήματα του Παραρτήματος όλες οι ενώσεις παρουσιάζουν αρχικά συστολή ($\Delta l, \alpha < 0$) και στη συνέχεια διαστολή ($\Delta l, \alpha > 0$). Προκειμένου να μελετηθεί η θερμική συμπεριφορά και η συμβατότητα των προς μελέτη υλικών με τα υπόλοιπα υλικά ενός κελιού καυσίμου μελετήθηκε επιπλέον και ο θερμικός συντελεστής διαστολής του YSZ, ένα υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως ως ηλεκτρολύτης σε SOFC, όπου η θερμοκρασία λειτουργίας κυμαίνεται στους 800 °C.



Γράφημα 9: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το YSZ.

Όπως και οι προς μελέτη ενώσεις, παρουσιάζει αρχικά συστολή και σε αρκετά υψηλότερη θερμοκρασία διαστολή. Τι γίνεται όμως στις θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFCs και ποιό υλικό πρέπει να προτιμήσει κανείς στην κάθοδο; Η απάντηση δίνεται στο ραβδόγραμμα 2.



Ραβδόγραμμα 2: Τιμές συντελεστών θερμικής διαστολής των προς μελέτη υλικών και του YSZ στις θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFCs.

Όπως είναι φανερό από το ραβδόγραμμα, κανένα υλικό δεν είναι απόλυτα συμβατό με το YSZ, καθώς όλες οι ενώσεις παρουσιάζουν πολύ υψηλότερες τιμές θερμικού συντελεστού διαστολής. Ωστόσο, το υλικό που ταιριάζει περισσότερο είναι το $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3+\delta}$ (LBCM 8228) καθώς παρουσιάζει τις χαμηλότερες και πιο κοντινές τιμές θερμικού συντελεστού διαστολής με τις αντίστοιχες του YSZ και την μικρότερη μεταβολή σε σχέση με τη θερμοκρασία. Παρατηρώντας συνολικά το ραβδόγραμμα είναι φανερό ότι οι υποκατεστημένοι με Fe περοβσκίτες παρουσιάζουν πιο έντονες μεταβολές στο συντελεστή θερμικής διαστολής με τη θερμοκρασία, σε σχέση με τους αντίστοιχους υποκατεστημένους με Mn περοβσκίτες.

Συμπεράσματα

Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας και της θεωρητικής μελέτης προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Οι υποκατεστημένοι περοβσκίτες βρίσκουν πολλές εφαρμογές. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδοι σε κελιά καυσίμου στερεού οξειδίου, σε αισθητήρες αερίων, σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, σε ηλεκτροχρωματικές οπτικές ενδείξεις, σε συσκευές απομάκρυνσης ρυπαντών από αέρια καύσης, σε κεραμικές μεμβράνες διαχωρισμού αερίων, ως καταλύτες για μερική ή ολική οξείδωση υδρογονανθράκων.
- Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου των άμορφων κιτρικών είναι ότι στην περίπτωσή μας προκύπτει τελικό προϊόν υψηλής ποιότητας, λεπτόκοκκο, με καλή χημική ομοιογένεια και προσφέρει ικανοποιητικό έλεγχο στοιχειομετρίας και χαμηλές θερμοκρασίες δημιουργίας φάσης.
- Στο στάδιο της παρασκευής είναι απαραίτητη η έψηση του πρόδρομου υλικού La_2O_3 καθώς είναι ιδιέταιρα υγροσκοπικό και προσροφά υδροξυλιόντα (OH^-) και ανθρακικές ομάδες δημιουργώντας ανεπιθύμητες δευτερεύουσες φάσεις στο τελικό προϊόν.
- Τα XRD γραφήματα επιβεβαίωσαν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου των άμορφων κιτρικών συμπλόκων.
- Η δομή που προέκυψε για όλες τις υπό μελέτη ενώσεις ήταν η ρομβεδρική.
- Για να εξασφαλιστεί η ισχύς του νόμου του Ohm και για να έχει νόημα η επεξεργασία των μετρήσεων είναι απαραίτητη η χαμηλής τάξης ένταση ρεύματος (mA).
- Οι ενώσεις της μορφής $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3\pm\delta}$ για $x=0,2, 0,4, 0,5, 0,6$ παρουσιάζουν ημιαγωγική συμπεριφορά, ενώ για $x=0,8$ ημιμεταλλική. Η αύξηση της στοιχειομετρίας του Co προκαλεί αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μέχρι τη στοιχειομετρία 0,8 όπου προκύπτει καθαρά ημιμεταλλική συμπεριφορά.
- Έχει βρεθεί ότι το LaCoO_3 (χωρίς υποκατάσταση) σε χαμηλές θερμοκρασίες συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός ενώ σε υψηλότερες παρουσιάζει ημιμεταλλική συμπεριφορά και η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία είναι όλο και μικρότερη. Υποκαθιστώντας το La με Sr ή Ba η ημιμεταλλική συμπεριφορά προκύπτει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και μικρότερες αναλογίες Co.
- Οι υποκατεστημένες με Mn ενώσεις (5, 6, 7, 8) παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης, και ηλεκτρικής αγωγιμότητας από της αντίστοιχες τους υποκατεστημένες με Fe (1, 2, 3, 4).
- Οι υπο μελέτη ενώσεις παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης από τις αντίστοιχες τους υποκατεστημένες με Sr στη θέση A και υψηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

- Οι ενώσεις $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$ παρουσιάζουν πολύ μικρές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης, έχουν δηλαδή μεγάλη ηλεκτρονική αγωγιμότητα προσεγγίζοντας έτσι την ημιμεταλλική συμπεριφορά.
- Οι υποκατεστημένοι περοβσκίτες διαθέτουν διαταραγμένα κρυσταλλικά πλέγματα στα οποία συμβαίνουν αλληλοαναιρούμενα φαινόμενα και επομένως είναι δύσκολο να προβλέψει κανείς σε θεωρητικό επίπεδο τη σχέση E_a – στοιχειομετρική αναλογία.
- Ως προς τις ηλεκτρικές ιδιότητες η καλύτερη επιλογή, μεταξύ των προς μελέτη ενώσεων, για κάθοδο σε SOFC θα ήταν το $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$.
- Ως προς το θερμικό συντελεστή διαστολής η καλύτερη επιλογή, μεταξύ των προς μελέτη ενώσεων, για κάθοδο σε SOFC θα ήταν το $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$.
- Λαμβάνοντας υπόψη τόσο το συντελεστή θερμικής διαστολής όσο και τις τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας στις θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFCs, η καλύτερη επιλογή για κάθοδο θα ήταν το $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$. Οι υποκατεστημένοι με Fe περοβσκίτες παρουσιάζουν πολύ υψηλότερες τιμές θερμικού συντελεστή και χαμηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τις αντίστοιχες υποκατεστημένες με Mn, γεγονός που καθιστά τη δεύτερη ομάδα ενώσεων καταλληλότερη, αφού η καλύτερη επιλογή θα ήταν ένα υλικό με χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολή και υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Το $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$ απορρίπτεται λόγω ημιμεταλλικής συμπεριφοράς. Επειδή ακριβώς πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι δύο ιδιότητες τα ακραία μέλη, δηλαδή το $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$ απορρίπτονται. Τα $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$ παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας ωστόσο χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής παρουσιάζει το $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$. Το $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$ παρουσιάζει αρκετά χαμηλή τιμή ενέργειας ενεργοποίησης (0,085eV) προσεγγίζοντας κατά κάποιο τρόπο την ημιμεταλλική συμπεριφορά. Επομένως, για όλους τους παραπάνω λόγους καλύτερη επιλογή θα ήταν το $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$.

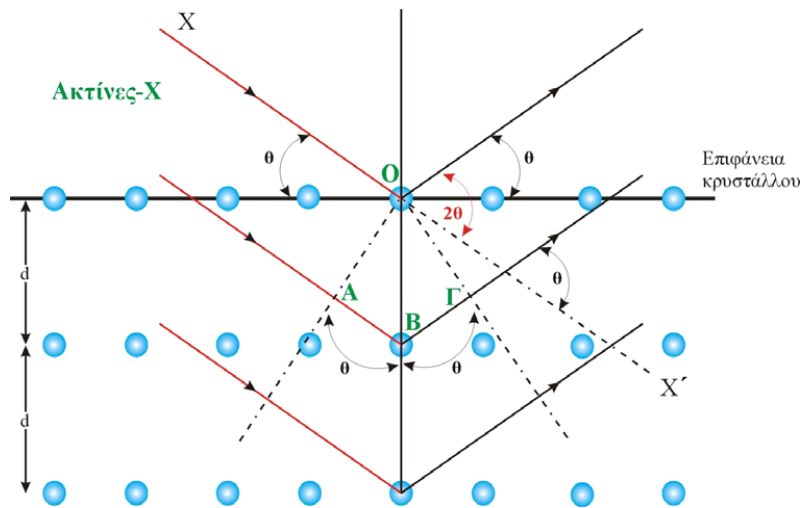
Παράρτημα

Περίθλαση ακτίνων – X (X – Ray Diffraction)

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν στα τέλη του 19ου αιώνα από τον Röntgen, ενώ η τεχνική της περίθλασης των ακτίνων – X από σκόνη (X-Ray powder diffraction, XRD) αναπτύχθηκε το 1913. Οι ακτίνες X έχουν μήκη κύματος της τάξης των Ångström και έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να μπορούν να εισχωρούν σε στερεά, γεγονός που τις καθιστά κατάλληλες για τον προσδιορισμό της εσωτερικής τους δομής. Οι εφαρμογές της τεχνικής XRD εκτείνονται από τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων (ποιοτικό και ποσοτικό) της κύριας μάζας των υλικών (bulk phases), έως στην παρακολούθηση και τον έλεγχο της κινητικής των μετατροπών των κρυσταλλικών φάσεων στην κύρια μάζα. Ένα βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί και *in situ*. [71] Τέλος, με την διερεύνηση των κορυφών περίθλασης και την κατανομή των ακτίνων –X σε χαμηλές γωνιές εξάγονται συμπεράσματα αναφορικά με την διασπορά μιας φάσης. [72, 73]

Γενικά, τα κρυσταλλικά υλικά έχουν την ιδιότητα να περιθλούν τις ακτίνες – X. Με τον όρο περίθλαση εννοούμε την ελαστική σκέδαση των φωτονίων των ακτίνων – X από τα άτομα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Οι γωνίες περίθλασης είναι διαφορετικές για κάθε ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων ενός κρυστάλλου, με αποτέλεσμα κάθε κρυσταλλική ένωση ή στοιχείο να δίνει, κατά την ακτινοβολήσή του με ακτίνες – X, το δικό του χαρακτηριστικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων – X (diffraction pattern). Το συγκεκριμένο διάγραμμα περιέχει κορυφές που αντιστοιχούν μόνο στις κρυσταλλικές ενώσεις του στερεού. Όσο μεγαλύτεροι είναι οι κρύσταλλοι μιας ουσίας τόσο πιο οξείες είναι και οι αντίστοιχες κορυφές, που θα εμφανιστούν στο διάγραμμα περίθλασης.

Η τεχνική βασίζεται στο γεγονός ότι, τα μήκη κύματος των ακτίνων –X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά πλέγματα, έτσι οι κρύσταλλοι δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες –X. Συνεπώς, όταν μια δέσμη ακτίνων –X προσπέσει σε ένα υλικό σκεδάζεται από άτομα που βρίσκονται σε διάφορα επίπεδα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.



Σχήμα 7: Περίθλαση ακτίνων-X από κρύσταλλο [40]

Συγκεκριμένα, στο σχήμα 7 βλέπουμε πως η δέσμη των ακτίνων-X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια και σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο κοκ. Οι μονοχρωματικές ακτίνες – X που μετά την περίθλαση τους θα βρεθούν στην ίδια φάση θα συμβάλλουν, με αποτέλεσμα την αύξηση της έντασής τους. Αντίθετα, ακτίνες – X που μετά την περίθλασή τους συμβάλλουν, αλλά βρίσκονται σε διαφορετική φάση προκαλούν μείωση της έντασής τους. [74][69]

Για να υπάρξει συμβολή ακτίνων – X στην ίδια φάση θα πρέπει να ισχύει η παρακάτω σχέση (6) την οποία πρότεινε ο **W. Bragg**:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (6)$$

όπου, n: μικρός ακέραιος αριθμός (πολύ συχνά, ίσος με την μονάδα).

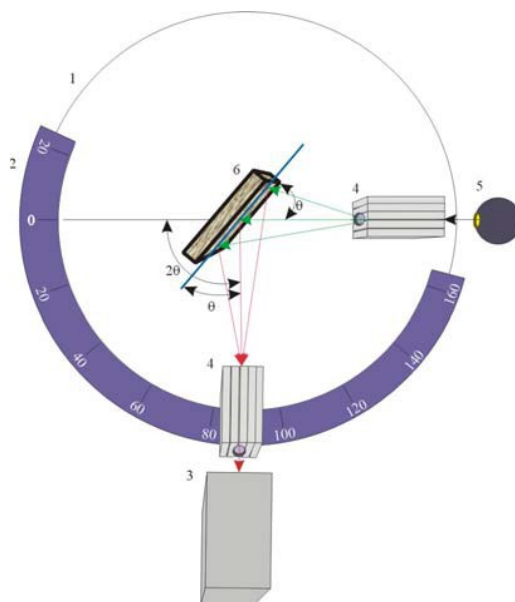
λ: το μήκος κύματος της προσπίπτουσας μονοχρωματικής δέσμης των ακτίνων –X.

d: η απόσταση μεταξύ των παράλληλων επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος.

θ: η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης των ακτίνων –X και της καθέτου στο επίπεδο του πλέγματος στην οποία θα συμβεί συμβολή των περιθλώμενων, από το υλικό, ακτίνων –X. Η γωνιά αυτή λαμβάνει καθορισμένες τιμές, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του εξεταζόμενου υλικού.

Συνοπτικά, η σχέση του Bragg (6) μας δείχνει τις γωνίες θ, στις οποίες θα συμβάλλουν και θα βρίσκονται στην ίδια φάση ακτίνες – X μήκους κύματος λ που έχουν υποστεί περίθλαση σε άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος, στο οποίο τα παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα έχουν μεταξύ τους απόσταση d. [74]

Η εφαρμογή της τεχνικής X.R.D. πραγματοποιείται από πλήρως αυτοματοποιημένα περιθλασίμετρα, τα οποία παρέχουν τη δυνατότητα πολύ καλής ανάλυσης ενός δείγματος σε σύντομο χρονικό διάστημα (π.χ. μισή ώρα). Στο παρακάτω Σχήμα 8 παρουσιάζεται το διάγραμμα ενός τυπικού περιθλασίμετρου ακτίνων – X, για δείγματα σε μορφή σκόνης.

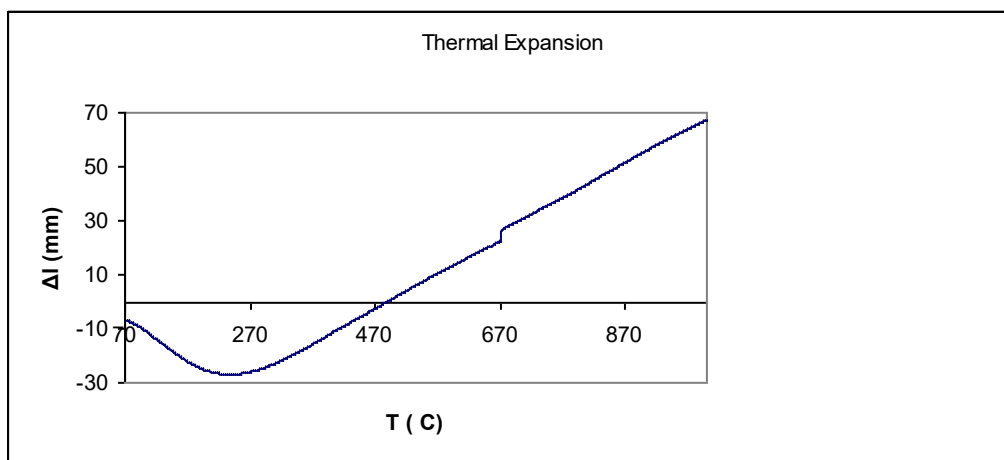


Σχήμα 8: Διαγραμματική αναπαράσταση τυπικού περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ. 1) Κύκλος περιθλασιμέτρου, 2) Κλίμακα γωνιακής θέσης ανιχνευτή, 3) Ανιχνευτής, 4) Ευθυγραμμιστές, 5) Πηγή ακτίνων-Χ, 6) Δείγμα. [75]

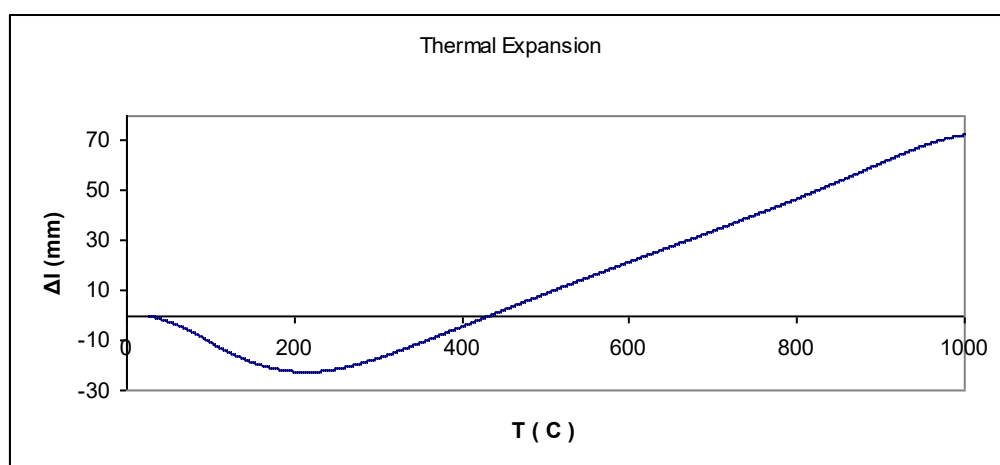
Η συσκευή που παριστάνεται στο Σχήμα 8 είναι εφοδιασμένη με μια πηγή ακτίνων – X, οι οποίες αφού περάσουν από κατάλληλο φίλτρο, προσπίπτουν ως μονοχρωματική δέσμη στο δείγμα. Ένας κινητός ανιχνευτής σαρώνει μια περιοχή γωνιών και μετρά την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της γωνίας 2θ η οποία σχηματίζεται από την προσπίπτουσα και την περιθλώμενη δέσμη. Η καταγραφή της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας έναντι της γωνίας 2θ αποτελεί το διάγραμμα περίθλασης του υλικού. Με αυτό και την εξίσωση Bragg υπολογίζονται οι αποστάσεις d των επιπέδων του πλέγματος, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε κρυσταλλική φάση.

Η American Society for Testing Materials (ASTM) έχει συγκεντρώσει δεδομένα διαγραμμάτων περίθλασης των περισσότερων κρυσταλλικών φάσεων, τα οποία χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων. Σε αντίθεση με τον ποιοτικό προσδιορισμό, ο ποσοτικός προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων σε ένα δείγμα με την τεχνική XRD, αν και εφικτός, δεν είναι ούτε εύκολος ούτε άμεσος.

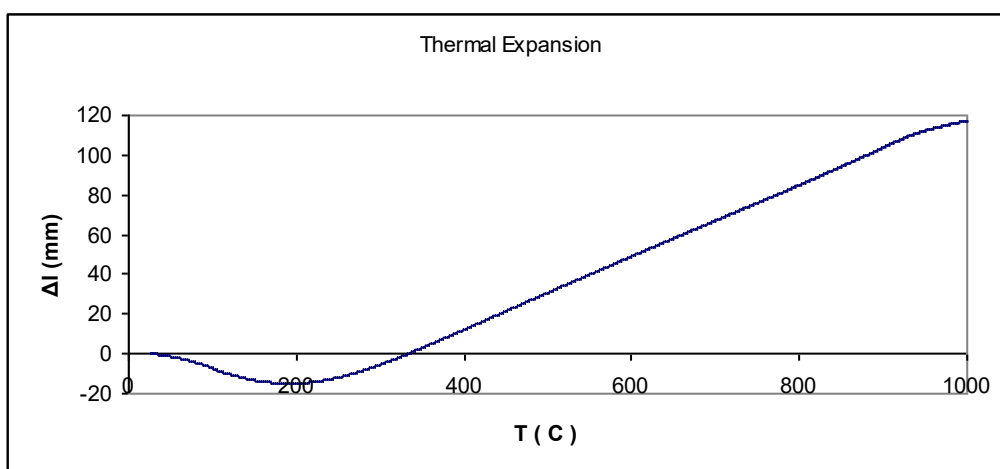
Πρόσθετα Γραφήματα



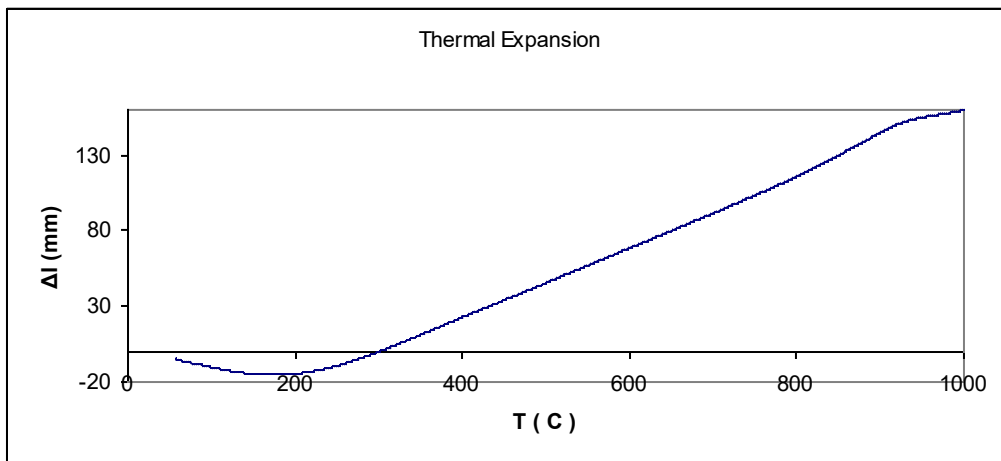
Γράφημα 10: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$



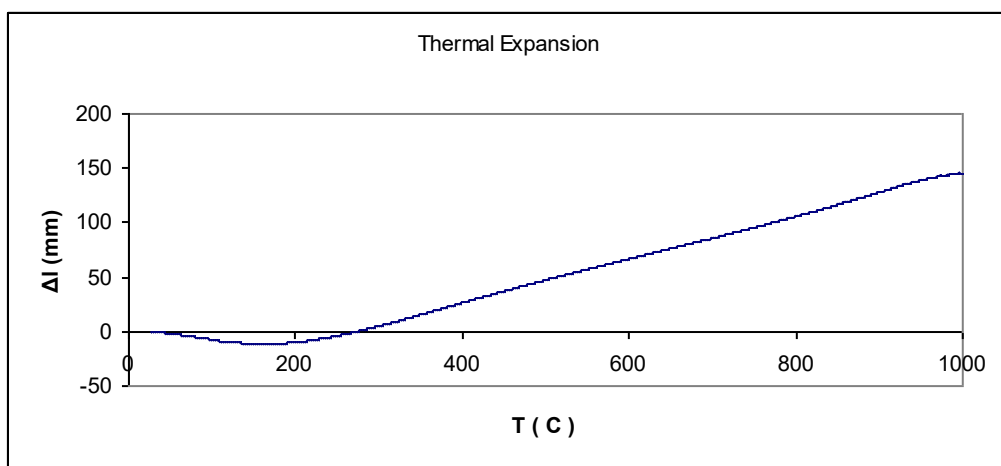
Γράφημα 11: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3\pm\delta}$



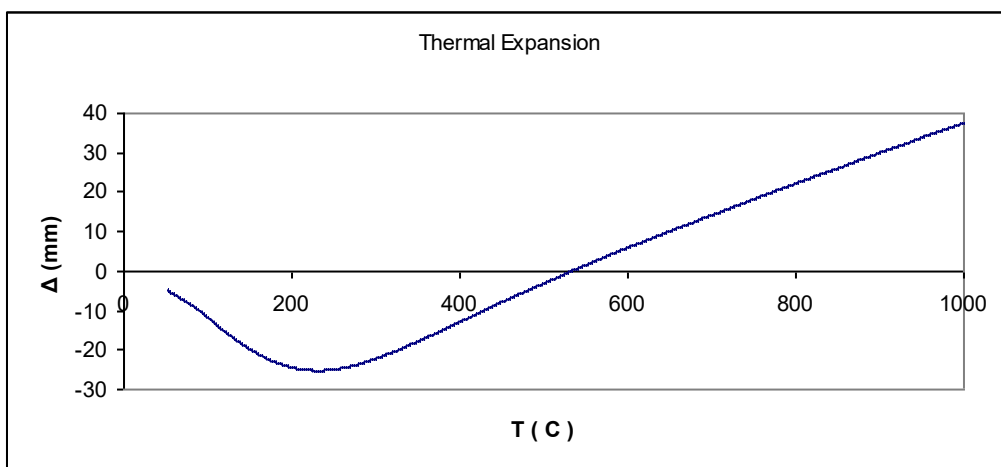
Γράφημα 12: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$



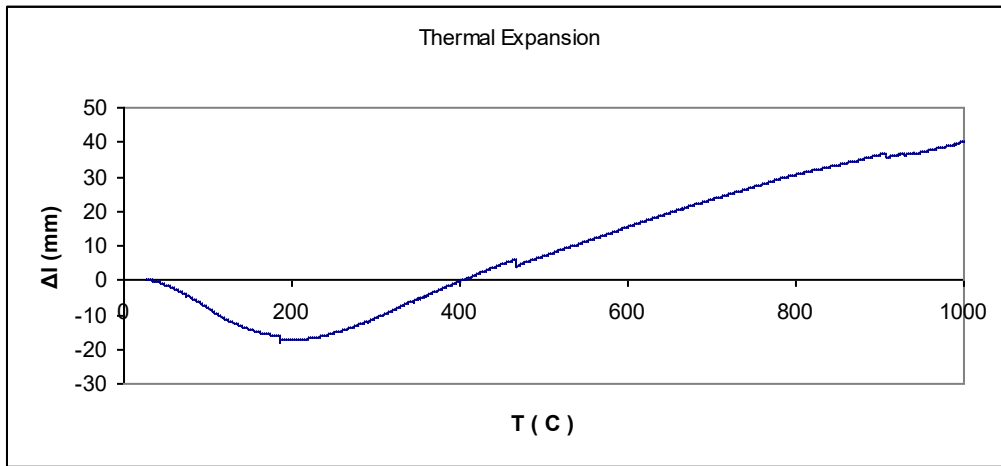
Γράφημα 13: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_{3\pm\delta}$



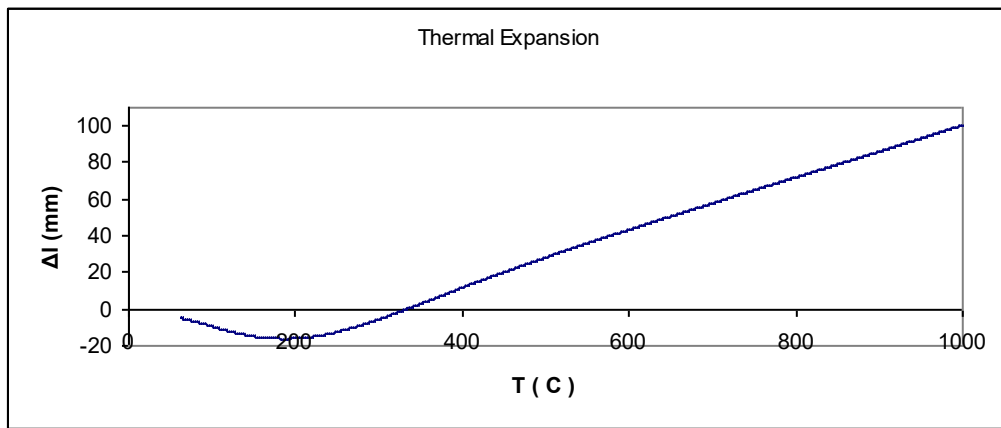
Γράφημα 14: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3\pm\delta}$



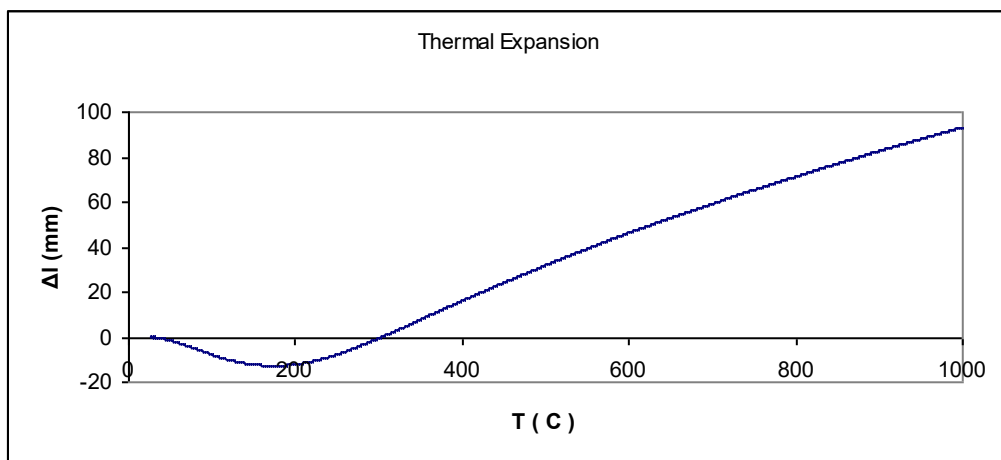
Γράφημα 15: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,2}Mn_{0,8}O_{3\pm\delta}$



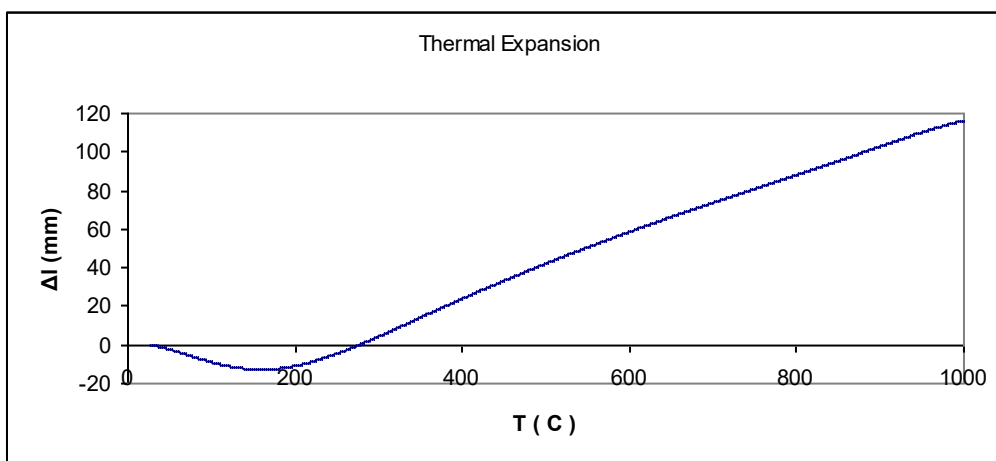
Γράφημα 16: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,4}Mn_{0,6}O_{3\pm\delta}$



Γράφημα 17: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,5}Mn_{0,5}O_{3\pm\delta}$



Γράφημα 18: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,6}Mn_{0,4}O_{3\pm\delta}$



Γράφημα 19: Μεταβολή μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας της ένωσης $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$

Πιθανές διαταραχές που παρατηρούνται σε κάποια από τα παραπάνω γραφήματα οφείλονται στο θορυβό που προκάλεσε η παράλληλη λειτουργία άλλης εργαστηριακής συσκευής (χρωματογράφος), η οποία ήταν τοποθετημένη αρκετά κοντά στο διασταλόμετρο.

Βιβλιογραφία

- [1] J. Mira, J. Rivas, M.P. Brejjo, M.A. Señaris Rodríguez, R.D. Sánchez, Effects of aging on the electrical resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{BxCoO}_3$ perovskites (B=Sr, Ca, Ba; $0.20 \leq x \leq 0.30$), *Sensors and Actuators A: Physical*, 81 (2000) 23-26.
- [2] A. Julian, E. Juste, P.M. Geffroy, V. Coudert, S. Degot, P. Del Gallo, N. Richet, T. Chartier, Elaboration of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}/\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (M=Ca, Sr and Ba) asymmetric membranes by tape-casting and co-firing, *Journal of Membrane Science*, 333 (2009) 132-140.
- [3] N. Gunasekaran, S. Rajadurai, J.J. Carberry, N. Bakshi, C.B. Alcock, Surface characterization and catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{AxMO}_3$ perovskite oxides. Part II. Studies on $\text{La}_{1-x}\text{BaxMnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) oxides, *Solid State Ionics*, 81 (1995) 243-249.
- [4] V. Stathopoulos, V. Sadykov, S. Pavlova, Y. Bepalko, Y. Fedorova, L. Bobrova, A. Salanov, A. Ishchenko, V. Stoyanovsky, T. Larina, V. Ulianitsky, Z. Vinokurov, V. Kriventsov, Design of functionally graded multilayer thermal barrier coatings for gas turbine application, *Surface and Coatings Technology*, 295 (2016) 20-28.
- [5] M.K. Koukou, G. Dogkas, M.G. Vrachopoulos, J. Konstantaras, C. Pagkalos, K. Lymperis, V. Stathopoulos, G. Evangelakis, C. Prouskas, L. Coelho, A. Rebola, Performance Evaluation of a Small-Scale Latent Heat Thermal Energy Storage Unit for Heating Applications Based on a Nanocomposite Organic PCM, *ChemEngineering*, 3 (2019).
- [6] A. Tremouli, P.K. Pandis, T. Kamperidis, V.N. Stathopoulos, C. Argirusis, G. Lyberatos, Performance assessment of a four-air cathode membraneless microbial fuel cell stack for wastewater treatment and energy extraction, *E3S Web Conf.*, 116 (2019).
- [7] G. Dogkas, J. Konstantaras, M.K. Koukou, V.N. Stathopoulos, L. Coelho, A. Rebola, Evaluating a prototype compact thermal energy storage tank using paraffin-based phase change material for domestic hot water production, *E3S Web Conf.*, 116 (2019).
- [8] A. Tremouli, P.K. Pandis, T. Kamperidis, V. Stathopoulos, C. Argirusis, G. Lyberatos, Operation and Electro(chemical) characterization of a microbial fuel cell stack fed with fermentable household waste extract, *Global NEST Journal*, 116 (2019) 3.
- [9] N. Vourdas, H. Jouhara, S.A. Tassou, V.N. Stathopoulos, Design criteria for coatings in next generation condensing economizers, *Energy Procedia*, 161 (2019) 412-420.
- [10] C.N. Elias, V.N. Stathopoulos, A comprehensive review of recent advances in materials aspects of phase change materials in thermal energy storage, *Energy Procedia*, 161 (2019) 385-394.
- [11] A. Tremouli, I. Karydogiannis, P.K. Pandis, K. Papadopoulou, C. Argirusis, V.N. Stathopoulos, G. Lyberatos, Bioelectricity production from fermentable household waste extract using a single chamber microbial fuel cell, *Energy Procedia*, 161 (2019) 2-9.
- [12] I. Iliopoulos, A. Karampekios, P.K. Pandis, N. Vourdas, H. Jouhara, S. Tassou, V.N. Stathopoulos, Evaluation of organic coatings for corrosion protection of condensing economizers, *Procedia Structural Integrity*, 10 (2018) 295-302.
- [13] V. Chalkia, N. Tachos, P.K. Pandis, A. Giannakas, M.K. Koukou, M.G. Vrachopoulos, L. Coelho, A. Ladavos, Vassilis N. Stathopoulos, Influence of organic phase change materials on the physical and mechanical properties of HDPE and PP polymers, *RSC Advances*, 8 (2018) 27438-27447.
- [14] M.K. Koukou, M.G. Vrachopoulos, N.S. Tachos, G. Dogkas, K. Lymperis, V. Stathopoulos, Experimental and computational investigation of a latent heat energy storage system with a staggered heat exchanger for various phase change materials, *Thermal Science and Engineering Progress*, 7 (2018) 87-98.
- [15] A. Milionis, C. Noyes, E. Loth, I.S. Bayer, A.W. Lichtenberger, V.N. Stathopoulos, N. Vourdas, Water-Repellent Approaches for 3-D Printed Internal Passages, *Materials and Manufacturing Processes*, 31 (2016) 1162-1170.
- [16] H. Gasparyan, C. Argirusis, C. Szepanski, G. Sourkouni, V. Stathopoulos, T. Kharlamova, V.A. Sadykov, S. Bebelis, Electrochemical Characterization of a $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ Electrode Interfaced with $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{5}\text{Al}_{10.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{26}$ Apatite-type Electrolyte, *ECS Transactions*, 25 (2019) 2681-2688.
- [17] H. Gasparyan, S. Neophytides, D. Niakolas, V. Stathopoulos, T. Kharlamova, V. Sadykov, O. Van der Biest, E. Jothinathan, E. Louradour, J.P. Joulin, S. Bebelis, Synthesis and characterization of doped apatite-type lanthanum silicates for SOFC applications, *Solid State Ionics*, 192 (2011) 158-162.
- [18] V. Sadykov, E. Sadvovskaya, A. Bobin, T. Kharlamova, N. Uvarov, A. Uliukhin, C. Argirusis, G. Sourkouni, V. Stathopoulos, Temperature-programmed C_{18}O_2 SSITKA for powders of fast oxide-ion conductors: Estimation of oxygen self-diffusion coefficients, *Solid State Ionics*, 271 (2015) 69-72.

- [19] T. Kharlamova, O. Vodyankina, A. Matveev, V. Stathopoulos, A. Ishchenko, D. Khabibulin, V. Sadykov, The structure and texture genesis of apatite-type lanthanum silicates during their synthesis by co-precipitation, *Ceramics International*, 41 (2015) 13393-13408.
- [20] P. Pandis, T. Kharlamova, V. Sadykov, V.N. Stathopoulos, Development of layered anode structures supported over Apatite-type Solid Electrolytes, *MATEC Web of Conferences*, 41 (2016).
- [21] P.K. Pandis, E. Xenogiannopoulou, P.M. Sakkas, G. Sourkouni, C. Argiris, V.N. Stathopoulos, Compositional effect of Cr contamination susceptibility of La_{9.83}Si_{6-x-y}Al_xFeyO_{26±δ} apatite-type SOFC electrolytes in contact with CROFER 22 APU, *RSC Advances*, 6 (2016) 49429-49435.
- [22] H.A. Liebhafsky, E.J. Cairns, *Fuel Cells and Fuel Batteries*, John Wiley and Sons, , New York, 1969.
- [23] W.G. Vielstich, H. A. ; Lamm, A. , *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, 2003.
- [24] U. Stimming, *Fossil Fuels*, in: S.-. Verlag (Ed.)2002.
- [25] C.G. Vayenas, R.D. Farr, Cogeneration of Electric Energy and Nitric Oxide, *Science*, 208 (1980) 593.
- [26] B.C.H. Steele, *High Conductivity Solid Ionic Conductors*, World Scientific Singapore 1989.
- [27] N.Q. Mihn, *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (1993).
- [28] A. Hammou, J. Guindet, *The CRC Handbook of Solid State Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, USA, 1997.
- [29] V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, T.V. Bakas, S.G. Neophytides, C.N. Costa, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, Comparative study of La–Sr–Fe–O perovskite-type oxides prepared by ceramic and surfactant methods over the CH₄ and H₂ lean-deNO_x, *Applied Catalysis B: Environmental*, 93 (2009) 1-11.
- [30] V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.K. Ladavos, Samarium Based High Surface Area Perovskite Type Oxides SmFe_{1-x}Al_xO₃ (X=0.00, 0.50, 0.95). Part I, Synthesis and Characterization of Materials, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 72 (2001) 43-48.
- [31] V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.K. Ladavos, Samarium Based High Surface Area Perovskite Type Oxides SmFe_{1-x}Al_xO₃ (X=0.00, 0.50, 0.95). Part II, Catalytic Combustion of CH₄, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 72 (2001) 49-55.
- [32] C.N. Costa, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.M. Efstathiou, An Investigation of the NO/H₂/O₂ (Lean-deNO_x) Reaction on a Highly Active and Selective Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ Catalyst, *Journal of Catalysis*, 197 (2001) 350-364.
- [33] V.N. Stathopoulos, C.N. Costa, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, The CH₄/NO/O₂ “Lean-deNO_x” Reaction on Mesoporous Mn-Based Mixed Oxides, *Topics in Catalysis*, 16 (2001) 231-235.
- [34] V.M. Goldschmidt, *Akad. Oslo I. Mat. Natur.*, 2 (1926) 7.
- [35] M. Robert Levy, *Imperial College of Science Technology and Medicine*, 2005, pp. 79-85.
- [36] C. Kittel, *Introduction on Solid State Ionics*, 2nd ed., John Wiley and Sons, NY, 1956.
- [37] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, Mixed ionic-electronic conductivity of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO_{3-δ} perovskite-type oxides, *Materials Research Bulletin*, 23 (1988) 51-58.
- [38] 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) 597-605.
- [39] R. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, 32 (1976) 751-767.
- [40] A. Petric, P. Huang, F. Tietz, Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 719-725.
- [41] V. Thangadurai, W. Weppner, Mixed potential protonic–electronic conductivity in the Dion–Jacobson-type layered perovskites in hydrogen-containing atmosphere and their application in ammonia sensors, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 175-183.
- [42] A. Evdou, V. Zaspalis, L. Nalbandian, La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} perovskites as redox materials for application in a membrane reactor for simultaneous production of pure hydrogen and synthesis gas, *Fuel*, 89 (2010) 1265-1273.
- [43] H.J. Wei, Y. Cao, W.J. Ji, C.T. Au, Lattice oxygen of La_{1-x}Sr_xMO₃ (M=Mn, Ni) and LaMnO_{3-αβ} perovskite oxides for the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 2509-2514.
- [44] Y. Lin, M.R. Pillai, D.M. Bierschenk, B.L. Stevens, S.A. Barnett, Methane Partial Oxidation Using A (La_{0.6}Sr_{0.4})(Ga_{0.8}Mg_{0.05}Co_{0.15})O_{3-δ} Membrane, *Catalysis Letters*, 124 (2008) 1-6.
- [45] V.N. Stathopoulos, T. Kuznetsova, O. Lapina, D. Khabibulin, P.K. Pandis, T. Krieger, Y. Chesalov, R. Gulyalev, V. Krivensov, T. Larina, V. Sadykov, Evolution of bulk and surface structures in stoichiometric LaAlO₃ mixed oxide prepared by using starch as template, *Materials Chemistry and Physics*, 207 (2018) 423-434.
- [46] T. Kuznetsova, T. Kriger, Y. Chesalov, A. Boronin, A. Ishchenko, P.K. Pandis, V. Krivensov, G. Litvak, T. Larina, V. Sadykov, V.N. Stathopoulos, Specific structural features of LnZrO_x (Ln: La, Sm) mixed oxides prepared by different methods, *Progress in Natural Science: Materials International*, 28 (2018) 437-446.
- [47] K.L. Ovanesyan, A.S. Kuzanyan, G.R. Badalyan, A.V. Yeganyan, R.V. Sargsyan, V.S. Kuzanyan, A.G. Petrosyan, V.S. Stathopoulos, Preparation and investigation of rare earth magnesium hexaaluminate solid solutions, *Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)*, 49 (2014) 220-227.

- [48] V. Chalkia, P. Pandis, V. Stathopoulos, Shape Forming of Ceramic Tubes for Electrochemical Reactors by Gel-Casting Method, *ECS Transactions*, 68 (2015) 2339-2348.
- [49] V. Chalkia, E. Marathoniti, V.N. Stathopoulos, A facile method for the preparation of ceramic beads with hierarchical porosity, *Ceramics International*, 43 (2017) 17238-17242.
- [50] C. du Fresne von Hohenesche, V. Stathopoulos, K.K. Unger, A. Lind, M. Lindén, Formation of hierarchically ordered silicas prepared by spray drying of nanosized spheres, in: F. Rodriguez-Reinoso, B. McEnaney, J. Rouquerol, K. Unger (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2002, pp. 339-346.
- [51] C.E. Salmas, V.N. Stathopoulos, P.J. Pomonis, H. Rahiala, J.B. Rosenholm, G.P. Androustopoulos, An investigation of the physical structure of MCM-41 novel mesoporous materials using a corrugated pore structure model, *Applied Catalysis A: General*, 216 (2001) 23-39.
- [52] C.M. Damaskinos, M.A. Vasiliades, V.N. Stathopoulos, A.M. Efstathiou, The Effect of CeO₂ Preparation Method on the Carbon Pathways in the Dry Reforming of Methane on Ni/CeO₂ Studied by Transient Techniques, *Catalysts*, 9 (2019).
- [53] N.T.H. Le, J.M. Calderón-Moreno, M. Popa, D. Crespo, L. Van Hong, N.X. Phuc, LaNiO₃ nanopowder prepared by an 'amorphous citrate' route, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 403-407.
- [54] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenber, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *Journal of Membrane Science*, 320 (2008) 13-41.
- [55] A. Ianculescu, D. Berger, M. Viviani, C.E. Ciomaga, L. Mitoseriu, E. Vasile, N. Drăgan, D. Crișan, Investigation of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics prepared from powders synthesized by the modified Pechini route, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 3655-3658.
- [56] J.D.G. Fernandes, D.M.A. Melo, L.B. Zinner, C.M. Salustiano, Z.R. Silva, A.E. Martinelli, M. Cerqueira, C. Alves Júnior, E. Longo, M.I.B. Bernardi, Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO₃ perovskite via Pechini method, *Materials Letters*, 53 (2002) 122-125.
- [57] M. Pechini, Patent, U.S.A., 1967.
- [58] F. Tietz, I. Arul Raj, M. Zahid, D. Stöver, Electrical conductivity and thermal expansion of La_{0.8}Sr_{0.2}(Mn,Fe,Co)O_{3-δ} perovskites, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1753-1756.
- [59] T.S. Stefanik, *Electrical Properties and defect Structure of Praseodymium – Cerium Oxide Solid Solutions*, Massachusetts Institute of Technology, 2003
- [60] E. Béchade, I. Julien, T. Iwata, O. Masson, P. Thomas, E. Champion, K. Fukuda, Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 2717-2724.
- [61] M. Mori, N.M. Sammes, Sintering and thermal expansion characterization of Al-doped and Co-doped lanthanum strontium chromites synthesized by the Pechini method, *Solid State Ionics*, 146 (2002) 301-312.
- [62] V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, C.N. Costa, S. Neophytides, P. Falaras, A.M. Efstathiou, P.J. Pomonis, Catalytic activity of high surface area mesoporous Mn-based mixed oxides for the deep oxidation of methane and lean-NO_x reduction, in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2000, pp. 1529-1534.
- [63] V.N. Stathopoulos, D.E. Petrakis, M. Hudson, P. Falaras, S.G. Neofytides, P.J. Pomonis, Novel Mn-based Mesoporous Mixed Oxidic Solids, in: K.K. Unger, G. Kreysa, J.P. Baselt (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2000, pp. 593-602.
- [64] V.N. Stathopoulos, P.J. Pomonis, Low-temperature synthesis of spinels MAI₂O₄ (M=Mg, Co, Ni, Cu, Zn) prepared by a sol-gel method, in: P.G. Koutsoukos (Ed.) *Trends in Colloid and Interface Science XV*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001, pp. 17-21.
- [65] E.K. Galanos, D.E. Petrakis, V.N. Stathopoulos, P.J. Pomonis, D.P. Labou, A.T. Sdoukos, Synthesis, structure and surface properties of some mesoporous cero-phosphoro-aluminates, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (2002) 3894-3901.
- [66] P. Trens, J.W. Peckett, V.N. Stathopoulos, M.J. Hudson, P.J. Pomonis, Phosphotungstate anions supported on spherical beads of carbon as highly efficient catalysts for the dehydration of propan-2-ol to propene, *Applied Catalysis A: General*, 241 (2003) 217-226.
- [67] D. Wright, C.L. Liu, D. Stanley, H.C. Chen, J.H. Fang, Xrays: A fuzzy expert system for qualitative XRD analysis, *Computers & Geosciences*, 19 (1993) 1429-1443.
- [68] M.u. Manual, *Crystal Impact*.
- [69] A. Mineshige, M. Inaba, T. Yao, Z. Ogumi, K. Kikuchi, M. Kawase, Crystal Structure and Metal-Insulator Transition of La_{1-x}Sr_xCoO₃, *Journal of Solid State Chemistry*, 121 (1996) 423-429.
- [70] 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}FeyO₃. Part 1. The system La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}FeyO₃, *Solid State Ionics*, 76 (1995) 259-271.
- [71] J.W. Niemantverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, VCH 1995.
- [72] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X – Ray Diffraction Procedures*, 2nd ed., Wiley New York, 1974.
- [73] Σ. Βολιώτης, *Σύγχρονες μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση*, Α. Πνευματικός, Αθήνα 1980.

- [74] W.F. Smith, Principles of Materials Science and Engineering, 2nd ed., McRaw Hill1990.
- [75] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics (1993) ed. , 74th ed., CRC Press, London.