



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

➤ random walk

Η μέθοδος *random walk*: άμεση μέθοδος υπολογισμού που εύκολα καταλήγει κανείς στις εξισώσεις

$$f = 1 + \langle \cos \theta' \rangle \quad [2.58]$$

$$f = \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 - \langle \cos \theta \rangle} \quad [2.57]$$

όταν ικανοποιείται κάποια συγκεκριμένη συμμετρία.

Ο υπολογισμός της γωνίας θ βασίζεται στις πιθανότητες της επιστροφής της ατέλειας στις υπάρχουσες κενές θέσεις μετά από το συνολικό αριθμό πιθανών αλμάτων των κενών θέσεων.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

➤ numerical simulation

Η μέθοδος *υπολογιστικής προσομοίωσης (numerical simulation)*: αυτή η μέθοδος έχει εξελιχθεί σε μεγάλο βαθμό με τη διαθεσιμότητα ισχυρών ηλεκτρονικών υπολογιστών. Τυχαίοι αριθμοί σχεδιάζονται έτσι ώστε να προσομοιώνουν τα ατομικά μονοπάτια (Monte Carlo simulations) και να υπολογίζουν το $\langle X^2 \rangle$ και κατόπιν τον συντελεστή συσχέτισης f σύμφωνα με τη σχέση:

$$f = \frac{\langle X^2 \rangle_{\text{actual}}}{\langle X^2 \rangle_{\text{random}}} \quad [2.55]$$

Η παρούσα μέθοδος είναι πολύ αποτελεσματική **αλλά δεν** δίνει αναλυτικές εκφράσεις παρά **μόνο** αριθμητικά αποτελέσματα. Επίσης, απαιτείται μεγάλη υπολογιστική δύναμη λόγω του μεγάλου χρόνου υπολογισμού.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Υπολογισμός συντελεστών διάχυσης

$$\langle X^2 \rangle = \langle r_i^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 = 6Dt + B_i \quad [2.83]$$

$\langle X^2 \rangle$: mean square displacement

t: calculation time

D: Diffusivity

B_i : Thermal factor arising from thermal vibrations



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αξία των συντελεστών συσχέτισης που αναφέραμε πιο πάνω είναι ότι επιτρέπουν να εκτιμηθούν οι συντελεστές διάχυσης στερεών που έχουμε ελάχιστες ή καθόλου πληροφορίες. Για παράδειγμα:

Όταν σχεδιάζονται καινούρια πειράματα για ένα νέο υλικό, οι παραπάνω τεχνικές και κανόνες μπορούν να βοηθήσουν έτσι ώστε να επιλεγεί μία πειραματική τεχνική και κατάλληλες θερμικές διεργασίες.

Οι συσχετίσεις θα πρέπει να συμπεριληφθούν με πολλή προσοχή προς αποφυγή λαθών. Βέβαια σε μερικές περιπτώσεις τα λάθη αυτά είναι μικρά.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συσχετίσεις έχουν διαμορφωθεί για περιπτώσεις αυτοδιάχυσης



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Ας δούμε λοιπόν, πως εφαρμόζονται όλα τα παραπάνω στη διάχυση σε ένα πρόγραμμα (project) κατασκευής ενός fuel cell

Καινοτομίες έχουν γίνει:

- στην τεχνολογία των προηγμένων κεραμικών και
- στην επιστήμη της στερεής κατάστασης



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Γρήγοροι ιοντικοί αγωγοί:

Υψηλή ροή ιόντων στην στερεά κατάσταση

Αγωγοί ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) χρησιμοποιούνται ως:

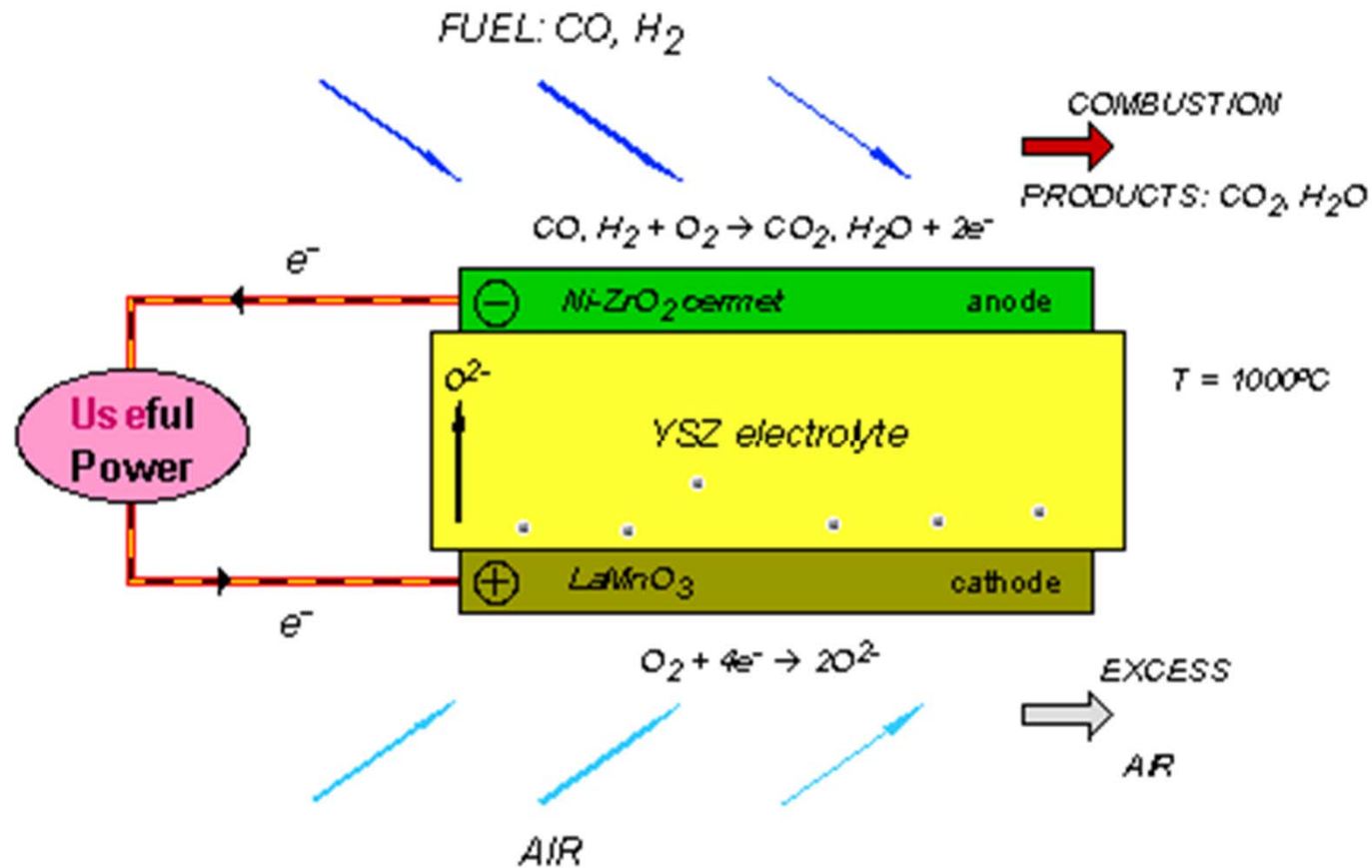
- Αισθητήρες αερίου οξυγόνου (Oxygen gas sensors)
- Αντλίες οξυγόνου (Oxygen pumps)
- Ηλεκτρολύτες σε SOFC (Electrolytes in Solid Oxide Fuel Cells)



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αρχή λειτουργίας Solid Oxide Fuel Cell

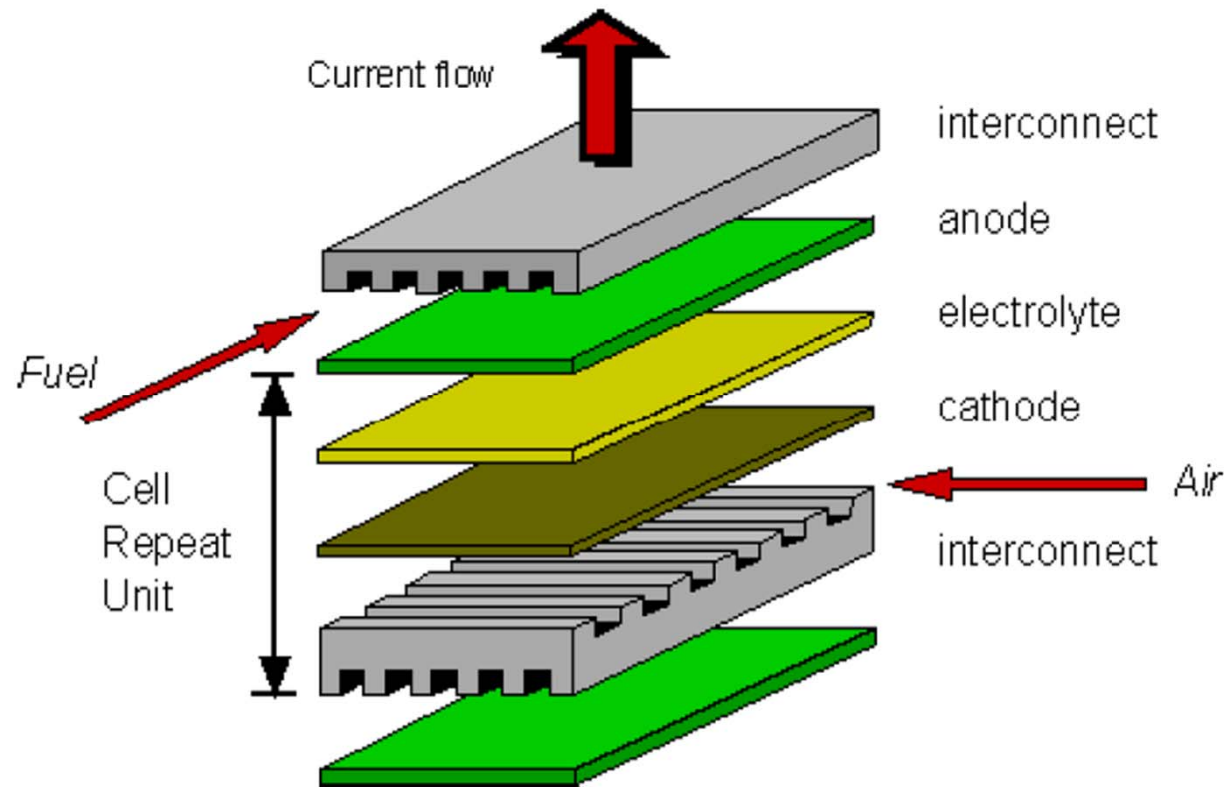




5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Επίπεδος (Planar) σχεδιασμός SOFC (former Siemens)



- προβλήματα με μόνωση
- μικρότερη απόδοση από τον σωληνωτό σχεδιασμό
- ... αλλά ευκολότερη κατασκευή



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Απαιτούμενες ιδιότητες των τμημάτων του κελιού

Κάθοδος:

πρέπει να άγει τα ιόντα οξυγόνου ΚΑΙ τα ηλεκτρόνια
(mixed ionic/electronic conductors)

Άνοδος:

πρέπει να άγει τα ιόντα οξυγόνου, τα ηλεκτρόνια και να είναι καταλυτικά ενεργή
(CERMET – Ni/YSZ)

Ηλεκτρολύτης:

πρέπει να άγει τα ιόντα οξυγόνου και να ΕΜΠΟΔΙΖΕΙ τα ηλεκτρόνια
(pure ionic conductor)

Συνδετικό (Interconnector):

Συλλέκτης ρεύματος (electronic conductor)



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Υλικά (συνθέσεις) των τμημάτων του κελιού

Ηλεκτρολύτης

YSZ, yttria stabilised zirconia, LSGM, GDC, Lanthanum Silicate based apatites

Άνοδος

YSZ+Ni-CerMet (σύνθετα κεραμικού-μετάλλου)

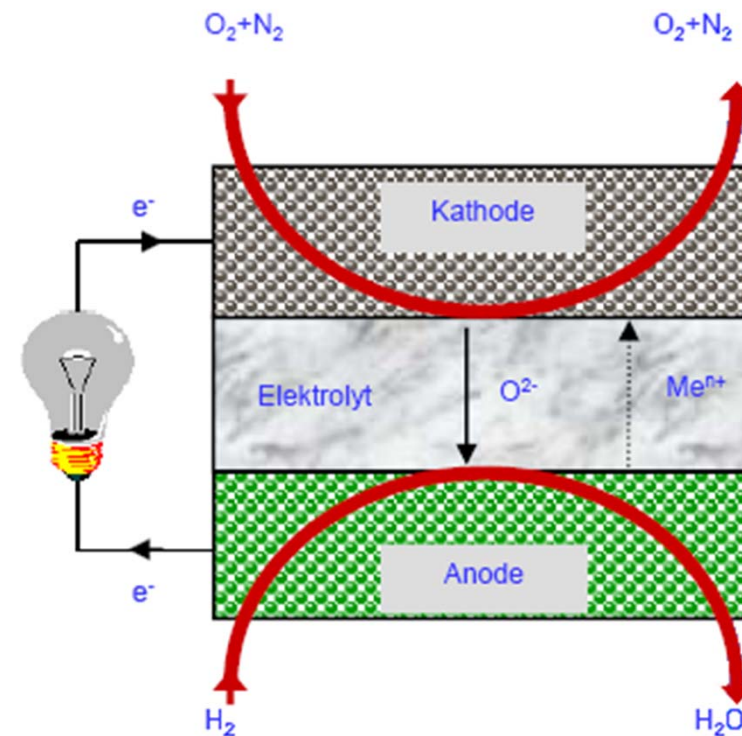
Κάθοδος

Περοβσκίτες, π.χ. LSM, LSCF, ...

(LSM: LaSrMnO_3 , LSCF: LaSrCoFeO_3)

Συνδετικό (Interconnector)

Κράματα μετάλλων υψηλής θερμοκρασίας ή και κεραμικά με Cr





5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μελλοντική ανάπτυξη των SOFCs

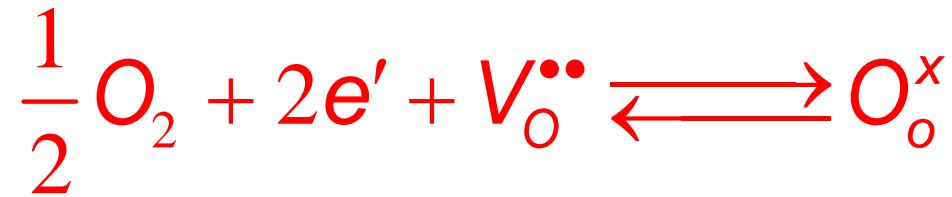
- Για να παρέχει ο ηλεκτρολύτης YSZ επαρκή ιοντική αγωγιμότητα, πρέπει να θερμανθεί σε υψηλή θερμοκρασία (900-1000°C).
- Μία μικρότερη θερμοκρασία λειτουργίας μεταξύ 600 και 800°C θα εξασφάλιζε μία καλύτερη ολική αποδοτικότητα και μία μείωση των θερμικών τάσεων στις δομές των κεραμικών, που θα οδηγούσε σε μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του κελιού.
- Για τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας, είτε πρέπει να βελτιωθεί η αγωγιμότητα της YSZ είτε πρέπει να κατασκευαστούν άλλα υλικά που θα αντικαταστήσουν την YSZ.
- Τα κεραμικά υλικά που ερευνώνται είναι Gd-doped CeO₂, Ba₂In₂O₅ και (Sr,Mg)-doped LaGaO₃ (LSGM).



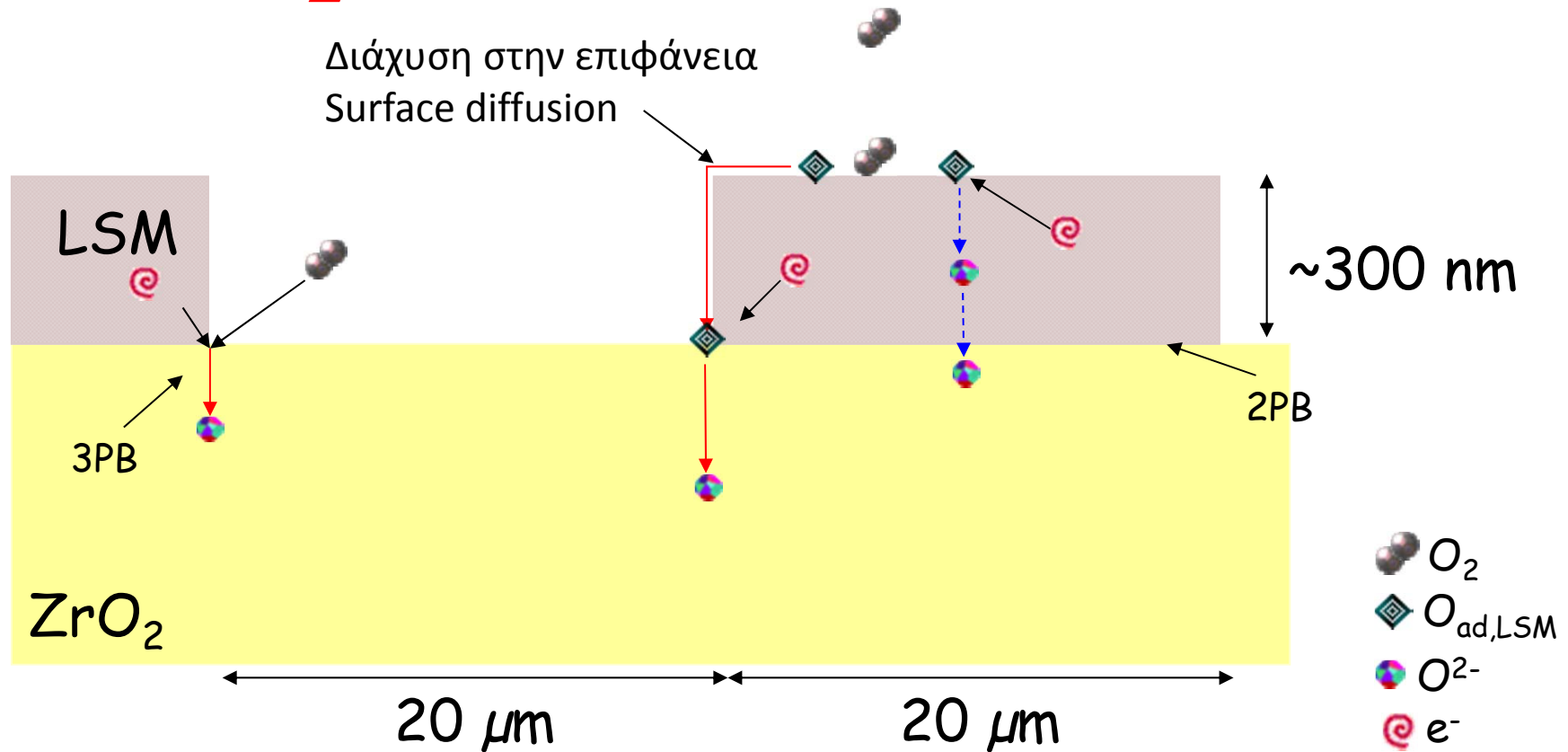
5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μηχανισμός αναγωγής και διάχυσης οξυγόνου σε μεικτούς αγωγούς



Διάχυση στην επιφάνεια
Surface diffusion

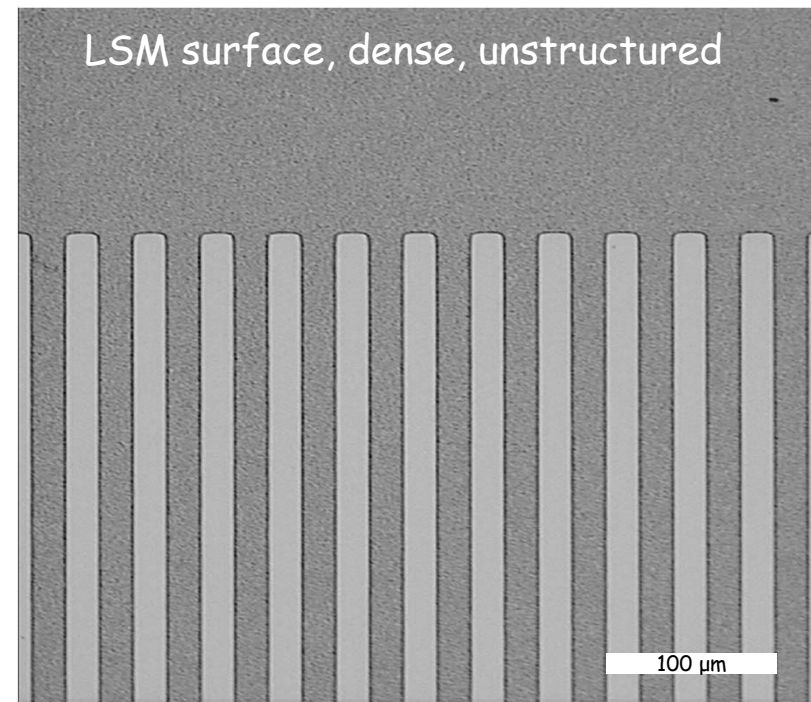
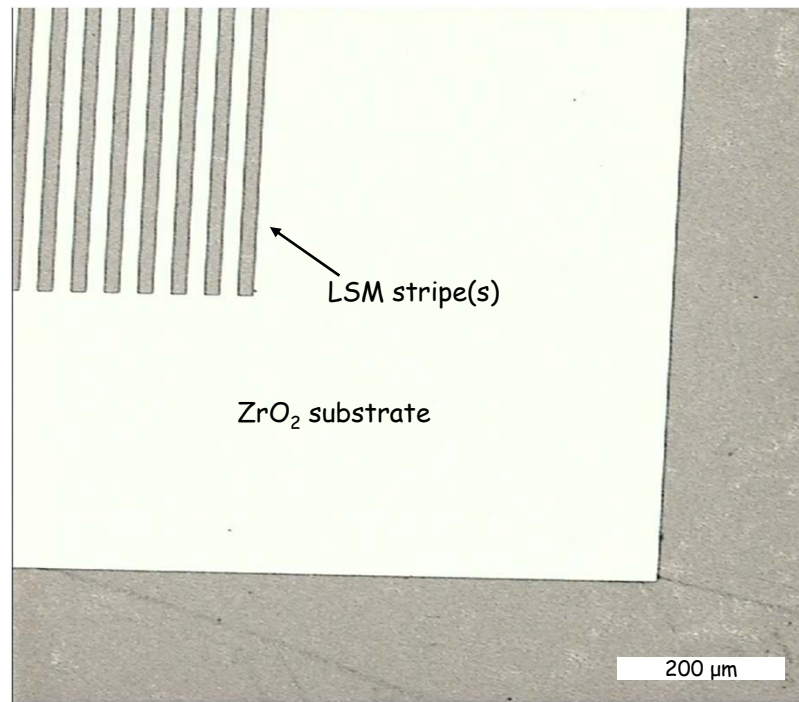




5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



PLD του LSM σε YSZ σε στους 800 °C



LSM stripes 20 μm wide
LSM layer ~ 300 nm thick



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



FEM calculation of oxygen diffusion profiles

Υπολογισμός των προφίλ της διάχυσης οξυγόνου με τη μέθοδο των Πεπερασμένων στοιχείων

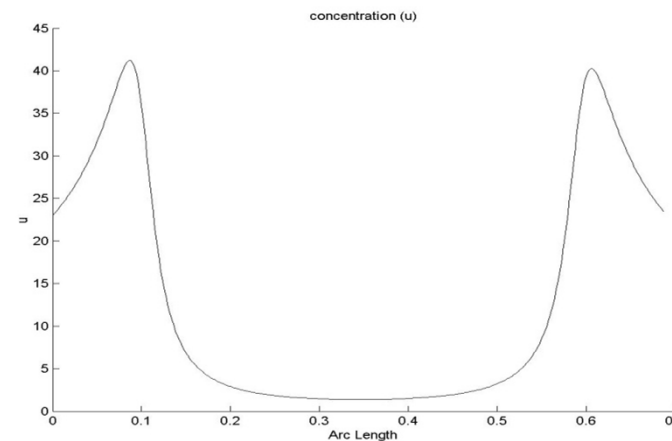
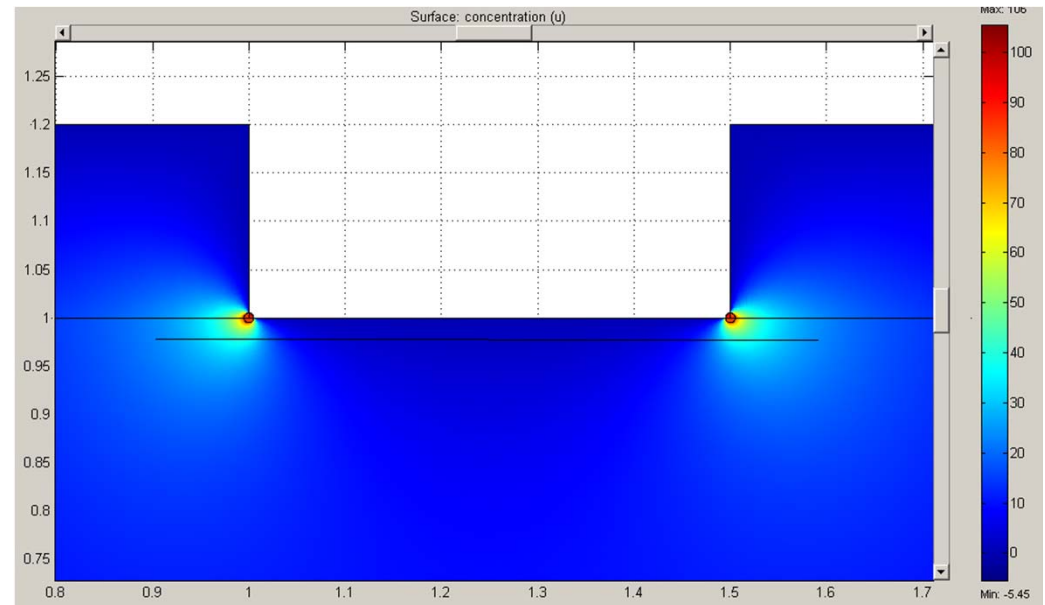
Line source στα 2PB

$$D_{YSZ} \gg D_{LSM}$$

$$k_1 \text{ σε 2PB (LSM/YSZ)} = \infty$$

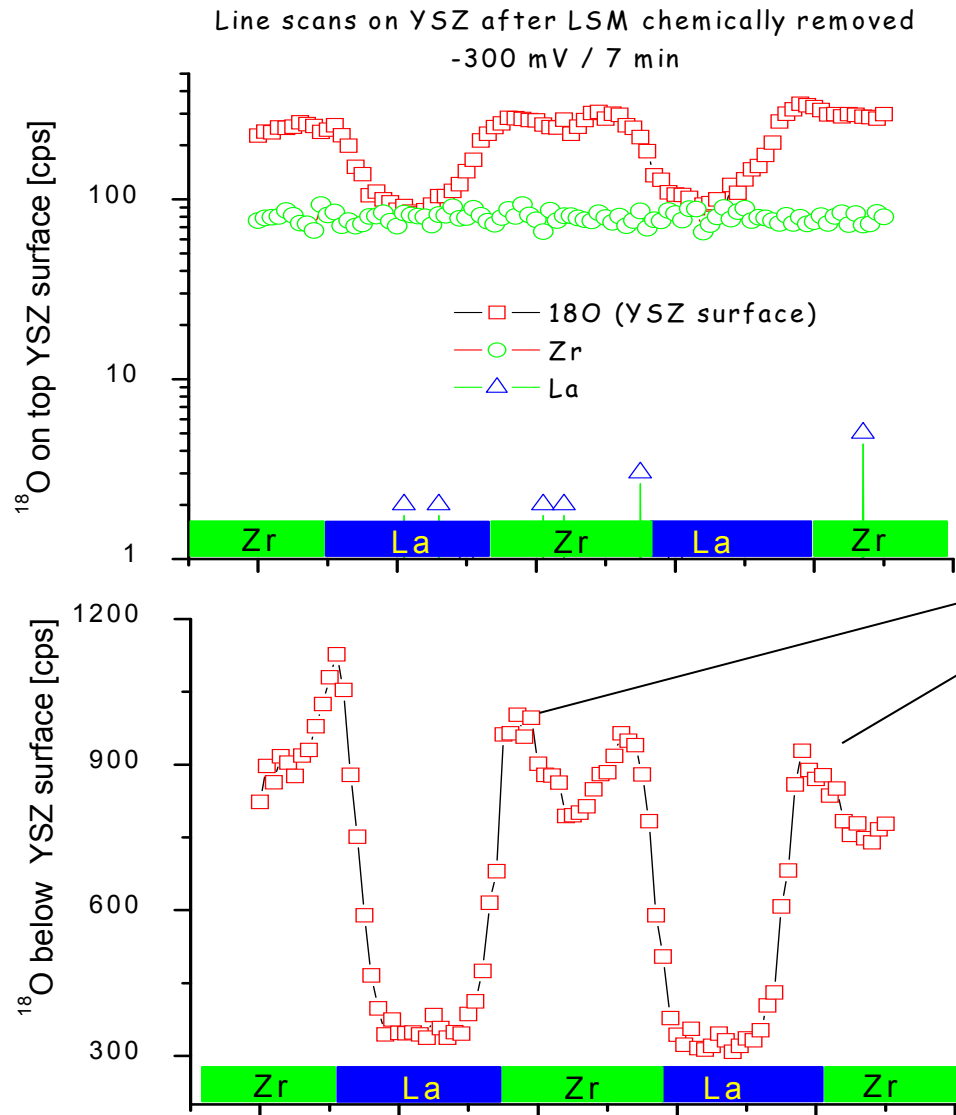
$$k_2 \text{ σε 2PB (}^{18}\text{O/LSM)} = \infty$$

$$k_3 \text{ σε 2PB (}^{18}\text{O/YSZ)} = 0$$



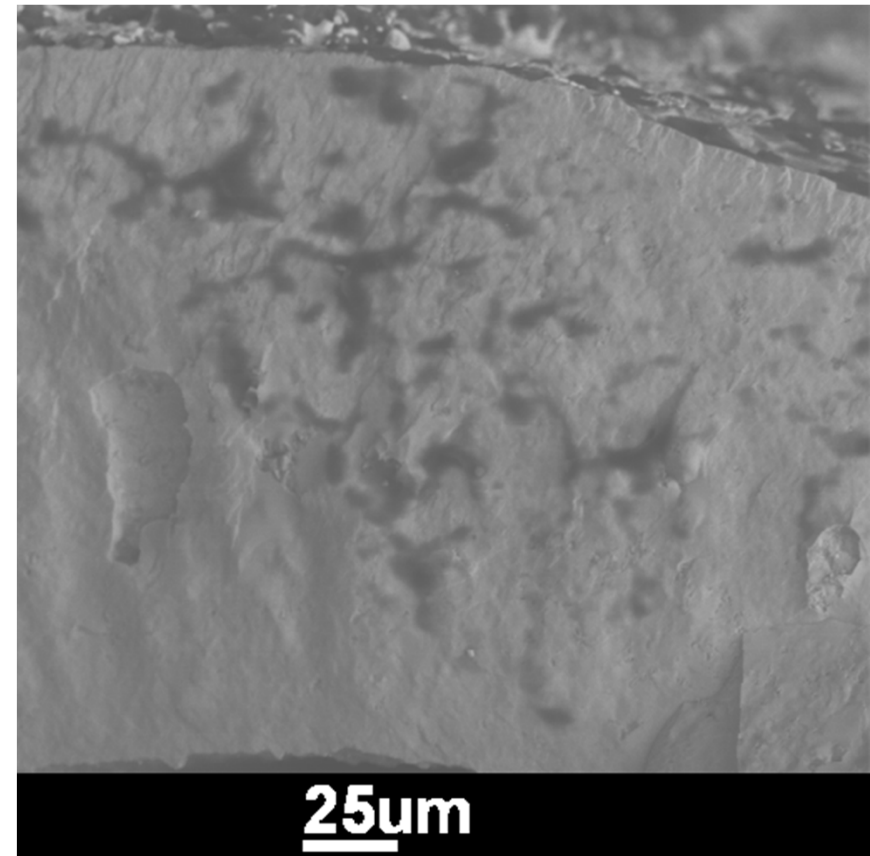
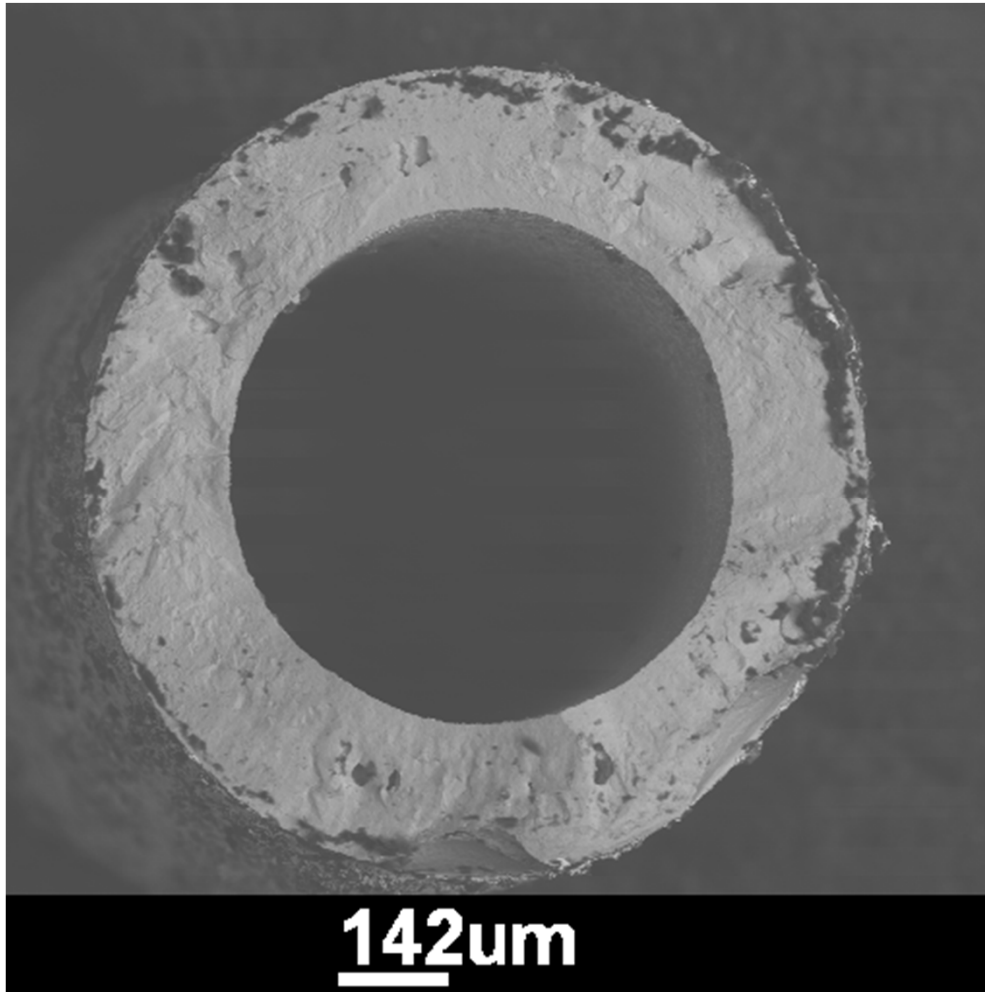


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION





5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



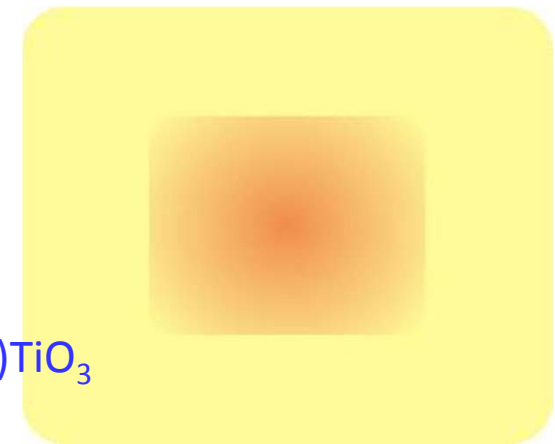


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μεμβράνες διαχωρισμού οξυγόνου - Αισθητήρες οξυγόνου

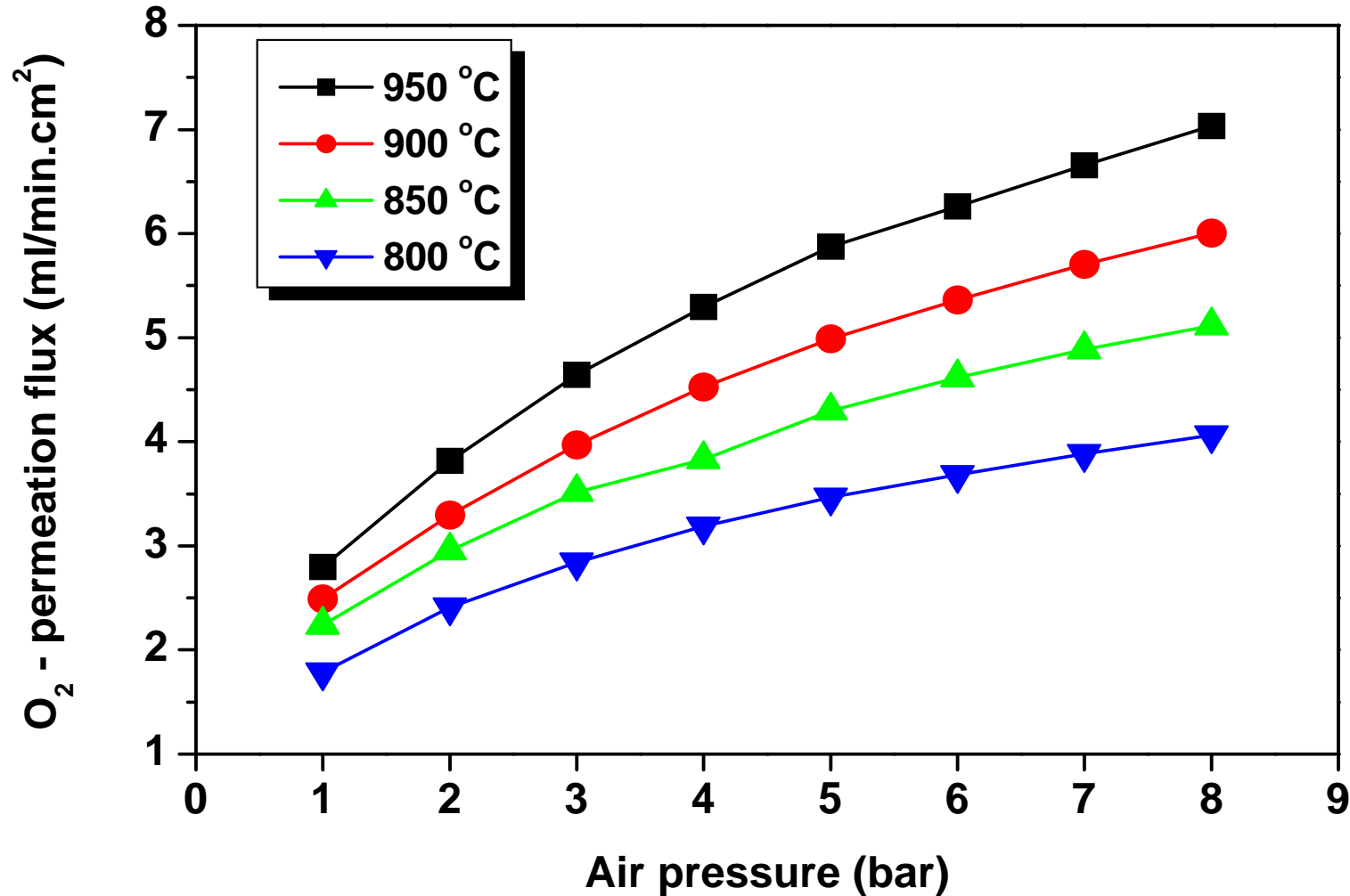
- *Αμφιπολική διάχυση (ambipolar diffusion)*
 - Αναγωγή οξυγόνου στη επιφάνεια ($O_2 + 4 e^- \rightarrow 2 O^{2-}$)
 - Μεταφορά προς την πλευρά χαμηλού ηλεκτροχημικού δυναμικού O_2
 - Αντίδραση ιόντων είτε μεταξύ τους ($2 O^{2-} \rightarrow O_2 + 4 e^-$) είτε π.χ. με μεθάνιο (παραγωγή H_2+CO)
 - Απελευθέρωση ηλεκτρονίων κατά τη αντίδραση οξείδωσης
 - Μεταφορά των ηλεκτρονίων προς την αντίθετη πλευρά όπου καταναλώνονται στην αντίδραση αναγωγής



Ambipolar diffusion in $Sr(Fe)TiO_3$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



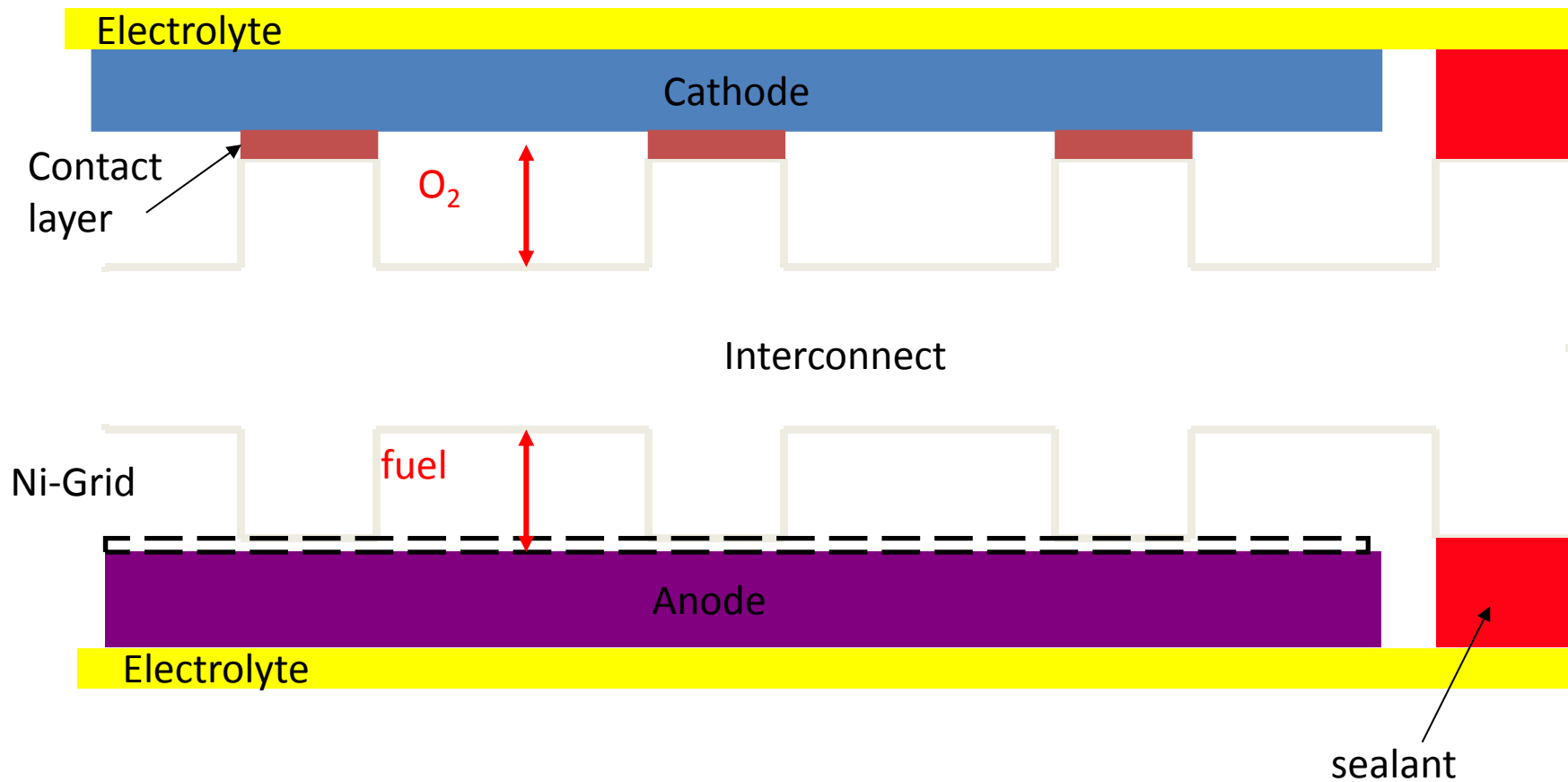
Η διαπερατότητα οξυγόνου ως συνάρτηση της πίεσης του αέρα και της θερμοκρασίας .
Επιφάνεια μεμβράνης: 3.52 cm², sweep gas flow rate: 75 ml/min, air flow rate: 300 ml/min



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Διεπιφάνειες αντιδράσεων σε στοίβες κελιών - Reaction interfaces in a stack





5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Στρώματα επαφής - Contacting layers – bond coats

Δεν είναι ηλεκτροχημικά σημαντικά για την απόδοση ενός SOFC

Αλλά

Εξασφαλίζουν την επαφή ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και στο συνδετικό για τη ροή ρεύματος

Κάθοδος:

Πτώση τάσης στη διεπιφάνεια καθόδου/συνδετικού

(cathode/interconnect)

στρώματα περοβσκιτών

→ Απώλειες απόδοσης (performance losses)

άνοδος:

πλέγμα Ni

πάστα Ni



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Μονωτικά - Sealants



Τα **υαλοκεραμικά** (Glass-ceramics) μονωτικά πρέπει να :

- είναι ηλεκτρικοί μονωτές ($R > 2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- είναι αδιάβροχα ($qL < 10^{-7} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$)
- είναι ίδιου συντελεστή γραμμικής διαστολής CTE ($\alpha \sim 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
- έχουν καλή συνάφεια με ατσάλι και ηλεκτρολύτη
- έχουν πλαστικότητα στη θερμοκρασία ένωσης ($\eta \sim 10^5 - 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)
- είναι χημικώς σταθερά σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες και σε ατμόσφαιρες με υγρασία

Υποβάθμιση (Degradation) εξαιτίας χημικών αλληλεπιδράσεων στις διεπιφάνειες

Lahl et al., J ECS, 149(5) A607-A614 (2002)

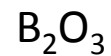
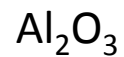


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Μονωτικά - Sealants



Γυαλιά και υαλοκεραμικά (Glasses and glass ceramics) με διαφορετικό περιεχόμενο οξειδίων μετάλλων όπως....



...

Lahl et al., J ECS, 149(5) A607-A614 (2002)



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Εσωτερικές αντιδράσεις - Internal Reactions

Οξείδωση των **μεταλλικών συνδετικών (metallic interconnects)**

→ Σχηματισμός στρωμάτων μόνωσης

Demixing (Αποδιαχωρισμός)

Ο διαχωρισμός φάσης των κεραμικών συνδετικών
(Phase separation of **ceramic interconnects**) **είναι δυνατός;**

Ναι με:

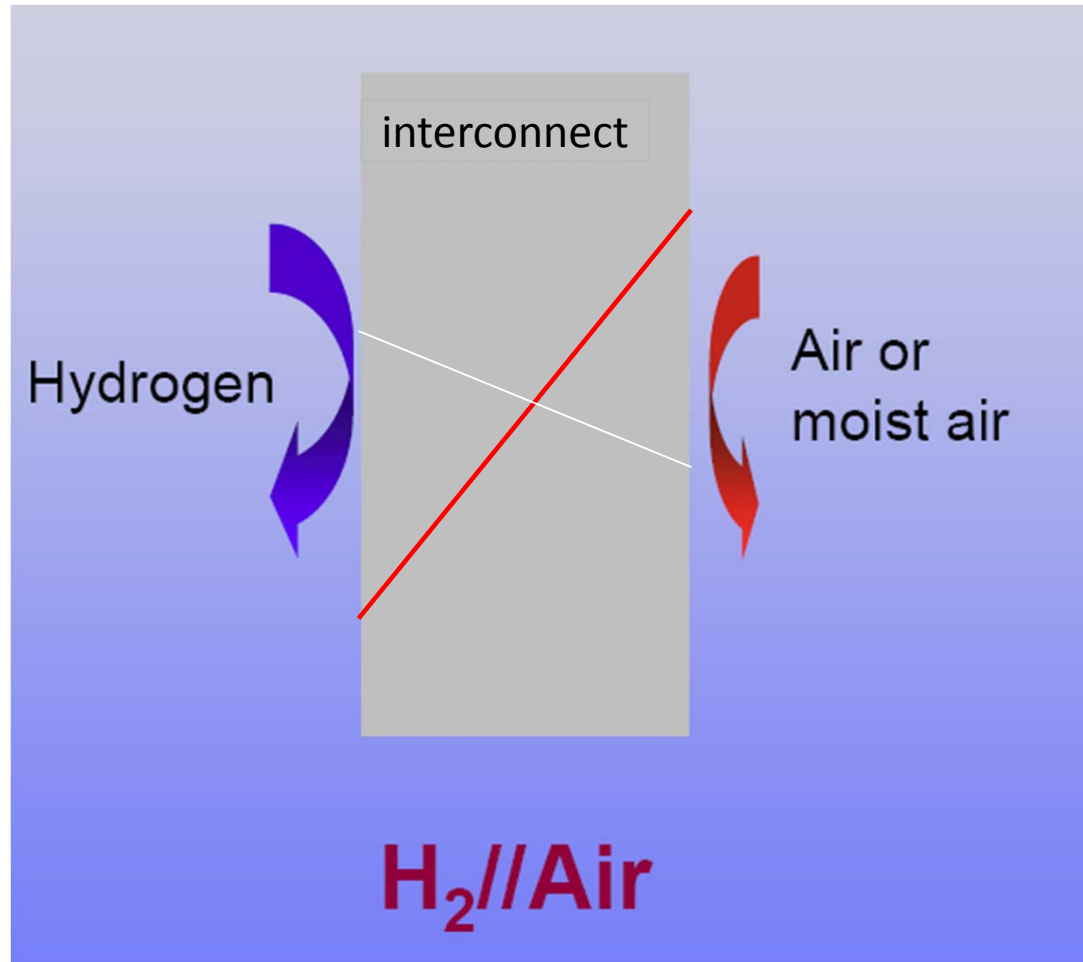
- Υψηλή βαθμίδα χημικού δυναμικού
- Μεγάλες διαφορές στους συντελεστές διάχυσης των συστατικών στο ανιοντικό και κατιοντικό υποπλέγμα (anionic and cationic sublattice)



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Βαθμίδα χημικού δυναμικού οξυγόνου – Oxygen chemical potential gradient



Δημιουργία βαθμίδας χημικού δυναμικού (μ) gradient για κάθε συστατικό στο πλέγμα

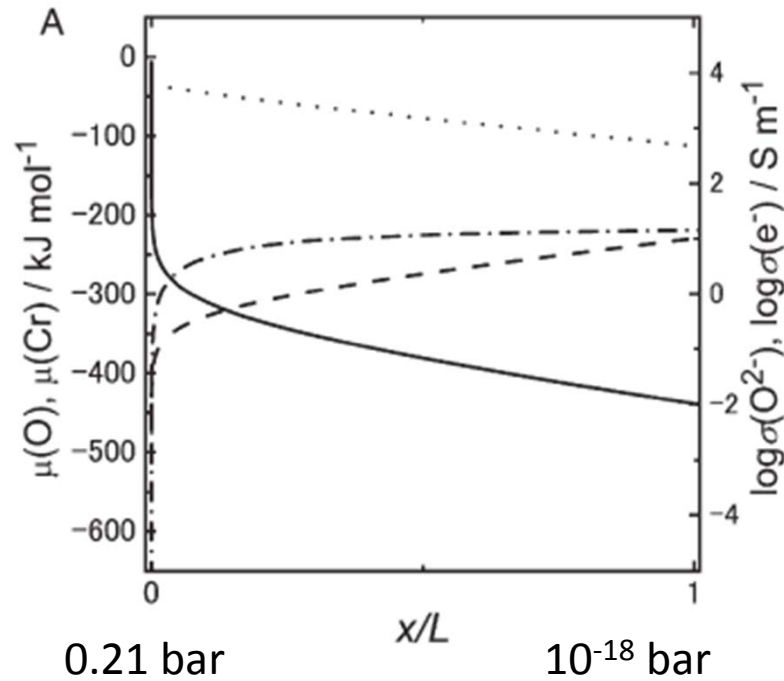
→ διαχωρισμός φάσης
Demixing !!



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

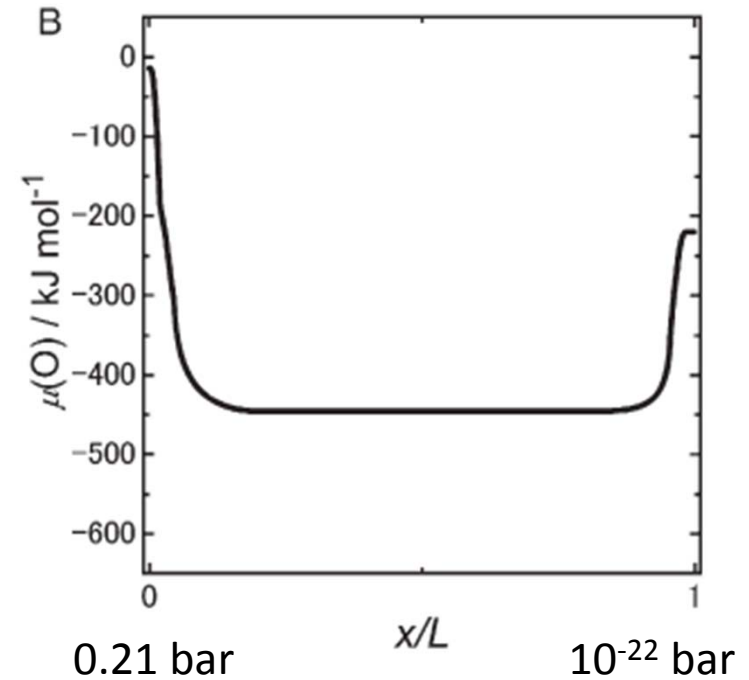


Βαθμίδα χημικού δυναμικού οξυγόνου στο συνδετικό – Oxygen chemical potential gradient in interconnects



$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ στους 1273 K

Electrochemical potential,
electron (hole) conductivity $\sigma(e)$ and
oxide ion conductivity $\sigma(O^{2-})$



Cr, Fe, Mn, Si και Al σε κράμα στους
1073 K Sakai, N. et al., SSI (2006), accepted



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Αντίσταση στη οξείδωση των συνδετικών – Oxidation resistance of interconnects



- Τα μεταλλικά συνδετικά πρέπει να υπόκεινται οξείδωση
- Σχηματισμός ενός λεπτού στρώματος οξειδίου
 - Εξωτερική εφαρμογή του παραγόμενου στρώματος
Πρέπει να είναι αγώγιμο!!

Αντίσταση στη διάβρωση των σχηματιζόμενων Al_2O_3 και Cr_2O_3 στα κράματα

Η Alumina δεν είναι αγώγιμη

→ Τα κράματα που σχηματίζουν alumina δεν είναι κατάλληλα για συνδετικά (interconnects)

Αγωγιμότητα της Chromia: $10^{-2} - 10^{-1} S/m$ στους $900\text{ }^\circ C$

→ Κράματα με Cr είναι κατάλληλα για συνδετικά (interconnects)



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Αντίσταση στη οξείδωση των συνδετικών – Oxidation resistance of interconnects



Φερριτικά κράματα - Ferritic alloys

Για λειτουργία SOFC σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (600 – 800 °C)

Όσο λιγότερο περιεχόμενο σε Cr τόσο υψηλότερος είναι ο ρυθμός οξείδωσης

Συνδετικά με υψηλό περιεχόμενο σε Cr - Interconnectors with high Cr content

Χαμηλότερος ρυθμός οξείδωσης

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής μειώνεται αυξανόμενου του Cr
Πιο κατάλληλα για χρήσεις σε ανόδους

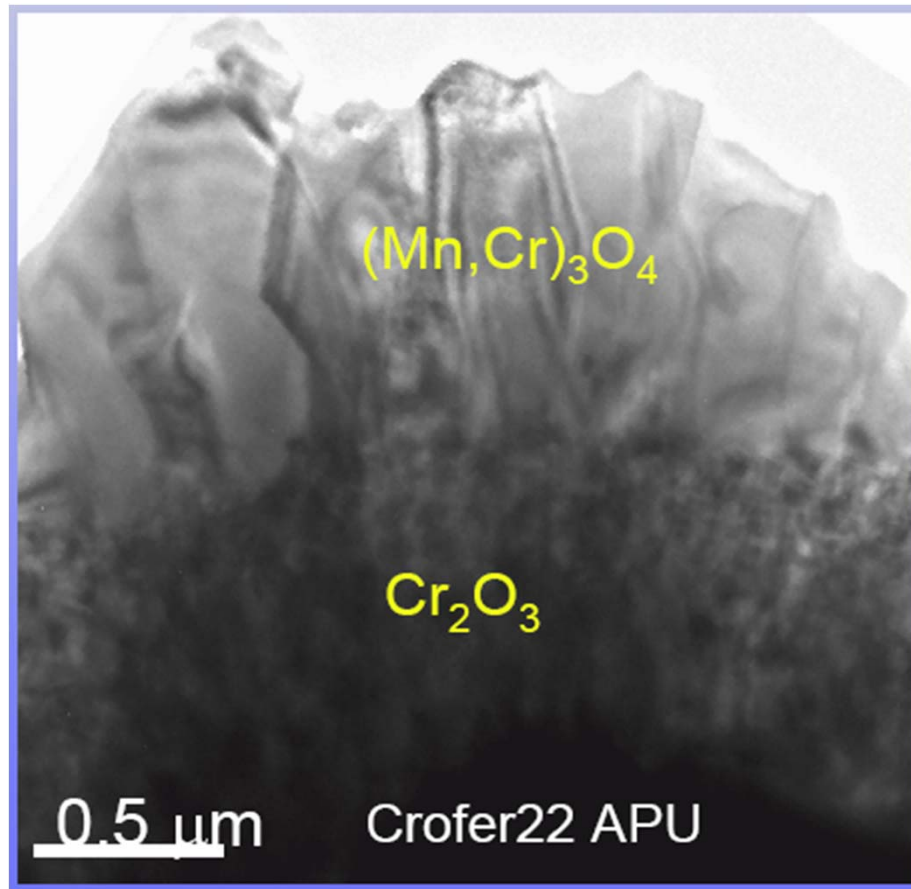


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μεταλλικά συνδετικά – metallic interconnects

Crofer22 APU: Ανάπτυξη **scale** σε αέρα



Crofer22 APU

Άνω στρώμα:
coarse, column-grown $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$

υπόστρωμα:
fine, granular Cr_2O_3 -rich

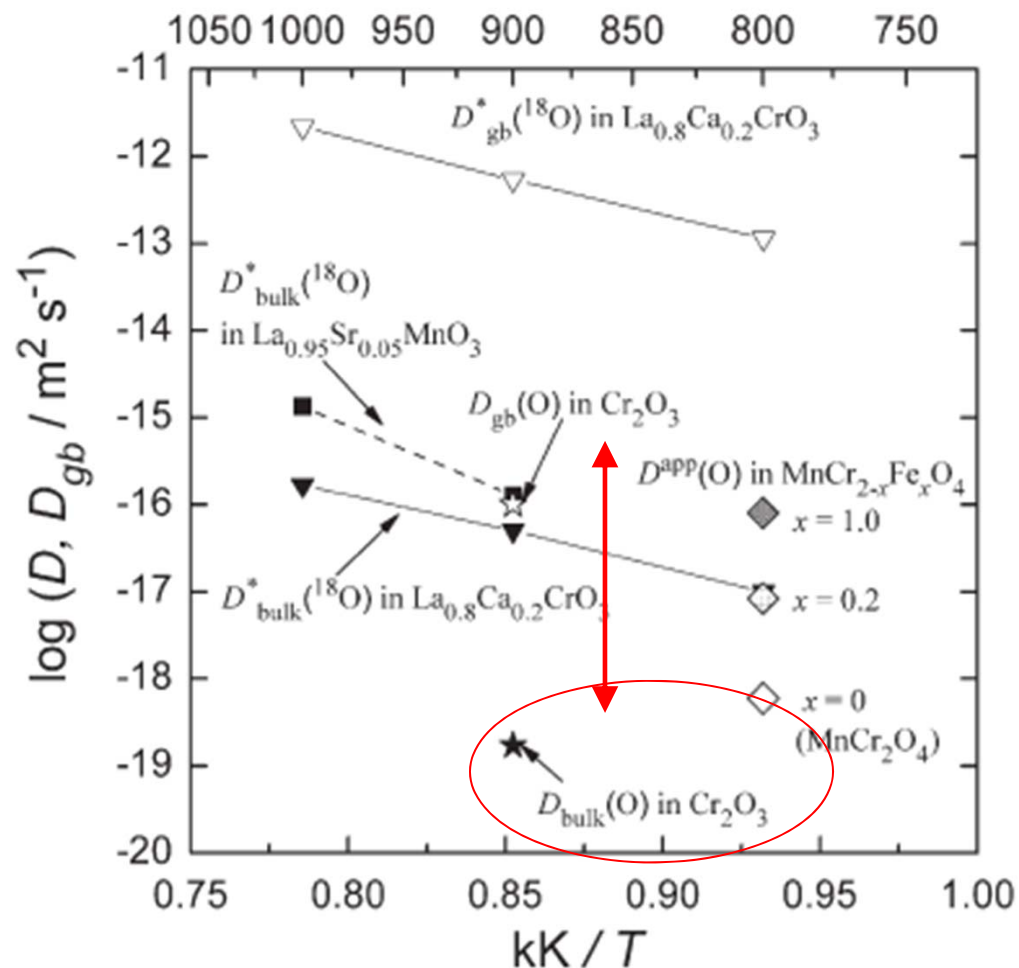
Βρέθηκε ότι τα μοντέρνα
συνδετικά παρουσιάζουν
παρόμοιους ρυθμούς
οξείδωσης στην άνοδο και στον
αέρα

Z. Gary Yang et al., Presented at 134rd TMS Annual Meeting
at San Francisco, February 15, 2005



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Κεραμικά συνδετικά (LaCrO_3)



Συντελεστές
διάχυσης
οξυγόνου σε
 LaCrO_3 ...

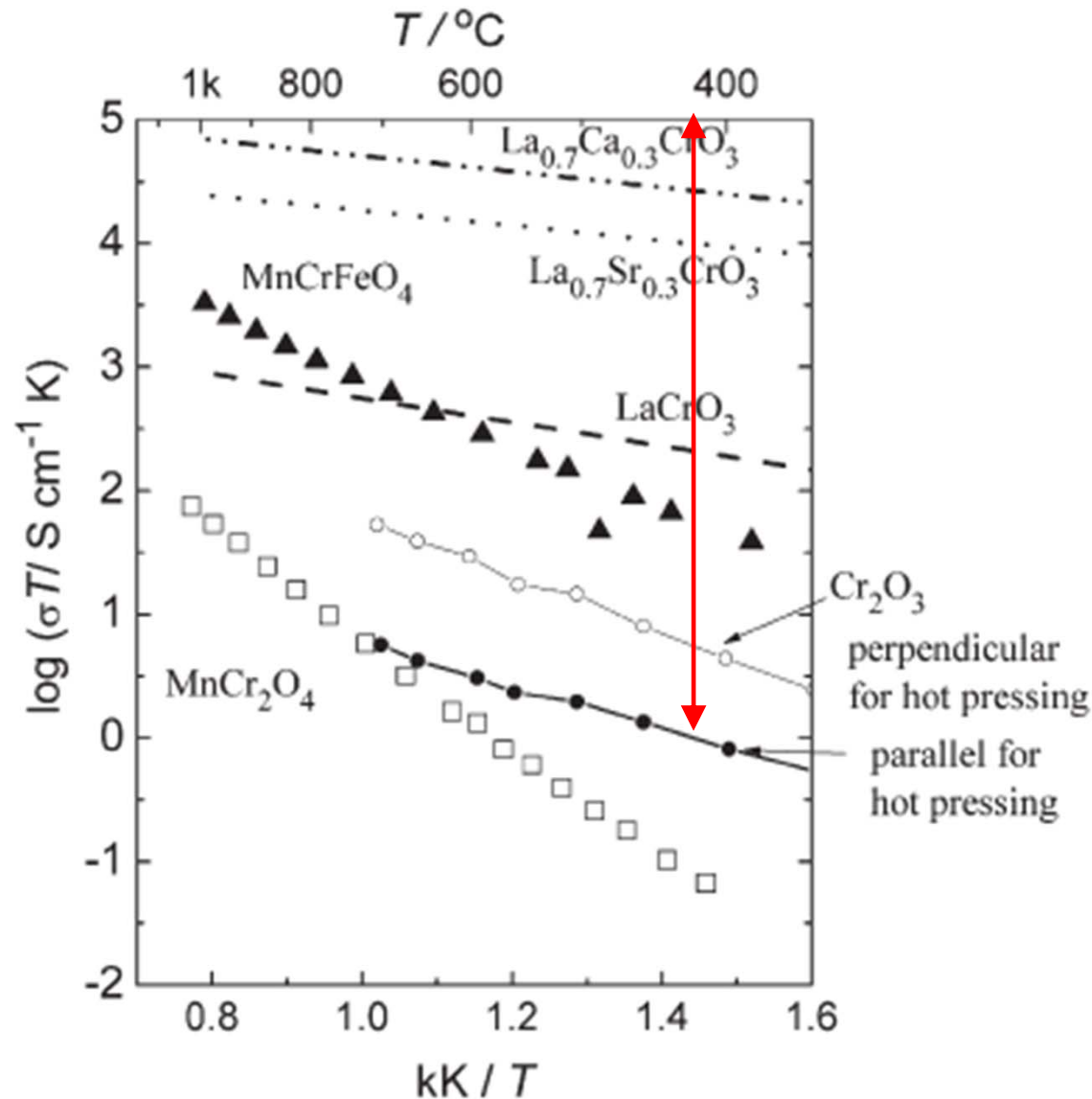
Παρατηρείστε τη
διαφορά (10^4 !!!)
στον όγκο (bulk)
και κατά μήκος
ορίων κόκκων
(grain boundaries)



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συγκρίσεις



Σύγκριση ηλεκτρικών αγωγιμοτήτων Cr_2O_3 , $\text{MnCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ & $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$ σε αέρα

Είναι αισθητή η τεράστια διαφορά στην αγωγιμότητα μεταξύ των κεραμικών υλικών (ceramic interconnects) και των **δευτερευουσών φάσεων** που παράγονται κατά την διάρκεια λειτουργίας του κελιού

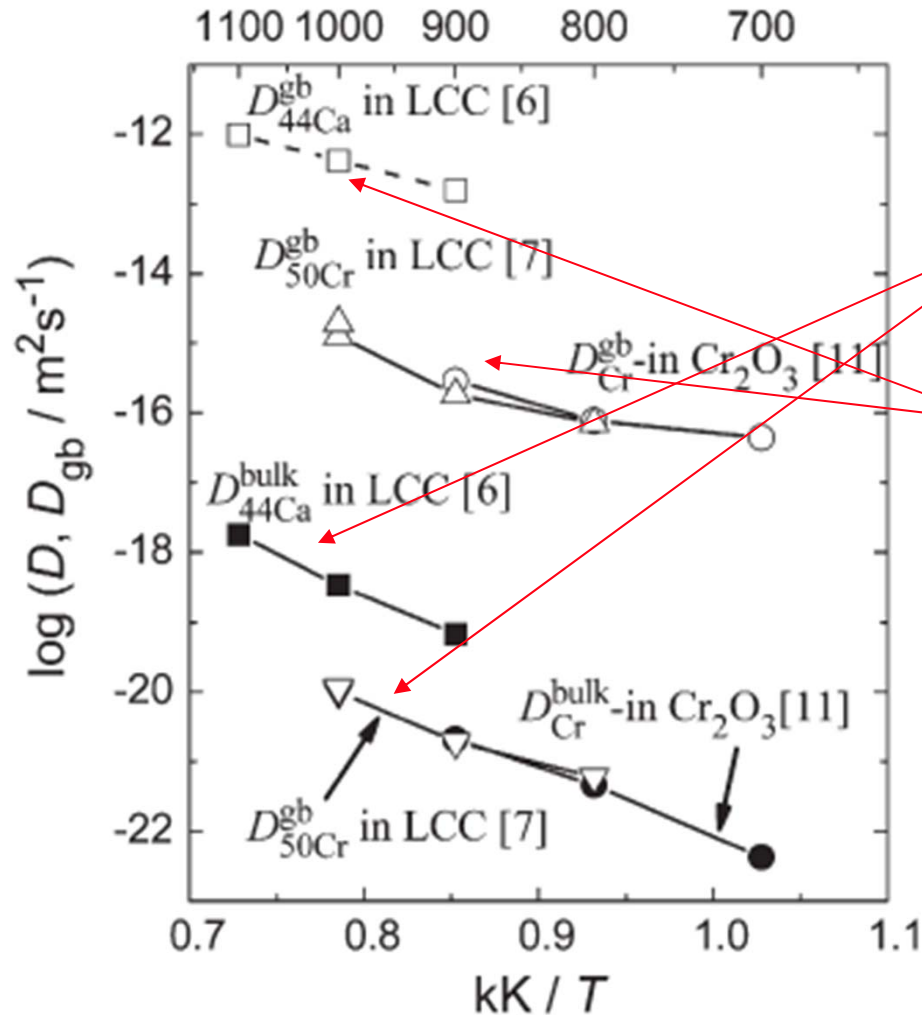
Sakai, N. et al., SSI (2006), accepted



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Demixing – διάχυση Ca και Cr στο (La,Ca)CrO₃



Η διάχυση των κατιόντων Cr και Ca στον κύριο όγκο (bulk cation diffusion) είναι πολύ χαμηλή ($10^{-18} - 10^{-20} m^2 s^{-1}$)

Αλλά

Η διάχυση στο όριο κόκκων (Grain boundary diffusion) μπορεί να προκαλέσει πρόβλημα σε συνθήκες παρατεταμένης λειτουργίας

Προθέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε μείωση υπερστοιχειομετρίας σε Ca

→ απομείωση βαθμίδων



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μετρήσεις και μοντελοποίηση μετανάστευσης κατιόντων σε LSGM

- Παρασκευή δειγμάτων
- Η μέθοδος SIMS (Φασματοσκοπία μάζας δευτερογενών ιόντων)
- Διάχυση σε πολυκρυσταλλικά υλικά
Διάχυση κατά μήκος ορίων κόκκων (Harrison classification)
- Αποτελέσματα διάχυσης ιχνοστοιχείων σε LSGM
 - Διάχυση στον όγκο / Ενθαλπία ενεργοποίησης
 - Διάχυση στα όρια κόκκων / Ενθαλπία ενεργοποίησης
- Σύγκριση με υπολογιστικές μεθόδους
- Πρόταση νέου μηχανισμού διάχυσης
- Πιστοποίηση του νέου μηχανισμού με μοριακή δυναμική
- Συμπεράσματα

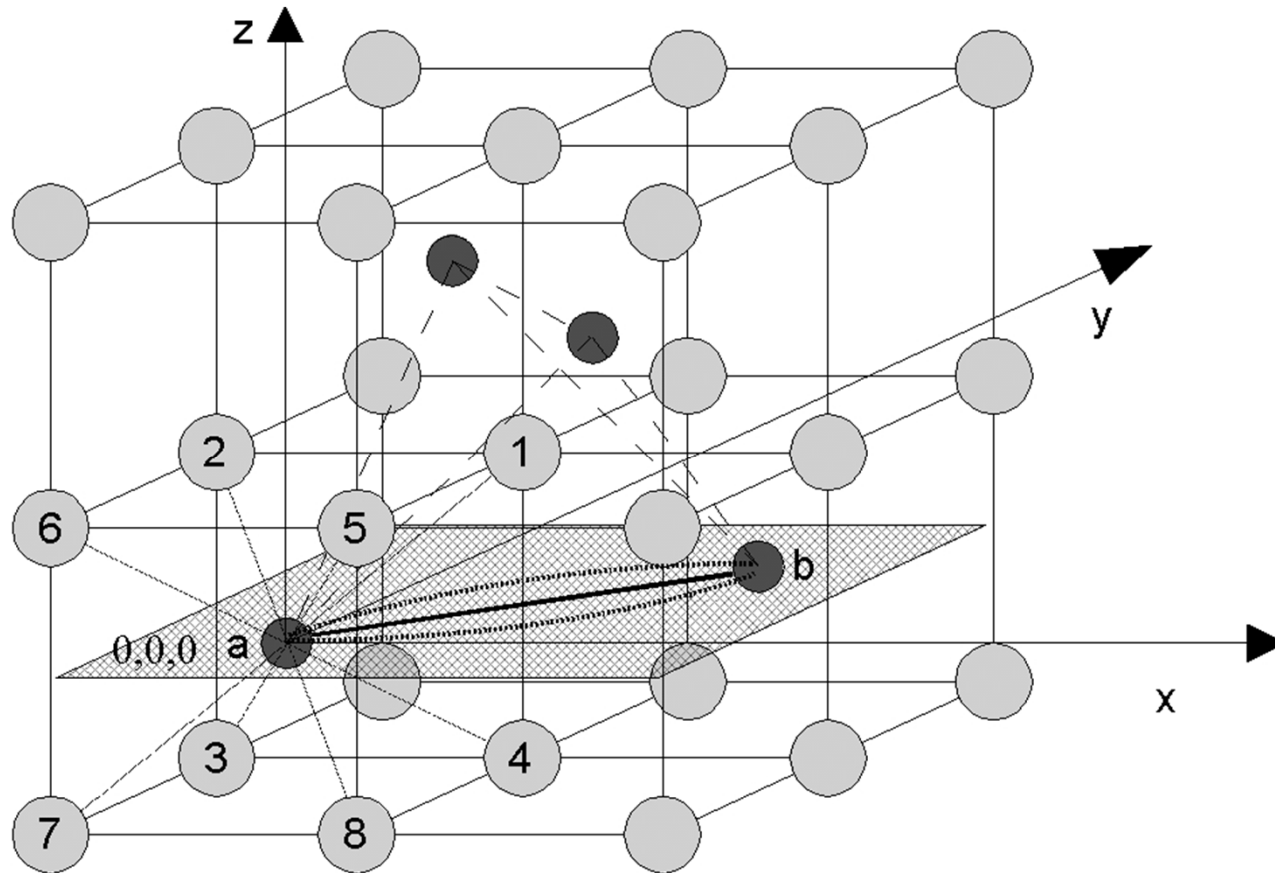


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: ZrO_2 μετανάστευση κατιόντος (Cation migration)

Cation defect: δύο κενά μετάλλου V_{Zr}^{4+} στις θέσεις a και b



Άλμα κατιόντος

Cation jump

a → b

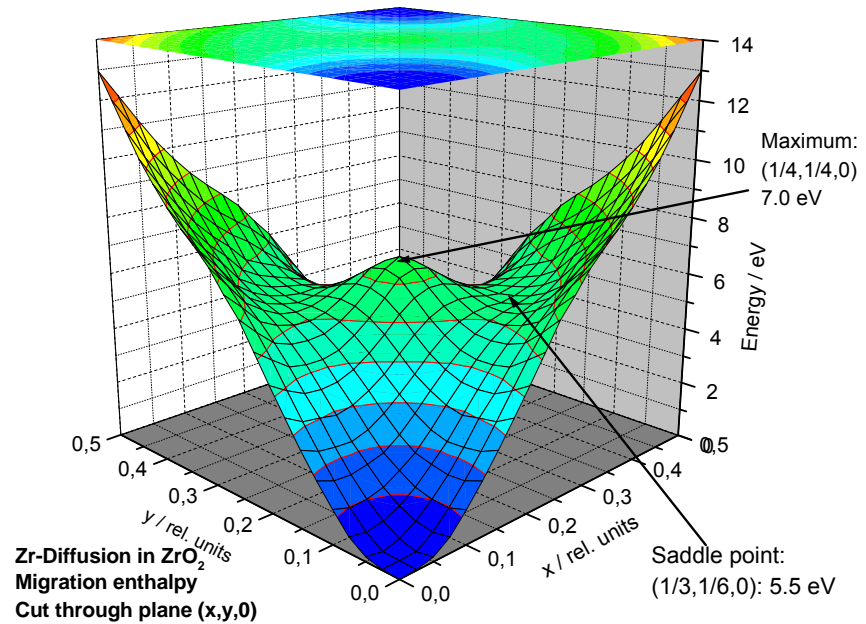
1 + 4:
Ιόντα O^{2-}



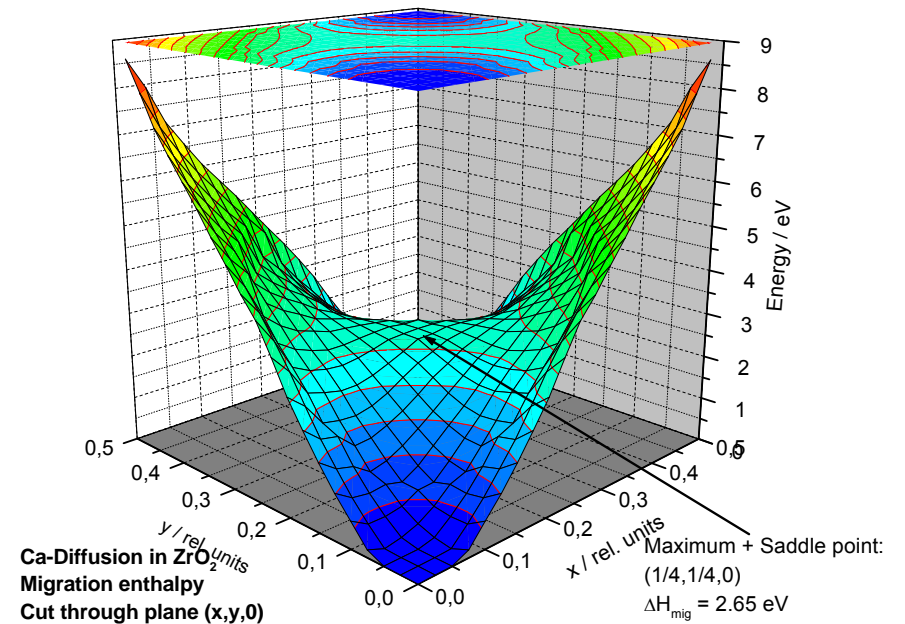
5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μονοπάτια μετανάστευσης με υπολογισμούς πλέγματος (Migration pathway from lattice calculations)



Zr jump



Ca jump

Μετανάστευση κατιόντων σε ZrO_2

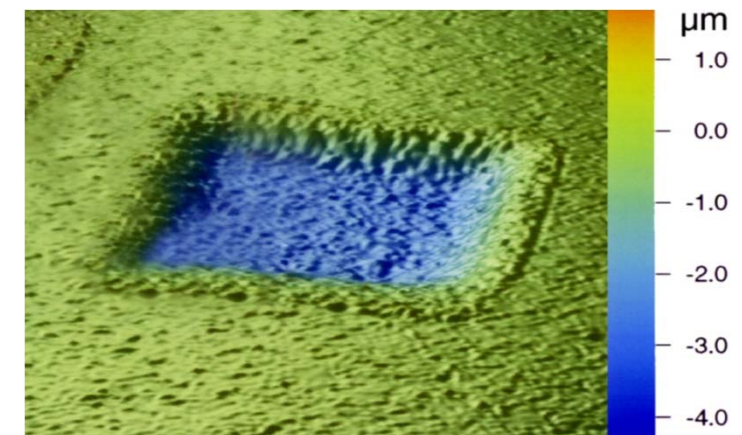
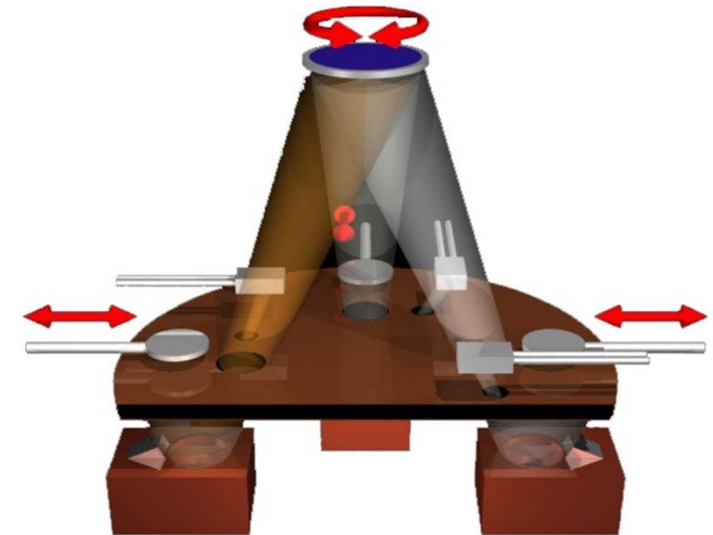


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Διάχυση Κατιόντων - Πείραμα

- Παρασκευή στεγανών δειγμάτων (Sintering temperature of all samples : 1400 °C)
- Έλεγχος ακαθαρσιών και tracer diffusion –
- Προετοιμασία πηγών διάχυσης με **molecular beam epitaxy (MBE)** ή spin coating
Τα στρώματα για Tracer diffusion προετοιμάστηκαν με διαλύματα νιτρικών αλάτων τα οποία ρίχνονται με μορφή σταγόνων με ένα ειδικό εξοπλισμό (special ink jet like equipment) →
- Anneal σε 800 °C (πάχος του στρώματος οξείδωσης oxide layer thickness 30 nm)
- Θερμοκρασίες Annealing μεταξύ 900 και 1400 °C με βήμα 100 °C
- SIMS → προφίλ διάχυσης σε συνάρτηση με το χρόνο
- Μετρώντας το βάθος του κρατήρα (crater depth) με έναν surface profiler καθιστά ικανή τη μετατροπή του χρόνου σε βάθος (conversion of the time scale to a depth scale)

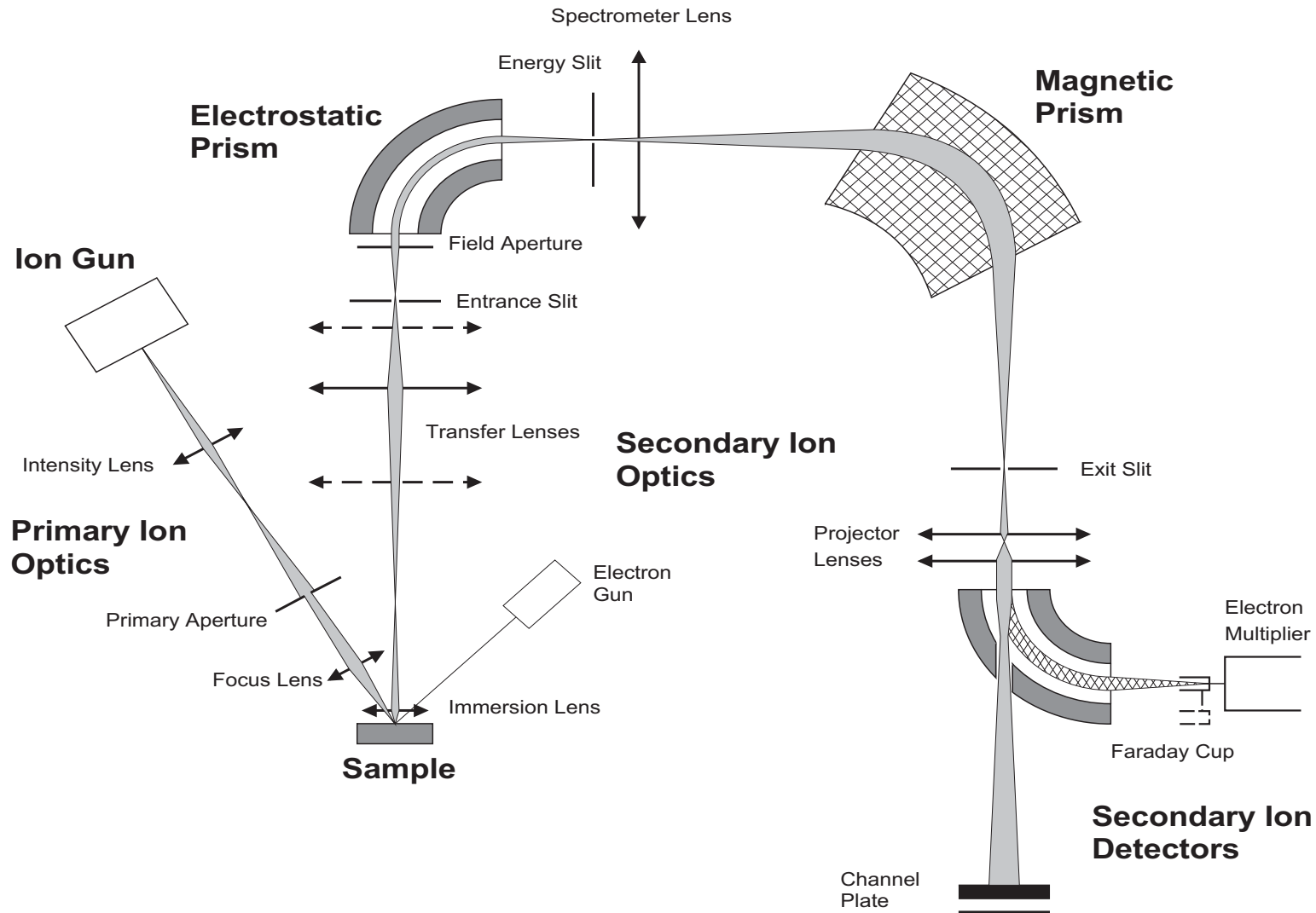




5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αρχή λειτουργίας SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)





5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αρχή λειτουργίας SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)

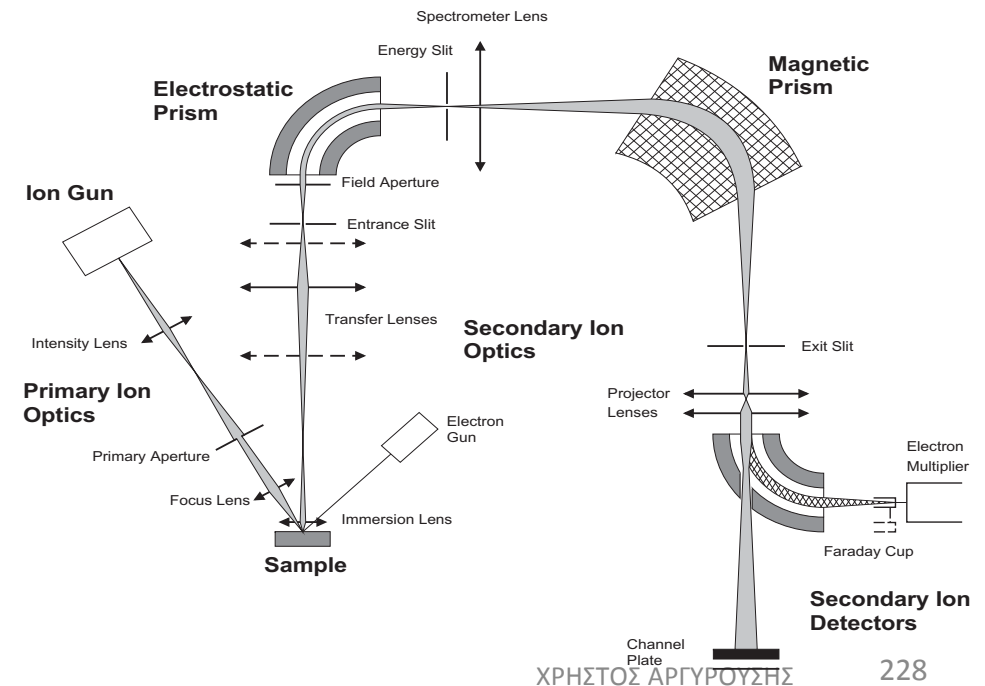
- ✓ Κύρια δέσμη ιόντων: O_2^+ , Ar^+ , Cs^+ ή Ga^+
- ✓ Μετρήσεις σε : hard coatings, thin films, dopants in bulk...
- ✓ Στη SIMS δευτερεύοντα ιόντα συλλέγονται, διαχωρίζονται με το λόγο μάζας/φορτίου και μετρώνται
- ✓ Στην SNMS, δευτερεύοντα ουδέτερα σωματίδια μετα-ιονίζονται με μία δέσμη ηλεκτρονίων και αναλύονται

- ✓ Φάσματα μάζας (mass spectra), εικόνες και προφίλ βάθους (depth profiles) είναι πιθανά σε διαφορετικά δείγματα
- ✓ Όλα τα στοιχεία και τα ισότοπα μπορούν να αναλυθούν.

- ✓ Χρήσιμες αποδόσεις (UY) διαφορετικών στοιχείων πρέπει να υπολογιστούν για να μπορεί να γίνει η ποσοτικοποίηση:

UY = αριθμός ανιχνευμένων ιόντων / αριθμό διασπαρμένων ιόντα

$$UY = (\text{number of detected ions} / \text{number of sputtered ions})$$

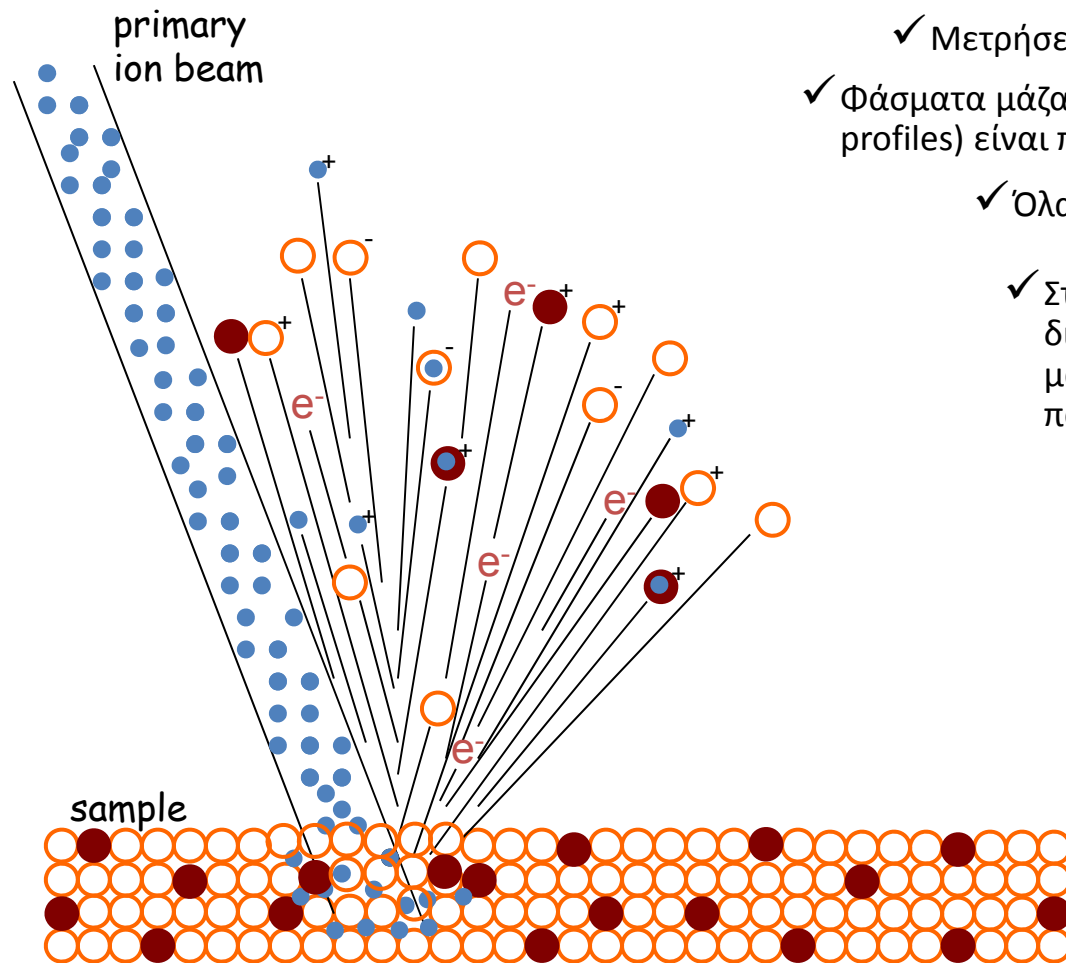




5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αρχή λειτουργίας SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)



- ✓ Κύρια δέσμη ιόντων: O₂⁺, Ar⁺, Cs⁺ ή Ga⁺
 - ✓ Μετρήσεις σε : hard coatings, thin films, dopants in bulk...
- ✓ Φάσματα μάζας (mass spectra), εικόνες και προφίλ βάθους (depth profiles) είναι πιθανά σε διαφορετικά δείγματα
 - ✓ Όλα τα στοιχεία και τα ισότοπα μπορούν να αναλυθούν
 - ✓ Στη SIMS δευτερεύοντα ιόντα συλλέγονται, διαχωρίζονται με βάση το λόγο μάζας/φορτίου και μετρώνται με έναν πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



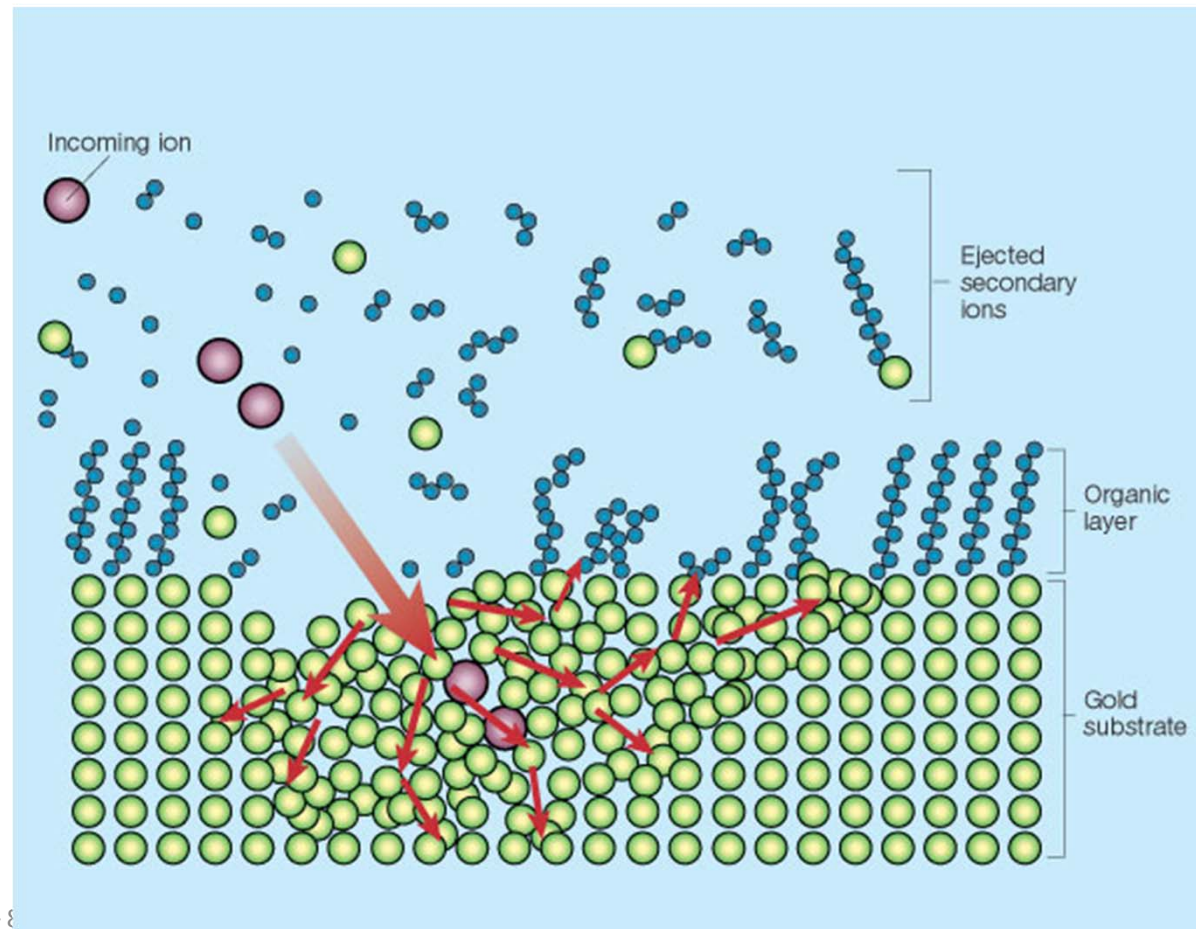
Διασκορπισμός με βαρέα ιόντα (Sputtering with heavy ions)

Αυξημένη απόδοση υψηλότερου μοριακού βάρους και δευτερεύοντα ιόντα από περισσότερα οργανικά και βιολογικά δείγματα

$C60^+$ και $C60^{2+}$: αποδίδουν 50-200 φορές υψηλότερα από ότι Ga LMIG

Au^{3+} αποδίδει 10-100 φορές υψηλότερα από ότι Ga LMIG

Focusing of Au-Beam καλύτερα από αυτής του Ga → Imaging

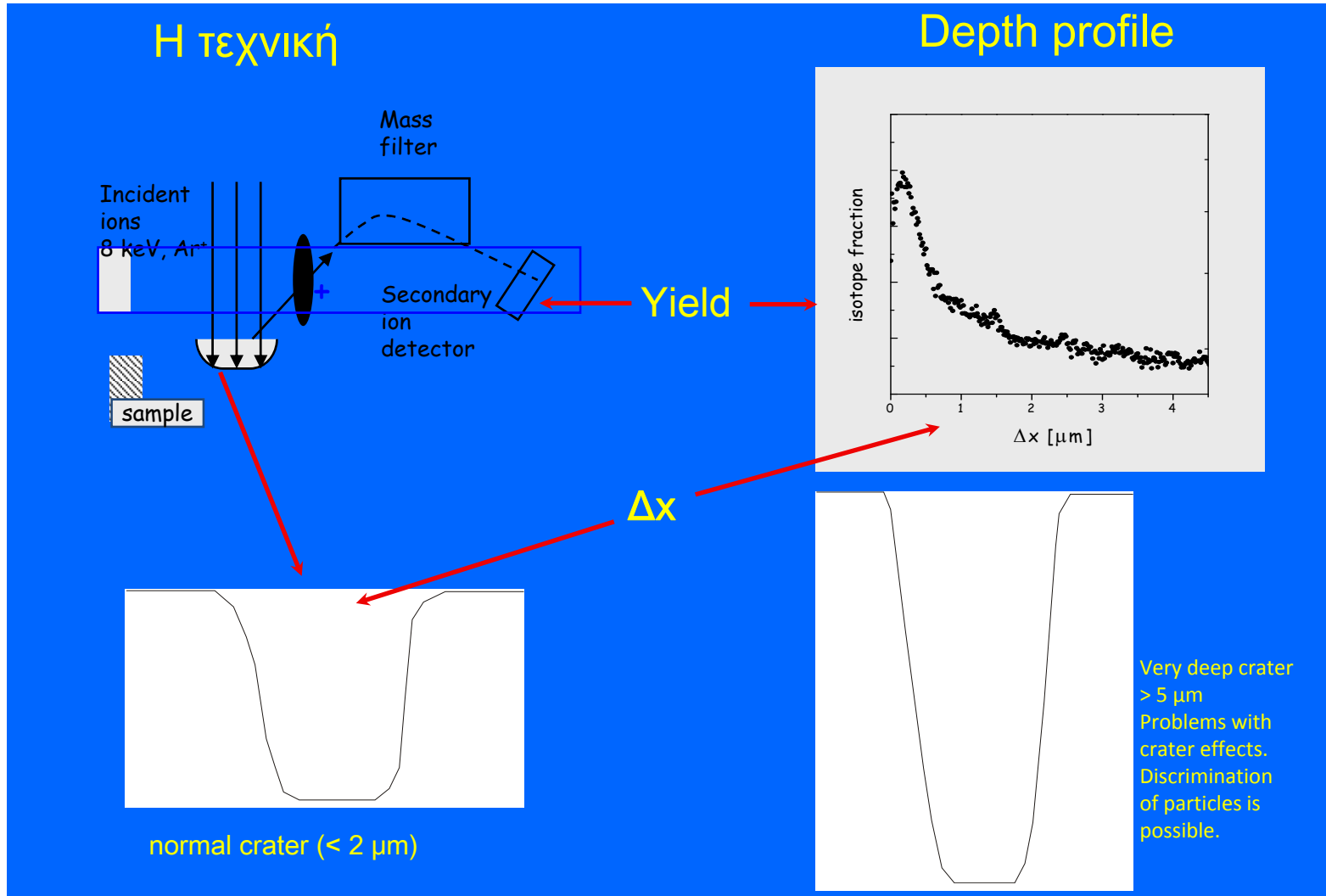




5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αρχή λειτουργίας SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)

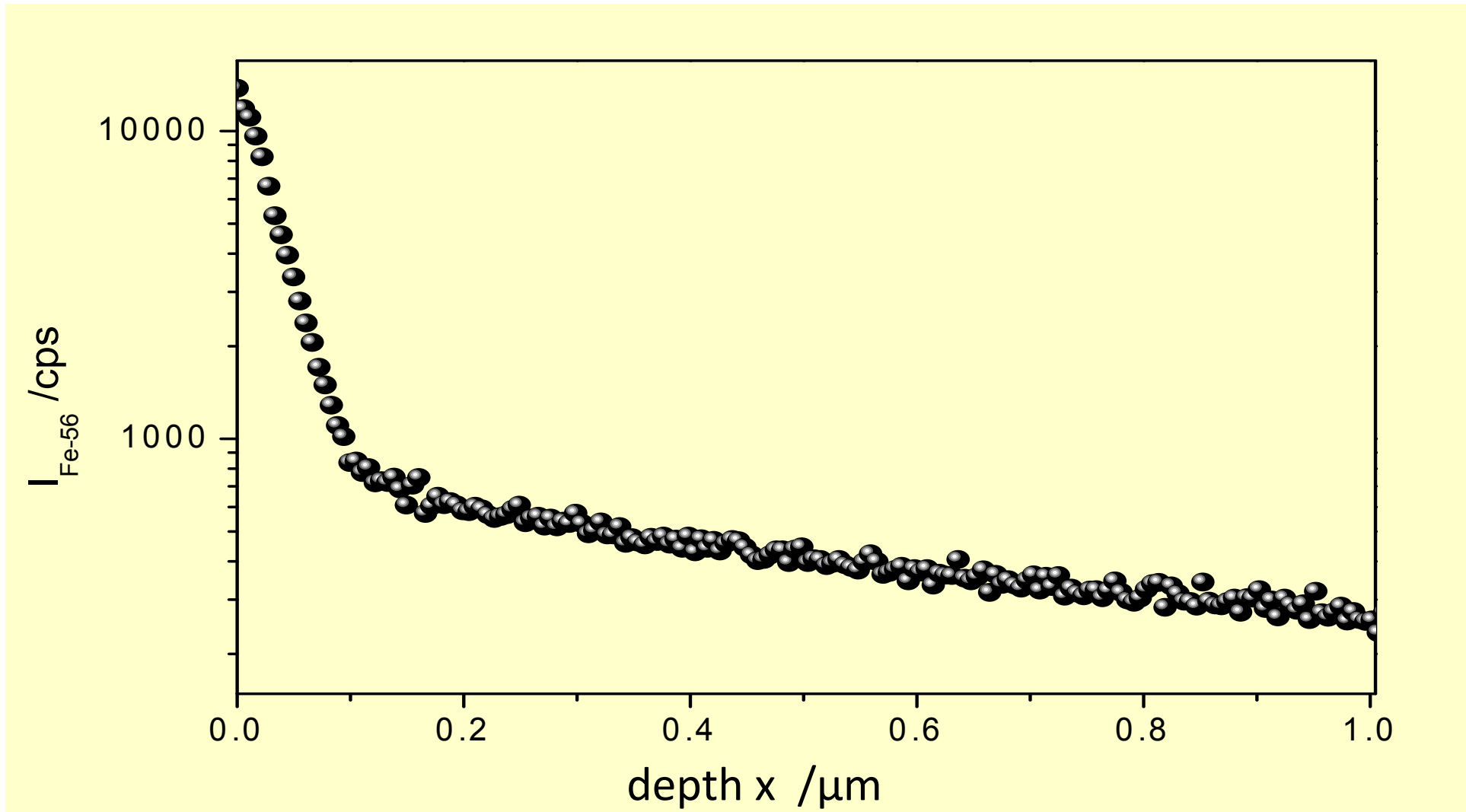


Μετατροπή του άξονα x από χρόνο σε βάθος



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

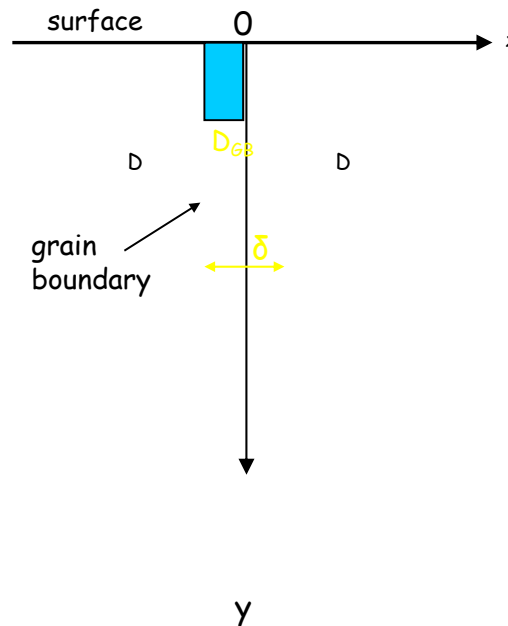
Αποτελέσματα SIMS





5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

grain boundary diffusion



δ : πάχος ορίων κόκκων

Schematic geometry in the Fisher model
of grain boundary diffusion
J.C. Fisher. J. Appl. Phys., 22, 74 (1951)

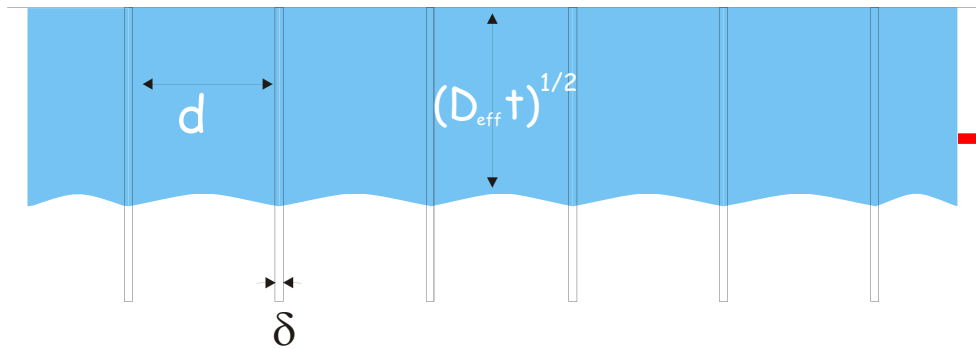


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Κατηγοριοποίηση της κινητικής της διάχυσης στο όριο κόκκων (GB) (grain boundary diffusion kinetics) (Harrison's classification)



Type A regime



Type A-regime

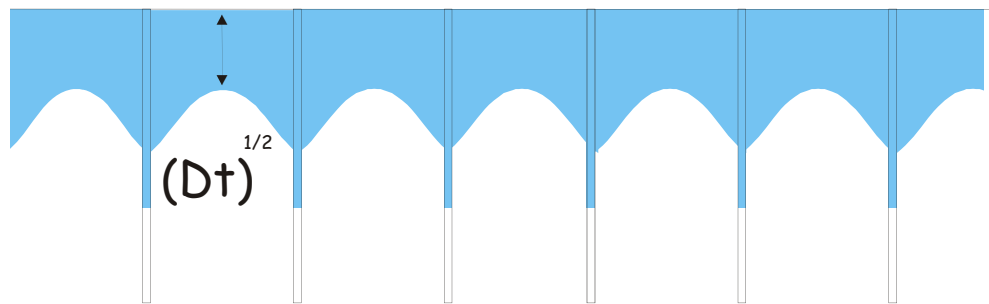
Παρατηρείται σε περιπτώσεις:

- Υψηλών θερμοκρασιών
- Μεγάλων χρόνων θέρμανσης (anneal)

Type C-regime

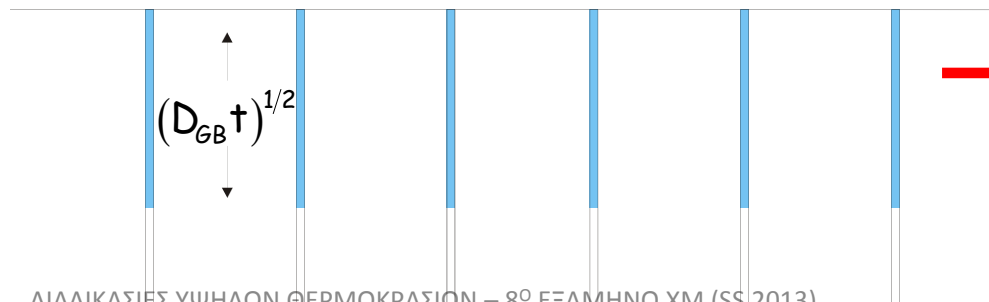
- Χαμηλότερες θερμοκρασίες και/ή
- Μικρότερων χρόνων anneal,

Type B regime



Η διάχυση στον κύριο όγκο „παγώνει“ και η διάχυση λαμβάνει χώρα κατά μήκος του GB χωρίς κάποια σημαντική εισροή στον κύριο όγκο (Bulk) $(D_{GB}t)^{1/2} \ll \delta$

Type C regime

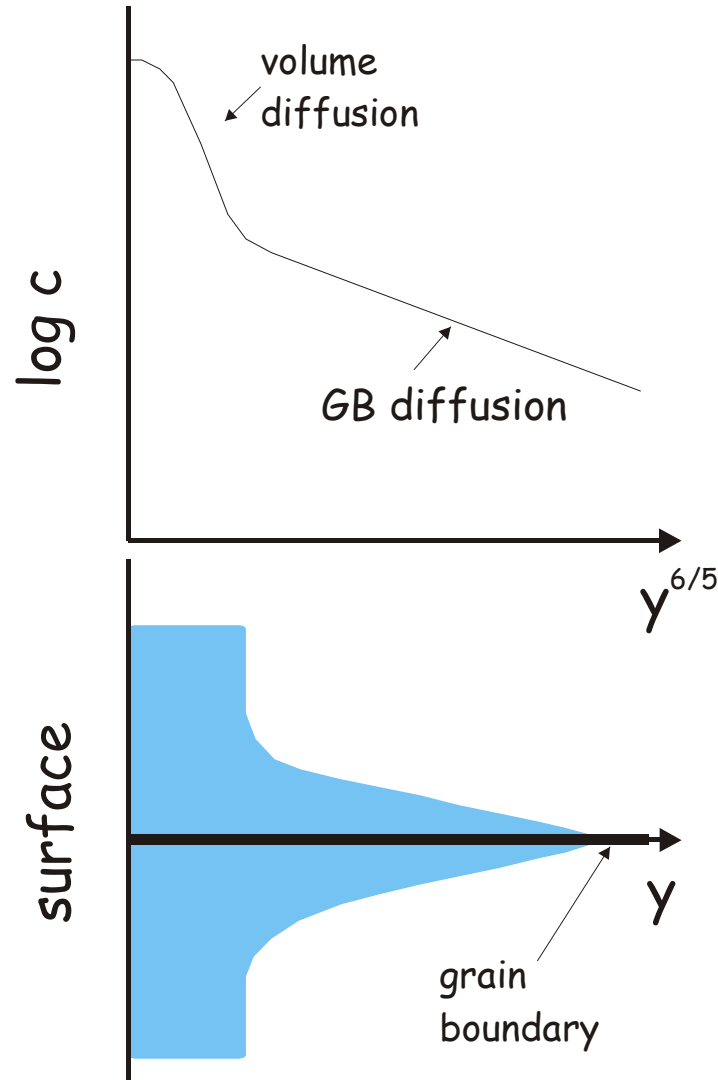


Αν μετρηθεί πειραματικά τέτοιο προφίλ (το οποίο είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθεί αφού το ποσό του tracer που εισχώρησε στο δείγμα είναι πολύ μικρό) μπορεί να καθοριστεί ο συντελεστής διάχυσης στο GB (D_{GB}) ανεξάρτητα.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Κατηγοριοποίηση της κινητικής της διάχυσης στο όριο κόκκων (GB) (grain boundary diffusion kinetics) (Harrison's classification)



Type B regime

Le Claire's parameters

$$\beta = \frac{\delta D_{GB}}{2D(Dt)^{1/2}} > 1$$

in practical conditions > 10

$$\alpha = \frac{\delta}{2(Dt)^{1/2}} < 1$$

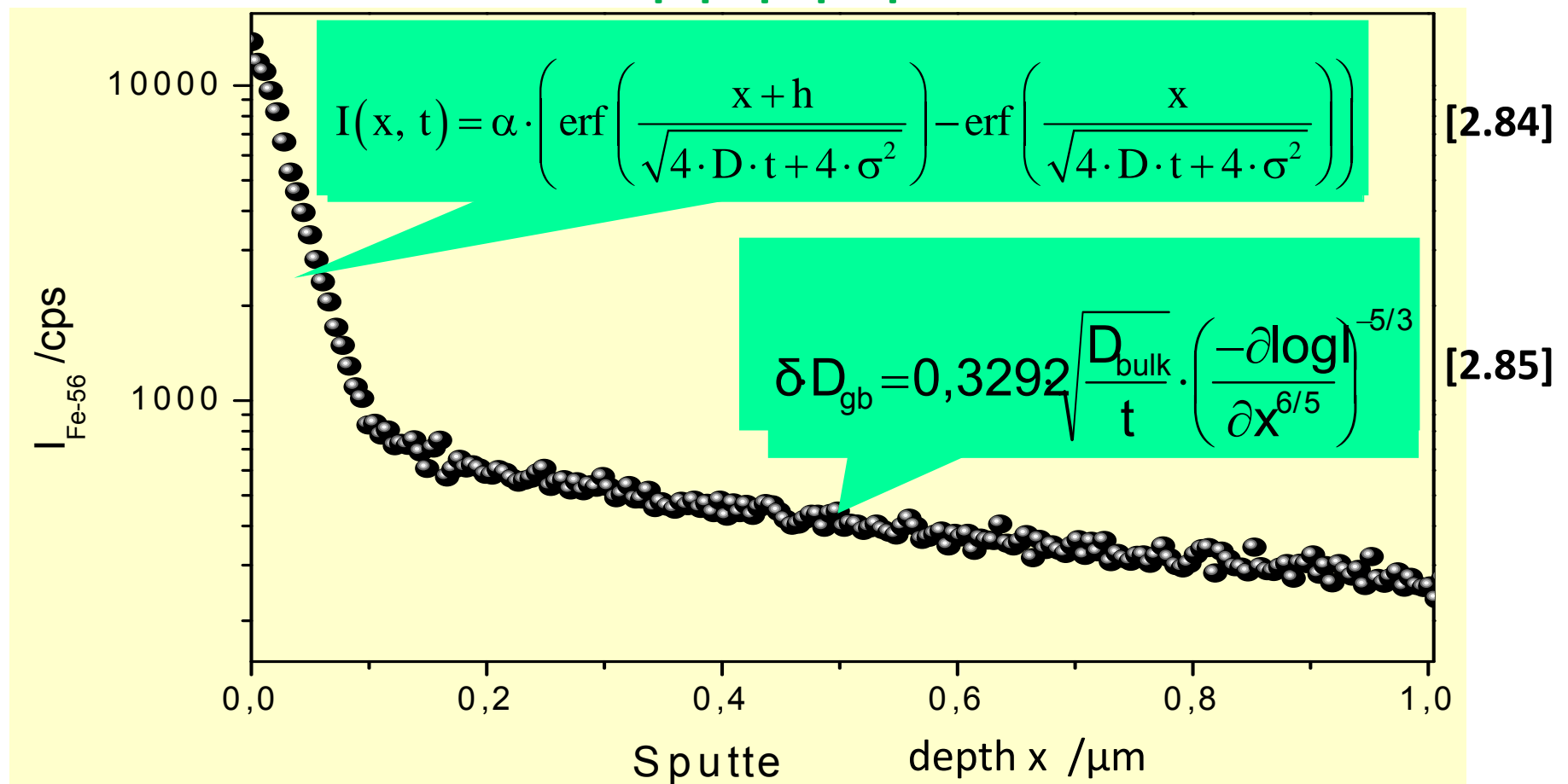
in practical conditions < 0.1



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



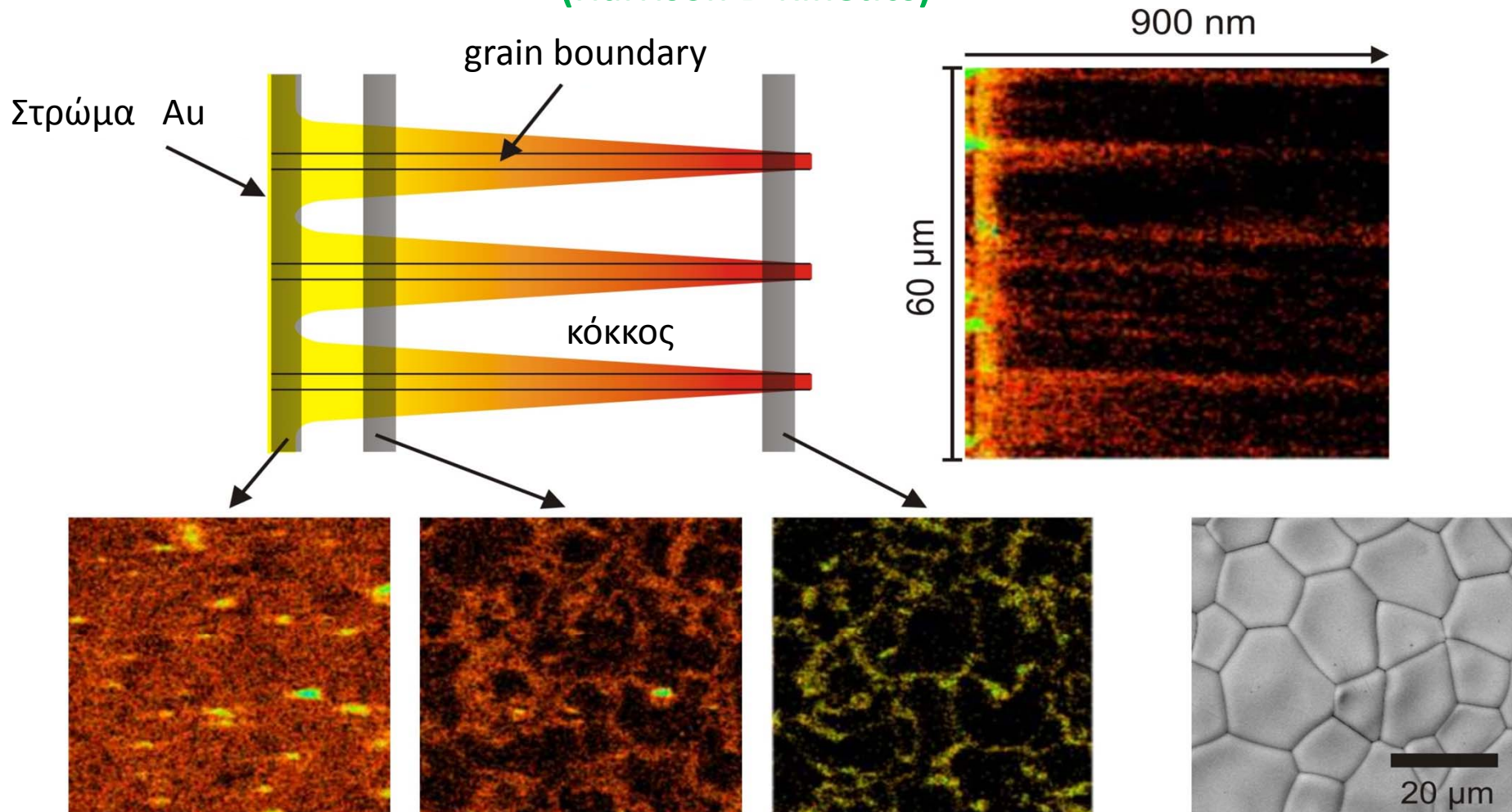
Ταυτόχρονη διάχυση στον κύριο όγκο και στο όριο κόκκων (bulk and grain boundary diffusion) σε πολυκρυσταλλικά υλικά - εκτίμηση προφίλ-





5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Bulk and grain boundary diffusion σε πολυκρυσταλλικά υλικά (Harrison B-Kinetics)



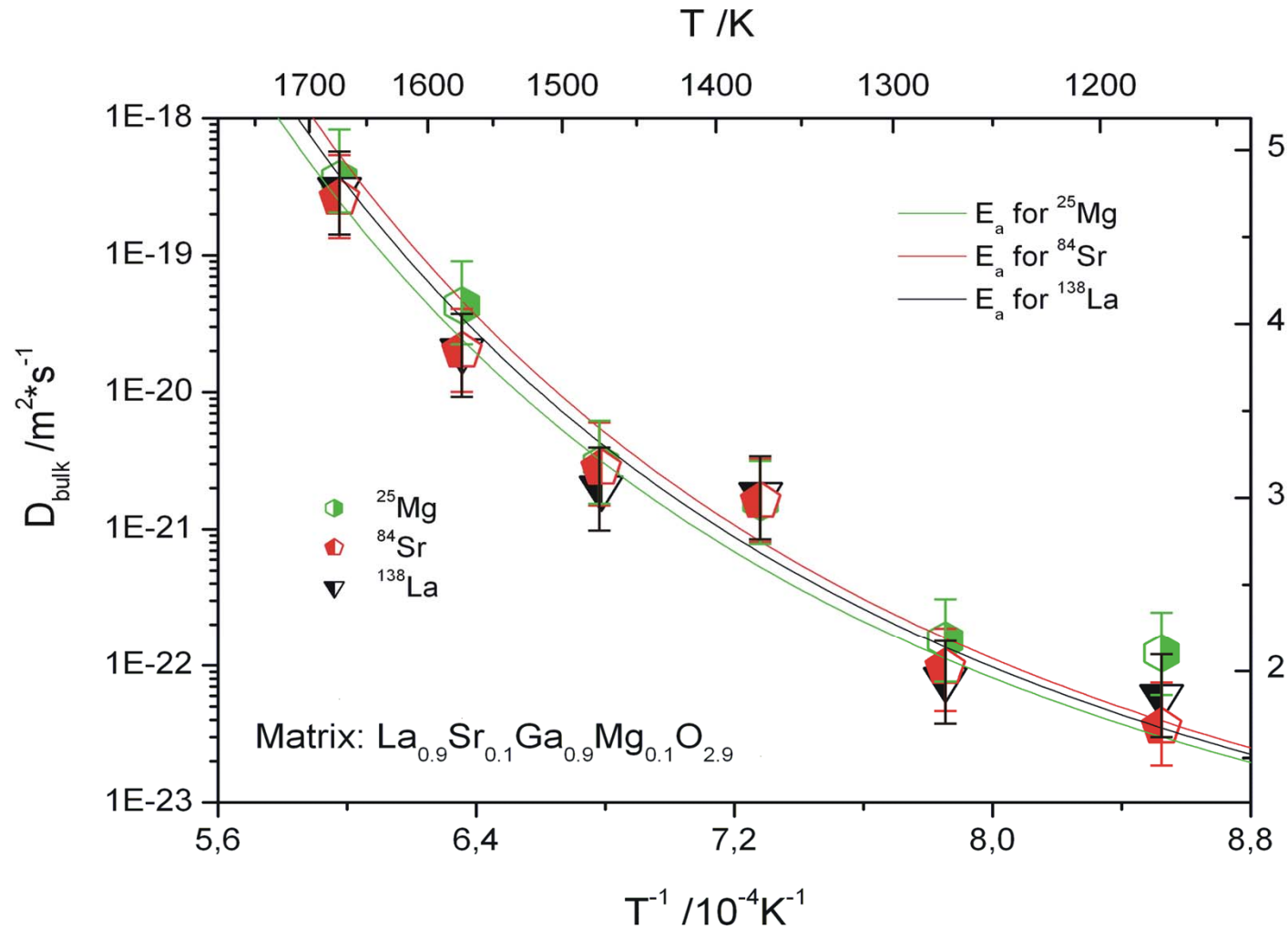
πλευρική (lateral) κατανομή του Fe-56 σε διαφορετικά βάθη

μορφολογία δείγματος



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Αυτοδιάχυση - Tracer diffusivities σε $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,9}$



$$E_A = -R \cdot \frac{\partial \ln D}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}$$

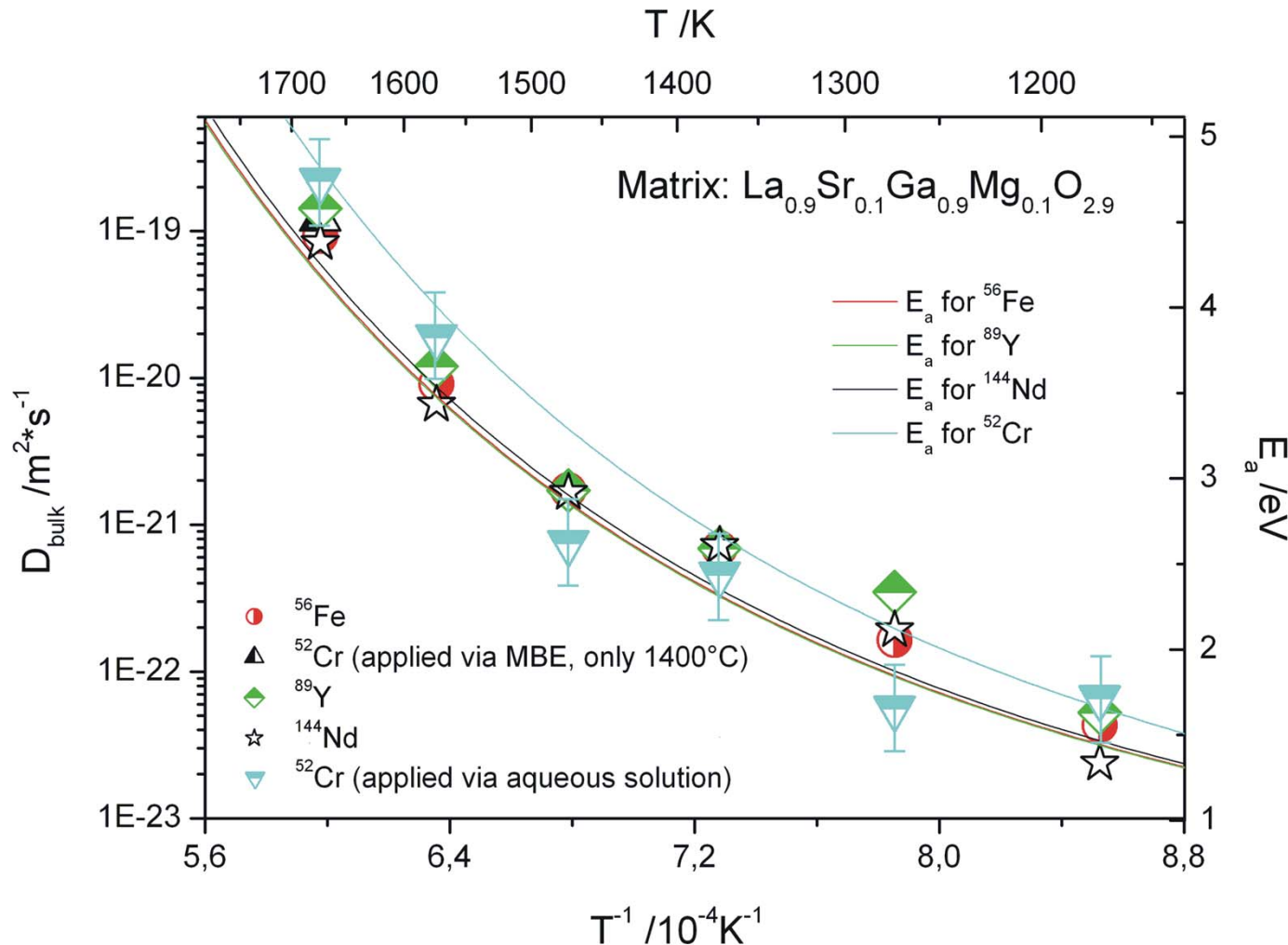
[2.86]



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Διάχυση ετερογενών ατόμων –

Diffusivities ακαθαρσιών σε $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,9}$



$$E_A = -R \cdot \frac{\partial \ln D}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}$$

[2.86]

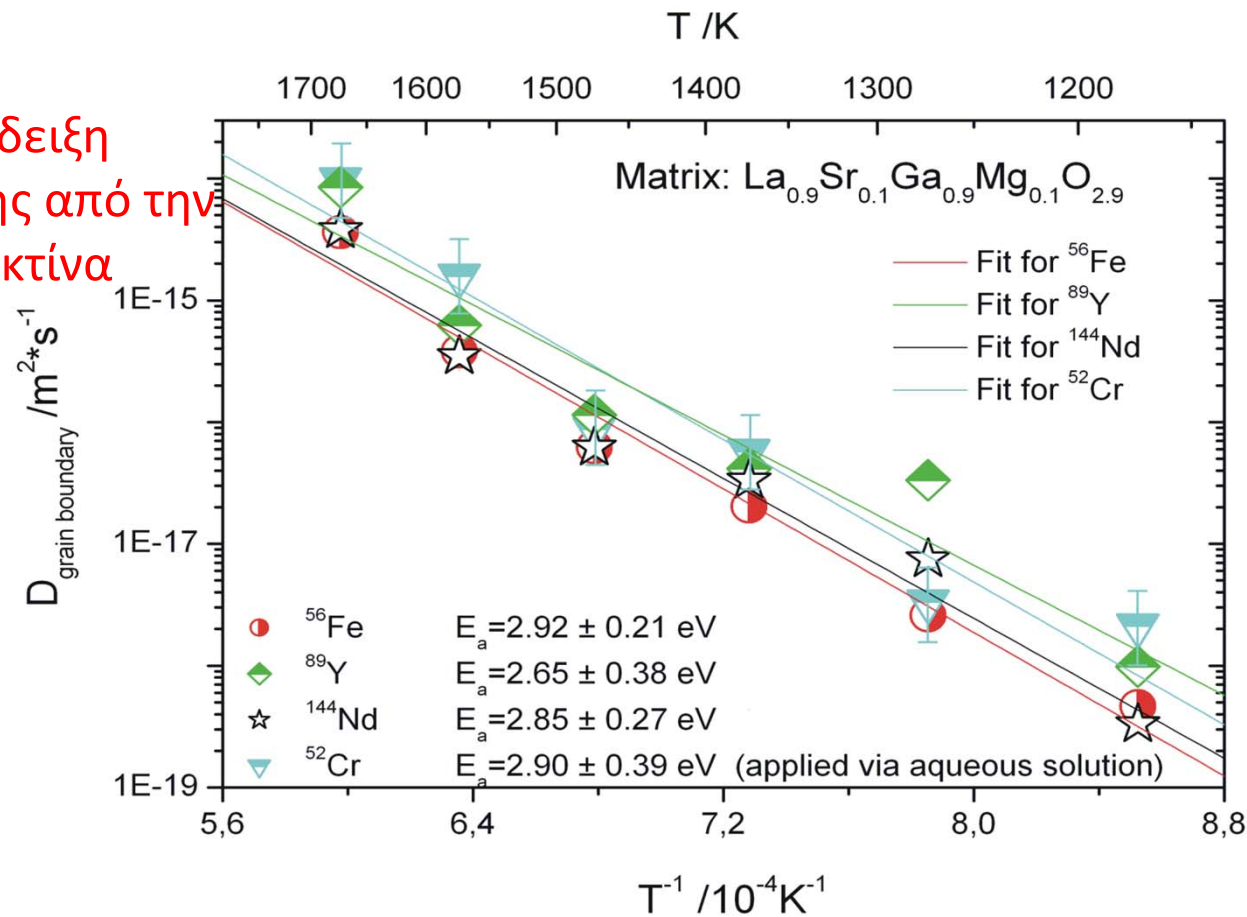


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Διάχυση κατά μήκος ορίων κόκκων – Grain boundary diffusivities σε $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,9}$



Καμία ένδειξη
εξάρτησης από την
ιοντική ακτίνα



$$D_{gb}/D_b \approx 10^3 \dots 10^4$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Αποτελέσματα διάχυσης κατιόντων σε LSGM9191



- Μη γραμμική συνάρτηση E_A με τη θερμοκρασία → 2 μηχανισμοί ?
Όλα τα δείγματα ισορροπήθηκαν στους 1400 °C (θερμοκρασία συσσωμάτωσης)
→ κάτω των 1200 °C ατέλειες σε παγωμένη κατάσταση / δομή?
 - 1) Υψηλές θερμοκρασίες > 1200 °C:
Σχηματισμός ομάδων ατελειών και ταυτόχρονα μετανάστευση
(Defect formation + migration)
 - 2) Χαμηλές θερμοκρασίες < 1200 °C: μόνο μετανάστευση (pure migration)
- Οι συντελεστές διάχυσης και οι ενθαλπίες ενεργοποίησης δεν δείχνουν καμία εξάρτηση από το μέγεθος των ατόμων και συνεπώς και από την τοποθεσία πλέγματος (θέσεις A και B στον περοβσκίτη)!

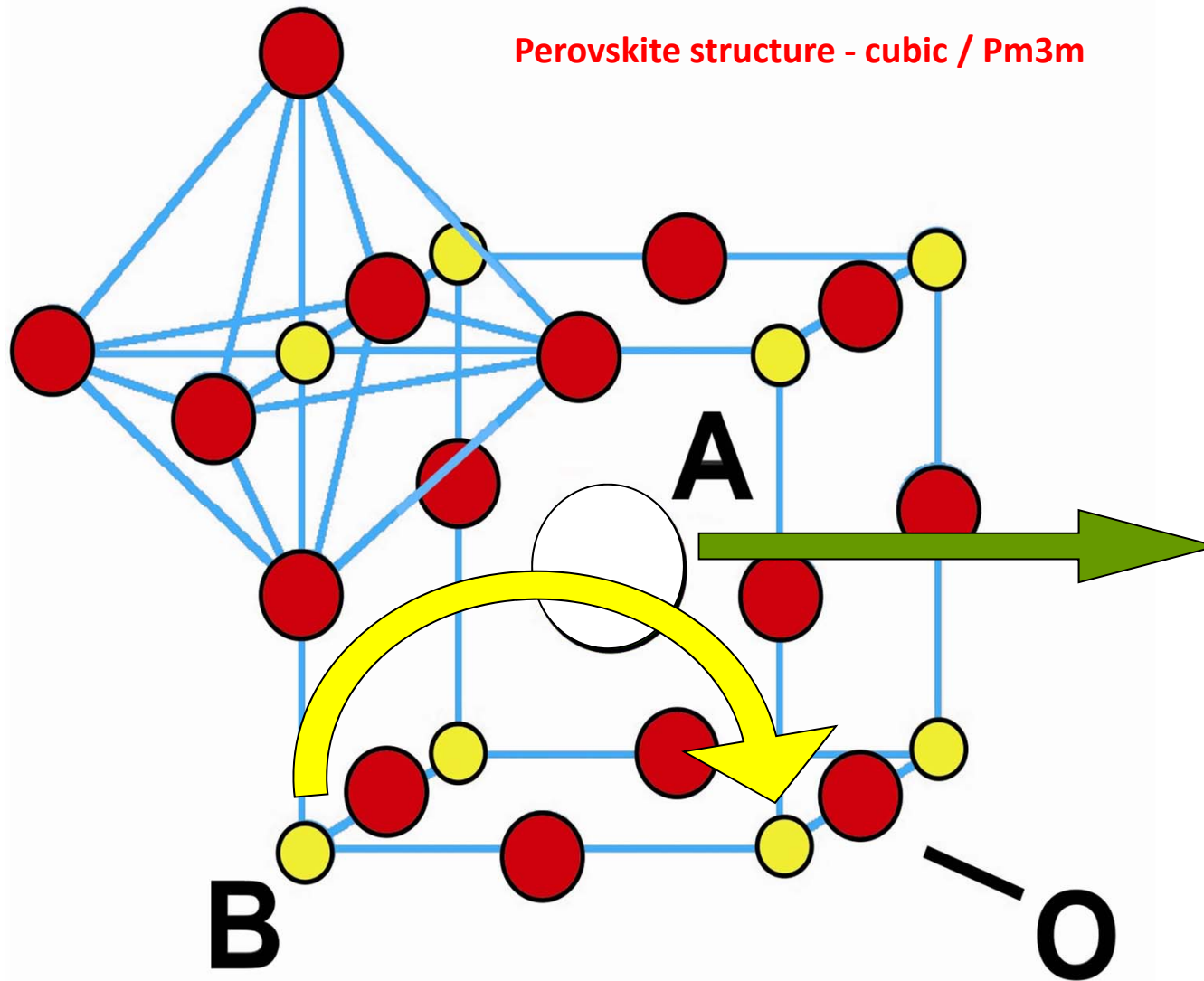
Πολύ χαμηλές ενθαλπίες ενεργοποίησης $T < 1200$ °C
σε σύγκριση με π.χ. πειράματα έρπησης ~ 5 eV*
αλλά ανταποκρίνονται στις θεωρητικές τιμές**
για καθαρή μετανάστευση κατιόντων σε θέση A στον περοβσκίτη

* J. Wolfenstine, P. Huang und A. Petric, J. Electrochem. Soc. **147** (2000) 1668-1670.

** R. A. De Souza and J. Maier, Phys. Chem. Chem. Phys. **5** (2003) 740.

Διάχυση κατιόντων σε LSGM

Perovskite structure - cubic / Pm3m



Καμία εξάρτηση
από το είδος του
κατιόντος (ακτίνα) !

Άλμα A-κατιοντος

Πιθανή παρεμπόδιση
από το ανιόν O²⁻

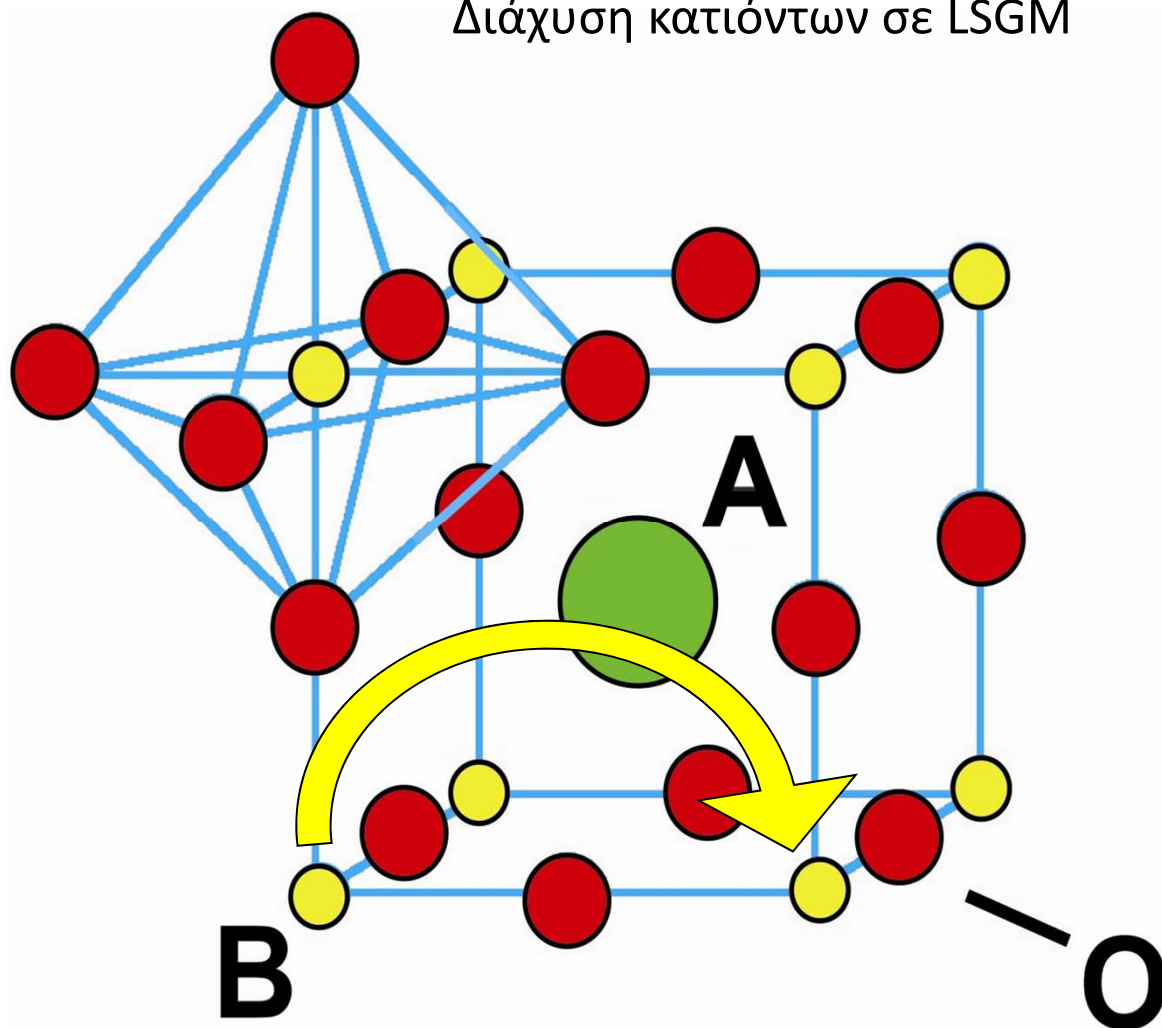
επίσης

Ηλεκτροστατική συνεισφορά
στην παρεμπόδιση από τα
κατιόντα σε θέση B

Άλμα B-κατιοντος

Παρεμπόδιση
από το ανιόν O²⁻

Διάχυση κατιόντων σε LSGM



Ενέργειες μετανάστευσης (από υπολογιστικές μεθόδους)

Khan*

$$E_{\text{mig}}(\text{La}_A) = 4.6 \text{ eV}$$

$$E_{\text{mig}}(\text{Ga}_B) = \underline{16.9 \text{ eV}}$$

De Souza**

$$E_{\text{mig}}(\text{Sr}_A) = 4.6 \text{ eV}$$

$$E_{\text{mig}}(\text{La}_A) = 4.7 \text{ eV}$$

$$E_{\text{mig}}(\text{Ga}_B) = \underline{14.7 \text{ eV}}$$

Strong coulombic repulsion
between A- and B-cation
during the jump of the
B-cation

* M.S. Khan, M.S. Islam and D.R. Bates, J.Phys.Chem., 1998, 102, 3099

** R. A. De Souza and J. Maier, Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, 5, 740

Ανακεφαλαίωση

Ο απλός μηχανισμός μέσω μεμονωμένων κενών / ατελειών προφανώς δεν ισχύει !

Ενθαλπίες από υπολογιστικές μεθόδους είναι πολύ υψηλές και εντελώς διαφορετικές για A και B κατιόντα

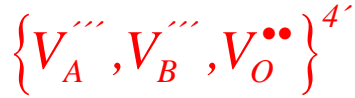
Πειραματικά βρήκαμε

**Χαμηλές ενθαλπίες ενεργοποίησης
Συντελεστές διάχυσης για A και B κατιόντα είναι της ίδιας τάξης
Καμία εξάρτηση από το είδος του κατιόντος (ακτίνα ατόμου)**

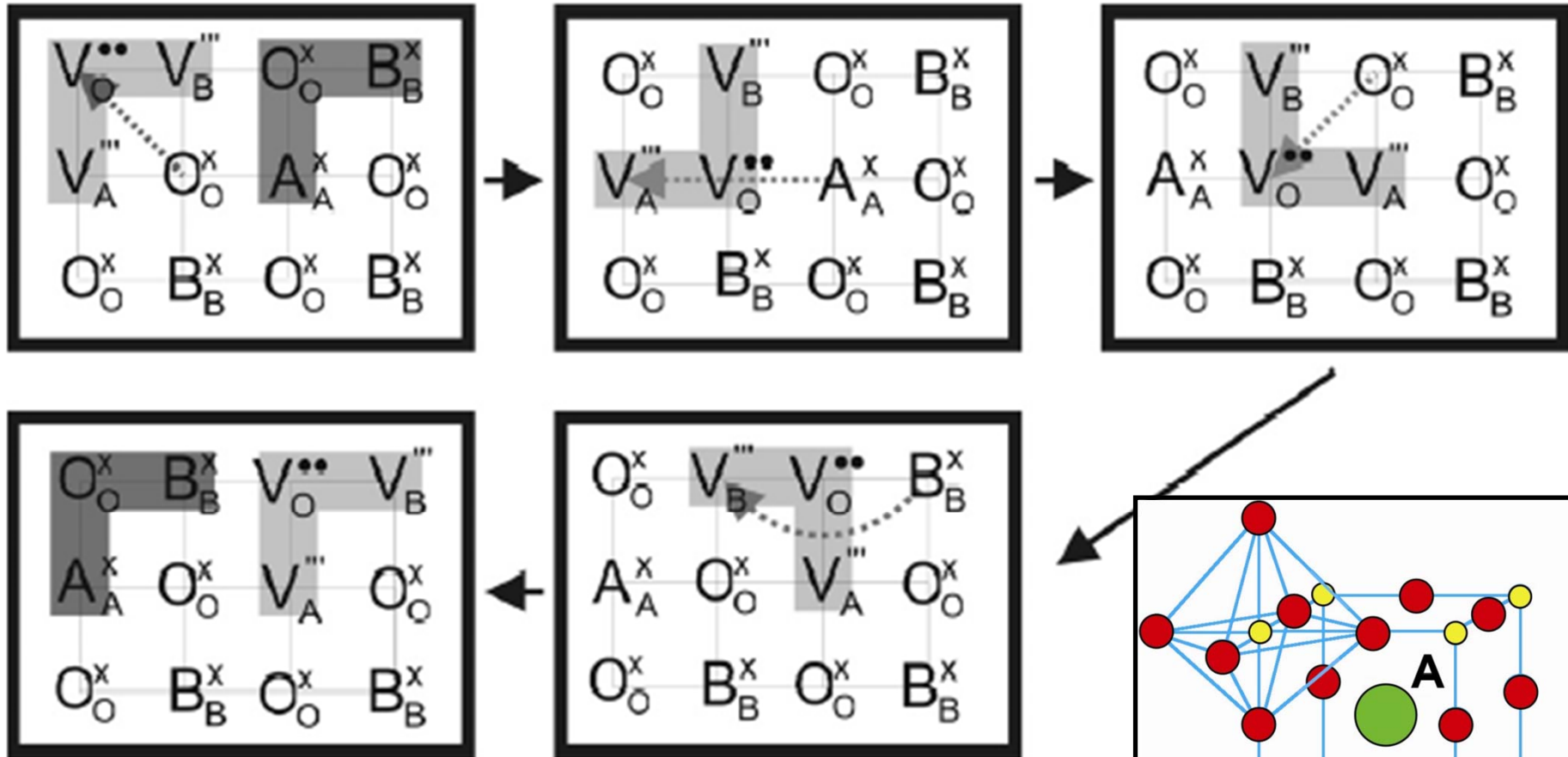


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Προτεινόμενος μηχανισμός διάχυσης



B-cations and oxygen ions are in one plane
A-cations are below or above the plane

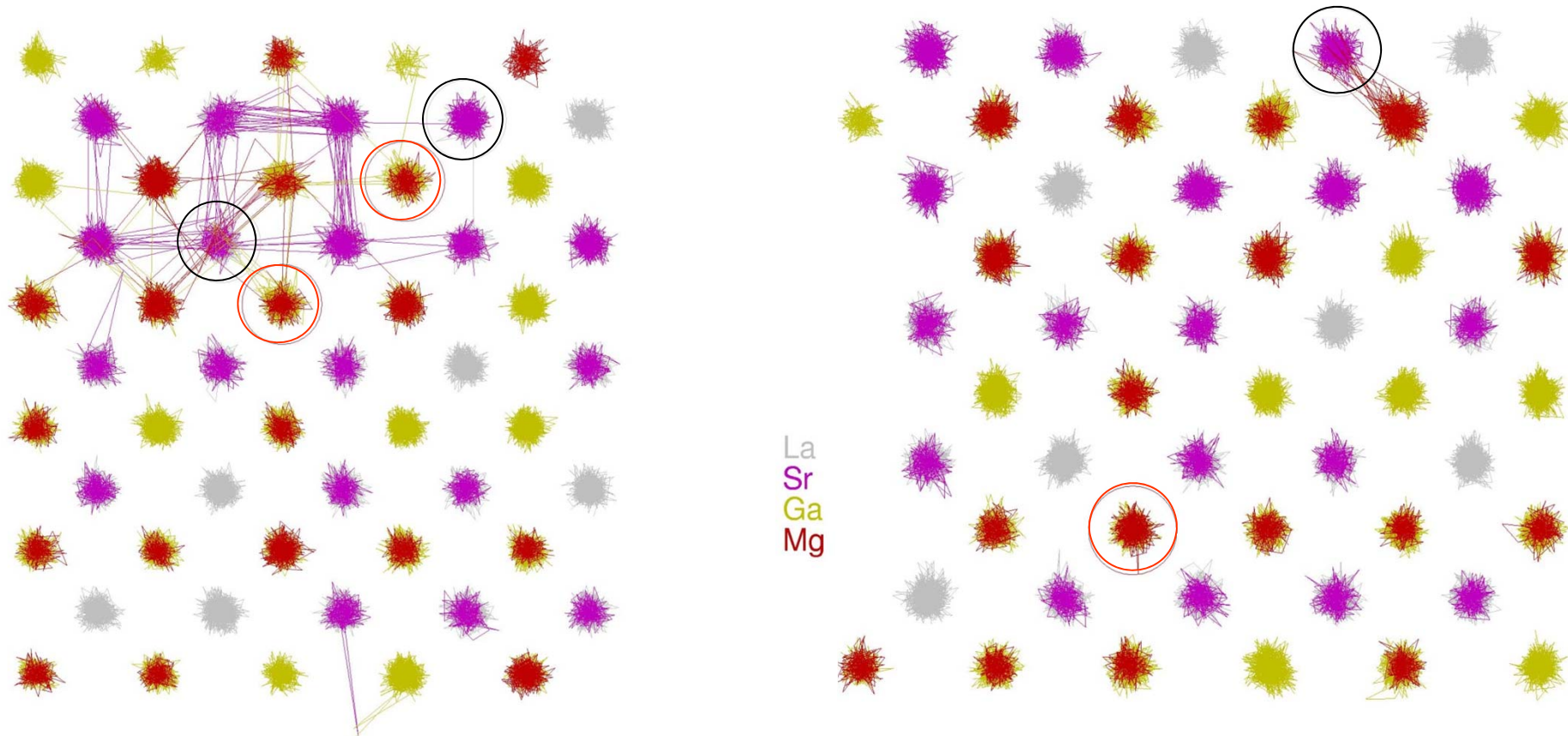


$\Delta H_A(O^{2-}) = 0.6 \text{ eV} \rightarrow$ τα βήματα 2 ή 4 πρέπει να καθορίζουν το ρυθμό αφού βρήκαμε $E_a \sim 2 \text{ eV}$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Molecular dynamics calculations



Simulation time = 25 ns σε βήματα τω 0.0005 ps = 50,000 frames
φαίνεται μόνο κάθε εκατοστό 100 frame



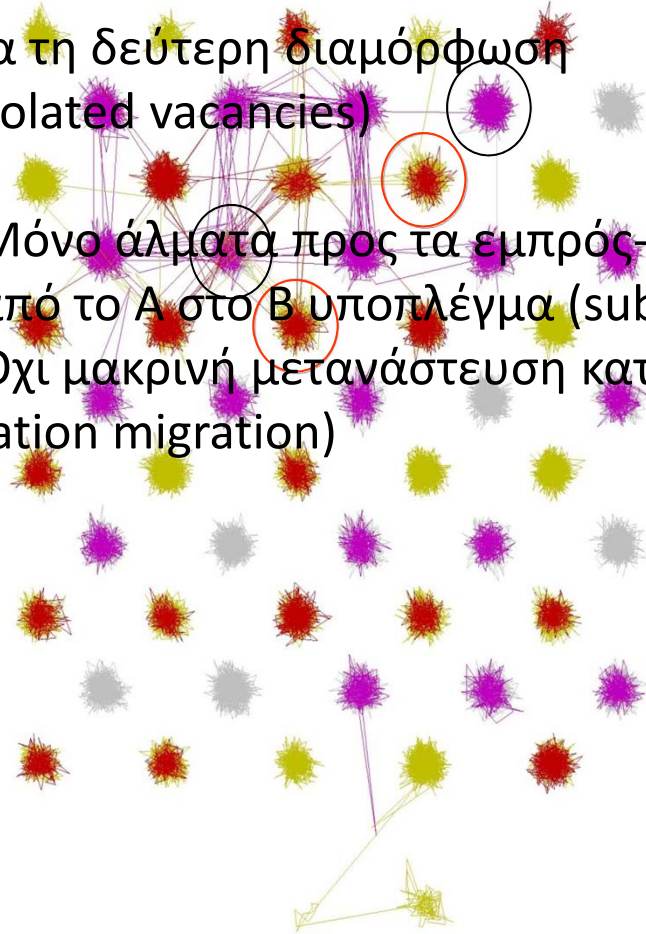
5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Molecular dynamics calculations

Για τη δεύτερη διαμόρφωση
(isolated vacancies)

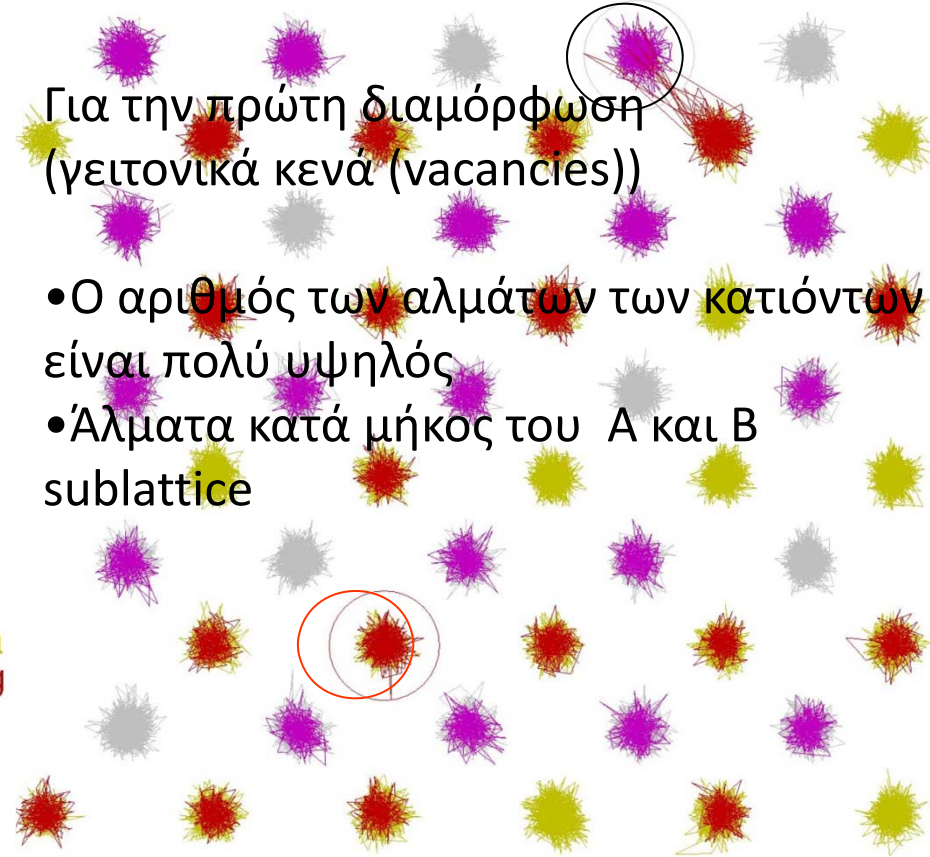
- Μόνο άλματα προς τα εμπρός-πίσω από το A στο B υποπλέγμα (sublattice)
- Όχι μακρινή μετανάστευση κατιόντων (cation migration)



Για την πρώτη διαμόρφωση
(γειτονικά κενά (vacancies))

- Ο αριθμός των αλμάτων των κατιόντων είναι πολύ υψηλός
- Άλματα κατά μήκος του A και B sublattice

La
Sr
Ga
Mg

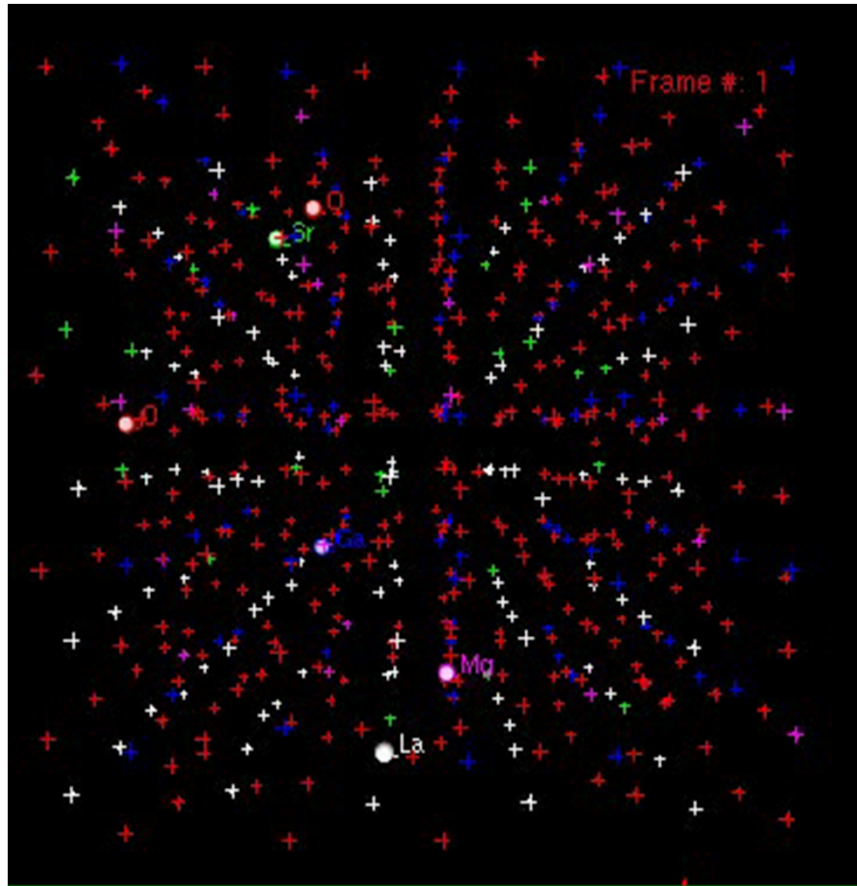




5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μοντελοποίηση μετανάστευσης κατιόντων σε LSGM



Προσέξτε τη μετανάστευση
του Mg (μωβ) προς τα αριστερά
στο La (λευκό)



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Έλεγχος των περιπάτων μετανάστευσης Μηχανισμός διάχυσης

Διαπίστωση:

Μετανάστευση κατιόντων A μέσω αλμάτων από θέση A σε θέση A

- Πιο πολλά άλματα Sr από άλματα La → ηλεκτροστατική παρεμπόδιση ?
- Κατιόντα A είναι σχεδόν ακίνητα όταν τα κενά είναι απομονωμένα
- Μετανάστευση κατιόντων B μέσω αλμάτων και σε ατέλειες σε θέσεις A !!

Συμπέρασμα:

- Η διάχυση κατιόντων A και B είναι συνδυασμένη και όχι ανεξάρτητη
- Σχηματισμός συμπλόκων από διαφορετικά είδη ατελειών

Και τα 4 κατιόντα μεταναστεύουν με συγκρίσιμους
συντελεστές διάχυσης !!



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Πραγματικό βάθος διάχυσης-Effective diffusion depth

$$D_b(\text{Co σε LSGM}) \sim 3.3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ στους } 1100 \text{ }^\circ\text{C}$$

Βάθος διάχυσης στον κύριο όγκο μετά από 1 χρόνο
(Diffusion depth in the bulk after 1 year)

$$x = 2\sqrt{D_b t} = 2\sqrt{3.3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot 31536000 \text{ s}} = 100 \text{ nm} \quad [2.87]$$

$$D_{gb}(\text{Co σε LSGM}) \sim 5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ στους } 1100 \text{ }^\circ\text{C}$$

Βάθος διάχυσης κατά μήκος των ορίων κόκκων μετά από 1 χρόνο
(Diffusion depth along the grain boundaries after 1 year)

$$x = 2\sqrt{D_{gb} t} = 2\sqrt{5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot 31536000 \text{ s}} \approx 790 \text{ } \mu\text{m} \quad [2.88]$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Πραγματικό βάθος διάχυσης-Effective diffusion depth

$$A D_{\text{eff}} = A_v D_v + A_{\text{gb}} D_{\text{gb}}$$

$$D_{\text{eff}} = D_v + \frac{A_{\text{gb}}}{A_v} D_{\text{gb}} \approx D_v + \frac{d\pi\delta}{\pi d^2} D_{\text{gb}} \Rightarrow$$

$$D_{\text{eff}} = D_v + \frac{4\delta}{d} D_{\text{gb}} = D_v \left(1 + \frac{4\delta}{d} \frac{D_{\text{gb}}}{D_v} \right) \quad [2.89]$$

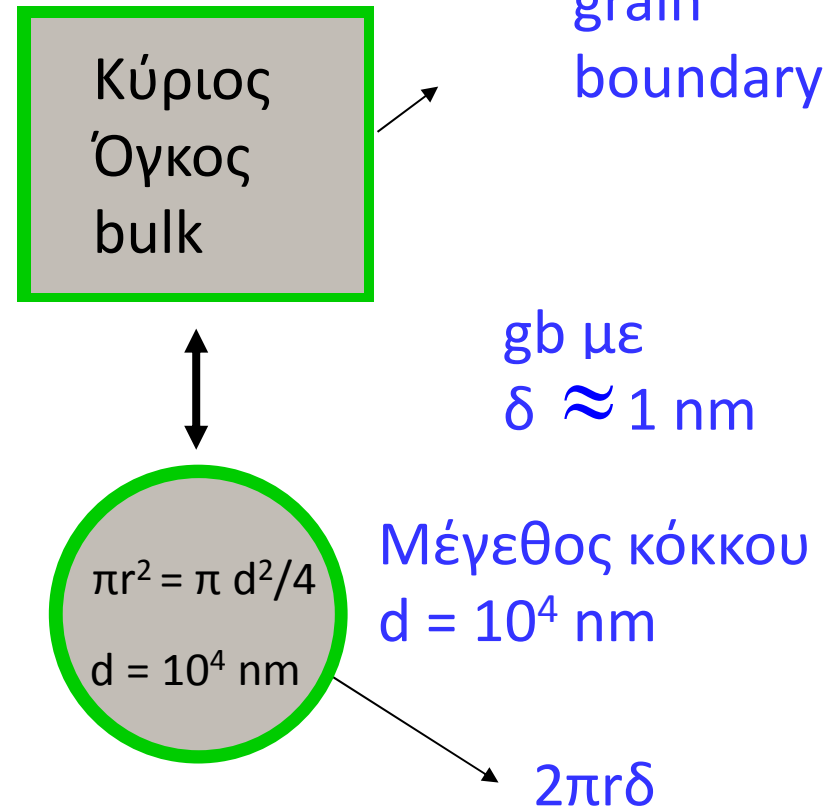
Αν $\delta = 1 \text{ nm}$

Μέγεθος κόκκου $d = 10^4 \text{ nm}$

και $D_{\text{gb}} \approx 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$

μετά ακολουθεί για

... διάχυση Co σε LSGM ($D_v = 3.3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$) $\rightarrow D_{\text{eff}} \approx 62 D_v$ [2.90]





5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Long term stability of SOFCs

$D_{ef} \approx$ σε LSGM) $60 * D_v$
Πραγματικό βάθος διάχυσης μετά από 1 χρόνο
(effective diffusion depth after 1 year)

$$x = 2\sqrt{D_{eff} t} = 2\sqrt{60 * 3.3 * 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s} * 31536000 \text{ s}} \approx 15.8 \text{ } \mu\text{m} \quad [2.91]$$

Πάχος ηλεκτρολύτη σε μοντέρνες SOFCs $\sim 20 \text{ } \mu\text{m}$

- Μείωση ιοντικής αγωγιμότητας
λόγω μη αγωγίμων φάσεων
- Βραχυκύκλωμα της κυψέλης λόγω αυξημένης ηλεκτρονικής αγωγιμότητας (οξειδοαναγωγή μεταβατικών μετάλλων)

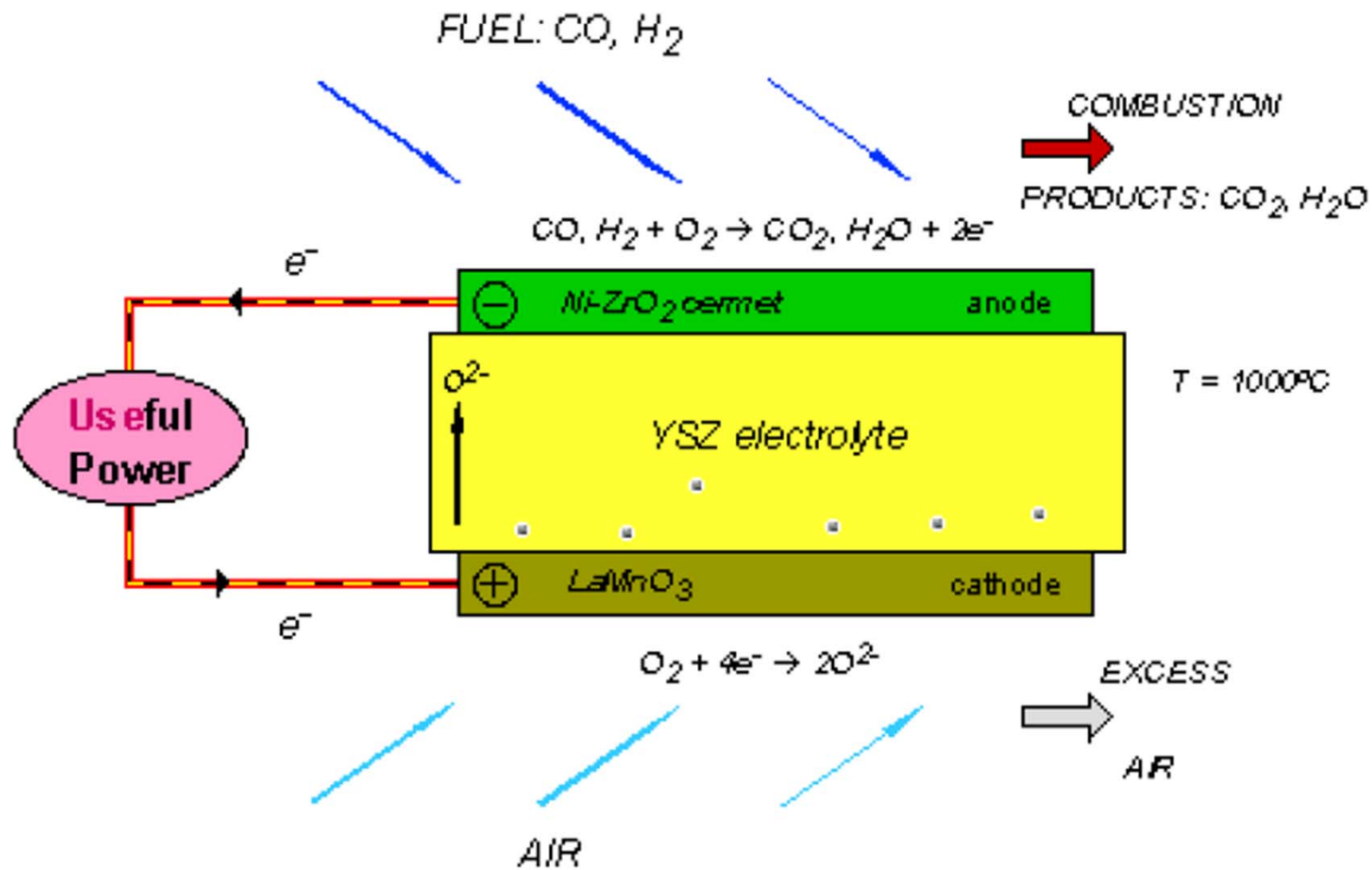


7. SOFC



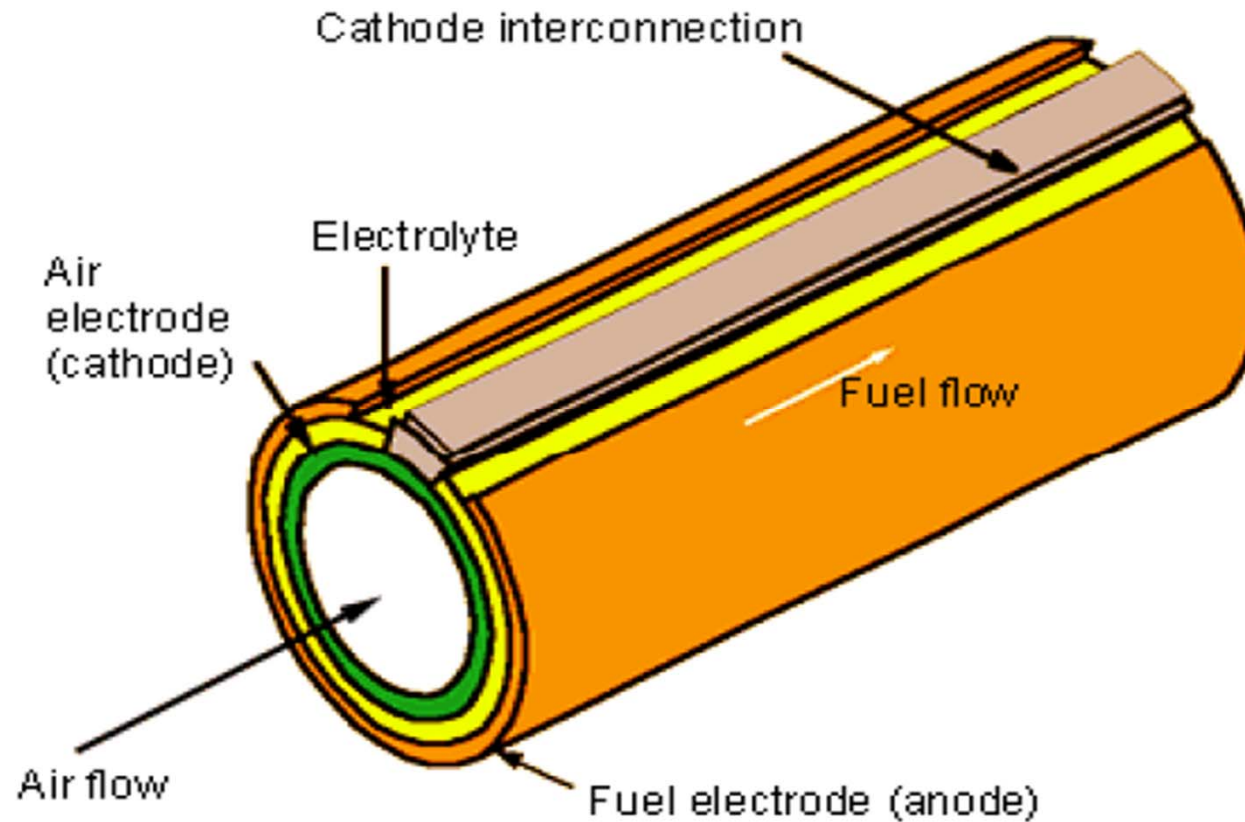
SOFC

Επίπεδη (planar) δομή ενός solid oxide fuel cell (SOFC)



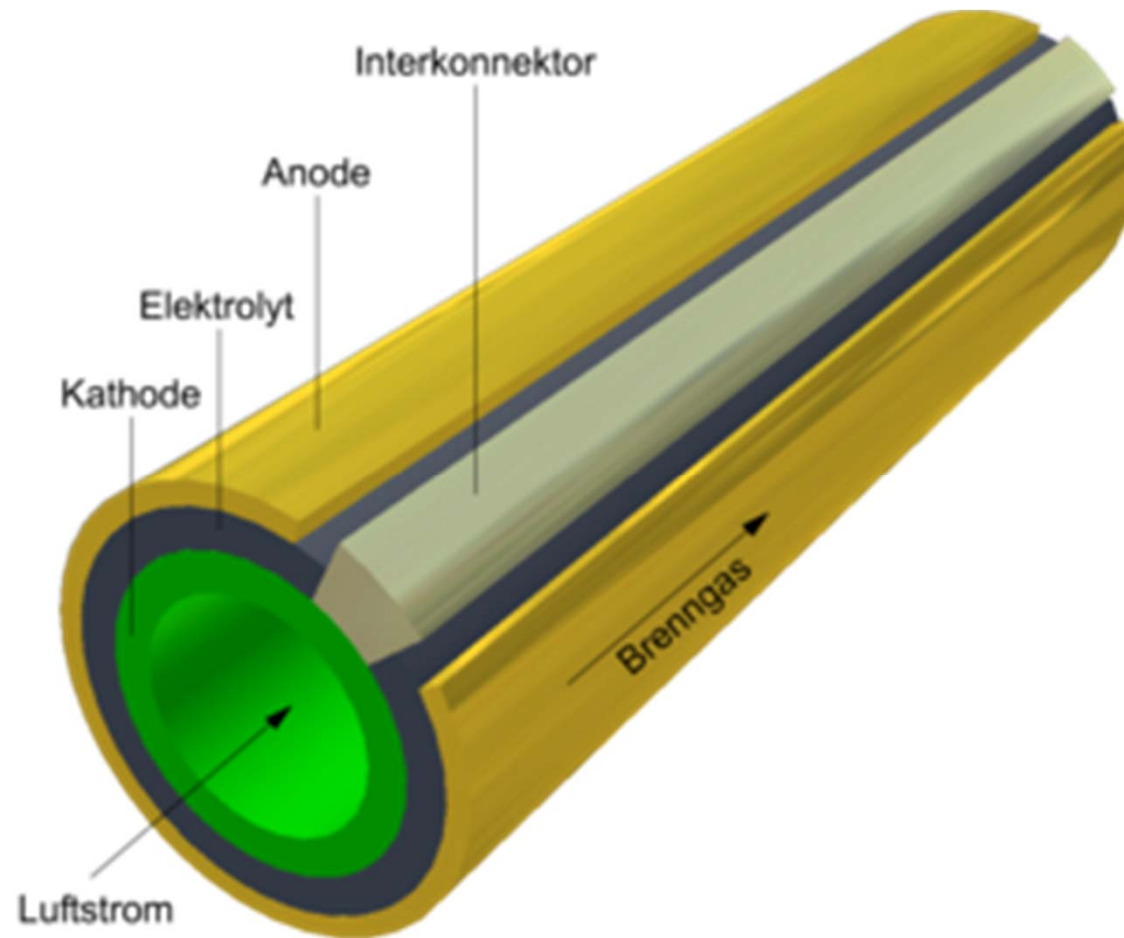
SOFC

Σωληνωτή (tubular) δομή SOFC (Westinghouse-Siemens)



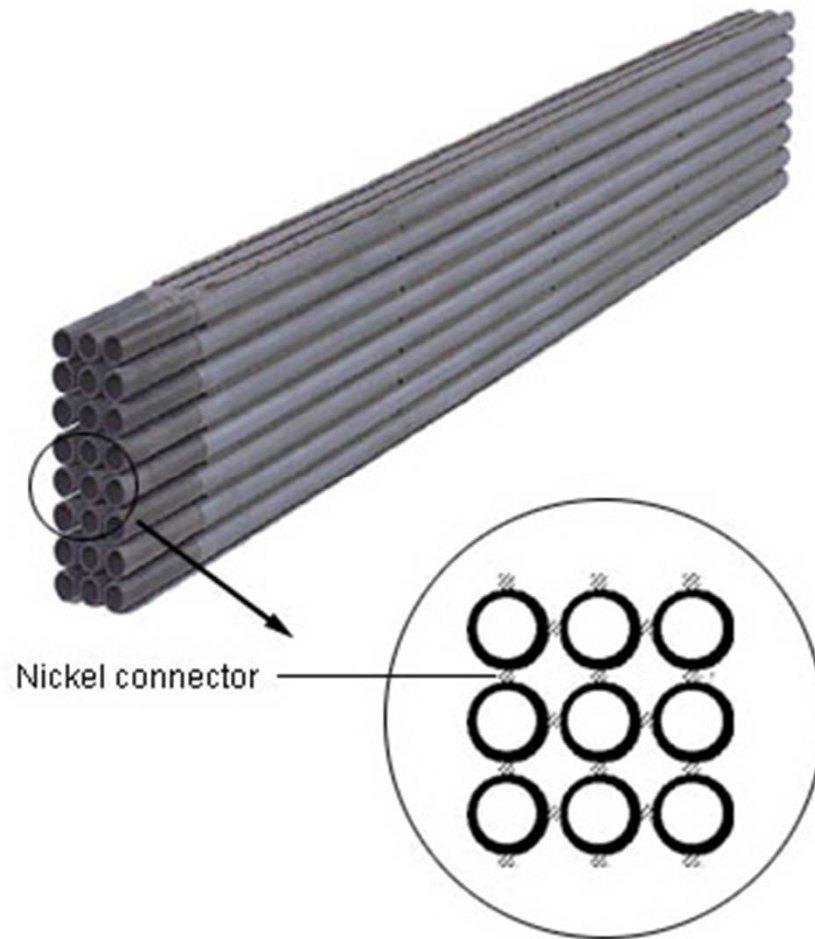
- δυσκολία κατασκευής του κυλίνδρου
- υψηλότερη σταθερότητα
- υψηλότερη αποδοτικότητα από την επίπεδη (planar) δομή

SOFC



Σωληνωτός (tubular) σχεδιασμός

SOFC

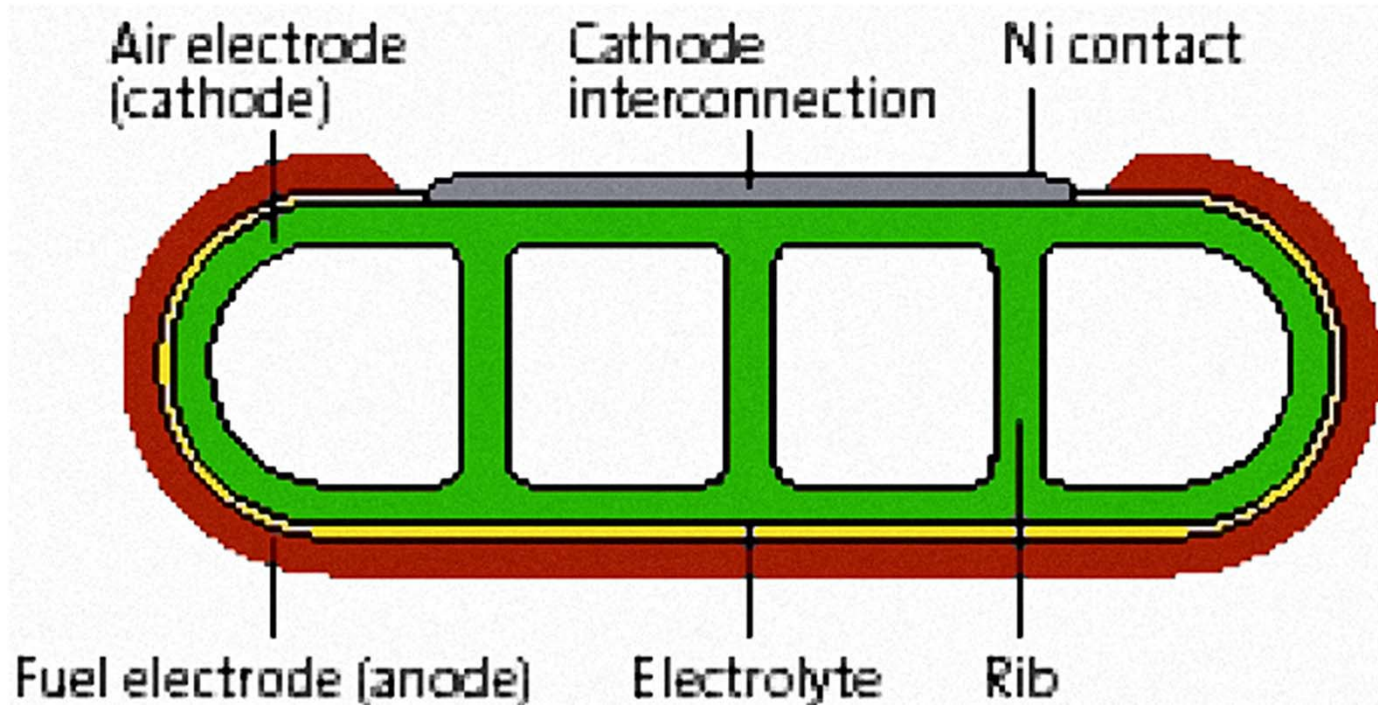


Σωληνωτός σχεδιασμός κελιού
(Tubular stack design)

www.powergeneration.siemens.de

SOFC

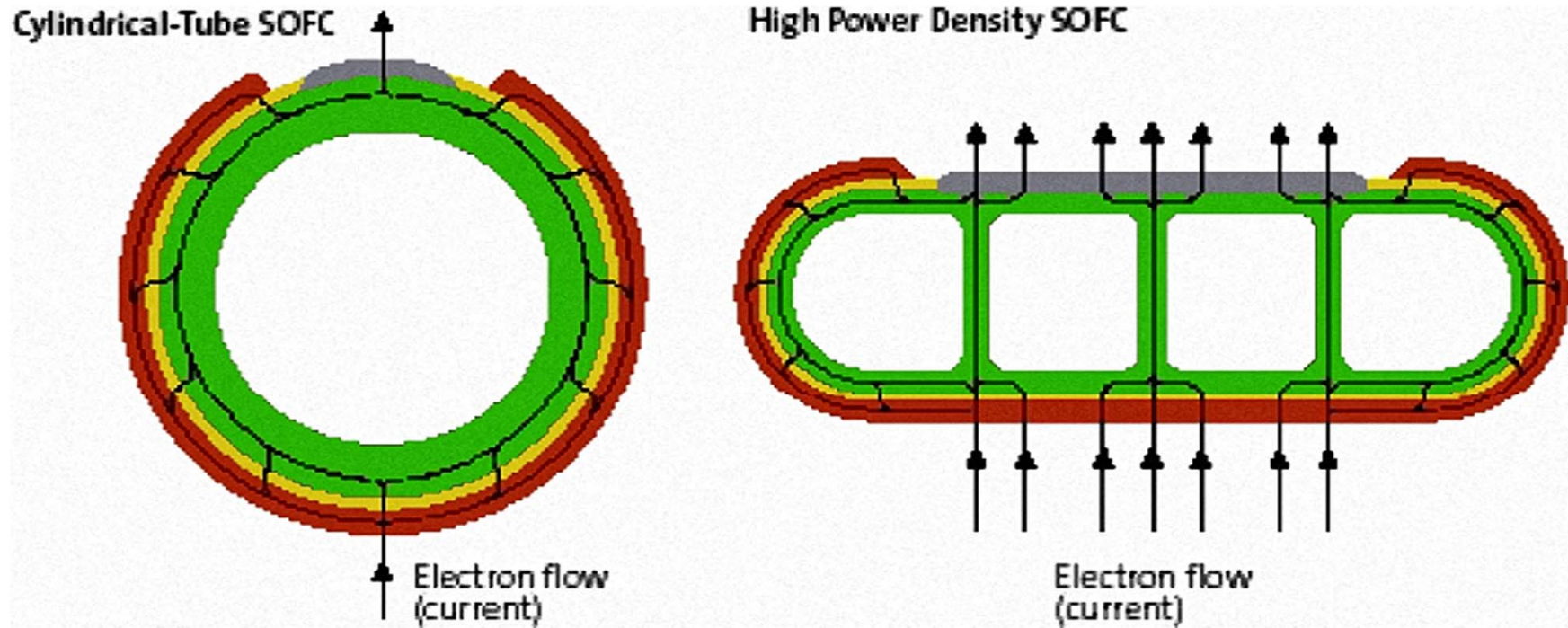
Κυλινδρικός σχεδιασμός SOFC και σε HPD-SOFC



Παρόμοια δυσκολία στην κατασκευή με τον σωληνωτό σχεδιασμό αλλά με υψηλότερη απόδοση

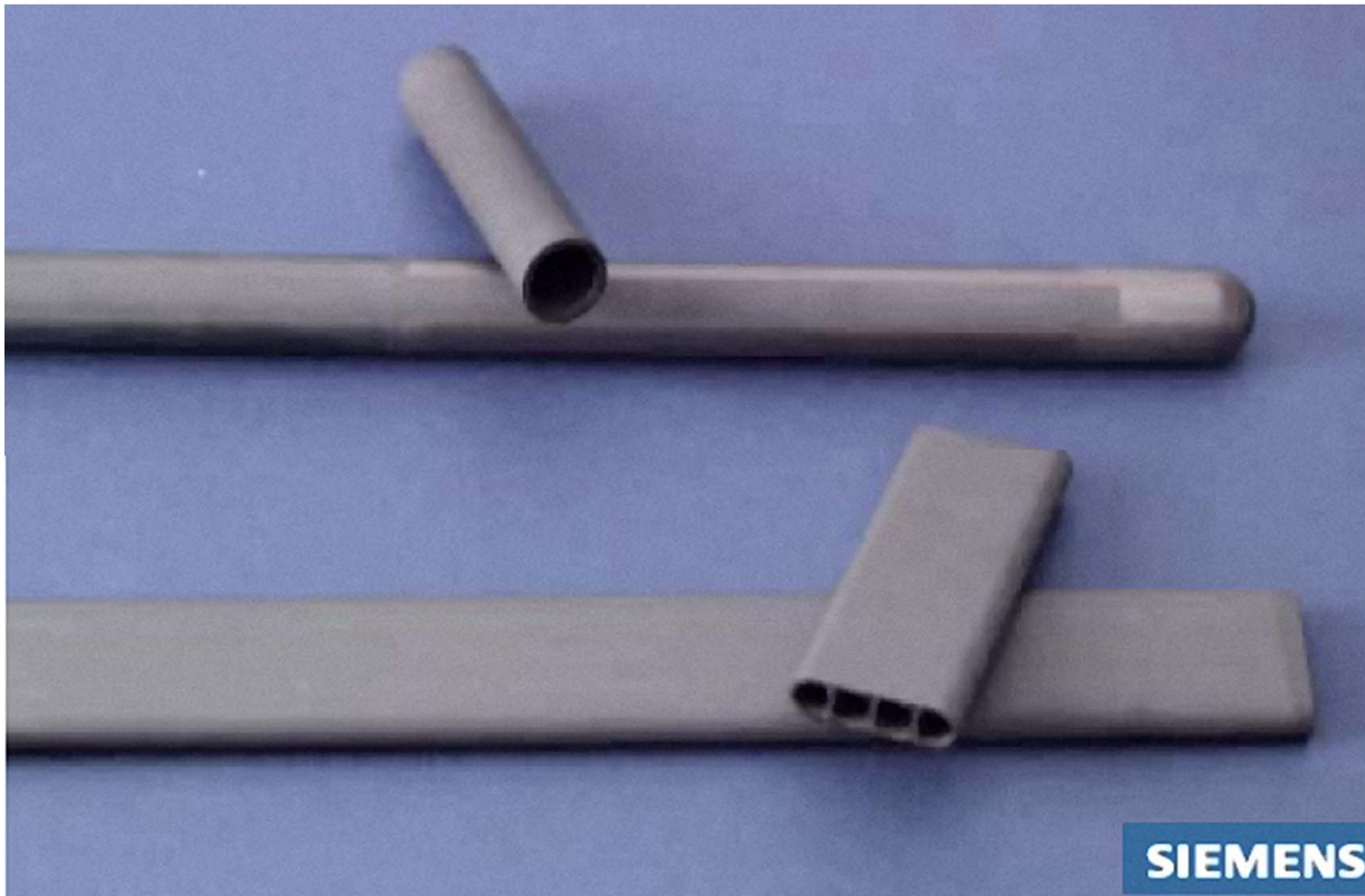
SOFC

Μονοπάτια ρεύματος σε κυλινδρικά SOFC και σε HPD-SOFC



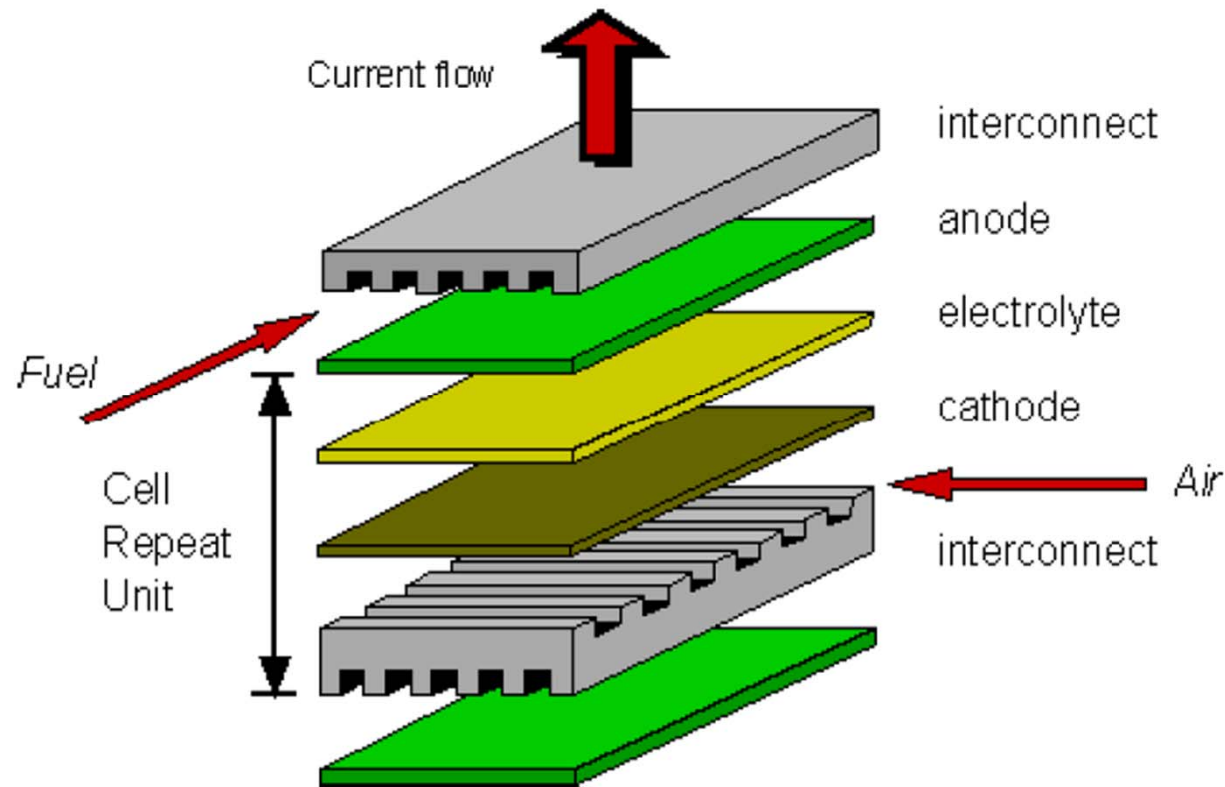
Μικρότερα μονοπάτια ρεύματος ...
Μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος

SOFC



SOFC

Επίπεδος (Planar) σχεδιασμός SOFC (former Siemens)



- προβλήματα με μόνωση
- μικρότερη απόδοση από τον σωληνωτό σχεδιασμό
- ... αλλά ευκολότερη κατασκευή

SOFC

Απαιτούμενες ιδιότητες των τμημάτων του κελιού

Κάθοδος:

πρέπει να άγει τα ιόντα οξυγόνου ΚΑΙ τα ηλεκτρόνια
(mixed ionic/electronic conductors)

Άνοδος:

πρέπει να άγει τα ιόντα οξυγόνου, τα ηλεκτρόνια και να είναι καταλυτικά ενεργή
(CERMET – Ni/YSZ)

Ηλεκτρολύτης:

πρέπει να άγει τα ιόντα οξυγόνου και να ΕΜΠΟΔΙΖΕΙ τα ηλεκτρόνια
(pure ionic conductor)

Συνδετικό (Interconnector):

Συλλέκτης ρεύματος (electronic conductor)

Υλικά SOFC

Ηλεκτρολύτης

YSZ, yttria stabilised zirconia, LSGM, GDC, Silicate based apatites

Άνοδος

YSZ+Ni-CerMet (σύνθετα κεραμικού-μετάλλου)

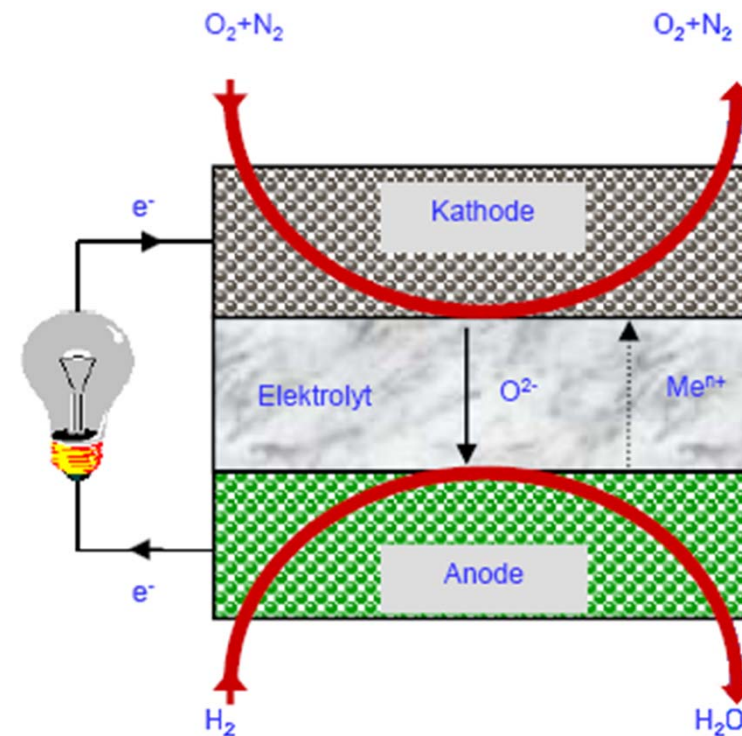
Κάθοδος

Περοβσκίτες, π.χ. LSM, LSCF, ...

(LSM: LaSrMnO_3 , LSCF: LaSrCoFeO_3)

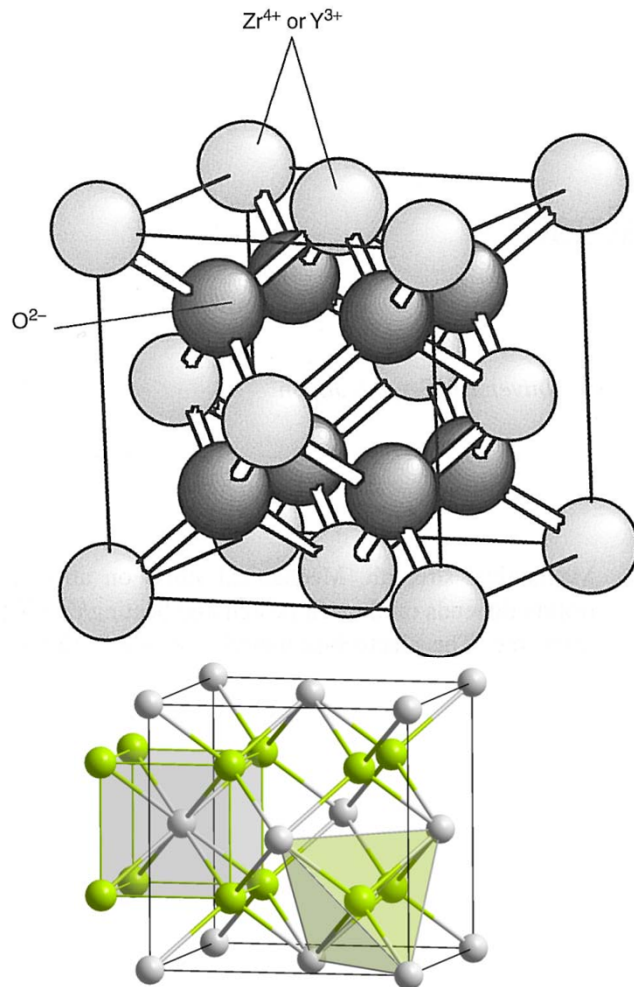
Συνδετικό (Interconnector)
(μόνο μερικά σχέδια)

Κράματα μετάλλων υψηλής θερμοκρασίας και Cr που περιέχουν κεραμικά



Υλικά SOFC

Ηλεκτρολύτες για SOFC



Yttria stabilized zirconia

Έχει την κυβική δομή του φθορίτη
(fluorite type structure)

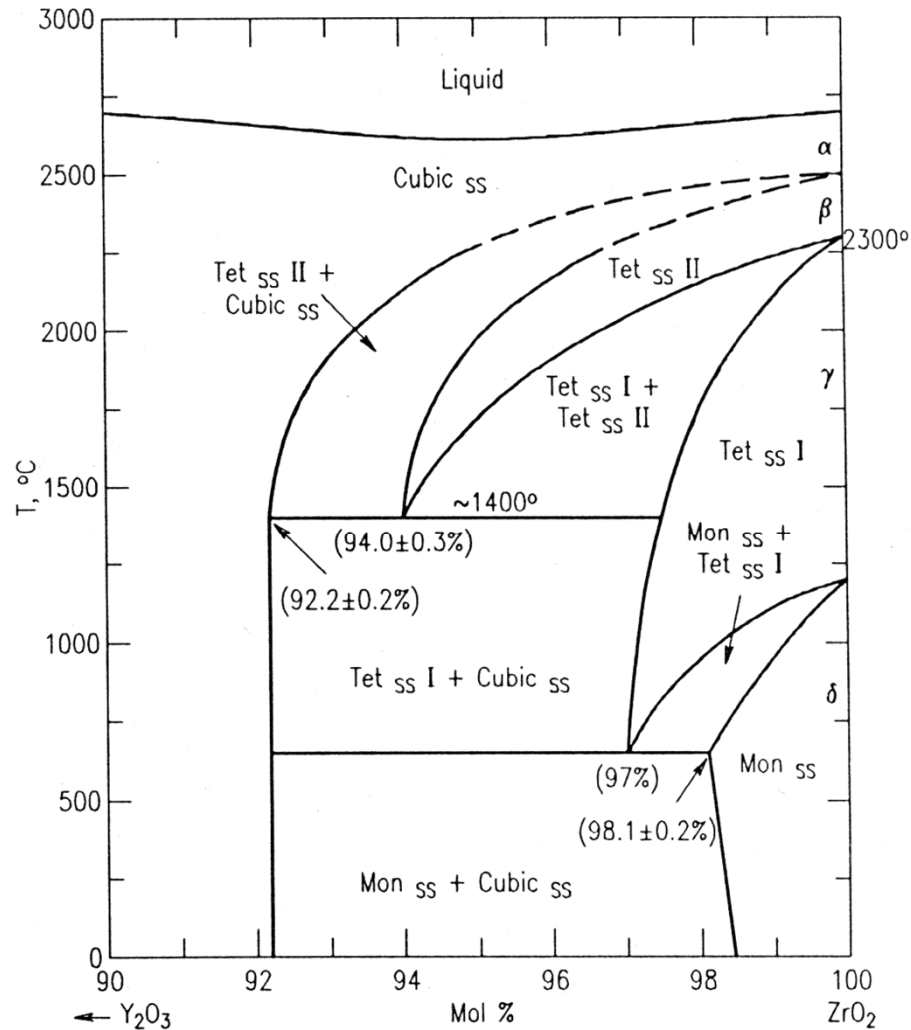
Γιατί σταθεροποιημένη???

Σε υψηλές θερμοκρασίες επικρατεί μόνο η
κυβική δομή αλλά σε χαμηλότερες έχουμε
μετατροπή φάσης σε τετραγωνική και
μονοκλινική δομή...

Ο λόγος είναι ότι η ιοντική ακτίνα του Zr⁴⁺
δεν είναι αρκετά μεγάλη για να συγκρατήσει
Οκτώ συντεταγμένα ιόντα οξειδίου

Υλικά SOFC

Ηλεκτρολύτες για SOFC



Αν το περιεχόμενο $\text{Y}_2\text{O}_3 > 8 \text{ mol}\%$

Η κυβική δομή σταθεροποιείται

Τα ιόντα Y^{3+} γίνονται μεγαλύτερα και «δημιουργούν» τις προϋποθέσεις για την ένταξη το 8 ιόντων οξειδίου!

Ηλεκτρολύτες για SOFC

Ένα άλλο φαινόμενο της εισαγωγής ατόμων είναι ο σχηματισμός κενών θέσεων οξυγόνου. Αυτό το φαινόμενο ενισχύει την ιοντική αγωγιμότητα αφού τα ιόντα μπορούν να διαχυθούν με ένα μηχανισμό «άλματος- hopping» μέσω των κενών θέσεων.

Χρησιμοποιώντας τους συμβολισμούς Kröger-Vink η αντίδραση σχηματισμού κενών θέσεων γρραφεται ως εξής:

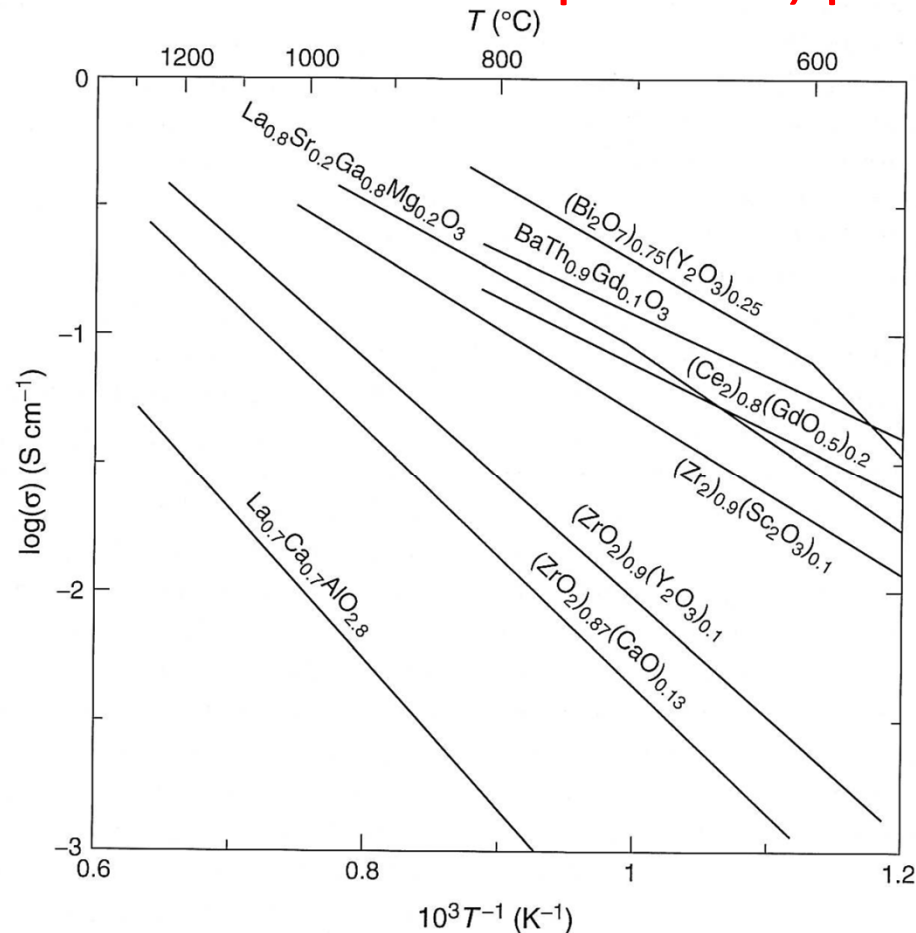


Η συγκέντρωση των κενών θέσεων ισούται με το μισό της συγκέντρωσης του yttrium για τη διατήρηση της ηλεκτροουδετερότητας

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = 1/2 [Y'_{Zr}]$$

Υλικά SOFC

Ηλεκτρολύτες για SOFC



Άλλοι ηλεκτρολύτες για SOFC

Scandia doped zirconia

Gadolinia doped ceria

Doped lanthanum gallate

Silicate based apatites

Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας για ιοντικού αγωγούς (Arrhenius – Plot)

Υλικά SOFC

Άνοδοι για SOFCs

Το Ni δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως άνοδος σε SOFC εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς του συντελεστή θερμικής διαστολής με τη YSZ →

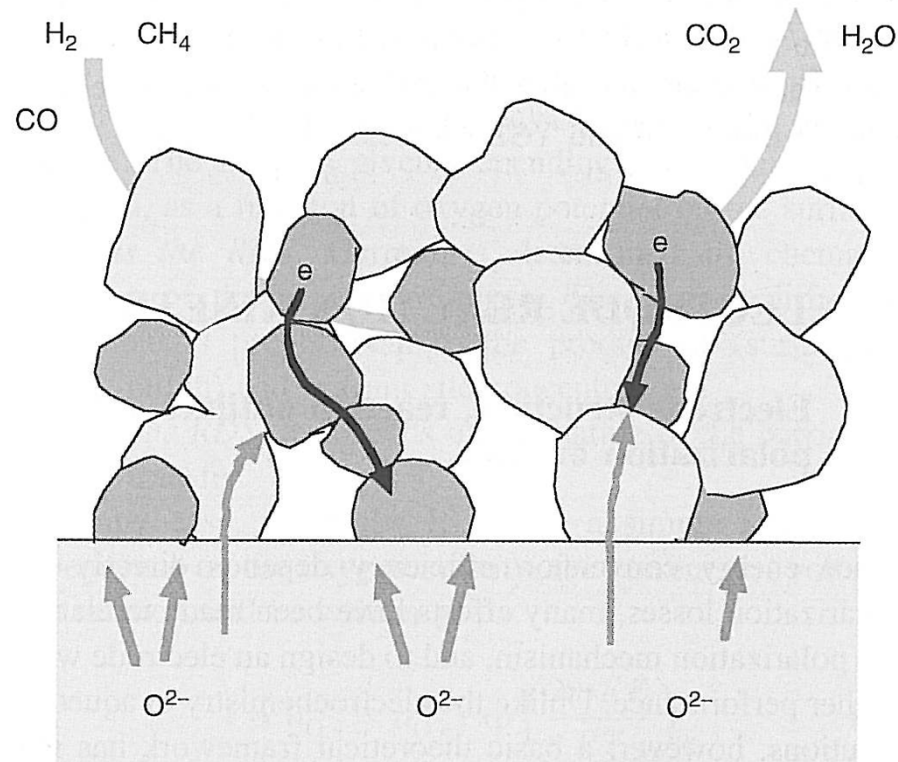
Έτσι χρησιμοποιούνται μείγματα YSZ/NiO →
NiO μετατρέπεται in-situ σε Nickel

Τυπικές συνθέσεις είναι:

- 1) **50 %κ.ο Ni / 50 %κ.ο YSZ**, μετά τη μετατροπή (NiO σε Ni)
- 2) **50 %κ.β. NiO / 50 %κ.β. YSZ**
- 3) **70 %κ.β. NiO / 30 %κ.β. YSZ**

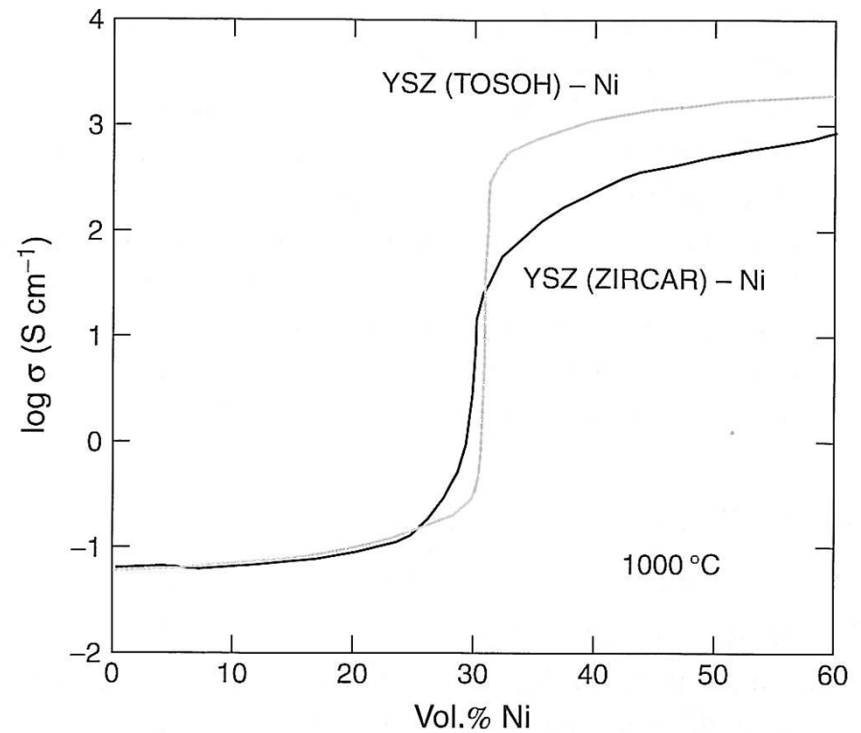
Υλικά SOFC

Άνοδοι για SOFCs



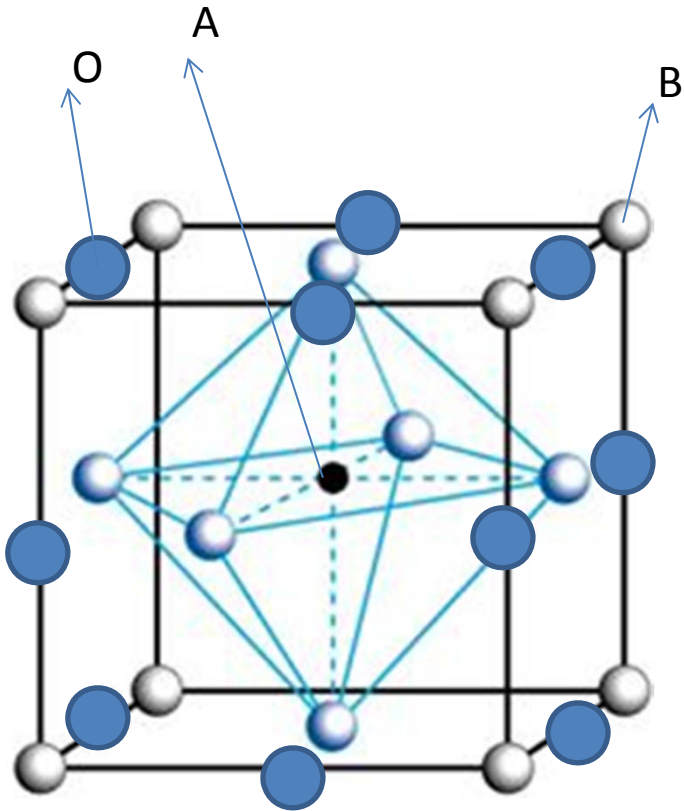
Εικόνα ενός cermet

Φιλτραρισμένα σωματίδια Ni



Ηλεκτρική αγωγιμότητα ηλεκτροδίου Ni-YSZ cermet

Κάθοδοι για SOFCs



Περοβσκιτική (ιδανική) δομή ABO_3
(κυβική)

ΠΕΡΟΒΚΣΙΤΕΣ
ετεροπολικές ενώσεις – ιοντικοί κρύσταλλοι

- Απαντούν στον Γ.Μ.Τ. $A^{3+}B^{3+}O^{-2}_3$

όπου

A: Στοιχείο σπάνιας ή αλκαλικής γαίας

B: Στοιχείο μεταπτώσεως

Κάθοδοι για SOFCs

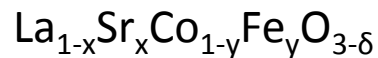
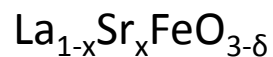
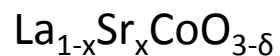
- Όρια αντοχής ιοντικών ακτινών A και B (παράγοντας αντοχής Goldschmidt t)

$$1 < t < 0.75$$

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)}$$

υποκατάσταση κατιόντων A και B σε μη στοιχειομετρικές αναλογίες

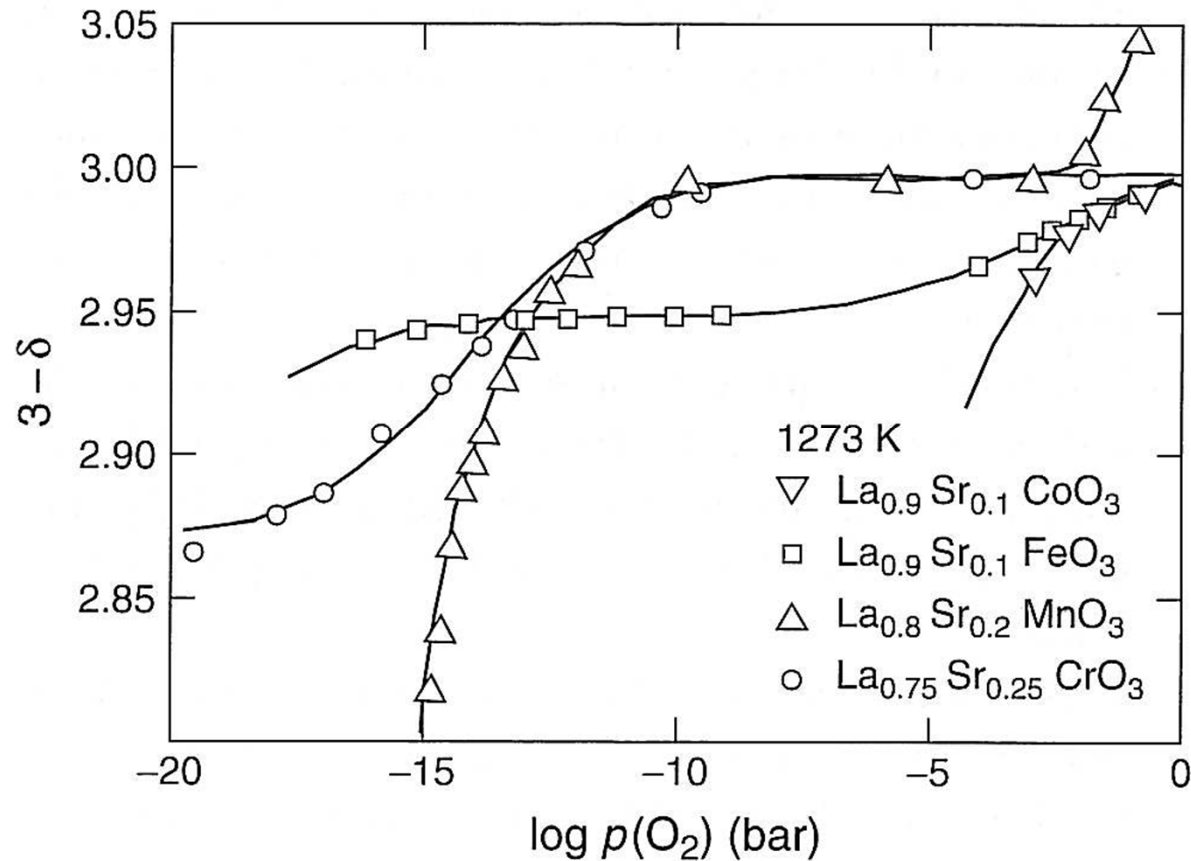
Π.χ.



παραμόρφωση πλέγματος –
κρυστάλλωση σε άλλα συστήματα
(ρομβοεδρικό, ορθορομβικό,
εξαγωνικό κλπ)

Υλικά SOFC

Κάθοδοι για SOFCs



Η υποστοιχειομετρία οξυγόνου σε περοβκίτες $\text{LaMO}_{3-\delta}$ εξαρτάται από τη μερική πίεση του οξυγόνου στις συνθήκες λειτουργίας

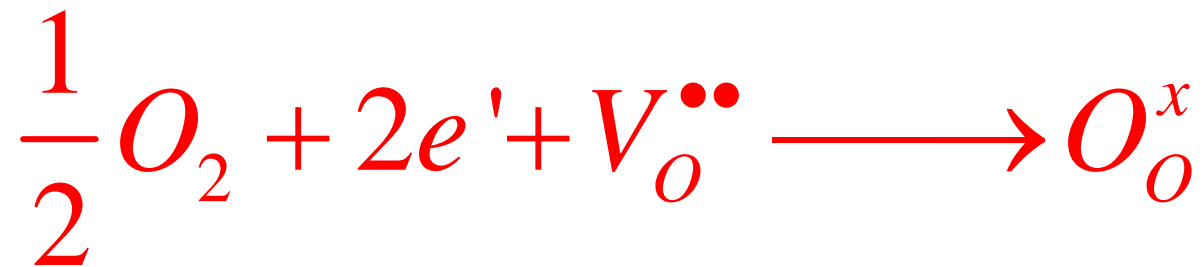
Υλικά SOFC

Συνδετικά (Interconnector) υλικά για SOFCs

τυπικές συνθέσεις εμπορικών φερριτικών ατσαλιών με πιθανή χρήση σαν υλικό κατασκευής συνδετικού υλικού (interconnect) για SOFC

DIN designation	Commercial name	DIN number	%κ.β σύσταση			
			Cr	Al	Si	Mn
X10CrAl 7	Ferrotherm 4713	1.4713	6–8	0.5–1	0.5–1	–
X10Cr 13	Nirosta 4006	1.4006	11.9	<0.02	0.49	0.30
X10CrAl 13	Ferrotherm 4724	1.4724	12.2	0.84	1.08	0.34
	–	1.4509	15–16	<1.25	<0.5	<1
X8Cr 17		1.4016	16.8	–	1.05	0.4
X10CrAl 18	Ferrotherm 4742	1.4742	17.3	1.04	0.93	0.31
	Crofer 22	–	23.7	<0.01	0.35	0.17
X10CrAl 24	Ferrotherm 4762	1.4762	23.5	1.82	1.01	0.38
Fe–25Cr–Mn	RA 446	–	24.2	–	0.43	0.67
Fe–26Cr–1Mo	E Brite	–	25.8	–	0.24	0.02
X18CrN28	Sandvik 4C54	1.4749	26.5	<0.01	0.47	0.70
	Al29–4C	–	27.3	–	0.26	0.28

Γιατί η κάθοδος είναι τόσο σημαντική??



❖ πρέπει να είναι ικανή να καταλύει την αντίδραση ORR (oxygen reduction reaction)

- τα ηλεκτρόνια απαιτούνται για την αντίδραση
- πρέπει να παρέχονται από την κάθοδο
 - ηλεκτρονικός αγωγός (Electronic conductor)
- το οξυγόνο πρέπει να εισάγεται στις κενές θέσεις
 - Ιοντικό αγωγός (Ionic conductor)

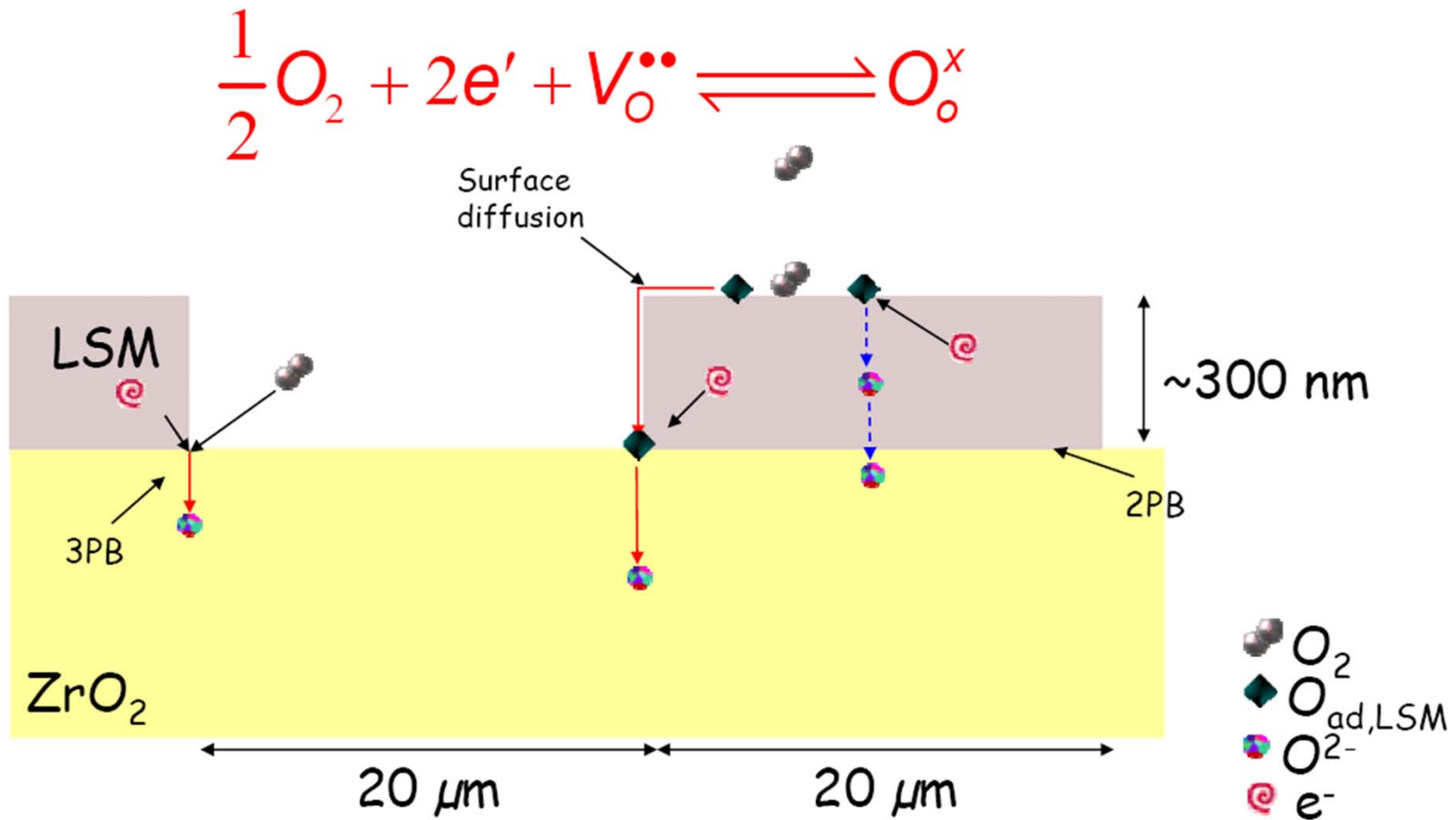
Οι Κάθοδοι σε fuel cells
και ειδικότερα σε SOFC
πρέπει να είναι

Μεικτοί αγωγοί ιοντικοί και ηλεκτρονικοί
Mixed Ionic and Electronic Conductors
(MIEC)

Υλικά SOFC

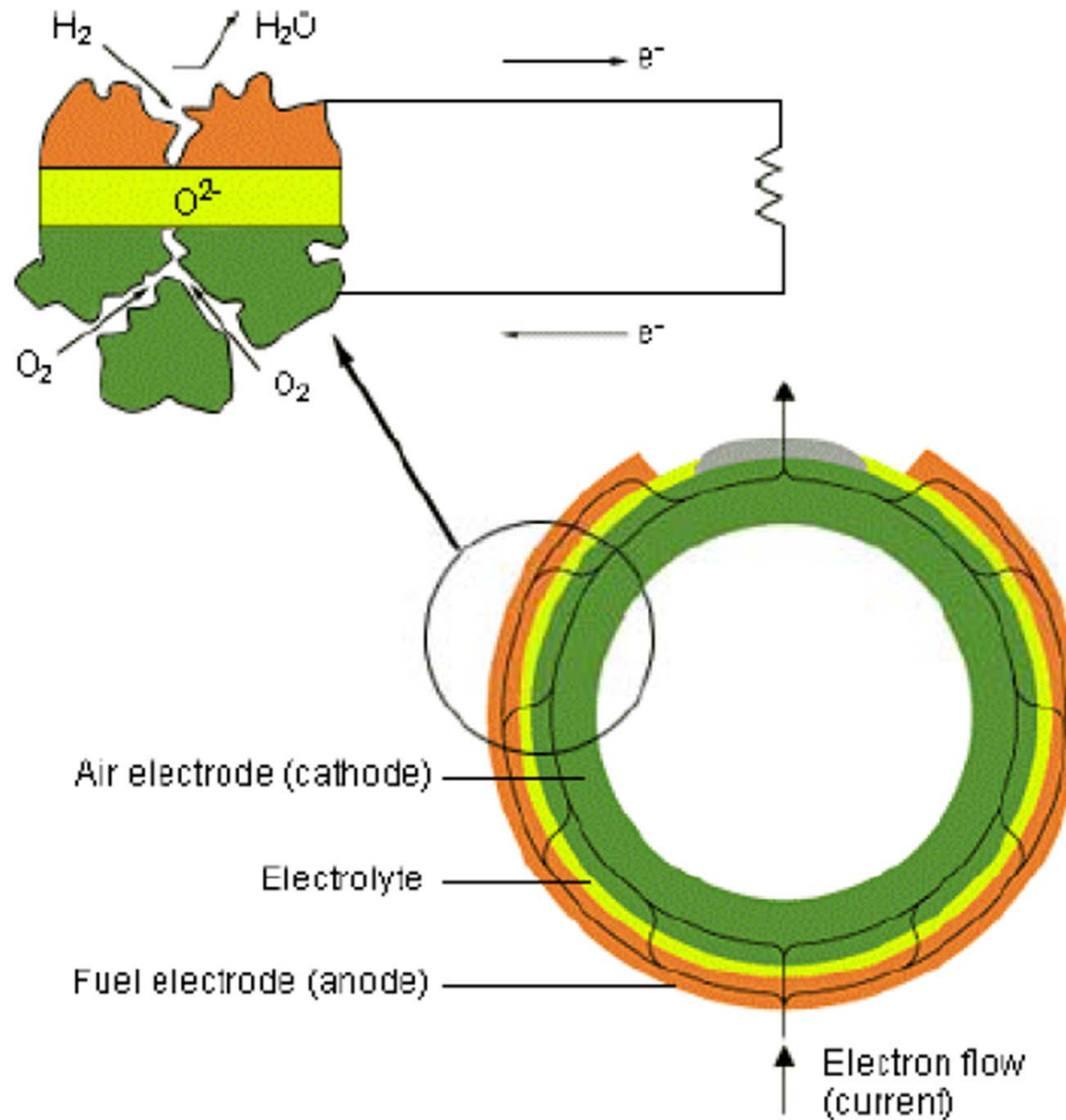
ORR (Oxygen reduction reaction)

Σε μεικτούς ιοντικούς αγωγούς



Υλικά SOFC

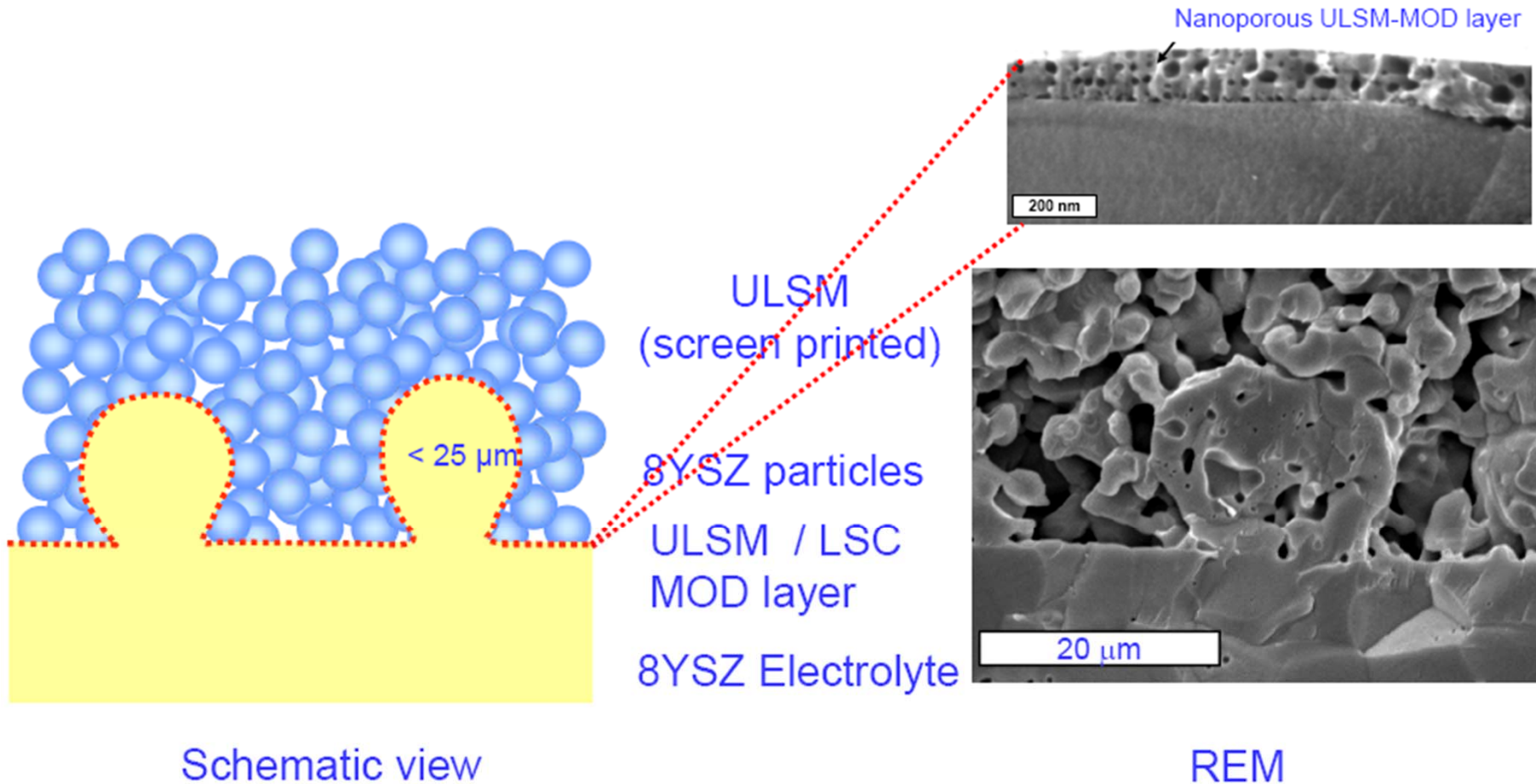
Όριο τριών
φάσεων
(Triple Phase
Boundary)



Source : Siemens AG

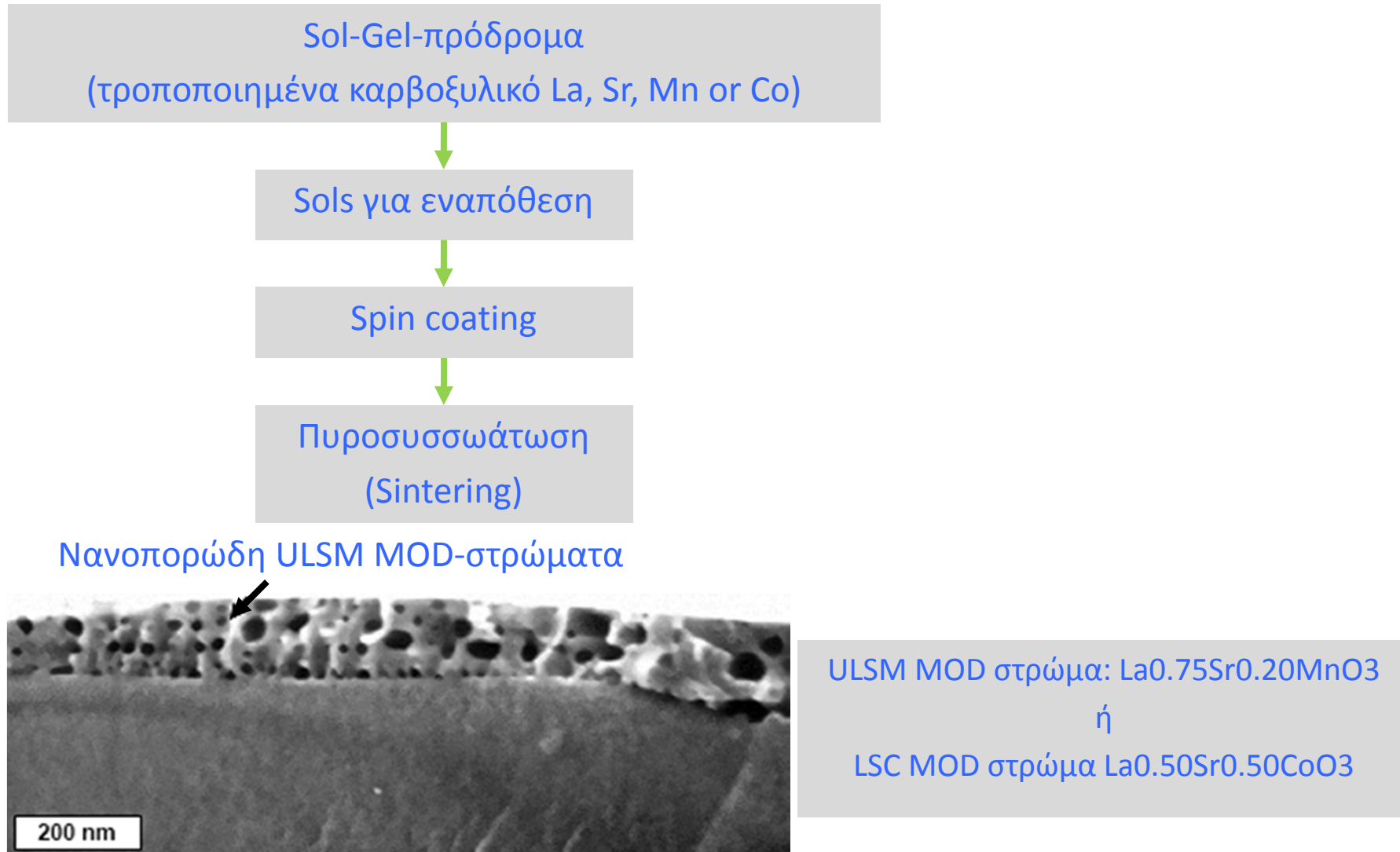
Υλικά SOFC

Καλύτερη απόδοση μέσω ενισχυμένης ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας



Υλικά SOFC

MOD διαδικασία παρασκευής → Metal Organic Deposition (MOD)



SOFC

Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των νέων κελιών

Συνθήκες λειτουργίας

καύσιμο: 0.5 l/min H₂
Οξειδωτικό : 0.7 l/min air
Ενεργή επιφάνεια
ηλεκτροδίου: 10 cm²
θερμοκρασίας: 950°C

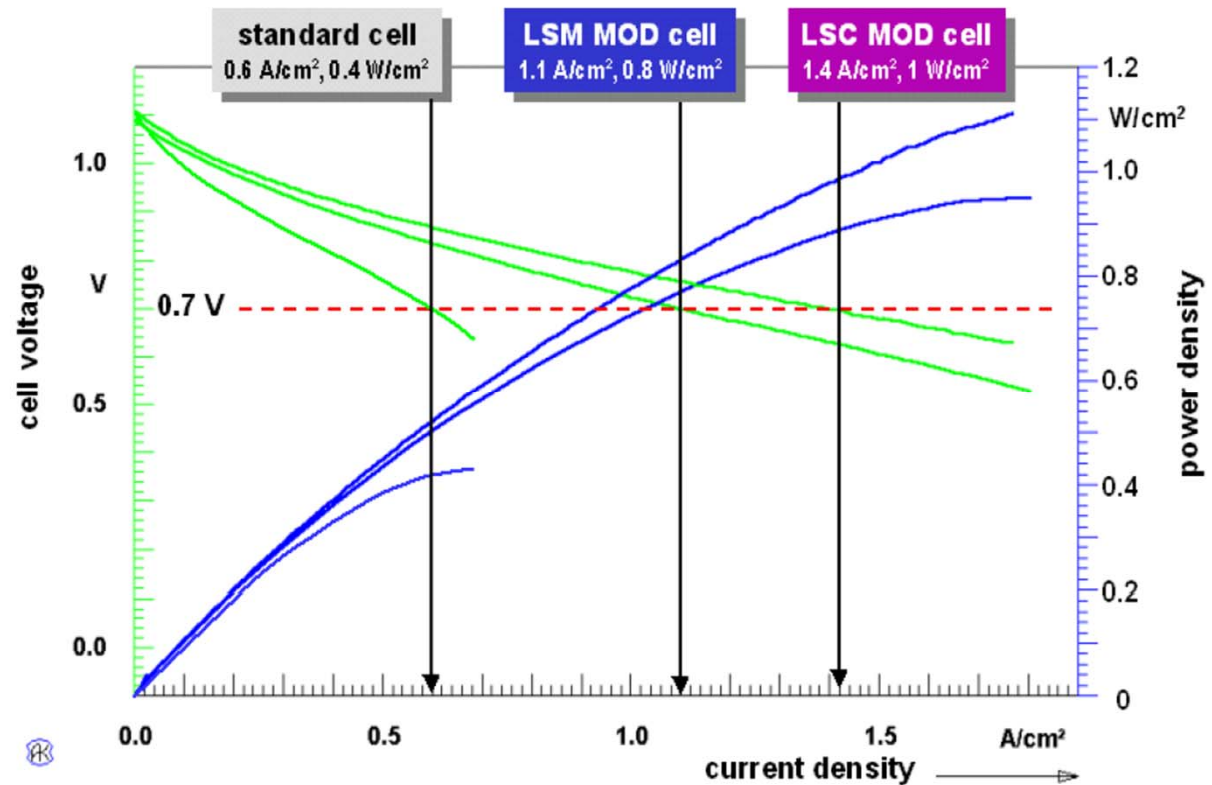
Σε 0.7 V:

Μέγιστη πυκνότητα ρεύματος

1.4 A/cm²

Μέγιστη πυκνότητα ισχύος

1.1 W/cm²



Συγκρινόμενα με τυπικά κελιά παρατηρούμε ότι σε τάση των 0.7 V δύο φορές μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος

SOFC

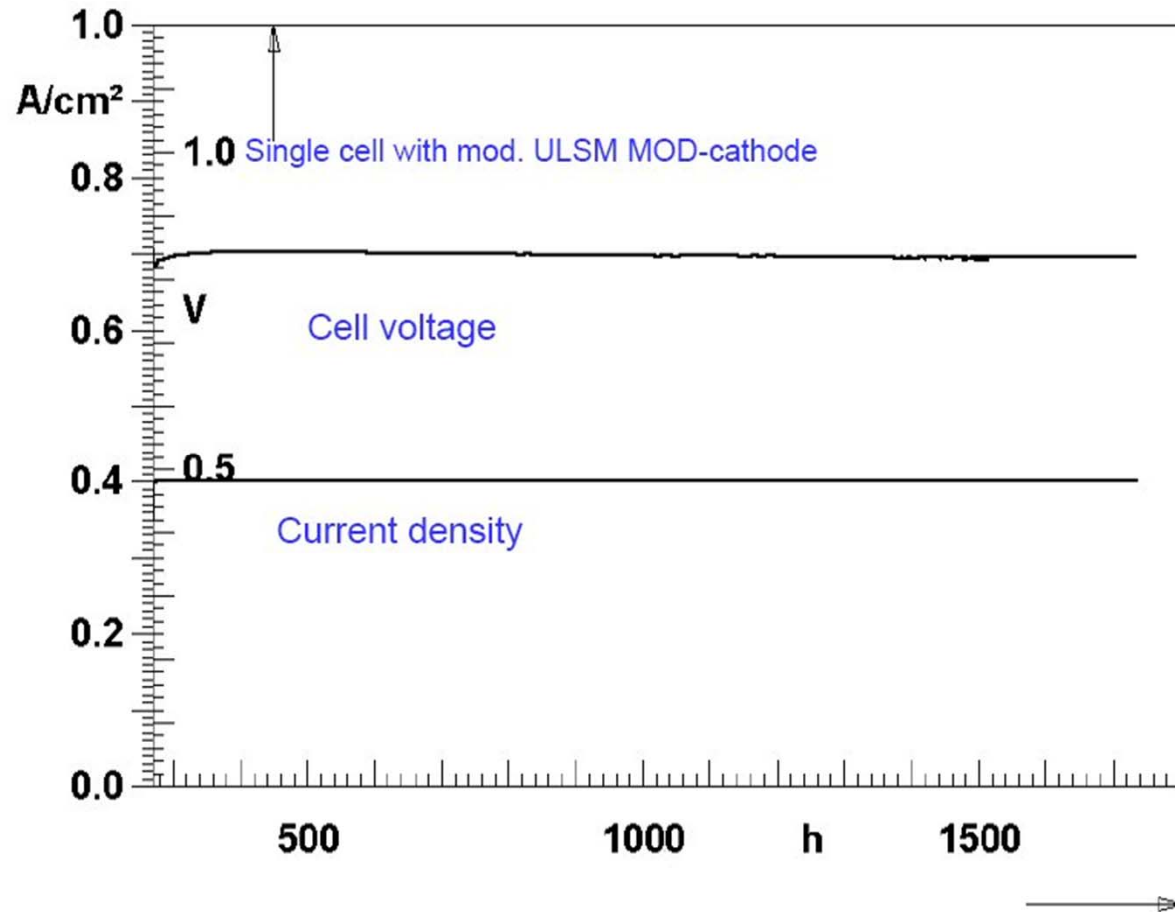
Μακρύχρονη σταθερότητα βελτιωμένων κελιών

Συνθήκες λειτουργίας

καύσιμο: 0.5 l/min H₂
Οξειδωτικό : 0.7 l/min air
Ενεργή επιφάνεια
ηλεκτροδίου: 10 cm²
θερμοκρασίας: 950°C
Ώρες λειτουργίας: 1800 h
Πυκνότητα ρεύματος: 0,4
A/cm²

Ρυθμός αποσύνθεσης (degradation)

Βελτιωμένο κελί : 4μV/1000 h
Τυπικό κελί: 35μV/1000 h



Proceedings 10th Int. Conference on High Temperature Materials Chemistry, 10th-14th April 2000, Jülich, Germany, 2000, 683-686.

Προετοιμασία υλικών

❖ μέθοδος ανάμειξης οξειδίων

❖ διαφορετικά οξείδια

ανάμειξη

άλεση- ξηρή ή υγρή (προτιμότερο σε οργανικό μέσο)

πυροσυσσωμάτωση

→ Σύνθετα οξείδια με κατανομή μεγέθους σωματιδίων στο εύρος των 5-20 μm

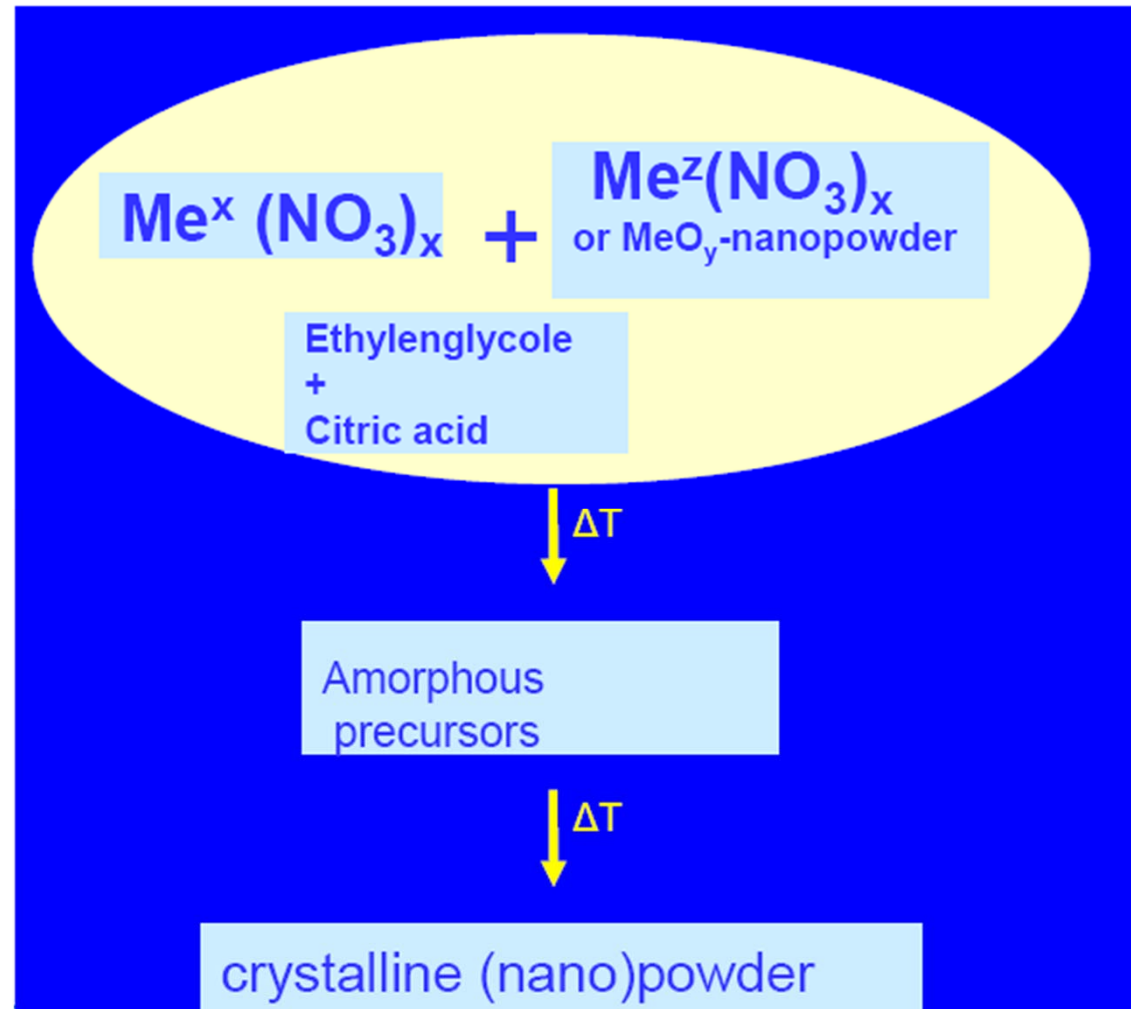
Προετοιμασία υλικών

Μέθοδος Pechini

η μέθοδος Pechini

χρησιμοποιείται σαν διαδικασία παρασκευής για την παραγωγή κόννεων με περίπλοκη σύνθεση

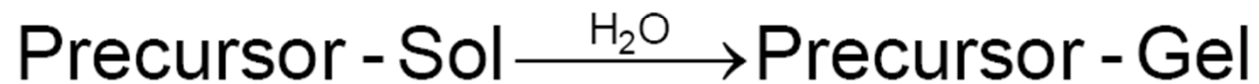
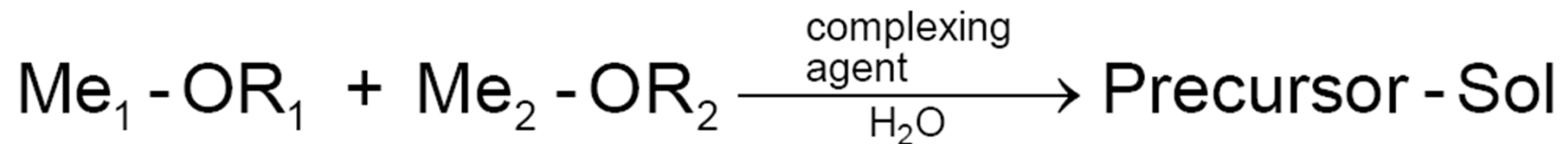
το μείγμα πρώτα θερμαίνεται μέχρι να εξαφανιστούν οι ατμοί των νιτρικών οξειδίων και μετά πυροσυσσωματώνεται



Υλικά SOFC

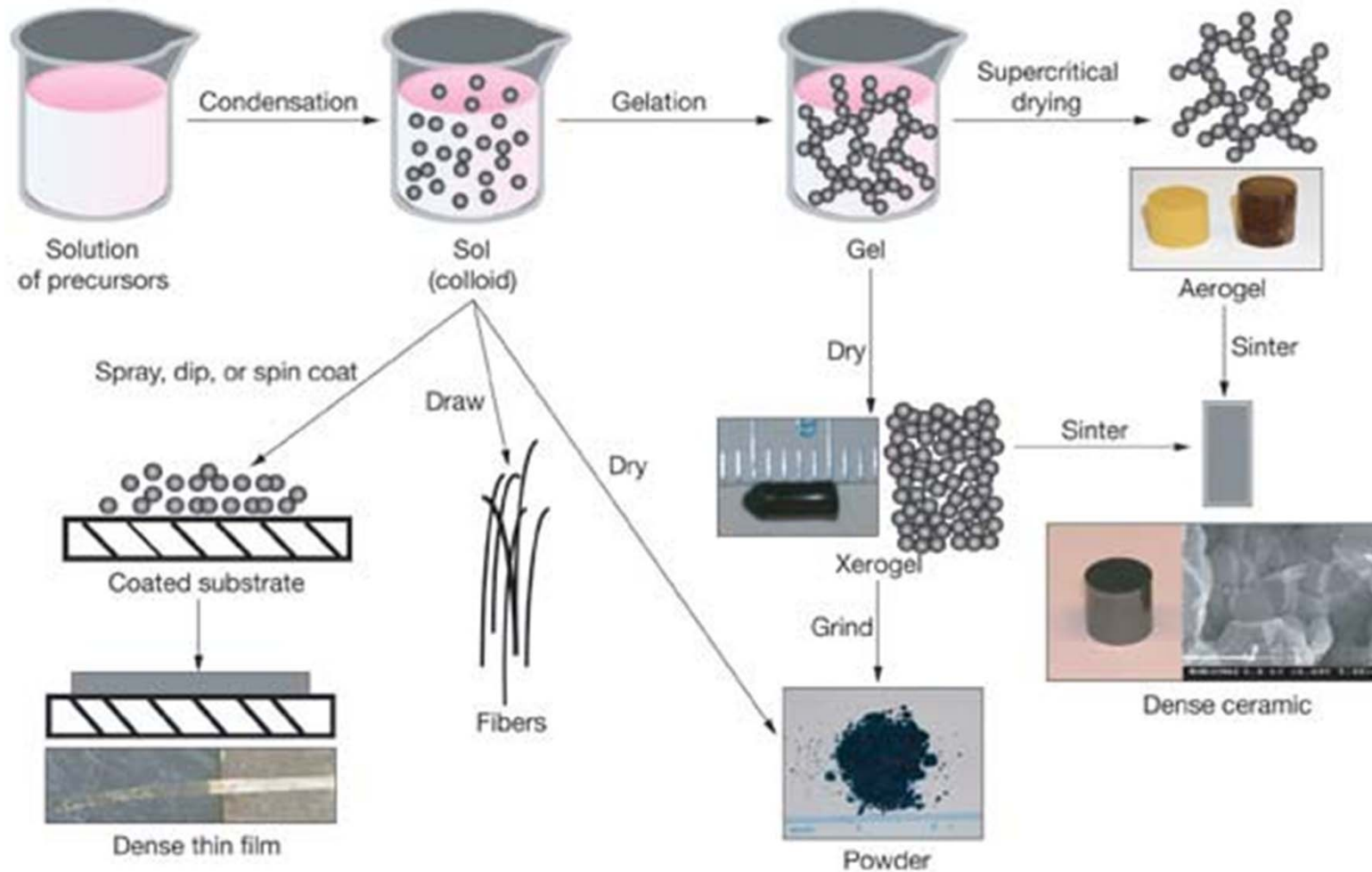
Προετοιμασία υλικών

Μέθοδος Sol-Gel



Υλικά SOFC

Μέθοδος παρασκευής Sol-gel για νανοσκόνες

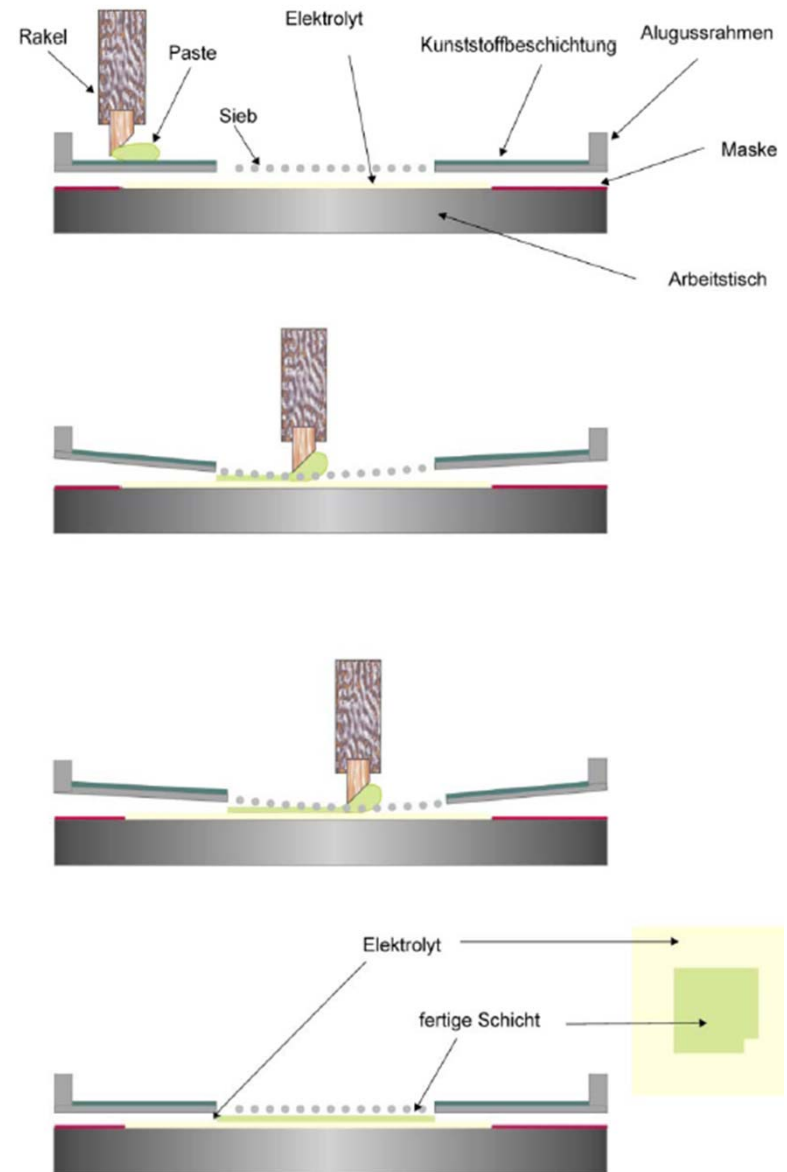


Υλικά SOFC

Πρόσφατες μέθοδοι προετοιμασίας για MEAs

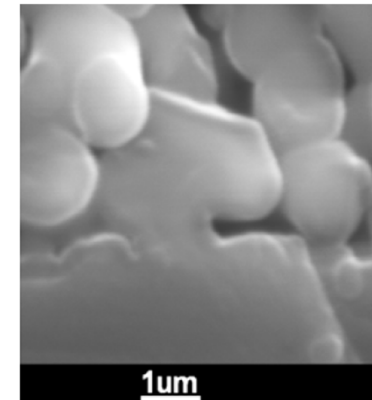
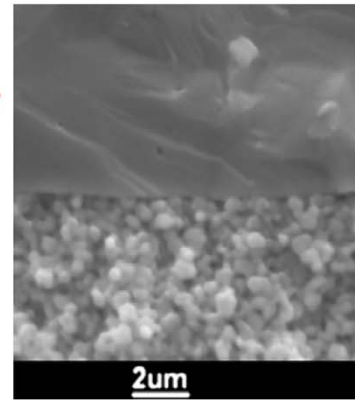
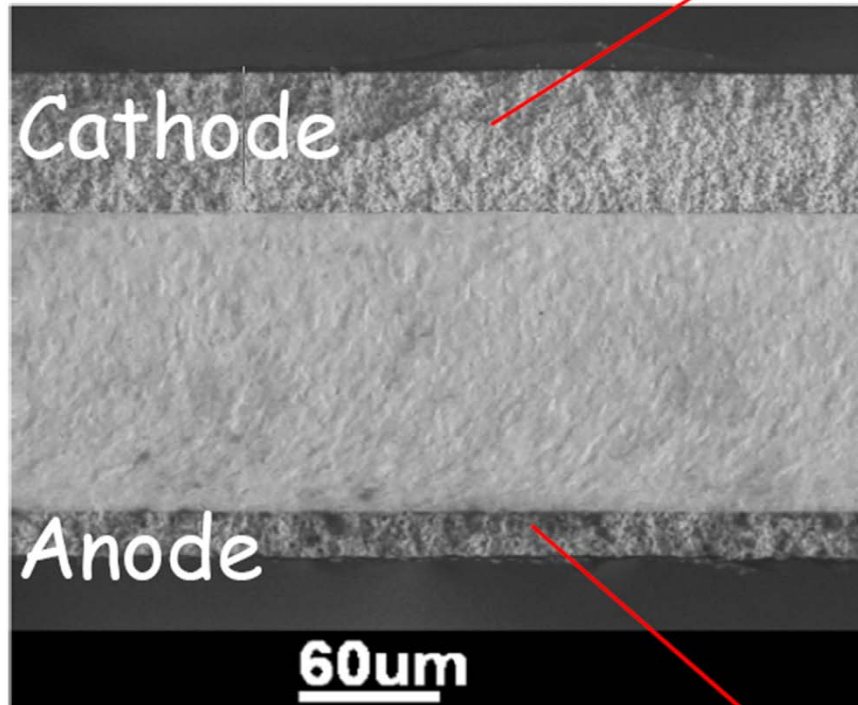
- ❖ προετοιμασία ελάσματος με Tape-Casting
- ❖ Παρασκευή στρώματος με
 - ❖ Screen printing
 - ❖ Doctor-Blade-Method
 - ❖ Electrophoretic deposition (EPD)

Screen printing



Υλικά SOFC

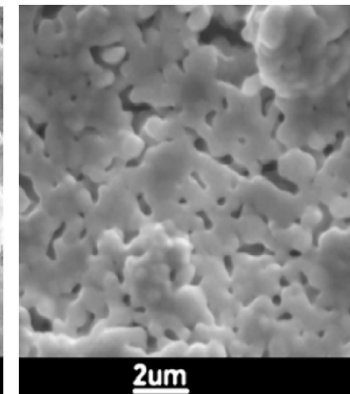
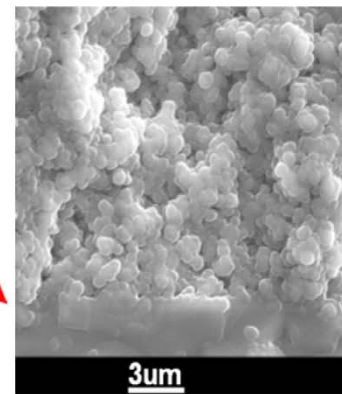
Screen printed cells



LSM κάθοδος

μονοκρύσταλλος

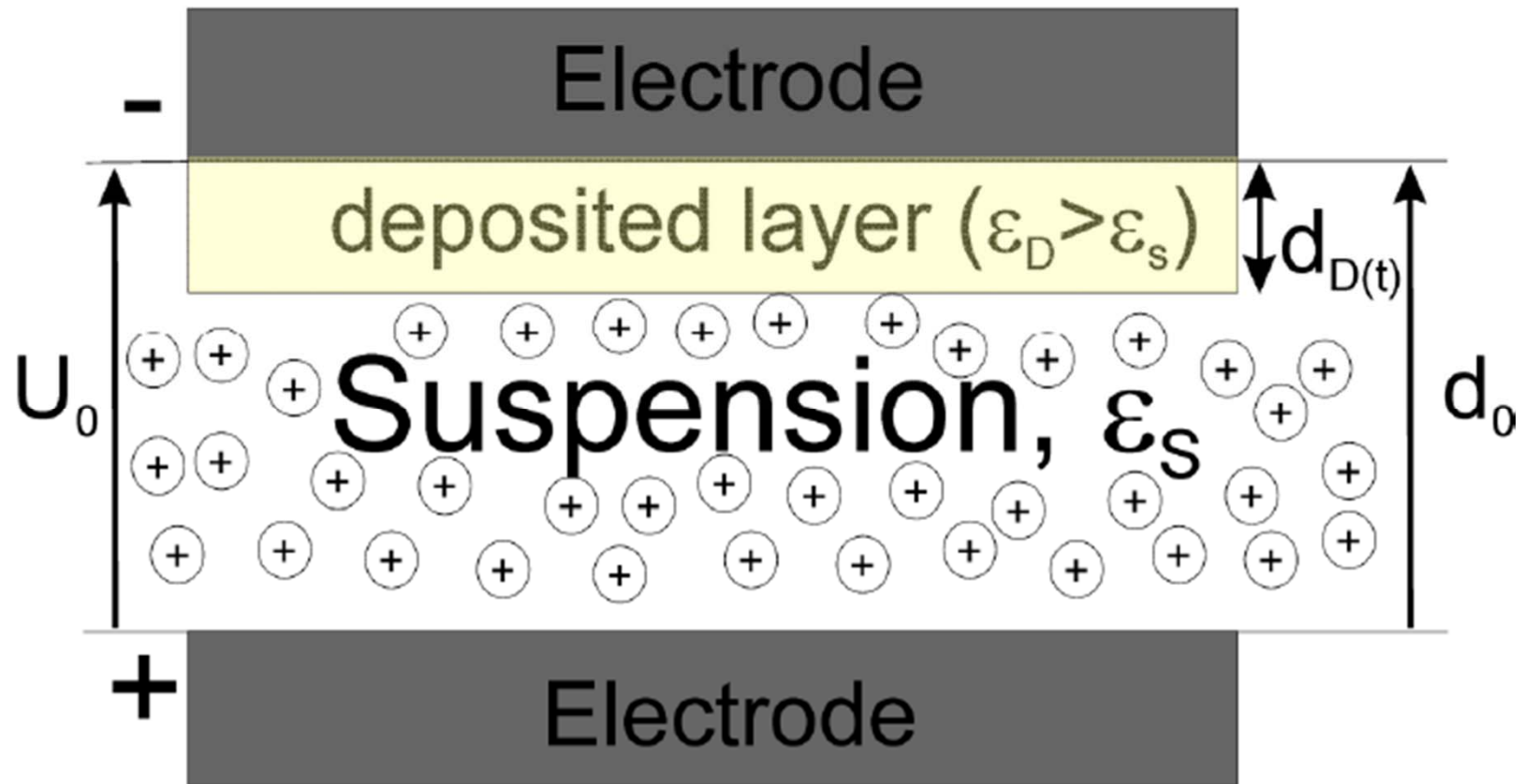
Ni/YSZ άνοδος



Υλικά SOFC

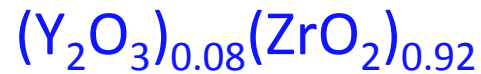
Προετοιμασία Solid Oxide Fuel Cells μέσω ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης (EPD)

EPD – αρχή λειτουργίας



Υλικά SOFC

Τυπικοί ηλεκτρολύτες SOFC



Yttria stabilized Zirconia (YSZ)

Gadolinia doped Ceria (GDC)

LSGM

Τυπικές κάθοδοι SOFC



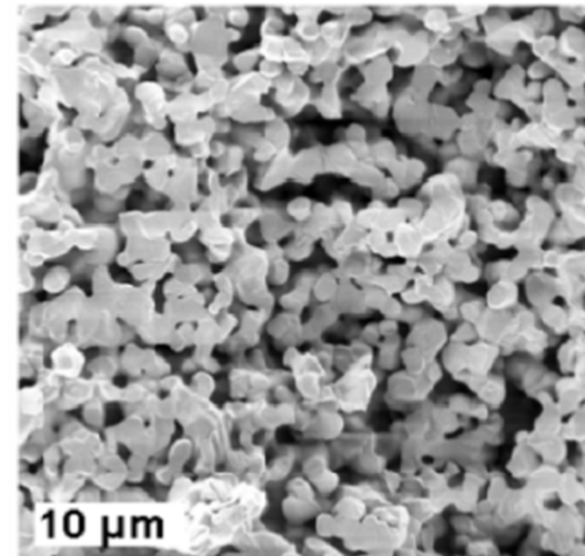
Strontium doped A-site

υποστοιχειομετρικά

Lanthanum manganate (ULSM)



1200 °C



Υλικά SOFC

Εναιωρήματα YSZ (10 g/L)

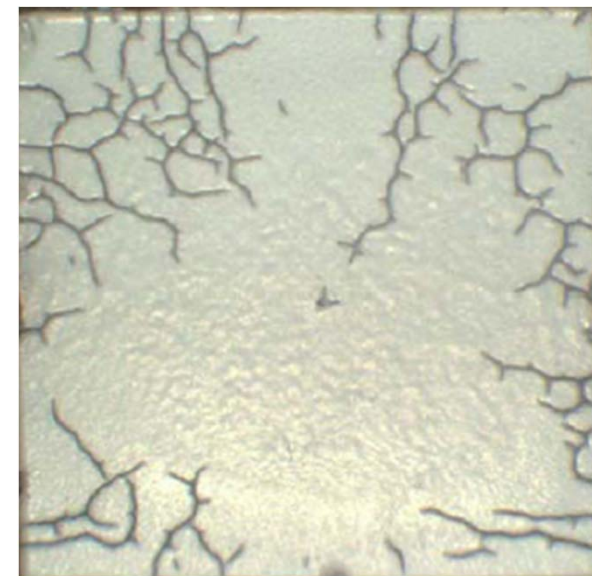
ισοπροπανόλη

Καλές εναπωθέσεις
100, 120 και 150 V
t = 60 s



ακετυλακετόνη

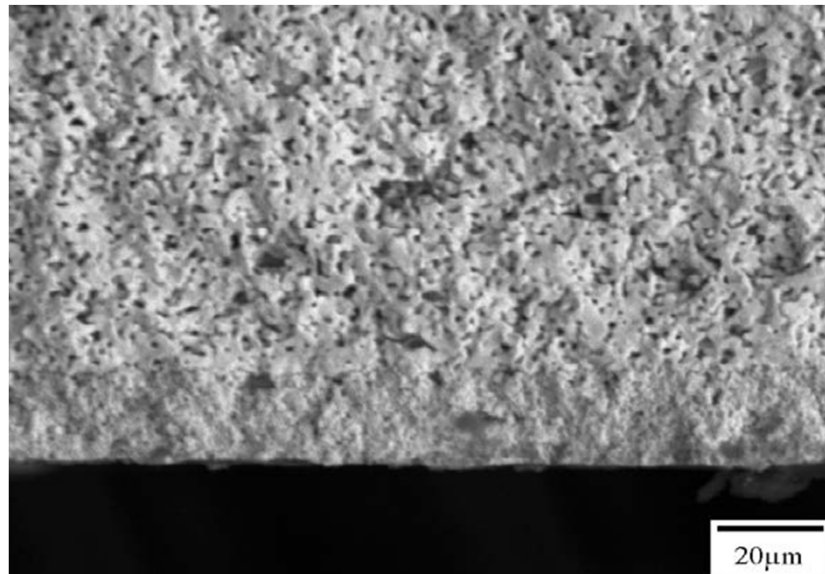
EPD απαγορευμένη σε
U = 60 V και t = 60 s
εξαιτίας διάδοσης ρωγμών!!



100 V, 60 s

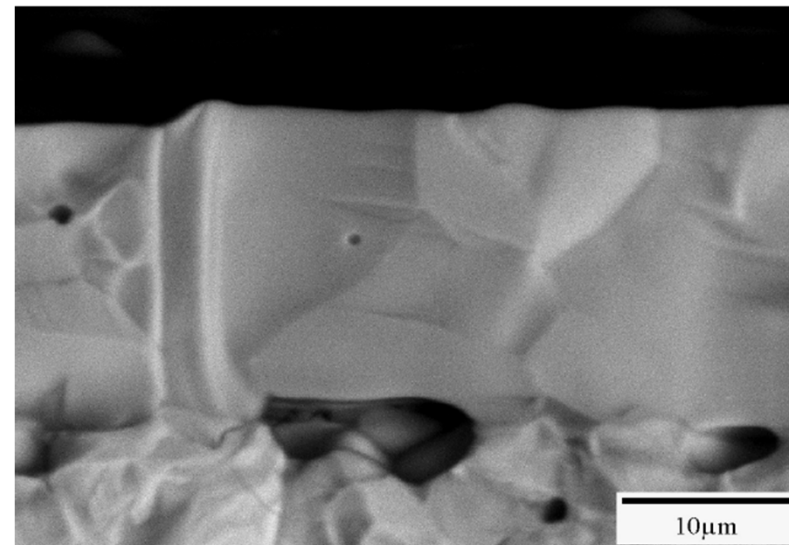
Υλικά SOFC

Εναιωρήματα YSZ (10 g/L)



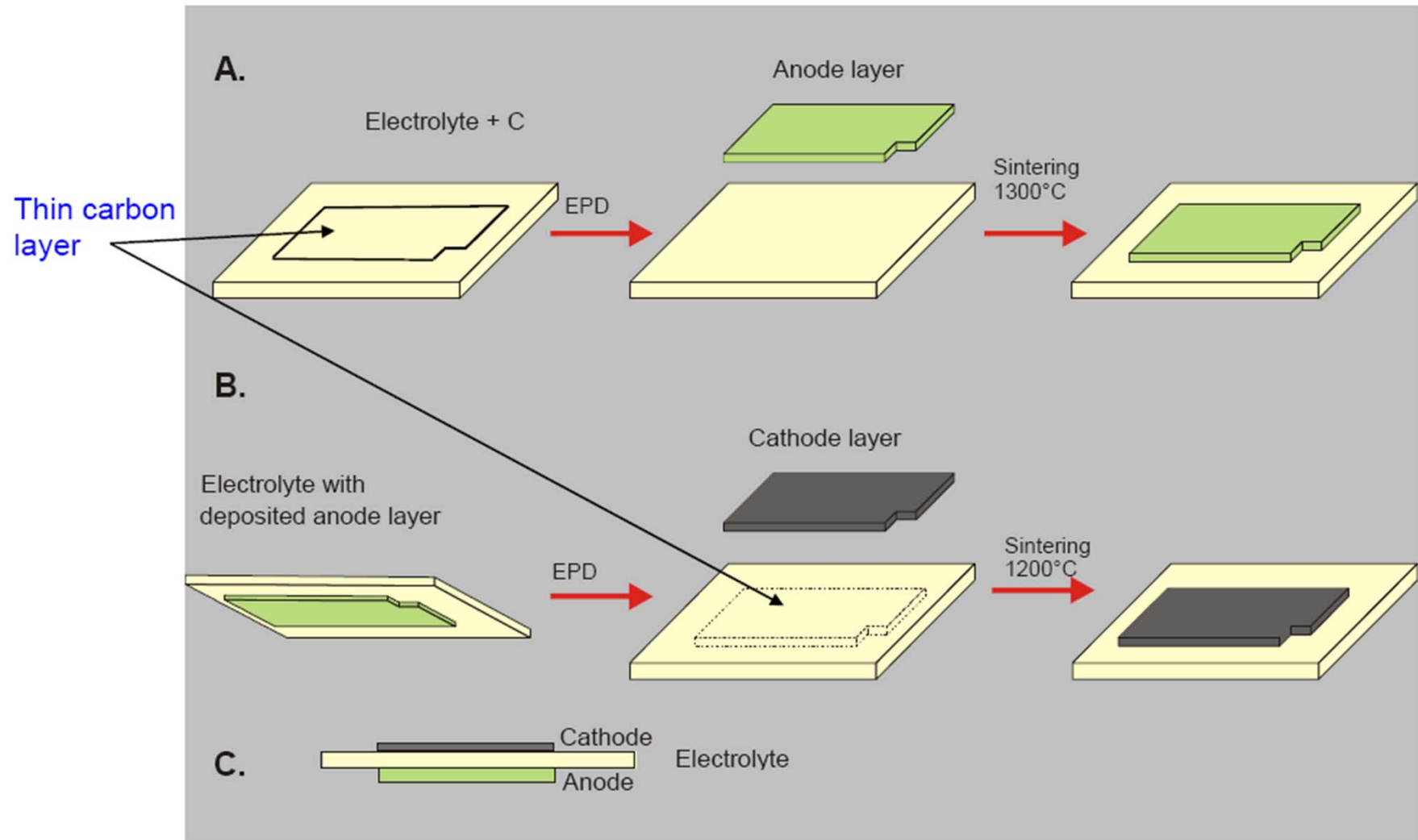
15 h σε 1150 °C

1 h σε 1400 °C



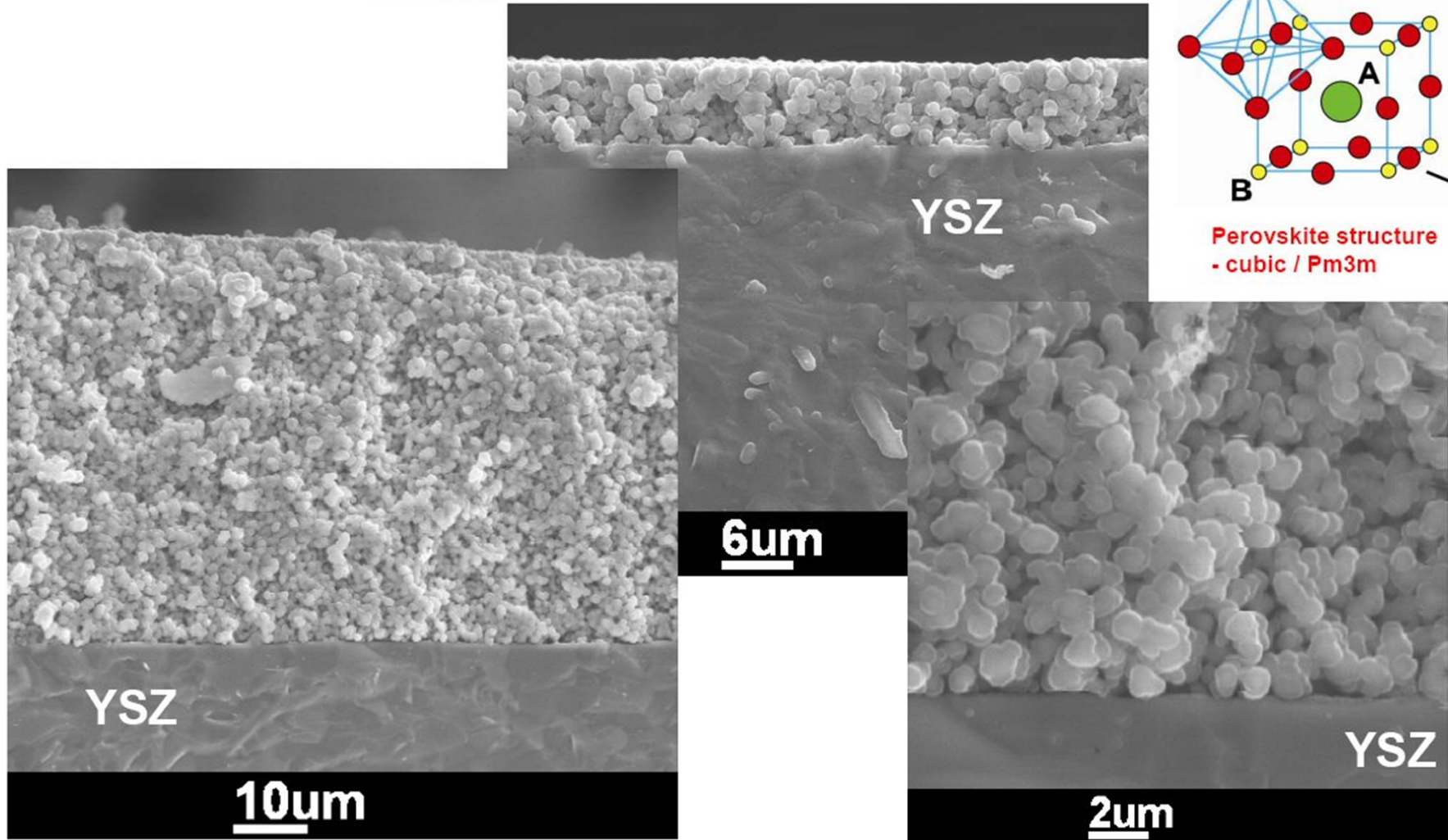
πυκνό στρώμα YSZ

Υλικά SOFC



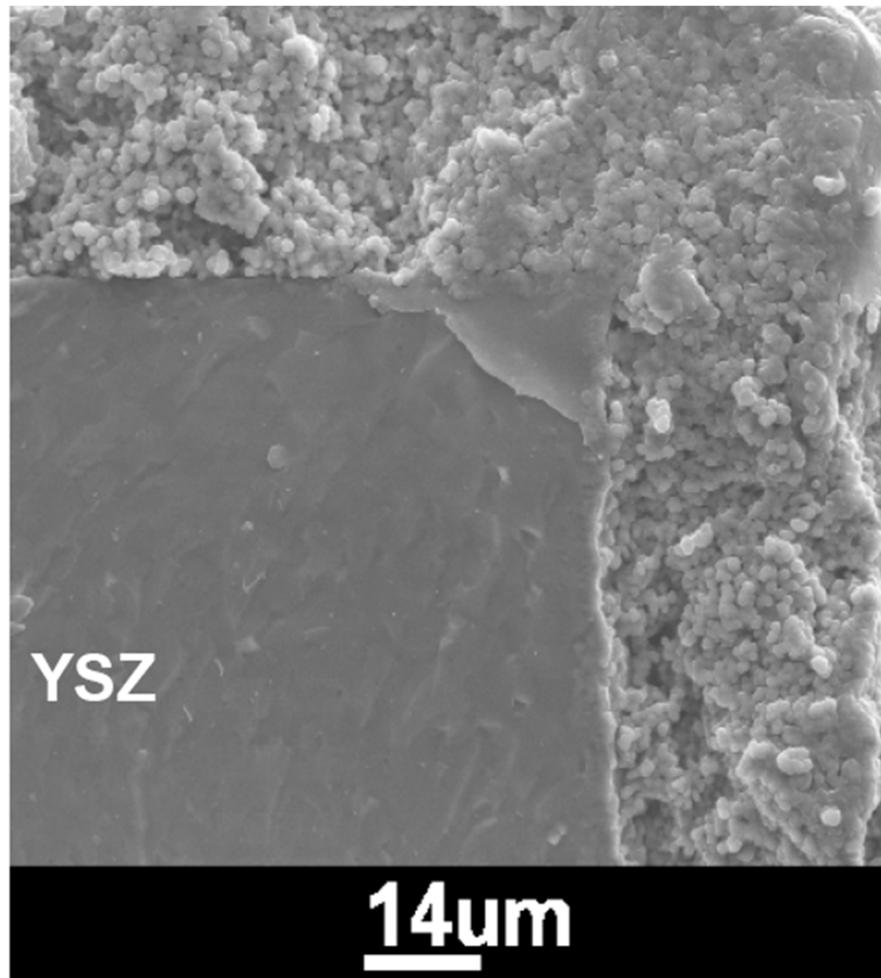
Υλικά SOFC

LSM821 on YSZ - 1200 °C / 2h

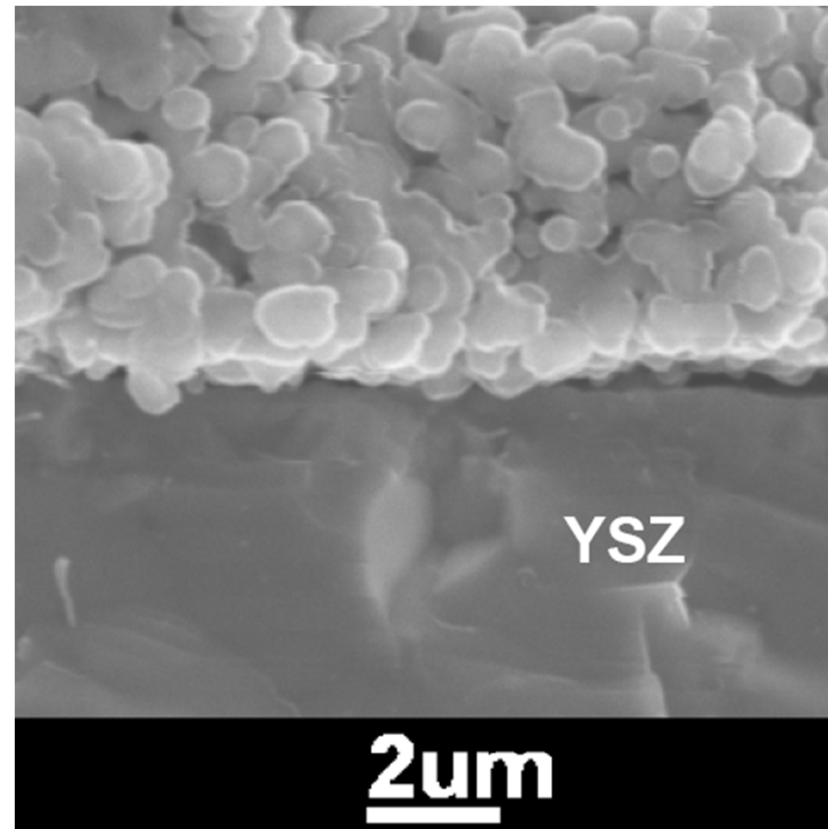


Υλικά SOFC

Απόθεση καθόδου σε
υποστρώματα ηλεκτρολυτών



LSCF6482 σε YSZ - 1200 °C / 2h



SOFC

Παραλλαγή του συστήματος - variation

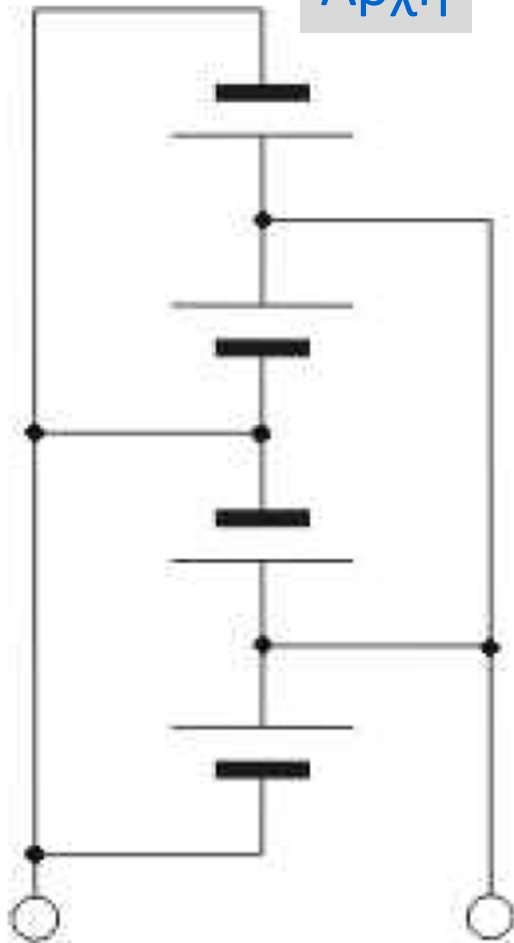
Σύνδεση κελιών σε στοίβες - Connection of cells in stacks

	In series connection	New concept: Parallel connection
αρχή		
Πλεονέκτημα (assets)	+ αύξηση της τάσης + αγωγή ρεύματος μέσω μεταλλικών συνδέσεων (Interconnector)	+ Gasripes μπορούν να χρησιμοποιηθούν για συλλογή ρεύματος + απλοποιημένη σύνδεση + υψηλή αξιοπιστία συστήματος
Μειονέκτημα (drawbacks)	- Gasripes πρέπει να απομονωθούν- - πιθανή αποτυχία → Ένα κελί προκαλεί βλάβη	-χαμηλή τάση → Σε σειρά σύνδεση παράλληλων στοιβών III

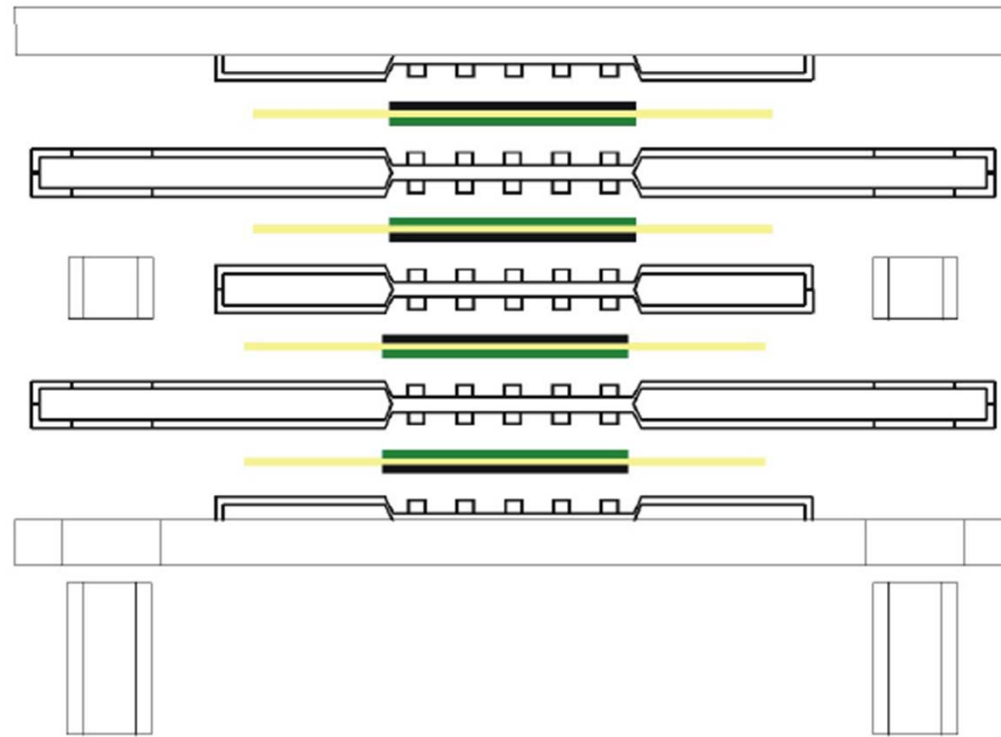
SOFC

Παράλληλη ένωση στοίβων (stacks) - Parallel stackassembly

Αρχή



Πιθανός σχεδιασμός

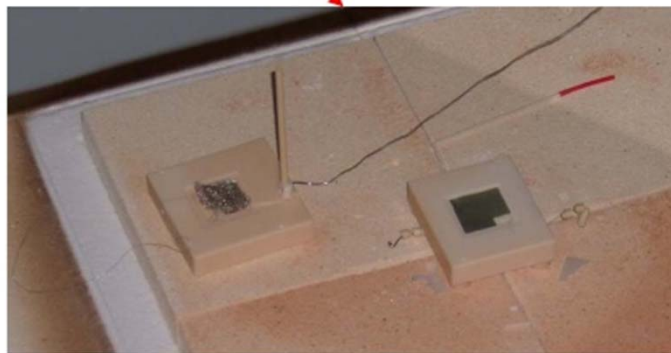


SOFC

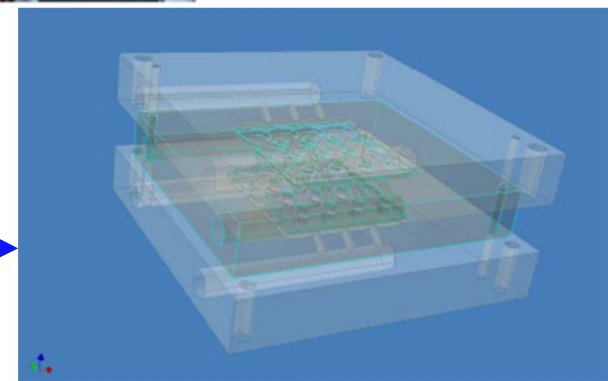
SOFC test : φούρνος και μονάδα ελέγχου



Mass spectrometer και impedance spectrometer

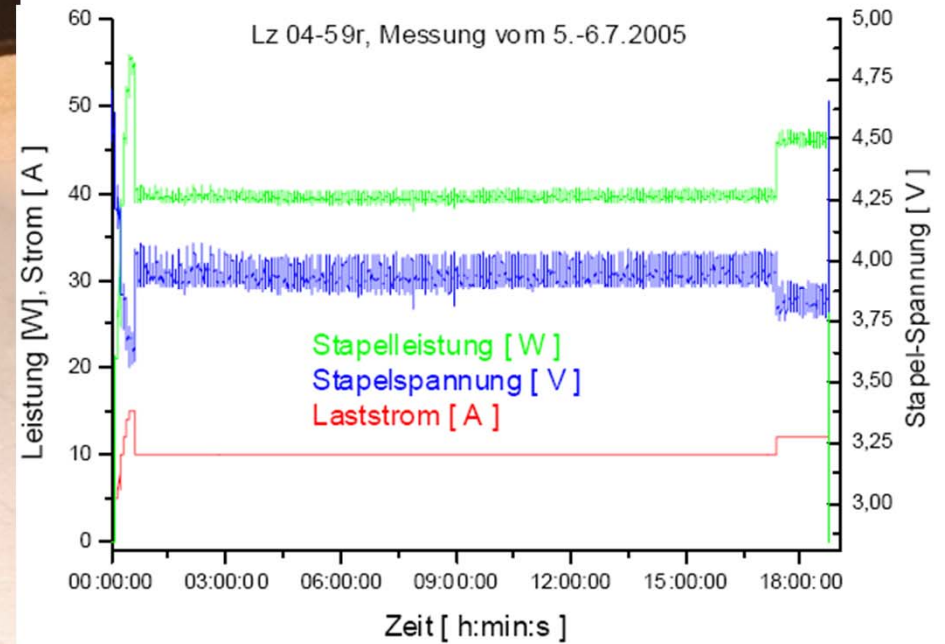


Ένωση κελιών (housing)



SOFC

Στοιίβες (Stack) Test



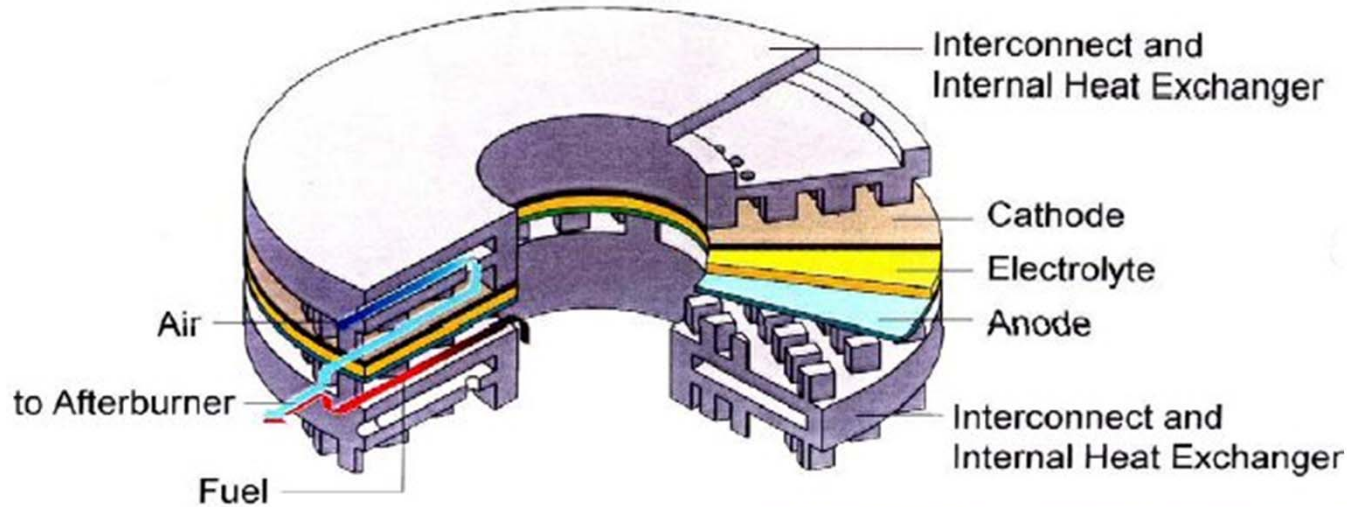
Στοιίβα (Stack) με 30 Cells

Πεδία εφαρμογών των fuel cells

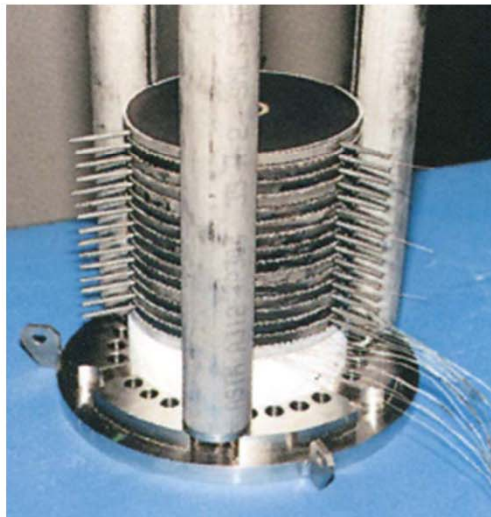
- Fuel cells για στατικές εφαρμογές:
 - εργοστάσια ενέργειας, θερμομονωτικά και εργοστάσια ενέργειας, οικιακά, ...
 - τα Fuel cells αντικαθιστούν ή υποστηρίζουν την παραγωγή ενέργειας και θερμότητας σε σπίτια
 - εύρος ισχύος από kW έως MW
- Fuel cells για φορητές εφαρμογές:
 - Laptop, κινητά τηλέφωνα, Chipcards, ...
 - τα Fuel cells αντικαθιστούν συσσωρευτές και μπαταρίες
 - εύρος ισχύος από mW έως W
- Fuel cells για κινητές εφαρμογές:
 - αυτοκίνητα (cars), πλοία, ...
 - τα Fuel cells αντικαθιστούν κινητήρες
 - εύρος ισχύος από αρκετά kW

SOFC

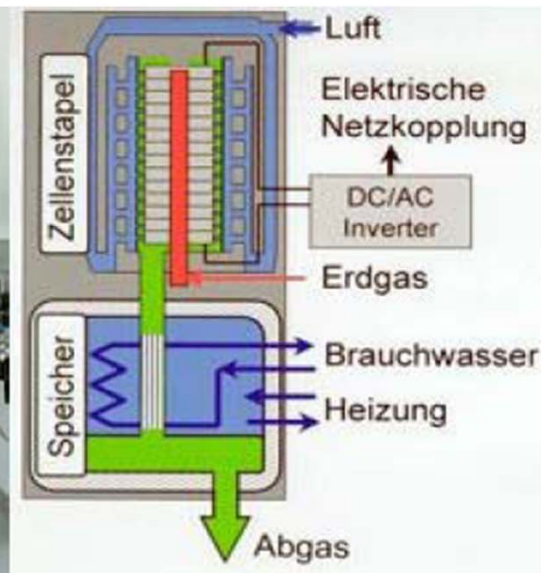
SOFC για αποσυγκεντρωμένες εφαρμογές : Sulzer-Hexis (2001)



μονοκρύσταλλος



στοίβα



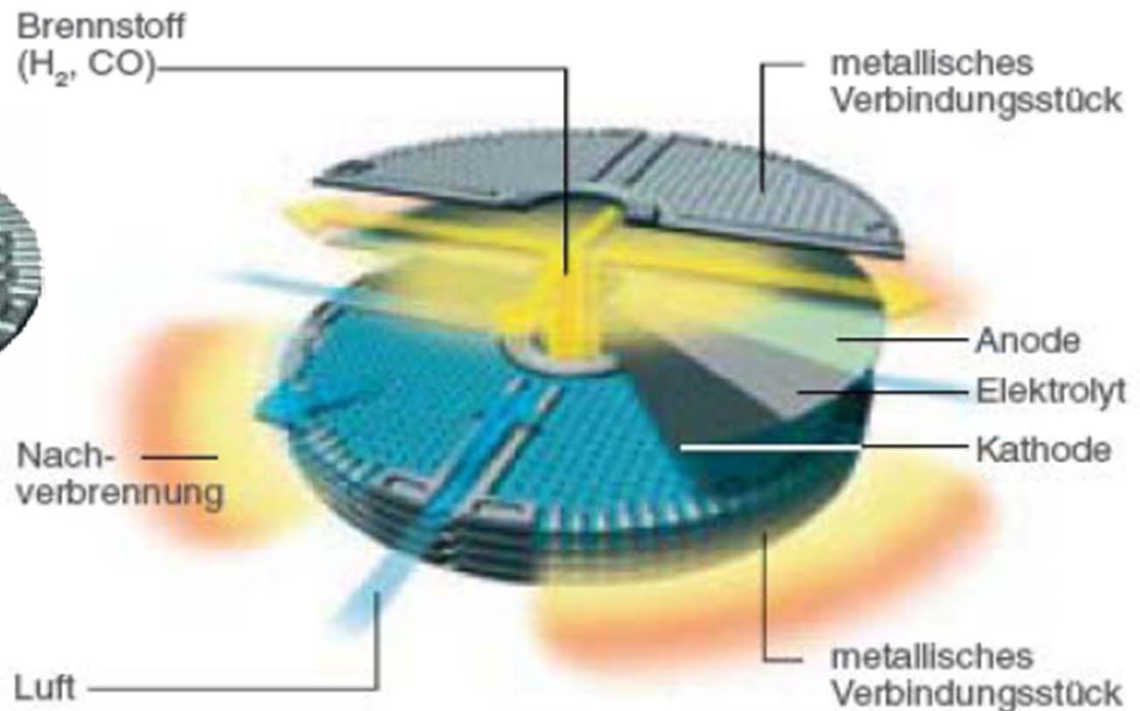
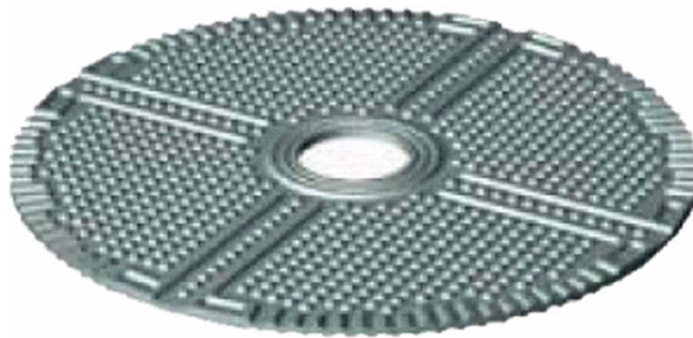
SOFC

Hexis: νέο σχέδιο (2006)

Sulzer-Hexis, house unit Galileo

Συνεχής εξέλιξη:

- Μονός δίσκος συλλογής ρεύματος
- catalytic oxidation instead of steamreforming



Electrical power output : 1 kW
Thermal power output: 2,5 kW
Thermal power afterburner: 20 kW
Electrical efficiency: 25-30 %
(Target >30%)
Overall efficiency: ca. 85 %
Fuel cell type: Hexis SOFC

βελτίωση: ½ όγκος και ½ τιμή



7. MCFC



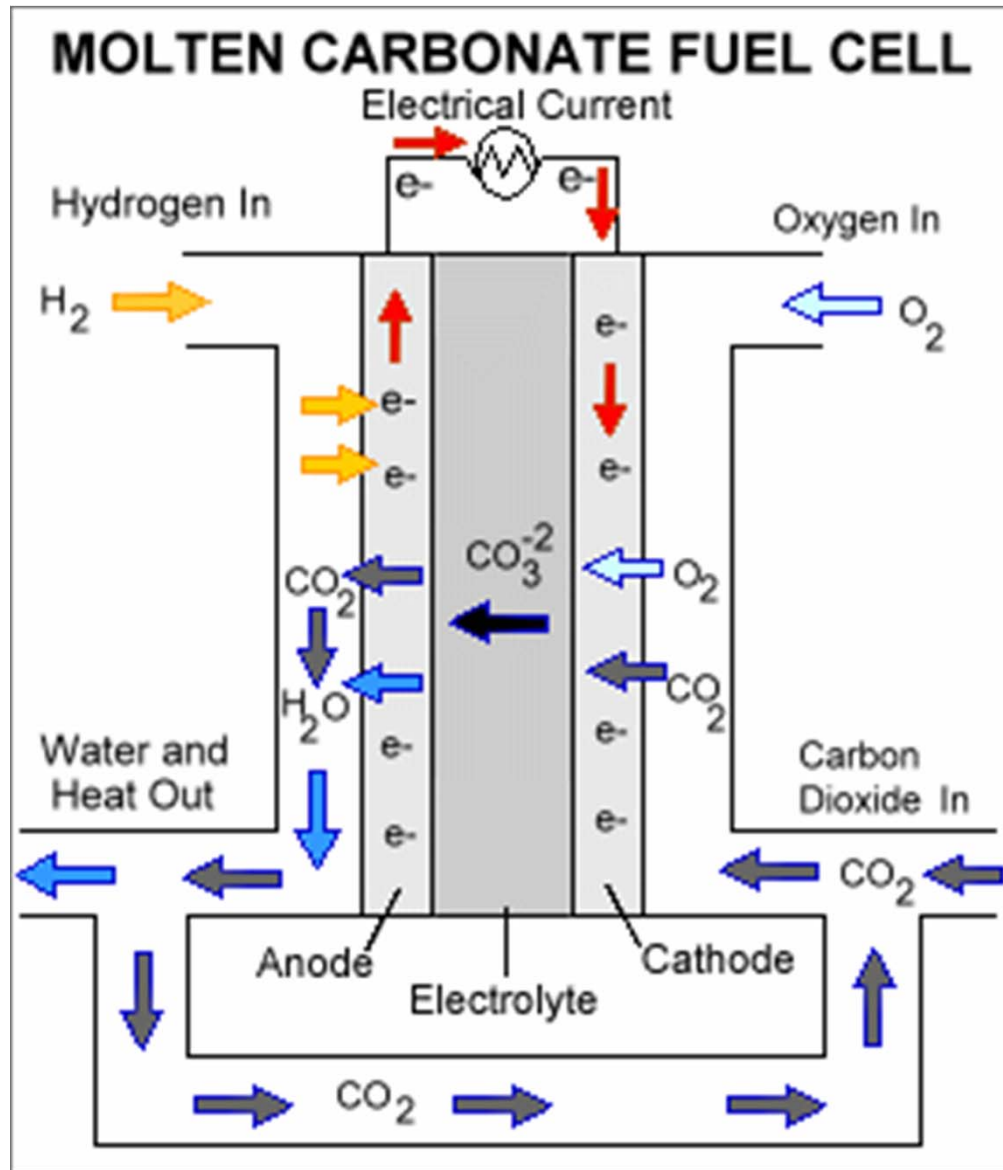
Οργανόγραμμα

❖ MCFC

- ❖ Αρχές λειτουργίας
- ❖ Σχεδιασμός κελιού
- ❖ Υλικά
- ❖ Μοντέλα

MCFC

Molten Carbonate Fuel Cells και Συστήματα



Καύσιμο → υδρογόνο, φυσικό αέριο
coal gas (internal reforming)

οξειδωτικό → οξυγόνο

CO_2 → χρησιμοποιείται για τη
δημιουργία
ανθρακικών ανιόντων

Θεωρητικά το CO_2 μπορεί να
ανκυκλωθεί αλλά πρακτικά
χρησιμοποιείται νέο CO_2 από
εργοστάσια αποτέφρωσης

Συχνά τα συστήματα MCFC
συνδυάζονται με εργοστάσια
αποτέφρωσης

MCFC

Molten Carbonate Fuel Cell

Επινοήθηκαν στη δεκαετία 1960

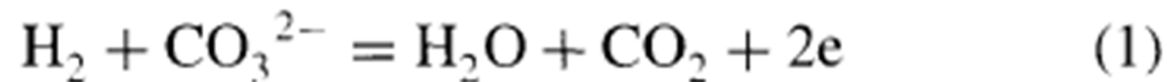
Αποτελούν έναν από τους πιο ελκυστικούς τύπους fuel cell

Μέχρι τώρα

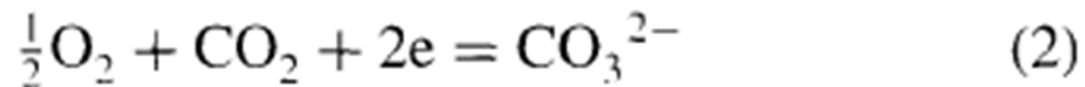
Το μόνο που, πρακτικά, δουλεύει αποδοτικά υπό πραγματικές συνθήκες σε σε εργοστάσια επίδειξης

MCFC

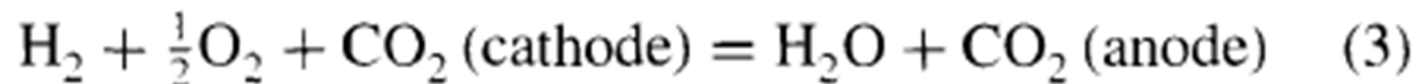
Στην άνοδο το υδρογόνο οξειδώνεται ηλεκτροχημικά και σχηματίζεται CO_2 :



Στην κάθοδο το οξυγόνο ανάγεται ηλεκτροχημικά και υπάρχει κατανάλωση CO_2 : το υδρογόνο οξειδώνεται ηλεκτροχημικά και CO_2 σχηματίζεται



Η ολική αντίδραση αποδίδεται ως εξής:



MCFC

Molten Carbonate Fuel Cell

Η ολική αντίδραση στα MCFCs είναι παρόμοια με τις αντιδράσεις σε άλλα fuel cells.

Ωστόσο, στα MCFC έχουμε παραγωγή CO_2 στο χώρο της ανόδου και κατανάλωση CO_2 στο χώρο της καθόδου

MCFC

Ένα σύστημα ανακύκλωσης CO₂ αποτελεί ένα συγκεκριμένο σύστημα για MCFC

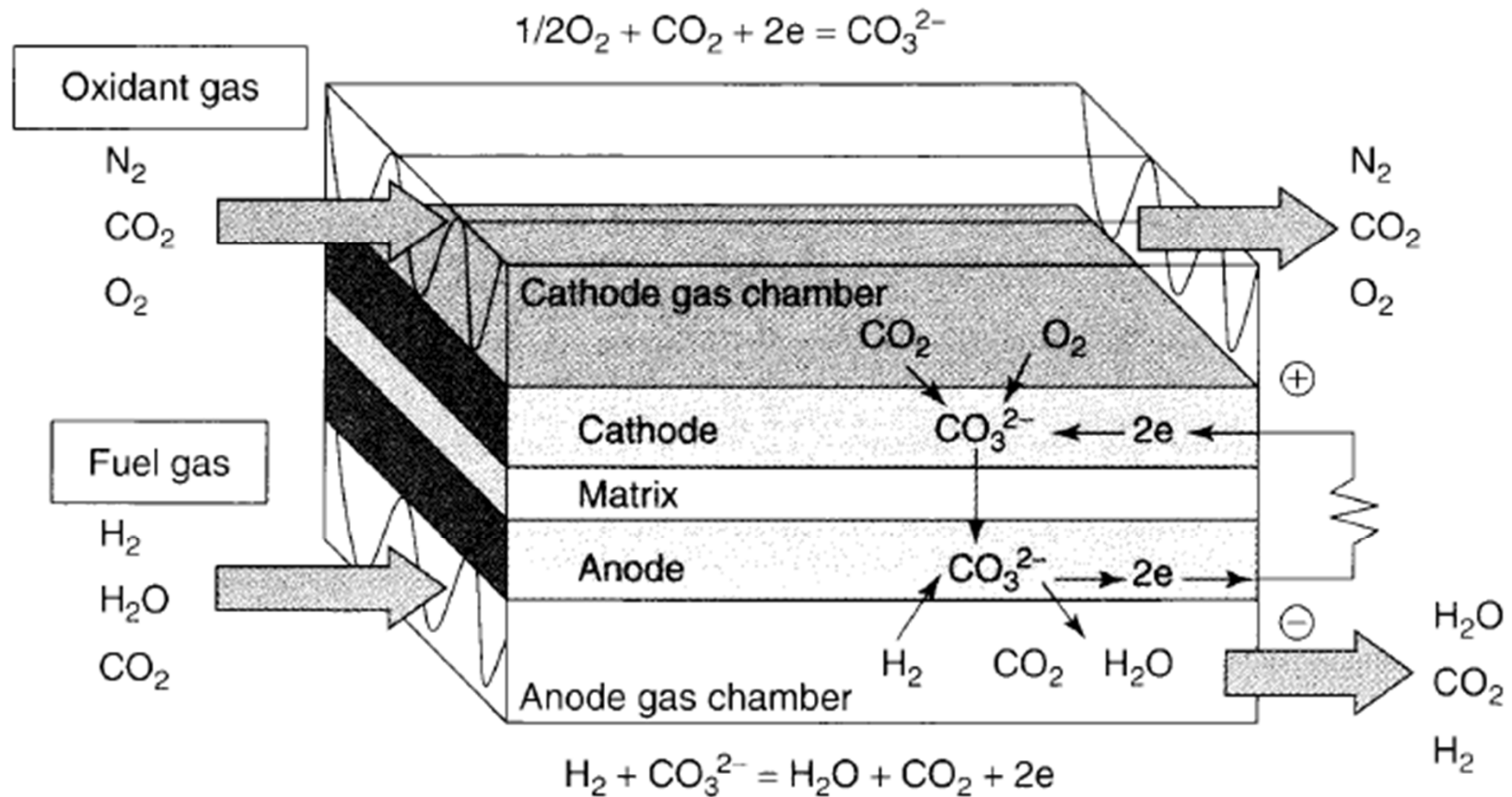
Το CO₂ μεταφέρεται από το χώρο αερίου της καθόδου προς το χώρο αερίου της ανόδου και συγκεντρώνεται σαν καυσαέριο

Η ίδια αρχή μπορεί να εφαρμοστεί για το διαχωρισμό CO₂ από τον αέρα!

Στα διαστημικά οχήματα MCFC ικανοποιούν τη λειτουργία καθαρισμού αέρα από CO₂

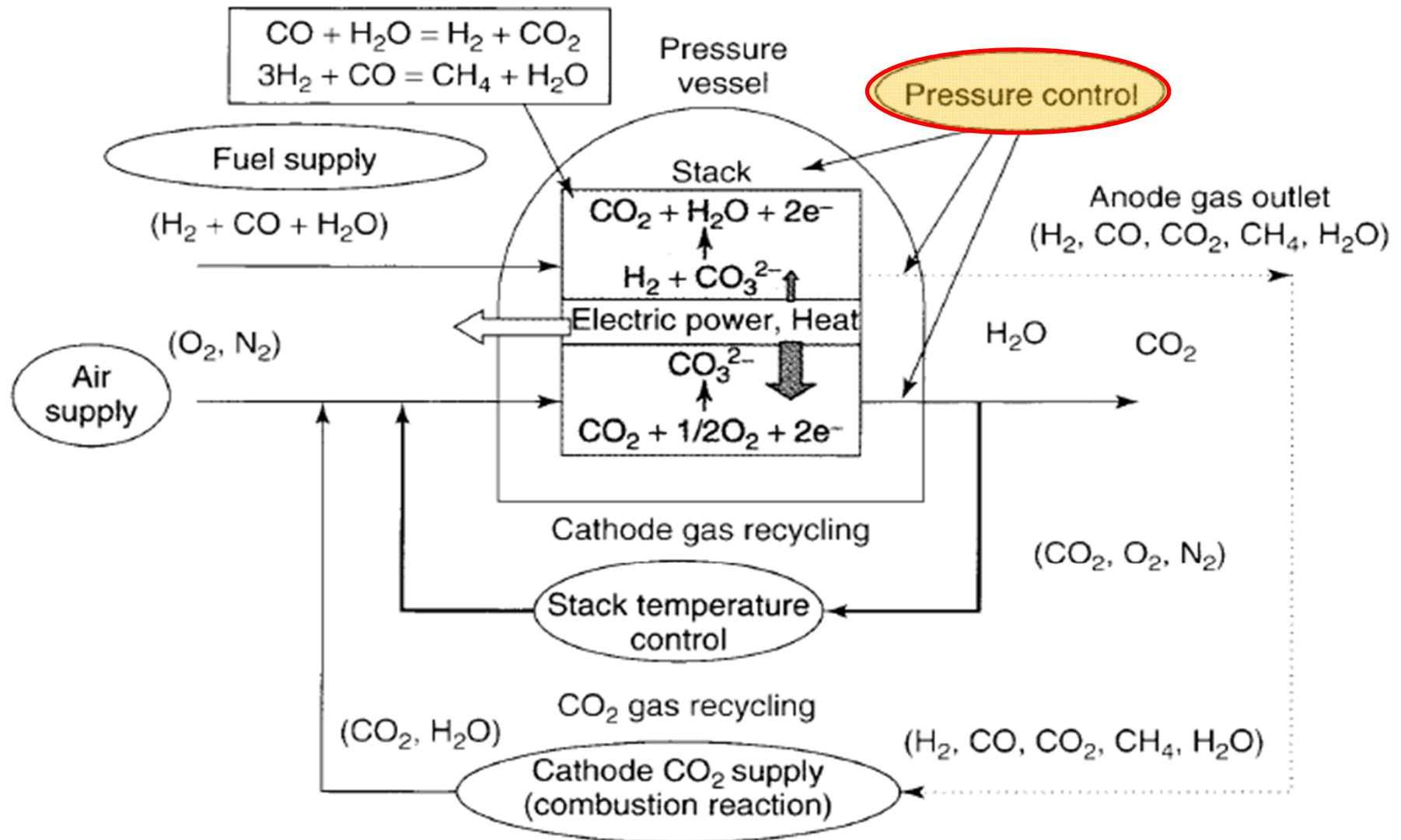
MCFC

Molten Carbonate Fuel Cell



MCFC

Σύστημα Ελέγχου MCFC



MCFC

Έλεγχος πίεσης σφραγίσματος και αερίων - Sealing and gas pressure control

Στα MCFC δεν χρησιμοποιείται στεγανοποιητικό!

Εφαρμόζεται υγρή σφράγιση → βασίζεται στην επιφανειακή τάση του υγρού ηλεκτρολύτη!!

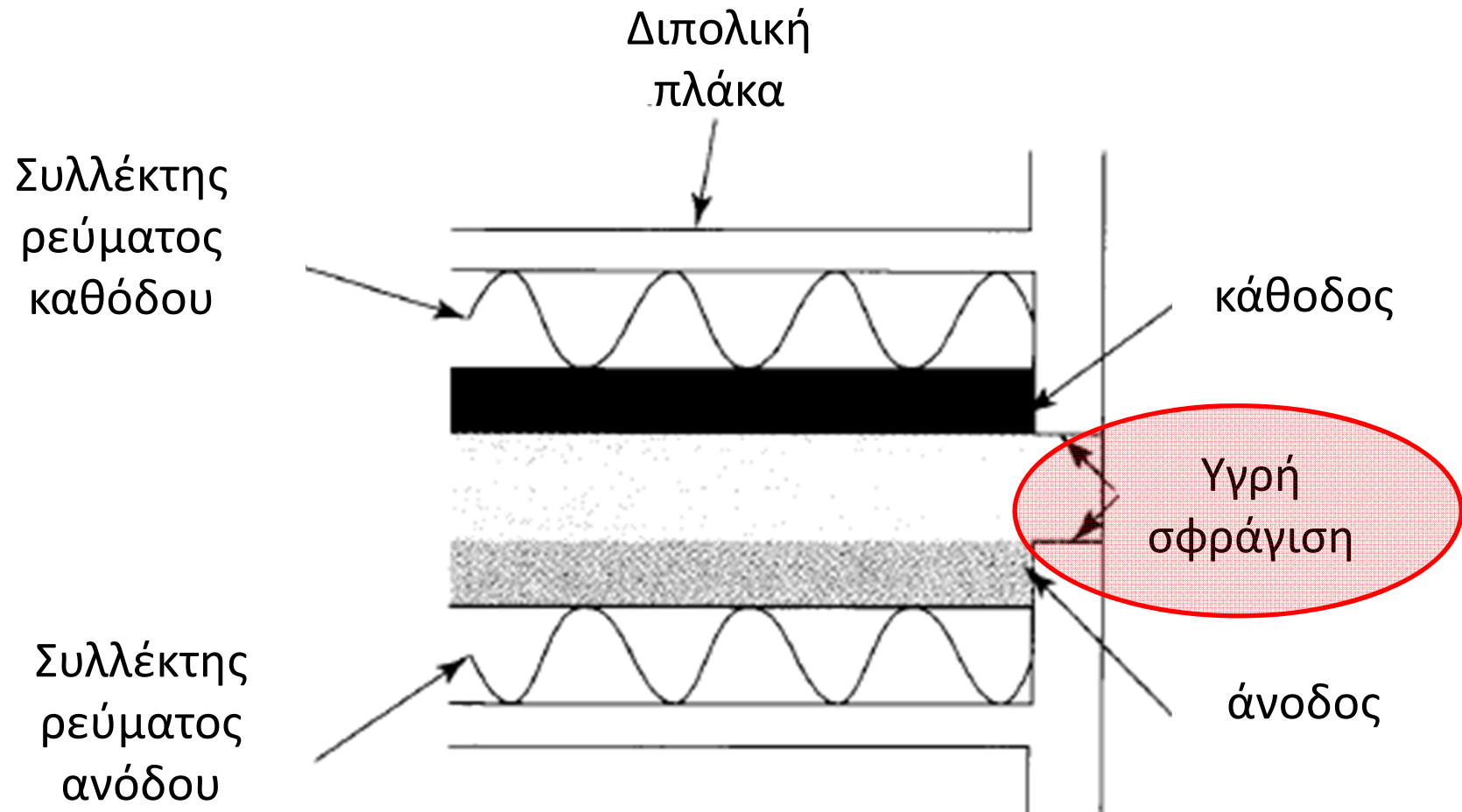
Το μέγεθος πόρων της μήτρας είναι $<0.1 \mu\text{m}$ και κατακρατεί τον ανθρακικό ηλεκτρολύτη με ισχυρή **επιφανειακή τάση** →

Αντέχει τη διαφορά πίεσης ανάμεσα στα αέρια της καθόδου και της ανόδου.

Εφόσον η επιφανειακή τάση δεν είναι τόσο μεγάλη, ο έλεγχος της πίεσης στα MCFC είναι σημαντικός

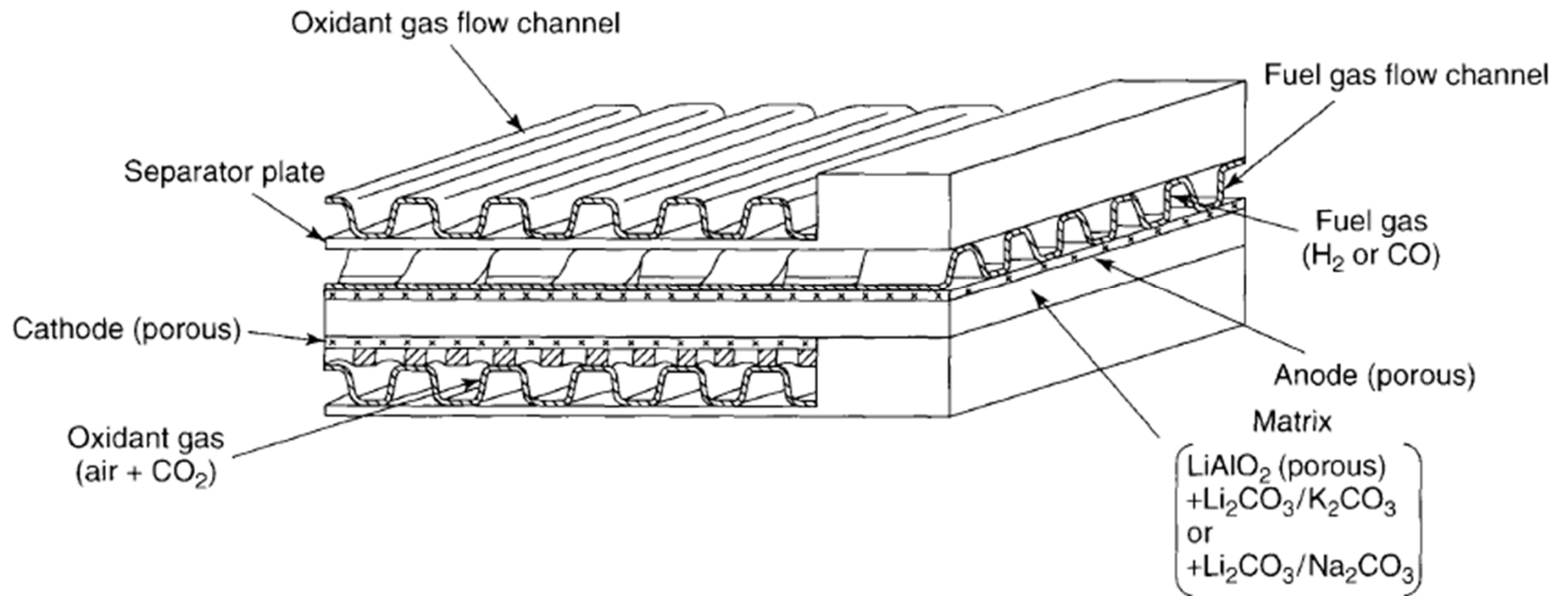
MCFC

Οργανόγραμμα ενός MCFC



MCFC

Δομή ενός MCFC



MCFC

Τυπικές προδιαγραφές ενός MCFC

Άνοδος	Υλικό: Ni/Cr, Ni/Al Μέσο μέγεθος πόρων: 6μm Πορώδες: 56% Πάχος: 0,7-1,0 mm
Κάθοδος	Υλικό: NiO Μέσο μέγεθος πόρων: 8μm Πορώδες: 77% Πάχος: 0,7-1,0 mm
Μήτρα	Ηλεκτρολύτης: (62Li/38K)CO ₃ , (50/Li/50Na)CO ₃ Υλικό: α, γ-LiAlO ₂ Πορώδες: 60% Πάχος: 0,5-1,0 mm

MCFC

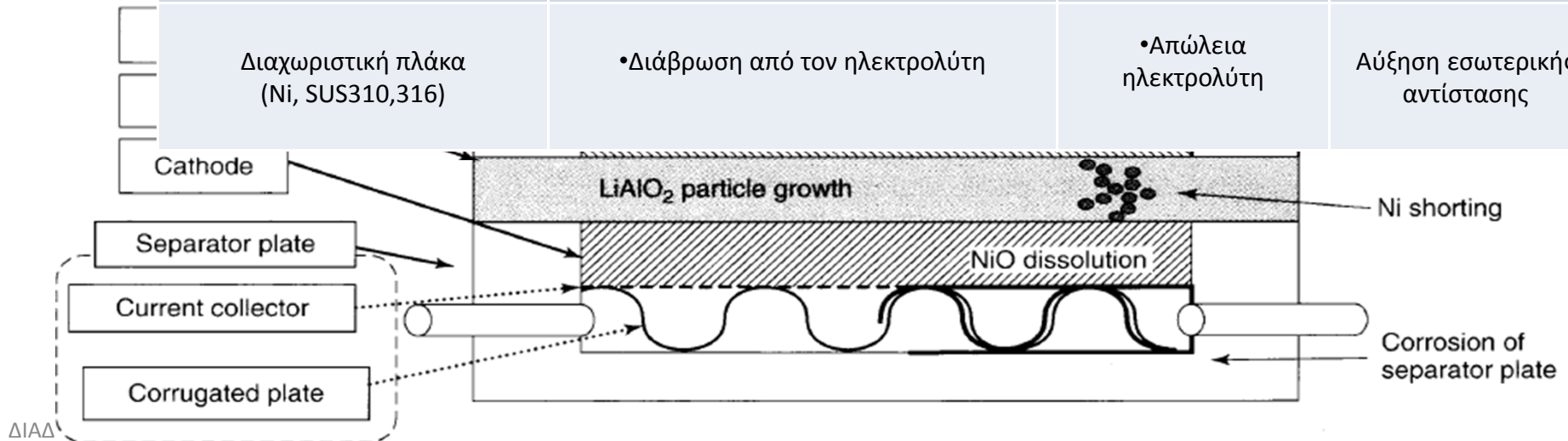
Όπως και σε άλλα fuel cells, αντιμετωπίζουμε προβλήματα υλικών και στα MCFCs

Αυτά τα προβλήματα σχετίζονται με την αποσάθρωση (degradation) των υλικών και κατ'επέκταση τη μείωση της απόδοσης του κελιού

MCFC

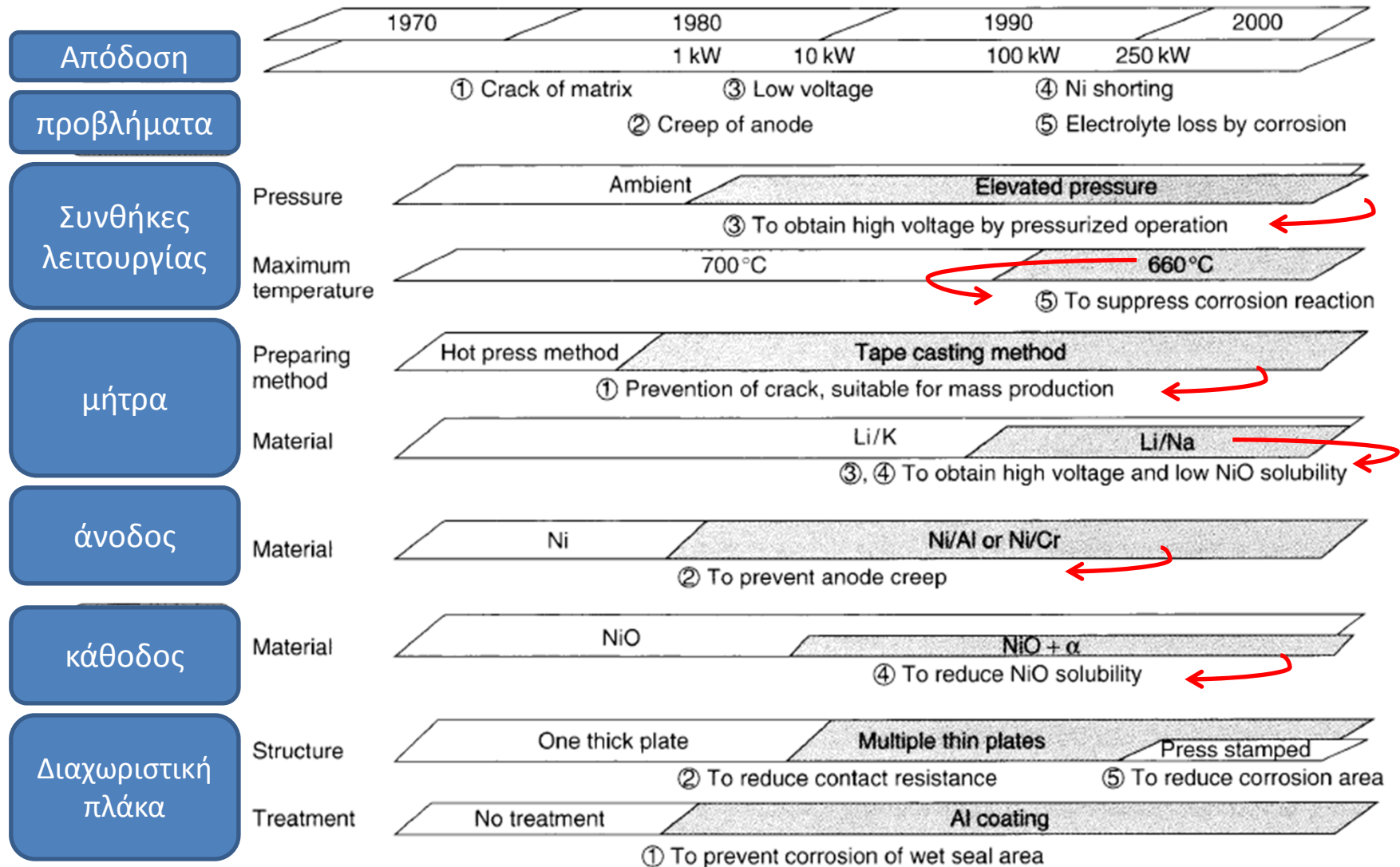
Περιοριστικοί παράγοντες ζωής στα MCFC

ΥΛΙΚΟ	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ / ΛΟΓΟΣ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗΣ	ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗΣ
Άνοδος (Ni/Al, Cr)	-		
Κάθοδος (NiO+α)	<ul style="list-style-type: none"> • Διάλυση στον ηλεκτρολύτη • Απόθεση Ni ως μέταλλο 	<ul style="list-style-type: none"> • Μείωση της επιφάνειας αντίδρασης • Έλλειμα Ni 	• Αύξηση εσωτερικής αντίστασης
Ηλεκτρολύτης (α, γ-LiAlO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> • Αύξηση σωματιδίων • Ενίσχυση μεγέθους πόρων 	• Ολίσθηση του ηλεκτρολύτη από τη μήτρα	• Αύξηση εσωτερικής αντίστασης
Διαχωριστική πλάκα (Ni, SUS310,316)	• Διάβρωση από τον ηλεκτρολύτη	• Απώλεια ηλεκτρολύτη	Αύξηση εσωτερικής αντίστασης



MCFC

Προβλήματα και λύσεις σχετικά με υλικά και συνθήκες λειτουργίας στα MCFC



MCFC

Υλικά ανόδου

Το υλικό της ανόδου πρέπει να παρουσιάζει ηλεκτροχημική καταλυτική συμπεριφορά και πρέπει να είναι σταθερό κατά τις συνθήκες λειτουργίας των MCFC

Η πορώδης πλάκα κράματος Ni χρησιμοποιείται ως άνοδος αφού το νικέλιο είναι ένας εξαιρετικός ηλεκτροχημικός καταλύτης

Υπό συνθήκες λειτουργίας το πορώδες νικέλιο διαβρέχεται μερικώς από το ανθρακικό ηλεκτρολύτη και έχει μία μεγάλη επιφάνεια αντίδρασης (Triple Phase Boundary)

MCFC

... Υλικά ανόδου

Η καθαρή πορώδης πλάκα Νικελίου δεν έχει μεγάλη μηχανική αντοχή →

Πυροσυσσωματώνεται και ολισθαίνει από συμπίεση έτσι ώστε να αδυνατεί να κρατήσει το κελί αεροστεγώς κλειστό.

Η ολίσθηση/έρπηση (Creep) αποτελούσε ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα (10 χρόνια πριν)

Ωστόσο, η προσθήκη Cr ή Al στο Ni αυξάνει τη μηχανική αντοχή → το κράμα Ni είναι αρκετά ισχυρό για να διατηρήσει τη μορφολογία κατά τη διάρκεια λειτουργίας

MCFC

Υλικά καθόδου

Τα υλικά της καθόδου θα πρέπει να έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και να είναι σταθερά υπό τις συνθήκες λειτουργίας

Η πορώδης πλάκα Ni εγκαθίσταται αρχικά → έπειτα οξειδώνεται σε NiO

→ Το NiO αντιδρά με Li^+ (lithiated) από τον ανθρακικό ηλεκτρολύτη και μετατρέπεται σε lithiated NiO

Το Lithiated NiO έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και δρα ως κάθοδος

.... ωστόσο

MCFC

Υλικά καθόδου

Δυστυχώς το lithiated NiO είναι ελαφρώς διαλυτό στον ανθρακικό ηλεκτρολύτη →

Διαλύεται στον ηλεκτρολύτη σαν Ni²⁺

Τα Ni²⁺ στον ηλεκτρολύτη κατόπιν ανάγονται από το H₂ στη μεριά της ανόδου →

προκύπτει μεταλλικό Ni που συσσωρεύεται στη μήτρα και βραχυκυκλώνει την κάθοδο με την άνοδο

Το φαινόμενο αυτό καλείται

NICKEL SHORTING

.... λύση

MCFC

Υλικά καθόδου

Σε λειτουργία υπό πίεση το φαινόμενο **NICKEL SHORTING** αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα αφού το διάλυμα NiO επιταχύνεται με την αύξηση της μερικής πίεσης του CO₂

Λύση(-εις)

- πρόσθετα όπως Mg ή Fe μειώνουν τη διαλυτότητα του NiO στον ανθρακικό ηλεκτρολύτη
- Αλλαγή στη σύνθεση του ηλεκτρολύτη
- Στον ηλεκτρολύτη Li/Na η στοίβα έχει 2x μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από τον ηλεκτρολύτη Li/K εξαιτίας της μικρότερης διαλυτότητας του NiO στον ηλεκτρολύτη Li/Na

MCFC

Υλικά μήτρας

Η μήτρα αποτελείται από το τμήμα στήριξης του ηλεκτρολύτη και τον ηλεκτρολύτη

Η σύνθεση του ηλεκτρολύτη είναι πολύ σημαντική έτσι ώστε να επιτευχθεί μεγάλη απόδοση και διάρκεια ζωής

Στις μέρες μας δύο διαφορετικές συνθέσεις ηλεκτρολύτη (Li/Na and Li/K) χρησιμοποιούνται από τους κατασκευαστές κελιών. Έχουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες και η επιλογή τους εξαρτάται αυστηρώς από τις συνθήκες λειτουργίας

Η απόδοση της συστοιχίας σε μεγάλες πιέσεις είναι υψηλότερη με τον ηλεκτρολύτη Li/Na παρά με τον Li/K

MCFC

Nickel shorting

Ο ρυθμός εναπόθεσης και διαλυτότητας του NiO σαν συνάρτηση της πίεσης λειτουργίας και της σύνθεσης του ηλεκτρολύτη

ΟΛΙΚΗ ΠΙΕΣΗ (atm)	ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ Li/Na (μοριακό κλάσμα)	ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ Li/K (μοριακό κλάσμα)	ΡΥΘΜΟΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)
1	4×10^{-6}	12×10^{-6}	1,2-1,5
7	25×10^{-6}	45×10^{-6}	-

MCFC

Υλικά υποστήριξης μήτρας - Matrix Support Materials

Η σταθερότητα της μήτρας είναι σημαντική επειδή πρέπει να κατακρατεί τον ηλεκτρολύτη!!

Ο ηλεκτρολύτης είναι σταθερά κρατούμενος από τριχοειδείς δυνάμεις στη μήτρα και ελέγχεται από το μέγεθος των πόρων του υποστρώματος.

Το LiAlO_2 χρησιμοποιείται γενικά για υποστήριξη του ηλεκτρολύτη

Θέμα: η αύξηση κόκκων και η αλλαγή φάσης από γ σε α - LiAlO_2 μετά από 1000 ώρες λειτουργίας

MCFC

Επίδραση της φύσης του ηλεκτρολύτη (μήτρα) στις ενέργειες ενεργοποίησης καθοδικών αντιδράσεων

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ	ΣΥΝΘΕΣΗ (% mol)	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ (kcal mol ⁻¹)
Ανθρακικό Li/Na	52:58	16
Ανθρακικό Li/K	62:38	12,5
Ανθρακικό Li/Cs	75:25	≈10

MCFC

Υλικά διαχωρισμού πλακών

Οι διαχωριστικές πλάκες έχουν δύο σημαντικούς ρόλους:

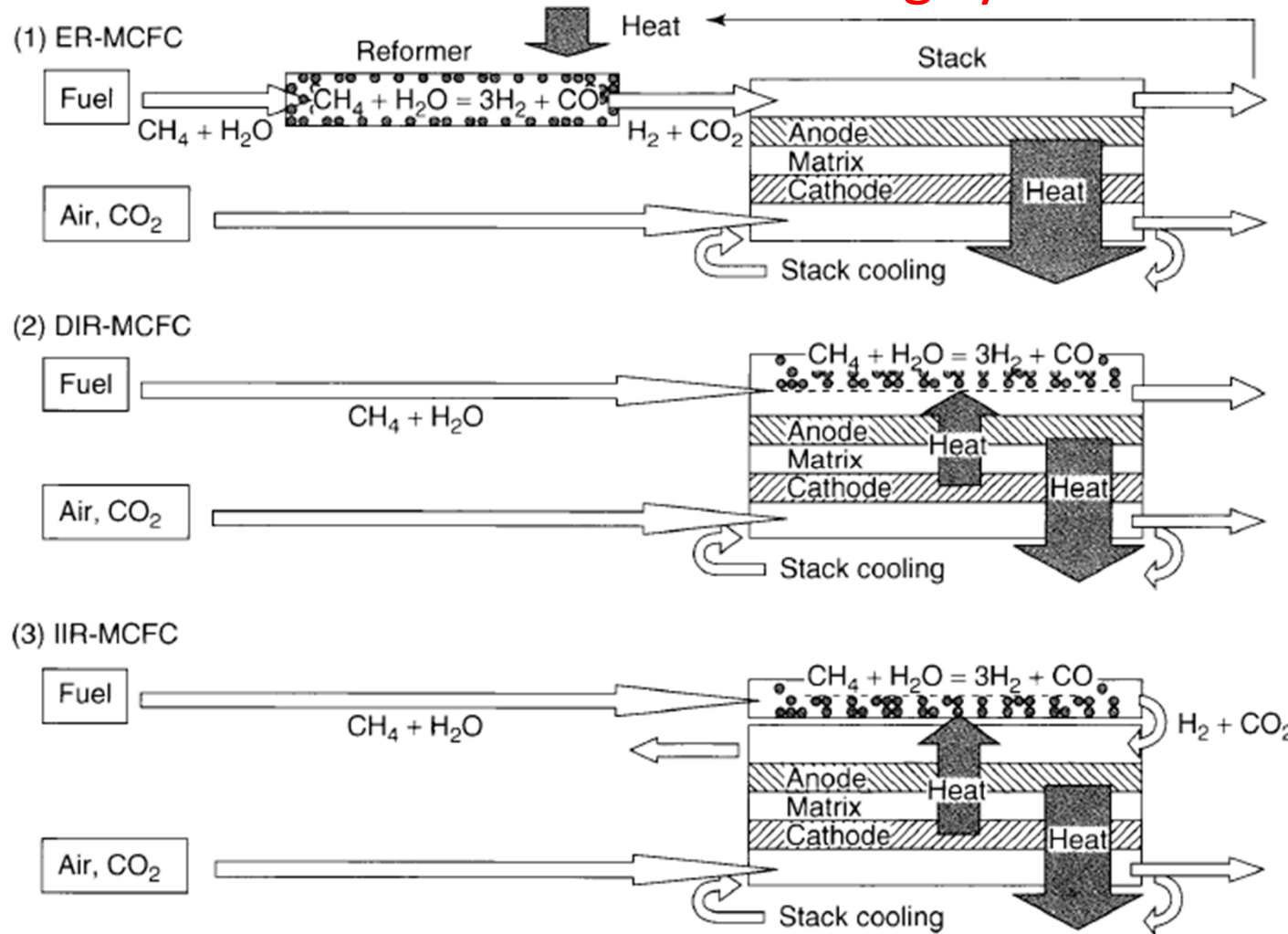
1. Ηλεκτρική συνένωση των κελιών
2. Παροχή αερίου καυσίμου και οξειδωτικού αερίου στο χώρο της ανόδου και καθόδου αντίστοιχα

Τα υλικά πρέπει να έχουν αρκετή **αντίσταση στη διάβρωση**

Γενικά το Ni και ο ανοξείδωτος χάλυβας όπως ο SUS 310S και ο 316L επικαλυμμένοι με Ni χρησιμοποιούνται για να ενισχύσουν την αντίσταση στη διάβρωση του χάλυβα

MCFC

Συστήματα αναμόρφωσης μεθανίου Methane reforming systems



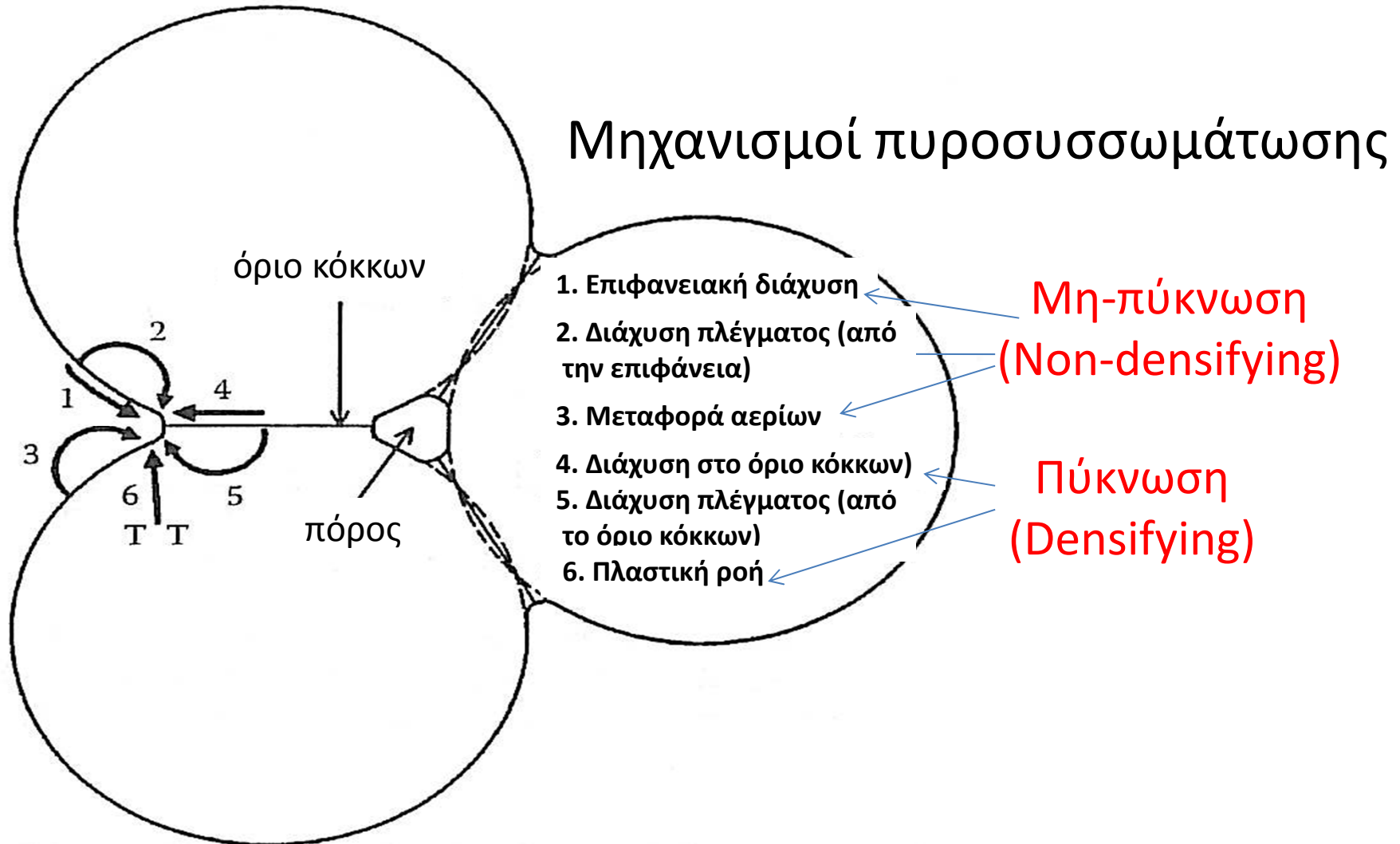
Εξωτερική
αναμόρφωση

Άμεση
εσωτερική
αναμόρφωση

Έμμεση
εσωτερική
αναμόρφωση

4. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Πυροσυσσώματωση και μικροδομή (Sintering and Microstructure)

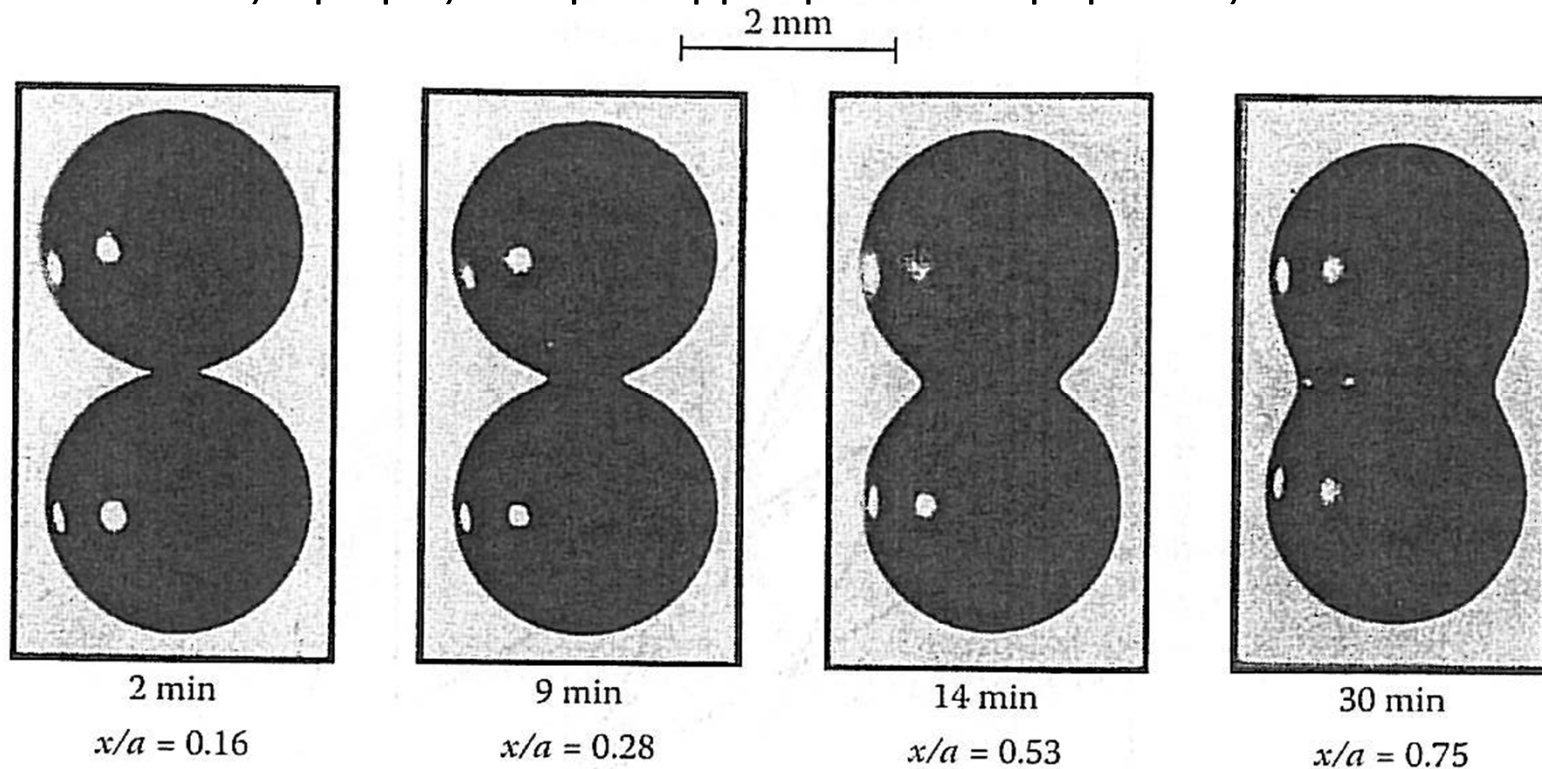




4. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Πυροσυσσώματωση και μικροδομή (Sintering and Microstructure)

Βαθμίδες πυροσυσσώματωσης
Γυάλινες σφαίρες ύστερα θερμική καταπόνηση στους 1000 °C



Η ακτίνα του λαιμού αυξάνεται με το χρόνο
συγκρινόμενη με την ακτίνα των σφαιρών



4. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Πυροσυσσώματωση και μικροδομή (Sintering and Microstructure)

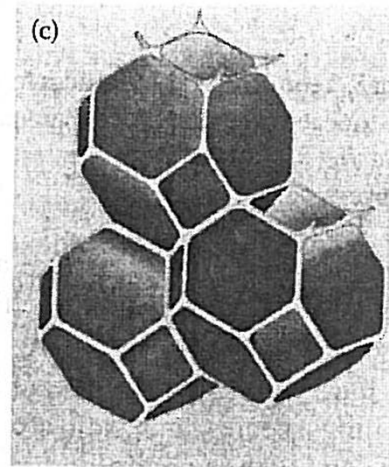
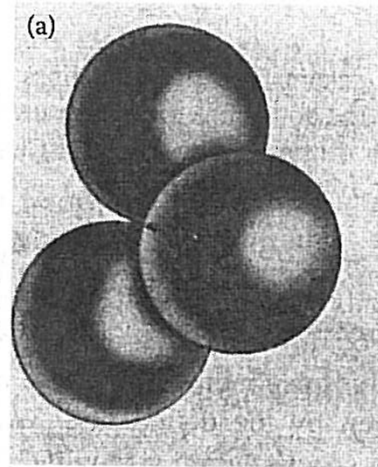
Βαθμίδες πυροσυσσώματωσης

Ιδανικό μοντέλο για τις τρεις βαθμίδες πυροσυσσώματωσης



Αρχική βαθμίδα

δομή μοντέλου με σφαίρες σε επαπτόμενη επαφή

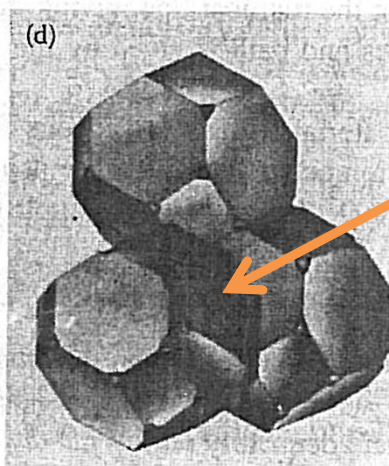
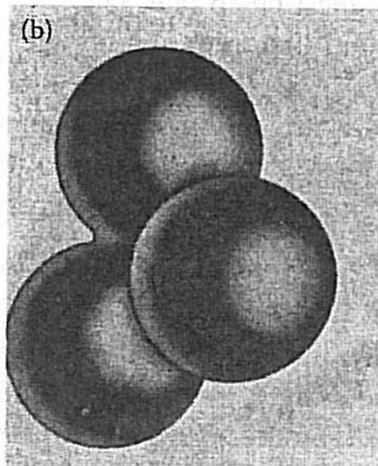


Ενδιάμεση βαθμίδα

σκούροι κόκκοι υιοθετούν τη μορφή δεκατετραέδρου

Κοντά στο τέλος της αρχικής βαθμίδας

οι σφαίρες αρχίζουν να ενώνονται



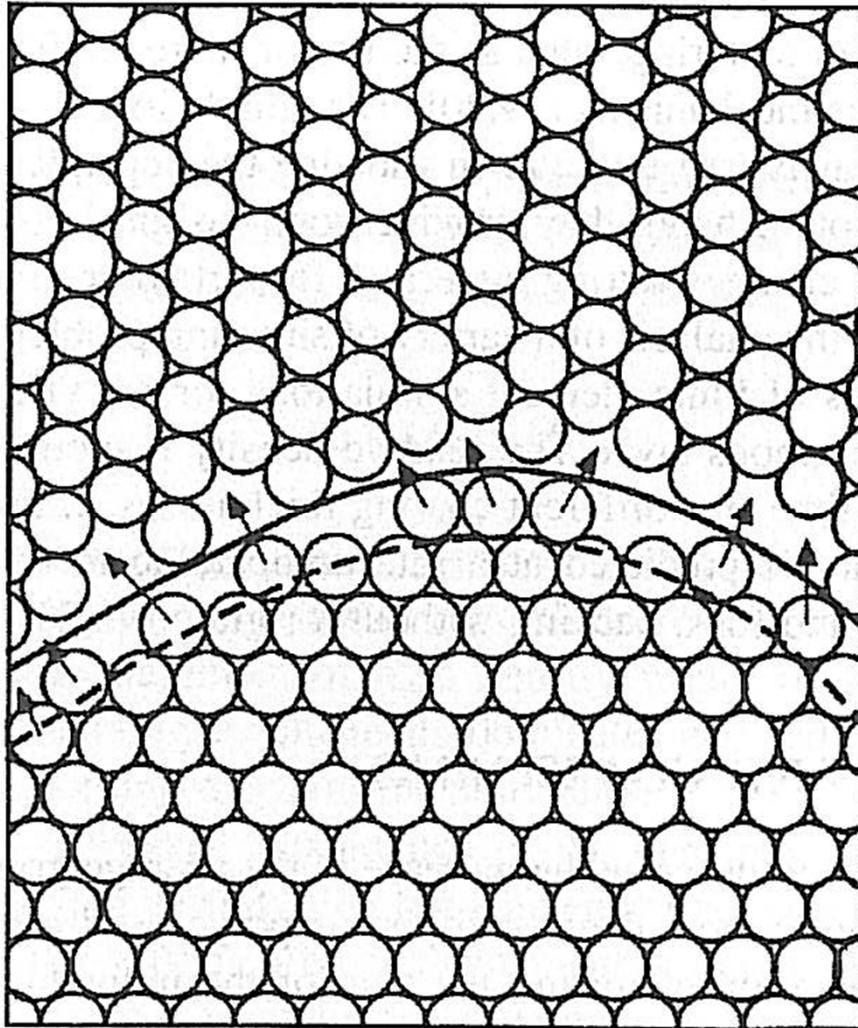
Τελική βαθμίδα

οι πόροι είναι τετραεδρικές καταλήξεις στις γωνίες όπου 4 δεκατετράεδρα συναντώνται



4. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Αύξηση κόκκων (Grain growth)

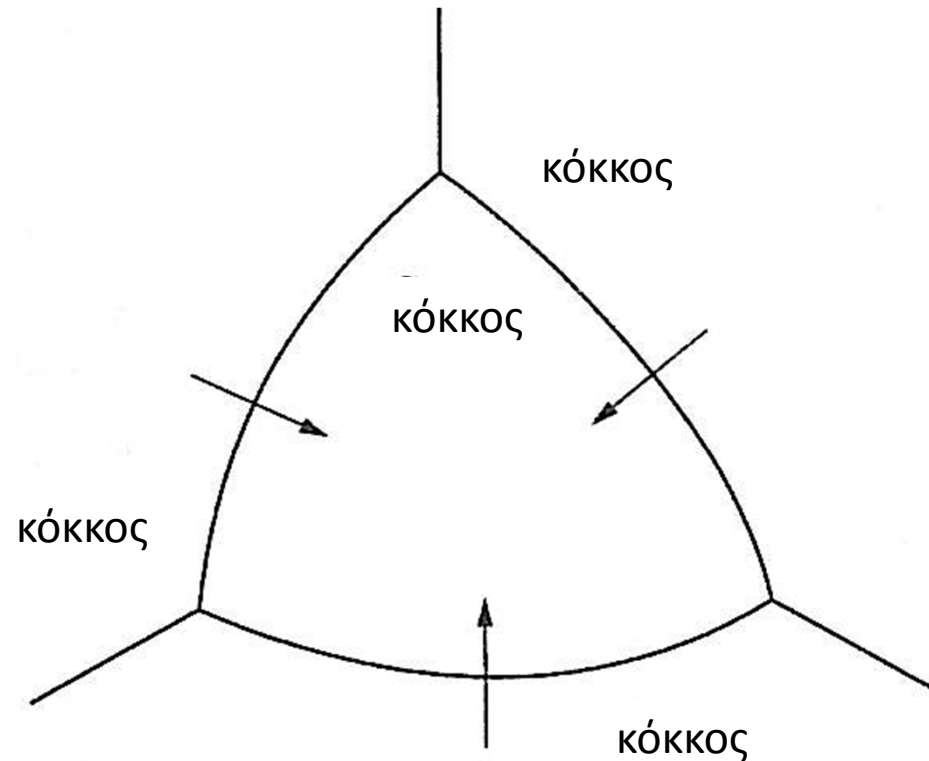


Η διάχυση κατά μία απόσταση μικρότερη από την ενδοατομική οδηγεί στην αύξηση ενός κόκκου εις βάρος σε άλλου



4. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Αύξηση κόκκων (Grain growth)



Μετακίνηση ορίου κόκκων προς το κέντρο της καμπύλωσης

Τα άτομα μετακινούνται από την κυρτή επιφάνεια στη μία πλευρά του ορίου του κόκκου προς την κοίλη επιφάνεια εξαιτίας του υψηλότερου χημικού δυναμικού



4. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Αύξηση κόκκων (Grain growth)



Ομαλή (φυσική) αύξηση κόκκων:

Το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται αλλά η κατανομή παραμένει η ίδια

Αφύσικη αύξηση κόκκων:

(υπερβολική ή ασυνεχής αύξηση κόκκων)

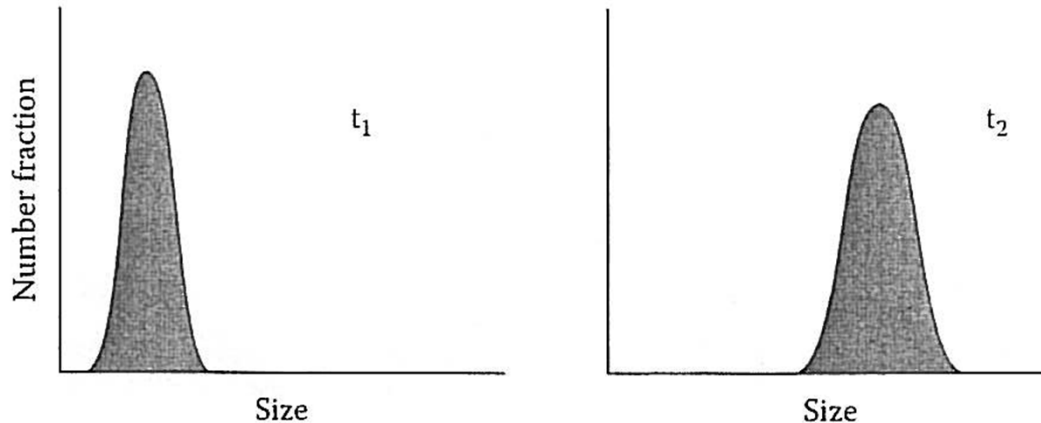


- Ανισοτροπική (Αφύσικη αύξηση κόκκων)
- Coarsening (αύξηση του μεγέθους των κόκκων αλλά επίσης και του μεγέθους του πόρου)



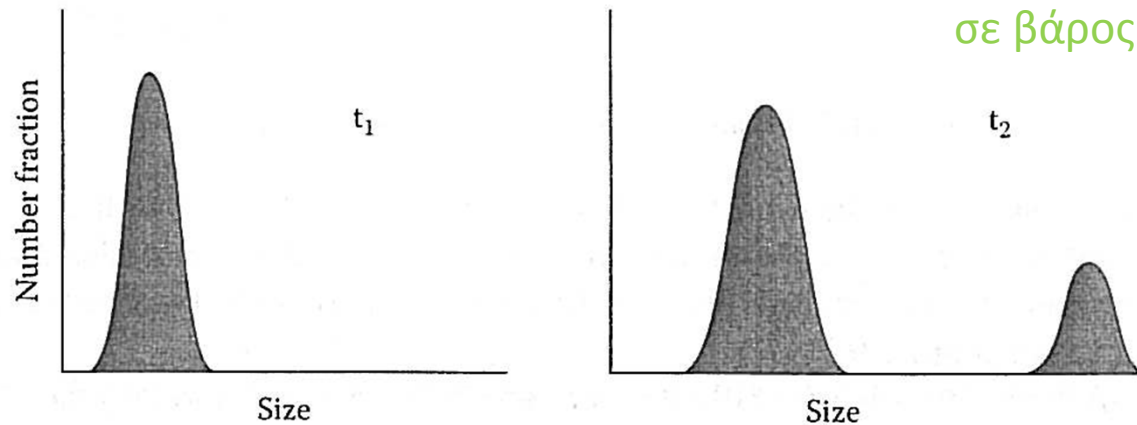
4. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Αύξηση κόκκων (Grain growth)



αύξηση του μέσου μεγέθους κόκκων
η κατανομή του μεγέθους των κόκκων
παραμένει παρόμοια

(a) Ομαλή (φυσική) ανάπτυξη κόκκων

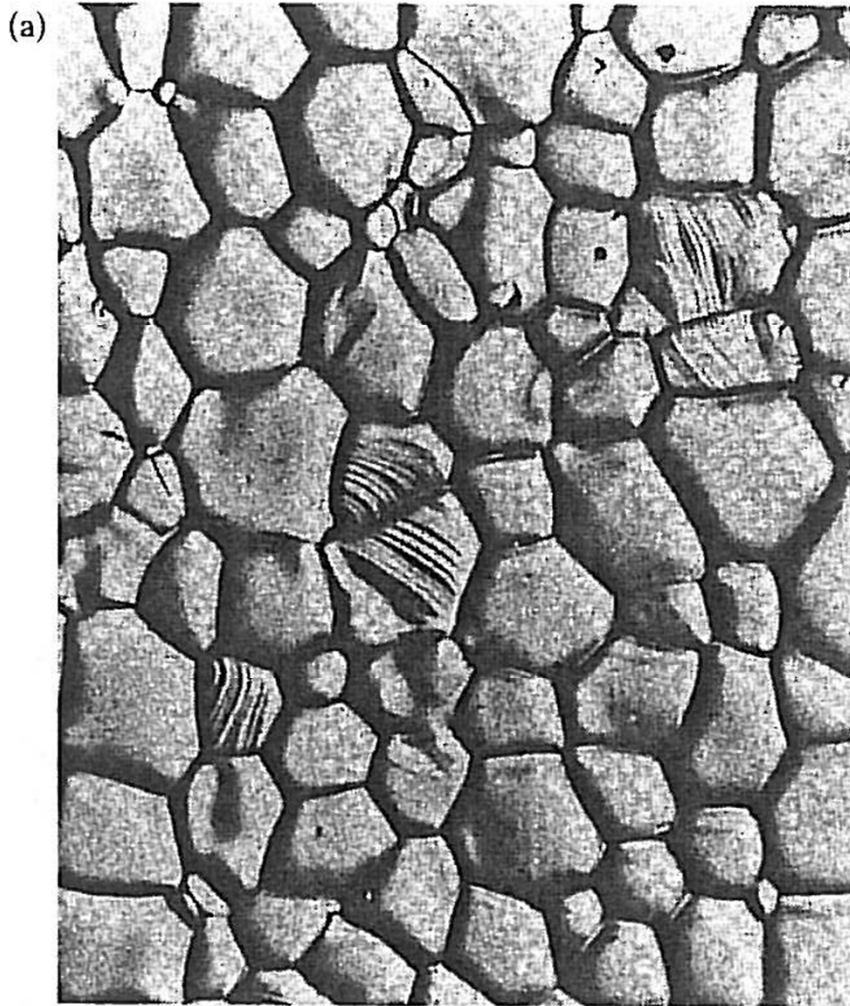


Μερικοί μεγάλοι κόκκοι αυξάνονται ραγδαία
σε βάρος των γειτονικών κόκκων στο πλέγμα

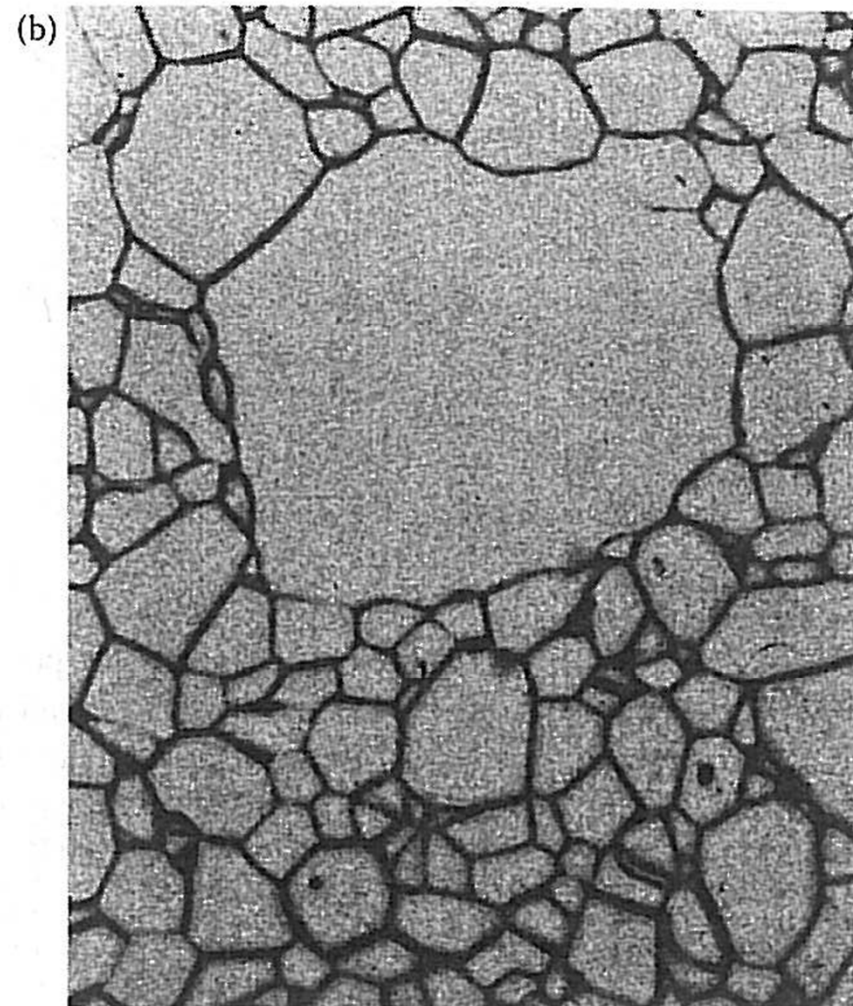
(b) Αφύσικη ανάπτυξη κόκκων

4. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Αύξηση κόκκων (Grain growth)



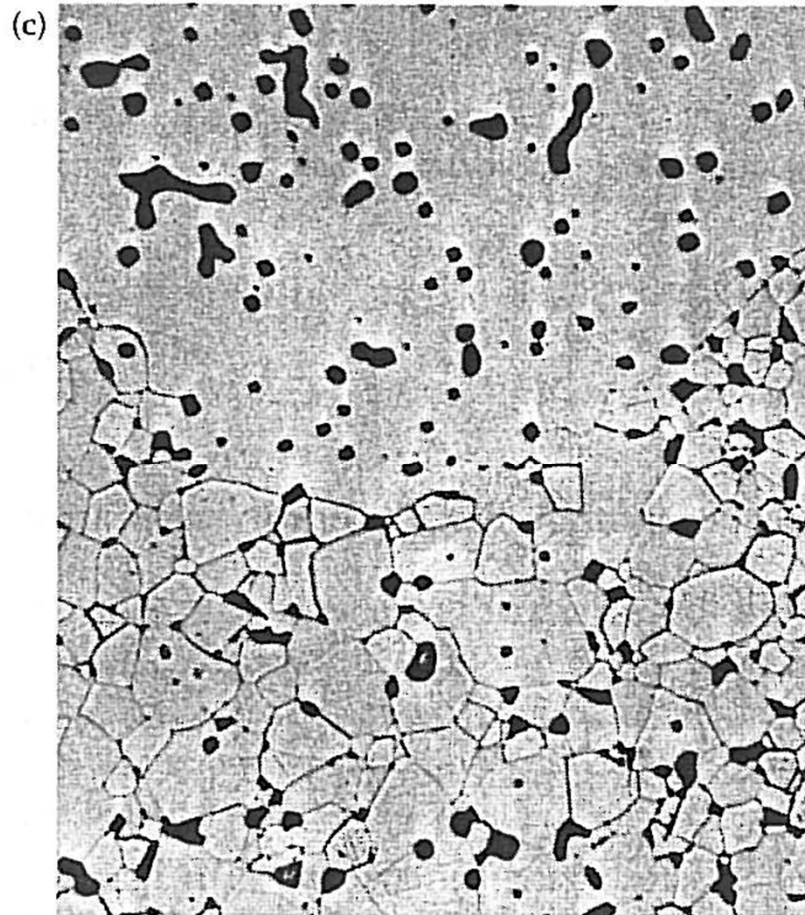
Ομαλή αύξηση κόκκων σε κεραμικό από αλούμινα



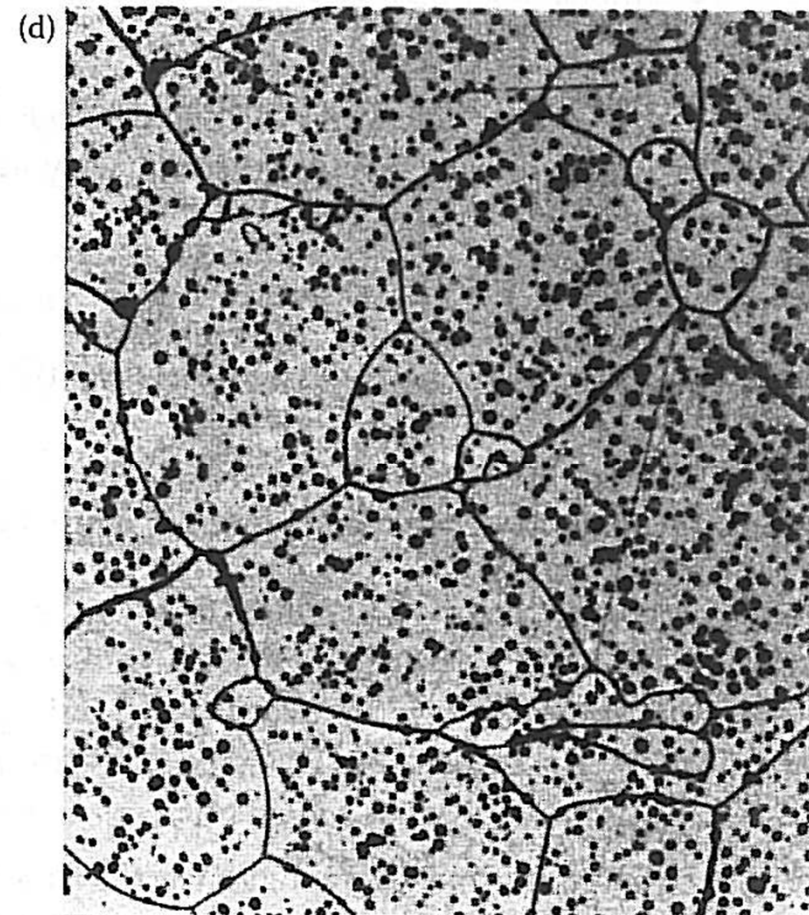
Εκκίνηση αφύσικης αύξησης κόκκων σε κεραμικό από αλούμινα

4. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Αύξηση κόκκων (Grain growth)



Ομαλή και αφύσικη αύξηση κόκκων σε ένα πορώδη σιδερίτη νικελίου-ψευδαργύρου (nickel-zinc ferrite)



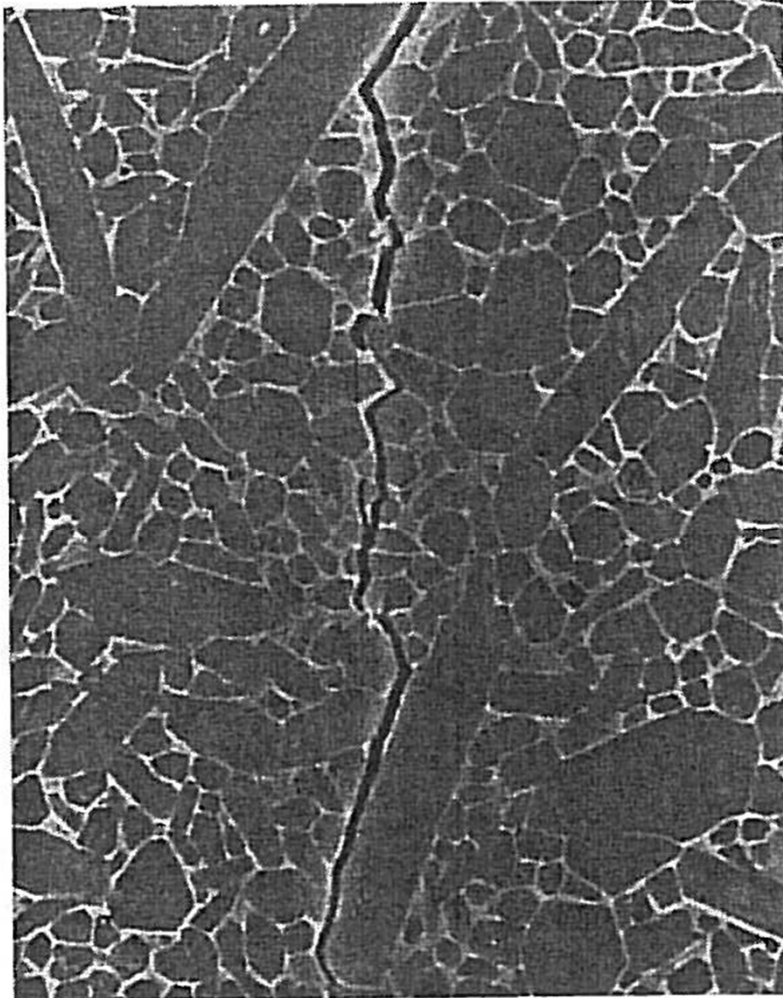
Ένα κεραμικό αλούμινας που έχει υποστεί σημαντικά αφύσικη αύξηση κόκκων



4. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Αύξηση κόκκων (Grain growth)

Ανισοτροπική αύξηση κόκκων



(a)

Αυτοενίσχυση του νιτριδίου του πυριτίου
(Self reinforcement of silicon nitride)

Ελεγχόμενη ανισοτροπική
αύξηση...

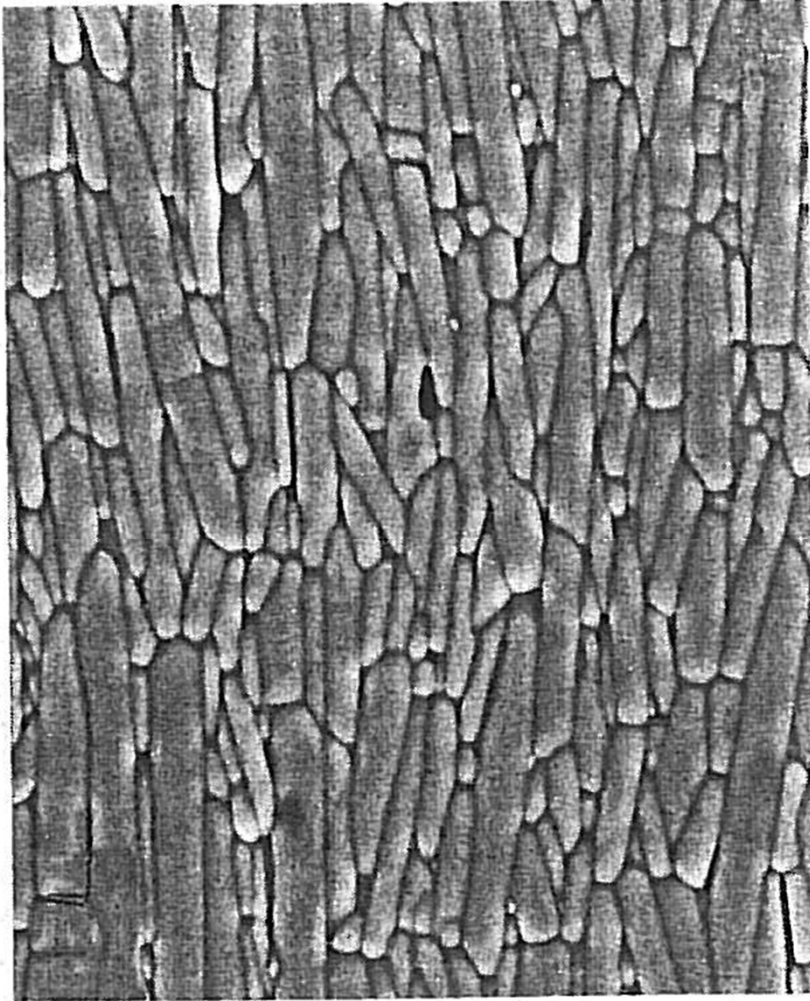
Αλληλεπίδραση μίας διαδιδόμενης
ρωγμής με τη μικροδομή



4. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Αύξηση κόκκων (Grain growth)

Ανισοτροπική αύξηση κόκκων



Τιτανιούχο βισμούθιο
(Bismuth titanate)

Ευθυγραμμισμένοι ανισότροποι κόκκοι →
ανισότροπες διηλεκτρικές ιδιότητες

(b)

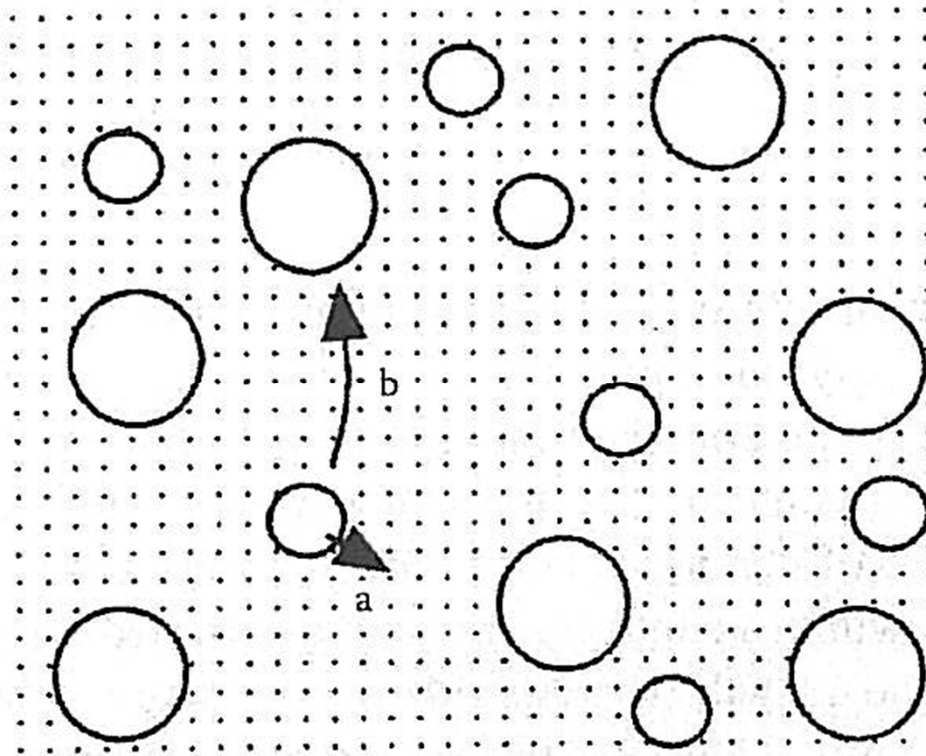


4. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Αύξηση κόκκων (Grain growth) - Coarsening



Μεταφορά ύλης από μικρότερα σε μεγαλύτερα σωματίδια



a) Αντίδραση στη διεπιφάνεια
σωματιδίων-μέσου

b) Διάχυση στο μέσο

Αύξηση του μεγέθους των κόκκων και του πορώδους!!



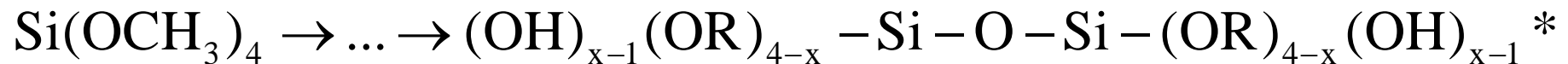
7. ΓΥΑΛΙ

Τι είναι γυαλί;



Ορίζεται ως **ανόργανο προϊόν ψύξης** που ψύχθηκε κάτω από τη Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης (T_g) ώστε να σχηματιστεί στερεό χωρίς κρυστάλλωση *

μειονεκτήματα: αποκλείει πολλά οργανικά γυαλιά και δεν λαμβάνει υπόψη άλλες τεχνικές παρασκευής όπως π.χ. gel χωρίς ψύξη με αφυδάτωση-πολυμερισμό



*

1. Zallen, R. (1983). *The Physics of Amorphous Solids*. New York: John Wiley. [ISBN 0471019682](#).
 2. Cusack, N. E. (1987). *The physics of structurally disordered matter: an introduction*. Adam Hilger in association with the University of Sussex press. [ISBN 0852748299](#).
 3. Elliot, S. R. (1984). *Physics of Amorphous Materials*. Longman group ltd.
- **M. Yamane, S. Aso and T. Sakaino, J. Membr. Sci. 13 (1978) pp.865



7. ΓΥΑΛΙ



ΑΡΑ ο ορισμός που περικλείει όλα τα γυαλιά είναι:

Μη κρυσταλλικό ελαστικό στερεό με ιξώδες που ακολουθεί το νόμο του Hooke με τιμές για ιξώδες μεγαλύτερες από $10^{13.5}$ poise ($10^{12.5}$ N.s.m⁻²)

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

- Στερεό και σκληρό υλικό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
- Άστατη και άμορφη δομή
- Εύθραυστο σε απότομες τάσεις σε μικρά κοφτερά κομμάτια
- Διαφανές στο ορατό φως
- Αδρανές και βιολογικά ανενεργό (σε γενικές γραμμές)
- 100% ανακυκλώσιμο
- Δεν αποσυντίθεται, δεν διαβρώνει ή λεκιάζει ή ξεθωριάζει και για το λόγο αυτό αποτελεί τον ασφαλέστερο τρόπο συσκευασίας υλικών
- Χρησιμοποιείται σε αρχιτεκτονικές εφαρμογές, φωτισμό, επιστημονικά όργανα και σκεύη, οικιακά εργαλεία κλπ

ΕΡΩΤΗΣΗ: Πως μετράται το ιξώδες ενός γυαλιού;



7. ΓΥΑΛΙ



Μ-γυαλί (Υψηλός δείκτης ελαστικότητας)

53% SiO₂, 12,9% CaO, 9% MgO, 8% BeO, 3% CeO₂, 3% LiO₂, 2% ZrO₂, 0,5% Fe₂O

Εμπορικό γυαλί (Soda-Lime or Commercial glass)

60-75% SiO₂, 12-18% Soda Ash, 5-12% Limestone και ελάχιστο ποσοστό άλλων συστατικών π.χ. για χρώμα

Το πιο σύνηθες γυαλί και το λιγότερο ακριβό
Πολύ ευπαθές σε υψηλές θερμοκρασίες και ξαφνικές θερμοκρασιακές αλλαγές
UV<400nm δεν το διαπερνά

Βοροπυριτικό γυαλί (Borosilicate glass)

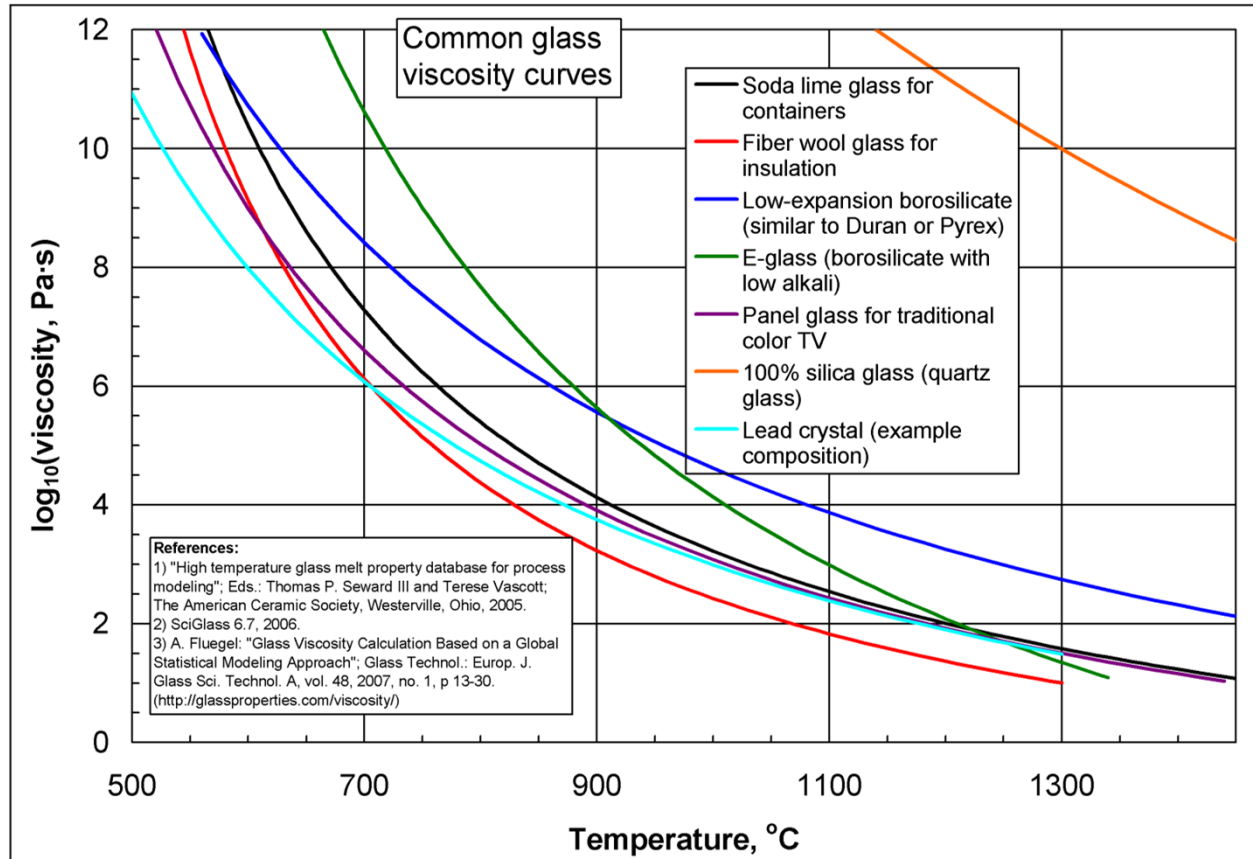
70-80% SiO₂, 7-13% B₂O₃, 4-8% Na₂O, K₂O, 2-7% Al₂O₃

Το Β δίνει μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τη θερμοκρασία και προσδίδει στο γυαλί προστασία από τη διάβρωση από ορισμένα συστατικά π.χ. NaOH, μεγαλύτερη ακρίβεια στις μετρήσεις και μεγαλύτερη αντοχή σε θερμικό σοκ

Χρήσεις σε οικιακές κουζίνες, φαρμακοβιομηχανία, χημικά εργαστήρια, θερμομονωτικό



7. ΓΥΑΛΙ



Με άνοδο σε θερμοκρασίες άνω των 500 °C και με συγκεκριμένα ιζωδόμετρα

Viscosity calculation based on 2200 experimental data:

"Glass Viscosity Calculation Based on a Global Statistical Modeling Approach", Alexander Fluegel, Glass. Technol. Eur., February 2007, **48**, (1), 13-80



7. ΓΥΑΛΙ



Σημείο Υαλώδους Μετάπτωσης (T_g)

Το Σημείο Υαλώδους Μετάπτωσης (**Glass transition** or **vitrification**) αναφέρεται στο μετασχηματισμό μίας σύστασης γυαλιού από υγρό σε στερεό, που συνήθως συμβαίνει με γρήγορη ψύξη.

Είναι ένα δυναμικό φαινόμενο που συμβαίνει ανάμεσα σε δύο καθοριστικές καταστάσεις της ύλης (υγρό-στερεό) – κάθε μία με τις ξεχωριστές της ιδιότητες – και **ορίζεται ως μία θερμοκρασία η οποία είναι μοναδική για κάθε τύπο γυαλιού**

Ένας άλλος ορισμός βασίζεται στο ιξώδες : T_g = η θερμοκρασία στην οποία το ιξώδες παίρνει την τιμή 10^{13} poise (ή 10^{12} Pa·s)

Πως εξηγείται...

Με την ψύξη από τη θερμοκρασία T_g , και χωρίς να σχηματίζεται κάποια είδους κρυσταλλική συμμετρία, το υγρό περιορίζεται περισσότερο με τον ίδιο όμως ρυθμό κάτω από το σημείο τήξης μέχρι να υπάρχει μία πτώση στο συντελεστή θερμικής διαστολής ([thermal expansion coefficient](#) (TEC))

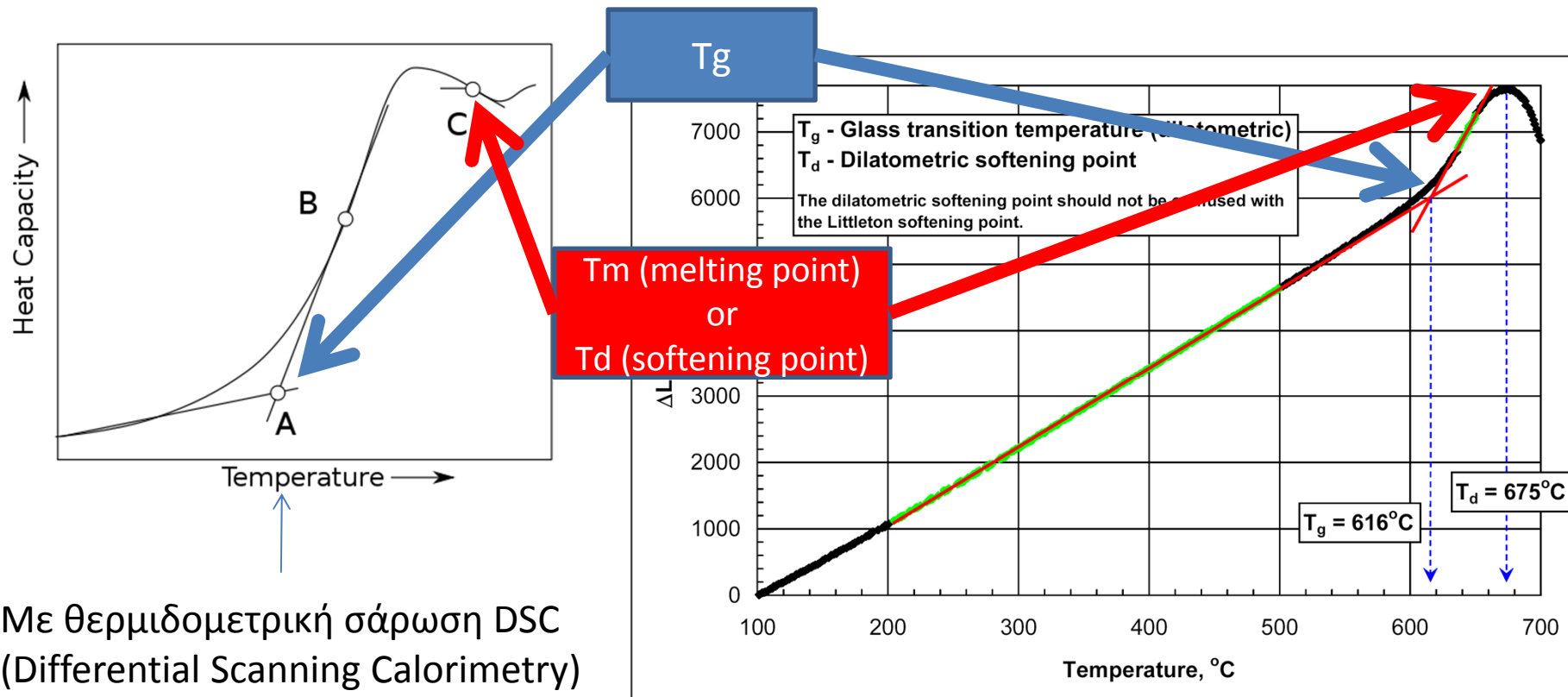
Η θερμοκρασία T_g , είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης (σημείο τήξης- [melting temperature](#) T_m) εξαιτίας της απότομης ψύξης (απώλεια ενέργειας...).

- One definition refers to the viscosity,
- fixing T_g at a value of 10^{13} poise (or 10^{12} Pa·s)

7. ΓΥΑΛΙ

Σημείο Υαλώδους Μετάπτωσης (T_g)

Πως μετράται...



Με θερμιδομετρική σάρωση DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Αλλαγές στην εσωτερική ενέργεια (θερμοχωρητικότητα) του γυαλιού

Με διαστολομετρία (dilatometry)
Αλλαγές στο Συντελεστή Γραμμικής Θερμικής Διαστολής

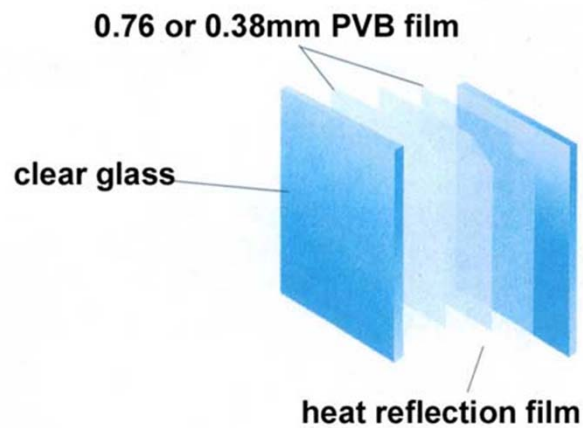
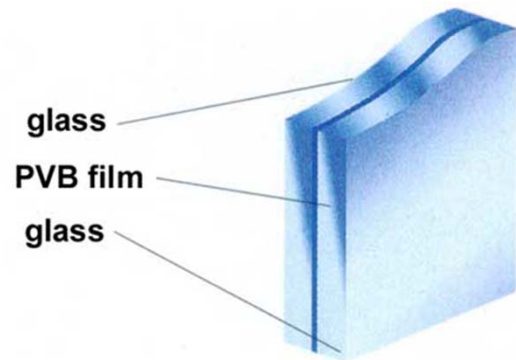


7. ΓΥΑΛΙ



Safety glass

Κατασκευάζεται από δύο πλάκες γυαλιών που ενώνονται από πλαστικό έτσι ώστε να αποφεύγεται ο θρυμματισμός κατά τη θραύση π.χ γυαλιά οράσεως



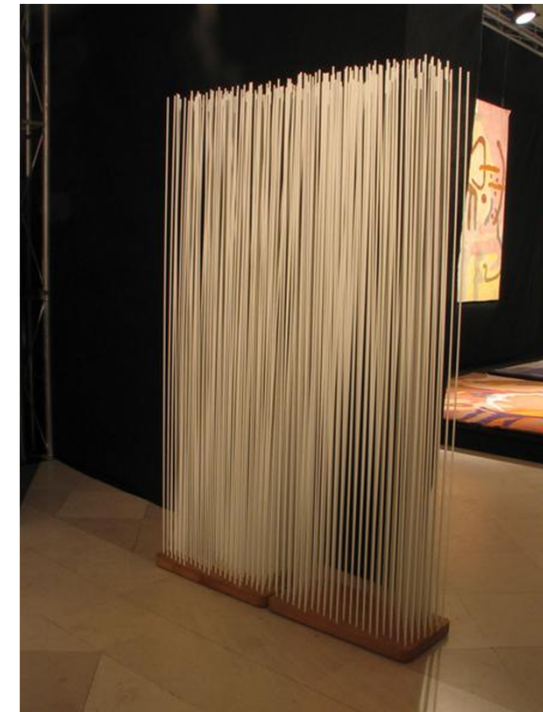


7. ΓΥΑΛΙ



Fiberglass

Συνεχόμενα νήματα ρευστοποιημένου γυαλιού που χρησιμοποιείται στα υφάσματα και ως ηλεκτρικός μονωτής





7. ΓΥΑΛΙ



Foam glass

Γυαλί με παγιδευμένες φυσαλίδες αέρα έτσι ώστε να παραχθεί ένα σπογγώδες υλικό για χρήση κυρίως σαν μονωτικό υλικό (ηλεκτρικός, θερμικός μονωτής)

