

Tartu Ülikool
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Keemia instituut

Mait Ainsar

**Tahkeoksiidkütuseelemendi $\text{La}_{0.30}\text{Sr}_{0.57}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ segajuhtanoodi
õhukesekihiliste mudelelektroodide arendamine ning
elektrokeemiline karakteriseerimine**

Magistritöö keemia erialal (30EAP)

Juhendaja: PhD Gunnar Nurk

TARTU 2022

Infoleht

Tahkeoksiidkütuseelemendi $\text{La}_{0.30}\text{Sr}_{0.57}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ segajuhtanoodi õhukesekihiliste mudelelektroodide arendamine ning elektrokeemiline karakteriseerimine

Töö käigus selgitati välja sobivad parameetrid õhukesekihiliste tahkeoksiidkütuseelemendi (TOKE) mudelelektroodide valmistamiseks. Optimeeriti elektroodi voolukollektori geomeetriad ja segajuhtoksiidi koostist. Arendati välja $\text{La}_{0.30}\text{Sr}_{0.57}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ (LSTN) mudelelektroodide impedantsspektroskoopilisteks mõõtmisteks vajalik kõrge aktiivsusega poorne abielektrood. Lõpptulemusena valmisid kahelektroodsed mõõterakud LSTN segajuhtoksiidsete mudelelektroodide karakteriseerimiseks *in situ* NAP-XPS ja EIS spektroeletrookeemilistel mõõtmistel.

Märksõnad: TOKE, segajuhtanood, impedantsspektroskoopia, õhukesekihiline mudel- elektrood
CERCS: P401 Elektrokeemia, T150 Materjalitehnoloogia, P352 Pinna- ja piirpindade keemia

Development and electrochemical characterization of thin film model electrodes for studies of mixed ionic-electronic conductive $\text{La}_{0.30}\text{Sr}_{0.57}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ solid oxide fuel cell anode material

Technical procedures for preparation of thin film model electrodes were developed during the work. Geometric parameters of current collector as well as chemical composition of mixed conductive oxide was optimized. Highly active porous counter electrode for electrochemical studies of $\text{La}_{0.30}\text{Sr}_{0.57}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ (LSTN) model electrode was carried out. As a final result of the thesis two electrode electrochemical cells were constructed for spectroelectrochemical *in-situ* NAP-XPS and EIS studies of LSTN material.

Keywords: Solid oxide fuel cell, mixed ionic-electronic conductive anode, impedance spectroscopy, thin film model electrode

CERCS: P401 Electrochemistry, T150 Material technology, P352 Surface and boundary layer chemistry

Kasutatud lühendid

TOKE	– tahkeoksiidkütuseelement
GDC	– Gd-ga dopeeritud CeO_2
SDC	– Sm-ga dopeeritud CeO_2
LSTN	– üldisemalt $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$, käesolevas töös $\text{La}_{0.30}\text{Sr}_{0.57}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$
LSCM	– $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$
YSZ	– Y-stabiliseeritud ZrO_2 , elektrolüüdimaterjal
10Sc1CeSZ	– Sc, Ce-stabiliseeritud ZrO_2 , elektrolüüdimaterjal, 10% Sc_2O_3 ja 1% CeO_2
PLD	– impulsslasersadestamine, (<i>pulsed laser deposition</i>)
2PB	– kahe faasi piirpind, (<i>two phase boundary</i>)
3PB	– kolme faasi piirpind, (<i>three phase boundary</i>)
XPS	– röntgenfotoelektronspektroskoopia
NAP-XPS	– normaalrõhulähedane (<i>near ambient pressure</i>) XPS
EIS	– elektrokeemiline impedantsspektroskoopia
XRF	– röntgenfluorestsentsanalüüs
XRD	– röntgendifraktsioonanalüüs
CPE	– konstantse faasinihke element (<i>constant phase element</i>)
VK	– voolukollektor

Sisukord

Infoleht	2
Kasutatud lühendid.....	3
Sisukord.....	4
1 Sissejuhatus	6
2 Kirjanduse ülevaade	7
2.1 TOKE tööpõhimõte.....	7
2.2 Segajuhtoksiidanoodid.....	7
2.3 Õhukesekihilised mudelelektroodid	8
2.4 Segajuhtmudelelektroodide ekvivalentskeemid	9
2.4.1 Segajuhi all paikneva voolukollektoriga õhukesekihilise elektroodi mudel	11
2.5 Õhukesekihiliste Pt-elektrolüüt elektroodide omadused	13
2.5.1 Õhukesekihilise Pt-elektroodi struktuuri muutused kuumutamisel.....	14
2.5.2 Õhukesekihilise Pt-elektroodi struktuuri muutused polariseerimisel.....	14
2.6 Impedantsspektroskoopia	15
3 Metoodika.....	17
3.1 Abielektroodide valmistamine.....	17
3.2 Õhukesekihiliste segajuhtoksiidikihtide valmistamine.....	18
3.2.1 PLD märklaudade valmistamine	18
3.2.2 Segajuhtoksiidi impulsslasersadestamine.....	19
3.2.3 Segajuhtoksiidi koostise analüüs XRF, MP-AES-i ja ICP-MS meetoditega	19
3.3 Elektrokeemiline mõõtmine.....	20
3.3.1 Elektrokeemilise mõõtesüsteemi kirjeldus	20
3.3.2 Impedantsspektroskoopiline mõõtmine.....	20
3.4 Analüüsimeetodid	20

4	Tulemused ja analüüs	21
4.1	Poorse GDC abielektroodi elektrokeemiline karakteriseerimine	21
4.2	Õhukesekihilise mudelelektroodi Pt voolukollektori arendamine.....	22
4.2.1	Pt-kihi paksuse mõju aktiivsusele	23
4.2.2	Termilise töötamise mõju 200 nm Pt-kihile	23
4.2.3	200 nm Pt-elektroodide stabiilsus	24
4.2.4	Pt-elektroodide impedantsspektrite analüüs	25
4.3	LSTN elektroodide valmistamine ja karakteriseerimine	25
4.3.1	LSTN-i sadestusparameetrite optimeerimine	25
4.3.2	Õhukesekihilise LSTN-i juhtivuse mõõtmine	26
4.3.3	LSTN elektroodide omaduste sõltuvus asukohast PLD substraadihoidjal.....	27
4.3.4	Voolukollektori geomeetria mõju LSTN elektroodide aktiivsusele	29
4.4	LSTN elektroodide stabiilsuse sõltuvus voolukollektori geomeetriast	30
4.5	PLD elektroodide impedantsspektrite modelleerimine	31
	Kokkuvõte	34
	Summary	35
	Kasutatud kirjandus	36
	Lisad	41

1 Sissejuhatus

Tahkeoksiidne kütuseelement (TOKE) on kõrge efektiivsusega (~60%) [1] kütuse (H_2 , CH_4 , CO) keemilise energia elektrienergiaks muundamise seade [2], mille töötemperatuur on tavaliselt 500-1000 °C. TOKE koosneb katoodist, anoodist ning keraamilisest oksiidioonjuht-membraanist (vähemlevinud on keraamilised prootonjuhtmembraanid).

Praeguseni on levinuim TOKE anoodimaterjal Ni ja ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidi (YSZ) metallkeraamiline komposiit (Ni-YSZ), millel on mõned olulised puudused [2]. Näiteks metaani kasutamiseks kütusena Ni-YSZ anoodil peab metaani kas anoodil või TOKE-väliselt reformima, sest muidu hakkaks Ni osakestel sadenema süsinik [2], reformimiseks on termodünaamilistel põhjustel vaja temperatuuri üle 900°C [2], aga nii kõrget temperatuuri taluvad konstruktsioonimaterjalid on kallid [3]. Ni-YSZ teine oluline puudus on tundlikkus maagaasi segatavate väävlit sisaldavate odorantide suhtes, gaasi väävlit puhastamise vajadus aga tõstab TOKE hinda. Ni-YSZ ühed alternatiivid on segajuhtidest (samaaegselt oksiidioon- ja elektronjuhid) perovskiitsed anoodimaterjalid, näiteks $SrTiO_3$ ja $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ derivaadid [4]. Nende kasutamist takistab madal vesiniku oksüdatsiooni katalüütiline aktiivsus, üks võimalus nende aktiivsust tõsta on metallide (Fe, Co, Ni, Ru jt) materjalist välja lahustamine (*exsolution*): selles töös uuritud $La_{0.30}Sr_{0.57}Ti_{0.95}Ni_{0.03}O_{3-\delta}$ (LSTN) redutseerudes hakkab materjali võrest välja lahustuma Ni. Elektroodi pinnale tekkivad Ni-nanoosakesed suurendavad materjali elektrokeemilist aktiivsust.

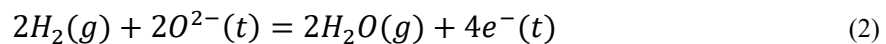
Tavalised TOKE mudelelektroodid on poorsed ja poorsus muudab laenguülekandetakistuse (määratud segajuhi pinna katalüütilise aktiivsusega) eristamise muudest takistuse komponentidest (massiülekanne jt) keeruliseks. Õhukesekihilised mudelelektroodid võimaldavad süsteemi lihtsustada nii, et summaarne laenguülekandetakistus on impedantsspektrist otse leitav. Kui mudelelektroodi voolukollektorid on paigutatud uuritava segajuhtmaterjali kihi alla sobivad need elektroodid segajuhtoksiidi pinna spektroskoopilisteks (NAP-XPS) uuringuteks töötingimuste lähedastel tingimustel.

Käesoleva töö käigus arendati välja disain (voolukollektorite parameetrid) ja metoodika õhukesekihiliste TOKE mudelelektroodide valmistamiseks. Leiti, et protsessid Pt-elektrolüüt voolukollektoril ja LSTN-elektroodil on kompleksed ja pole kirjeldatavad lihtsate tavapäraste mudelitega.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 TOKE tööpõhimõte

TOKE on elektrokeemiline vooluallikas, mille katoodil leiab aset hapniku redutseerumine (vt. võrrand 1) ja anoodil vesiniku oksüdeerumine (vt. võrrand 2). Katoodil tekkinud oksiidioonid liiguvad läbi tahke elektrolüüdi anoodile, kus need reageerivad adsorbeerunud vesinikuga moodustades vee. Käsitletava elektrokeemilise raku avatud ahela potentsiaal avaldub Nernsti võrrandi järgi (vt. võrrand 3).



$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}^k \cdot p_{H_2}^a{}^2}{p_{H_2O}^a{}^2} \quad (3)$$

Kus $p_{O_2}^k$, $p_{H_2}^a$ ja $p_{H_2O}^a$ tähistavad vastavalt hapniku osarõhku katoodiruumis ja vesiniku ning vee osarõhke anoodiruumis. R on ideaalgaasikonstant, T temperatuur, F Faraday arv, E^0 standardne raku potentsiaal ja E rakupotentsiaal.

2.2 Segajuhtoksiidanoodid

Ni-YSZ anoodide halva väävlitaluvuse, aktiivse süsiniku sadenemise ja piiratud redokstaluvuse tõttu otsitakse neile alternatiive. Elektroodi toimimiseks on tarvilik (kuid mitte piisav), et materjal oleks ioonse ja elektroonse juhtivusega ning katalüüsiks pinnal toimuvaid elektrokeemilisi reaktsioone [4]. Segajuhtoksiidanoodidel on nii elektron- kui ka oksiidioonjuhtivus ja vesiniku oksüdeerumine toimub seetõttu üle kogu segajuht-gaas piirpinna (nad on kahe faasi piirpinna (edaspidi 2PB, *two phase boundary*) kineetikaga).

Tuntuimad segajuhtoksiidanoodimaterjalid on perovskiidid: materjalid ABO_3 , mis koosnevad A- ja B-saidi ionidest ning oksiidioonidest. B-saidi (siirdemetalli)ioonid (näitks Mn-, Fe-, Ti- ja Co-ioonid) on koordinaatsiooni arvuga 6 ja asuvad üksteisega ühendatud BO_6 oktaeedrites, suuremad A-saidi ionid (leelismuldmetalli- ja lantanoidiioonid, näiteks Sr- ja La-ioonid) asetuvad oktaeedrite vahele (koordinaatsiooni arv on 12) [4].

Perovskiitsetest anoodimaterjalidest ühed tuntumad on $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ (LSCM) ja $SrTiO_3$ derivaadid. Mõlemal on põhiprobleemiks madal vesiniku oksüdeerimise katalüütiline

aktiivsus ja suhteliselt kehv elektroonne juhtivus vesinikus (LSCM on p-tüüpi pooljuht). SrTiO_3 juhtivuse suurendamiseks dopeeritakse selle A-siti La-ga, misjärel see muutub n-tüüpi pooljuhiks. Üks meetodeid perovskiitidest anoodide pinna katalüütilise aktiivsuse suurendamiseks on viia perovskiidi struktuuri B-saiti redutseerumisevõimelisi metallioone (nagu Ni, Ru, Fe) ja neid sealt võre ebastabiilseks muutmise teel anoodi redutseerimisel välja lahustada (nn *exsolution* protsess) [5,6]. Metallide nanoosakesed pinnal kiirendavad elektrokeemilist reaktsiooni.

Perovskiidi võre stabiilsus sõltub A ja B saidi katioonide suhtest ning hapniku kogusest võres. Redutseerivas keskkonda sattudes (või katoodset polariseerides) väheneb hapnikusisaldus, see aga destabiliseerib võre ja materjalist eralduvad A- või B-saitide elementide ühendid. See, milliseid elemente võrest välja heidetakse, sõltub perovskiidi koostisest, A-saidis defitsiitsete võrede (A-saidi ioone on vähem kui B-saidi omi) korral eralduvad neist B-saidi metallid [5,6]. Selles töös uuritud $\text{La}_{0.30}\text{Sr}_{0.57}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ (LSTN) on just seda tüüpi materjal.

2.3 Õhukesekihilised mudelelektroodid

Selleks, et saavutada kõrget elektrokeemilist aktiivsust on tüüpilised TOKE *stack*'is ja ka materjalide uurimistöös kasutatavad elektroodimaterjalid poorsed. Selliste elektroodide elektrokeemilistest mõõtmistulemustest on keeruline eraldada ja karakteriseerida konkreetset limiteerivat protsessi sest geomeetria, mikrostruktuur, juhtivus ja teiste omaduste poolt mõjutatud limitatsioonid kattuvad suurel määral [7,8].

Ainete fundamentaalsete omaduste uurimiseks sobivad paremini nn hästi defineeritud geomeetriaga elektroodid [8,9], kus hästi defineeritud geomeetria all mõeldakse teadaolevat 3PB pikkust või faaside piirpinda [8]. Nendeks on metall-elektrolüüt kolme faasi piirpinna kineetikaga (edaspidi 3PB, *three phase boundary*) elektroodide korral näiteks mikroelektroodid [9,10], mis on kindla piirjoonega sadestatud metallikihid elektrolüüdil, traadi vastu elektrolüüti surumisel saadud punktelektroodid ja sellega analoogne võrgu elektrolüüdi vastu surumisel saadud elektrood [9]. Segajuhtide (2PB kineetikaga) omaduste uurimiseks sobivad erinevad tihedad elektroodid [8,11], mis saadakse segajuhi sadestamisel elektrolüüdile.

Õhukesekihiliste segajuhtelektroodide korral võib eristada mikroelektroode (ca 50 μm diameetriga) ja suurema pindalaga elektroode. Mikroelektroodidega saadakse elektriline kontakt tavaliselt mikroskoobi all nõelaga ja nendel pole väiksuse tõttu eraldi metallist voolukollektorit [8].

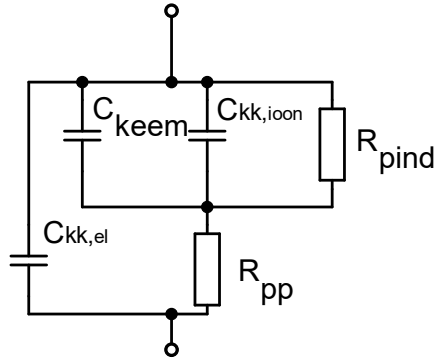
Segajuhtidest suurema pindalaga elektroodidel on tavaliselt voolukollektorid (erandiks LSC) vajalikud, sest segajuhikihi paksus on kuni paar μm ja elektroonne juhtivus on metallidest oluliselt madalam [11].

Segajuhtelektroodide voolukollektoreid on erinevaid: vastu segajuhti surutud metallivõrk [11], teisest segajuhist voolukollektor uuritava segajuhikihi all [12] ning enne või pärast segajuhikihi sadestamist sadestatud Pt-voolukollektor [13,14]. Voolukollektori pinna vabaks jätvad disainid sobivad paremini *in-situ* spektroeletrokeemilisteks pinna uuringuteks [7].

Oluline mudelektroodide eelis tavaliste elektroodide ees on ka asjaolu, et elektrokeemiline aktiivsus geomeetrilise pindala kohta on madal (sest need on tihedad) ja seetõttu on lihtne valida abielektroodi, mis oleks tööelektroodi suhtes mitu suurusjärku aktiivsem ehk elektrokeemiliste mõõtmiste (nii kolme- kui ka kaheelektroodsete) korral on abielektroodi mõjutused mõõtetulemustesse tühised. Abielektroodi tühine osakaal kaheelektroodses impedantsspektris võimaldab vältida kolmeelektroodset mõõtmist, mis oksiidsete membraanil asetsevate elektroodide korral tihti moonutab eksperimentaalseid tööelektroodi impedantsspektreid [15,16]. Selliselt kaheelektroodiselt mõõdetav impedantsspekter on väga sarnane tegelikule elektroodi impedantsspektrile.

2.4 Segajuhtmudelektroodide ekvivalentskeemid

Üldjuhul sisaldavad segajuhtelektroodide impedantsid ka hapnikiooni transpordi takistust reaktsioonitsentrisse ja elektronide transpordi takistust reaktsioonitsentrist metallist voolukollektorini (vt. ptk 2.4.1) [13]. Segajuhi väga kõrge ioonse ja elektroonse juhtivuse korral nende takistuse mõju tühine ja elektroodi kirjeldab joonisel 1 toodud mudel. See ekvivalentskeem on tuletatud füüsikalise mudelist [17] ja eristub seetõttu empiirilistest mudelitest [18].



Joonis 1. Õhukesekihilist segajuhtelektroodi kirjeldav ekvivalentskeem. Kohandatud allikast [17].

R_{pind} väljendab laenguülekandetakistust, $C_{kk,el}$ on segajuht-elektrolüüt pinna kaksikkihi mahtuvus, $C_{kk,ioon}$ segajuhi ja gaas piirpinna kaksikkihi mahtuvus, R_{pp} selle piirpinna takistus oksiidioonidele, C_{keem} on oksiidioonide lokaalsete keemiliste mahtuvuste liitumisel saadud suurus. Keemilise mahtuvuse sisu on näidatud võrrandis 4, madala vähemuslaengukandja kontsentratsiooni juures taandub see võrrandis 5 näidatud kujule [17,19]

$$C_j^\delta \equiv (ez_j)^2 \left(\frac{\partial c_j}{\partial \mu_j} \right) As \quad (4)$$

$$C_j^\delta = \frac{(ez_j)^2}{k_B T} c_j As \quad (5)$$

Kus C_j^δ tähistab osakese j keemilist mahtuvust, e elektroni laengut, z_j antud juhul oksiidiooni laengut (-2), c_j on hapniku kontsentratsioon, $\frac{\partial c_j}{\partial \mu_j}$ tähistab hapniku vabastamise ulatust (∂c_j) hapniku keemilise potentsiaali ühikulisel muutmisel ($\partial \mu_j$) [17]. k_B on Boltzmanni konstant, T temperatuur, A tähistab kihi pindala ja s selle paksust. Segajuhi keemiline mahtuvus on võrdeline segajuhi ruumalaga ja on kaksikkihi mahtuvusest tüüpiliste elektrodide mõõtmete juures mitmeid suurusjärke suurem [17] ning võib olla näiteks 160 F/cm^3 [13]. Suure mahtuvuse tõttu domineerib R_{pind} ja C_{keem} poolkaar spektri madalsagedusosas ja elektrolüüt-segajuht piirpinda kirjeldav poolkaar jääb sellest kõrgemate sageduste poole.

Mudelil on näidatud ka segajuht-gaas piirpinna mahtuvus $C_{kk,ioon}$, aga see moodustab C_{keem} -ga ühise mahtuvuse ja ei eristu sellest. Kui segajuht-elektrolüüt piirpinnal on takistus, siis lisandub

modelisse ka R_{pp} ja $C_{kk,el}$. Teatud juhtudel lisatakse modelisse ka elektrolüüdi takistust väljendav järjestikune takisti, mida pole joonisel näidatud [13].

Kuigi toodud mudelis on näidatud C_{keem} kondensaatorina, kasutatakse enamasti siiski mudeli eksperimentaalandmetega sobitamisel selle asemel konstantse faasinihke elementi (*constant phase element*, edaspidi CPE), mille impedants on näidatud järgnevas vörrandis:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha} \quad (6)$$

Kus Q on vördne mahtuvusega, kui $\alpha = 1$, ω on nurksagedus ja i imaginaarühik.

Joonisel 1 kirjeldatud skeemi takistus avaldub järgnevalt ($C_{kk,ioon}$ vöeti arvesse $Z_{CPE,keem}$ osana):

$$Z_{pind}(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{R_{pind}} + \frac{1}{Z_{CPE,keem}} + \frac{1}{\frac{1}{R_{pp}} + i\omega C_{kk,el}}} \quad (7)$$

2.4.1 Segajuhi all paikneva voolukollektoriga õhukesekihilise elektroodi mudel

Selles töös kasutatud mudelelektroodid koosenesid $\sim 2 \mu m$ paksusest segajuhikihist, mille alla elektroodi ja elektrolüüdi vahele oli paigutatud konstantse laiuse ja -vahekaugusega õhukesed Pt voolukollektorid (edaspidi VK harud, vt. ptk 4 joonis 3).

Lõplike elektronide- ja oksiidioonide transpordi takistustega elektroodide elektrokeemilises mudelis sisalduvad nende eritakistused [13]. Oksiidioonid liiguvad segajuht-gaasifaas piirpinnal olevatesse reaktsioonitsentritesse läbi segajuht-elektrolüüt piirpinna, elektronid liiguvad neist läbi segajuhi Pt-st voolukollektorile.

Laengukandjate liikumine segajuhikihi tasapinnas (vt. järgnevaid lõike) toimub ainult VK harudega risti suunas, mistöttu saab ära kirjeldada ühedimensionaalsed mudelid: 1) VK haru servast kuni selle keskkohani (Pt-st voolukollektori peal on segajuht) ja 2) VK haru servast kuni harudevahelise ala keskkohani (Pt-ta segajuhikihti kirjeldav mudel). Neist mudelitest saab konkreetse elektroodi takistuse leida kui jagada vastava piirkonda (ühedimensionaalselt) kirjeldava mudeli avaldist sellele vastava piirkonna pikkusega elektroodis [13].

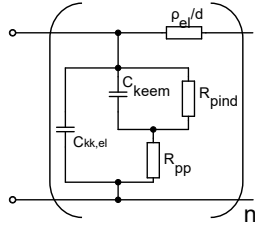
VK harude vahelises alas peavad elektronid liikuma reaktsioonitsentrist VK-ni mööda segajuhikihti, samas oksiidioonid liiguvad risti segajuhikihti. Elektronide transpordi takistus sõltub

seega reaktsioonitsentri kaugusest VK servast ja oksiidioonide transpordi takistus on sellest sõltumatu ja nullilähedane läbitava kihi väikse paksuse tõttu. VK-de vahelist ala kirjeldab ülekandeliini mudel Z_{vv} (vt. joonis 2 a) ja võrrand 9) [13].

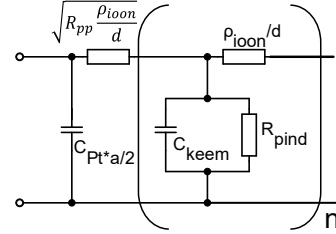
Pt-harude kohal olevatesse reaktsioonitsentritesse liiguvad oksiidioonid mööda Pt-haru peal olevat segajuhikihti külgsuunas ning takistus sinna sõltub läbitavast teepikkusest. Elektronid liiguvad Pt-harust segajuhi pinnale risti kihti, segajuhikihi väike paksus muudab elektronide transpordi takistuse selles piirkonnas tühiseks. Nende asjaolude tõttu tekib sinna ülekandeliin.

Ülekandeliiniga on jadamisi veel takisti $\sqrt{R_{pp} \frac{\rho_{ioon}}{d}}$ mis kirjeldab segajuht-elektrolüüt piirpinna takistust, ja paralleelne Pt-elektrolüüt piirpinda kirjeldav mahtuvus (vt. joonis 2 b)) ja võrrand 8) [13].

a)



b)



Joonis 2. Õhukesekihilise segajuhtelektroodi a) volukollektorite-vahelist piirkonda kirjeldav skeem ja b) volukollektoriga piirkonda kirjeldav ekvivalentskeem. (Skeemidel sulgude vahel olevad suurused erinevad tühiste tegelikest väärtustest (sõltuvana n suurusest)). Kohandatud allikast [13].

$$Z_{vp}(\omega) = \left(\sqrt{\frac{\rho_{ioon}}{d}} Z_{pind} \cdot \coth \left(\sqrt{\frac{\rho_{ioon}}{Z_{pind} d}} \cdot \frac{a}{2} \right) + \sqrt{R_{pp} \frac{\rho_{ioon}}{d}} \right) \parallel \frac{1}{i\omega C_{Pt} \cdot \frac{a}{2}} \quad (8)$$

$$Z_{vv}(\omega) = \sqrt{\frac{\rho_{el}}{d}} Z_{pind} \cdot \coth \left(\sqrt{\frac{\rho_{el}}{Z_{pind} d}} \cdot \frac{b}{2} \right) \quad (9)$$

Z_{vp} tähistab VK-pealse löigu (joon VK servast kuni VK keskosani) takistust, Z_{pind} tähistab takistust, mis oleks, kui juhtivused ei limiteeriks (vt. ptk 2.4 valem 7), VK-peasel alal sisaldab see ainult R_{pind} ja $Z_{CPE,keem}$ paralleelühendust. R_{pp} sisu on seletatud ptk 2.4 all. $\parallel$ tähistab

paralleelühendust, ρ_{ioon} on ioonne eritakistus, ρ_{el} elektroonne eritakistus, d segajuhikihi paksus, a on VK haru laius, b on harude vahekaugus, i on imaginaarühik. Z_{vv} tähistab VK-de vahelise poollõigu (joon VK servast kuni VK-de vahelise ala keskosani) takistust [13,20]. Elektroodi takistuse saab Z_{vp} -st ja Z_{vv} -st kui jagada vastavate piirkondade avaldised nende kirjeldatavate piirkondade pikkusega [13,20]. (c ja d) ja leida nende paralleelühenduse takistus: $Z_{elektrood} = \frac{Z_{vv}}{c} \parallel \frac{Z_{vp}}{d}$.

Juhtivuste limiteerivuse mõju impedantsspektrile avaldub esmalt kõrgsagedusalas, sest seal on elektroodi takistus väike materjali mahtuvuse tõttu (CPE ja takisti paralleelühenduse takistus läheneb nullile kui sagedus läheneb lõpmatusale). Juhtivuste limiteerivuse piirjuht on lõpmatu ülekandeliin (kui Z_{pind} koosneb takistusega paralleelsest mahtuvusest, on see tuntud ka kui Gerischeri element) [13,14].

2.5 Õhukesekihiliste Pt-elektrolüüt elektroodide omadused

Üldise arusaama kohaselt on osa õhukesekihilise metallektroodi aktiivsusest tingitud nn makroskoopilise kolme faasi piirpinna (edaspidi 3PB) aktiivsusest (edaspidi lihtsalt 3PB), mis on võrdeline metallektroodi makroskoopilise piirjoone pikkusega, ja teise osa aktiivsusest annab elektroodi pindalaga võrdeline mikroskoopiline 3PB [10,21]. Seda nii hapniku- [21,22] kui ka vesinikuelektroodina [10] kasutamisel.

Ainuke töö, kus on õhukesekihiliste Pt-YSZ elektroodide omadusi H_2 keskkonnas uuritud, on Doppler jt töö [10]. Nende tööst selgub, et elektroode kirjeldab lihtne ekvivalentskeem: CPE ja sellega paralleelne takistus (mis koosnes 3PB-ga ja pindalaga võrdelise takistuse osadest). Pindalaga võrdelise takistuse aktivatsioonienergia oli Pt-YSZ elektroodil 1.5 eV ja 3PB-l 2.2 eV, H_2O reaktsioonijärk oli mõlemal reaktsioonirajal sama. Töös uuriti ka õhukesekihilisi Ni-elektroode Sc-stabiliseeritud ZrO_2 ja YSZ pindadel, nende võrdlusest leiti, et elektrolüüdimerjali muutmine muudab nii pindalaga võrdelise kui ka 3PB aktiivsuse aktivatsioonienergiad. Võrdlusest Pt- ja Ni-elektroodide vahel YSZ-l järeldus, et metall mõjutab mõlema reaktsiooniraja aktivatsioonienergiad [10].

Ni-YSZ õhukesekihiliste elektroodide mahtuvus vesinikus on liiga kõrge (3 F/m^2), et seda saaks omistada elektrilisele kaksikkihile [23]. Leiti, et mahtuvus on võrdeline elektroodi pindalaga ja on tõenäoliselt oma olemuselt keemiline mahtuvus [23]. Au-YSZ korral sai mahtuvust kirjeldada

elektrilise kaksikkihiga, see sõltus hapniku vakantside kontsentratsioonist YSZ-s, temperatuurist, elektroodi polariseeritusest, YSZ-i Y sisaldusest [24].

Tihedate Pt-YSZ elektroodide aktiivsus õhus on määratud makroskoopilise 3PB pikkusega [25]. Elektroodide mahtuvus sisaldab elektrilise kaksikkihi ja keemilise mahtuvuse (ka 3 F/m²) komponente, kus keemiline mahtuvus võib tuleneda hapniku viimisest oksidi faasi ja tagasi [25].

2.5.1 Õhukesekihilise Pt-elektroodi struktuuri muutused kuumutamisel

Metallikiht tahkeoksiidelektrolüüdil on termodünaamiliselt ebastabiilne süsteem kuna metall-gaas piirpinna pindpinevuse ($\gamma_{Pt/gaas}$) ja metall-elektrolüüt pindpinevuse ($\gamma_{Pt/el}$) summa on suurem kui elektrolüüt-gaas pindpinevus ($\gamma_{el/gaas}$) [26].

$$\gamma_{el/gaas} - (\gamma_{Pt/gaas} + \gamma_{Pt/el}) < 0 \quad (1)$$

Madala temperatuuri juures võivad need süsteemid olla metastabiilsed [26], temperatuuri tõstes hakkab Pt-kile süsteemi energia vähendamiseks tilkadeks tõmbuma (nn aglomereerumise protsess) [26]: esimesena tekivad kihti avad, siis avad kasvavad kuni tekib ühendatud saarestik, lõpuks koguneb metall üksteisest eraldatud tilkadeks [27]. Aglomereerumise kiirus sõltub temperatuurist [21,26], metallikihi paksusest [21,28], metalli sulamistemperatuurist [29], vahekihtidest [26] ja metallikihti katvatest kihtidest [30]. Temperatuuri tõstmise mõju on oluliselt suurem kui temperatuuri rakendamise kestuse mõju [26], eri temperatuuridel kuumutamine muudab ka protsessi kulgu (aglomereerumise rada erineb) [27].

Aglomereerumine toimub peamiselt Pt pinddifusiooni teel, Pt difusiooni läbi Pt on tühine kuna sulamistemperatuur (2042 K) on vaadeldavatest temperatuuridest oluliselt kõrgem [31].

2.5.2 Õhukesekihilise Pt-elektroodi struktuuri muutused polariseerimisel

Õhu keskkonnas gaasitihedat õhukesekihilist metallelektroodi anoodselt polariseerides hakkab metallikihi all vabanema O₂ [28], gaasi rõhk surub metallikihi substraadi küljest lahti: tekivad mullid, milles O₂ tasakaaluline rõhk on määratud Nernsti võrrandiga või lõhkevad mullid enne tasakaalulise rõhuni jõudmist [28,32]. Õhu keskkonnas temperatuuril 650 °C +100 mV polarisatsiooni juures oleks O₂ tasakaaluline rõhk mullis 30 bar. See kas mullid lõhkevad või delamineerub kiht täielikult, on määratud Pt-kihi tugevuse ning Pt ja elektrolüüdi vahelise

adhesioonijõu vahekorraga [28]. Mullide sees oksüdeerub osa Pt-st ja tekib α -PtO₂ and Pt₃O₄ kiht [32]. Mullide tekkimisega kaasneb elektroodi aktiveerumine 3PB pikkuse suurenemise tõttu [28,33]. O₂ vabanemine tihedate kihtide all pole ainuomane Pt-le: seda on näidatud isegi (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_{3-δ} korral [8].

Pastadest tehtud poorsetel Pt-elektroodidel mullide tekkimist ei esine, sest O₂ saab 3PB-dest vabalt minema difundeeruda [28,33], kuna O₂ difusioon Pt ja YSZ vahelises kihis on kiire [34], võimalik et PtO_x faasi tekkimise pärast [35]. Ka osaliselt aglomereerunud Pt-kihid näitavad tihedatest kihtidest suuremat anoodse ja katoodse polarisatsiooni taluvust õhus [36].

Pt ja elektrolüüdi metallkeraamikat pole kasutatud anoodimaterjalidena, sest Pt irdub veeauru vabanemise tõttu metallikihi ja elektrolüüdi piirpinnal [2]. Ka tiheda õhukesekihilise Ni- elektroodi korral YSZ pinnal on vesiniku keskkonnas näidatud mullide tekkimist [37].

Õhukesekihiliste Pt-elektrolüüt elektroodide omadused (elektrokeemiline aktiivsus, mahtuvus) olenevad niisiis temperatuuritöötlustest, mis mõjutab kihi pidevust (aglomereerumise astet), ja karakteriseerimisele eelnenud elektrokeemilisest polariseerimisest, mis põhjustab Pt-kihi osalise delamineerumise (mis viib muutusteni aktiivsuses) gaasimullide tekkimise tõttu kihi ja elektrolüüdi vahele.

2.6 Impedantsspektroskoopia

Impedantsspektroskoopia on elektrilise mõõtmise meetod kindlatel sagedustel mõõdetud uuritava objekti komplekstakistuste määramiseks [38]. Impedantsi kaheelektroodisel mõõtmisel lastakse läbi raku töö- ja abielektroodi sinusoidaalne vahelduvvool (vt. valem 11), nii et elektroodide potentsiaalide vahe oleks kindla madala amplituudiga (tüüpiliselt 10mV) sinusoid (vt. valem 10). Väikse pinge amplituudi kasutamise korral jääb rakk I-E kõvera lineaarsesse alasse st sinusoidaalse voolu korral on ka pinge sinusoid. Teeta (θ) märgib faasinurka pinge ja voolu vahel. Komplekstakistus (sagedusdomeenis), tähisega Z , avaldub kui (aja domeenis) pinge ja voolu Fourier' teisenduste jagatis (vt. valem 12) [38].

$$v(t) = V_m \sin(\omega t) \quad (10)$$

$$i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta) \quad (11)$$

$$Z(j\omega) = \frac{F\{v(t)\}}{F\{i(t)\}} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (12)$$

Impedantside mõõtmine eri sagedustel annab impedantsspektri, selle sobitamisel ekvivalentskeemidega on võimalik leida elektroodi elektrokeemiliste protsesside takistused. Tihti saab ühte spektrit modelleerida mitme ekvivalentskeemi järgi.

3 Metoodika

Uuritavad elektroodid ehk tööelektroodid koosnesid fototlitograafia ja magnetrontolmustamise meetoditega valmistatud 200 nm paksusest Pt-st voolukollektorist ning voolukollektori peale impulsslasersadestatud (PLD) uuritava segajuhi $\text{La}_{0.30}\text{Sr}_{0.57}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ (LSTN) kihist. Abi- ja tööelektrood paiknesid elektrolüütmembraani vastaskülgedel ja olid kõikide mõõtmiste korral samas gaasikeskkonnas (nn ühekambiline mõõtmine).

Abielektroodiks oli Pt voolukollektoriga poorne GDC, elektroodi ja elektrolüütmembraanina kasutati 19 mm diameetriga ja 250 μm paksusega Kerafol 10Sc1CeSZ tablette.

Abielektroodid valmistati enne tööelektroode kuna Pt-kiht ega PLD kiht ei talu abielektroodi tegemiseks kasutatavaid kõrgtemperatuurseid töötlusprogramme. Kõikide paagutamiste korral välditi kontakti elektrolüüdiketaste keskkosa ja paagutusplaatide vahel, et hoida ära elektrolüüdi võimalikku saastumist paagutamiseks kasutatavatest Al_2O_3 plaatidest ionide ülekandumise tõttu.

3.1 Abielektroodide valmistamine

Abielektroodi valmistamiseks kasutati GDC pastat, mis koosnes $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ pulbrist (8-10 m^2/g , NexTech Materials), etüülselluloosist ja α -terpinoolist massisuhtes 1:0.2:0.5. Detailsem pasta valmistamise kirjeldus on toodud allikas [39]. GDC pasta kanti elektrolüüdile šabloontrüki meetodil: elektrolüüdiketaste keskele pandi 13 mm diameetrise avaga 0.066 mm paksusest teibist šabloon, šablooni ava täideti GDC pastaga, kuivatati ja eemaldati šabloon. Seejärel töödeldi elektrood termiliselt (Carbolite RHF 1600), mille tulemusena saadi poorne GDC struktuur. Termilise töötamise programm oli alljärgnev:

$$20^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ/\text{min}} 600^\circ\text{C} \xrightarrow{3^\circ/\text{min}} 1200^\circ\text{C} \xrightarrow{5\text{h}} 1200^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ/\text{min}} 1100^\circ\text{C} \xrightarrow{3^\circ/\text{min}} 20^\circ\text{C}$$

Sobiv paagutusprogramm selgitati välja proovipaagutamistega erinevatel temperatuuridel ja sellele järgnenud elektroodi elektrokeemilise aktiivsuse analüüsil.

Poorsele GDC-le kanti Pt-pasta (MaTecK) ja paagutati alljärgneva termilise töötamise programmi järgi:

$$20^\circ\text{C} \xrightarrow{1.5^\circ/\text{min}} 200^\circ\text{C} \xrightarrow{1\text{h}} 200^\circ\text{C} \xrightarrow{3^\circ/\text{min}} 920^\circ\text{C} \xrightarrow{1\text{h}} 920^\circ\text{C} \xrightarrow{3^\circ/\text{min}} 20^\circ\text{C}$$

3.2 Pt-voolukollektori valmistamine

Pt-st õhukesekihiliste voolukollektorite valmistamiseks kasutati fotolitograafiat ja Pt magnetrontolmustamist. Pt voolukollektorite valmistamise protsess koosnes järgnevatest etappidest:

1. Alused puhastati atsetooni, isopropüülalkoholi (IPA) ja deioniseeritud (DI) veega, misjärel need kuivatati surulämmastikuga ja kuumutades.

2. Fotoresisti (AP-P 5350 (Allresist GmbH)) kandmine elektrolüüdi pinnale vurr-katmise meetodil (2000 pööret sekundis 60 s), millele järgnes aluste kuumutamine 4 minuti vältel 105 °C juures.

3. Fotoresisti säritamine digitaalsete jooniste alusel. Kasutati Heidelberg Instruments μ MLA maskivaba joondajat koos rasterskanneeringuga, säritati II tüüpi kirjutusrežiimi maksimaalse lahutusvõime juures lainepikkusel 390 nm, doos oli 155 mJ/cm².

4. Säritatud alused ilmutati AR 300-35:DI lahuses (1:2 suhe) 70 s, pesti DI veega ja kuivatati lämmastikuga.

5. 200 nm paksuse Pt magnetronsadestamine. Kasutati AJA International UHV magnetronsadestussüsteemi, sadestati 2" Pt kettalt (99.99%), 3 mTorr Ar rõhul (Ar voolu kiirus oli 35 cm³/min), 60 W alalisvooluvõimusel, sadestusaeg oli 18 min ja 10 s. Kasutati spetsiaalset proovihoidjat, mis hoidis alused Pt-kettaga paralleelselt sellest 10 cm kaugusel, proovid ei pöörelnud sadestamise ajal.

6. Fotoresisti ja selle peale sadenenud Pt eemaldamine atsetoonis ultrahelivannis, millele järgnes pesemine atsetooni, IPA ja DI veega, misjärel need kuivatati surulämmastiku ja kuumutamiseega.

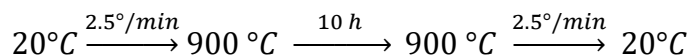
Mõned näited valmistatud elektroodidest on toodud lisas 1.

3.2 Õhukesekihiliste segajuhtoksiidikihtide valmistamine

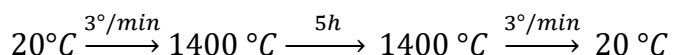
3.2.1 PLD märklaudade valmistamine

PLD märklaudade valmistamiseks vajalikud pulbrid valmistati glütsiin-nitraat põletussünteesiga nagu kirjeldatud artiklis [40]. Soolalahused valmistati Milli-Q veest ja vastavatest sooladest: La(NO₃)₃·6H₂O (99.0%, Fluka), Sr(NO₃)₂ (99.0%, Sigma-Aldrich), Ti(IV)bis(ammooniumlaktato)dihüdroksoiid (CAS: 65104-06-5, Sigma-Aldrich), Ni(NO₃)₂·6 H₂O

(99.999%, Sigma-Aldrich). Kuna osad sooladest on hügrooskoopsed siis määrati lahuste kontsentratsioonid termogravimeetrilise meetodiga (Netsch STA 449 F3). Katioonide lahused segati, lisati glütsiin (98%, Sigma-Aldrich), kontsentreeriti ja sünteesiti saadud segust gaasipõletil Pt-tiiglis pulber. Saadud pulbrit kuumutati õhus reageerimata jäänud osa lõpuni reageerimiseks:



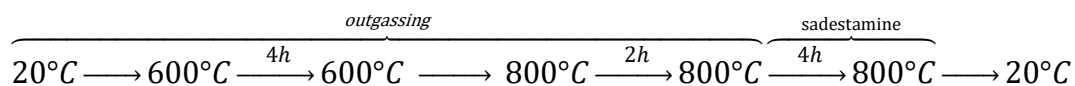
Seejärel pressiti pulbriest 20 kN jõu all 2.5 cm diameetrises vormis kilede vahel kettad ja paagutati GDC ketaste peal sama pulbri sees järgneva programmi järgi:



Vältimaks soovimatute ionide sattumist oksiidikillesse kasutati sadestamiseks ainult ketaste seda poolt mis oli kontaktis sama materjali pulbriga.

3.2.2 Segajuhtoksiidi impulsslasersadestamine

Impulsslasersadestamisele eelnes kuumutamine kambri puhastamiseks (*outgassing*) 4h 600°C ja 2h 800°C juures. Sadestamiseks kasutati KrF eksimeer laserit (Coherent COMPexPro 205, lainepikkus 248 nm, impulsi pikkus ~25 ns). Sadestati temperatuuril 800 °C, O₂ rõhul 10⁻² mbar. Substraadi ja laseri märklaua (La_{0.26}Sr_{0.59}Ti_{0.97}Ni_{0.03}O_{3-δ}) vaheline kaugus oli 75 mm, sadestati 140000 impulssi laseri sagedusega 10Hz, sadestamine kestis 4h. Laseri energiatihedus sihtmärgil oli 3.0 J/cm². Kogu sadestamise protsessi temperatuuriprogramm oli järgnev:



3.2.3 Segajuhtoksiidi koostise analüüs XRF, MP-AES-i ja ICP-MS meetoditega

Sadeneva kihi koostise kontrollimiseks ja optimaalsete sadestustingimuste leidmiseks mõõdeti sadestisi XRF-ga (Rigaku ZSX-400). Lõplike sadestusparameetrite ja lõpliku märklaua koostise (La_{0.26}Sr_{0.59}Ti_{0.97}Ni_{0.03}O_{3-δ}) korral sadestati oksiidikiht Si-alusele, lahustati see ja mõõdeti MP-AES-ga (Agilent 4210) ja ICP-MS-ga (Agilent 8800x). XRF ja MP-AES meetoditega leitud kontsentratsioonid olid väga lähedased. ICP-MS-ga saadi oluliselt erinevamad tulemused, see on seletatav Ti maatriksefektidega, Ti sisaldavate proovide ICP-MS analüüsiga on meie töögrupis ka varem probleeme olnud.

3.3 Elektrokeemiline mõõtmine

3.3.1 Elektrokeemilise mõõtesüsteemi kirjeldus

Normaalrõhu mõõtmisi tehti ProboStat nimelises proovihoidjas. Mudelelektroodide mõõtmiseks ProboStat proovihoidjas konstrueeriti lisaproovihoidja (vt. lisa 2), mis tagas väiksete ja õrnade elektrokeemiliste rakkudega mehaaniliselt stabiilsed elektrilised ühendused.

Gaaside voolukiiruste reguleerimiseks kasutati arvutist kontrollitavaid digitaalseid gaasi voolukiiruse kontrollereid (Bronkhorst F-201CV-100-RAD-11-V).

3.3.2 Impedantsspektroskoopiline mõõtmine

Elektrokeemilisteks mõõtmiseks laboris kasutati Solartron 1260-A FRA-d koos Solartron 1287 potentsiostaadiga. Mõõdeti sagedusvahemikus 10^6 kuni 0.1 Hz, 10 punkti dekaadis. Kõik mõõtmised viidi läbi kaheelektroodiselt. Abielektroodi pinge ja voolu juhtmed (RE ja CE) ühendusid kokku abielektroodi vastas, tööelektroodide juhtmed (WE ja RE2) elektroodide Pt-taldade vastas. Tööelektroodide mõõteahel läks läbi (selle töö käigus tehtud) ümberlülitusploki, mis ühendas samaaegselt mõõtmisel olevaid tööelektroode kordamööda mõõteseadme taha.

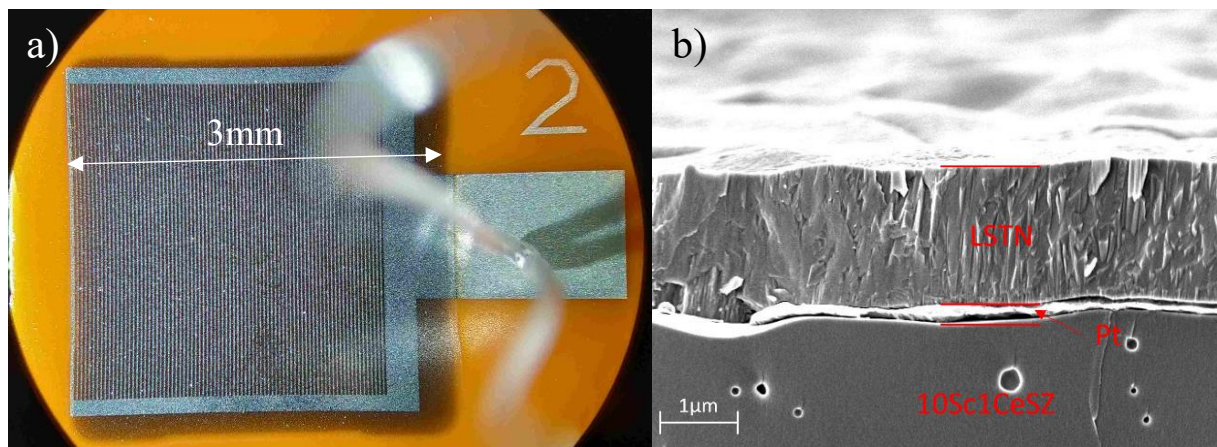
EIS andmeid analüüsiti programmiga Zview.

3.4 Analüüsimeetodid

Pt-voolukollektori ja LSTN kihi SEM-i mõõtmisi viidi läbi seametega Zeiss EVO MA15. Analüüsitavad proovid kaeti magnetrontolmustuse teel õhukese Pt-kihiga ja mõõdeti sekundaarelektronide detektoriga. Osa proove mõõdeti ka HR-SEM seadmega Zeiss MERLIN. XRD mõõtmisi viidi läbi seadmega Bruker Advance D8, kasutati Cu $K\alpha_1$ joont ja mõõdeti $\theta/2\theta$ režiimis.

4 Tulemused ja analüüs

Käesoleva töö võib üldjoontes jagada kolmeks suuremaks etapiks: a) mõõtesüsteemi arendus – abielektroodi valik, valmistamisparameetrite optimeerimine ja elektrokeemiline karakteriseerimine; b) mudelelektroodi arendamine – Pt voolukollektorite paksuse optimeerimine ja stabiilsuse uurimine (Pt-elektroodide karakteriseerimine), õhukesekihiliste oksiidsete LSTN segajuhtelektroodide sadestusparameetrite optimeerimine; c) voolukollektorite geomeetria optimeerimine - erineva geomeetriaga Pt voolukollektoriga süsteemide EIS mõõtmised ja analüüs. Joonisel 3 on toodud käesoleva töö käigus arendatud mudelelektroodi üldvaade ja ristlõige.



Joonis 3. a) LSTN mudelelektrood pärast elektrokeemilisi mõõtmisi. b) Elektroodi ristlõige, näha on LSTN, Pt-voolukollektori haru ja elektrolüüt. Prepareeritud murdmise teel, Pt on selle tõttu plastselt deformeerunud ja võib-olla seetõttu ka pisut delamineerunud.

4.1 Poorse GDC abielektroodi elektrokeemiline karakteriseerimine

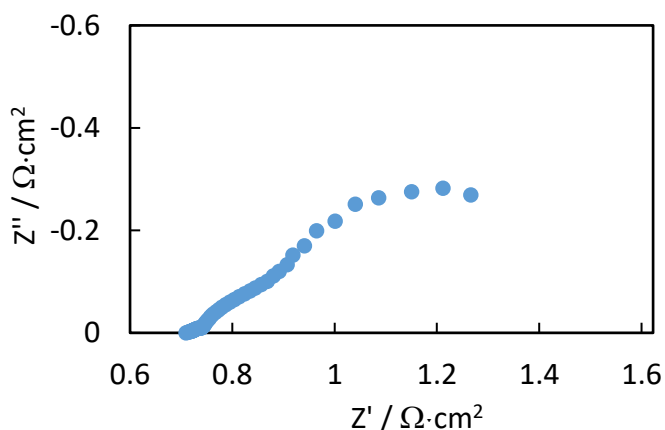
Uuritavate mudelelektroodide madal aktiivsus võimaldab kasutada neist mitmeid suurusjärke aktiivsemat abielektroodi, mistõttu on abielektroodi osakaal summaarsesse raku impedantsspektrisse tühine. Sellises olukorras pole võrdluselektroodi kasutamisel mõtet, selle kasutamine ainult moonutaks mõõdetavaid spektreid, ja mõõtmisi on otstarbekas läbi viia kaheelektroodiselt. Selleks, et abielektroodi impedants oleks võrreldes tööelektroodiga väike ka kõrgete sageduste juures, on oluline, et abielektroodi mahtuvus oleks võimalikult suur, kuna ka tööelektroodi takistus väheneb kõrgsageduslimiidile lähenedes. Töö ja abielektroodi aktiivsuste erinevuse tõttu pole vaja töö- ja abielektroodi eraldi gaasikeskkondades hoida ehk H_2O

elektrolüüsiprotsess abielektroodil on (tööelektroodi anoodisel polariseerimisel) piisavalt kiire. Eeltoodud põhjustel viidi mõõtmisi läbi ühekambrilistel rakkudel ja kaheelektroodses režiimis. Sellise mudelelektroodide uurimissüsteemi kandva elemendina kasutati Kerafoli 10Sc1CeSZ elektrolüüditablette, mille oksiidioonjuhtivus tootja kinnitusega 750 °C juures on 9 S m^{-1} ja madalamatel temperatuuridel on aktivatsioonienergiaga 1.28 eV [41].

Vesiniku keskkonnas jäi GDC-Pt abielektroodi takistus kõikide kasutatavate sageduste korral alla 1.25 oomi (vt. joonis 4). Seega on abielektroodi impedantside osakaal kaheelektroodset mõõdetud impedantsidele väike.

Lisas 3 näidatud GDC elektroodi valmistamisele eelnesid katsetused SDC laminaadi kasutamiseks (delamineerusid) ja erinevate poorimoodustajatega GDC pastade tegemine, termilise töötamise programmide varieerimine ja saadud elektroodide elektrokeemiline mõõtmine.

Saadud abielektrood on võrreldes mudelelektroodidega väga suure aktiivsusega ja on seetõttu kõikide täissüsteemi mõõtmiste korral nullvoolu lähedastel tingimustel. Tulenevalt eelnevast karakteriseeriti abielektroodi vooluta potentsiaali lähedal kasutades selleks sümmeetrilisi elemente.



...

Joonis 4. Pt-GDC abielektroodi impedantsspekter normaalarõhul 98.5% H₂ ja 1.5 % H₂O keskkonnas.

4.2 Õhukesekihilise mudelelektroodi Pt voolukollektori arendamine

Õhukesekihilise segajuhi ja elektrolüüdi vahele paigutatud Pt voolukollektori eesmärk oli luua elektriline kontakt segajuhikihiga, nii et mõõdetavaid segajuhtoksiidikihi elektroodide

impedantsspektreid saaks kirjeldada ideaalsete juhtivustega elektroodi mudelit kasutades (vt. ptk 2.4). Selliste omadustega voolukollektori kasutamine lihtsustaks impedantsspektrite analüüsi ja on vajalik ka *in situ* NAP-XPS mõõtmistel.

Selles töös kasutatud mudelelektroodiga kontakti võtmise viisi korral jääb sadestatud LSTN kihi alt välja riskülikukujuline 1.5 mm^2 suurune Pt-kihi ala (vt. joonis 3). Elektrolüüdi ja Pt piirpind (makroskoopiline ja mikroskoopiline 3PB) on nii õhu kui ka vesiniku atmosfääris märkimisväärse elektrokeemilise aktiivsusega (vt. ptk 2.5). Seda osa elektroodist võib vaadelda kui eraldi elektroodi, mis on ühendatud paralleelselt segajuhikihiga elektroodiosaga. Seetõttu koosnevad mudelelektroodide impedantsid osaliselt Pt-elektrolüüt pinna impedantsist.

Õhukesekihiliste Pt-elektroodide omadusi vesinikus on väga vähe uuritud (senini üks töö) ja sedagi YSZ elektrolüüdil [10]. Loetletud põhjustel oli vaja Pt-elektrolüüt (selles töös polükristalliline 10Sc1CeSZ elektrolüüt) elektroode eraldi karakteriseerida.

4.2.1 Pt-kihi paksuse mõju aktiivsusele

Eelneva termilise töötluseta 100 nm paksuse Pt-ga Pt-elektroodi aktiivsus kasvas vesiniku keskkonda jõudes kiiresti (vt. lisa 4). Muutused toimusid valdavalt vaid impedantsspektrite madalsageduslikus alas. Muutuse põhjus oli tõenäoliselt õhukese Pt kiires aglomereerumiseses temperatuuri mõjul, aga välistada ei saa ka 10 mV amplituudiga impedantsspektrite mõõtmise mõju. 100 nm Pt kiht oli liiga aktiivne ja ebastabiilne, et kasutada seda voolukollektorina, aktiivsust mõjutas ka 10 nm paksune Ti kiht mida kasutati Pt ja elektrolüüdi vahel eesmärgiga parendada Pt ja elektrolüüdi kontakti. 200 nm Pt korral oli Pt-talla impedants 15 korda suurem kui 100 nm Pt-ga. Madalama aktiivsuse ja parema stabiilsuse tõttu kasutati edaspidises töös 200 nm paksust Pt voolukollektorit.

4.2.2 Termilise töötluse mõju 200 nm Pt-kihile

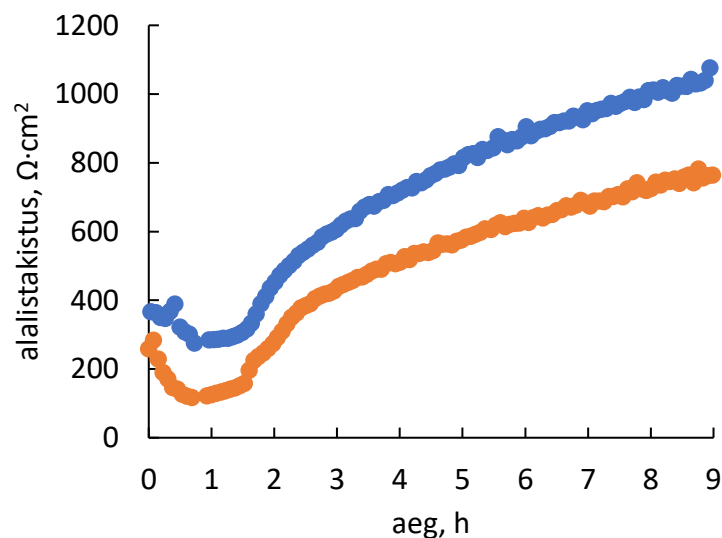
Oluline oli kaardistada Pt-kihi stabiilsus mõõtmiste ja termiliste töötluste tingimustes. Pt-kihi piiratud stabiilsus määras maksimaalse töötemperatuuri ja elektroodide mõõtmiseks kasutatava potentsiaaliakna. Töötlemata magnetronsadestatud Pt kihid olid mikroskoobi all vaadates matid ja sadestusjärgne temperatuuritöötlus suurendas Pt-kristalliite. SEM-i pildidel (vt. lisa 5) on näha, et elektrolüüdi pind on platinaga ühtlaselt kaetud. LSTN sadestamise läbinud Pt-kihtidel (lisa 5

joonisel c)) on näha mulle kuid õhu käes sama temperatuuriprogrammi läbinud Pt-elektroodidel sellist efekti ei täheldatud (lisa 5 joonisel b)). Erinevus oli näha ka impedantsspektrite võrdlusest. Võimalik on hapniku eraldumine elektrolüüdist madalal hapniku osarõhul kuumutamisel (PLD sadestustingimused).

Ainult temperatuuritsükli läbinud 200 nm paksuste Pt-kihtide tihedaks jäämine näitab, et temperatuuritöötlus õhus mõjutab kihi morfoloogiat vähe, avaldub põhiliselt Pt-kihi servade kokku tõmbumises, ja et domineerivaks on elektrokeemilised degradatsioonimehhanismid.

4.2.3 200 nm Pt-elektroodide stabiilsus

Ka 200 nm Pt kihid ei olnud morfoloogiliselt stabiilsed, aga jäid pidevateks ja seega säilitasid funktsionaalsuse voolukollektorina. Joonisel 5 on näha Pt-elektroodide ajaline stabiilsus niisutatud vesinikus 650 °C juures. On näha algset aktiveerumist, seejärel lühikest stabiliseerumise perioodi kuni 1.7 tunnini, seejärel protsessi muutumist (1.7 h-st edasi).



Joonis 5. 200 nm Pt-elektroodi ekstrapoleeritud alalistakistus 98.5% H₂ + 1.5% H₂O keskkonnas 650 °C juures. Aja telje nullpunkt vastab vastavale gaasikoostisele jõudmise hetkele. Graafikul on kahe korduskatse punktid. Eksperimentaalne varieeruvus on suur, aga degradatsiooni käik sarnane. Summaarse takistuse saamiseks ekstrapoleeriti madalsageduslikku protsessi iseloomustav poolkaar Z' teljele ja määrati kõvera ja telje ristumispunktist R_s ja R_p summa.

Õhu keskkonnas pika aja vältel mõõdetud elektroodil eristus Pt struktuur servades ja Pt-kihi keskosas (vt. lisa 6). Servades oli struktuur visuaalselt sama, mis enne mõõtmist, kihi keskel olid ilmselt tekkinud O₂ mullid. Tõenäoliselt on see tingitud sellest, et kihi keskel ei saa hapnik kihti läbida, aga kihi servades on hapniku difusioon kihi alt välja piisavalt kiire, et difundeeruda enne mullide tekkimiseks vajaliku rõhu püstitumist minema. Seda nähtust on ka varem kirjeldatud [36].

4.2.4 Pt-elektroodide impedantsspektrite analüüs

Erinevalt varasematest elektrolüüt-metall õhukesekihilistest elektroodidest [10] (vt. ptk 2.5) polnud selles töös Pt-10Sc1CeSZ elektroodide EIS kõverad vesiniku keskkonnas kirjeldatavad ühe paralleelse CPE (mille α oleks ühelähedane) ja takisti skeemiga. Põhjus võib olla elektrolüüdi erinevas koostises (Ce lisand) ja sellega kaasnevas erinevas Pt-elektrolüüt piirpinna aktiivsuses. Õhukesekihilise Ni-ScSZ elektroodi korral mudelist kõrvalekaldumist polnud [10]. See võib viidata Ce osalusele piirpinna omaduste kujundamisel.

Impedantsspektrite sobitamistest selgub, et madalsagedusliku poolkaare CPE parameetri Q väärtus oli lineaarses sõltuvuses Pt-elektroodi pindalast (nii õhus kui ka vesinikus) ja oli ajas suhteliselt stabiilne. Kindlat füüsikalist sisu sellele olemasolevate andmete põhjal anda ei saa (Q -st ei saa ühest oluliselt väiksema α korral (siin umbes 0.55) mahtuvust leida).

Mõõdetud 200 nm Pt-elektroodide aktivatsioonienergia oli 1.3 eV, see kirjeldab kas makroskoopilisel 3PB-1 (elektroodi piirjoon elektroodil) või mikroskoopilisel 3PB-1 (läbi Pt elektroodi) vesiniku oksüdatsioonireaktsiooni aktivatsioonienergiat (või on nende vahepealne). Olenemata sellest, kumb aktiivsuse komponent domineerib on käesolevas töös määratud aktivatsioonienergia oluliselt väiksem kui vesiniku keskkonnas Pt-YSZ süsteemis kirjeldatud aktivatsioonienergiad (vt. ptk 2.5). Madalam aktivatsioonienergia 10Sc1CeSZ |Pt korral võib samuti olla põhjustatud Ce lisandist elektrolüüdis ja see tähendab, et ka reaktsioonitsentris.

4.3 LSTN elektroodide valmistamine ja karakteriseerimine

4.3.1 LSTN-i sadestusparameetrite optimeerimine

LSTN-i kihi sadestusprotsessi optimeerimine koosnes PLD parameetrite (nagu substraadi temperatuur, hapniku rõhk ja laseri energiatihedus) optimeerimisest (3 sadestust) ja sellele järgnenud sadestamise märklaua koostise muutmisest (2 etappi). Leiti, et 600 °C juures sadestatud

kiht oli poorne. Seejärel tõsteti substraadi temperatuuri 800 °C-ni. Pärast õhus lõõmutamist oli saadud kiht tihe kuid pinnale olid tekkinud kristallid, mis viitab valele stõhhiomeetriaale ja tulenes ilmselt sellest, et kõrgem temperatuur vähendab kergemini lenduvate komponentide kontsentratsiooni saadud oksiidikihis. Temperatuuril 600 °C sadestati kasutades erinevaid laseri impulsi energiad. XRF analüüs näitas, et koostised erinesid soovitud. Vastupidiselt eeldatule oli 800 °C juures sadestatud kiht soovitud stõhhiomeetriaale lähedasem. Kuna sadestusparameetrite varieerimisega ei õnnestunud soovitud koostisega oksiidikihti saada jätkati optimeerimist märklaua koostise varieerimisega seni parima tulemuse andnud 800 °C protsessist lähtudes. Märklaua koostist korrigeeriti lähtuvalt saadud kihi ja märklaua koostise erinevusest (2 etappi). Optimeerimise tulemusena saadi soovitud koostise ja oksiidikiht. XRD-analüüs näitas, et sadenenud faas oli elektrokeemiliste mõõtmiste aja vältel stabiilne (vt. lisa 7).

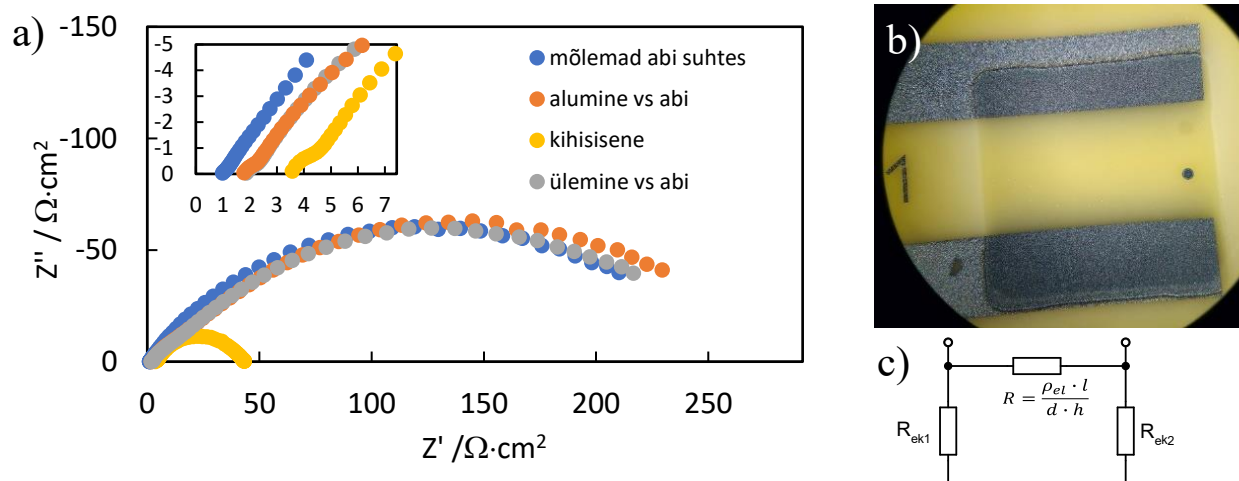
4.3.2 Õhukesekihilise LSTN-i juhtivuse mõõtmine

LSTN-i kihi erijuhtivuse määramiseks sadestati LSTN-i kiht MgO substraatidele ja mõõdeti kihte neljalektroodses süsteemis. LSTN erijuhtivused eri temperatuuridel on näidatud lisa 8. 650 °C juures 1.5 % H₂O-ga H₂-s oli juhtivus 3.4 S/cm.

Eelnevatest töödest on teada, et substraat mõjutab sadeneva kihi juhtivusomadusi, mistõttu mõõdeti materjali juhtivused lisaks ka elektrolüüdil paiknevaid mudelelektroode kasutades. Juhtivuse mõõtmiseks kasutatud elektroodidel oli sama LSTN-i kihi all kaks üksteisest eraldatud voolukollektorit (vt. joonis 6). Elektrolüüdil paiknevat segajuhikihti kirjeldab ülekandeliini mudel [13], sest elektroonne juhtivus võib segajuhi ja gaasi piirpinnal toimuva reaktsiooni kaudu üle minna oksiidioonseks juhtivuseks, (ioonid liiguvad elektrolüüti ja sealt edasi teisele elektroodile), lisaks on ülekandeliiniga paralleelsed kummagi voolukollektori osa elektrokeemilised takistused (vt. joonis 6 c)). Olukorras, kus elektrokeemilised takistused on suured võrreldes segajuhi takistusega, läheb pea kogu vool otse läbi segajuhikihi (elektroonse transpordi kaudu) ning elektrokeemilised takistused ei mõjuta leitavat juhtivust märkimisväärselt.

Impedantsspektrid mõõdeti kahe voolukollektori vahel ja karakteriseeriti ka kumbagi voolukollektorit eraldi (ning paralleelselt) abielektroodi suhtes pinna elektrokeemilise aktiivsuse osa kindlaks tegemiseks. Kahe sama mudelelektroodi VK vahel mõõdetud impedantsspekter oli kordades väiksem kui elektroodi elektrokeemilist aktiivsust kirjeldavad abielektroodi suhtes

mõõdetud impedantsspektrid. Spektrite ekstrapoleeritud alalistakistuste järgi saadi 650 °C juures H₂ keskkonnas (1.5% H₂O) segajuhikihi juhtivuseks 5.5 S/cm. Juhtivus õhus oli oluliselt madalam (liiga madal, et seda selle meetodiga kvantitatiivselt hinnata).



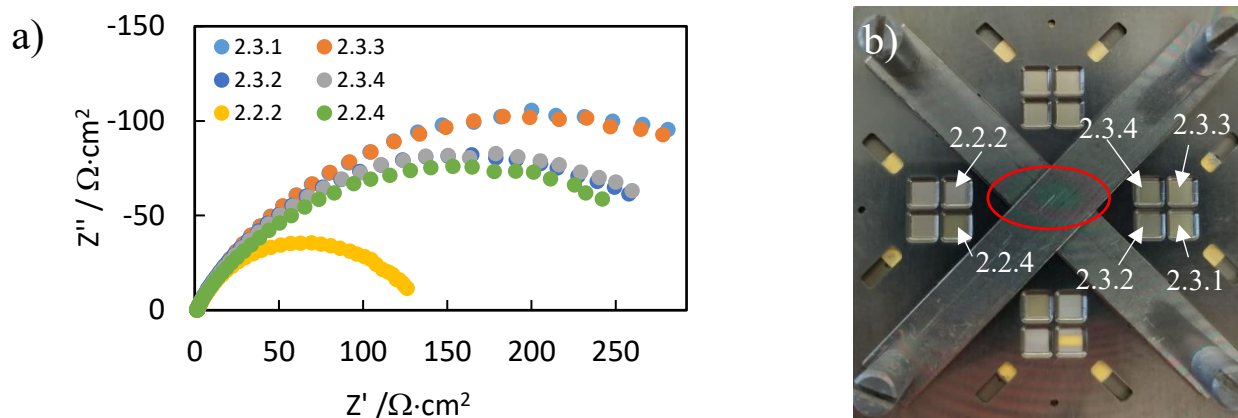
Joonis 6. a) LSTN-i kihi juhtivuse määramiseks kasutatud impedantsspektrid. b) Juhtivuse hindamiseks kasutatud elektrood. c) Kihisisese mõõtmise takistust väljendav skeem alalisvoolu olukorras. h on kihi paksus (2 μm), l kaugus voolukollektorite vahel (1.5 mm) ja d kihi laius (3 mm), R_{ek1} ja R_{ek2} väljendavad kummagi VK-ga seotud piirkonna elektrokeemilist takistust.

Juhtivuste mõõtmise peamine tulemus selle töö kontekstis on, et elektroonne juhtivus õhus on nii madal, et Pt voolukollektorite harude vahelise ala PLD pind on inaktiivne. Vesinikus on elektroonne juhtivus piisavalt suur, et kaotada ära mudelelektroodide VK harude vahekauguse varieerimise mõju (ehk harudevahelise ala kirjeldamiseks pole vaja kasutada ülekandeliini mudelit, vt. ptk 2.4.1).

4.3.3 LSTN elektroodide omaduste sõltuvus asukohast PLD substraadihoidjal

LSTN elektroodide impedantsspektroskoopia andmete analüüsi tulemusena selgus, et elektroodi aktiivsus ja muud omadused sõltusid elektroodi asukohast kihi sadestamise ajal: PLD täpist (vt. joonis 7 b)) eri kaugustel olnud elektroodid olid erinevate impedantsspektritega, samas PLD täpist sama kaugel olnud elektroodid olid vesinikus mõõtmise alguses enamasti (vt. erandite kohta ptk

4.3.4) väga lähedaste spektritega (vt. joonis 7). PLD täpist sama kaugel kuid erineva Pt voolukollektori harude vahelise laiusega elektrodide spektrite kokku langemine näitab, et elektroonne juhtivus ei mõjuta spektreid. See tulemus läheb hästi kokku elektroonse juhtivuse mõõtmise katsetega (vt. ptk 4.3.2).



Joonis 7. a) LSTN mudelelektroodide impedantsspektrid 98.5 % H_2 + 1.5 % H_2O . b) Elektrodide paiknemine LSTN-i sadestamise ajal. Punane ellips märgib ühte kihi samakõrgusjoont, selle keskel on PLD täpp ehk maksimaalse sadenemiskiirusega punkt. Osa PLD täpist samal kaugusel olnud elektrodide spektrid on paarikaupa praktiliselt identsed (paarid 2.3.1 – 2.3.3 ja 2.3.2 – 2.3.4). Elektrodide paari 2.2.2 – 2.2.4 spektrid erinevad üksteisest oluliselt rohkem kuna voolukollektorid on üksteisest erinevamad kui teistel näidatud paaridel (vt. ptk 4.3.4).

Spektrite erinevus sõltuvalt PLD täpi kaugusest on tõenäoliselt põhjustatud sadeneva materjali koostise muutumisest. Koostise muutumise hüpoteesi toetab ka teadmine, et ka väiksed stöhhiomeetria muutused põhjustavad suuri muutusi materjali elektrokeemilises aktiivsuses.

Eri kaugustel olnud elektroodidel on ka kihi paksuse erinevus, mida on näha interferentsirõngastest PLD maskil joonisel 7 b). Segajuhikihi paksuse erinevus ei kirjelda elektrodide asukoha ja aktiivsuse vahelist seost kuna nii ioonne kui ka elektroonne juhtivus on piisavad. $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-\delta}$ põhiste materjalide korral on oksiidioonjuhtivus vesinikus tüüpiliselt $100 \times$ väiksem kui elektroonne juhtivus.

Kihi paksuse erinevus elektrodide vahel muudaks elektrodide R_p -sid juhul kui oksiidioonjuhtivus oleks limiteeriv. R_p muutus tuleneks siis oksiidioonide transpordi takistusest

PLD kihiga risti suunas: mida paksem kiht seda suurem R_p [42]. Kuid õhema PLD kihiga elektrootide takistused peaksid sel juhul olema väiksemad. See ei olnud kõikide elektrootide korral nii: 2.3 elektrootide korral on kaugemate elektrootide R_p suurem. Samas 2.1 elektrootide korral olid kaugemal olnud elektrootid väiksema takistusega. Lisaks tähendaks oksiidioonide transpordi limiteerivuse asjaolu, et Pt-voolukollektorite harude pealsed osad oleksid inaktiivsed ehk elektrootide aktiivsus peaks korreleeruma selle osa pindalaga oksiidikihist mille all ei ole Pt voolukollektorit. Mõõtmistulemused näitasid vastupidist trendi. Neist seostest järeldub, et PLD kihi paksuse muutumine ei saa kirjelda nähtud erinevusi elektrootide vahel.

4.3.4 Voalukollektori geometria mõju LSTN elektrootide aktiivsusele

Eelmises ptk-s kirjeldatud sarnasus esines vaid lähedaste geometriatega voalukollektorite korral, elektrootid 2.2.2 ja 2.2.4, mis olid erineva voalukollektori disainiga, erinesid üksteisest rohkem kui näiteks 2.3.2 ja 2.3.4 paar (vt. joonis 7). Eeltoodud nähtust aitab kirjeldada asjaolu, et esines seos PLD kihi alla jääva Pt pindala ja elektrokeemilise aktiivsuse vahel (vt. lisa 9). Ehk tavaliselt tehtav eeldus, et PLD kihi alune Pt ei oma mingisugust aktiivsust [43] antud töö korral ei kehtinud. On tõenäoline, et käesolevas töös uuritavate elektrootide korral toimub õhu keskkonnas (nagu ka katmata Pt kihi korral) elektrolüüdist tulnud oksiidioonide oksüdeerumine gaasiliseks hapnikuks, mis otsib väljapääsu läbi oksiidikihi

Vesiniku keskkonnas suudab H_2 difundeeruda läbi kihi aktiivtsentritesse ja seal moodustub vesi. Tuginedes ka SEM andmetele tundub tõenäoline (vt. lisa 10), et Pt kihi alla kogunenud H_2O rõhu tõttu tekkisid PLD-ga kaetud aladel defektid uued aktiivtsentrid. Elektrootide ajalane degradeerumine viitab, et mullide tekkimine ja lõhkemine toimusid ka õhu atmosfääris (3PB kasvuga suureneks ka elektrokeemiline aktiivsus).

LSTN elektrootide summaarse takistuse aktivatsioonienergiad (vt. lisa 11) näitavad, et Pt-voalukollektori mõju summaarsele impedantsile ei tulene ainult Pt-elektrolüüt omadustest, sest LSTN-ga elektrootide aktivatsioonienergiad (0.8-1.1 eV) on oluliselt madalamad kui Pt-elektrolüüt elektrootidel (1.3 eV). Mullide tekkimisega tekib juurde ka segajuht-Pt-gaas piirpindasid. Võimaliku koostise varieerumise eri elektrootide vahel ja mitmest võimalikust aktiivsuse suurenemise põhjuse tõttu ei saa kindlalt olemasolevate andmete põhjal väita, miks Pt pindala PLD all elektrooti aktiivsusega positiivselt korreleerus.

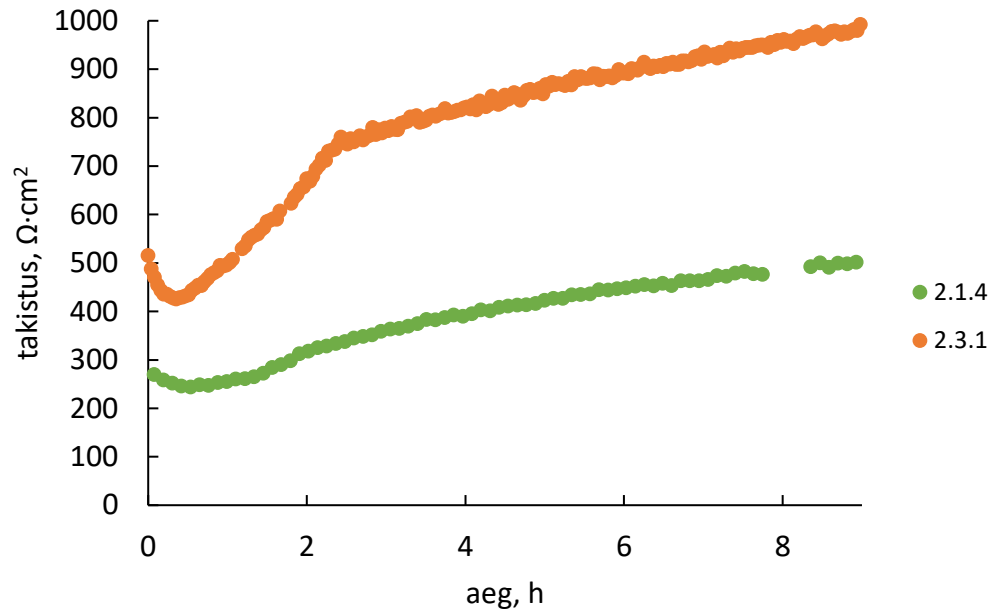
Tugeval katoodisel polariseerimisel (-0.5V) vesinikus vähenes elektroodi takistus algul 50%, seejärel OCV juures olles vähenes takistus 98% võrra. Seejärel kontakt elektroodiga katkes. Lõpuks elektrood irdus elektrolüüdi küljest. Ka enne teisi elektroodiga kontakti kadumisi oli tihti näha mitmekordset aktiveerumist.

Nagu varem kirjeldatud (vt. ptk-d 2.4 ja 2.5) sõltuvad mudelelektroodi omadused nii Pt kihi kui ka segajuhi omadustest. Esines ka Pt-PLD koosmõjust tulenevaid efekte: näiteks muudab segajuhikiht Pt peal seda aglomereerumise suhtes stabiilsemaks (vt. lisa 12). PLD kihi all olnud Pt kihis on näha üksikud avad, samas katmata Pt on silmnähtavalt aglomereerunud (paistab läbi).

10Sc1CeSZ elektrolüüt ei ole tõenäoliselt sobilik õhukesekihiliste elektroodide uuringuteks kuna protsessid elektrolüüt-segajuht ja elektrolüüt-Pt piirpindadel on liiga keerukad, et neid uuritavatest elektroodi omadustest eristada ja ilmselt on Pt-elektrolüüt piirpinna aktiivsus soovimatult suurem kui Ce lisandita elektrolüüdi korral.

4.4 LSTN elektroodide stabiilsuse sõltuvus voolukollektori geomeetriast

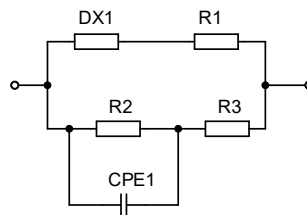
LSTN-i kihiga elektroodide omadused olid tõenäoliselt seotud Pt-voolukollektori omadustega. Seda illustreerib ka Pt-elektroodi ja LSTN-elektroodide sarnane degradatsiooni käik (vt. joonis 8 ja vt. Pt-elektroodide degradatsiooni joonisel 5). Degradatsioon võib olla põhjustatud juba eelpool kirjeldatud mullide tekkimisest Pt- ja elektrolüüdi piirpinnale. Joonisel 8 kujutatud elektroodid on sama voolukollektori disainiga, erinev on asukoht LSTN-i sadestamise ajal. Graafikul on näha, et mõlemad järgivad üldjoontes sama degradatsiooni rada (mis on sarnane Pt-elektroodide vastava rajaga). Erinevus oli takistuste suuruses.



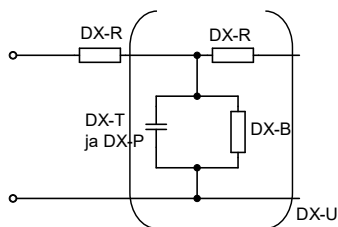
Joonis 8. Mudelelektroodide ekstrapoleeritud alalistakistus 98.5% H₂ + 1.5% H₂O keskkonnas. Voolukollektorite sama kuju juures on degradatsioon sarnane, aga erineb summaarne takistus. y-teljel olev alalistakistus on saadud madalsagedusosa ekstrapoleerides. Vaata ekstrapoleerimise seletust joonise 5 juurest.

4.5 PLD elektroodide impedantspektrite modelleerimine

Juhtivuste mõõtmise infost lähtuvalt võiks elektroode kirjeldada ekvivalentskeem, mis koosneb ülekandeliinist (DX1 ja R1) ja sellega paralleelsest CPE-st ja takistist (vt. joonis 9).



Joonis 9. Õhukesekihilise mudelelektroodiga sobitamiseks kasutatud ekvivalentskeem.

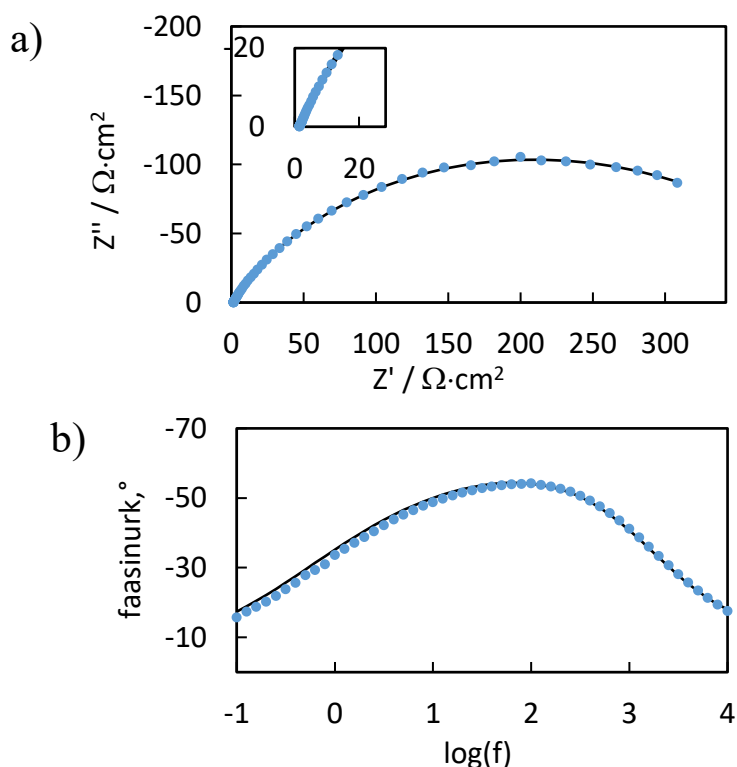


Joonis 10. DX1 parameetrite kirjeldus

Kus takisti R2 kirjeldab voolukollektori harude vahelise ala laenguülekanDETakistust ja ülekanDEliin (DX1 ja R1) VK pealset ala, kuhu osaline oksiidioonjuhtivuse limitatsioon tekitab ülekanDEliini. Kõik muud aktiivsused ja mahtuvused, kui need esinevad, lähevad paralleelse poolkaare alla (R2 ja CPE1 alla) ja sobitamise seisukohalt pole oluline, mis on nende tõeline sisu. Kasutatud DX1 elemendi korral eeldatakse, et segajuht-elektrolüüt piirpinnal takistust pole, sest selle skeem (vt. joonis 10) ei sisalda neile vastavaid elemente. DX-U on korduva ühiku korduste arv.

R1 roll on kompenseerida ZView-i DX1-6 elemendi (ehk avatud otstega ülekanDEliini elemendi) esimest takistust, mis on enne esimest paralleelset komponenti (eraldi näidatud). Seetõttu ei saa pidada R1 vabaks muutujaks. R1 ja DX1-R annavad kokku elektroodi tegeliku R_s -lähedase väärtuse, mis on võrdne R3-ga (Joonis 10). R3 väärtuseks fikseeriti 1.5 oomi, kuna ülejäänud mõõtmised toetavad seda (juhtivuse mõõtmise katse jt), et elektroodi R_s tuleneb Pt-traadi kontakti takistusest Pt-kihiga. DX-U suuruseks valiti 100. ÜlekanDEliini viimane takisti DX-A (pole joonisel näidatud) fikseeriti lõpmatult suure väärtuse juurde (10^{20} oomi), vt. lisa 13.

Kirjeldatud skeemi kasutades sobitati ühe LSTN-elektroodi 98.5% H_2 + 1.5% H_2O 650 °C tingimustel mõõdetud impedantsspekter vahemikus 10^4 - 0.1Hz. Sobitamise tulemused on näidatud joonisel 11 ja tabelis lisa 13.



Joonis 11. LSTN-elektroodi ekvivalentskeemiga sobitamise tulemus. a) Nyquisti sõltuvus ja b) Bode graafik. Must joon märgib sobitamise tulemust ja sinised punktid eksperimentaalandmeid (elektroodi nr 2.3.1).

Toodud ekvivalentskeemi valimisel ei arvestatud töös nähtud elektrodide aktiivsuse Pt pindalaga korreleerumist. LSTN-elektroodide aktiivsuse sõltumine Pt pindalast LSTN-i kihi all võib viidata sellele, et mudelis olev ülekandeliin on seotud hoopis gaasi difusiooniga läbi LSTN-i kihi Pt-elektrolüüt pinnale.

Vabade muutujate arv skeemis on suur, seetõttu võib see sobituda mitmete eksperimentaalsete spektritega.

Eksperimendi disainimisel eeldati, et varieeruvust sadeneva LSTN-i koostises pole. Seetõttu sisaldaks tõepärane sobitamise ekvivalentskeem rohkem komponente kui kasutatud mudeli korral oli. (kasutatud VK disaini korral on ühel elektroodil mitu eri pikkusega ülekandeliini ala).

Kokkuvõte

Töö käigus selgitati välja sobivad parameetrid perovskiitsest $\text{La}_{0.30}\text{Sr}_{0.57}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ -st (LSTN) tahkeoksiidkütuseelemendi (TOKE) segajuhtanoodimaterjalist õhukesekihiliste mudelelektroodide valmistamiseks. Töö algfaasis karakteriseeriti Sc ja Ce stabiliseeritud ZrO_2 elektrolüüdile magnetronsadestatud õhukesekihilisi Pt-elektroode, et selgitada välja voolukollektori elektrookeemiline aktiivsus ja stabiilsus elektrookeemiliste mõõtmiste ja temperatuuriprogrammide tingimustel. Optimeeriti LSTN-i impulsslasersadestuse parameetreid, et sadenev kiht oleks tihe ja õige stõhhiomeetriaga ning faasipuhas. Töö käigus arendatud metoodikat kasutades valmistati segajuhtelektroodi ja elektrolüüdi vahele paigutatud voolukollektoriga õhukesekihilised LSTN mudelelektroodid ja seejärel karakteriseeriti valmistatud mudelelektroode impedantsspektroskoopiaga tavarõhul $650\text{ }^\circ\text{C}$ juures $98.5\% \text{ H}_2 + 1.5\% \text{ H}_2\text{O}$ keskkonnas. Selgus, et LSTN-elektroodide omadused sõltusid Pt voolukollektorist. Leiti, et vesinik difundeerus läbi uuritava LSTN-i kihi ja reageeris Pt-elektrolüüt piirpinnal hapnikioonidega, vabaneva vee tõttu tekkisid Pt-voolukollektori alla veemullid, mis mõjutasid LSTN-i kihi struktuuri ja tekitasid lõhkedes juurde kolme faasi piirpindu ja aktiivtsentreid. Elektroodide omadused sõltusid ka nende asukohast LSTN kihi sadestamise ajal.

Optimeeriti ka elektroodi voolukollektori geometriat. Arendati välja $\text{La}_{0.30}\text{Sr}_{0.57}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ (LSTN) mudelelektroodide ühekambriliseks kaheelektroodseks impedantsspektroskoopilisteks mõõtmisteks vajalik kõrge aktiivsusega poorne abielektrood.

Lõpptulemusena valmisid kaheelektroodsed mõõterakud LSTN segajuhtoksiidsete mudelelektroodide karakteriseerimiseks *in situ* NAP-XPS ja EIS spektroeletrokeemilistel mõõtmistel.

Summary

Development and electrochemical characterization of thin film model electrodes for studies of mixed ionic-electronic conductive $\text{La}_{0.30}\text{Sr}_{0.57}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ solid oxide fuel cell anode material

Technical procedures for preparation of solid oxide fuel cell (SOFC) mixed ionic-electronic conductor thin film model electrodes were developed during the work. At first thin Pt-film electrodes were magnetron sputtered on Sc, Ce stabilized ZrO_2 to characterize their electrochemical activity and stability during electrochemical measurements and temperature programs. Then pulsed laser deposition parameters and beam target composition were optimized for depositing thin dense LSTN films with correct stoichiometry and phase purity. Developed methodologies were then used for producing thin film MIEC model electrodes with Pt current collector between electrolyte and LSTN layer. The electrodes were then measured at 650 °C in ambient pressure in 98.5% H_2 + 1.5% H_2O atmosphere using impedance spectrometry. It was demonstrated that properties of the electrodes are significantly influenced by the Pt current collector. Hydrogen diffuses through dense LSTN layer as well as Pt and combines there with oxygen ions coming from electrolyte. Produced water is trapped below Pt and causes formation of bubbles. The bubbles changed the structure of the LSTN film and created three phase boundaries and active reaction centers when they broke. The properties of the electrodes were also influenced by their position during pulsed laser deposition of LSTN.

Current collector geometry was also optimized and active porous stable counter electrode was developed for measurements using single chamber two-electrode configuration.

As a final result of the thesis two electrode electrochemical cells were constructed for spectroelectrochemical *in-situ* NAP-XPS and EIS studies of LSTN material.

Kasutatud kirjandus

1. R. Peters, R. Deja, M. Engelbracht, M. Frank, V. N. Nguyen, L. Blum, D. Stolten, Efficiency analysis of a hydrogen-fueled solid oxide fuel cell system with anode off-gas recirculation. *Journal of Power Sources*. 328 (2016) 105.
2. Atkinson A., S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. Mcevoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, J. Vohs, Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nature Materials*. 3 (2004) 17.
3. N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science*. 72 (2015) 141.
4. P. I. Cowin, C. T. G. Petit, R. Lan, J. T. S. Irvine, S. Tao, Recent Progress in the Development of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Advanced Energy Materials*. 1 (2011) 314.
5. D. Neagu, T.-S. Oh, D. N. Miller, H. Ménard, S. M. Bukhari, S. R. Gamble, R. J. Gorte, J. M. Vohs, J. T. S. Irvine, Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution. *Nature Communications*. 6 (2015) 8120.
6. D. Neagu, G. Tsekouras, D. N. Miller, H. Menard, J. T. S. Irvine, In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry '. *Nature Chemistry*. 5 (2013) 916.
7. M. Liu, M. E. Lynch, K. Blinn, F. M. Alamgir, Y. Choi, Rational SOFC material design: New advances and tools. *Materials Today*. 14 (2011) 534.
8. J. Fleig, F. S. Baumann, V. Brichzin, H. R. Kim, J. Jamnik, G. Cristiani, H. U. Habermeier, J. Maier, Thin film microelectrodes in SOFC electrode research. *Fuel Cells*. 6 (2006) 284.
9. W. G. Bessler, M. Vogler, H. Störmer, D. Gerthsen, A. Utz, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Model anodes and anode models for understanding the mechanism of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 12 (2010) 13888.
10. M. C. Doppler, J. Fleig, M. Bram, A. K. Opitz, Comparison of electrochemical hydrogen oxidation on different metal/ceramic model anodes and mechanistic implications. *Journal of Physics: Energy*. 1 (2019) 035001.
11. M. E. Lynch, M. Liu, Investigation of sheet resistance in thin-film mixed-conducting solid oxide fuel cell cathode test cells. *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 5155.
12. M. E. Lynch, L. Yang, W. Qin, J.-J. Choi, M. Liu, K. Blinn, M. Liu, Enhancement of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ durability and surface electrocatalytic activity by

La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_{3±δ} investigated using a new test electrode platform. *Energy & Environmental Science*. 4 (2011) 2249.

13. A. Nenning, A. K. Opitz, T. M. Huber, J. Fleig, A novel approach for analyzing electrochemical properties of mixed conducting solid oxide fuel cell anode materials by impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 22321.

14. J. Liu, F. Ciucci, Modeling the impedance spectra of mixed conducting thin films with exposed and embedded current collectors. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 19 (2017) 26310.

15. M. Cimenti, V. I. Birss, J. M. Hill, Distortions in Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements Using 3-Electrode Methods in SOFC. II. Effect of Electrode Activity and Relaxation Times. *Fuel Cells*. 7 (2007) 377.

16. M. Cimenti, A. C. Co, V. I. Birss, J. M. Hill, Distortions in Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements Using 3-Electrode Methods in SOFC. I – Effect of Cell Geometry. *Fuel Cells*. 7 (2007) 364.

17. J. Jamnik, J. Maier, Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 3 (2001) 1668.

18. F. Baumann, J. Fleig, H. Habermeyer, J. Maier, Impedance spectroscopic study on well-defined (La,Sr)(Co,Fe)O_{3–δ} model electrodes. *Solid State Ionics*. 177 (2006) 1071.

19. J. Fleig, A. Schmid, G. M. Rupp, C. Slouka, E. Navickas, L. Andrejs, H. Hutter, L. Volgger, A. Nenning, The Chemical Capacitance as a Fingerprint of Defect Chemistry in Mixed Conducting Oxides. *Acta Chimica Slovenica*. (2016) 509.

20. A. Nenning, Mechanisms of electrochemical oxygen exchange on mixed conducting model electrodes in H₂-H₂O atmosphere, Vienna University of Technology, 2016.

21. T. Ryll, H. Galinski, L. Schlagenhauf, P. Elser, J. L. M. Rupp, A. Bieberle-Hutter, L. J. Gauckler, Microscopic and Nanoscopic Three-Phase-Boundaries of Platinum Thin-Film Electrodes on YSZ Electrolyte. *Advanced Functional Materials*. 21 (2011) 565.

22. A. K. Opitz, A. Lutz, M. Kubicek, F. Kubel, H. Hutter, J. Fleig, Investigation of the oxygen exchange mechanism on Pt|yttria stabilized zirconia at intermediate temperatures: Surface path versus bulk path. *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 9727.

23. M. C. Doppler, J. Fleig, M. Bram, A. K. Opitz, The Capacitance of Nickel Pattern Electrodes on Zirconia Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*. 163 (2016) H1019.

24. M. Hendriks, The electrochemical double-layer capacitance of yttria-stabilised zirconia. *Solid State Ionics*. 146 (2002) 211.
25. A. K. Opitz, J. Fleig, Investigation of O₂ reduction on Pt/YSZ by means of thin film microelectrodes: The geometry dependence of the electrode impedance. *Solid State Ionics*. 181 (2010) 684.
26. N. Baumann, E. Mutoro, J. Janek, Porous model type electrodes by induced dewetting of thin Pt films on YSZ substrates. *Solid State Ionics*. 181 (2010) 7.
27. C. Bruel, R. Laraque, S. Omanovic, S. Coulombe, G. S. Patience, Pt thin film transient mobility over yttria stabilized zirconia. *Thin Solid Films*. 626 (2017) 17.
28. H. Pöpke, E. Mutoro, B. Luerßen, J. Janek, The potential of in situ-scanning electron microscopy — Morphology changes of electrically polarized thin film Pt(O₂)/YSZ model electrodes. *Solid State Ionics*. 189 (2011) 56.
29. E. Shaffir, I. Riess, W. D. Kaplan, The mechanism of initial de-wetting and detachment of thin Au films on YSZ. *Acta Materialia*. 57 (2009) 248.
30. I. Chang, S. Ji, J. Park, M. H. Lee, S. W. Cha, Ultrathin YSZ Coating on Pt Cathode for High Thermal Stability and Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activity. *Advanced Energy Materials*. 5 (2015) 1402251.
31. H. Galinski, T. Ryll, L. Schlagenhauf, I. Schenker, R. Spolenak, L. J. Gauckler, Time-dependent analysis of agglomerating Pt thin films on YSZ single crystals. *Comptes Rendus Physique*. 14 (2013) 590.
32. T. F. Keller, S. Volkov, E. Navickas, S. Kulkarni, V. Vonk, J. Fleig, A. Stierle, Nano-scale oxide formation inside electrochemically-formed Pt blisters at a solid electrolyte interface. *Solid State Ionics*. 330 (2019) 17.
33. E. Mutoro, S. Gunther, B. Luersen, I. Valov, J. Janek, Electrode activation and degradation: Morphology changes of platinum electrodes on YSZ during electrochemical polarisation. *Solid State Ionics*. 179 (2008) 1835.
34. N. Baumann, E. Mutoro, J. Janek, Porous model type electrodes by induced dewetting of thin Pt films on YSZ substrates. *Solid State Ionics*. 181 (2010) 7.

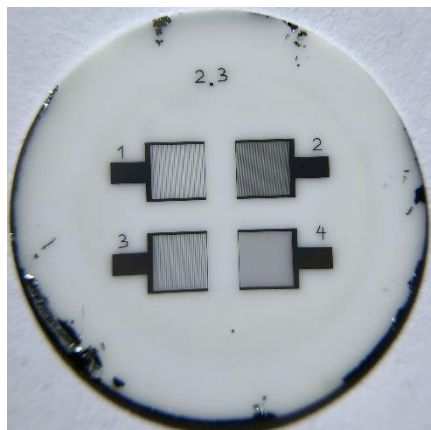
35. B. Scherrer, M. Döbeli, P. Felber, R. Spolenak, J. Cairney, H. Galinski, The Hidden Pathways in Dense Energy Materials - Oxygen at Defects in Nanocrystalline Metals. *Advanced Materials*. 27 (2015) 6220.
36. E. Mutoro, B. Luerßen, S. Günther, J. Janek, The electrode model system Pt(O₂)|YSZ: Influence of impurities and electrode morphology on cyclic voltammograms. *Solid State Ionics*. 180 (2009) 1019.
37. A. Ehn, J. Høgh, M. Graczyk, K. Norrman, L. Montelius, M. Linne, M. Mogensen, Electrochemical Investigation of Nickel Pattern Electrodes in H₂/H₂O and CO/CO₂ Atmospheres. *Journal of The Electrochemical Society*. 157 (2010) B1588.
38. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, eds., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, 2005.
39. A. Nenning, J. Fleig, Electrochemical XPS investigation of metal exsolution on SOFC electrodes: Controlling the electrode oxygen partial pressure in ultra-high-vacuum. *Surface Science*. 680 (2019) 43.
40. N. P. Bansal, Z. Zhong, Combustion synthesis of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-x} and La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-x} nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*. 158 (2006) 148.
41. M. A. Laguna-Bercero, S. J. Skinner, J. A. Kilner, Performance of solid oxide electrolysis cells based on scandia stabilised zirconia. *Journal of Power Sources*. 192 (2009) 126.
42. M. Siebenhofer, C. Riedl, A. Schmid, A. Limbeck, A. K. Opitz, J. Fleig, M. Kubicek, Investigating oxygen reduction pathways on pristine SOFC cathode surfaces by in situ PLD impedance spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry A*. 10 (2022) 2305.
43. W. C. Chueh, Y. Hao, W. Jung, S. M. Haile, High electrochemical activity of the oxide phase in model ceria-Pt and ceria-Ni composite anodes. *Nature Materials*. 11 (2012) 155.

Tänuavaldused

Tänan oma juhendajat Gunnar Nurka juhendamise eest. Tänan veel järgnevaid inimesi: Glen Kelp (fotolitograafia), Margus Kodu (PLD, ellipsomeetria juhendamine), Tavo Romann (magnetronsadestamine), Päärn Paiste (MP-AES, ICP-MS), Peeter Ritslaid (XRF), Jaan Aruväli (XRD), Aarne Kasikov (profilomeetria), Marian Külaviir (SEM), Olga Volobujeva (HR-SEM), Priit Möller (SIMS).

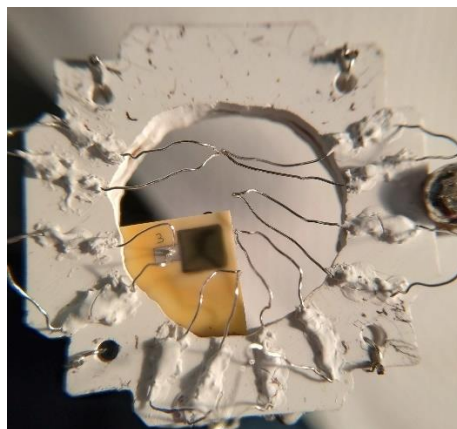
Lisad

Lisa 1 Pt-voolukollektorid



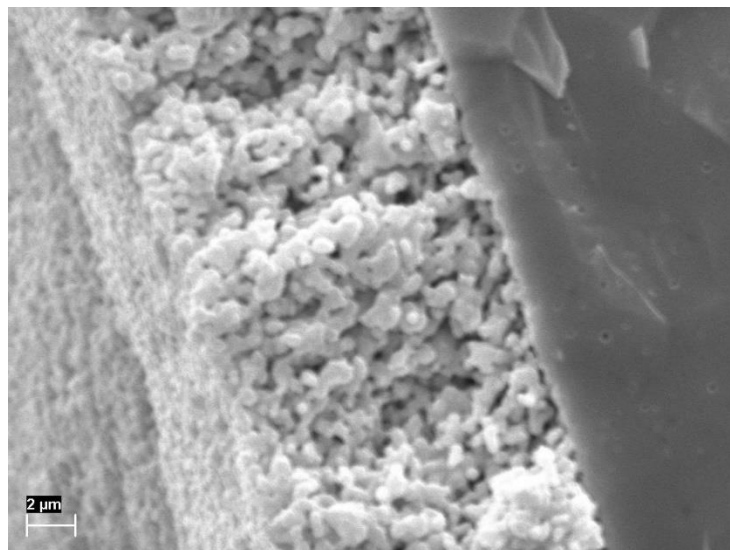
Fotolitograafia ja magnetrontolmustamise meetodil valmistatud Pt-voolukollektorid.

Lisa 2 Lisaproovihoidja



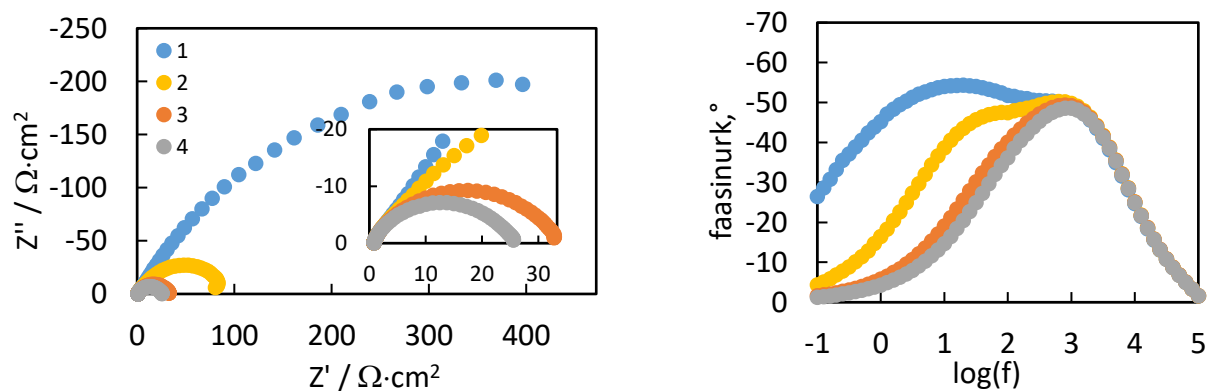
Lisaproovihoidja. Uuritav elektrookeemiline rakk on fikseeritud hoidikusse ja Pt-traat uuritava elektrodiga ühendatud.

Lisa 3 GDC abielektrood



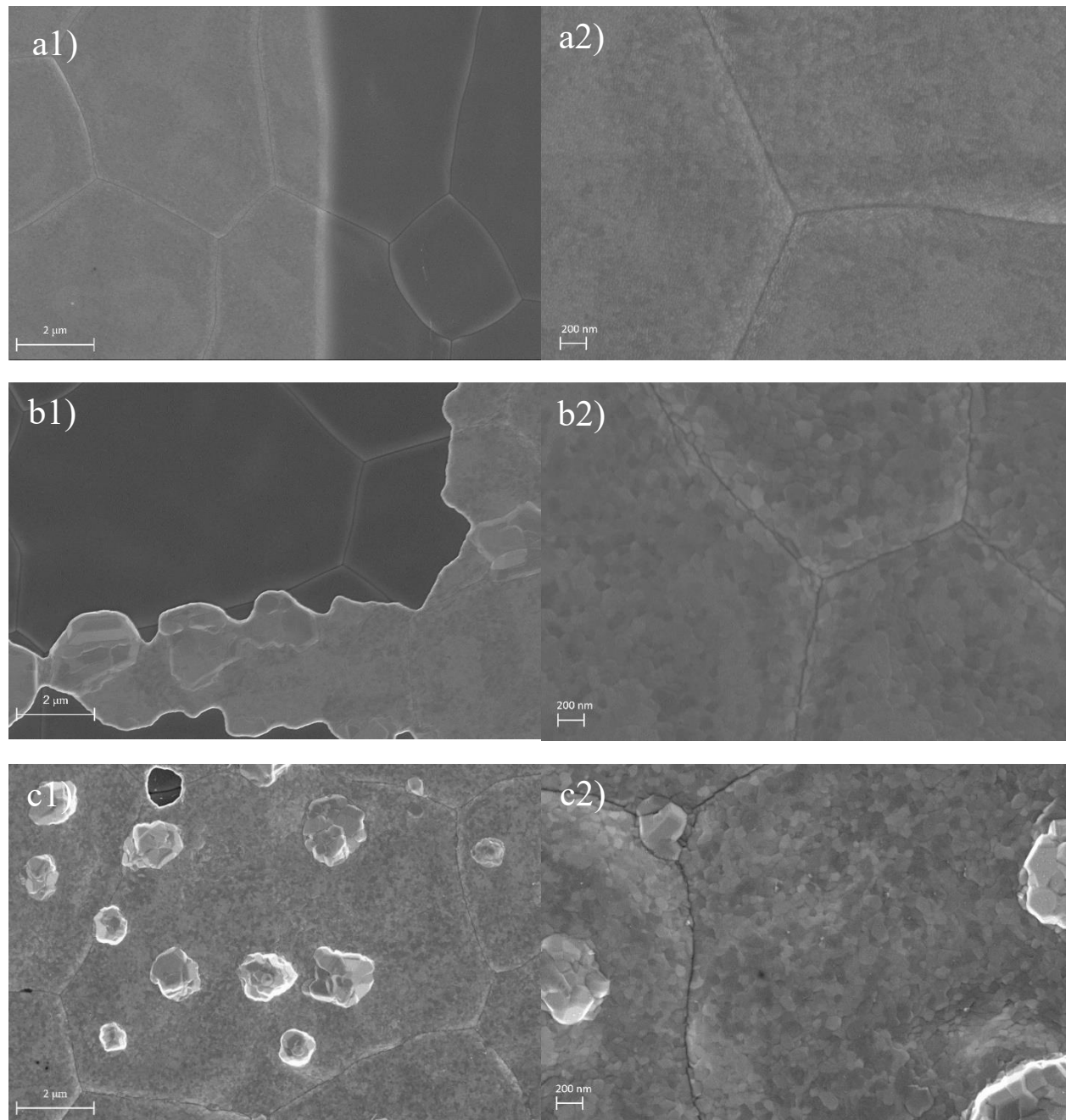
Poorne GDC-st abielektrood. Pt kihti pole veel peale kantud. Elektroodist paremale jääb elektrolüüt.

Lisa 4 100 nm Pt aktiivsus niisutatud vesinikus



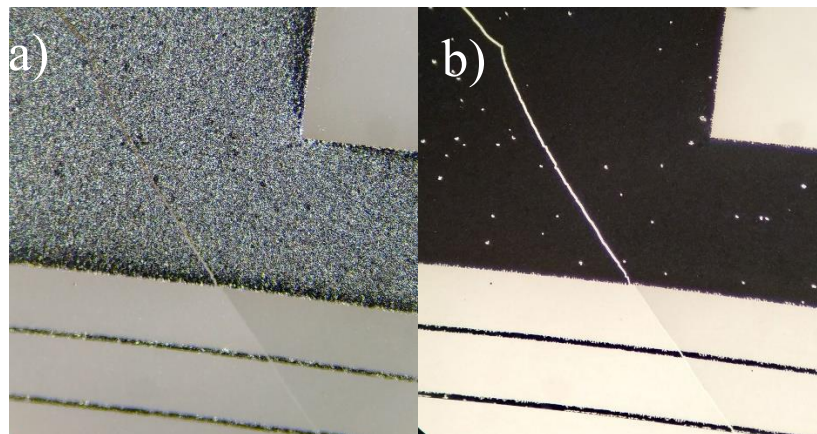
100 nm paksuse Pt-elektroodi aktiivsuse muutus vesiniku keskkonda (98.5% H₂ + 1.5% H₂O 650 °C) jõudes. Esimene kõver (1) on mõõdetud 10 minutit pärast soovitud gaasikoostise püstitumist ja teised (2, 3, 4) 15 minutiliste vahedega. Parempoolne graafik on Bode graafik. Muutused toimuvad madalsagedusosas (1000Hz-st madalamal).

Lisa 5 200 nm Pt SEM-i pildid



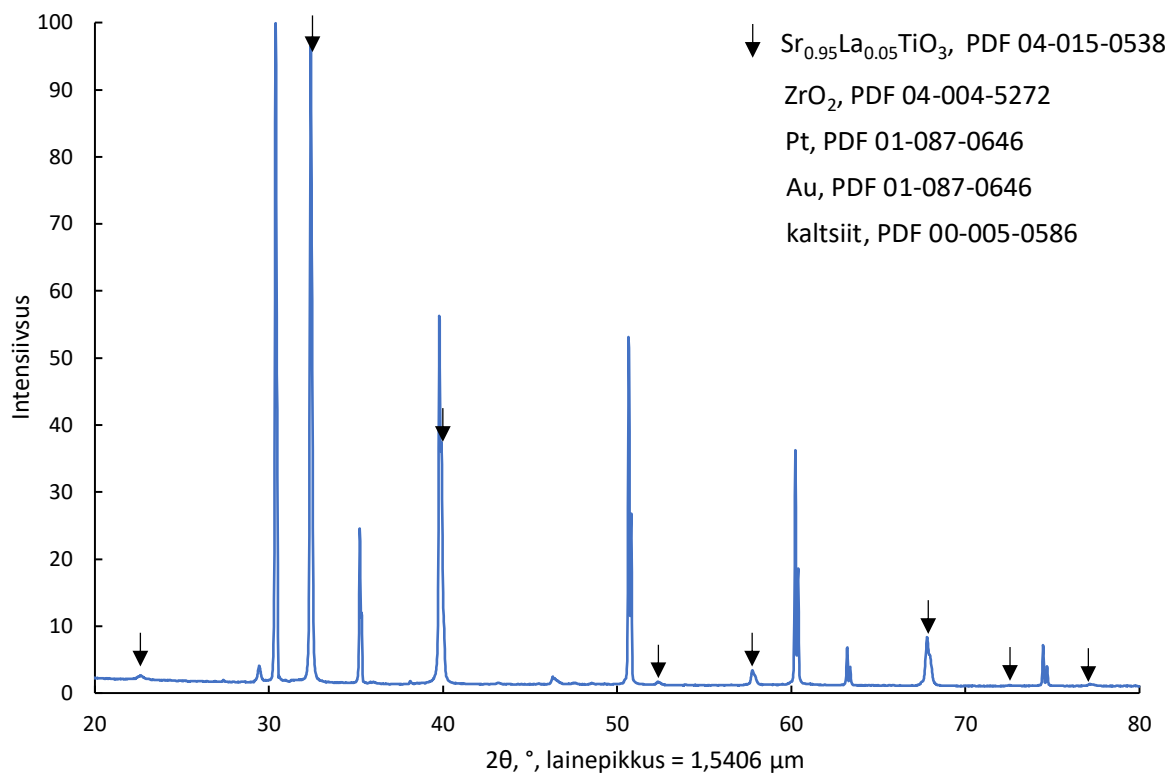
200 nm Pt kihi temperatuuritöötamise mõju kihi struktuurile. a) Töötlemata 200 nm Pt kiht. b) 6h 600°C + 6h 800°C õhus kuumutatud 200 nm Pt kiht. c) PLD sadestamise läbinud 200 nm Pt kiht (6h 600°C + 6h 800°C 0.01 mbar O₂). On näha, et õhus lõõmutatud kiht jäi pidevaks ja Pt-kristallitide kasvamine toimub kihi serva kahanemise arvelt. PLD sadestamise läbinud kihti on tekkinud mullid, see võib tuleda elektrolüüdist O₂ vabanemisest madalal rõhul kuumutamisest.

Lisa 6 Õhus OCV juures mõõdetud Pt-elektrood



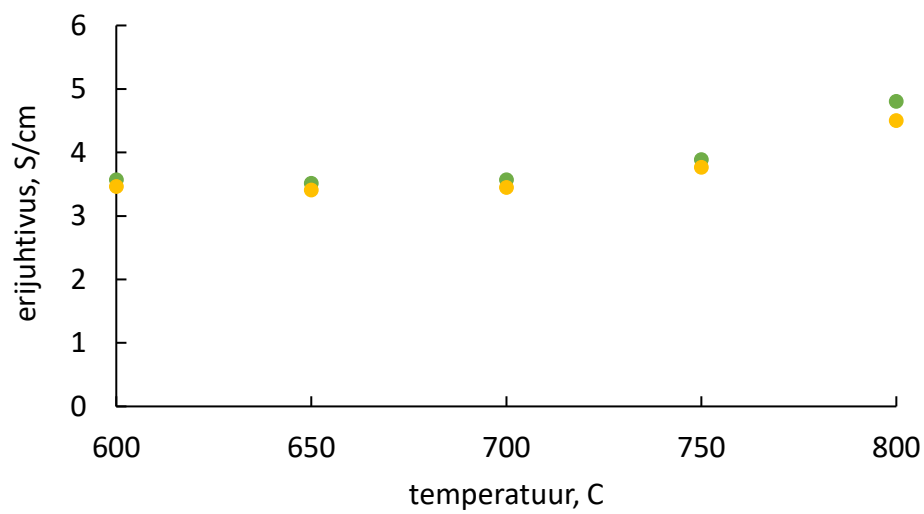
Õhus mõõdetud 200 nm Pt-elektrood. a) Pealtvalgustus, b) altvalgustus. Kitsad Pt-voolukollektorid on muutumata võrreldes mõõtmisele eelnenud olukorraga. Kihi keskosas on toimunud struktuuri muutused.

Lisa 7 LSTN-elektroodi XRD-analüüs



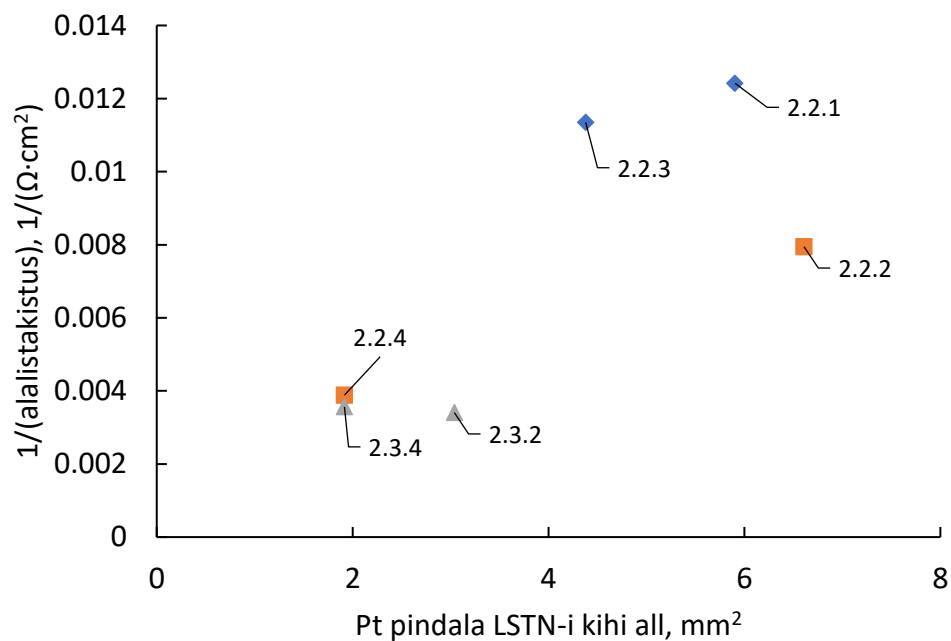
Röntgendifraktogramm LSTN-elektroodist pärast elektrokeemilisi mõõtmisi. Nooltega on märgitud perovskiidi faasi refleksid. ZrO₂ signaal on elektrolüüdist, Pt signaal tuli voolukollektorist, Au signaal on pärit raku kinnitamiseks kasutatud kullast. Kaltsiidi signaal tuleb XRD proovihoidjast. Difraktogramm näitab, et sadestatud LSTN-i faasi lagunemist pole näha. Identifitseerimata reflekse ei ole.

Lisa 8 LSTN-i juhtivus mõõdetuna MgO substraadil



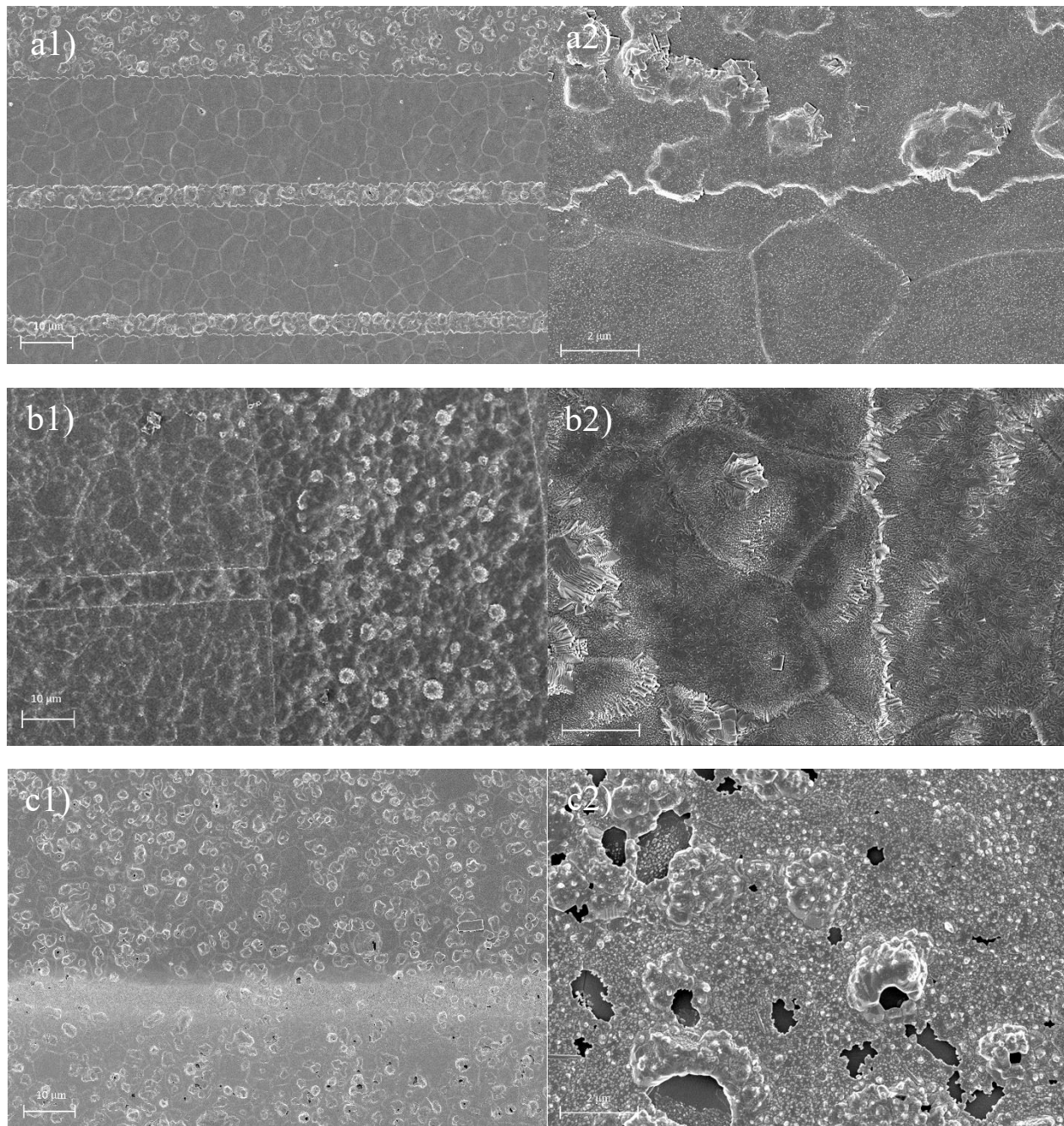
LSTN kilede erijuhtivus MgO substraadil 98.5% H_2 + 1.5% H_2O keskkonnas. Graafikul on kahe korduskatse punktid. Mõõdetud juhtivus on ioonse ja elektroonse erijuhtivuse summa.

Lisa 9 LSTN-i kihi all oleva Pt pindala seos elektroodi aktiivsusega



LSTN-i kihi all oleva Pt pindala mõju elektroodi aktiivsusele 98.5% H₂ + 1.5% H₂O keskkonnas 650°C juures. Võrreldavad paarid (LSTN-i sadestamisel oli võimalik koostise erinevus) on tähistatud samade sümbolitega. y-teljel on ekstrapoleerimisega leitud alalistakistuse pöördväärtus.

Lisa 10 Gaasi vabanemine PLD kihi all oleva Pt-l

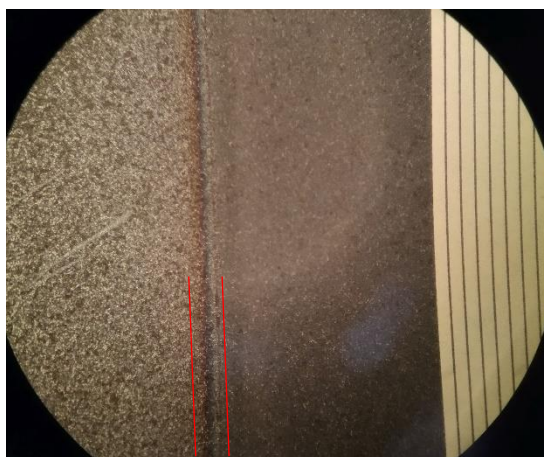


a1) Elektrokeemilise mõõtmise läbinud LSTN-elektrood, näha on gaasi vabanemisest PLD kihi all tekkinud mulle. (a1) horisontaalsed ribad on Pt-voolukollektor). b) Töötlemata PLD kiht Pt-voolukollektori kohal (b2) vasakul pool. c1) Tavamõõtmise läbinud elektroodi PLD-ga kaetud üleminek katmata Pt-le (joonisel all). c2) Tavamõõtmise läbinud Pt-kiht (sama suurendus, mis lisa 5 vasakul tulbal).

Lisa 11 LSTN-elektroodide aktivatsioonienergiad ja voolukollektori pindalad

elektroodi nr	PLD kihi all oleva Pt pindala, mm ²	E _a , eV (avatud ahela potentsiaalil)
2.1.1	1.92	1.08
2.1.2	1.92	1.11
2.1.4	1.90	1.12
2.2.1	5.90	0.92
2.2.2	6.61	0.82
2.2.3	4.38	0.96
2.2.4	1.92	-
2.3.1	1.90	0.87
2.3.2	3.04	1.08
2.3.3	2.14	0.94
2.3.4	1.92	-
2.4.2	9.00	1.17

Lisa 12 LSTN-i stabiliseeriv mõju Pt-kihile



LSTN-i stabiliseeriv mõju Pt-kihile. Foto näitab hajusat üleminekut PLD kihiga kaetud Pt-It (paremal) katmata Pt-le (vasakul). Punased jooned märgivad umbkaudset üleminekupiirkonda.

Lisa 13 Ekvivalentskeemi sobitamise tulemused

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
DX1	Fixed(X)	6: TL-Open		
DX1-R	Free(+)	1.0719E07	70320	0.65603
DX1-T	Free(+)	0.00044	1.2042E-05	2.7368
DX1-P	Free(+)	0.74286	0.0023709	0.31916
DX1-U	Fixed(X)	100	N/A	N/A
DX1-A	Fixed(X)	1E20	N/A	N/A
DX1-B	Free(±)	1E20	1E20	100
R1	Free(±)	-1.0719E07	70320	0.65603
R2	Free(+)	454.5	2.0688	0.45518
CPE1-T	Free(+)	0.0010799	1.0123E-05	0.9374
CPE1-P	Free(+)	0.43832	0.0045481	1.0376
R3	Fixed(X)	1.5	N/A	N/A

Chi-Squared: 2.2996E-05

Weighted Sum of Squares: 0.00094656

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Mait Ainsar,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

“Tahkeoksiidkütuseelemendi $\text{La}_{0.30}\text{Sr}_{0.57}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ segajuhtanoodi õhukesekihiliste mudelelektroodide arendamine ning elektrokeemiline karakteriseerimine”

mille juhendaja on PhD Gunnar Nurk,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

1. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Mait Ainsar

24.05.2022