

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia instituut
Füüsikalise keemia õppetool

Elisabeth Kaldvee

**Ni-GDC vesinikelektroodi mikrostruktuuri mõju tahkeoksiidlemendi
elektrokeemilisele aktiivsusele**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: teadur, PhD Indrek Kivi,
prof. Gunnar Nurk

Tartu 2025

Infoleht

Ni-GDC vesinikelektroodi mikrostruktuuri mõju tahkeoksiidlemendi elektrokeemilisele aktiivsusele

Antud magistritöös uuriti tahkeoksiidlemendi Ni-GDC vesinikelektroodi mikrostruktuuri mõju elektrokeemilisele aktiivsusele. Optimeeriti vesinikelektroodipastade disperseerimise protsessi ning elektrootide paagutusprogrammi, et saavutada sobiv mikrostruktuur. Valmistatud ühikrakud karakteriseeriti elektrokeemiliselt nii kütuseelemendi kui ka elektrolüüsielemendi režiimis. Mikrostruktuuri mõju hindamisel ilmnes disperseerimise olulisus pastade valmistamisel. Kõige paremini disperseeritud pulbrist valmistatud pasta korral oli polarisatsiooniline takistus kõige madalam. Töö tulemused viitavad sellele, et kui väikeste osakeste disperseerimine elektrootdis õnnestub, on võimalik saavutada veelgi suurem elektrokeemiline aktiivsus. Sellisel juhul tekib elektrootdis rohkem kolme faasi kokkupuutepunkte – see tähendab alasid, kus tahke elektroot, gaas ja ioonjuhtiv faas kohtuvad ning kus elektrokeemiline reaktsioon saab toimuda kõige tõhusamalt.

Märksõnad: TOE, vesinikelektroot, impedantspektroskoopia, disperseerimine, avatud ahela potentsiaal

CERCS: P401 Elektrokeemia

Abstract

Influence of Ni-GDC Hydrogen Electrode Electrode Microstructure on Electrochemical Activity of Solid Oxide Cell

In this Master's thesis, the influence Ni-GDC hydrogen electrode microstructure on electrochemical activity of solid oxide cell was studied. In order to achieve optimal microstructure, the most suitable dispersant and dispersion method were selected and sintering program was optimized. Single cells were electrochemically characterized in solid oxide fuel cell and electrolysis mode. During this study, it was found that dispersion during paste preparation is one of the key factors influencing electrode performance.

Keywords: SOC, Hydrogen electrode, Impedance spectroscopy, Dispersion, Open circuit potential

CERCS: P401 Electrochemistry

Kasutatud lühendid

C_{keem} – keemiline mahtuvus

$C_{epp,el}$ – mahtuvus elektrood-voolukollektori piirpinnal

EIS – elektrokeemiline impedantspektroskoopia

GDC – Gd-ga dopeeritud CeO_2

MIEC – segajuht (ing. k. *Mixed ionic and electronic conductor*)

OCV – avatud ahela potentsiaal (ing. k. *Open circuit potential*)

PSD – osakeste suurusjaotus (ing. k. *Particle size distribution*)

$R_{epp,ioon}$ – takistus elektrood-elektolüüt piirpinnal

R_{ioon} – ioonne takistus

R_{reakt} – vesinikelektroodi pinnal toimuva reaktsiooni takistus

SEM – skaneeriv elektronmikroskoopia

TGA – termogravimeetriline analüüs

TOEL – tahkeoksiidne elektrolüüser

TOE – tahkeoksiidelement

TOKE – Tahkeoksiidne kütuseelement

TPB – kolme faasi piirpind (ingl. k. *Triple phase boundary*)

Sisukord

Kasutatud lühendid.....	3
1. SISSEJUHATUS.....	6
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	7
2.1 Tahkeksiidelement	7
2.1.1 Tahkeksiidelemendis kasutatavad materjalid	8
2.1.2 Vesinikelektrood.....	9
2.2 Avatud ahela potentsiaal	11
2.2.1 Polarisatsioonikõver.....	12
2.3 Töös kasutatud uurimismeetodid	12
2.3.1 Osakese suuruse jaotuse analüüs	12
2.3.2 Termogravimeetiline analüüs	13
2.3.3 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS).....	13
3. MATERJALID JA METOODIKA	17
3.1 Vesinikelektroodi pastade valmistamine	17
3.2 Skaneeriva elektronmikroskoopia analüüs	18
3.3 Tahkeksiidelemendi ühikraku valmistamine	18
3.4 Mõõtesüsteemi kirjeldus	19
3.5 Tahkeksiidelemendi elektrokeemiline karakteriseerimine	20
4. TULEMUSED JA ARUTELU.....	22
4.1 Elektroodipastade disperseerimine.....	22
4.1.1 Dispersandi valimine	22
4.1.2 Disperseerimismeetodi valik	23
4.2 Skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM-i) pildid.....	24
4.3 Tahkeksiidelementide elektrokeemiline karakteriseerimine.....	26
4.3.1 Impedantsspektrite modelleerimine	26
4.3.2 Temperatuuri mõju elektrokeemilisele impedantsile.....	29
4.3.3 Polarisatsiooni mõju elektrokeemilisele impedantsile.....	34
4.3.4 Vee osarõhu mõju elektrokeemilisele impedantsile	35

4.4 Mikrostruktuuri mõju elektrokeemilisele jõudlusele	37
4.4.1 Mikrostruktuuri mõju aktiivsusele	40
5. KOKKUVÕTE	42
7. Summary	43
Kirjanduse ülevaade	45
LISAD	49

1. SISSEJUHATUS

Prognooside kohaselt ulatub maailma rahvaarv 2050. aastaks 9,7 miljardi inimeseni, tuues kaasa 1,5 kordse kasvu energia tarbimises [1,2]. Piiratud fossiilsete kütuste varudest ja nende põletamise kõrvalproduktina tekkivast keskkonna saastest tulenevalt suureneb vajadus alternatiivsete jätkusuutlike energiatootmis- ja salvestusmeetodite järele. Üheks efektiivseks energiamuundamisseadmeks on tahkeoksiidelement (TOE), mis töötab pöörduvalt kütuseelemendi (TOKE) ja elektrolüüseri (TOEL) režiimis. TOEL võimaldab salvestada taastuvenergiast toodetud ülejäävat elektrienergiat keemilise energia kujul kas vesiniku või sünteesgaasina. Taolisel viisil toodetud vesinikku saab kasutada tööstusprotsessides, transpordis kütusena, kemikaalide tootmiseks või tahkeoksiidses kütuseelemendis energia taastootmiseks. TOKE režiimis muundatakse kütusest, nagu vesinik, saadav keemiline energia tagasi elektrienergiaks.

TOEL-i vesinikelektroodi koostistest on kõige laialdasemalt kasutusel niklil põhinevad komposiitmaterjalid, nagu nikkel koos gadoliiniumdopeeritud tseeriumoksiidiga (Ni-GDC)- ja ütriumstabiliseeritud tsirkooniumoksiid (Ni-YSZ). Ni-GDC eeliseks on hea elektrijuhtivus ning võrreldes Ni-YSZ-ga suurem aktiivsus tänu GDC kõrgele ioonjuhtivusele ja ka katalüütilisele aktiivsusele. Vaatamata kõrgele aktiivsusele on Ni-GDC komposiitelektroodide puudusteks nikli oksüdeerumisest ja redutseerumisest tekkinud ruumalamuutused elektroodi võrestruktuuris. Samuti on täheldatud kõrgest veekontsentratsioonist tingitud nikli ümbersadenemine suuremate osakeste pinnal, mille tagajärjel tekivad aglomeraadid. Nikli aglomereerumine vähendab elektroodi juhtivust ja seeläbi ka aktiivsust.

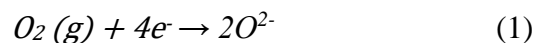
Antud töös on uuritud tahkeoksiidelemendi Ni-GDC vesinikelektroodi mikrostruktuuri mõju elektrokeemilisele aktiivsusele, et leida optimaalne mikrostruktuur. Selleks valmistati võimalikult hästi dispergeeritud erineva mikrostruktuuriga elektrodipastad, optimeeriti nende paagutusprogramm ning teostati esmane elektrokeemiline karakteriseerimine. Elektrokeemiline karakteriseerimine viidi läbi TOKE ja TOEL režiimis, teostades impedantspektroskoopilised- ja voltamperomeetrilised analüüsid. TOEL režiimis varieeriti elektroodide potentsiaali, niiskusesisaldust ja temperatuuri.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 Tahkeoksiidelement

Pöörduva režiimiga tahkeoksiidelement (TOE) on kõrgtemperatuurne (600–1000 °C) energiamuundamise seade, mis töötab tahkeoksiidse kütuseelemendi (TOKE) ja tahkeoksiidse elektrolüüseri (TOEL) režiimis. Kõrgete temperatuuride tõttu on TOE energia muundamise protsessi energeetiline kasutegur suurem, võrreldes teiste puhaste energiamuundamise protsessidega. Näiteks on tuuleenergia elektriline efektiivsus 15–40%, päikeseenergia 15–20% ja madaltemperatuurisel kütuseelemendil (KE), nagu polümeerelektrolüütmembraan KE-l 45%. TOKE elektriline efektiivsus on 45–65% ning rakendades reaktsiooni käigus vabanevat soojusenergiat, on võimalik saavutada süsteemi koguefektiivsus ~80%. TOEL seadmed omavad madaltemperatuursete elektrolüüserite ees mitmeid eeliseid, nagu väiksem elektrienergia vajadus ning reaktsioonide suurem kiirus, mis tagavad protsessile suurema energeetilise kasuteguri. TOEL režiimis, kus kütuse tootmine toimub madalal tööpingel, ulatub elektrokeemilise elemendi elektriline efektiivsus ~95%-ni ja kogu süsteemi efektiivsus umbes 70%-ni. [3–6]

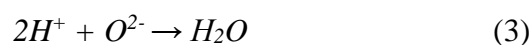
TOE koosneb kahest poorsast elektroodist ja nende vahelisest tahkestioonjuhtivast elektrolüüdist. Vesinikelektroodi ja hapnikuelektroodil toimuvad sõltuvalt töörežiimist vastavalt kütuse või hapniku redutseerimine või oksüdeerimine. TOKE režiimis muundatakse kütusest saadav keemiline energia elektrienergiaks (joonis 1). Kütusena kasutatakse enamasti vesinikku või süsivesinikel põhinevaid kütuseid ja oksüdeerijana kasutatakse õhuhapnikku. TOKE režiimis juhitakse hapnikuelektroodile (katoodile) hapnik, kus see redutseerub oksiidioonideks:

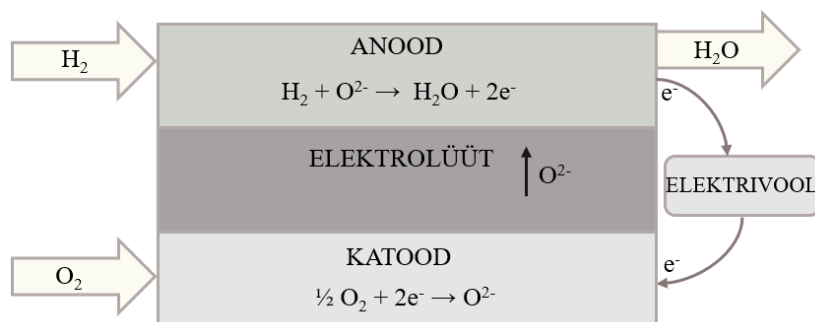


Vesinikelektroodi (anoodile) juhitakse kütus, mille oksüdeerimisel vabanevad elektronid suunatakse välisesse elektri ahelasse, tekitades kahe elektroodi vahele alalisvoolu.



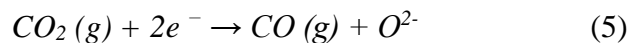
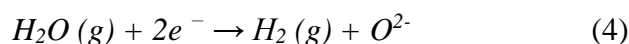
Oksiidioonid liiguvad läbi elektrolüüdi anoodile, kus need reageerivad kütusega, moodustades vee, mis juhitakse süsteemist välja:



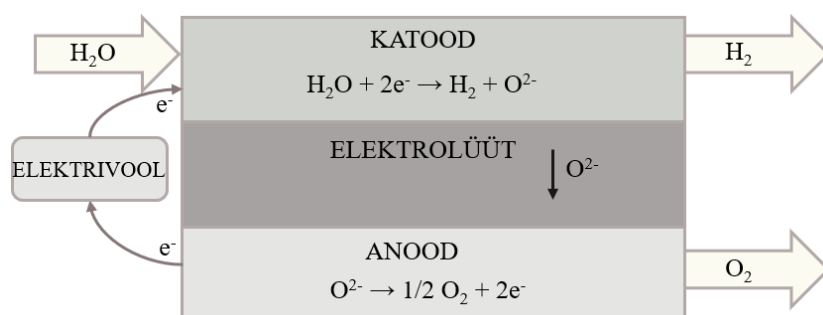


Joonis 1. TOKE tööpõhimõtte skeem.

TOEL režiimis on elektrolüüsi abil võimalik toota alternatiivseid kütuseid, nagu vesinik ja süsinikmonooksiid, muundades elektrienergia keemiliseks energiaks (joonis 2). Vesinikelektroodil (katoodil) toimub vee või CO₂ redutseerumine ja hapnikelektroodil (anoodil) oksiidioonide oksüdeerumine [7,8]. Vesiniku tootmiseks viiakse katoodile veeauru. Katoodil toimuvad elektrolüüseri režiimis järgnevad reaktsioonid, vastavalt vee redutseerumine vesinikuks ning süsihappegaasi redutseerumine süsinikmonooksiidiks, olenevalt lähteainetest [9]:



Reaktsiooni käigus vabanenud oksiidioonid liiguvad läbi elektrolüüdi anoodile, kus toimub järgnev oksüdeerimisreaktsioon [9]:



Joonis 2. TOEL tööpõhimõtte skeem.

2.1.1 Tahkeoksiidelemendis kasutatavad materjalid

Töötemperatuuridel peavad TOE-s kasutatavad materjalid vastama kindlatele nõuetele. Tahke elektrolüüt peab olema hea ioonjuhtivusega, aga elektrone mittejuhtiv, töötemperatuuril

keemiliselt ja mehaaniliselt stabiilne ning võimalikult õhuke, tagades elemendi madalama oomilise sisetakistuse. Hea ioonjuhtivus (0,02 S/cm 700 °C juures) ja keemiline stabiilsus on stabiliseeritud tsirkooniumoksiidil põhinevatel materjalidel, mille korral ZrO₂ on dopeeritud oksiididega nagu Y₂O₃ ja Yb₂O₃ [10]. Levinumaks on ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid (YSZ) madalama hinna, vähese toksilisuse ning hea keemilise ja mehaanilise stabiilsuse tõttu [9,11]. Mõõdukatel temperatuuridel (550–700 °C) on heaks kandidaadiks tseeriumil põhinevad elektrolüüdid, kus CeO₂ on dopeeritud kas Gd₂O₃ (GDC) või Sm₂O₃-ga (SDC) [12]. GDC-l põhineva elektrolüüdi ioonjuhtivuseks 700 °C juures on leitud 0,043 S/cm [13].

Sarnaselt elektrolüüdiga peavad elektroodid olema keemiliselt stabiilsed oksüdeerivas (hapnikelektrood) ja redutseerivas (vesinikelektrood) keskkonnas ning mitte moodustama ühendeid elektrolüüseri teiste komponentidega (elektrolüüt, voolukollektorid, elektroodiruumide tihendamisel kasutatavad materjalid). NiO–GDC komposiitmaterjalist vesinikelektroodide korral tsirkonaadist elektrolüüdil kasutatakse sageli Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-δ} vahekihti, et parandada elektroodi- ja elektrolüüdivahelist piirpinda. [10]

Hapnikuelektroodil peab olemaioon- ja elektronjuhtivus. Levinumateks materjalideks on perovskiitse struktuuriga segatüüpi oksiidid, millest La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} (LSM) on kõige laialdasemalt kasutusel, kuid selle materjali puuduseks on madal faasisisene ioonjuhtivus. Kõrge elektron- ja ioonjuhtivusega on ka Co-l põhinevad perovskiidid, sealhulgas La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} (LSC) ja La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (LSCF) [14,15]. Töötemperatuuridel 650–1000 °C on LSC ja LSCF elektronjuhtivused vastavalt 2000 ja 600 S/cm ning ioonjuhtivused 0,01–0,45 ja 0,1–1,0 S/cm [16].

2.1.2 Vesinikelektrood

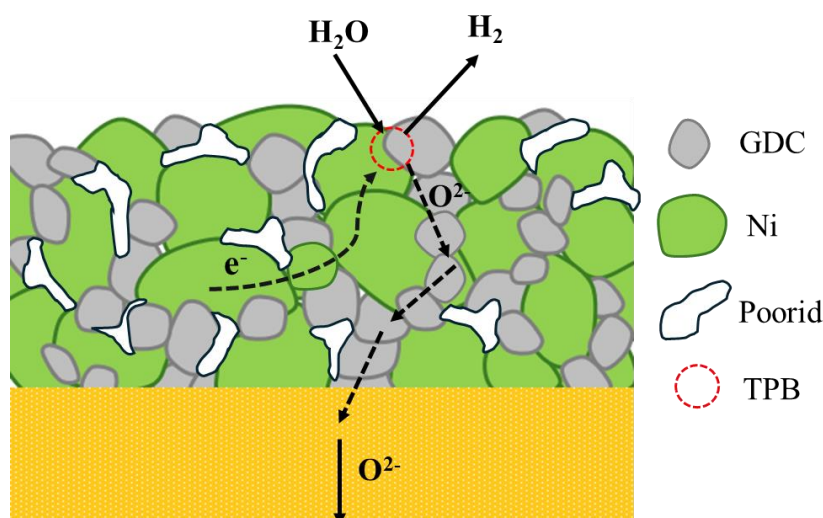
Kõrgtemperatuurse tahkeoksiidelemendi vesinikelektroodi materjalidest on kõige laialdasemalt kasutusel niklil põhinevad komposiitmaterjalid. Metall-keraamiliste komposiitide korral toimub elektrokeemiline reaktsioon elektrolüüdi (ioonjuht), katalüsaatori (elektronjuht) ja gaasifaasi ehk kolme faasi piirpinnal (ingl. k. *triple phase boundary*, TPB) (joonis 3). Cho et al. võrdlesid erinevate d-rühma metallide poolt katalüüsitud H₂O ja CO₂ lagundamise aktivatsioonienergiaid ning leidsid, et nikkell on heaks katalüsaatoriks TOEL-is, olles elektrokeemiliselt reaktiivne, hea elektronjuhtivusega ja teistest metallidest odavam. Vesinikelektroodi ioonjuhtivuse ja elektrokeemiliselt aktiivse pinna suurendamiseks segatakse NiO elektrolüüdi materjaliga, nagu GDC või YSZ. Sellisel juhul saadakse paranenud poorsuse

ja juhtivusega metall-keramiline komposiitmaterjal, millel on nii elektron- kui ioonjuhtivad omadused [7,11]. Ni-GDC katood on võrreldes Ni-YSZ-ga elektrokeemiliselt aktiivsem tänu GDC kõrgele ioonjuhtivusele. Lisaks toimub redutseerivas keskkonnas Ce^{4+} redutseerumine Ce^{3+} -ks, mis annab GDC-le ka elektronjuhtivuse ning kolme faasi piirpinna laienemise üle kogu elektroodi pinna [18]. Sellist tüüpi materjali (GDC) nimetatakse segajuhiks (ingl. k. *mixed electroinic and ioinic conductor*, MIEC). Kommertsiaalses rakenduses saavutab Ni-GDC vesinikelektroodiga elektrolüüttoetatud ühikrakk TOEL režiimis temperatuuril $860^{\circ}C$ voolutiheduse $-0,8 A \cdot cm^{-2}$ [19].

NiO-GDC komposiitmaterjalist vesinikelektroodide aktiivsust mõjutab elektroodi struktuur (poorsus, osakeste suurusjaotus, NiO ja GDC vahekord, elektroodi paksus) ja piirpindade juhtivus (voolukollektoriga elektronjuhtivus ja elektrolüüdiga ioonjuhtivus). Paksu elektroodi korral muutub limiteerivaks protsessiks gaasi difusioon, mis on tingitud gaasimolekulide pikemast teest aktiivtsentrisse, põhjustades kontsentratsioonipolarisatsiooni [20]. Lisaks peaksid elektrolüüsi ühikraku erinevad materjalid olema elektrolüüdiga sarnase soojuspaisumisteguriga (Ni-GDC $13.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [21], 10Sc1CeSZ $10.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [22]), et vältida materjalides suure mehaanilise pingete tekki mist temperatuuri muutmise tõttu. [11,23]

Vaatamata heale juhtivusele ja katalüütilisele aktiivsusele, esineb eelpool kirjeldatud materjaliga probleeme. Nikli osakeste migreerumine ja aglomereerumine kõrgetel temperatuuridel on üheks peamiseks degradeerumise põhjuseks. Üheks võimalikuks nikli migreerumise põhjuseks on pakutud vakantside akumulatsioon kõrge katoodse ülepinge [24]. Lisaks on seletatud nikli migreerumist kõrgetel temperatuuridel ja suurtel niiskusesisaldustel mobiilse $Ni(OH)_2$ moodustumisega, mis desorbeerub nikli teralt ja sadestub teises kohas, põhjustades elektrolüüdilähedase aktiivkihi vaesumist niklist ja nikli osakeste aglomereerumist. Väiksemad nikli osakesed adsorbeeruvad tavaliselt suurematele, mis on tingitud erinevusest osakeste pinnaenergiast. Väiksemad osakesed on suurema pinnaenergiaga, sadestudes seetõttu väiksema energiaga suurematele osakestele, muutes süsteemi termodünaamiliselt stabiilsemaks [25,26]. Nikli migreerumine ja sellest tulenev aglomereerumine põhjustab TPB pikkuse ja ioonjuhtiva võrgustiku vähenemist. See omakorda suurendab elektroodi oomilist ja polarisatsioonilist takistust, vähendades aktiivsust. [27]

Nikli aglomereerumist on võimalik vesinikelektroodi mikrostruktuuri ja pasta valmistamise etappide optimeerimisega vähendada - erinevad faasid peavad olema hästi dispergeeritud ja osakeste suurusjaotus (ingl. k. *particle size distribution*, PSD) peaks olema võimalikult kitsas [28].



Joonis 3. Ni-GDC vesinikelektroodi mikrostruktuur.

2.2 Avatud ahela potentsiaal

Tahkekeksiidse elektrolüüseri avatud ahela potentsiaali (ingl. k. *Open circuit potential*, OCV) kaudu saab hinnata antud töötingimustes süsteemi kõrvalekallet tasakaaluolekust. Mõõdetud OCV väärtuse võrdlemine Nernsti võrrandist arvatud teoreetilise väärtusega aitab tuvastada potentsiaalseid gaasilekkeid [29]. TOEL-is veeauru redutseerudes toimub summaarne reaktsioon:



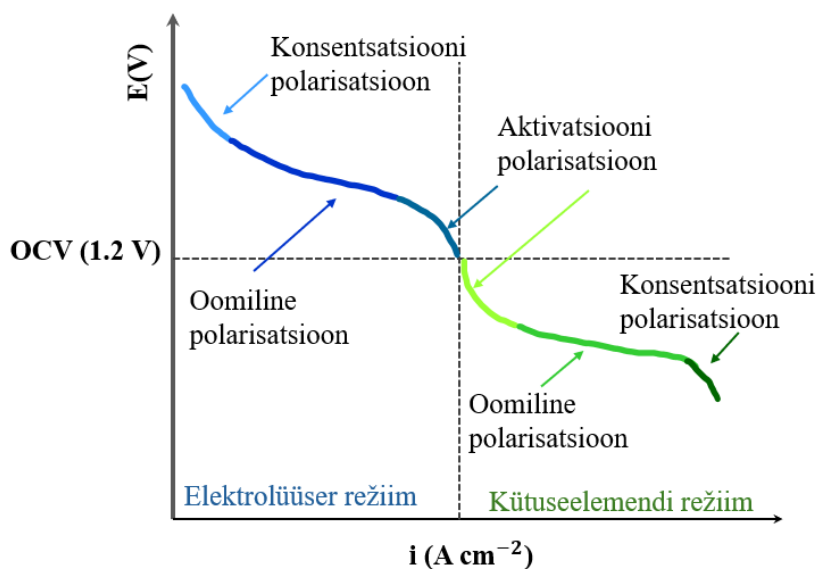
Avatud ahela tingimustes ehk nullvoolupotentsiaalil on süsteem tasakaalus ning katodi ja anoodi vahel püstitub avatud ahela ehk Nernsti potentsiaal, mis seob raku nullvoolupotentsiaali reaktsioonis osalevate ainete aktiivsustega elektrokeemilises [30]:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^\circ}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}^a p_{\text{O}_2}^{a/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^a} \right) = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}^a p_{\text{O}_2}^{a/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^a} \right), \quad (8)$$

kus n on reaktsioonist osa võtvate elektronide arv, F on Faraday arv, ΔG on reaktsiooni Gibbsi vabaenergia muutus, ΔG° standardne Gibbsi vabaenergia muutus, E on Nernsti potentsiaal, E° on standardpotentsiaal, R on universaalne gaasikonstant, T on absoluutne temperatuur, $p_{\text{O}_2}^a$ on hapniku osarõhk hapniku elektroodi gaasisegus, $p_{\text{H}_2\text{O}}^a$ ja $p_{\text{H}_2}^a$ on vee ja vesinku osarõhk vesinikelektroodi gaasisegus.

2.2.1 Polarisatsioonikõver

Rakupotentsiaali sõltuvust rakendatavast voolutugevusest kirjeldab polarisatsioonikõver, mis koosneb kolmest erinevast piirkonnast (joonis 4). Madalatel voolutihedustel on rakupotentsiaali langus tingitud aktivatsioonilisest polarisatsioonist ehk ülepingest, mis tuleneb vajadusest ergastada laenguülekandeprotsessi kolme faasi piirpinnal (TPB). Oomiline pingelangus on peamiselt määratud elektrolüüdi takistusega ning on tingitud elektrolüüdi ioonilisest ja elektroodide elektroonsest takistusest. Kontsentratsioonipolarisatsioon tuleneb difusioonilisest takistusest ja väljendub lähteaine(te) kontsentratsiooni languses aktiivtsentris [31]. Difusioonilist takistust mõjutab elektroodi mikrostruktuur, nagu osakeste suurus ja poorsus [32].



Joonis 4. Iseloomulikud polarisatsioonikõverad TOKE ja TOEL režiimis.

2.3 Töös kasutatud uurimismeetodid

2.3.1 Osakese suuruse jaotuse analüüs

Osakeste suurusjaotusest (PSD) sõltub materjalide mikrostruktuur, mis omakorda mõjutab nende füüsikalisi ja keemilisi omadusi. Üheks võimaluseks süsteemi osakeste suurusjaotuse määramiseks on laserdifraktsioonil põhinev mittedestruktiivne analüüs. Meetod põhineb langeva kiirguse hajumisnurga ja intensiivsuse mõõtmisel, kui laserkiir läbib uuritavat materjali.

Proovikambris on uuritava pulbri osakesed suspensioonina solvendis, kus proovi valgustatakse kahel erineval lainepikkusel laserkiirega: kahe sinise- (405 nm) ja punase

(780 nm) laserkiirega. Lisaks on seadmes kaks detektorite rühma, kus erinevad laserid tagavad valguse hajumise laia spektri. Uuritavad osakesed hajutavad valgust, mis koondatakse Fourier läätsede abil ning fokuseeritakse detektorile [33]. Osakese suuruse jaotust arvutav algoritm põhineb Mie hajumisteoorial, mis seob erinevatel nurkadel osakese poolt hajutatud valguse intensiivsuse osakeste suuruse jaotusega. Algoritmi valik põhineb uuritavate osakeste geometrial (sfääriline või ebakorrapärane kuju) ning nende optilistel omadustel, nagu läbipaistvus või valguse neeldumine/peegeldumine. [34]

Usaldusväärse PSD tulemuste saavutamiseks on oluline hästi disperseeritud süsteem, mis ei sisaldaks oluliselt osakeste kogumeid ehk aglomeraate. Disperseerimine on oluline ka elektroodipastade valmistamisel. Süsteemis sisalduvad aglomeraadid suurendavad elektroodide tihedust ja vähendavad materjali poorsust ning süsteemi komponentide ruumilise jaotuse ühtlust, mistõttu elektronide ja ionide transport süsteemis halveneb. See võib omakorda vähendada elektroodi elektrokeemilist aktiivsust. Aglomeraatide minimeerimiseks on oluline homogeenne disperseeritud süsteem, mida saavutatakse erinevate füüsikaliste ja keemiliste meetoditega, näiteks erinevad peenestamis- ja homogeniseerimisseadmed ning dispersandid. Samuti tagab materjalide disperseerimine elektroodi suurema stabiilsuse töötingimustel. [28,35]

2.3.2 Termogravimeetriline analüüs

Termogravimeetria (TG) on termoanalüüsimeetod, kus mõõdetakse aine massi muutumist temperatuuri tõstmisel inertses, oksüdeerivas või redutseerivas gaasiatmosfääris. Massikadu temperatuuritsükli käigus tuleneb madala keemistemperatuuriga lenduvate komponentide, nagu elektroodipastade koostises solvendina kasutatavate tolueni ja α -terpinooli, aurustumisest (kuni 300 °C) ning orgaaniliste lisandite, nagu polümeerne sideaine, termilisest lagunemisest (200–800 °C). TG analüüsiga on võimalik kirjeldada uuritava materjali termilist stabiilsust erinevates gaasikeskkondades, komponentide lagunemise kineetikat ning materjali stabiilsust. Andmed orgaanika väljapõlemise temperatuuride kohta uuritavas materjalis võimaldavad määrata sobivat kuumtöötlusrežiimi, nagu näiteks elektroodi paagutusprogrammi, kus on oluline, et kogu orgaanika põleks ühtlaselt välja. [36,37]

2.3.3 Elektrokeemiline impedantspektroskoopia (EIS)

EIS on eksperimentaalne meetod, millega saab karakteriseerida erinevaid elektroodidel toimuvaid protsesse, nagu elektrilise kaksikkihi laadimine ja massiülekanne protsessid. Meetod põhineb uuritavale süsteemile vahelduvpinge (mille sagedust varieeritakse teatud

sagedusvahemikus) rakendamisel ning tekkiva vahelduvvoolu muutuse jälgimisel ajas. Süsteemile teatud sagedusvahemikus madala amplituudiga rakendatav pinge on kirjeldatav järgnevalt [38]:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t), \quad (10)$$

kus $\omega = 2\pi f$ on nurksagedus, f on vahelduvpinge sagedus ja t on aeg. Rakendatud pingel tekkinud vahelduvvool on kirjeldatav järgnevalt:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi), \quad (11)$$

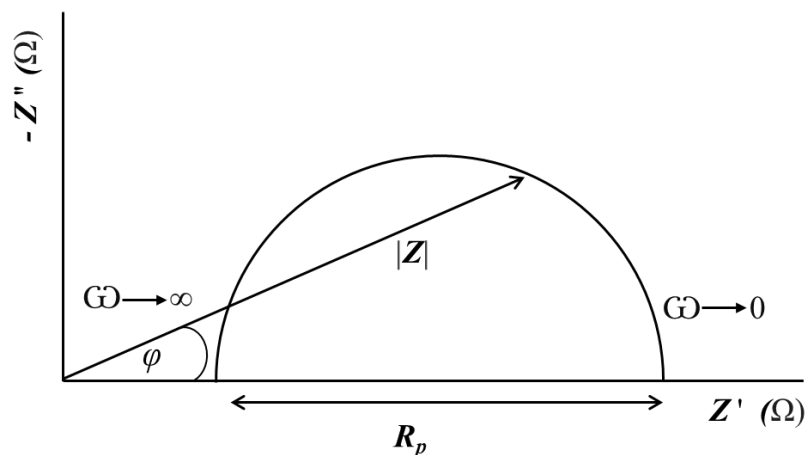
kus I_0 on ahela otstele rakendatud muutuva amplituudiga vahelduvvoolu tugevus ja φ on faasinihe. Ahela impedants Z antud sagedusel on kirjeldatav järgnevalt:

$$Z = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = R - j \frac{1}{\omega C} \quad (12)$$

Impedants on kompleksuurus, mis koosneb takistuslikust komponendist ehk reaalsuurusest (Z') ja imaginaarsest suurusest ehk mahtuvuslikust komponendist (Z'') ning imaginaararvust j . Kompleksimpedants avaldub järgnevalt:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (13)$$

Impedantsi imaginaarosa sõltuvust reaalosast kirjeldab Nyquisti kõver (joonis 5), kus iga punkt kõveral kirjeldab impedantsi ühel sagedusel.



Joonis 5. Nyquisti kõver, kus Z' on reaaltakistus ja Z'' on imaginaartakistus.

Poolkaare alune lõik ehk polarisatsiooniline takistus (R_p) kirjeldab elektroodide elektrokeemiliste protsesside summaarset takistust. Faasinurga φ abil saab hinnata elektrokeemilises süsteemis domineerivaid protsesse.

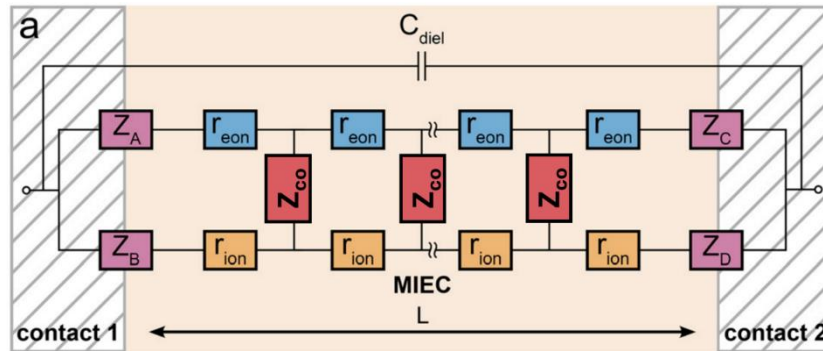
2.3.3.1 EIS andmete tõlgendamine MIEC korral

Impedantsspektrite modelleerimisel kasutatakse sageli ekvivalentskeeme, mis koosnevad jadamisi ühendatud plokkidest, kus iga plokk sisaldab paralleelselt ühendatud takistit ja kondensaatorit või konstantse faasinihkeelementi (CPE). Mõnikord lisatakse sellisesse skeemi ka keerulisemaid elemente, nagu Warburgi või Gerisleri element, mida võib kasutada sõltuvalt modelleeritava protsessi iseloomust. Kui selliseid mudeleid kasutatakse paarsete elektroodide kirjeldamiseks, ei põhine need enamasti füüsikalistel ega elektrokeemilistel võrranditel, vaid on valitud pigem intuiivselt, et jäljendada spektri kuju [39]. Füüsikaliste EIS mudelite rakendamine aga eeldab modelleeritava süsteemi head tundmist ning selle elektrokeemiliste protsesside, eriti limiteerivate etappide, süvitsi mõistmist. Vaid siis on võimalik koostada tähenduslik ja füüsikaliselt põhjendatud mudel, mis peegeldab usaldusväärselt süsteemi tegelikku käitumist ning võimaldab saadud tulemusi sisuliselt tõlgendada.

Ni-GDC elektroodi modelleerimiseks on välja pakutud ülekandeliinil põhinev ekvivalentskeem, mida on algselt rakendatud segajuhtmaterjalidest (MIEC) elektroodide kirjeldamisel [38]. Selline skeem arvestab MIEC elektroodi materjaliioon- ja elektronjuhtivusega. Selliste elektroodide modelleerimiseks kasutatakse ülekandeliini vooluringi, mis koosneb kahest paralleelsest takistusliinist - üks ioonse ja teine elektroonse juhtivuse kirjeldamiseks - ning neid ühendavatest keemilise mahtuvuse ja reaktsioonitakistuse elementidest. Ni-GDC vesinikelektroodi korral on keemiline mahtuvus määratud GDC faasis hapnikuvakantside kontsentratsiooniga ning sõltub oluliselt temperatuurist ja hapniku osarõhust. [39]

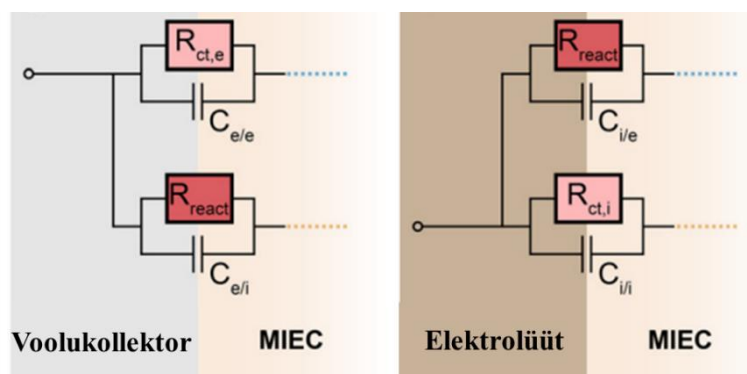
Joonisel 6 on kujutatud MIEC elektroodi ekvivalentskeemi, mis kirjeldab elektroodis toimuvat massi- ja laengutransporti. Skeemil tähistab r_{eon} elektroonset- ja r_{ion} ioonset takistusliini, $Z_{A,B,C,D}$ piirpindade takistusi ning Z_{co} impedantsi komponenti, mis seob ioonse ja elektroonse takistusliini mööda MIEC elektroodi. See kirjeldab elektroodis aktiivtsentrite piirpindadel toimuva reaktsiooni takistust R_{reakt} (MIEC aktiivsust) ja elektroodi keemilist mahtuvust C_{keem} . C_{diel} tähistab kahe voolukollektori vahelist geomeetrilist mahtuvust, kuid kuna

selle väärtused on võrreldes mahtuvusega elektrolüüt/MIEC piirpinnal tühised, ei oma see modelleerimisel olulist rolli. [20,38,40]



Joonis 6. Ekvivalentskeem segajuhtomadustega materjali kirjeldamiseks impedantsikõverate modelleerimisel [39].

Lisaks on oluline arvesse võtta piirpindadel (elektrood-voolukollektor ja elektrood-elektrolüüt) toimuvaid protsesse. Selleks lisatakse ülekandeliini otsesse takistitega ühendatud impedantsi komponendid, mis kirjeldavad piirpindade massiülekande takistust. Ühte piirpinda kirjeldavad kaks sellist komponenti, mis koosnevad takistist ja jadamisi ühendatud kondensaatorist. Esimene komponent kirjeldab laengukandjat, mis saab liikuda nii kontaktmaterjalis kui ka segajuhis (Joonis 7). Voolukollektor-elektrood piirpinnal on selleks elektronid ($R_{ct,e}$), elektrood-elektrolüüt piirpinnal ioonid ($R_{ct,i}$). Teine komponent kirjeldab laengukandjat, mis ei saa kontaktmaterjalis liikuda, mistõttu toimub selle ülekanne elektrokeemilise reaktsiooni kaudu (R_{react}) (Joonis 7). [39]



Joonis 7. Segajuht materjali kirjeldava ekvivalentskeemi otsmised komponendid, mis kirjeldavad piirpindade vahelisi protsesse. Vasakpoolne joonis kirjeldab elektronjuhtiva voolukollektori ja MIEC vahel. Parempoolne joonis kirjeldab impedantsi komponenti ioonjuhtiva elektrolüüdi ja MIEC vahel [39].

3. MATERJALID JA METOODIKA

3.1 Vesinikelektroodi pastade valmistamine

Vesinikelektroodi pastad valmistati kommertsiaalsest NiO ja kolmest erinevast GDC pulbri segust, vahekorras 60 wt% NiO ja 40 wt% GDC (tabel 1). NiO ja GDC vahekord on valitud selliselt, et pärast NiO redutseerimist oleks Ni ja GDC vahekord elektroodis ligikaudu võrdne [41]. Lisaks võrreldi katseandmeid pastaga 5, mis sisaldas 70 wt% NiO ja 30 wt% GDC pulbrit (tabel 1). Kasutatud GDC lähtepulbrid olid erinevate eripindadega (ingl. k. *specific surface area* SSA), seejuures NiO pulbrit ei varieeritud. Lisaks pulbritele kasutati pastade koostises dispersandina EFKA 4620 (BASF SE), mis põhineb happelisel polüetüül, lahustitena tolueni (C₆H₅CH₃, Honeywell, puhtus 99,7%) ja α-terpinooli (C₁₀H₁₈O, Thermo Scientific, puhtus 97%), plastifikaatorina polüvinüül butüraali (C₈H₁₄O₂, Aldrich) ning sideainena polüetüleenglükooli (C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}, Aldrich).

Tabel 1. Vesinikelektroodi pastades kasutatud GDC ja NiO pulbrite maatriksid.

	GDC (SSA m ² /g)	NiO (SSA m ² /g)	wt% GDC	wt% NiO
Pasta 1	7,4 (Höganäs)	7,2 (Höganäs)	40	60
Pasta 2	12,1 (Fuel Cell Materials)	7,2 (Höganäs)	40	60
Pasta 3	36,2 (Fuel Cell Materials)	7,2 (Höganäs)	40	60
Pasta 4	12,1 – 70 (wt% GDC-st) 36,2 – 30 (wt% GDC-st)	7,2 (Höganäs)	40	60
Pasta 5	12,1 (Fuel Cell Materials)	7,2 (Höganäs)	30	70

Esimeses etapis kaaluti vastavalt maatriksi koostisele algpulbrid, dispersant ja lahustid ning segu dispergeeriti eelnevalt optimeeritud meetodil. Esmalt dispergeeriti, kasutades IKA ULTRA – TURRAX T 10 *basic* seadet maksimaalsetel pööretel (30 000 p/min) 40 minuti jooksul. Dipegreerimisseadme töötav osa koosneb staatorist ja rootorist. Dispergeerimise käigus tõmbab pöörlev rootor töödeldava lahuse staatori ja rootori vahelisse alasse ning surub selle edasi läbi staatori pilude. Rootori pöörlemise suur joonkiirus (6–20 m/s) tekitab

intensiivseid nihke- ja tõukejõudusid, mis tagab optimaalse suspensiooni segunemise. Seejärel homogeniseeriti segu rullveskil (Zoz GmbH) ligikaudu 100 tundi. Teise etapina lisati homogeniseeritud segule plastifikaator ning homogeniseeriti segu ligikaudu 24 tundi. Seejärel eemaldati rullveskis kasutatud kuulikesed ning pastad kuivatati tõmbekapi all nädala jooksul. Pastasid kuivatati õhu käes selliselt, et nende viskoossused oleksid võimalikult sarnased. Seda kontrolliti kuivatamise käigus viskosimeetria abil. Viskoossuse määramine on oluline, et saavutada võimalikult sarnase paksusega elektrodid. Pastade viskoossused mõõdeti reomeetriga *Physica MCR 101*, *Anton Paar* ning nende väärtused määrati nihkekiirusel 1000 1/s ja saadi järmised tulemused: pasta üks 1680 mPa, pasta kaks 1894 mPa, pasta kolm 1291 mPa ja pasta neli 1995 mPa.

3.2 Skaneeriva elektronmikroskoopia analüüs

Uuritud vesinikelektroodide mikrostruktuuri karakteriseerimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopiat (SEM). SEM kujutab uuritava objekti pinnamorfoloogiat, kasutades fokuseeritud elektroniikiirt, mis interakteerub proovi aatomitega, tekitades sekundaarelektrone, tagasipeegeldunud elektrone ja röntgenkiirgust. SEM-i pilt, mis kujutab uuritud materjali mikrostruktuuri, tekib sekundaarelektronide detekteerimisel [42]. SEM-i piltidelt võib näha osakeste omavahelist jaotust ning aglomeraatide esinemist, mille abil saab hinnata süsteemi dispergeeritust (joonis 12). SEM-i piltidelt määrati elektrodide paksused mis olid järgnevad: pasta üks 13.5 μm , pasta kaks 14.3 μm , pasta kolm 13 μm ja pasta neli 12,5 μm .

3.3 Tahkeoksiidlemendi ühikraku valmistamine

Antud töös valmistati elektrolüüttoetatud ühikrakud siiditrüki meetodil, mille käigus surutakse elektrolüüdile kantav pasta läbi siidivõrgu. Ühikrakud valmistati kasutades 10Sc1CeSZ elektrolüüte (SCSZ, Kerafol) paksusega 250 μm ja diameetriga 20 mm. Mõlemale substraadi poolele kanti siiditrüki meetodil GDC vahekiht, mis paagutati 1300 °C juures ühe tunni jooksul. Seejärel kanti substraatide ühele poolele GDC vahekihi peale käesoleva töö käigus valmistatud vesinikelektroodi valmistamise lähtepastad geomeetrilise pindalaga $S = 0,5 \text{ cm}^2$ (tabel 1). Vesinikelektroodi paagutusprogrammi optimeerimiseks viidi läbi TG analüüs (lisa 1) pastaga 1 (tabel 1). Vesinikelektroodide paagutamisel tõsteti ahju temperatuuri 2 °C/min temperatuurini 800 °C, oodati üks tund ning seejärel tõsteti temperatuuri 5 °C/min 1250 °C-ni ja lasti proovidel seista saavutatud temperatuuril viie tunni vältel. Paagutusprogrammis mindi 800 °C-ni aeglase sammuga, et tagada orgaaniliste komponentide ühtlane ja täielik väljapõlemine. Paagutus temperatuurini (1250 °C) jõudmiseks kasutati

kiiremat temperatuurisammu, et vältida peenema fraktsiooni paakumist temperatuuri tõstmise käigus, tagades selle olemasolu ka paagutamistemperatuurini jõudes.

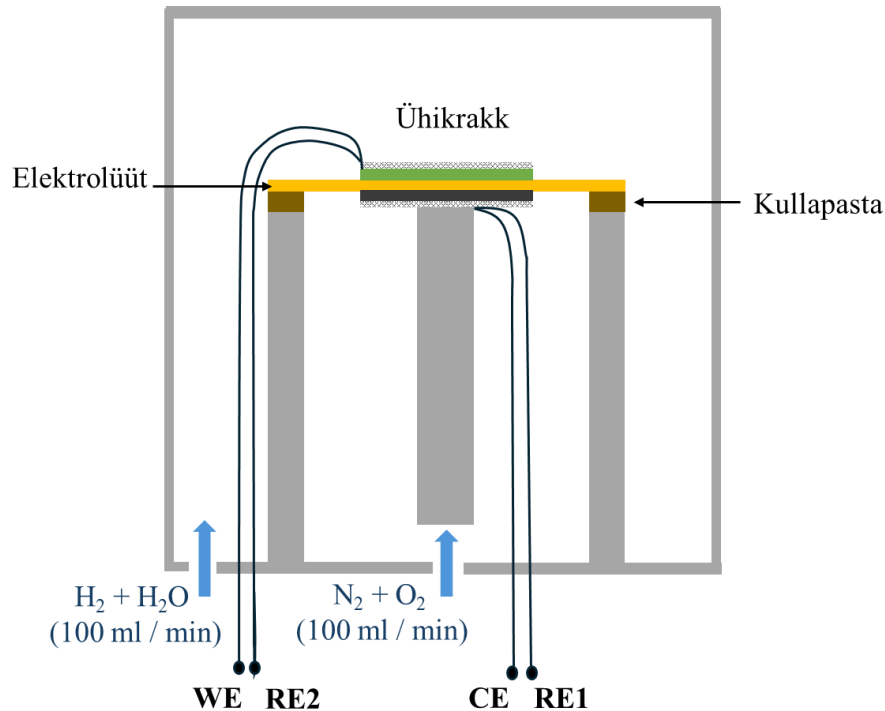
Järgmisena kanti elektrolüüdi teisele poolele GDC vahekihi peale $(\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40})_{0.95}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF, Fuel Cell Materials) hapnikelektroodi pasta, mida paagutati 1100 °C juures ühe tunni vältel. Kütuse- ja hapnikelektroodide peale kanti seejärel mõõteraku volukollektoriga parema kontakti saamiseks Pt-pasta (MaTeck). Pt kihid paagutati ühe tunni jooksul 930 °C juures, et moodustuks poorne ja hästi elektritjuhtiv volukollektori kiht. Hapnikelektroodi käitumise kirjeldamiseks elektrokeemilisel karakteriseerimisel valmistati sümmeetriline mõõterakk hapnikelektroodi uurimiseks sarnaselt eelpool kirjeldatud meetodile.

3.4 Mõõtesüsteemi kirjeldus

TOE elektrokeemilisteks mõõtmisteks pandi valmistatud TOE ühikrakk spetsiaalselt disainitud kõrgtemperatuursesse mõõtesüsteemi (ProboStat™), mis koosneb kahest teineteisest eraldatud gaasiruumist (joonis 8). Ühikrakk asetati alumiiniumoksiidtoru otsa kullarõnga ja kullapasta abil, mille ülesandeks on tagada, et anoodi- ja katoodiruumi gaasid ei seguneks. Ühikrakk asetati mõõtesüsteemi selliselt, et mõlemad elektroodid (nii volu- kui võrdluselektrood) oleksid kontaktis volukollektoritega (siiditrüki meetodil valmistatud poorne Pt kiht ja Pt võrk). Kasutati survekontakte, kus elektroodide vastu suruti volukollektorid külmas tsoonis olevate vedrude abil.

Seejärel asetati alumiiniumoksiidtoru otsa kinnitatud TOE ühikrakk kõrgtemperatuursesse toruahju (Carbolite MTF 12/38/400) ning ühendati gaaside sisselaskesüsteemid ja elektrilised kontaktid mõõtesüsteemiga (Solartron 1260 ja 1287A). Ahi kuumutati 24 tunni jooksul temperatuurini 875 °C, kus lasti seista üks tund, et tagada kullapasta gaasitiheda ühenduse moodustumine, ning seejärel langetati töötemperatuurile (850 °C). Vesinikelektroodi ruumis olev gaas juhitakse läbi mullipudeli, et gaasisegu niisutada. Süsteemi gaasipidavuse esmaseks kontrolliks asetati süsteemist väljuvad gaasitorud otsapidi vee anumatesse ja kontrolliti seal läbi nendest tulevaid gaasivoolusid, tingimusel, et ühes elektroodiruumis oli gaasi vool suletud. Vesinikelektroodi poolele juhitakse alguses Ar voolukiirusega 97 ml/min ja hapnikelektroodi poolele N₂ ja O₂ segu voolukiirusega vastavalt 79 ja 21 ml/min.

Pärast ahju töötemperatuurini jõudmist viidi läbi süsteemi redutseerimine. Selleks tõsteti aeglaselt H_2 (umbes kaheksa tunni vältel) osakaalu vesinikelektroodi gaasisegus, langetades võrdeliselt argooni hulka, kuni H_2 voolukiirus oli 97 ml/min. Hapnikuelektroodi ruumi gaasi voolukiirused olid mõõtmiste ajal konstantsed. Õhukese elektrolüüdi korral on oluline aeglane vesiniku osarõhu tõstmine, et vältida mehaanilisest pingest tulenevat elektrolüüdi purunemist.



Joonis 8. Mõõtesüsteemi põhimõtteskeem. *RE1* ja *CE* tähistavad abielektroodi pinget ja voolu juhtmeid ja *WE* ja *RE2* tööelektroodi juhtmeid.

3.5 Tahkeoksiidlemendi elektrokeemiline karakteriseerimine

Elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks mõõdeti erinevate vesinikelektroodidega täiselementide avatud ahela potentsiaalid (OCV), elektrokeemiline impedantspektroskoopia ja tsükliline voltamperomeetria TOKE ja TOEL režiimis. TOKE režiimis viidi mõõtmised läbi 850 °C juures ning vesinikelektroodi gaasisegus 97% H_2 ja 3% H_2O . EIS ja tsüklilised voltamperogrammid mõõdeti potentsiaalivahemikus OCV–0.7 V. TOEL režiimis mõõdeti EIS ja tsüklilised voltamperogrammid potentsiaalivahemikus 0.9–1.3V. Lisaks varieeriti niiskusesisaldust ja temperatuuri. Mõõtmised viidi läbi temperatuurivahemikus 800–850 °C ning niiskusesisaldused olid 41%, 57% ja 72% H_2O ja H_2 osakaal gaasiruumis vastavalt 59%, 43% ja 28%. Pärast niiskusesisalduse tõstmist 3% pealt 41%-ni stabiliseeriti süsteemid hoides 1,3 V juures ~20 tundi (lisa 2).

Sümmeetrilise mõõteraku (hapnikelektroodidega) elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks mõõdeti impedantspektrid avatud ahela potentsiaalil 79% N₂ ja 21% O₂ gaasikeskkonnas temperatuurivahemikus 800–850 °C.

Ühikraku elektrokeemilised mõõtmised teostati kasutades Solatron 1260 sagedusanalüsaatorit koos Solatron 1287A potentsiostaadi/galvanostaadiga. Mõõtmiste sagedusvahemik oli 500000–0,05 Hz ning mõõtmisandmeid analüüsiti programmiga Zview. Süsteemi gaasipidavust uuritavas keskkonnas hinnati mõõdetud OCV väärtuste abil (lisa 2).

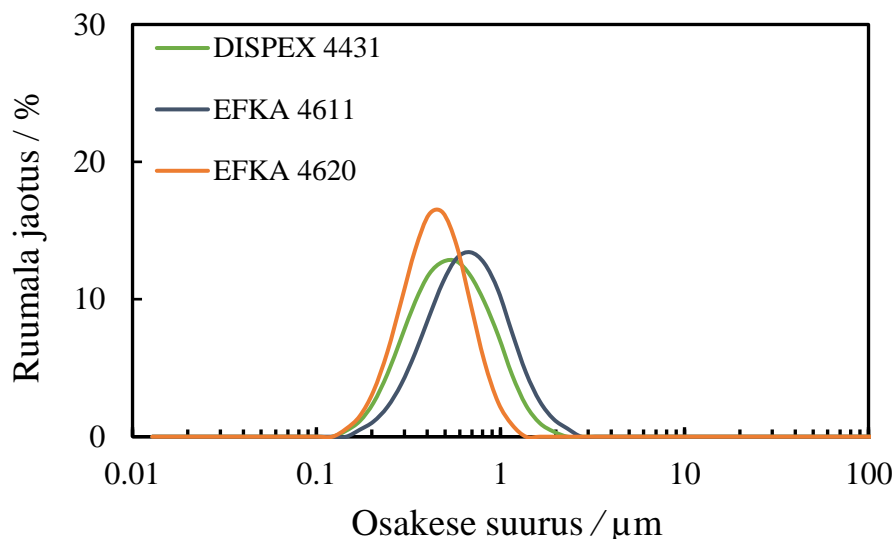
4. TULEMUSED JA ARUTELU

4.1 Elektroodipastade disperseerimine

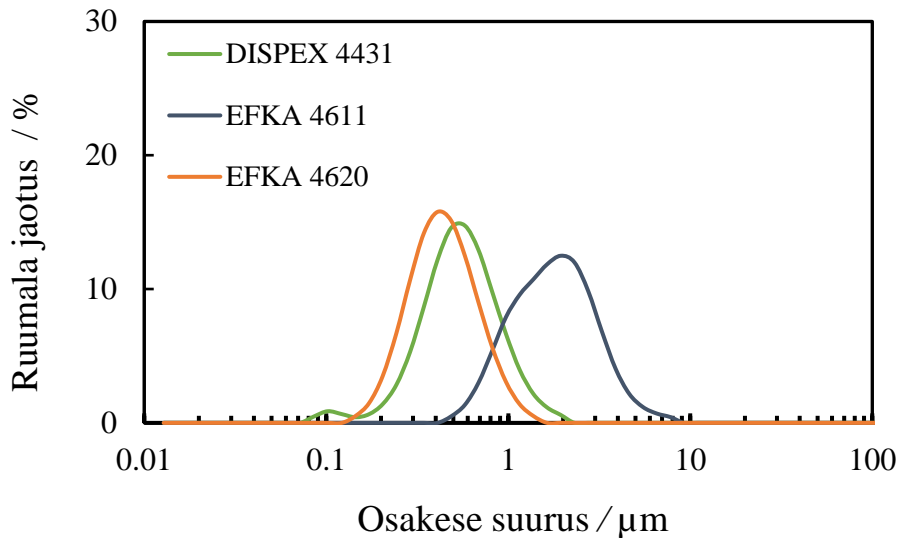
Võimalikult homogeensete vesinikelektroodi pastade valmistamiseks oli vaja leida uuritavale süsteemile sobivaim dispersant ja füüsikaline disperseerimismeetod. Selleks katsetati erinevaid dispersante ja füüsikalisi disperseerimismeetodeid, mille efektiivsust hinnati osakese suurusjaotuse (PSD) analüüsiga.

4.1.1 Dispersandi valimine

Dispersandi valimiseks teostati PSD analüüs NiO ja GDC pulbritega, kasutades kolme erinevat dispersanti. Kasutades NiO pulbrit eripinnaga $7,7 \text{ m}^2/\text{g}$ (Höganäs) ja GDC pulbrit eripinnaga $7,4 \text{ m}^2/\text{g}$ (Höganäs), valmistati suspensioonid, milles solvendina kasutati isopropanooli ja dispersantidena DISPEX ULTRA FA 4431, EFKA FA 4620 ja EFKA FA 4611 (BASF). Segud disperseeriti planetaarveskis (Fritsch Pulverisette 6) kiirusel 300 p/min 72 tunni vältel. Parimaks dispersandiks osutus EFKA 4620, mille korral saavutati mõlema oksiidipulbriga väiksem keskmine osakese suurus ja kõige kitsam jaotuskõver (joonis 9 ja 10). EFKA 4620 efektiivsus võib tuleneda selle koostises olevate happeliste polüestrite heast interaktsioonist metalloksiididega.



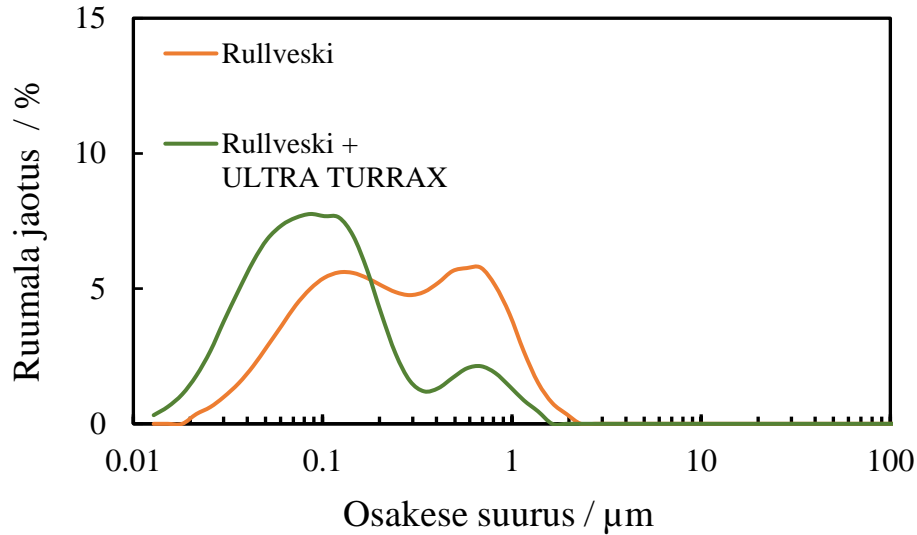
Joonis 9. GDC osakese suuruse jaotused erinevate dispersantide kasutamisel.



Joonis 10. NiO osakese suuruse jaotused erinevate dispersantide kasutamisel.

4.1.2 Dispergeerimismeetodi valik

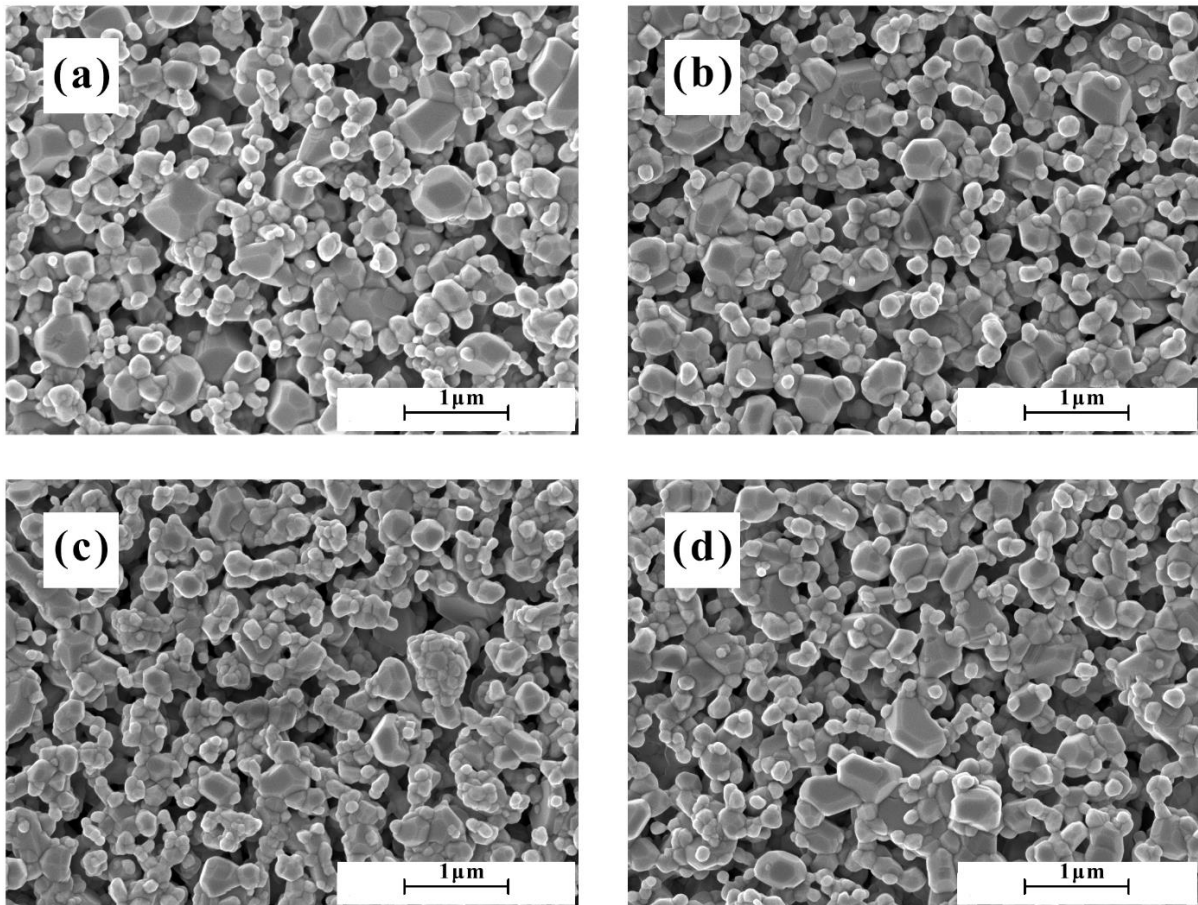
Sobiva dispergeerimismeetodi valimiseks teostati pastaga 1 PSD analüüsid (tabel 1). Esmalt teostati PSD analüüs pastale, mida dispergeeriti rullveskil 100 tunni jooksul. Osakeste jaotuskõveralt (joonis 11) on näha kahte piiki, millest ühe μm piirkonnas ilmnev piik viitab aglomeraatide olemasolule pasta koostises. Eelnevalt rullveskil homogeniseeritud pastale tehti lisatöötlus, kasutades IKA ULTRA – TURRAX T 10 *basic* (ULTRA TURRAX) seadet maksimaalsetel pööretel (30 000 p/min) 15 minuti jooksul. Jaotuskõveralt (joonis 11) on näha, et pärast ULTRA TURRAX-i töötlust on ühe μm piik märgatavalt kahanenud, mis viitab aglomeraatide lõhkumisele. Lisaks on väiksemate osakeste piik 0,1 μm lähedal pärast lisatöötlust muutunud kitsamaks ja väiksemate osakeste osakaal on suurem. Sellel teadmisel tuginedes otsustati kasutada pastade valmistamisel mõlemat töötlust s.t. esmalt ULTRA TURRAX-i töötlust ning seejärel lasti pastadel homogeniseeruda ja stabiliseeruda rullveskil.



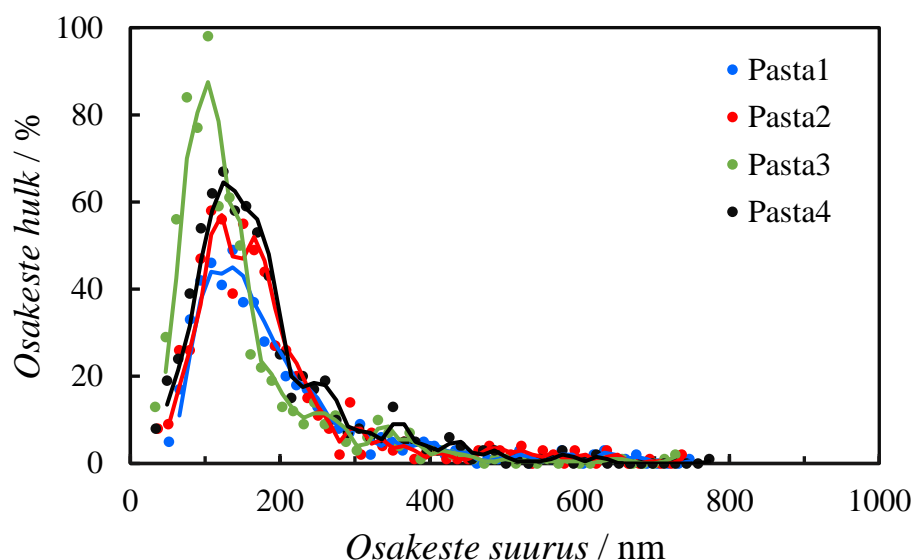
Joonis 11. Pasta nr 1 PSD enne ja pärast IKA ULTRA TURRAX-i töötlust.

4.2 Skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM-i) pildid

Joonisel 12 on toodud NiO-GDC elektroodi ristlõike SEM-i pildid. Elektroodid on valmistatud erinevatest lähtepastadest ja paagutatud 1250 °C juures. Elektroodid, mille valmistamisel kasutati suurema osakesega GDC pulbrit, on homogeensema mikrostruktuuriga (joonis 12. a ja b). Kõige väiksemate osakestega GDC pulbrit valmistatud elektroodi SEM-i pildilt on näha suuri GDC aglomeraate (c). See tähendab, et pastade valmistamise käigus ei suudetud GDC nanopulbrit täielikult dispergeerida. Joonisel 13 on SEMi-piltidelt programmiga ImageJ mõõdetud osakeste suuruste jaotuskõverad. Kuigi pastast 3 valmistatud elektroodi SEM pildil on visuaalselt kõige rohkem kokkupaakunud GDC aglomeraate, on selles elektroodis võrreldes teistega ka kõige rohkem peenikest GDC fraktsiooni.



Joonis 12. SEM-i pildid 1250 °C juures paagutatud NiO-GDC vesinikelektroodide ristlõigetest. Joonisel (a) on pilt elektroodist mis valmistatud pastast 1; (b) pastast 2; (c) pastast 3 ja (d) pastast 4 (tabel 1).

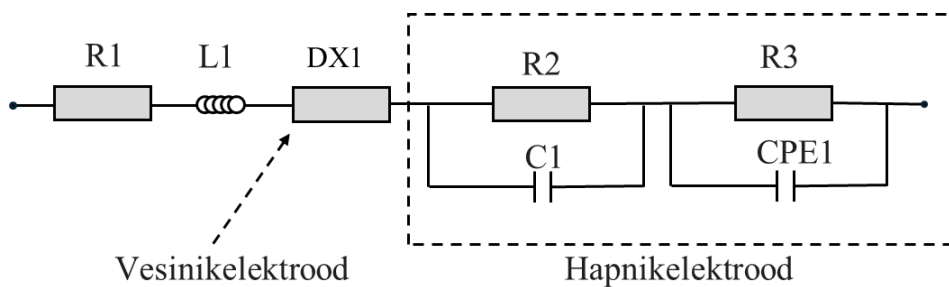


Joonis 13. Uuritud elektrootide osakeste suuruse jaotuskõverad hinnatuna SEM-i piltidelt. Joonisel toodud elektroodi valmistamiseks kasutatud elektroodi lähtepasta number.

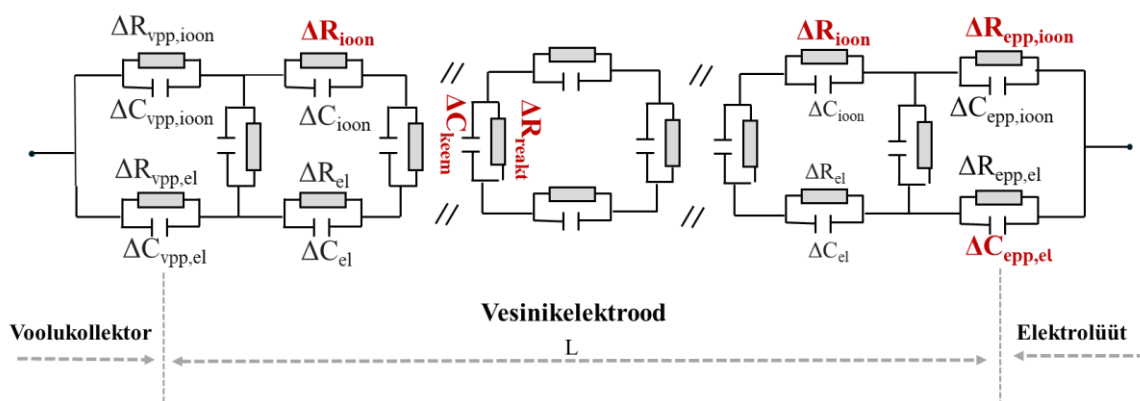
4.3 Tahkeoksiidlementide elektrokeemiline karakteriseerimine

4.3.1 Impedantsspektrite modelleerimine

Antud töös on valitud modelleerimiseks mudel, mis lähtub süsteemi juhtivuslikest ahelatest. Ühikrakkude EI spektrid mõõdeti sagedusvahemikus $f = 50000-0.05$ Hz ja modelleeriti tarkvaraga Zview. Selleks kasutati joonisel 14 näidatud ekvivalentskeemi. Eksperimentaalsete andmetega sobitamiseks kasutatav mudel koosneb järjestikust takistust kirjeldavast takistist (R1), induksioonielemendist (L1), ülekandeliinist (DX1) ja kahest takistist (R2 ja R3), mis on paralleelselt ühendatud konstantse faasinihke elemendiga (CPE) ja kondensaatoriga (C1). Viimased kaks plokki on skeemile lisatud fikseeritud väärtustega, et arvesse võtta hapnikelektroodi käitumist. Vesinikelektroodi käitumist kirjeldab ülekandeliini DX1 komponent. Antud töös on kasutatud Adamiči tüüpi DX1 mudelit (joonis 15). Antud mudel on väljatöötatud poorsete elektrootide jaoks, milles on kahte tüüpi juhtivuslimitatsioon. Ni-GDC on oma olemuselt hea elektroodi materjal selle mudeli rakendamiseks [43]. Nyquisti kõveratel (joonis 16, 17 jne.) on eksperimentaalsete andmepunktidega sobitatud mudel esitatud pidevjoonena (legendis tähisega *Fit*).



Joonis 14. Mõõdetud impedantsi spektritega sobitamiseks kasutatud mudel.



Joonis 15. Eksperimentaalsete impedantsi spektritega sobitamiseks kasutatud mudeli DX1 komponendi ekvivalentskeem. Skeemil tähistab alaindeks *vpp* voolukollektor-elektroodi ning *epp* elektrood-elektrolüüt piirpinna takistust (R) ja mahtuvust (C). Alaindeksid *ioon* ja *el* viitavad sellele, kas takistuslik või mahtuvuslik käitumine tuleneb vastavalt ioon- või elektronjuhtivusest. Punasega on tähistatud fikseerimata parameetrid.

Tabelis 2 on toodud DX1 parameetrite kirjeldused. Fikseerimata väärtused annavad infot uuritava vesinikelektroodi käitumise kohta. R_{epp} tähistab takistust elektrood-elektrolüüt piirpinnal ning R_{vpp} elektrood-voolukollektori piirpinnal. Mudelis kirjeldab R_{ioon} vesinikelektroodi GDC faasi ioonset juhtivust ja R_{el} elektronjuhtivust. Nikli kõrge elektronjuhtivuse tõttu selle takistust (R_{el}) ei arvestata. R_{reakt} tähistab vesinikelektroodi pinnal toimuva reaktsiooni (vee molekulide redutseerumine) takistust. $C_{epp,el}$ kirjeldab elektrood-elektrolüüt piirpinna mahtuvust ja C_{keem} kirjeldab GDC keemilist mahtuvust. Vesinikelektroodi on nii keemiline kui ka elektrood-elektrolüüt piirpinna mahtuvused seotud GDC faasiga ($Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e^-$). Lisaks panustab mahtuvustesse elektroodi ja elektrolüüdi vaheline GDC vahekiht.

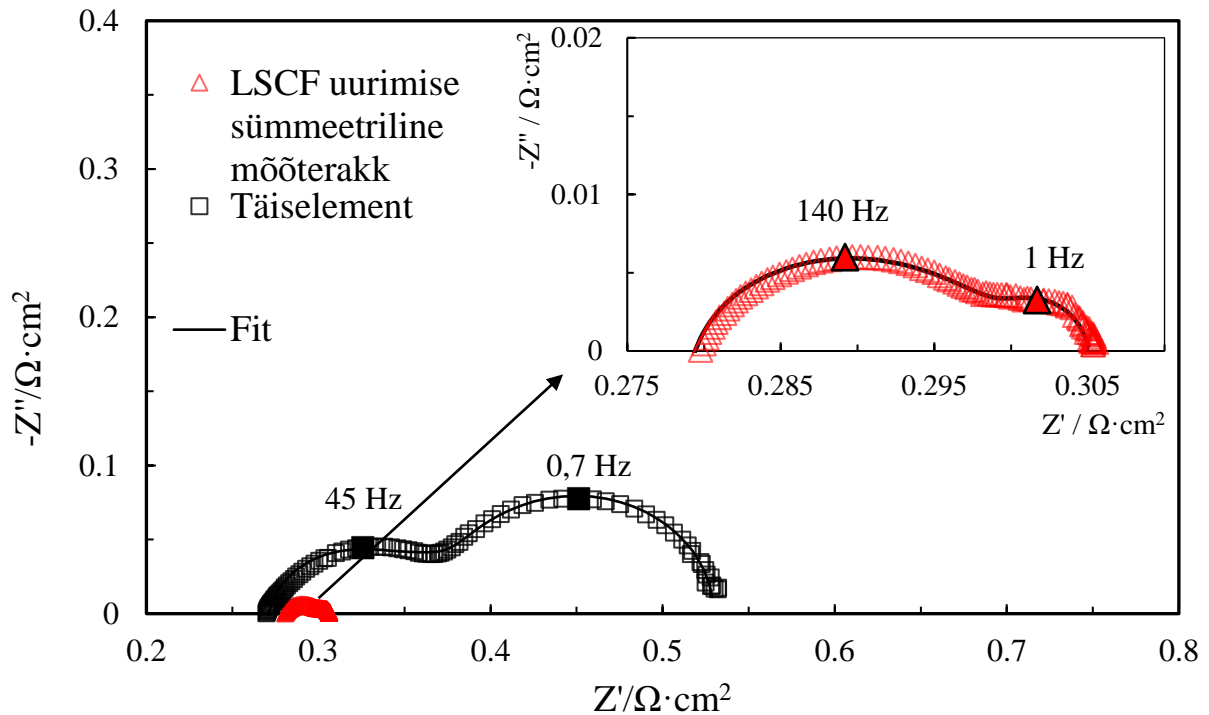
Seetõttu ei kajasta parameetrid $C_{ep,el}$ ja C_{keem} üksnes uuritavate vesinikelektroodide mahtuvuslikku käitumist, vaid kirjeldavad elektroodi ja vahekihi summaarset käitumist.

Tabel 2. Ülekandeliini DX1 parameetrite loetelu, tähistused ja kirjeldus kas parameeter on mudeli lähendamise käigus fikseeritud väärtusega või vabaks lastud. Parempoolses tulbas on analüüsitavaatele parameetritele kirjanduse põhjal leitud vastavad väärtused temperatuuril 850 °C.

Parameeter Adamiči mudelis	Tähistus	Vabadus	Väärtus kirjandusest
DX1-R	R_{ioon}	Vaba	0,02 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) [20]
DX1-T	C_{ioon}	Fikseeritud (0)	
DX1-P	R_{el}	Fikseeritud (0)	
DX1- U	C_{el}	Fikseeritud (0)	
DX1- A	R_{reakt}	Vaba	0,03 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) [20]
DX1-B	C_{keem}	Vaba	1,12 (F/cm^2) [20]
DX1-C	$R_{ep,ioon}$	Vaba	0,1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) [20]
DX1-D	$C_{ep,ioon}$	Fikseeritud (0)	
DX1-E	$R_{ep,el}$	Fikseeritud (∞)	
DX1-F	$C_{ep,el}$	Vaba	0,002 (F/cm^2) [44]
DX1-G	$R_{vpp,ioon}$	Fikseeritud (∞)	
DX1-H	$C_{vpp,ioon}$	Fikseeritud (0)	
DX1-I	$R_{vpp,el}$	Fikseeritud (0)	
DX1-J	$C_{vpp,el}$	Fikseeritud (0)	
DX1-K	L	Fikseeritud (1)	

Hapnikelektroodi panuse hindamiseks ühikraku impedantsi spektrisse teostati sümmeetrilise LSCF-hapnikelektroodi EIS mõõtmised 79% N_2 ja 21% O_2 gaasikeskkonnas. Joonisel 16 on toodud LSCF hapnikelektroodi ja TOE täiselemendi (mille vesinikelektrood on

valmistatud pastast 3), Nyquisti kõverad. Hapnikelektroodi mõju hindamiseks jagati sümmeetrilise LSCF elektrootodidega mõõteraku mõõtmisel saadud takistuste väärtused kahega. Leiti, et TOE täiselemendi R_p on $0,26 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ja hapnikelektroodil $0,03 \Omega \cdot \text{cm}^2$, moodustades $\sim 10\%$ täiselemendi polarisatsioonilisest takistusest. Seega on hapnikelektroodi panus süsteemi kogutakistusse suhteliselt väike ning võrreldes vesinikektroodiga, on hapnikelektroodil esinev pingelang tühine. Kuna hapnikelektrood panustab impedantsi spektritesse vähesel määral ja selle panus erinevate vesinikelektroodidega täiselementide korral on samasugune, võime omistada Nyquisti kõveratel olevad erinevused Ni-GDC mikrostruktuursetele erinevustele. Kuna hapnikelektroodi limiteerivate protsesside füüsikalise sisu uurimine ei olnud antud töö eesmärk, kirjeldati modelleerimisel hapnikelektroodi panust EI spektrisse vaid kahe takisti ja nendega paralleelselt ühendatud mahtuvusliku komponendiga (joonis 14).



Joonis 16. LSCF hapnikelektroodi aktiivsuse uurimise sümmeetrilise mõõteraku (79% N_2 + 21% O_2) ja täiselemendi, mille vesinikelektrood on valmistatud pastast nr 3 (41% H_2 + 59% H_2), Nyquisti kõverad temperatuuril $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ja avatud ahela potentsiaalil.

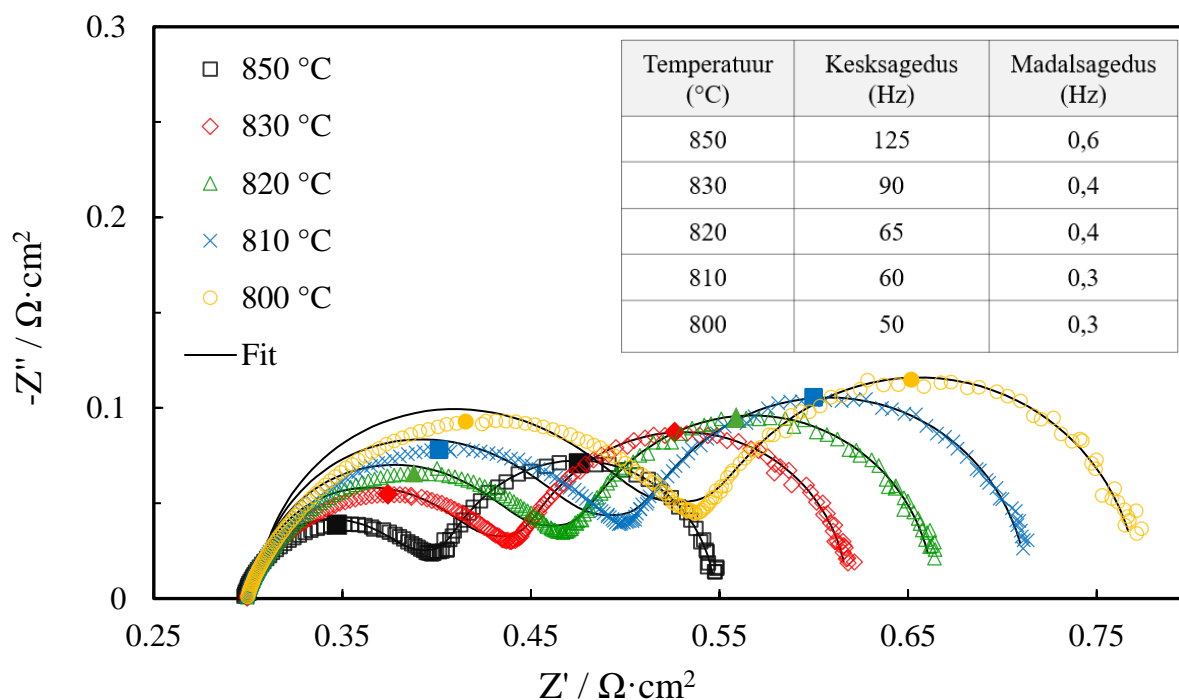
4.3.2 Temperatuuri mõju elektrokeemilisele impedantsile

TOEL-i režiimis viidi EIS mõõtmised läbi temperatuurivahemikus $800\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$. Kütuselektroodide (pasta 1 – pasta 4) korral on näha sarnast temperatuurist sõltumise trendi –

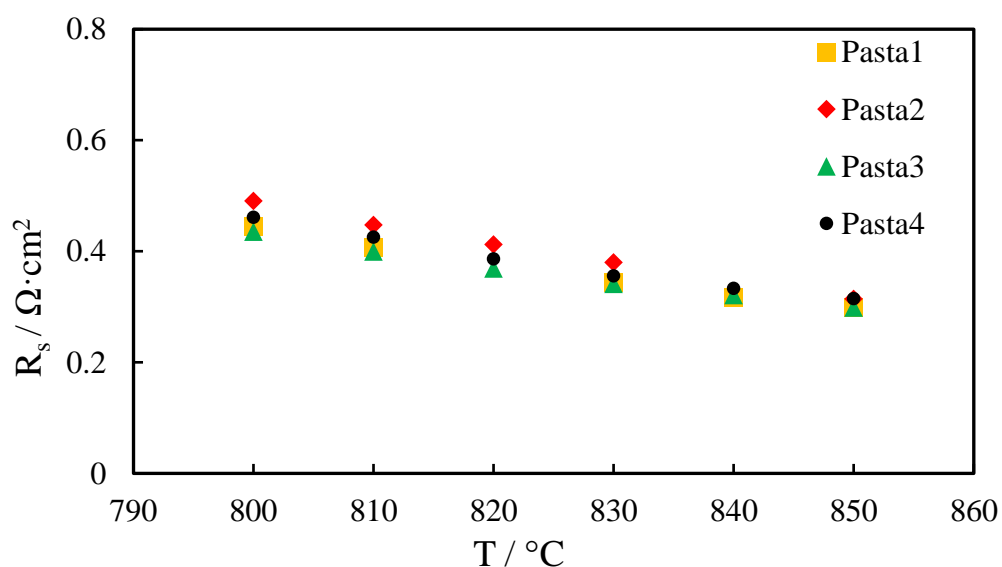
järjestikune takistus kasvas temperatuuri langedes ja rakupotentsiaali suurendades. Samuti olid impedantsi spektrite poolkaarte muutuste trendid sarnased.

Joonisel 17 on toodud pastast 3 valmistatud elektroodi impedantsi temperatuurisõltuvus 41% H₂O ja 59% H₂ gaasikeskkonnas rakupotentsiaalil 1.3 V. Kõverad on normaliseeritud järjestikuse takistuse suhtes. Jooniselt 18 on näha, et järjestikune takistus kahaneb lineaarselt temperatuuri tõustes.

Impedantsspektritel eristuvad selgelt kaks poolkaart. Esimese poolkaare karakterseid sagedused ulatuvad 125–50 Hz-ni ja teisel poolkaarel 0,6–0,3 Hz-ni. Edaspidi käsitletakse esimest poolkaart kesksagedusliku alana ja teist poolkaart madalsagedusliku alana. Temperatuuri langedes suureneb kesksagedusliku ala poolkaar märgatavalt. Samuti suureneb madalsageduslik poolkaar, kuid väiksemas ulatuses. Poolkaarte vähenemine temperatuuri skaalas viitab sellele, et süsteemis toimuvad protsessid, nii kesk- kui ka madalsageduslikus alas, on termiliselt aktiveeritud. Temperatuuri langetamisel suureneb Nyquisti kõveral nii reaali- kui imaginaarosa, mis tuleneb ioonjuhtivuse vähenemisest ja elektrokeemiliste reaktsioonide aeglustumisest madalamatel temperatuuridel.



Joonis 17. Pastast nr 3 valmistatud elektroodiga TOE mõõteraku Nyquisti kõverad erinevatel temperatuuridel 41% H₂O ja 59% H₂ gaasikeskkonnas ja potentsiaalil 1,3 V. Graafiku üleval paremas nurgas on toodud kesk- ja madalsageduslike limiteerivate protsesside karakterseid sagedused erinevatel töötemperatuuridel.



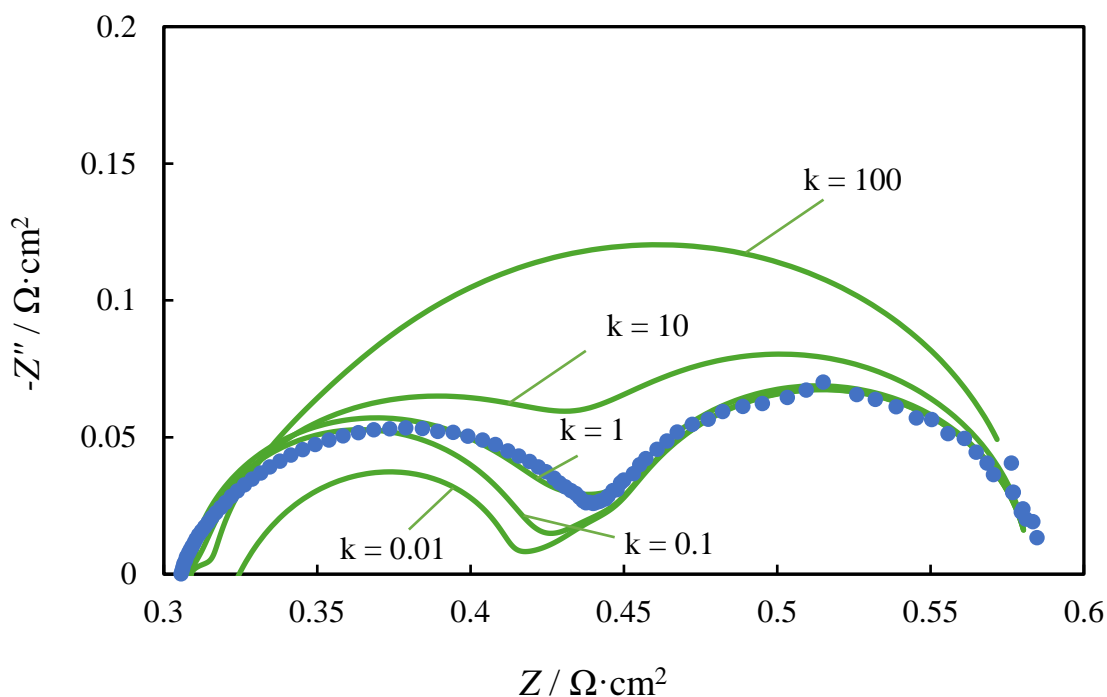
Joonis 18. Uuritud Ni-GDC vesinikelektroodide järjestikuse takistuse (R_s) sõltuvus temperatuurist 41% H₂O ja 59 % H₂ gaasikeskkonnas ning potentsiaalil 1,3 V. Elektroodide valmistamiseks kasutatud pastade nimetused on toodud joonisel.

Temperatuurisõltuvust kesk- ja madalsageduslikus alas iseloomustati ka aktivatsioonienergiate (E_a) kaudu (lisa 5), mis arvutati Arrheniuse sõltuvustest. Kõikide pastade korral on kesksagedusliku ala aktivatsioonienergiad tunduvalt kõrgemad, kui madalsageduslikus alas. Madalsageduslikus alas jäävad pastadest 1, 2 ja 4 valmistatud elektrodide E_a -d vahemikku 0,76–1,26 eV, samas kesksageduslikus alas ulatuvad 1,3–2,57 eV-ni.

Limiteerivate protsesside takistuse temperatuurisõltuvuse ja nendest saadavate aktivatsioonienergiate kaudu on võimalik teha järeldusi nende protsesside omaduste kohta. On täheldatud, et difusioonlimitatsioon poorsetes elektrodides ei sõltu väga suurel määral temperatuurist, samas kui massi- ja laenguülekande protsessid näitavad tugevat temperatuurisõltuvust ning neid iseloomustavad kõrged aktivatsioonienergiad. [45,46]

Tulenevalt suurest temperatuurisõltuvusest keskmistel sagedustel limiteeriva protsessi korral, võibki selles sagedusvahemikus limiteerivaks protsessiks olla laengu- ja massiülekande elektrod-elektrolüüt piirpinnal. Käesolevas töös teostatud modelleerimistulemuste kohaselt on temperatuuril 850 °C on elektrod-elektrolüüt piirpinda läbivate oksiidioonide takistus 0,07 $\Omega \cdot \text{cm}$, 800 °C juures 0,19 $\Omega \cdot \text{cm}$ (tabel 3). Keskmiste sageduste ala sisaldab ka GDC vahekihi impedantsi mõjutusi, mis ei ole arvestatud hapnikelektroodi impedantsi mõõtmise sisse. Kuna sümmeetrilise hapnikelektroodi mõõtmine sooritati oksüdeerivas keskkonnas siis on vesinikelektroodi pool oleva GDC vahekihi impedants sellest natuke erinev ja annab panuse uuritud elektrodide spektritesse.

Madalate sageduste alas toimub komposiitelektroodi pinnal vee redutseerumisreaktsioon, mis sisaldab ühtlasi ka reaktsioonis osalevate komponentide transpordi limitatsioone reaktsiooni tsentrisse ja sealt eemale. Kasutatud mudel ei suuda GDC vahekihi mõju muudest limitatsioonidest korrektselt eraldada, kuid jooniselt 19 on näha, et see mõju piirdub keskmiste sageduste piirkonnaga ja ei mõjuta oluliselt madalsageduslikku ala. Joonis 19 illustreerib kordaja k mõju elektrolüüt/komposiitelektrood piirpinda iseloomustavale mahtuvusele $C_{\text{epp,el}}$. Jooniselt 19 on näha, et keemilise mahtuvuse kordaja k väärtuste 0,01, 0,1 ja 1 korral ei ilmnenud kordaja mõju madalsagedusliku poolkaare teoreetilisele spektrile, millest järeldub, et GDC vahekiht ei mõjuta komposiitelektroodi pinnal toimuva vesiniku redutseerumist kirjeldava protsessi parameetreid (R_{reakt} ja C_{keem}).



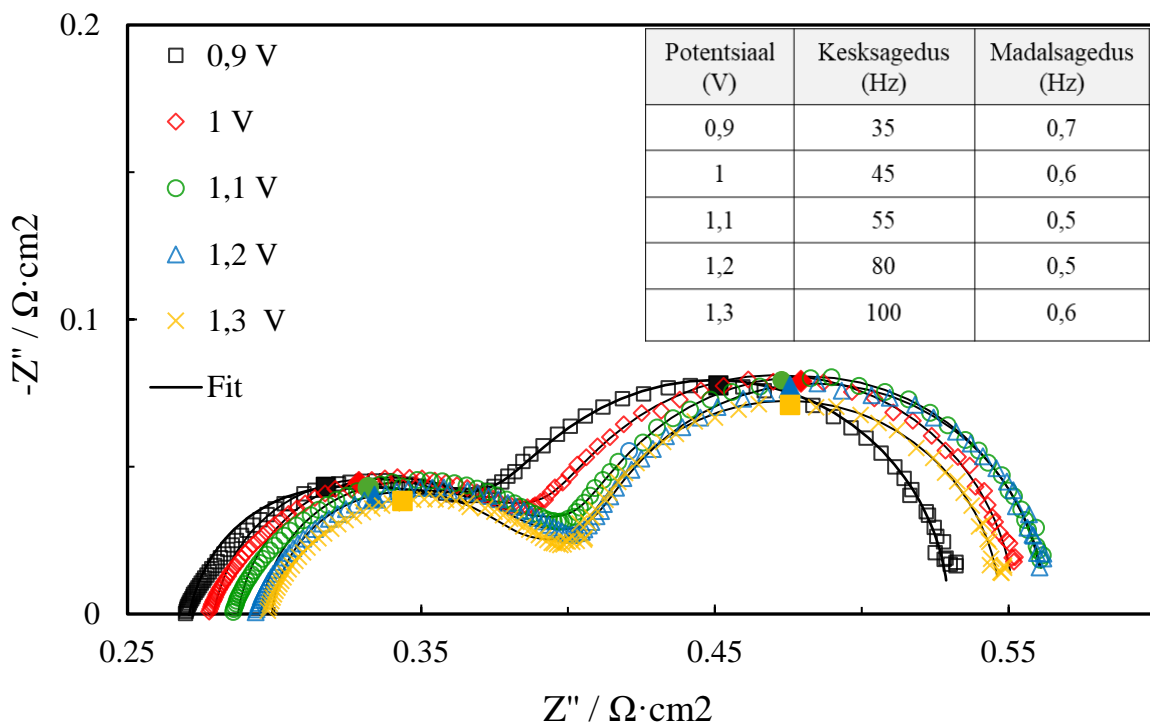
Joonis 19. GDC vahekihi mõju uuritavate ühikrakkude mudelile (joonis 14). Siniste punktidega on tähistatud pastast 4 valmistatud vesinikelektroodi impedantsi spekter, mõõdetud temperatuuril 850 °C, potentsiaalil 1,3 V ning 41% H₂O ja 59% H₂ gaasikeskkonnas. Rohelised jooned tähistavad mudeldatud kõvera muutust elektrolüüt/MIEC piirpinna mahtuvuskordaja muutmisel.

Tabel 3. Pasta 3 valmistatud vesinkelektroodi temperatuurisõltuvuse impedantspektrite modelleerimisel saadud DX1 parameetrite väärtused.

Temperatuur (°C)	R _{ioon} (Ω·cm ²)	R _{repp,ioon} (Ω·cm ²)	R _{reakt} (Ω·cm ²)	C _{keem} (F/cm ²)	C _{repp,el} (F/cm ²)
850	0,075	0,072	0,139	2,08	0,016
830	0,097	0,104	0,168	2,16	0,014
820	0,114	0,127	0,184	2,21	0,014
810	0,131	0,154	0,202	2,24	0,013
800	0,154	0,185	0,222	2,28	0,012

4.3.3 Polariseerimise mõju elektrokeemilisele impedantsile

TOEL-i režiimis viidi EIS mõõtmised läbi potentsiaalivahemikus 0,9–1,3 V. Erinevate vesinikelektroodidega (valmistatud pastast 1 – pastast 4) täiselemendid näitasid polariseerides sarnast käitumist. Joonisel 20 on toodud pasta 3 Nyquisti kõverate sõltuvus potentsiaalidest. Suurema pinge rakendamisel elektrokeemilisele TOE-le suureneb järjestikune takistus: potentsiaalil 0,9 V on $R_s = 0,27 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ning 1,3 V korral on $R_s = 0,30 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Järjestikuse takistuse kasv võib olla tingitud hapnikielektroodi takistuse muutusest voolutiheduse kasvul ja hapnikielektroodil aset leidva hapniku osarõhu kasvu tagajärjel aset leidvast LSCF juhtivuse vähenemisest [47]. Nyquisti kõverate poolkaared potentsiaali suurenedes märkimisväärselt ei muutu. Impedantsi reaalosa (Z') sõltuvus potentsiaalidest ei ole märkimisväärne, mis viitab, et antud süsteemis ei sõltu elektrokeemiliste reaktsioonide kineetika potentsiaalidest ja laenguülekanne takistus ei ole uuritavates süsteemides limiteerivaks.



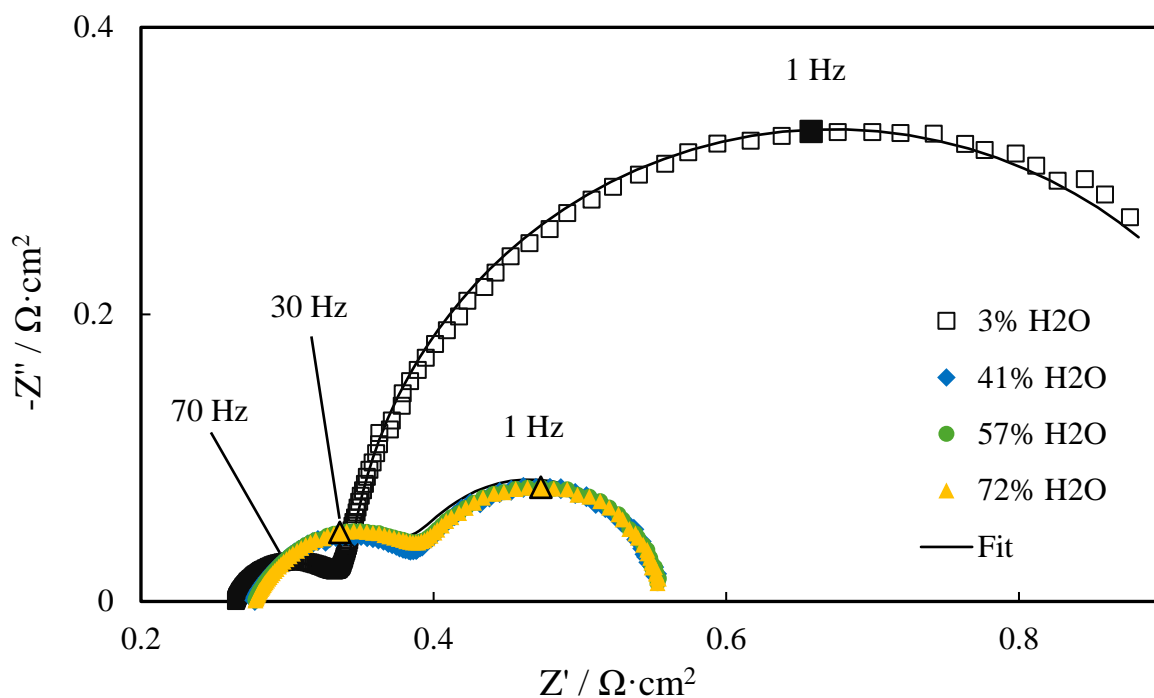
Joonis 20. Pastast nr 3 valmistatud Ni-GDC elektroodide Nyquisti kõverad erinevatel rakupotentsiaalidel 41% H₂O ja 59% H₂ gaasikeskkonnas temperatuuril 850 °C. Graafiku üleval paremas nurgas on toodud kesk- ja madalsageduslike poolkaarte karakterised sagedused sõltuvalt potentsiaalidest.

4.3.4 Vee osarõhu mõju elektrokeemilisele impedantsile

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi erinevatel niiskusesisaldustel. Hapnikielektroodi gaasikeskkonnana kasutati sünteetilist õhku (79% N₂ + 21% O₂). H₂O osakaalud vesinikelektroodi gaasiruumis olid 3%, 41%, 57% ja 72% ning H₂ vastavalt 97%, 59%, 43% ja 28%. Joonisel 21 on esitatud pastast 3 valmistatud Ni-GDC elektroodi Nyquisti kõverad erinevatel vee sisaldustel ja avatud ahela potentsiaalil. Gaasikeskkonnas 3% H₂O ja 97% H₂ mõõdetud impedantsikõver erineb märgatavalt kõrgemal H₂O sisaldustel mõõdetud kõveratest. Alates 41% H₂O-st lähenetakse platoole ja niiskuse kasvades kõverad oluliselt ei muutu. Ka teistest pastadest valmistatud elektrodide korral (pasta 2–4) ei mõjutanud 41% niiskusesisaldusest kõrgemale minemine oluliselt impedantsi spektreid.

Eelnevates töödes on näidatud, et niiskuse sisaldus mõjutab märkimisväärselt elektrodil adsorbeerunud vee hulka ja ka sellest tulenevalt reageerivate osakeste liikuvust pinnal ja sellest tulenevalt ka ülepinget. Kuivas vesinikus on seetõttu reaktsiooni ülepinge suurem [48]. Sellist efekti näeme ilmselt ka käesolevas töös impedantsi vee kontsentratsioonist sõltuvuse korral, kus madalsageduslik poolkaar on märkimisväärselt mõjutatud vee hulgast elektrodil.

Võrreldes 3% H₂O ja 41% H₂O Nyquisti kõveraid ilmneb, et madalal vee kontsentratsioonil, kus on ka madal pO₂ on kesksageduslik poolkaar oluliselt väiksem võrreldes kõrgemal vee kontsentratsioonil mõõdetud kõveraga. See võib indikeerida, et kesksageduslik poolkaar on seotud GDC omadustega – antud juhul sellega, kas GDC on redutseeritud või mitte. Väiksem järjestikuse takistuse R_s väärtus 3% H₂O korral indikeerib, et GDC on erinevates gaasisegudes erineval määral redutseeritud, parema juhtivusega 3% H₂O korral ja kehvem 41% korral ja see mõjutab ka kesksageduslikku polarisatsioonilist takistust. Modelleerimise tulemused kinnitavad ja laiendavad eeltoodud käsitlust.



Joonis 21. Pastast nr 3 valmistatud Ni-GDC elektroodi Nyquisti kõverad erinevatel niiskusesisaldustel, temperatuuril 850 °C ja avatud ahela potentsiaalil.

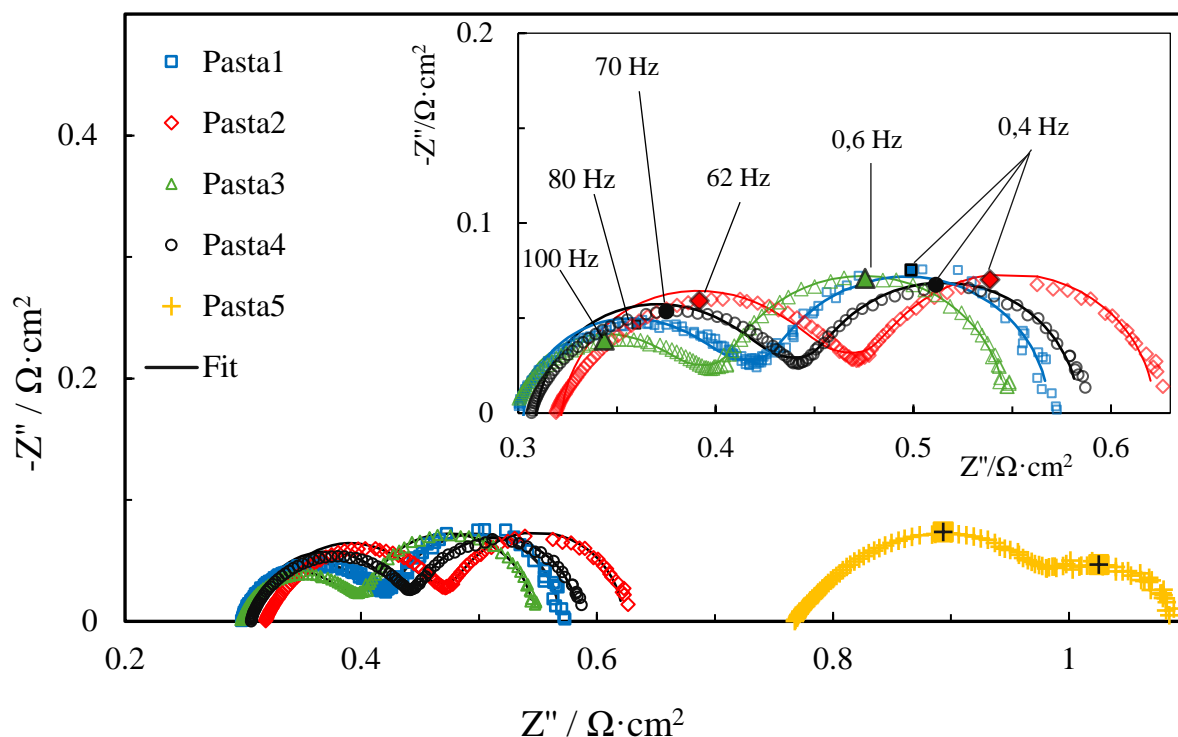
Tabelis 4 on modelleerimisel saadud takistuste ja mahtuvuste väärtused erinevatel niiskusesisaldustel. 97% H₂ gaasikeskkonnas on GDC redutseerunud ja omab suuremat elektronjuhtivust, kui kõrgetel niiskusesisaldustel. Redutseerivas keskkonnas on Ce³⁺ osakaal suurem, millest tulenevad kõrgemad keemilise mahtuvuse väärtused. Niiskusesisaldust tõstes suureneb hapniku osarõhk süsteemis, mille tulemusena GDC oksüdeerub ja keemiline mahtuvus väheneb. Seevastu elektrokeemilise reaktsiooni takistus elektroodi pinnal (R_{reakt}) on 3%-ilisel niiskusesisaldusel ~5 korda suurem kui kõrgematel veesisaldustel, iseloomustades ilmekalt reaktsiooni kineetika sõltuvust vee kontsentratsioonist. Väga kõrgetel vee kontsentratsioonidel (72%) hakkab antud elektrokeemilise reaktsiooni takistus jällegi suurenema. Selle põhjuseks võib olla toodetud vesiniku kogunemine elektroodi pinnale, mis takistab vee ligipääsu reaktsioonipindadele, ning piirab vesiniku difundeerumist elektroodist eemale. Modelleerimisel saadud väärtustest võib järeldada, et impedantsi spektrite kesksageduslik ala kirjeldab elektroodi ja elektrolüüdi piirpinna protsesse ning madalsageduslik limitatsioon on seotud adsorbeerunud veega ja ilmselt siis laetud osakeste massitranspordiga elektroodi pinnal ja ka keemilise mahtuvusega.

Tabel 4. Pastast nr 3 valmistatud Ni-GDC vesinikelektroodiga TOE impedantsi spektrite vee kontsentratsioonist sõltuvuse modelleerimisel saadud DX1 parameetrite väärtused.

H ₂ O (%)	R _{ioon} (Ω·cm ²)	R _{repp,ioon} (Ω·cm ²)	R _{reakt} (Ω·cm ²)	C _{keem} (F/cm ²)	C _{epp,el} (F/cm ²)
3	0,071	0,045	0,655	2,27	0,032
41	0,110	0,067	0,145	1,60	0,045
57	0,128	0,065	0,141	1,27	0,046
72	0,136	0,055	0,150	1,03	0,048

4.4 Mikrostruktuuri mõju elektrokeemilisele jõudlusele

Uuritud elektroodid (pasta 1–4) erinesid teineteisest GDC eripinna ja osakese suuruse poolest (tabel 1). Samuti näitasid SEM pildid mõningate aglomeraatide esinemist erinevate pastade lõikes. Pasta 1, milles GDC osakesed olid kõige suuremad, on dispergeerimine olnud kõige edukam, aga kõige rohkem aglomeraate esines pastas 3. Kõik eelpool toodud efektid mõjutavad ka MIEC elektrokeemilist käitumist. Uuritud süsteemide korral erinevad kõverad põhiliselt kesksagedusliku ala poolest (joonis 22). Madalsagedusliku ala poolkaar on erinevate pastade korral väga sarnane. Pasta 2 ja 4 kõverate kesk- ja madalsageduslikud poolkaared on üpris sarnased, mis on selgitatav sellega, et pasta 4 koostises on 70 wt% kogu GDC massist sama suure eripinnaga GDC pulbrit, mida sisaldas pasta 2. Pastal 3 on võrreldes teistega madalam kesksageduslik poolkaar ning kõige väiksem R_p väärtus (0,27 Ω·cm²).



Joonis 22. Erinevatest lähtepastadest valmistatud Ni-GDC vesinikelektroodiga TOE täiselementide Nyquisti kõverad 41% H₂O ja 59% H₂ gaasikeskkonnas, temperatuuril 850 °C ja potentsiaalil 1,3 V. Pastal 5 on teistest pastadest erinev NiO-GDC vahekord (tabel 1).

Tabelis 5 on kõvarete modelleerimisel saadud parameetrite väärtused. Kõige paremioonjuhtivus ning kõige väiksem takistus elektrood-elektrolüüt piirpinnal (0,07 Ω·cm) on pastal 3. SEM-i piltidelt (joonis 12) on näha, et pasta 3 mikrostruktuuris on kõige rohkem aglomeraate. Kuigi aglomeraatide tõttu on süsteemis vähem GDC ja Ni kokkupuute piirpindasid, võivad aglomeraadid aidata kaasa GDC võrgustiku laiemale ulatusele. Vesinikelektroodide puhul on oluline, etioonjuhtiv võrgustik ulatuks elektrood-voolukollektor piirpinnani, et tagada võimalikult efektiivne oksiidioonide transport. Samuti on pasta 1-st valmistatud elektroodi korral, mille koostises on kõige suuremad GDC osakesed, piirpinna takistus üpris madal.

Pasta 5-st valmistatud elektroodi impedantsi spektri modelleerimisel saadud parameetrite väärtused aitavad hinnata mudeli võimet kirjeldada realistlikult uuritud süsteeme. Pastadest 1–4 valmistatud elektroodide korral on Nyquisti kõverad küllaltki sarnased ja sellest tulenevalt ka mudeli parameetrite väärtused. Pasta 5 koostises on Ni osakaal tunduvalt suurem, mistõttu käitub ta teistest tunduvalt erinevalt. Pasta 5-st valmistatud elektroodi korral on teistest oluliselt

suurem kesksageduslik poolkaar ja väiksem madalsageduslik poolkaar, ning üle 2 korra suurem järjestikune takistus. Mida madalam on GDC osakaal elektroodis, seda ebatõenäolisem on, et moodustub efektiivne ioonjuhtiv võrgustik, mis ulatuks sügavale elektroodi sisemusse (lisa 6). Seda kinnitab modelleerimisel saadud kõrgem R_{ioon} väärtus võrreldes teiste elektroodidega (antud elektroodi korral on efektiivse ioonjuhtiva võrgustiku sügavus väiksem kui teiste uuritud pastade korral ja seetõttu on pikkusühiku kohta takistus suurem). Kõik modelleerimisel saadud andmed on normeeritud elektroodi paksuse kohta (va. elektrolüüt/MIEC piirpinna parameetrid, mis ei sõltu MIEC paksusest). Pasta 5-st valmistatud elektroodi korral on $R_{ioon} \sim 4$ korda suurem ja $C_{ep,el} \sim 4$ korda väiksem võrreldes suurema GDC sisaldusega pastadega.

$R_{ep,ioon}$ iseloomustab elektrolüüt/MIEC piirpinda ja omab madalaimat väärtust pasta 3 korral, mis on kõige suurema eripinnaga pasta. Suurem eripind vähendab selle piirpinna takistust märgatavalt. Vaatamata sellele, et elektroodi sisemuses ilmneb aglomereeritust võib elektrolüüt-elektrood piirpind olla selle elektroodi korral suurim. Üldiselt, kuna dispergeeritus erinevate süsteemide korral ei ole täielik, ei moodustu selle parameetri korral väga süsteemset pilti.

R_{reakt} iseloomustab MIEC pinnal toimuva elektrokeemilise reaktsiooni takistust (vee redutseerumine). Kuna see parameeter on sõltuvuses elektroodi paksusest, siis normeeritud väärtusena omab pasta 5 väikseimat väärtust. Teiste pastade väärtused on lähedased ja mõjutatud aglomereerumise mõjust.

C_{keem} iseloomustab segajuhist (GDC faasist) tulenevat keemilist mahtuvust ja $C_{ep,el}$ mahtuvust elektrood-elektrolüüt piirpinnal. Uuritud vesinikelektroodides kirjeldab C_{keem} GDC võimet salvestada laengut tänu oksiidioonvakantside kontsentratsiooni muutustele struktuuris. Uuritud elektroodide korral on pastast nr 3 valmistatud elektroodi C_{keem} kõige madalam. Elektroodi koostises olevatel aglomeraatidel on väiksem eripind ja hapniku difusioon faasi sisemusse on raskendatud. Kõige kõrgem mahtuvus saadi elektroodi korral mis valmistati pastast nr 2, mis võib olla seotud sellega, et pastast nr 2 saadi suhteliselt hästi dispergeeritud suure eripinnaga süsteem.

Ioonjuhtivust poorses elektroodis võib mõjutada proovi ettevalmistus ja GDC osakese suurus. Hästi dispergeeritud osakesed on paremas kontaktis gaasifaasiga. GDC suurema eripinna korral on ioonjuhtiva võrgustiku moodustumine täiuslikum, mis omakorda vähendab hapnikuiooni difusiooni tee pikkust elektrolüüdist elektroodi sisemusse, tagades sellega parema ioonjuhtivuse. Antud katseseeria korral on pastade GDC faasi dispergeerimine

õnnestunud erinevalt, mistõttu on ka ioonjuhtiva võrgustiku moodustumine erinev pastade lõikes. Seda kinnitavad ka suuremad C_{keem} väärtused paremini dispergeeritud pastade korral.

$C_{epp,el}$ väärtused on kõikide pastade korral sarnaselt mõjutatud GDC vahekihi piirpinna mahtuvusest. Pastade 1–4 korral kätuvad elektrood-elektrolüüt piirpinna mahtuvused väga sarnaselt. Väiksema GDC osakaalu korral elektroodis (elektrood pastast 5) on piirpinna mahtuvus tühine.

Tabel 5. Erinevatest pastadest valmistatud erineva mikrostruktuuriga Ni-GDC vesinikelektroodiga TOE täiselementide impedantsi spektrite modelleerimisel saadud DX1 parameetrite väärtused.

Pasta (nr)	R_{ioon} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_{epp,ioon}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{reakt} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{keem} (F/cm^2)	$C_{epp,el}$ (F/cm^2)
1	0,085	0,087	0,131	2,66	0,017
2	0,104	0,117	0,147	3,20	0,016
3	0,075	0,072	0,139	2,08	0,016
4	0,086	0,104	0,132	2,96	0,016
5	0,368	0,088	0,092	0,159	0,004

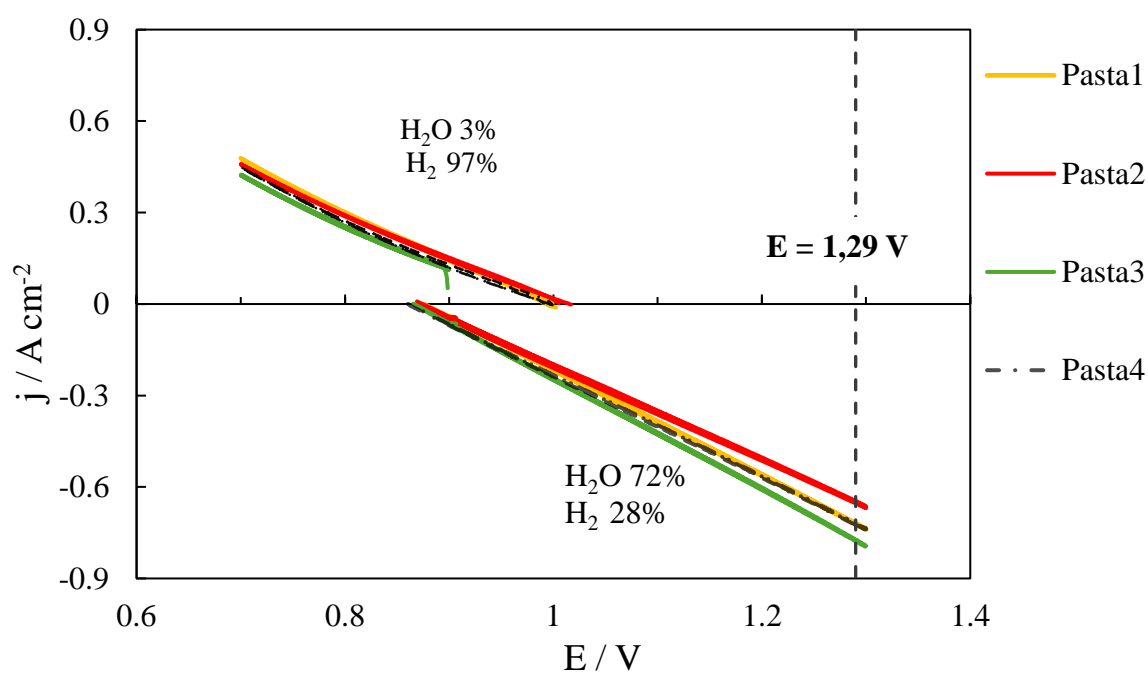
4.4.1 Mikrostruktuuri mõju aktiivsusele

Joonisel 23 on toodud pastadest 1–4 valmistatud Ni-GDC vesinikelektroodiga TOE voolutiheduse väärtused TOKE ja TOEL režiimis 850 °C juures. TOEL režiimis on voolutiheduse väärtused mõõdetud potentsiaalivahemikus OCV–1.3 V ja TOKE režiimis OCV–0,7 V. Tabelis 6 on toodud voolutiheduse (j) väärtused TOEL režiimis (H_2O 72% ja H_2 28%) termoneutraalsel potentsiaalil ($E = 1.29$ V) ning TOKE režiimis (H_2O 3% ja H_2 97%) potentsiaalil 0,7 V.

Pasta 3 on elektrolüüsi režiimis kõige aktiivsem - väiksemate GDC osakeste korral on rohkem kokkupuute pindasid Ni-ga, millel saab vee redutseerumine toimuda. Pasta 1 koostises on küll suuremad GDC osakesed, aga tänu homogensemale mikrostruktuurile on selle aktiivsus samuti kõrge.

Tabel 6. TOE-de voolutiheduse väärtused temperatuuril 850 °C TOEL (H₂O 72% ja H₂ 28%) ja TOKE (H₂O 3% ja H₂ 97%) režiimis erinevatest lähtepastadest valmistatud Ni-GDC elektroodide korral. TOEL režiimis on esitatud voolutiheduse väärtused potentsiaalil 1,29 V ning TOKE režiimis potentsiaalil 0,7 V.

Pasta nr	j (A·cm ⁻²)	
	Keskkond: H ₂ O 72% ja H ₂ 28%	Keskkond: H ₂ O 3% ja H ₂ 97%
1	-0,75	0,48
2	-0,66	0,45
3	-0,79	0,41
4	-0,73	0,45



Joonis 23. Erinevatest pastadest valmistatud Ni-GDC elektroodidega TOE-de voolutiheduste väärtused TOKE ja TOEL režiimis temperatuuril 850 °C.

5. KOKKUVÕTE

Antud magistritöös uuriti tahkeoksiidlemendi Ni-GDC vesinikelektroodi mikrostruktuuri mõju elektrokeemilisele aktiivsusele. Töö käigus optimeeriti uuritavate elektrodipastade disperseerimise protsessi ja paagutusprogrammi, et saavutada võimalikult homogeenne mikrostruktuur. Pastades varieeriti GDC pulbrite osakese suurust ja hulka ning valmistati viis erineva koostisega vesinikelektroodi. Mikrostruktuuri mõju hindamiseks viidi läbi täiselemendi karakteriseerimine impedantspektroskoopia- ja voltamperomeetriaga erinevatel tingimustel: temperatuuridel, potentsiaalidel ja erinevatel vesinikelektroodi ruumis oleva gaasi kontsentratsioonidel. Andmete tõlgendamiseks kasutati segajuhtelektroodi modelleerimiseks välja töötatud ülekandeliinide ekvivalentskeemi.

Elektrokeemiliste mõõtmiste käigus selgus, et uuritud süsteemides sõltub kesksageduslike protsesside aktivatsioon tugevamalt temperatuurist kui madalsageduslikel protsessidel. Samas ei täheldatud elektrokeemiliste reaktsioonide aktiivsuse sõltuvust potentsiaalst. Keskmiste sageduste poolkaared kirjeldavad ilmselt elektrolüüt-vesinikelektrood pindpindade protsesse, seejuures madalsageduslik ala kirjeldab enamjaolt limitatsioone, mis on seotud vee adsorptsiooniga ja laetud osakeste transpordiga adsorbeerunud kihtides katalüsaatori pinnal. Samuti on madalsageduslik limitatsioon mõjutatud GDC keemilise mahtuvusega seotud protsessidest. Mikrostruktuuri mõju hindamisel ilmnes disperseerimise olulisus pastade valmistamisel. Kõige paremini disperseeritud mikrostruktuuriga pastast valmistatud elektroodi korral olid aktiivtsentrite pindpindadel toimuva reaktsiooni takistused kõige madalamad. Samas, suurimad ühikraku voolu väärtused saadi kõige suurema eripinnaga vesinikelektroodi korral. Töö tulemused viitavad, et suutes väikesed osakesed edukalt disperseerida, oleks võimalik saavutada täiselemendile veelgi suurem aktiivsus. Sellisel juhul on elektroodis rohkem kolme faasi pindpinna kokkupuutepunkte, kus elektrokeemiline reaktsioon saab toimuda.

Töö tulemusena saavutati Ni-GDC vesinikelektroodidega TOE-des voolutiheduse väärtused, mis on võrreldavad kommertsiaalsetes rakendustes kasutatavate materjalidega.

7. Summary

In this Master's thesis, the influence Ni-GDC fuel electrode microstructure on electrochemical performance of solid oxide cell was studied. In order to get more homogenous microstructure, dispersion process of electrode pastes and sintering program were optimized. Five different electrode compositions were prepared by varying the GDC powder with different properties. To understand the impact of microstructure, full-cell electrochemical characterization was conducted using impedance spectroscopy and voltammetry under different conditions. The data was interpreted using a transmission line model for mixed-conductor type materials.

The electrochemical measurements show that mid-frequency region processes rate are more temperature dependant than low-frequency ones. Mid-frequency semicircles corresponded to interfacial processes, whereas low-frequency region processes are related to adsorption of water which influences transport of electrochemically active particles and chemical capacitance. The study highlighted the critical role of dispersion of raw powders during paste preparation. The paste with the most homogeneous microstructure exhibited the lowest resistance at electrochemical reaction active sites. However, the electrode made with the smallest GDC particles showed the highest activity, despite inferior dispersion. This suggests that better separation of small particles could further enhance electrochemical performance. This is attributed to an increased number of triple-phase boundary sites where electrochemical reactions take place.

As the result of this current work fuel electrodes that were prepared with optimized preparation steps, achieved high current density values that are comparable to commercially used materials.

Tänuavaldused

Töö autor tänab enda juhendajaid Indrek Kivi ja Gunnar Nurka magitritöö oivalise juhendamise eest ning kahe aasta vältel jagatud väärtuslike teadmiste eest. Samuti tänab autor Alar Heinsaart, kes juhendas magistritööd õppe esimesel aastal. Tänan veel järgnevaid inimesi: Marian Külaviir ja Valdek Mikli (SEM) ning Mait Ainsaar, kes oli oma nõu ja jõuga abiks impedantsi andmete modelleerimisel.

Kirjanduse ülevaade

1. Executive summary – World Energy Outlook 2021 – Analysis. Executive summary – World Energy Outlook 2021 – Analysis; <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021/executive-summary> viimati alla laetud 4.märts.2025
2. Nations, U. World Population Prospects 2019: Highlights. World Population Prospects 2019: Highlights; https://www.un.org/en/desa/world-population-prospects-2019-highlights?utm_source=chatgpt.com&fbclid=IwY2xjawI0DxBleHRuA2FlbQIxMAABHSQ0c-22MzA-GbnrFFCfpJon2Jhb_iKeBdmfwzV4yx8et9yHSvt6tf409A_aem_MGFvlfJbd65vOXLqd85CHA viimati alla laetud 4.märts.2025
3. Ayers, K.E., Marina, O.A. State of the art in low-temperature and high-temperature electrolysis. *MRS Bulletin*. 2024. 49. 1226–1234
4. Colson, C.M., Nehrir, M.H. Evaluating the Benefits of a Hybrid Solid Oxide Fuel Cell Combined Heat and Power Plant for Energy Sustainability and Emissions Avoidance. *IEEE Transactions on Energy Conversion*. 2011. 26. 140–148
5. Hansen, J.T., Mahak, M., Tzanakis, I. Numerical modelling and optimization of vertical axis wind turbine pairs: A scale up approach. *Renewable Energy*. 2021. 171. 1371–1381
6. Jordan, D.C., Kurtz, S.R. Photovoltaic Degradation Rates—an Analytical Review. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2013. 21. 12–29
7. Sitte, W., Merkle, R., toim. High-Temperature Electrolysis: From fundamentals to applications. IOP Publishing; 2023
8. Xu, Y., Cai, S., Chi, B., Tu, Z. Technological limitations and recent developments in a solid oxide electrolyzer cell: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. 50. 548–591
9. Stempien, J.P., Sun, Q., Chan, S.H. Solid Oxide Electrolyzer Cell Modeling: A Review. *Journal of Power Technologies*. 2013. 93
10. Mirzaei, A., Afzali, M., Malek Khachatourian, A., Golmohammad, M. Enhancing sintering behavior and conductivity of YSZ electrolyte by co-doping of ZnO and MnO₂. *Materials Chemistry and Physics*. 2024. 315. 129051
11. Ni, M., Leung, M., Leung, D. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. 33. 2337–2354
12. Laguna-Bercero, M.A. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources*. 2012. 203. 4–16
13. Zhang, J., Lenser, C., Menzler, N.H., Guillon, O. Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500 °C. *Solid State Ionics*. 2020. 344. 115138

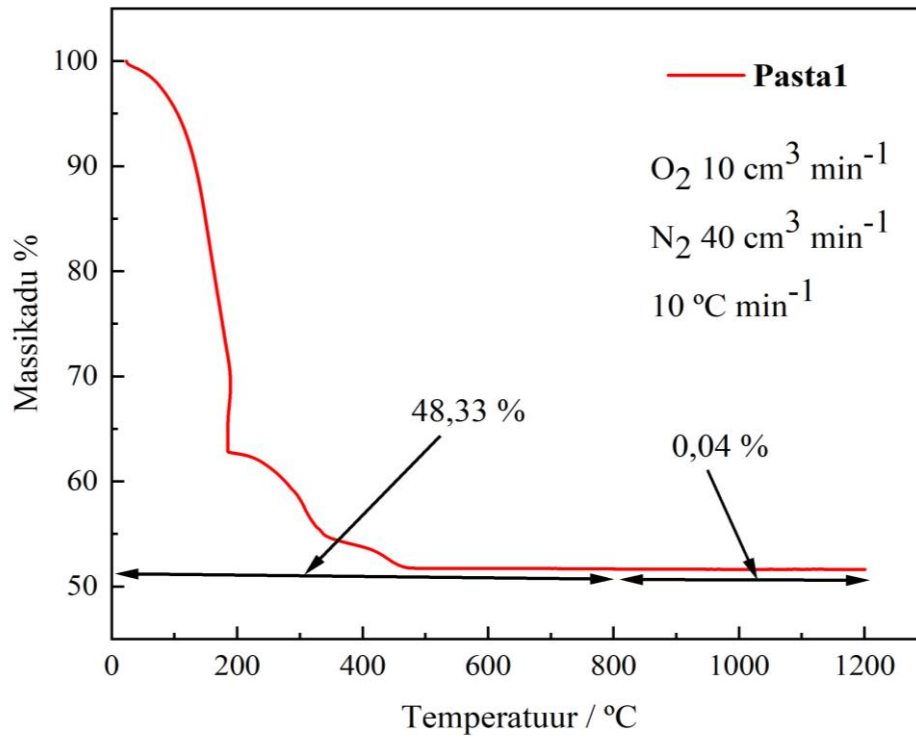
14. Carda, M., Budáč, D., Paidar, M., Bouzek, K. Current trends in the description of lanthanum strontium manganite oxygen electrode reaction mechanism in a high-temperature solid oxide cell. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2022. 31. 100852
15. Zou, G., Feng, W.-C., Song, Y.-F., Wang, G.-X. Recent Advances in Anode Materials of Solid Oxide Electrolysis Cells. *Journal of Electrochemistry*. 2023. 29. 4
16. Vibhu, V., Yildiz, S., Vinke, I.C., Eichel, R.-A., Bassat, J.-M., De Haart, L.G.J. High Performance LSC Infiltrated LSCF Oxygen Electrode for High Temperature Steam Electrolysis Application. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019. 166. F102–F108
17. Cho, A., Ko, J., Kim, B.-K., Han, J.W. Electrocatalysts with Increased Activity for Coelectrolysis of Steam and Carbon Dioxide in Solid Oxide Electrolyzer Cells. *ACS Catalysis*. 2019. 9. 967–976
18. Wang, L., Yu, Y., Gaskell, K.J., Crumlin, E.J., Liu, Z., Eichhorn, B.W., Jackson, G.S. In operando x-ray photoelectron spectroscopy studies of H₂ oxidation and H₂ O electrolysis on gadolinia-doped ceria electrodes. *Journal of Physics: Energy*. 2021. 3. 014004
19. Amaya-Dueñas, D.M., Riegraf, M., Nenning, A., Opitz, A.K., Costa, R., Friedrich, K.A. Operational Aspects of a Perovskite Chromite-Based Fuel Electrode in Solid Oxide Electrolysis Cells (SOEC).
20. Nenning, A., Bischof, C., Fleig, J., Bram, M., Opitz, A.K. The Relation of Microstructure, Materials Properties and Impedance of SOFC Electrodes: A Case Study of Ni/GDC Anodes. *Energies*. 2020. 13. 987
21. Gil, V., Tartaj, J., Moure, C. Chemical and thermomechanical compatibility between Ni–GDC anode and electrolytes based on ceria. *Ceramics International*. 2009. 35. 839–846
22. Steele, B.C.H., Heinzel, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*. 2001. 414. 345–352
23. Hou, X., Jiang, Y., Wei, K., Jiang, C., Jen, T.-C., Yao, Y., Liu, X., et al. Syngas Production from CO₂ and H₂O via Solid-Oxide Electrolyzer Cells: Fundamentals, Materials, Degradation, Operating Conditions, and Applications. *Chemical Reviews*. 2024. 124. 5119–5166
24. Monaco, F., Hubert, M., Vulliet, J., Ouweltjes, J.P., Montinaro, D., Cloetens, P., Piccardo, P., et al. Degradation of Ni-YSZ Electrodes in Solid Oxide Cells: Impact of Polarization and Initial Microstructure on the Ni Evolution. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019. 166. F1229–F1242
25. Holzer, L., Iwanschitz, B., Hocker, Th., Münch, B., Prestat, M., Wiedenmann, D., Vogt, U., et al. Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres. *Journal of Power Sources*. 2011. 196. 1279–1294
26. Kröll, L., De Haart, L.G.J., Vinke, I., Eichel, R.-A. Degradation Mechanisms in Solid-Oxide Fuel and Electrolyzer Cells: Analytical Description of Nickel Agglomeration in a Ni / Y S Z Electrode. *Physical Review Applied*. 2017. 7. 044007

27. Iwanschitz, B., Holzer, L., Mai, A., Schütze, M. Nickel agglomeration in solid oxide fuel cells: The influence of temperature. *Solid State Ionics*. 2012. 211. 69–73
28. Hauch, A., Brodersen, K., Chen, M., Mogensen, M.B. Ni/YSZ electrodes structures optimized for increased electrolysis performance and durability. *Solid State Ionics*. 2016. 293. 27–36
29. Chiodelli, G., Malavasi, L. Electrochemical open circuit voltage (OCV) characterization of SOFC materials. *Ionics*. 2013. 19. 1135–1144
30. Del Olmo, D., Pavelka, M., Kosek, J. Open-Circuit Voltage Comes from Non-Equilibrium Thermodynamics. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*. 2021. 46. 91–108
31. High Temperature Solid Oxide Fuel Cell: Fundamentals, Design and Applications.
32. Puengjinda, P., Nishino, H., Kakinuma, K., Brito, M.E., Uchida, H. Effect of Microstructure on Performance of Double-Layer Hydrogen Electrodes for Reversible SOEC/SOFC. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017. 164. F889–F894
33. Li, H., Li, J., Bodycomb, J., Patience, G.S. Experimental Methods in Chemical Engineering: Particle Size Distribution by Laser Diffraction—PSD. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2019. 97. 1974–1981
34. Particle Size Distribution (PSD). Particle Size Distribution (PSD); <https://www.tudelft.nl/citg/over-faculteit/afdelingen/watermanagement/onderzoek/waterlab/equipment/particle-size-distribution-psd> viimati alla laetud 27.veebbruar.2025
35. Drews, J., Danner, T., Jankowski, P., Vegge, T., García Lastra, J.M., Liu, R., Zhao-Karger, Z., et al. Modeling of Ion Agglomeration in Magnesium Electrolytes and its Impacts on Battery Performance. *ChemSusChem*. 2020. 13. 3599–3604
36. Menczel, J.D., Prime, R.B. Thermal analysis of polymers. 2009
37. Saadatkhah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., Patience, G.S., et al. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2020. 98. 34–43
38. Lazanas, A.Ch., Prodromidis, M.I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Measurement Science Au*. 2023. 3. 162–193
39. Bumberger, A.E., Nenning, A., Fleig, J. Transmission line revisited – the impedance of mixed ionic and electronic conductors. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2024. 26. 15068–15089
40. Lasia, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. Springer New York: New York, NY; 2014
41. Sciazko, A., Miyahara, K., Komatsu, Y., Shimura, T., Jiao, Z., Shikazono, N. Influence of Initial Powder Morphology on Polarization Characteristics of Nickel/Gadolinium-Doped-Ceria Solid Oxide Fuel Cells Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019. 166. F44–F52

42. Mohammed, A., Abdullah, A. Scanning electron microscopy (SEM): A review. Proceedings of the 2018 international conference on hydraulics and pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania. 2018. p. 7–9
43. Adamič, M., Talian, S.D., Sinigoj, A.R., Humar, I., Moškon, J., Gaberšček, M. A Transmission Line Model of Electrochemical Cell's Impedance: Case Study on a Li-S System. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019. 166. A5045–A5053
44. Kusnezoff, M., Trofimenko, N., Müller, M., Michaelis, A. Influence of Electrode Design and Contacting Layers on Performance of Electrolyte Supported SOFC/SOEC Single Cells. *Materials*. 2016. 9. 906
45. Leonide, A., Apel, Y., Ivers-Tiffée, E. SOFC Modeling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy. *ECS Meeting Abstracts*. 2009. MA2009-01. 1439–1439
46. Unachukwu, I.D., Vibhu, V., Uecker, J., Vinke, I.C., Eichel, R.-A., (Bert) De Haart, L.G.J. Electrochemical impedance analysis and degradation behavior of a Ni-GDC fuel electrode containing single cell in direct CO₂ electrolysis. *Journal of CO₂ Utilization*. 2023. 69. 102423
47. Jiang, S.P. Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells – A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. 44. 7448–7493
48. Koomson, S., Lee, C.-G. Effect of water on the anodic overpotential at low currents in a solid oxide fuel cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2021. 882. 115020

LISAD

LISA 1 (TGA)



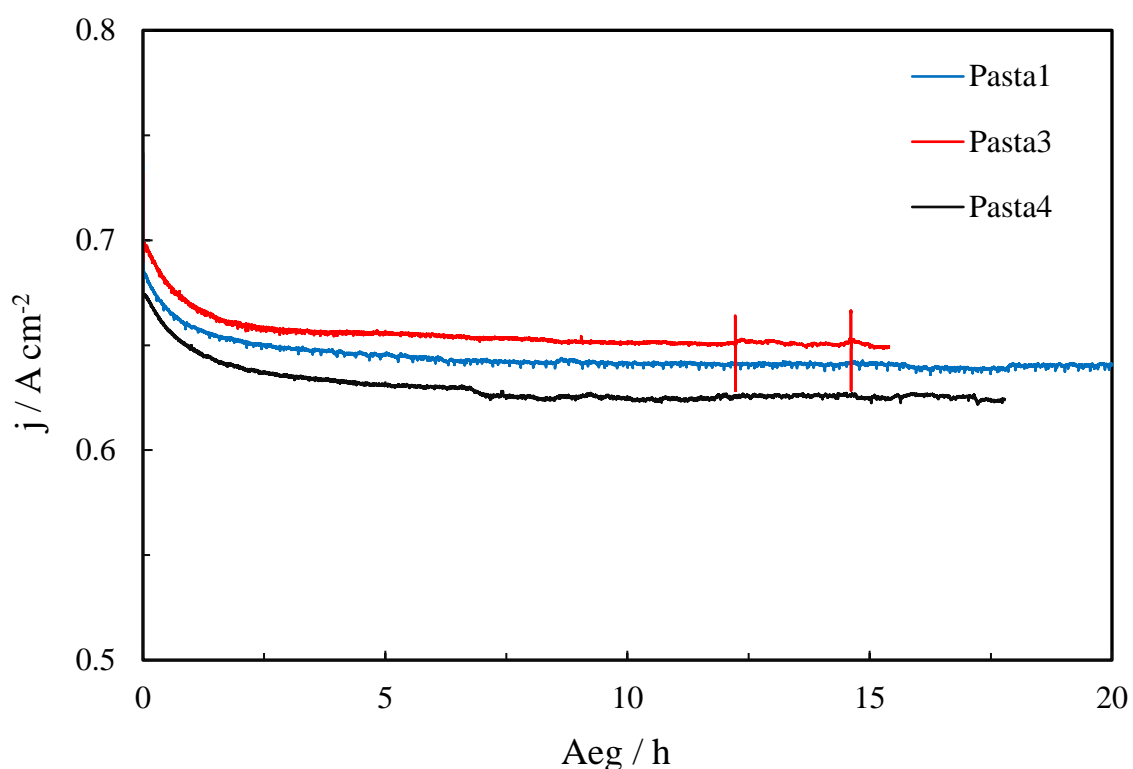
Uuritud Ni-GDC vesinikelektroodi pastast 1 teostatud termogravimeetriline analüüs paagutusprogrammi optimeerimiseks. Nooltega on tähistatud väljapõlenud massi osakaal vastavalt temperatuurivahemikule.

LISA 2 (OCV väärtused)

Erinevate vesinikelektroodide ühikrakkude avatud ahela potentsiaalide väärtused 850 °C juures erinevas gaasikeskkonnas.

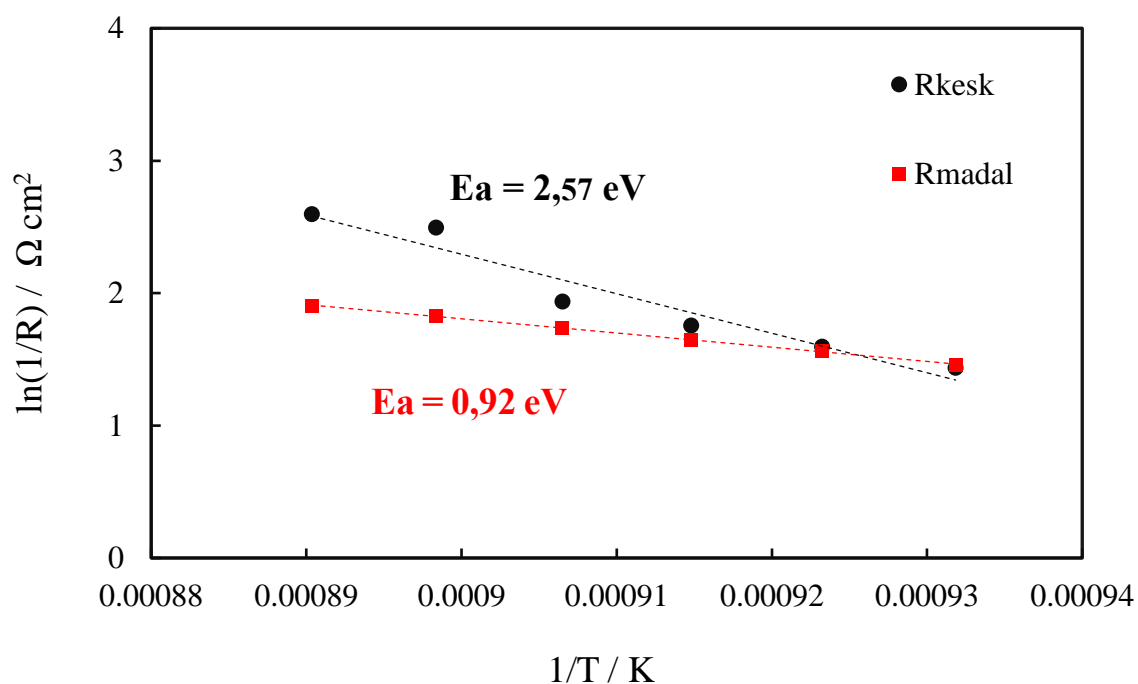
	41% H ₂ O, 59% H ₂	3% H ₂ O, 97% H ₂
Teoreetiline OCV	0.94	1.09
Pasta 1	0.92	1.01
Pasta2	0.92	1.02
Pasta 3	0.92	1.01
Pasta 4	0.92	1.00

LISA 3 (Täiselementide tabiliseerumine TOEL režiimis)



Uuritud Ni-GDC vesinikelektroodidega täiselementide stabiliseerimine konstantsel potentsiaalil (1,3 V) 41% H₂O 59% H₂ gaasikeskkonnas temperatuuril 850 °C. Vesinikelektroodide valmistamiseks kasutatud pastade nimetused on toodud joonisel.

LISA 4 (Arrheniuse sõltuvus aktivatsioonienergiate arvutamiseks)



Uuritud Ni-GDC vesinikelektroodi (pasta nr 3) kesk- ja madalsagedusliku ala takistuse Arrheniuse sõltuvus ning vastavad aktivatsioonienergiad 41% H₂O 59% H₂ gaasikeskkonnas ja potentsiaalil 1,3 V.

LISA 5 (Aktivatsioonienergiad)

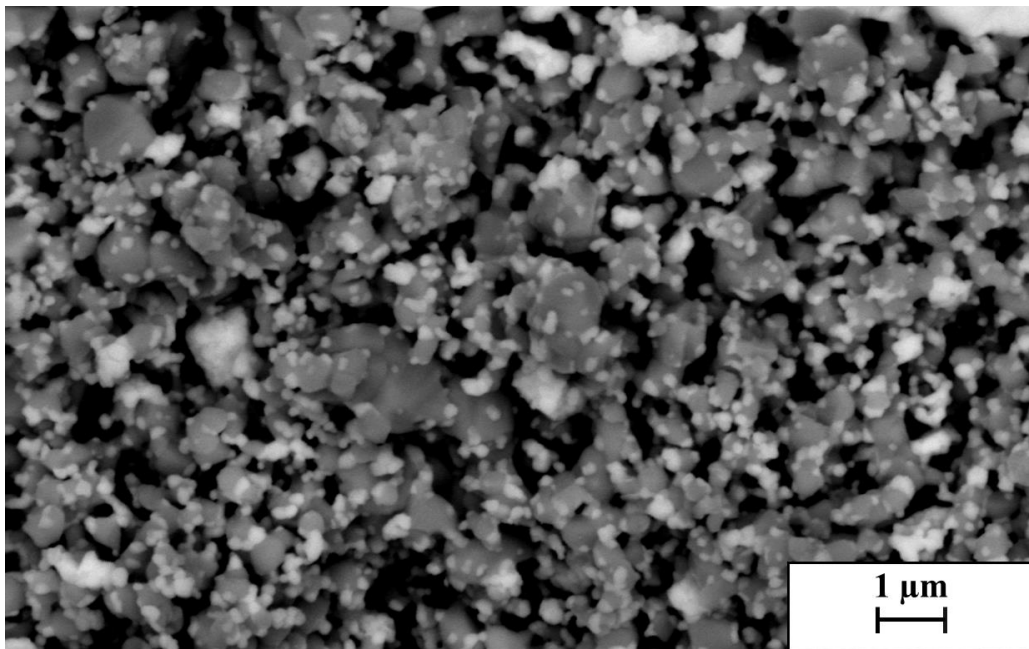
- a) Keskagedusliku ala aktivatsioonienergiad (eV) erinevatel niiskusesisaldustel potentsiaalil 1,3 V.

	41% H ₂ O	57% H ₂ O	72% H ₂ O
Pasta 1	1,60	1,64	1,57
Pasta 2	1,35	2,46	1,88
Pasta 3	2,57	2,05	2,46
Pasta 4	1,65	1,96	1,31

b) Madalsagedusliku ala aktivatsioonienergiad (eV) erinevatel niiskusesisaldustel potentsiaalil 1,3 V.

	41% H ₂ O	57% H ₂ O	72% H ₂ O
Pasta 1	1,04	1,13	1,09
Pasta 2	1,26	1,22	1,63
Pasta 3	0,92	1,01	1,22
Pasta 4	0,78	1,06	1,40

LISA 6 (Vesinikelektroodi pasta 5 SEM-i pilt)



SEM-i pilt 1250 °C juures paagutatud NiO-GDC vesinikelektroodi (pasta 5) ristlõigetest. Joonisel (a) on pilt elektroodist mis valmistatud pastast 1; (b) pastast 2; (c) pastast 3 ja (d) pastast 4 (tabel 1).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, **Elisabeth Kaldvee**,

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose **Ni-GDC** vesinikelektroodi **mikrostruktuuri mõju tahkeoksiidelemendi elektrokeemilisele aktiivsusele**

mille juhendajad on Indrek Kivi ja Gunnar Nurk

1. reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada Tartu Ülikooli digitaalarhiivi kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;
2. annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi 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;
3. olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;
4. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Elisabeth Kaldvee

26.05.2025