

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
KEEMIA INSTITUUT

Kaur Kattai

**BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} MEMBRAANIDE SÜNTEES JA
KARAKTERISEERIMINE**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: Ph.D Gunnar Nurk

Tartu 2015

Sisukord

1. Sissejuhatus.....	4
2. $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ omadused	6
2.1. $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ struktuur	6
2.2. Ioondefektide teke $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ struktuuris ja veega laadumine	7
2.3. Prootonjuhtivus.....	8
2.4. Ütriumi kontsentratsiooni mõju $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ omadustele	9
2.5. Ruumlaengu efekt.....	10
2.6. Prootonite lõksustumine	11
3. $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ sünteesimeetodid.....	12
3.1. Tahkefaasisüntees	12
3.2. Glütsiin-Nitraad süntees	13
3.3. Modifitseeritud Pechini protsess	13
3.4. Ultrahelipihustuspürolüüs.....	14
3.5. Leekpihustuspürolüüs.....	14
3.6. Lahusest sadestamine	15
4. Membraani süntees	16
4.1. Termiline töötlus	16
4.2. Paagutamine ZnO kaasabil	16
4.3. Paagutamine NiO kaasabil	17
5. Analüüsimeetodid	17
5.1. Termogravimeetria	17
5.2. Röntgendifraktsioonanalüüs	18
5.3. Impedantsspektroskoopia	19
6. Materjal ja meetodika	22
6.1. Kasutatud lähteained	22
6.2. Tahkefaasisüntees.....	22
6.3. Ultrahelipihustusmeetod.....	23
6.4. Reaktiivne paagutamine	24
6.5. Elektrokeemilised mõõtmised	24

6.6. Analüüsitehnika	25
7. Tulemused ja arutelu	25
7.1. Tahkefaasisüntees	25
7.2. BaY _{0,1} Zr _{0,9} O _{3-δ} süntees ultrahelipihustuspürolüüsi meetodil	25
7.3. Reaktiivne paagutamine	27
7.4. Membraanide röntgendifraktsioonanalüüs	27
7.5 Membraanide tihedused.....	31
7.6 Membraanid SEM-i analüüs.....	32
7.7 Membraanide juhtivuste ja aktivatsioonienergiate määramine	33
7.8 Membraanide juhtivuste ja ativatsioonienergiate sõltuvus mikrostruktuurist.....	36
Kokkuvõte.....	41
Tänuavaldused	42
Summary	43
Kasutatud kirjanduse loetelu.....	44
Lisad.....	49

1. Sissejuhatus

Globaalne energianõudlus on viimase 150 aasta vältel tõusnud pidurdamatult tänu tööstuse kiirele arengule ja rahvastiku kasvule. Kõik märgid näitavad, et energiavajadus jätkab kiiret tõusu ka tulevikus ning 2030. aastaks on see 50% suurem praegusest. Enamik (80%) maailmas vajaminevat energiat toodetakse kivisöest, naftast ja gaasist – kõik need on fossiilsed kütused, mis on moodustunud umbes 500 miljonit aastat tagasi süsinikurikastest looma- ja taimejäänustest. Fossiilsed kütused on taastumatu ressurss ja paratamatult ühel päeval varud lõpevad. Fossiilsetest kütustest energia tootmisel tekib hulgaliselt süsinikdioksiidi, mis on kasvuhoonegaas ja selle mõju keskkonnale peetakse üha suuremaks ning keskkonda paisatavat kogust üritatakse oluliselt piirata. Seetõttu on hakatud järjest enam tähelepanu pöörama erinevatele taastuenergiatehnoloogiatele, kuid tehnoloogia arendamine ja tegevuse alustamise kulud on küllaltki kõrged [1]. Üheks atraktiivseks arendussuunaks peetakse ka kütuseelementide tehnoloogiat ja selles valdkonnas on viimastel aastatel tehtud suuri edasiminekuid.

Kütuseelement on keemilise energia elektrienergiaks muundamise seade. Kütuseelemendis tekib elekter elektrokeemilise reaktsiooni käigus, kus oksüdeerija ja redutseerija reageerivad, moodustades vee ja elektrilise potentsiaalierinevuse elektroodide vahel. Erinevalt sisepõlemismootoritest, kütust ei põletata otseselt saamaks soojusenergiat, mis muundatakse mehaaniliseks ja seejärel vajadusel elektriliseks energiaks, vaid elektrienergia vabastatakse elektrokatalüütilisel reaktsioonil. See võimaldab kütuseelementidel olla väga energiatõhusad, eriti, kui reaktsiooni poolt tekitatud mõningane jääksoojus ära kasutada vee soojendamiseks [2].

On olemas mitmeid erinevaid kütuseelemenditüüpe, kuid kõik koosnevad kolmest põhikomponendist – elektrolüüdist, katoodist ja anoodist. Reaktsioonid, mis toodavad elektrit, toimuvad elektroodidel. Igal kütuseelemendil on ka tahke või vedel elektrolüüt, mis kannab ioone ühelt elektroodilt teisele. Elektrolüüt peab võimaldama ainult vastavatelioonidel liikuda elektroodide vahel. Kui vabad elektronid või muud osakesed liiguvad läbi elektrolüüdi, siis põhjustab see lühistumist ja vähendab ühikraku efektiivsust [3].

Prootonjuhtkeraamikal on ainulaadsed prootontransportomadused, mis võimaldab neid rakendada keskmistemperatuursetes kütuseelementides, elektrolüüserites, vesiniku eraldamise membraanides ning erinevates membraanreaktorites keemiliseks sünteesiks. Alates keraamiliste prootonjuhtide avastamisest 20 aastat tagasi ja sellele järgnenud suurest huvist antud valdkonna vastu on tehtud suuri edasiminekuid ning arusaamad nendes materjalides toimuvast on muutunud

selgemaks. Parimateks keraamilsteks prootonjuhtideks peeti algul dopeeritud baariumtsearaate, aga need polnud kasutatavates keskkondades keemiliselt piisavalt stabiilsed. Teiseks potentsiaalseks keraamiliseks juhiks peeti dopeeritud baariumtsirkonaate, mille paagutamine homogeeneks membraaniks on osutunud väga keeruliseks. Enamik teisi uuritud prootonjuhtkeraamilisi materjale näitasid kas palju madalamat juhtivust või halba keemilist stabiilsust [4-7]. Hiljuti on toimunud kaks suuremat läbimurret, mis on teinud võimalikuks mõistlike kuludega vajalike omadustega keraamiliste prootonjuhtide tootmise. Esiteks on jõutud arusaamale, et baariumtsearaat ja baariumtsirkonaat moodustavad tahke lahuse ($\text{BaCe}_x\text{Zr}_{y-x}\text{Y}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ –s, kus y väärtus jääb 1 ja 0,8 vahele ja x väärtus 0 ja y vahele), mis on teinud võimalikuks kohandada mehaanilisi, keemilisi ja iontranspordiomadusi erinevate rakenduste jaoks [1, 2] Teiseks, tahke aine reaktiivse paagutamise avastamine on teinud võimalikuks tihedate ning faasipuhaste membraanide paagutamise mõistlikel temperatuuridel [4].

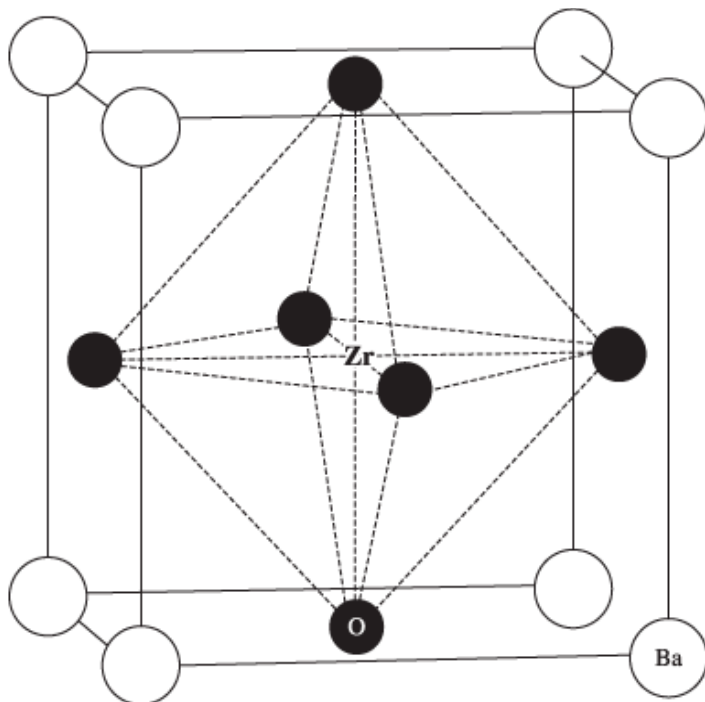
Kuna puhtafaasilise $\text{BaY}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$ homogeenne membraani saamine on siiski veel küllalt keeruline ja kallis, siis toetudes eeltoodule, on käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks $\text{BaY}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$ nanopulbri valmistamine ultrahelipihustuspürolüüsi meetodil, saadud pulbrist puhtafaasiliste membraanide valmistamine ja mitmekülgne karakteriseerimine.

2. BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} omadused

2.1. BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} struktuur

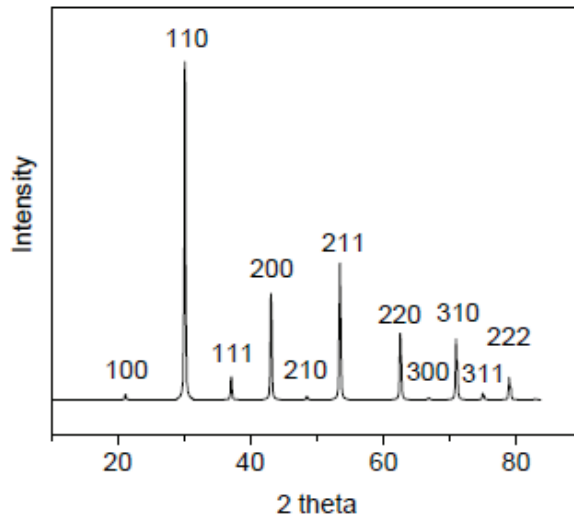
Baariumtsirkonaat on kuubikukujulise ühikrakuga perovskiit, mis kuulub dopeerimata kujul Pm-3m ruumigruppi võrekonstandiga 4.1973Å [5]. Algselt kasutati sõna “perovskiit” kirjeldamiseks haruldast mineraali CaTiO₃, kuid nüüd kasutatakse seda sarnase kristallstruktuuriga oksiidide nimetamisel.

Perovskiitse struktuuri üldvalem on ABO₃, kus A-katioon on metall laenguga +2 või +3 ja B-katioon laenguga +4 või +3. A-katioonid asuvad ühikraku nurkades ja B- katioonid ühikraku keskel. Oksiidioonid asuvad ühikraku iga külje keskel.



Joonis 1. Ideaalse perovskiitse BaZrO₃ struktuur

Tänu kuubikukujulisele sümmeetriale on baariumtsirkonaadi röntgendifraktogramm (XRD) kergesti äratuntav.



Joonis 2. Baariumtsirkonaadi röntgendifraktogramm.

Perovskiidne struktuur võimaldab väga palju variatsioone keemilises koostises ning tänu sellele on sellistel materjalidel palju erinevaid võimalusi omaduste varieerimiseks ja sellest tulenevalt mitmeid kasulikke tehnoloogilisi rakendusi nagu: termoelektrikud, katalüsaatorid, kütuseelemendi elektrolüüdid, ülijuhid jne.

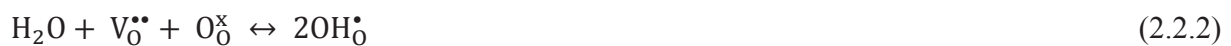
Samuti on olemas ka perovskiidseid kompleksoksiide, mis sisaldavad ühikrakus kahte erinevat B katiooni ja sellest tulenevalt võib moodustuda väiksema korrapäraga unikaalsete omadustega struktuure [6].

2.2. Iondefektide teke $\text{BaY}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$ struktuuris ja veega laadumine.

Perovskiidi struktuuris saab läbi viia A või B asendi katiooni osalist asendamist teise elemendiga ehk dopeerimist, näiteks asendades +4 B-asendi katiooni +3 katiooniga või A-asendi +2 katiooni +1 katiooniga. Baariumtsirkonaadi puhul neljavalentne tsirkooniumioon (B-element) asendatakse osaliselt kolmevalentse ütriumiga, et luua oksiidioonvakantsid. Suure dopandi kontsentratsiooni korral tekib olukord, kus oksiidiooni vakantsid muutuvad domineerivaks.



Kuivas keskkonnas, nagu üleval olevas võrrandis (2.2.1), pakuvad positiivse efektiivse laenguga oksiidioonvakantsid laengukompensatsiooni väiksema (võrreldes asendatava iooniga) positiivse laenguga ehk negatiivse efektiivse laenguga aktseptordopantidele. Veega küllastunud keskkonnas kompenseerib tekkiv positiivse efektiivse laenguga hüdroksiidioon negatiivse efektiivse laenguga aktseptordopantide laengut. Prootonite liitumine kristallvõresse on eksotermiline reaktsioon [6]. Prootonite liikuvus oksiidioonide vahel võimaldab prootonjuhtivust. Oksiidioonidefektide laadumine veega on väljendatav järgneva Kröger-Vink võrrandiga:



Prootonid ei ole osa algsest struktuurist, kuid esinevad defektidena tasakaaluolekus vesiniku või veeauru keskkonnas. Tänu negatiivsele entalpiale ja hüdratatsioonientroopiale, toimub kõrgematel temperatuuridel dehüdratatsioon ehk prootonite väljumine võrest [6]. Äärmiselt oksüdeerivates tingimustes tekivad kõrgetel O₂ osarõhkudel hapniku lahustumise tõttu elektronaugud. Elektronaukude teke koos prootonite väljumisega võrest kõrgetel temperatuuridel viib elektroonse juhtivuse tekkimiseni.



2.3. Prootonjuhtivus

Mitmed uurimused on näidanud, et tsearaadil ja tsirkonaadil põhinevad perovskiidid võivad omada märkimisväärselt häid prootonjuhtivusi [7, 8]. Üldises mõttes on aktsepteeritud, et prootonjuhtivus perovskiidides toimub läbi Grotthuse'i mehhanismi.

Grotthuse mehhanismi korral difundeerub prooton ionide ümberorientatsiooni tõttu protoni hüppamisega hapnikult temaga külgnevale hapnikule. Atomistlikud simulatsioonid [8] on näidanud, et prootontransport võib olla peaaegu barjäärivaba protsess. M-O-M ühendis toimub protoni orientatsioon ümber oksiidiooni. Protoni ülekandeks peab võreenergia muutuma nii, et protsessis osalevate oksiidioonide ümber oleks sarnane keskkond. Protoni hüppamise ajal säilib vastuvõtva iooni O-H side ning moodustub samal ajal uus O-H side kõrvaloleva oksiidiooniga. Protoni ülekanne toimub läbi mehhanismi, kus sideme moodustamisega käib kaasas ka teise sideme lõhkumine.



Ioonsete ühendite juhtivus on võrdeline liikuvate ionide kontsentratsiooniga, n , mis kannavad laengut, q , ja mille liikuvus on μ . Liikuvate ionide kontsentratsiooni saab kontrollida võredefektide kontsentratsiooni kaudu, aga ionide mobiilsus sõltub suuresti materjali omadustest ja temperatuurist.

$$\sigma = n\mu q \quad (2.3.2)$$

Mobiilsus μ on lisaks seotud Nernst-Einstein diffusiooniteguriga:

$$\mu = \frac{qD}{kT} \quad (2.3.3)$$

kus q on osakese elektriline laeng, D diffusiooni konstant, k Boltzmann'i konstant ja T absoluutne temperatuur.

2.4. Üttriiumi kontsentratsiooni mõju $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ omadustele

Kuna üttriiumi kontsentratsioonist sõltub oksiidioonvakantside $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ kontsentratsioon, siis peaks ka prootonite kontsentratsioon ja prootonjuhtivus sellest sõltuma ehk üttriiumi kontsentratsiooni tõstmisel peaks prootonjuhtivus kasvama. Üttriiumdopeeritud baariumtsirkonaadi puhul on aga leitud, et kui üttriiumi moolprotsent on suurem kui 50, siis on väga raske saada faasipuhast ainet, kus ei oleks teisi faase nagu Y_2O_3 ja $\text{Zr}_x\text{Y}_{x-1}\text{O}_{3-q}$ [9].

Kristallilist stabiilsust ABO_3 perovskiidi oksiidides väljendatakse Golschmidt'i tolerantsi faktoriga (t):

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.4.1)$$

Kus R_A ja R_B on vastavalt A ja B katioonide ioonraadiused ning R_O on hapniku ioonraadius. Stabiilne perovskiidi struktuur saadakse, kui t jääb 0,75 ja 1,0 vahele. Kuubikukujulise sümmeetria puhul on täheldatud samuti, et t väärtus võib olla 0.95-1.04 vahemikus. Ühendid omavad enamasti tolerantsi faktorit 0.75-0.9 vahel ning tänu A-O ja B-O sidemete pikkuste vahelisele erinevusele tekib kristalliline rombikujuline sümmeetria [10]. Dopeerimata baariumtsirkonaadi tolerantsifaktor on 1, mis näitab ideaalset perovskiidi struktuuri. Üttriiumi kontsentratsiooni tõstmisel nullist kuni kuuekümneme moolprotsendini täheldati t väärtuse langust 1

kuni 0.948. Edasisel üttriiumi kontsentratsiooni kasvamisel täheldati võreparameetrite tõusu. Kõik need järeldused viitavad sellele, et suurema üttriiumi kontsentratsiooni korral, kui 50 moolprotsenti, ei ole üttriium seotud baariumtsirkonaadi perovskiitsesse struktuuri, vaid esineb teistes faasides. On leitud, et üttriiumi kontsentratsiooni tõstes saab materjalis luua küll suurema prootonkontsentratsiooni, kuid prootonjuhtivuse parandamiseks pole kasulik Y kontsentratsiooni tõsta üle 20mol% [9] kuna domineerima hakkavad prootonjuhtivust takistavad efektid nagu näiteks prootonite lõksustumine, millest tuleb juttu peatükis 2.6..

2.5. Ruumlaengu efekt

Viimastel aastatel on kirjanduses üha rohkem spekulieritud, et kõrge terade-piirpinna takistus prootoni transpordile BZY-s võib olla põhjustatud niinimetatud ruumlaenguefektist [11]. Prootonite kontsentratsioon (laengu kandjad) BZY-s väheneb terade-piirpinna lähedal, kus kaks erinevate orientatsioonidega kristalli kokku puutuvad. Piirpinna lähedale tekkivast erinevast laengutihedusest (võrreldes tera sisemusega) tingituna on tera-piirpindade lähedal prootontransport häiritud.

Kjølseth on hiljuti avalikustanud huvitavad eksperimentaalsed tulemused 10 mol% Y doopeeringuga BZY materjali kohta, kus tera-piirpinna juhtivus (juhtivus läbi piirpinna), σ_{tera} , kasvab natukene, kui vähendada hapniku osarõhku, P_{O_2} , redutseerivas keskkonnas, kuid elektrolüüdi faasi juhtivus, σ_{el} , jääb sealjuures konstantseks [12]. Sellised tähelepanekud on kvalitatiivselt kooskõlas sellega, milliseid efekte oodatakse ruumlaengu korral terade-piirpindade juures – redutseerivas keskkonnas 10 mol% üttriiumdoopeeringuga BZY-s tekkivad elektronid kogunevad ruumlaengutsoonides, et kompenseerida katioonide positiivset laengut, väljendudes parema elektronjuhtivusega ruumlaengutsoonides võrreldes üldise faasi sisemuse juhtivusega. Selle tulemusena tera-piirpinnad võivad moodustada segajuhtivuse ning näidata juhtivuse sõltuvust hapniku osarõhust, kuigi üldiselt on valdav endiselt ioonjuhtivus. Tera-piirpindade elektronjuhtivuse uurimisel on leitud, et Sr-dpoeeritud LaGaO_3 puhul on prootonjuhtivus häiritud tõepoolest ruumlaenguefektide tõttu terade-piirpinnal. Lisaks on ka Iguchi näidanud, et 5mol% üttriiumdoopeeringuga BZY impedantsi mõõtmisel tera-piirpinna takistus vähenes, kui vahelduvvoolu amplituud suurenes 0.1V kuni 2.5V-ni ja muutus tagasi algsele väärtusele, kui taastati endine amplituud [13]. Sellisel juhul saadi madalam taksituse väärtus, kui vahelduvvoolu

amplituud ületas ruumlaenguefektist terade piirpinnale tekkinud aktivatsioonibarjääri. Tuginedes nendele eksperimentaalsetele vaatlustele väitsid mõlemad autorid, et suur takistus terade-piirpindadel BZY-s on tingitud prootonite väiksemast kontsentratsioonist ruumlaengu tsoonis [14].

2.6. Prootonite lõksustumine

Et saada prootonite liitumine perovskiitsesse struktuuri, peavad kasutatavad dopandid olema suurema negatiivse laenguga (või teisisõnu väiksema positiivse laenguga) võrreldes asendatavate osakestega [15]. Need asendatud negatiivse efektiivse laenguga (asendatava katiooni suhtes e. dopanti ümbritseva võre suhtes) osakesed koos ümbritsevate pingefektidega võivad lõksustada prootoneid ja takistada nende kauglevi. Lõksustumise efekti tekkimiseks, peab võres olema lõksu kohti oluliselt rohkem, kui liikuvaid kohti (antud juhul hüdroksüülrühmi ehk prootoniga hapnikke). Kirjanduses on uuritud $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ja arutletud, et see sisaldab ühe mooli kohta 0.2 mooli ütriumit, mis tähendab, et 6,7% hapniku aatomitest esineb hüdroksüülrühmana (doonoritena vesiniksidemetes). Ütriumi juhusliku jaotumisega, 36% hapniku aatomitest moodustavad YOM kompleksi (M on Zr või Y) ning ülejäänud hapnikud moodustavad ZrOZr kompleksid. Seega, on $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -s olemas rohkem lõksukohti (hapniku aatomid Y kõrval) kui liikuvaid kohti, mis toetab lõksustumise efekti tekkimist [16].

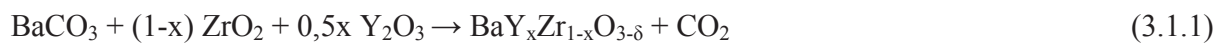
Eelnevad eksperimentaalsed tõendid, mis toetavad lõksustunud prootonite olemasolu Yb-dopeeritud SrCeO_3 -s, on avaldatud toetudes neutronite hajumisel saadud eksperimentaalsetele andmetele [17]. Järgnevad arvutuslikud uuringud atomistlikul tasandil on toetanud prootonite lõksustumise esinemist dopandi ümbruses [18]. Hiljutised neutronhajumise meetodit kasutavad uuringud on keskendunud just atomistlikule prootontranspordile dopeeritud baariumtsirkonaadis. Kuigi on saavutatud mõningaid uusi teadmisi, pole ikka veel lahendatud küsimus võimalike lõksu kohtade üle. Makroskoopiliselt avaldab prootoni lõksustumine ennast Arrheniuse sõltuvuse tõusu muutuses. See tähendab, et prootoni liikumise nähtav aktivatsioonienergia temperatuuri kasvades väheneb [19]. Seni puuduvad kindlad tõendid, et lõksustumine sellisel kujul aset leiab, kuna püüdlused hinnata prootonite difusioonidünaamikat dopeeritud BaCeO_3 juhtivuse mõõtmistel, viisid fikseeritud aktivatsioonienergia väärtusteni ning sellest tulenevalt eksisteerib vastuolu atomistlikes simulatsioonides uuritud lõksustumise efektidega [16].

3. BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} sünteesimeetodid

3.1. Tahkefaasisüntees

Tahkefaasisüntees on kõige lihtsam ja tavalisem meetod kompleksoksiidide sünteesiks. Tahkefaasisünteesi põhimõtteks on kahe mittelenduva oksiidpulbri kuumutamine, mis omavahel reageerides moodustavad uue kompleksoksiidi. Enamasti kasutatakse selleks kõrget temperatuuri (500-2000°C), mis on vajalik, et ületada algainete võreenergia tänu millele saaks toimuda katioonide difusioon ja uute faaside teke. Reaktsiooni toimumiseks mõistliku aja jooksul soovitab Tamman-i reegel temperatuuri, mis on 2/3 madalama reagenti sulamistemperatuurist. Puhta faasi saamiseks tuleb tavaliselt produkti peenestada ja paagutada mitu korda. Seda seetõttu, et tahkefaasireaktsioonid toimuvad ainult kristallide piirpinnal ning reaktsiooni toimumiseks peavad reagentid difundeerima faasi sisemusest piirpinnale, mis aga võtab aega. Protsessi kiirendamiseks pressitakse pulbrist tavaliselt hüdraulilise pressi abil tabletid, kus omavahel on kontaktis rohkem kristalle. Vaatamata sellele, et tahkefaasisünteesimeetod on lihtne ja kergesti teostatav on sellel ka mõned olulised puudused. Korduvad paagutamised kõrgel temperatuuril ja pulbri homogeniseerimine võivad viia soovitud ühendite koguste vähenemisele. [20]. Samuti võib vahepealse peenestamise käigus peenestatavasse segusse sattuda peenestussüsteemi komponente.

BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} tahkefaasisünteesil toimuvat reaktsiooni kirjeldab järgnev summaarne võrrand:



BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} sünteesiks tahkefaasisünteesi meetod kõige paremini ei sobi, sest selliselt saadud BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} pulber on küllaltki suureteraline ja sellest gaasitiheda membraani saamine on keeruline. Samuti võib kõrgetel temperatuuridel pulbris olev BaO aurustuda. Tahkefaasi sünteesil on saadud juhtivuse aktivatsioonienergiaks 0,64 eV (5% vesinikku sisaldava argooni keskkonnas) [21].

3.2. Glütsiin-nitraat süntees

Glütsiin-nitraatide põletamise sünteesiprotsess on üldiselt kiireim viis kristalsete oksiidipulbrite saamiseks. Selles protsessis moodustab glütsiin metalliioonidega komplekse ja käitub kütusena põlemisreaktsioonil. Tulenevalt glütsiini unikaalsele iseloomule on tal nii karboksüülhappe-, kui ka aminorühm, mis võimaldab tal moodustada sidemeid eri suurusega metalliioonidega. Glütsiin-nitraat põlemisprotsess väldib teiste faaside moodustumist ja saaduseks on soovitud pulber, mis on tänu kiirele reaktsioonile ja kõrgele temperatuurile (leegi temperatuur 1000-1400°C) koostiselt küllaltki homogeenne. Krisallilise pulbri saamiseks tuleb glütsiin ja nitraadid (tavaliselt suhtele 1:2 või 1:3) lahustada minimaalases koguses deioniseeritud vees. Seejärel vesilahus dehüdreerida kuumal pliidel (150°C). Pärast täielikku vee aurustumist viskoosne vedelik süttib ja moodustub soovitud pulber. Saadud pulbrit järelkuumutatakse ahjus, et saada hästi kristaliseerunud produkt. Glütsiin-nitraat süntees ei sobi väga hästi oksiidide sünteesiks metallidest millel on mitu oksüdatsiooniastet. Sellised metallid võivad ägedalt süttida ja tänu sellele tekitada stöhhiomeetrilisi muutusi oksiidipulbris. [22].

BaY_{0,1}Zr_{0,9}O_{3-δ} sünteesiks sobib glütsiin-nitraat meetod küllaltki hästi sest selliselt valmistatud pulber on piisavalt peeneteraline ja homogeenne, et valmistada gaasitihe membraan. Glütsiin-nitraat sünteesi produktist valmistatud membraani prootonjuhtivuse aktivatsioonienergiateks on mõõdetud 0,45 eV (vesinikku sisaldava lämmastiku keskkonnas p_{H₂O} = 0,03 atm) [23].

3.3. Modifitseeritud Pechini protsess

Modifitseeritud Pechini protsess on tõhus meetod sünteesimaks väga homogeenseid ja kõrgdispergeeritud oksiidseid materjale. Sünteetilise protsessi käigus viiakse metalli soolad või alkooksiidid etüleenglükooliga sidrunhappe lahusesse. Moodustunud sidrunhappe kompleksid tasakaalustavad erinevate ionide käitumist lahuses, mille tulemusena on ioonid lahuses paremini jaotunud ja hiljem saadav produkt on homogeensem. Etüleenglükooli ja sidrunhappe polükondensatsioon algab 100°C juures põhjutades tsitraatgeeli moodustumise. Temperatuuri jõudmisel 400°C juurde algab polümeermaatriksi oksüdatsioon ja pürolüüs, mis viib amorfsete oksiidide ja/või karbonaatide tekkimiseni. Edasise produkti kuumutamise tulemusena moodustub kõrge homogeensuse ja dispersiooniastmega pulber [24].

Modifitseeritud Pechini protsess sobib $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ sünteesiks, sest selle meetodiga on võimalik sünteesida väga homogeeniseid ja kõrgdispergeeritud oksiidseid materjale, millest on võimalik valmistada gaasitihedaid membraane. Modifitseeritud Pechini protsessi sünteesiproduktist valmistatud membraani protonjuhtivuse aktivatsioonienergiateks on mõõdetud 0,62 eV (vesinikku sisaldav (10% H_2) argoon) [9].

3.4. Ultrahelipihustuspürolüüs

Ultrahelipihustuspürolüüs (UPP) on osutunud eriti tõhusaks meetodiks valmistamaks erinevaid väga hea homogeenusega materjale. UPP on lahusepõhine meetod, kus kõrge sagedusega ultraheli tekitab lahust läbides väga väikeste vedeliku tilgakestega aerosooli. Aerosoolis olevad tilgakesed on nagu keemilised mikroreaktorid, mis gaasivooluga suunatakse kuuma kambrisse, kus toimub solvendi aurustumine ja keemiline reaktsioon tilgas olevate soolade vahel. Keemilise reaktsiooni tagajärjel moodustub hea homogeenusega ja väikse osakese suurusega pulber.

Selle meetodi põhilisteks eelisteks on, et pulbri tera suurus on kontrollitav pihustatava lahuse kontsentratsiooniga ja pulbri osakese suurus ei varieeru väga laias vahemikus, kuna ultraheli abil genereeritud aerosoolis varieerub tilkade suurus küllaltki kitsas vahemikus [25].

Ultrahelipihustusürolüüs sobib $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ sünteesiks, sest lahjadest lahustest ja kõrge ultrahelisagedusega sünteesides on võimalik saada väikse osakese suurusega homogeenet pulbrit, millest on võimalik teha gaasitihedaid ja suure terasuurusega membraane. Ultrahelipihustuspürolüüsi sünteesiproduktist valmistatud membraani protonjuhtivuse aktivatsioonienergiateks on mõõdetud 0,63 eV (märjas oksüdeerivas keskkonnas $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,025\text{atm}$) [26].

3.5. Leekpihustuspürolüüs

Leekpihustuspürolüüsi (LPP) käigus sünteesitakse metallilisi oksiide kergesti lenduvatest gaasilistest metallikloriididest, mis lagunevad/oksüdeeruvad vesinik-hapnik leegis moodustades nano-oksiidseid pulbreid. LPP meetodil metallikloriididest saab sünteesida ainult Al-, Ti-, Zr- ja Si oksiide. Seetõttu leiutati vedelik-leekpihustuspürolüüs (VL-LPP), kus kasutatakse

metallkloriidide asemel metallorgaanilisi lähteaineid, nagu metalli karboksülaadid või alkoksiidid. See meetod võimaldab sünteesida palju keerukamaid materjale ilma kahjulikke kõrvalsaadusi moodustamata, mis aga tekivad, kui kasutatakse lähteainetena metallikloriide. VL-LPP meetodi puhul lahustatakse soovitud kogus metallorgaanilisi lähteained alkoholis. Alkoholi lahused, mis sisaldavad enamasti 1-10 massiprotsenti lähteaineid, juhitakse aerosoolina läbi leegi. Hapnik/alkohol aerosool põleb kiiresti ning selle käigus saavutatakse kõrge temperatuur (üle 2000°C) tänu millele oksüdeeruvad ära orgaanilised ühendid ja jäävad ainult metallilised oksüanioonid ((M-O)_x). Selle tulemusena tekivad vastavad metallioksiidid, mille stöhhiomeetriat saab määrata muutes lähteainete koostist. VL-LPP meetodil sünteesitud pulbrite tüüpilised osakeste suurused jäävad 15-100 nm vahele ja pindala 30-100 g/m² kohta. Laboratoorsetes tingimustes on tootmise määr umbes kuni 300 g/tunnis, kaubanduslikuks tootmiseks on saavutatud kiirused 4kg/tunnis [27]

Vedelik leek-pihustuspürolüüs sobib BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} sünteesiks, sest selliselt saadud pulber on väikse osakese suurusega ja sellest saab hõlpsalt teha poorsuseta gaasitiheda membraani. Samuti saab VL-LPP meetodiga toota vajalikku materjali küllaltki kiiresti ja suurtes kogustes.

3.6. Lahusest sadestamine

Lahusest sadestamise meetodiga on võimalik saada puhtaid kristallilisi pulbreid madala temperatuuri juures lühikese reaktsiooniajaga, vajamata sealjuures ettevaatusabinõusid CO₂ vältimiseks ümbritsevas keskkonnas. Lahusest sadestamise meetodi puhul lahustatakse vajalik kogus lähteainete sooli deioniseeritud vees ning seejärel juhitakse see lahus kontsentreeritud aluse lahusesse, mida hoitakse sobival temperatuuril ja kus toimub ka segamine. Seejärel tekkinud sade tsentrifugeeritakse, pestakse veega ja jäetakse kuivama. Saaduseks on puhas kristalliline produkt. Produkti kristallide suurust saab kontrollida lähteainete lahuse kontsentratsiooni muutmisega – kontsentratsiooni kasvamisel osakese suurus väheneb. Järelkuumutamine pole vajalik, kuna produkt on kristalliline ning seetõttu välditakse osalist paagutamist, mille tõttu võivad osakesed omavahel liituda [28].

Lahusest sadestamise meetodiga sünteesitud kristallilise BaZrO₃ jaoks on leitud, et kõige paremini sobivad järgmised parameetrid: c(NaOH) = 20 mol/l ; c(Ba+ Zr) = 1 mol/l ; reaktsiooni aeg = 15 min. Selliste parameetritega sünteesitud pulbri osakeste keskmiseks suuruseks saadi 150 nm [28]

Lahusest sadestamise meetod sobib $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ sünteesiks, sest selliselt sünteesitud pulber on puhas, kristalliline ja väikse osakese suurusega. Samuti toimub selline süntees madalal temperatuuril ($\sim 80^\circ\text{C}$), mis on tootmise seisukohast majanduslikult atraktiivne.

4. Membraani süntees

4.1. Termiline töötlus

Dopeeritud baariumtsirkonaat on väga kõrgetel temperatuuridel paakuv materjal ning seetõttu tuleb seda töödelda äärmuslikes tingimustes. Täielikult paakunud tableti valmistamiseks on vajalik kõrge temperatuur ($1700\text{--}1800^\circ\text{C}$), pikk paagutamisaeg (24h) ja/või nanoskaalas osakese suurusega pulber [29]. Esiteks on nimetatud tingimuste rakendamine suhteliselt kulukas ning teiseks BaCeO_3 materjali töötlemisel [29] on avastatud, et baariumoksiid aurustub kõrgetel temperatuuridel ja vähendab tänu sellele juhtivust [30].

Töötlemisomaduste lihtsustamiseks ehk paakumistemperatuuri langetamiseks on uuritud siirdemetallide oksiidide mõju paakumisomadustele ning on leitud, et metallioksiidid aitavad paakumisele kaasa, seostumata sealjuures enamiku faasidega. Arvatakse, et reaktiivsel paagutamisel mängivad metallioksiidid olulist rolli ka ioonvahetusel ja osakeste difusioonil teraapiirpinnal. Seetõttu kasutatakse siirdemetalli okside reaktiivse paagutamise lisanditena [30]

4.2. Paagutamine ZnO kaasabil

Kirjanduses on uuritud tsink oksidi mõju $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ paakumis- ja elektrilistele omadustele. Kasutades tsinkoksiidi suudeti $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 1300°C juures paagutada 93%-ni teoreetilisest tiheduses [30]. Elektronmikroskoopilistest uuringutest selgus, et ZnO kogunes teradevahelisse piirkonda. Samuti näitas ZnO-ga modifitseeritud baariumtsirkonaat termogravimeetriliste analüüside käigus CO_2 keskkonnas head keemilist stabiilsust. Veega küllastunud lämmastiku keskkonnas mõõdetud juhtivus oli natukene madalam, kui ZnO-ga modifitseerimata baariumtsirkonaadil [30]. Heade elektriliste- ja keemiliste omadustega ning paakumisega ZnO-ga modifitseeritud baariumtsirkonaat on suurepärase kandidaat mitmetes membraanreaktor rakendustes.

4.3. Paagutamine NiO kaasabil

NiO soodustab efektiivselt raskesti töödeldava ütriumiga dopeeritud BaZrO₃ paakumisomadusi, moodustades BaY₂NiO₅, pakkudes lihtsat ja odavat meetodit tootmaks tihedat BZY elektrolüüti ~1400°C juures. NiO lahustuvuse piir BZY-s on umbes 1 massiprotsent, üle selle olev NiO väljendub enamasti sekundaarsete faasidena (BaY₂O₄), mis moodustub BaY₂NiO₅-st H₂ keskkonnas paagutamise käigus. Nii BaY₂NiO₅, kui ka BaY₂O₄ reageerivad H₂O ja CO₂-ga kõrgematel temperatuuridel moodustades isoleerivaid Ba(OH)₂ ja BaCO₃ faase. Seetõttu, mida vähem BaY₂O₄ tekib paakumise käigus, seda paremad omadused on Ni-BZY membraanil [4].

5. Analüüsimeetodid

5.1. Termogravimeetria

Termogravimeetria (TG) on termoanalüüsimeetod, kus mõõdetakse aine massi muutumist temperatuuri tõstmisel või ajas (konstantsel temperatuuril).

Põhimõtted :

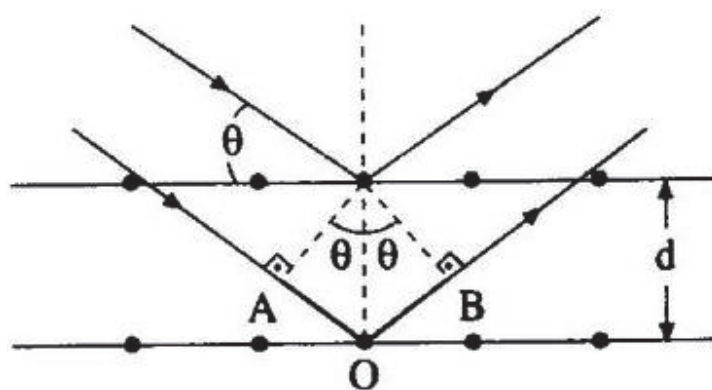
- a) Katse toimumise ajal uuritakse proovi massimuutust.
- b) Temperatuuri muutused mõjutavad proovi. Massimuutust ei tekita sulamine ja kristalliseerumine, kuid desorptsioon, absorptsioon, sublimatsioon, aurustumine, oksüdatsioon, redutseerumine ja lagunemine mõjutavad proovi massi.

Termogravimeetriat kasutatakse tavaliselt selleks, et määrata valitud materjali massi muutust temperatuuri tõstmise käigus, mis toimub tänu ainete oksüdatsioonile, -lagunemisele või -lendumisele. Termogravimeetria üldisteks rakendusteks on: materjalide iseloomustus iseloomuliku lagunemise graafiku kaare järgi, muundumismehhanismi ja reaktsioonikineetika uuringud, orgaanilise aine sisalduse määramine proovis ja anorgaanilise aine (näiteks tuha)

määramine proovis, mis võib olla kasulik kinnitamaks materjali struktuuri või lihtsalt keemilise analüüsi jaoks [31].

5.2. Röntgendifraktsioonanalüüs

Pulbri röntgenkiirte difraktsioonanalüüs (XRD) on kiire analüütiline meetod, mida kasutatakse peamiselt kristalsete ainete faasi identifitseerimiseks ning ühikraku mõõtmete määramiseks.



Joonis 3. Aine pinnale langev kiir (joonisel tuleb ülevalt vasakult) põhjustab igat osakest kiirgama sfäärilise lainena osa oma intensiivsust. Kui osakesed on paigutunud sümmeetriliselt omavaheliste kaugustega d , siis peegeldunud kiir on sünkroonis ainult suundades, kus kiire teepikkus erineb $2d \sin \theta = n\lambda$. Sellisel juhul, osa aine pinnale langevast kiirest peegeldatakse tagasi 2θ nurga all ning moodustub peegeldunud kohas aine difraktsioonmuster.

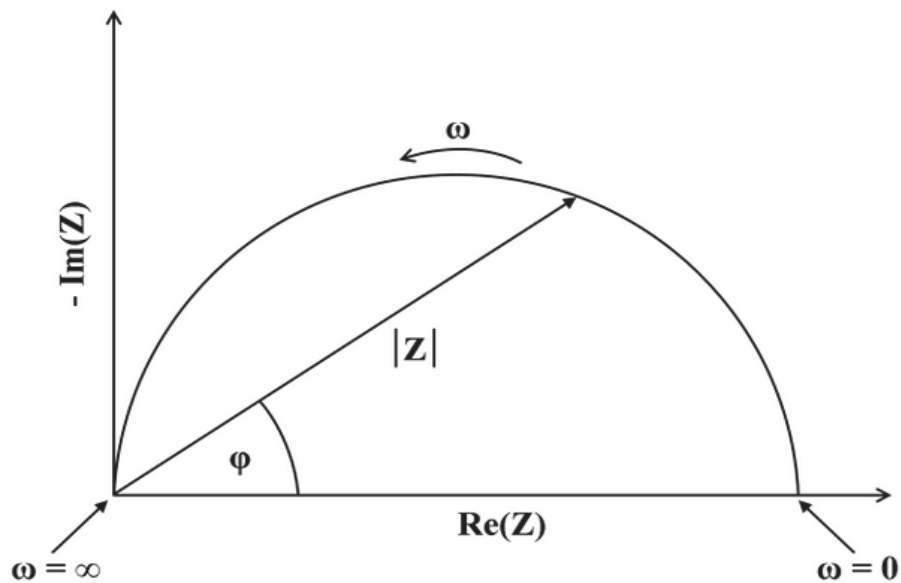
Meetodi põhimõte seisneb selles, et proovile langenud röntgenkiir hajutatakse aatomite poolt ja toimub röntgenkiirguse difraktsioon. Difraktsioon (lainete levimine tõkete taha) on elektromagnetlainete hajutamine perioodiliselt paiknevate hajutustsentrite poolt, mille vaheline kaugus on samas suurusjärgus kui kiirguse lainepikkus. Enamikes suundades toimub hajunud kiirte interferentsi tagajärjel lainete omavaheline kustutamine. Kindlates suundades toimub aga lainete liitumine ja kiirguse võimendumine. Difrageerunud kiir määratakse Braggi valemiga. Röntgendifraktsioonanalüüs on laialdaselt kasutatav ja efektiivne meetod, sest proovi tulemused saab kiiresti ning piisab suhteliselt väikesest kogusest. Meetodi avastamispiirid on umbes 0,1-2% lähedal [32].

5.3. Impedantsspektroskoopia

Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS) on meetod uuritava objekti dielektriliste omaduste mõõtmiseks vahelduvpinge või -voolu sageduse funktsioonina. Meetod põhineb analüüsiobjekti elektrilise dipoolmomendi ning välise välja vastastikusel toimel, mida tihti väljendatakse elektrilise läbitavusena [33].

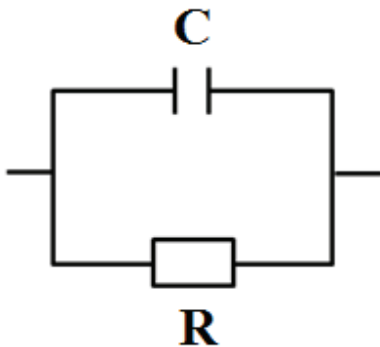
EIS meetodi abil kirjeldatakse ka elektrokeemilisi süsteeme. EIS võimaldab eksperimentaalselt mõõta süsteemi impedantsi laias vahelduvvoolu sageduste vahemikus, tänu millele saab rakendatud potentsiaalil lahutada ja eristada füüsikalisi ning keemilisi protsesse. Sageli saame EIS mõõtmistest informatsiooni elektrokeemilise protsessi reaktsioonimehhanismi kohta. Teatud sagedustel domineerivad erinevad reaktsiooni etapid, seega EIS-i poolt saadud sageduse tundlikkus võimaldab tuvastada limiteerivate etappide kiirust. EIS-i kasutatakse erinevate pinnakatete, patareide, kütuseelementide ja korrosiooni uurimisel. Sageli väljendatakse EIS mõõtmistest saadud andmed Bode või Nyquisti graafikuna [33].

Takistust R väljendatakse nii reaals-, kui ka imaginaarosana. Kui reaalosa väljendada graafiku x -teljel ja imaginaarosa y -teljel, siis saame „Nyquist'i graafiku“ (Joonis 4.). Joonisel 4 oleval graafikul on y -telg negatiivne ja iga punkt Nyquist'i graafikul vastab takistusele kindlal sagedusel. Madala sagedusega andmed on poolkaare paremal pool ja kõrgematel sagedustel vasakul pool. Nyquist'i graafikul saab takistust väljendada vektori (noolega märgitud) pikkusega ($|Z|$). Nurka selle vektori ja x -telje vahel nimetatakse „faasinurgaks“, ϕ [33].



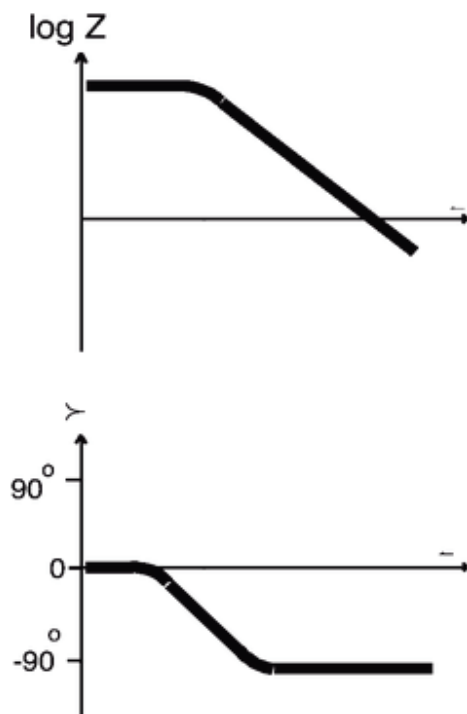
Joonis 4. Nyquist'i graafik koos takistuse vektoriga

Nyquist'i graafik joonisel 4 iseloomustab elektrilist vooluringi joonisel 5. Ühele poolringile on iseloomulik üks ajakonstant. Reaalseid eksperimentaalseid süsteeme iseloomustavad elektrokeemilise impedantsi graafikud sisaldavad sageli mitut poolkaart mitme erineva ajakonstandiga.



Joonis 5. Lihtne ekvivalentne vooluring.

Lisaks Nyquist'i graafikule on teine populaarne impedantsi esitamiseviis Bode'i graafik. Bode'i graafikus on takistus koos sageduse logaritmilise x-teljega ja mõlemad, nii impedantsi absoluutväärtused, kui faasinihe y-teljel. Bode'i graafik elektrilisele vooluringile (joonisel 5.) on näha joonisel 6.



Joonis 6. Bode'i sõltuvus impedantsi mooduli $|Z|$ ja faasinihke ϕ sagedusest.

Impedantsmooduli puhul kehtib seos:

$$|Z|^2 = (Z_r^2) + (Z_j)^2 \quad (5.3.1)$$

Ja faasinihe ϕ on leitav:

$$\phi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad (5.3.2)$$

kus Z_r ja Z_j on vastavalt impedantsi reaali ja imaginaarosa ning ϕ on faasinihe.

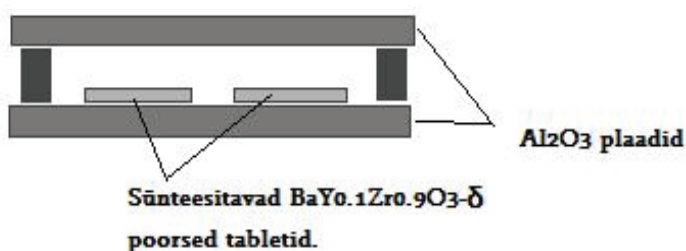
6. Materjal ja meetodika

6.1. Kasutatud lähteained

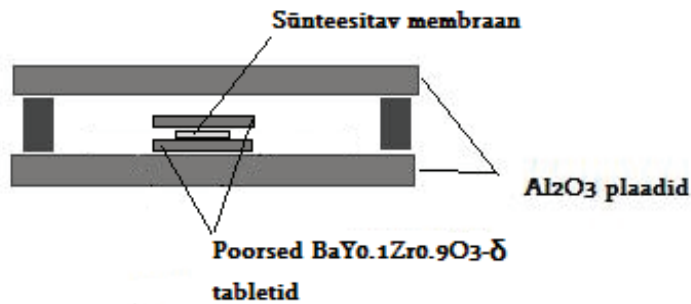
Tahkefaasisünteesil kasutati lähteainetena $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99,9% (Alfa Aesar); $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ($x=2,589$, arvatati termogravimeetriaale toetudes), 99,9% (Alfa Aesar); $Ba(NO_3)_2$, 99,95% (Alfa Aesar). Ultrahelipihustuspürolüüsil kasutati lähteainetena $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99,9% (Alfa Aesar); $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ($x=2,589$); $Ba(NO_3)_2$, 99,95% (Alfa Aesar). Reaktiivsel paagutamisel kasutati lisandina $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99,99% (Aldrich).

6.2. Tahkefaasisüntees

Sünteesitava perovskiidi kationide moolsuhteks valiti 1(Ba) : 0.9(Zr) : 0.1(Y). Reaktsioonisegu valmistati peatükis 6.1 toodud tahkefaasisünteesi lähteainetest, mida töödeldi alguses 10h 1000°C juures Al_2O_3 tiiglis. Selle tulemusena tekkisid nitraatidest vastavad oksiidid (Y_2O_3 ; ZrO_2 ; BaO), millest valmistati, kasutades vastavat kationide stöhhimeetriat, tabletid. Tablettide diameetriks oli 20 mm ja pressimiseks kasutati rõhku 40 kN 30 sekundi jooksul. Enne pressimist lisati tabletile 1 tilk vett, et pulbrit paremini siduda. Saadud tabletti paagutati ahjus 5h 1300°C juures Al_2O_3 plaatide vahel (joonis 7.), et tagada parem termiline stabiilsus ja ühtlus. Saadud poorsete tablettide vahel paagutati ultrahelipihustusmeetodil sünteesitud pulbrist tehtud membraane (joonis 8.), et vähendada BaO kadu paagutamise käigus membraani pindkihis. Tablettide paagutamiseks kasutati ahju Carbolite, HTF 1700.



Joonis 7. Poorsete kattetablettide paagutussüsteem



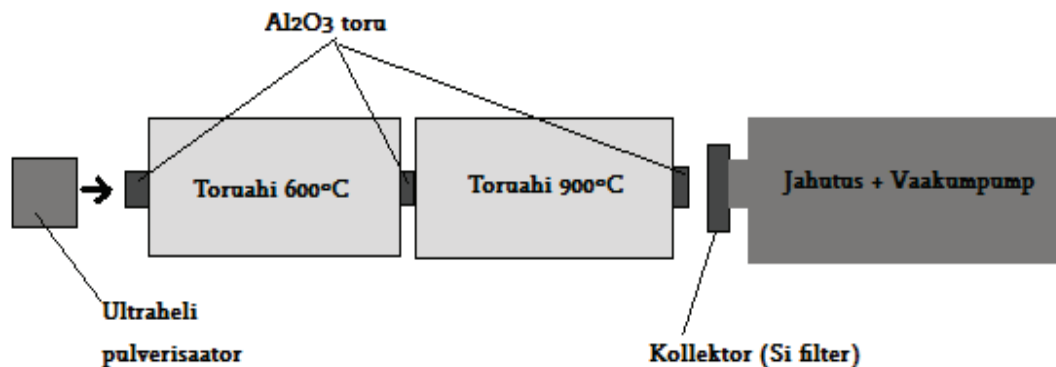
Joonis 8. Membraani paagutussüsteem

6.3. Ultrahelipihustusmeetod

Katioonide moolsuhteks valiti sarnaselt tahkefaasisünteesile 1(Ba) : 0.9(Zr) : 0.1(Y). Sünteesiks vajaminev lahus valmistati peatükis 6.1 toodud ultrahelipihustusmeetodi lähteainetest ettenähtud stöhhimeetria alusel.

Pulbri sünteesiks kasutati toruahju ja ultrahelipulverisaatorit (Ultrasonic 241 Particle Generator'i (Sonaer®)), mille ultrahelisagedus on 2,4 MHz. Pulverisaatori abil pihustati lahus toruahju, kus see liikus läbi kahe, omavahel ühenduses oleva toruahju. Ahjud olid horisontaalses asendis (joonis 9.). Toruahju reaktsioonialas tekkinud pulber liikus tänu pulverisaatori gaasipumbale ja vaakumkollektorsüsteemi tekitatud gaasivoole ahju teises otsas oleva kollektori suunas ja korjati kollektorile. Kollektorina kasutati klaasfiibri baasifiltrit, mis talub ahjust tulevat kuuma õhku.

Sünteesi käigus saadud pulbrist pressiti 11mm läbimõõduga tabletid. Tableti pressimiseks kasutati 20 sekundi jooksul 40 kN jõudu. Tablettide paagutamiseks kasutati viit erinevat temperatuuriprogrammi, mis on toodud lisa 1.



Joonis 9. Ultrahelipihustusmeetodil sünteesisüsteemi konfiguratsioon.

6.4. Reaktiivne paagutamine

Reaktiivsel paagutamisel kaaluti tableti jaoks ultrahelipihustusmeetodil saadud pulbrist vajalik kogus ning seejärel lisati sellele 1 massi% Ni. Kaalutud pulbrile tilgutati eelnevalt etanoolis lahustatud vajalik kogus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Kuivanud pulber uhmerdati korralikult ning seejärel pressiti sellest 11 mm läbimõõduga tableti. Tabletile rakendati pressimisel 40 kN jõudu 20 sekundi jooksul. Saadud membraani paagutamiseks kasutati temperatuuriprogrammi, kus kõigepealt tõsteti temperatuur $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ $900\text{ }^\circ\text{C}$ -ni, hoiti seal 5h, seejärel $1630\text{ }^\circ\text{C}$ -ni $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, kus hoiti samuti 5h ning selle aja möödudes langetati temperatuur $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ $25\text{ }^\circ\text{C}$ -ni.

6.5. Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilised mõõtmised teostati toruahjus (Carbolite MTF 12/38/400) 1,5 cm-se läbimõõduga Al_2O_3 torus. Veega laadimine sooritati $550\text{ }^\circ\text{C}$ juures $95\%\text{Ar}/5\%\text{H}_2$ gaaside segus, mis oli juhitud eelnevalt läbi vee. Membraani küllastumine prootondefektidega (juhtivuse jõudmine platoole) võttis keskmiselt aega neli tundi. Mõõtmised sooritati $550 - 750\text{ }^\circ\text{C}$ vahemikus $50\text{ }^\circ\text{C}$ sammuga kahes erinevas keskkonnas – $95\%\text{Ar}/5\%\text{H}_2$ ja $50\%\text{Ar}/50\%\text{H}_2$.

6.6. Analüüsitehnika

Kõigi ultrahelipihustusmeetodil sünteesitud pulbrist valmistatud membraanide faasipuhutuse määramiseks kasutati röntgendifraktsioonanalüüsi. Difraktogrammide salvestati Bruker-ax D8 aparatuuril, millel oli vask $K\alpha$ kiirgusallikas (40 kV, 40mA).

Elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks kasutati Solartron 1260 sagedusanalüsaatorit, mis oli ühendatud Solartron 1287A potentsiostaadiga. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi kahes erinevas keskkonnas (95%Ar/5%H₂ ja 50%Ar/50%H₂).

Paagutatud membraanide osakeste suuruse uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM).

7. Tulemused ja arutelu

7.1. Tahkefaasisüntees

Tahkefaasisünteesi meetodil (kirjeldus peatükis 6.2) saadi vajaliku stöhhiomeetriaga poorsed BaY_{0,1}Zr_{0,9}O_{3- δ} tabletid. Tablettide paagutamiseks kasutati programmi, kus temperatuur tõsteti 2 °C/min 900 °C-ni ja hoiti seal 5h selleks, et vabaneda orgaanilistest jääkidest. Seejärel tõsteti temperatuuri 5 °C/min 1300°C-ni, kus paagutati veel 5h ning siis langetati 2 °C/min toatemperatuurini. Nimetatud tablettidele ei tehtud erinevaid analüüse, kuna neid kasutati katteplaatidena membraanide paagutamisel ja nende eesmärgiks oli lihtsalt luua vajalik ümbritsev keskkond (Joonis 1.8) ultrapihustuspürolüüsi meetodil sünteesitud pulbrist valmistatud membraanide paagutamise jaoks. Sama keemilise koostisega katteplaadid paagutamisel on vajalikud kuna kirjanduses on korduvalt näidatud, et 1600°C juures paagutades toimub katmata tablettidest baariumi lahkumine ja isegi BZY lagunemine teisteks faasideks [23].

7.2. BaY_{0,1}Zr_{0,9}O_{3- δ} süntees ultrahelipihustuspürolüüsi meetodil

Ultrahelipihustuspürolüüsimetood valiti seetõttu, et selle meetodiga on suhteliselt lihtsa reaktori abil võimalik sünteesida väikese osakese suurusega pulbrit. Väikese osakese suurusega pulbril on paremad paakumisomadused ning sellest tulenevalt on võimalik saavutada suurem tableti tihedus kasutades madalamat paagutamistemperatuuri. Madalam paagutamistemperatuur

on kasulik nii energeetiliselt, kui ka sellepärast, et kõrgel temperatuuril (1600 °C) on täheldatud $BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-\delta}$ faasis oleva Ba aurustumist ja segregeerumist terade piirpinnale sellest tulenevat prootonjuhtimisomaduste halvenemist. Meetodi eeliseks on ka asjaolu, et ultrahelipihustusmeetodil sünteesitud pulbri osakese suurus on väga lihtne muuta. On näidatud, et muutes pihustatava lahuse kontsentratsiooni, muutub saadud pulbri osakese suurus [25] – mida madalam lahuse kontsentratsioon, seda väiksem osake. Osakese suurus mõjutab antud meetodi juures ka kasutatav ultrahelisagedus – mida kiirem võnkesagedus, seda väiksem osakese suurus. Toetudes nendele väidetele otsustatigi kasutada võimalikult madala kontsentratsiooniga lahust (0,0025M) ning ultrahelidüüsi Particle Generator'i (Sonaer®), mille võnkesagedus on 2,4 MHz. Eelnevatest töödest sama osakese generaatori ja lahuse kontsentratsioonidega on teada, et saadava pulbri keskmine osakese suurus on alla 0.013 µm. Täpseid uuringuid osakese suuruse kohta ei teostatud piiratud ainekoguse tõttu ja tingituna asjaolust, et veelgi lahjemate lahuste ja väiksemate osakese suuruste kasutamine (mis võiks põhimõtteliselt huvi pakkuda) oleks olnud liiga aeganõudev. Samuti oli juba käesoleva sünteesitud pulbri osakese suuruse maksimum väljas analüsaatori mõõtepiirkonnast. Käesolevas töös kasutatud parameetritega laboritingimustes sünteesimine, on küllaltki aeganõudev, sest keskmiselt saadi pulbrit 0,01 g/tunnis. Sellest tulenevalt, olid ka valmistatavad membraanid küllaltki väikesed (0,2g).

Ultrahelipihustusmeetodi sünteesisüsteemi konfiguratsioon on täpsemalt toodud joonisel 9. Ahjude temperatuurid valiti vastavalt kirjanduse andmetele [34], kus Ba soolade korral ei ole soovitatud esimese ahju temperatuuri tõsta üle 600 °C. Teise ahju temperatuur peab aga olema piisavalt kõrge, et hakkaks tekkima sobiv faas.

Saadud pulbrist valmistati tabletid, mida töödeldi erinevatel temperatuuridel, et hinnata temperatuuri ja paakumisaja mõju membraani homogeensusele ja prootonjuhtivuse aktivatsioonienergiale. Kõik tabletid valmistati pressimise meetodil ja selleks rakendati 20 s jooksul 40kN suurus. Esimese objekti puhul kasutati paagutusprogrammi, kus kõigepealt tõsteti temperatuur 2 °C/min 900°C-ni, hoiti seal 5h, seejärel 1350 °C-ni 5 °C/min, kus hoiti samuti 5h ja siis langetati temperatuur 2 °C/min 25 °C-ni. Sellise programmiga saadud tablett oli poorne, aga kindlasti homogeensem, kui samal temperatuuril tahkefaasisünteesimeetodiga paagutatud tabletid (tingituna väiksemast lähtepulbri osakese suurusest). Teise objekti puhul kasutati sarnast paagutusprogrammi, peale selle, et 1350°C asemel hoiti nüüd tabletti 5h 1500°C juures.

Visuaalselt olulist vahet 1350°C ja 1500°C juures paagutatud membraanidel ei olnud, küll aga suurenes tera suurus temperatuuri kasvades (jälgitav SEM piltidel, joonis 12a ja 12b). Kolmanda objekti puhul kasutati paagutusprogrammi, mis oli samuti eelnevale kahele sarnane, kuid nüüd hoiti tabletti 5h 1630°C juures. Selliselt paagutatud membraan erines visuaalselt vaadeldes kahest eelmisest tabletist. Tableti läbimõõt oli vähenenud ja värvus oli muutunud natukene tumedamaks. Nagu ka SEM piltidelt (joonis 12c) näha, oli kolmanda paagutusprogrammiga paagutatud membraani tera suurus pisut suurem, kui kahel esimesel membraanil. Kuna ahi ei võimaldanud enam temperatuuri tõsta, siis neljanda paagutusprogrammi puhul hoiti tabletti 1630°C juures 5h asemel 30h. Selliselt paagutatud tablet oli võrreldes eelnevate tablettidega oluliselt homogeensem, tableti läbimõõt oli vähenenud 11mm pealt 8mm peale ning materjal oli muutunud kristalsemaks. Kõik paagutusprogrammid on täpsemalt kirjas ka lisa 1.

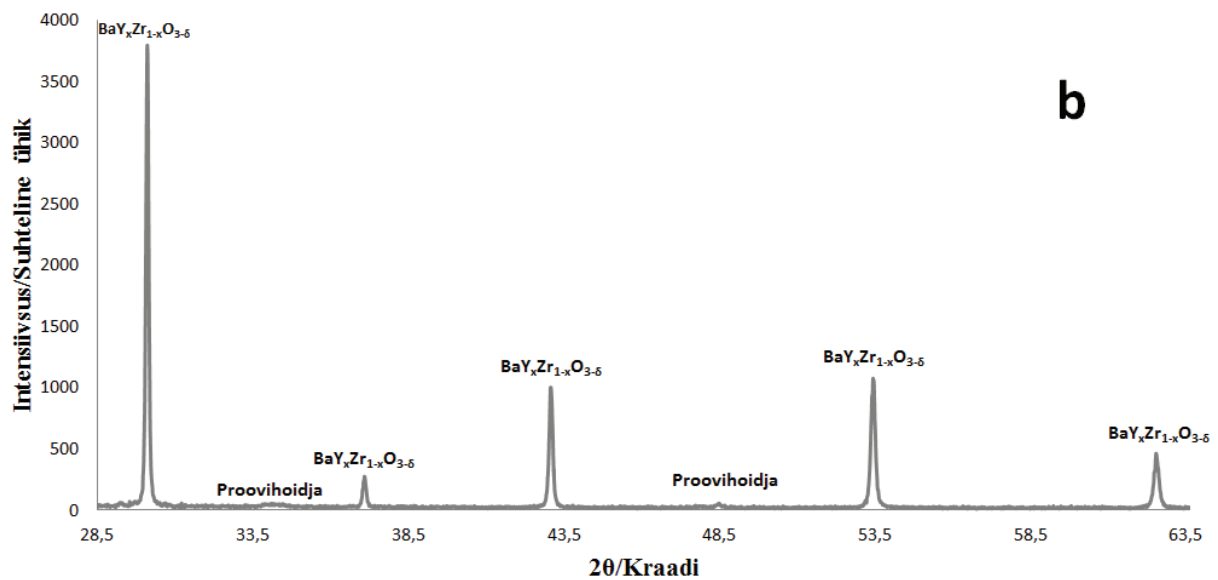
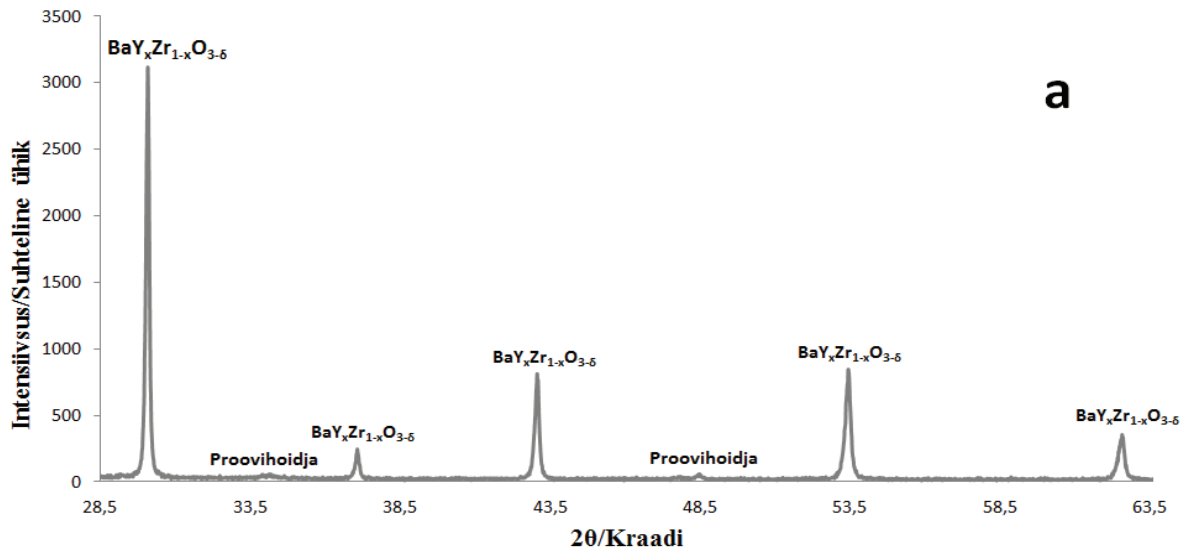
7.3. Reaktiivne paagutamine

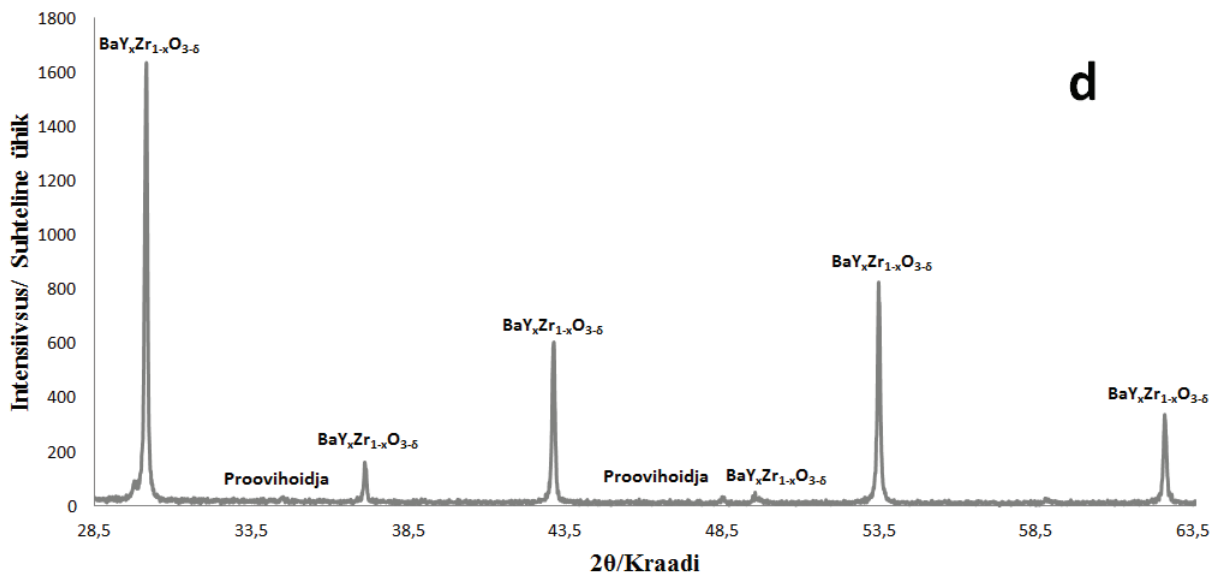
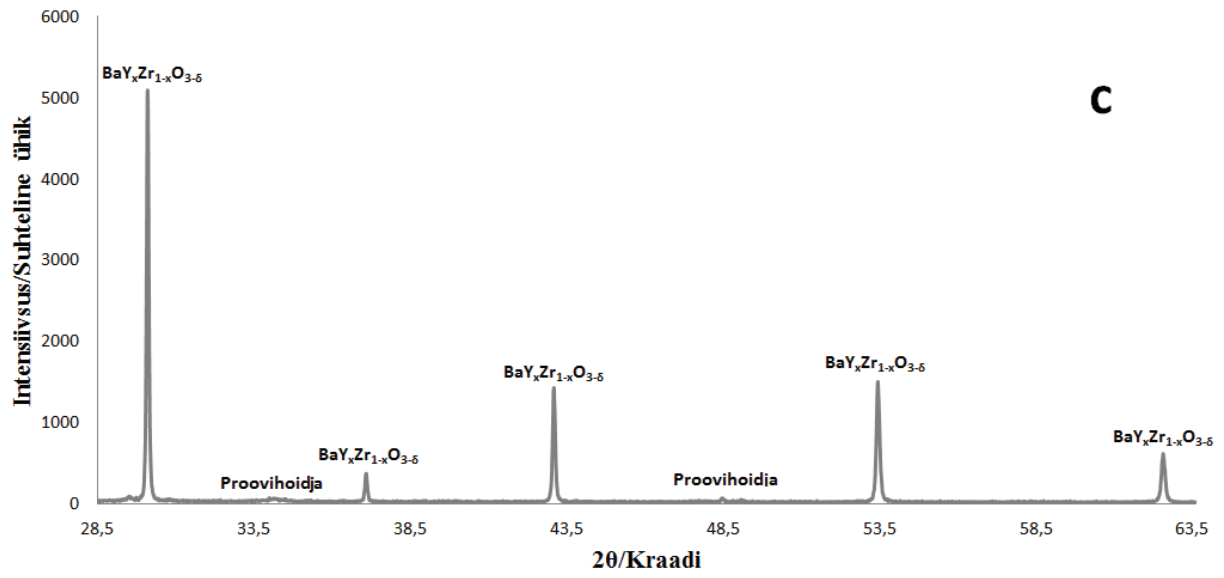
Ühe membraani puhul katsetati ka reaktiivset paagutamist, kus sünteesitud pulbrile lisati NiO (täpsemalt peatükis 6.4). Esimesena avaldas artikli sellise meetodi kohta Haile [30], kes väitis, et juba väikse koguse (1-2massi%) siirdemetalli oksidi (NiO; ZnO) lisamisel sünteesitud pulbrile parandab oluliselt paakumisomadusi ning tänu sellele on võimalik madalamal temperatuuril saada tihedam ja suurema osakesega membraan. Reaktiivsel paagutamisel kasutati paagutusprogrammi, kus kõigepealt tõsteti temperatuur 2 °C/min 900°C-ni, hoiti seal 5h, seejärel 1630 °C-ni 5 °C/min, kus hoiti samuti 5h ning selle aja möödudes langetati temperatuur 2 °C/min 25°C-ni. NiO lisandiga 5h 1630°C juures paagutatud membraani läbimõõt vähenes paagutamise käigus sarnaselt ilma NiO lisandita membraanile, mida paagutati 30h 1630°C juures. Samuti muutus ka membraani värvus tumedamaks ja materjal kristalsemaks (Joonis 10.). Sellest võib järeldada, et NiO lisandina parandas oluliselt membraani paakumisomadusi lühendades paagutamiseks vajalikku aega.

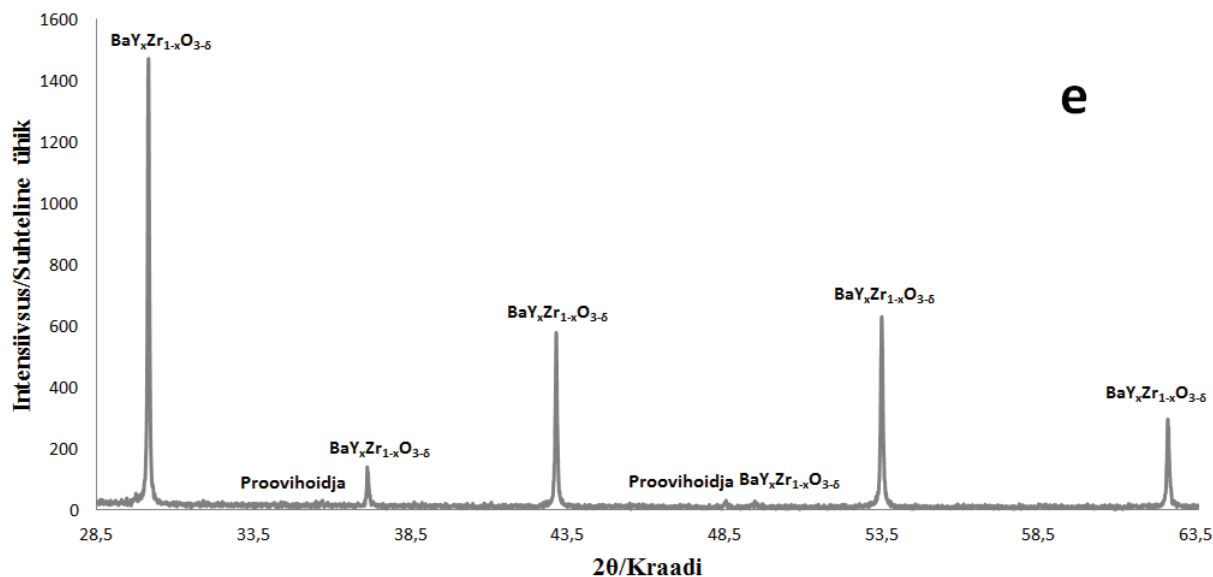
7.4. Membraanide röntgendifraktsioonanalüüs

Saadud membraanidest tehti röntgendifraktsioonanalüüs, mille tulemusel võib väita, et kõik membraanid olid faasipuhtad. Indikatsioone soovimatutest faasidest ei esinenud. Samuti võib XRD jooniste piikide asetusest järeldada, et kõigis objektides oli ka stöhhiomeetria ligikaudu sama. Teatav väga väike stöhhiomeetria muutus terade sisemuses tingituna baariumi segregatsioonist terade piirpinnale on siiki võimalik.

Röntgendifraktsiooni piikidel on seaduspärasus, et mida kõremad ja teravamad piigid on, seda kristallisem on analüüsitava aine faas (sama aine difraktogrammide võrdluses). Selle põhjal võib järeldada, et allpool toodud joonistel (10a-10e) nii temperatuuri tõstes, kui ka paagumisaja pikenedes membraanide faas muutus üha kristallisemaks.

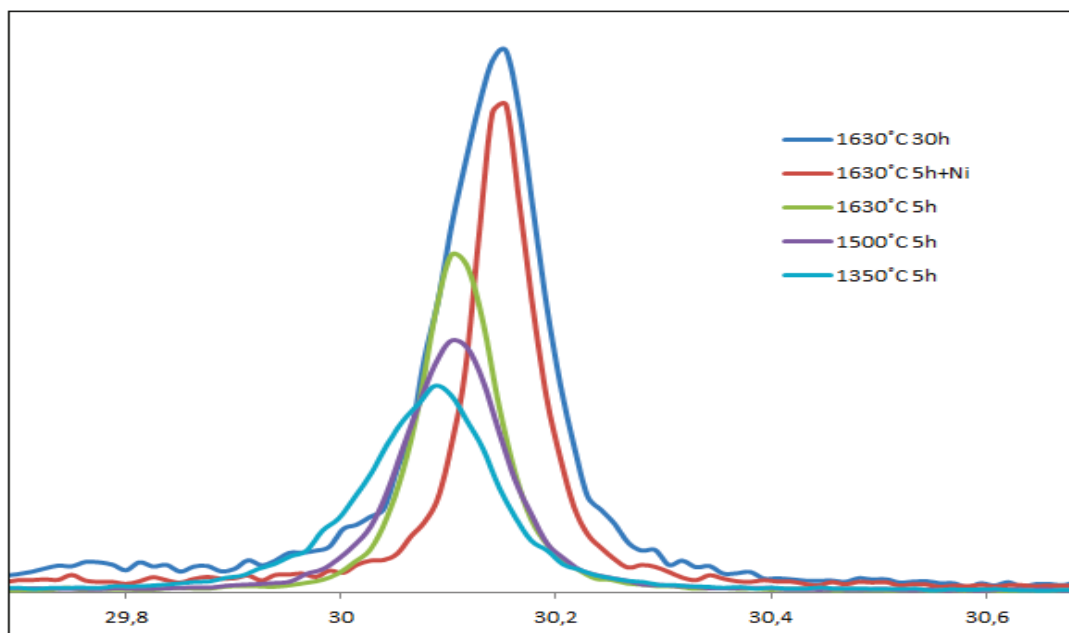






Joonis 10. Röntgendifraktogrammid erinevate paagutusprogrammidega töödeldud BZY membraanide korral: a) 5h 1350°C; b) 5h 1500°C; c) 5h 1630°C; d) 30h 1630°C; e) 5h 1630°C + Ni

Joonisele 11 on koondatud kõigi membraanide XRD analüüsi BaZrO_3 -le vastav kõige intensiivsem piik ($\sim 29^\circ$ juures). Piikide võrdlusest on näha, et mida kõrgemal temperatuuril ning ajaliselt kauem paagutatud on membraan, seda teravam ja kõrgem on tekkinud piik, mis viitab omakorda suuremale kristallilisusele. Samuti on piikide võrdlusest näha, et kõrgemate piikide maksimumid on nihkunud natukene paremale võrreldes madalamate piikidega. See on ilmselt seletatav asjaoluga, et nanopulbrite korral on XRD piikidel kalduvus nihkuda madalamate piigi ilmumiskurkade suunas – suuremate kristalliitide puhul nihkub maksimum paremale ja väikeste kristalliitide puhul vasakule. Selline väike piikide nihe madalamal temperatuuril ja lühema aja jooksul paagutatud süsteemide korral annab tunnistust väga väikestest kristalliitidest nendes süsteemides. Välistatud ei ole ka mõningane piikide nihe tingituna baariumi stöhhiomeetria muutusest perovskiidis, kuna baariumi defitsiit viib võrekonstandi vähenemiseni e. piikide nihkumiseni suuremate avaldumiskurkade suunas. Kuna piigi nihkega kaasneb kõrguse muutus, siis on tõenäoline, et domineerivaks põhjuseks piigi nihkele on siiski kristalliidi suure efekt.



Joonis 11 Röntgendifraktogrammi (10a-10e) esimese piigi võrdlus.

7.5 Membraanide tihedused

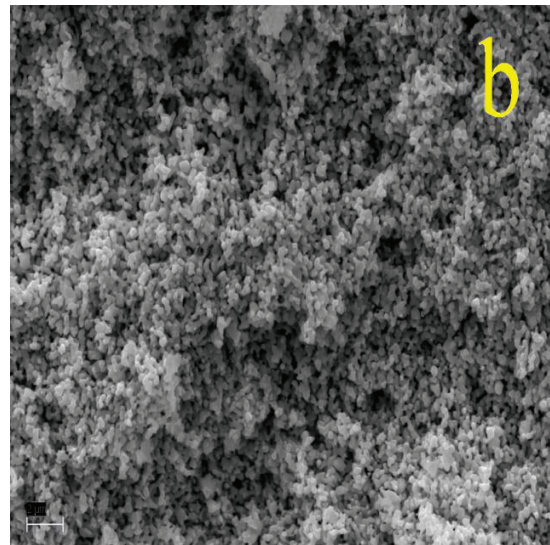
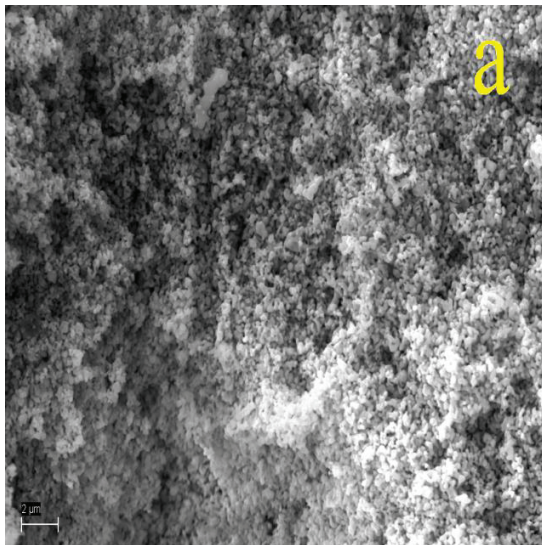
Leiti ka kõikide paagutatud membraanide tihedused, mis on toodud allolevas tabelis 1. Kirjanduse andmetel on BZY teoreetliseks tiheduseks $6,21 \text{ g/cm}^3$ ning sellega võrreldes on parimatel juhtudel membraanide tiheduseks saadud 93%-99% [23,35]. Nende tulemustega võrreldes on antud töös saadud membraanide tihedused suhteliselt madalad. Hästi paakunud 1630°C 30h ja 1630°C 5h+NiO membraanidel vastavalt 65% ja 50%. Kuigi mõlemad objektid olid suhteliselt homogeenid ja omasid korralikku osakese suurust (1-2 μm), siis madal tihedus oli tingitud membraanides leidunud tühimikest. Tabletid, mis olid paagutatud madalamatel temperatuuridel (1350°C 5h, 1500°C 5h ja 1630°C 5h), näitasid veel väiksemat tihedust. Seda seetõttu, et antud membraanid olid paakunud ainult vähesel määral, membraani moodustavad terad olid samuti suhteliselt väikesed (0,1-0,3 μm) – membraanid olid väga poorsed.

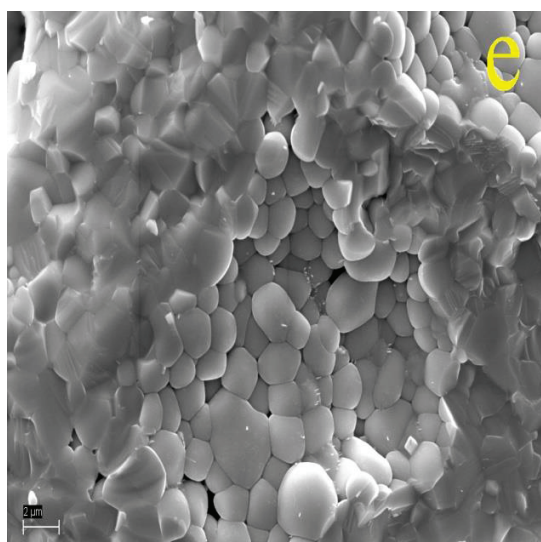
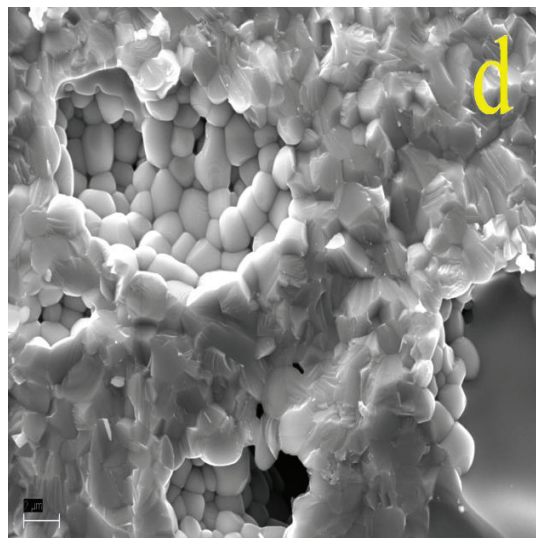
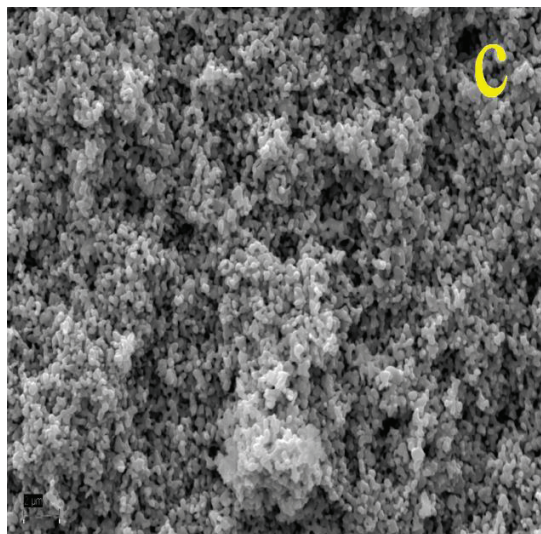
	1350°C 5h	1500°C 5h	1630°C 5h	1630°C 30h	1630°C 5h + Ni	BZY (teoreetiline)	
Tihedus (g/cm ³)	2,08	2,61	3,03	4,05	3,09	6,21	g/cm ³
Tihedus (%)	33,50	42,02	48,79	65,22	49,82	100,00	%

Tabel 1. Erinevatel temperatuuridel paagutatud membraanide tihedused.

7.6 Membraanid SEM-i analüüs

Joonistel 12a – 12e on tehtud vastavate membraanide ristlõikest skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM-iga) 10 000 kordse suurendusega pildid. Antud piltide peal on näha, et 5h 1350°C, 1500°C ja 5h 1630°C juures paagutatud membraanid on küllaltki poorsed ja osakese suurus on väga väike (0,1-0,3 µm). Membraanid on halvasti paakunud. 30h 1630°C ja 5h 1630°C + NiO tingimustel paagutatud membraanide osakesed on aga oluliselt suuremad (1-2 µm). Need tulemused kinnitavad, et homogeense BaY_{0,1}Zr_{0,9}O_{3-δ} membraani saamiseks peab paagutamiseks kasutama väga kõrgeid temperatuure ja pikki paagutusaegu, reaktiivset paagutamist, või veelgi väiksema osakese suurusega lähtepulbrit.





Joonis 12. 10000 kordse suurendusega SEM-i pildid erinevate paagutusprogrammidega töödeldud BZY membraanidest: a) 5h 1350°C; b) 5h 1500°C; c) 5h 1630°C; d) 30h 1630°C; e) 5h 1630°C + Ni

7.7 Membraanide juhtivuste ja aktivatsioonienergiate määramine

Selleks, et mõõta erinevatel temperatuuridel valmistatud membraanide juhtivust, kaeti tableti mõlemad küljed õhukese Pt kihiga (Pt oli pasta kujul, mis kanti ühtlaselt tabletile). Platinapastaga kaetud tabletid kuivatati ahjus, kasutades temperatuuriprogrammi, kus kõigepealt

tõsteti temperatuur 2 °C/min 200°C-ni ning hoiti seal 1h, et platinapastas olev solvent ära aurustuks, seejärel tõsteti temperatuur 2 °C/min 900°C-ni, kus hoiti samuti 1h, et pasta orgaanilised komponendid laguneks ja moodustuks poorne platinalelektrood. Tablettidele kinnitati platinapasta abil mõlemale poole platinatraadid ning seejärel töödeldi pasta uuesti ahjus, kasutades sama programmi, mida kasutati ka Pt kihtide termiliseks töötamiseks.

Platinalelektroodidega membraanides prootonjuhtivuse tekitamiseks laeti need vesinikuga kahel erineval H₂ kontsentratsioonil (95%Ar/5%H₂ ja 50%Ar/50%H₂). Impedantsspektroskoopia abil, toetudes Nyquisti graafiku sõltuvusele, määrati membraanide takistuste temperatuurisõltuvused 50°C sammuga 550-750°C vahemikus. Membraanide erijuhtivused arvutati lähtudes sõltuvusest:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{S} \quad (7.7.1)$$

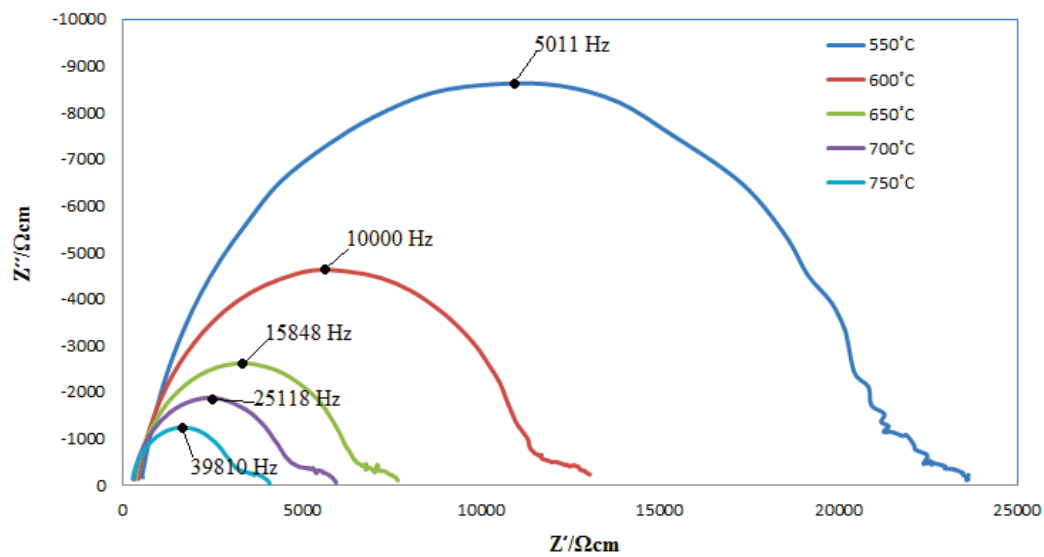
Kus R on membraani takistus, l elektroodide vaheline kaugus ja S elektroodi pindala.

Saadud erijuhtivustest koostati Arrheniuse graafikud. Arrheniuse graafikute tõusude ja Arrheniuse valemi abil leiti membraanide aktivatsioonienergiad:

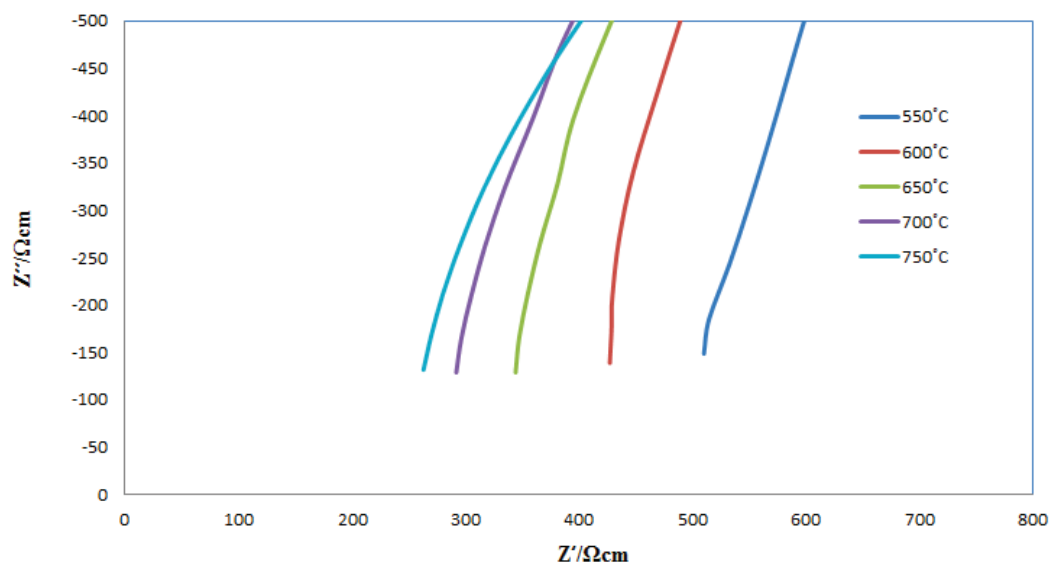
$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (7.7.2)$$

kus T on absoluutne temperatuur, k_B on Boltzmanni konstant, E_a on aktivatsioonienergia ning σ₀ on konstant.

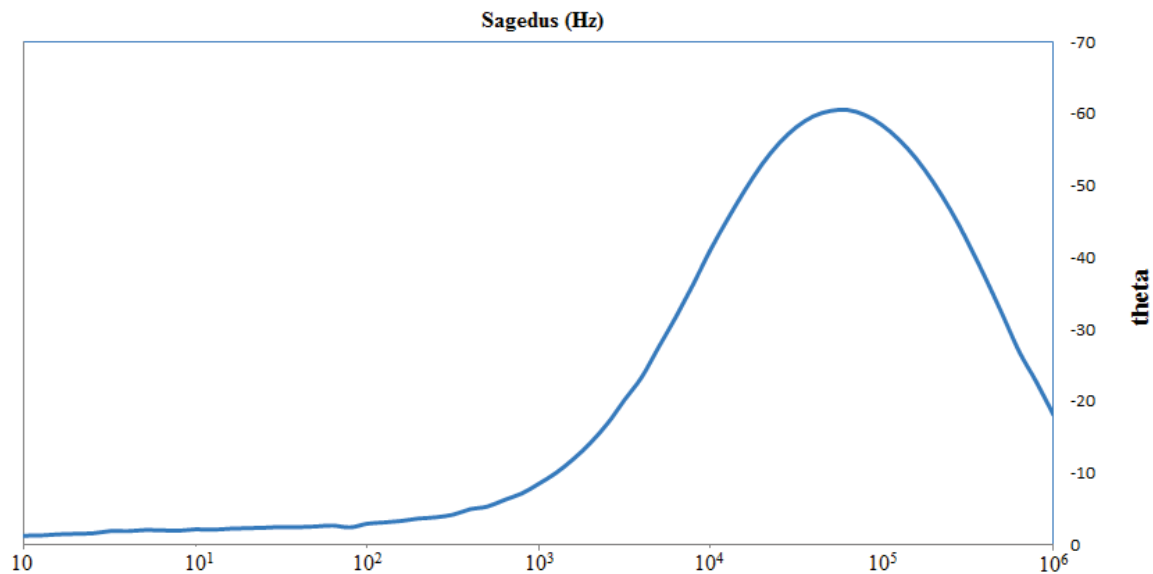
Nagu joonistel 13 ja 14 toodud impedantsspektritest näha, keskkonna temperatuuri tõstmisel membraanide elektrolüüdi-, tera piirpinna-, kui ka summaarsed takistused vähenesid. See on kooskõlas kirjanduses tooduga [23]. Jooniselt 15 on näha, et sagedusel 10⁴ ja 10⁵ Hz on faasinurk kõrge, mis kinnitab, et põhiline limiteeriv protsess leiab aset selles sagedusvahemikus. Kirjanduse andmetele toetudes võib väita, et sellises sagedusvahemikus aset leidvad limiteerivad protsessid on iseloomulikud terade piirpinnale tahkes elektrolüüdis. Seda, et tegemist pole elektroodiprotsessidega kinnitab ka asjaolu, et kõrgsageduslike poolkaarte kuju ei sõltunud elektroodide polarisatsioonist. Joonisel 13 toodud kõrgsageduslike poolkaarte ekstrapoleerimisel Z' teljele saadi elektrolüüditakistuse R_{el} ja tera piirpinna takistuse R_{tera} väärtused, mis kokku moodustasid summaarse takistuse R_{sum}.



Joonis 13. Erinevatel temperatuuridel (toodud joonisel) Ar 95% + H₂ 5% (mõlemad gaasid läbi vee) atmosfääris mõõdetud Nyquisti graafikud 1630°C juures 30h paagutatud BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} membraani jaoks.



Joonis 14. Erinevatel temperatuuridel (toodud joonisel) Ar 95% + H₂ 5% (mõlemad gaasid läbi vee) atmosfääris mõõdetud Nyquisti graafiku elektrolüüdi takistused 1630°C juures 30h paagutatud BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} membraani jaoks.



Joonis 15. Ar 95% + H₂ 5% (mõlemad gaasid läbi vee) atmosfääris mõõdetud faasinurga sõltuvus sagedusest 1630°C juures 30h paagutatud BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} membraani jaoks.

7.8 Membraanide juhtivuste ja aktivatsioonienergiate sõltuvus mikrostruktuurist

Saadud membraanide juhtivuste ja aktivatsioonienergiate võrdlus kirjanduses toodud tulemustega on toodud tabelites 4 ja 5. Mõõtmistingimuste mõttes kõige paremini võrreldavad tulemused on värviliselt esile toodud. Varieeruvus kirjanduses toodud tulemuste vahel ja võrreldes käesoleva töö tulemustega on suur. Näiteks temperatuuridel 1500°C 5h ja 1630°C 5h paagutatud membraanide juhtivused on küll sarnased kirjanduses tooduga, kuid aktivatsioonienergiad on kordades madalamad. Ülimadalaid faasi sisemust iseloomustavaid aktivatsioonienergiad (Tabel 2) võib seletada sellega, et kõnealuste membraanide paagutamisel kasutatud temperatuurid olid küllaltki madalad ja Ba pole jõudnud liikuda terade sisemusest piirpinnale ning sellest tulenevalt ei ole terakese piires Ba gradienti ja tegemist on faasipuhta BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} materjaliga. Kirjanduse andmeil [35] võib väga madalate aktivatsioonienergiateni viia nanokristallilisus, millele viitavad vähempaaagutatud proovide XRD piikide nihked madalamate nurkade suunas. Kuigi kvaasielastse neutronhajumise meetodil on saadud ka sama madalaid (0,13eV ja 0,04eV) aktivatsioonienergiad [35] ja teoreetilistes

arvutustes ennustatud peaaegu aktivatsioonivaba prootoni liikumist faasi sisemuses, ei ole elektrokeemiliste mõõtmiste tulemusena selliseid aktivatsioonienergiad seni raporteeritud.

1630°C 30h ja 1630°C 5h+Ni juures paagutatud membraanide juhtivused olid sarnased kirjandusest leitud andmetega. Sarnane oli ka summaarne aktivatsioonienergia, kuid elektrolüüdi faasi sisemust iseloomustavad aktivatsioonienergiad olid oluliselt madalamad. Ilmselt viib kõrgemal temperatuuril läbi viidud paagutamine algse väga madala (0.05 eV) aktivatsioonienergia tõusule (0.23 eV) tingituna Ba mobiilsusest ja võibolla ka nanokristallilisuse vähenemisest. Suureneb nii faasi sisemuse kui ka piirpinna aktivatsioonienergia. Esimesel juhul tingituna faasi vaesumisest ja teisel juhul liiga suure Ba kontsentratsiooni tõttu. Tähelepanuväärne on ka asjaolu, et madalal temperatuuril paagutatud membraanide korral ei mõjutanud madalama vesiniku sisaldusega gaasisegust suurema vesiniku sisaldusega gaasisegusse minek märkimisväärselt aktivatsioonienergiad (või mõjutas vähesel määral), küll aga kasvas oluliselt nii 30h 1630 °C juures paagutatud süsteemi kui ka NiO juuresolekul paagutatud süsteemi terade piirpinna protsessi iseloomustav aktivatsioonienergia (tabel 2.) ja sellest tulenevalt ka summaarne aktivatsioonienergia.

Käesolevas töös mõõdetud erijuhtivused on võrreldes kirjanduses toodud andmetega keskmised, aga kui võtta arvesse uuritud membraanide makroskoopilist poorsust (joon 12 d ja e) ja tõdeda, et erijuhtivuse määramisel mängivad väga suurt rolli kasutatud elektroodide omadused mida käesolevas töös ei optimeeritud, siis on tulemused ootuspärased.

	1500°C 5h	1630°C 5h	1630°C 30h	1630°C 5h + Ni
R _{a.el} (5_95)	0,0808215 eV	0,0860251 eV	0,2426516 eV	0,2651176 eV
R _{a.el} (50_50)	0,0447095 eV	0,0902691 eV	0,2292806 eV	0,2317376 eV
R _{a.sum} (5_95)	0,6113920 eV	0,6842297 eV	0,6912557 eV	0,6473410 eV
R _{a.sum} (50_50)	0,5420543 eV	0,7036008 eV	1,0960572 eV	0,9682959 eV
R _{a.tera} (5_95)	0,7149631 eV	0,7824042 eV	0,7144890 eV	0,7181011 eV
R _{a.tera} (50_50)	0,6419012 eV	0,8071978 eV	1,1276958 eV	1,0482114 eV

Tabel 2. Aktivatsioonienergiad erinevalt töödeldud BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} membraanide ja erinevete gaasisegude korral.

		5%H2/95%Ar			5%H2/95%Ar			5%H2/95%Ar			5%H2/95%Ar		
		1500°C 5h			1630°C 5h			1630°C 30h			1630°C 5h + Ni		
Temp	σ_{el}	σ_{sum}	σ_{tera}	σ_{el}	σ_{sum}	σ_{tera}	σ_{el}	σ_{sum}	σ_{tera}	σ_{el}	σ_{sum}	σ_{tera}	
550°C	3,9E-05	2,4E-06	2,5E-06	4,1E-05	2,3E-06	2,4E-06	0,000117	2,9E-06	2,9E-06	1,4E-04	7,8E-06	8,3E-06	
600°C	4,3E-05	4,1E-06	4,6E-06	4,6E-05	4,1E-06	4,5E-06	0,00014	5,3E-06	5,5E-06	1,9E-04	1,6E-05	1,7E-05	
650°C	4,4E-05	6,9E-06	8,2E-06	4,8E-05	7,2E-06	8,5E-06	0,000174	9,4E-06	9,9E-06	2,1E-04	2,9E-05	3,3E-05	
700°C	4,3E-05	9,8E-06	1,3E-05	5,2E-05	1E-05	1,3E-05	0,000204	1,3E-05	1,4E-05	2,1E-04	3,7E-05	4,5E-05	
750°C	4,3E-05	1,2E-05	1,8E-05	5,2E-05	1,5E-05	2,1E-05	0,000223	2E-05	2,1E-05	2,1E-04	4,6E-05	6,0E-05	
		50%H2/50%Ar			50%H2/50%Ar			50%H2/50%Ar			50%H2/50%Ar		
		1500°C 5h			1630°C 5h			1630°C 30h			1630°C 5h + Ni		
Temp	σ_{el}	σ_{sum}	σ_{tera}	σ_{el}	σ_{sum}	σ_{tera}	σ_{el}	σ_{sum}	σ_{tera}	σ_{el}	σ_{sum}	σ_{tera}	
550°C	4,1E-05	2,9E-06	3,1E-06	4,1E-05	2,2E-06	2,3E-06	0,000116	1E-06	1E-06	1,1E-04	3,2E-06	3,3E-06	
600°C	4,0E-05	4,7E-06	5,3E-06	4,5E-05	4,2E-06	4,7E-06	0,000145	2,5E-06	2,5E-06	1,4E-04	7,4E-06	7,8E-06	
650°C	4,1E-05	6,9E-06	8,3E-06	4,9E-05	7,0E-06	8,2E-06	0,000163	5,5E-06	5,7E-06	1,7E-04	1,5E-05	1,7E-05	
700°C	4,3E-05	9,8E-06	1,3E-05	5,1E-05	1,1E-05	1,4E-05	0,000193	1,1E-05	1,2E-05	1,8E-04	2,8E-05	3,3E-05	
750°C	4,3E-05	1,3E-05	1,8E-05	5,3E-05	1,5E-05	2,2E-05	0,000221	2,1E-05	2,3E-05	2,0E-04	4,6E-05	5,9E-05	

Tabel 3. Uuritud BaY_{0,1}Zr_{0,9}O_{3- δ} membraanide erijuhtivused erinevatel temperatuuridel ja gaasisegude korral.

Keemiline koostis	Paagutamise tingimused	Juhtivus (elek või sum)	Juhtivuse mõõtmise tingimused	Viide
BZIn5	1500-1650°C 10h	1.2×10^{-4} S/cm (sum) at 600 °C	H2 (Juhitud läbi vee)	[36]
BZIn10	1350°C 40h	5.0×10^{-5} S/cm (elek) at 600 °C	N2 (Juhitud läbi vee)	[37]
BZY10	1400°C 10h	1.3×10^{-6} S/cm (elek) at 605 °C	N2 (Juhitud läbi vee)	[38]
BZY10	1715°C 30h	3.0×10^{-3} S/cm (elek) at 600 °C	Õhk (Juhitud läbi vee)	[39]
BZY10	1800°C 5h	1.1×10^{-3} S/cm (sum) at 600 °C	H2 (Juhitud läbi vee; p _{H2O} =0.017 atm)	[40]
BZY7	1700°C 1h	5×10^{-4} S/cm (sum) at 600 °C	Õhk (Juhitud läbi vee)	[41]
BZY5	1350-1400°C 30h	1.8×10^{-6} S/cm (elek) at 605 °C	N2 (Juhitud läbi vee; p _{H2O} =0.031 atm)	[42]
BZY15	1700°C 20h	1.6×10^{-3} S/cm (sum) at 600 °C	N2 (Juhitud läbi vee; p _{H2O} =0.023 atm)	[43]
Ba1,1ZY10	1500°C 24h	9×10^{-4} S/cm (sum) at 500 °C	Õhk (Juhitud läbi vee)	[44]
BZY7	1650°C 10h	3.8×10^{-3} S/cm (sum) at 600 °C	N2 (Juhitud läbi vee; p _{H2O} =0.025 atm)	[45]
BZY10	1400°C	2.8×10^{-4} S/cm (elek) at 600 °C	Ar-5%H2(Juhitud läbi vee; p _{H2O} =0.03atm)	[46]
BZY5	1800°C 20h	1.0×10^{-2} S/cm at 600 °C	Ar+O2 (Juhitud läbi vee; p _{H2O} =0.023 atm)	[47]
BZY10	1700°C 10h	1.1×10^{-2} (sum) at 600 °C	H2 (Juhitud läbi vee; p _{H2O} =0.017 atm)	[40]
BZY10	1500°C 5h	4.3×10^{-5} S/cm (elek) at 600 °C	95%Ar/5%H2 (Juhitud läbi vee)	Antud töö
BZY10	1500°C 5h	3.9×10^{-5} S/cm (elek) at 600 °C	50%Ar/50%H2 (Juhitud läbi vee)	Antud töö
BZY10	1630°C 5h	4.6×10^{-5} S/cm (elek) at 600 °C	95%Ar/5%H2 (Juhitud läbi vee)	Antud töö
BZY10	1630°C 5h	4.5×10^{-5} S/cm (elek) at 600 °C	50%Ar/50%H2 (Juhitud läbi vee)	Antud töö
BZY10	1630°C 30h	1.4×10^{-4} S/cm (elek) at 600 °C	95%Ar/5%H2 (Juhitud läbi vee)	Antud töö
BZY10	1630°C 30h	1.5×10^{-4} S/cm (elek) at 600 °C	50%Ar/50%H2 (Juhitud läbi vee)	Antud töö
BZY10	1630°C 5h + Ni	1.9×10^{-4} S/cm (elek) at 600 °C	95%Ar/5%H2 (Juhitud läbi vee)	Antud töö
BZY10	1630°C 5h + Ni	1.4×10^{-4} S/cm (elek) at 600 °C	50%Ar/50%H2 (Juhitud läbi vee)	Antud töö

Tabel 4. Kirjanduses toodud juhtivuste ja käesolevas töös uuritud membraanide juhtivuste võrdlustabel. Elektrolüüdi juhtivus (elek) kirjeldab juhtivust läbi tera sisemuse, summaarne (sum), aga nii juhtivust läbi tera sisemuse, kui ka tera piirpindade. Lisas 2 on membraanide juhtivused ka teistel temperatuuridel.

Nr	Proov	E _{el} [eV]	E _{tera} [eV]	Pulbri süntees	Paagutamise meetod	Viide
1	BZY5	0.59	1.27	Pechini	TP, 1800°C, 200h	Iguchi [48]
2	BZY10	0.49	1.14	Pihustuspür.	SP 1600°C, 5 min, 100MPa	Kjolseth [12]
3	BZY20	0.47	0.71	Sool-geel	TP, 1600°C, 24h	Chien-Ting Chen [14]
4	BZY10	0.47	0.84	Pihustuspür.	KP, 1650°C, 1h, 50 Mpa	Kjolseth [12]
5	BZY20	0.47	0.68	Sool-geel	TP, 1600°C, 24h	Yamasaki [49]
6	BZY10	0.46	1.21	Tahkefaasi	TP, 1720°C, 24h	Duval [50]
7	BZY20	0.45	0.71	Glü-Nit	TP, 1600°C, 24h	Babilo [23]
8	BZY5	0.45	1.06	Sool-geel	TP, 1600°C, 24h	Chien-Ting Chen [14]
9	BZY5	0.40	0.96	Pechini	TP, 1800°C, 20h	Iguchi [48]
10	BZY8	0.39	0.83	Sool-geel	SP 1500°C, 5 min, 100MPa	Chien-Ting Chen [14]
11	BZY10	0.08	0.72	Pihustuspür.	TP, 1500°C, 5h	Antud töö
12	BZY11	0.05	0.64	Pihustuspür.	TP, 1500°C, 5h	Antud töö
13	BZY12	0.09	0.78	Pihustuspür.	TP, 1630°C, 5h	Antud töö
14	BZY13	0.09	0.81	Pihustuspür.	TP, 1630°C, 5h	Antud töö
15	BZY14	0.24	0.71	Pihustuspür.	TP, 1630°C, 30h	Antud töö
16	BZY15	0.23	1.13	Pihustuspür.	TP, 1630°C, 30h	Antud töö
17	BZY16	0.27	0.72	Pihustuspür.	TP, 1630°C, 5h + Ni	Antud töö
18	BZY17	0.23	1.05	Pihustuspür.	TP, 1630°C, 5h + Ni	Antud töö

Tabel 5. Kirjanduses toodud aktivatsioonienergiate ja käesolevas töös määratud aktivatsioonienergiate võrdlustabel. TM, SP ja KP tähendavad vastavalt tavaline paagutamine (tavaline pressimine), säde-plasma paagutamine ja kuumpress paagutamine.

Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli valmistada oksiidne $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ nanopulber ja sellest membraanid ning uurida erinevatel termilistel töötlustel saadud membraanide prootonjuhtomadusi erinevatel temperatuuridel ja gaasikeskkondades. Selleks sünteesiti ultrahelipihustuspürolüüsi meetodil 2,4 MHz ultrahelisagedusel nanopulber, mille keskmine osakese suurus oli väiksem kui $0.013\ \mu\text{m}$ ja millest seejärel paagutati erinevaid termilise töötluste programme kasutades membraanid. Saadud membraanide kristallfaasi identifitseerimiseks kasutati röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD), pinnamorfoloogia uurimiseks skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) ja elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks elektrokeemilist impedantsspektroskoopiat (EIS).

Töö tulemustest selgus, et kõige tihedamad ($\sim 65\%$ teoreetilisest BZY tihedusest) ja parimate juhtivusomadustega membraanid saadi, kui membraane paagutati pikka aega kõrgel temperatuuril (30h 1630°C juures) või kasutati reaktiivse paagutamise meetodit (lisandina 1 massiprotsent NiO). Vastasel juhul olid paagutatud membraanid poorsed ja väga väikese osakese suurusega ($0,1\text{-}0,3\ \mu\text{m}$). Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemuste põhjal veenduti, et ultrahelipihustuspürolüüsi meetodil sünteesitud pulbrist paagutatud $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ membraanid olid faasipuhtad. Skaneeriva elektronmikroskoopiaga tehtud mõõtmistest oli näha, et homogeensemates membraanides oli osakese suurus oluliselt suurem, kui madalal temperatuuril paagutatud membraanides. Elektrokeemilistest mõõtmistest selgus, et $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ membraanide aktivatsioonienergia sõltus paagutamistemperatuurist. Leiti, et madalal temperatuuril paagutatud membraani kristallfaasi iseloomustav aktivatsioonienergia oli väga madal, $0.05\text{-}0.1\ \text{eV}$ (on näidatud ka mõningates varasemates arvutuslikes töodes ja eksperimentaalselt mõõdetud neutronhajumismeetodil), aga terade piirpinna juhtivuslikku käitumist iseloomustav aktivatsioonienergia oli oluliselt kõrgem, $0.6\text{-}0.8\ \text{eV}$ määrates summaarse juhtivuse. Kõrgematel temperatuuridel ning reaktiivsel paagutamisel saadud membraanide kristallfaasi iseloomustav aktivatsioonienergia $E_{a,el}$ natukene kasvas võrreldes vähempaaagutatud proovidega ja summaarne aktivatsioonienergia nõrgalt redutseerivas keskkonnas jäi peaaegu samaks, aga tugevalt redutseerivas keskkonnas kasvas märgatavalt. Kristallfaasi aktivatsioonienergia kasvu paagutamistemperatuuri tõustes võib seletada baariumdefitsiidi tekkimisega paagutamise tagajärjel kristallfaasis tera sisemuses.

Tänuavaldused

Täna enda juhendajat Gunnar Nurka, kellele antud töö ei eksisteeriks sellisel kujul ning kes investeeris selles nii mõnedki tunnid oma uneajast. Samuti lähevad tänusõnad ka Martin Maidele ja Ove Korjusele, kes jagasid lahkelt oma teadmisi ja kogemusi erinevate probleemide lahendamisel. Suured tänud ka Jaan Aruväljale, kes teostas vajalikud XRD analüüsid.

Summary

The aim of this research was to prepare $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ membranes from oxide nanopowder and to examine proton conductivity properties of these materials in different gas environments and temperatures. The oxide nanopowder, which had an average particle size of less than $0.013\ \mu\text{m}$, was synthesized using ultrasonic spray pyrolysis. The oxide nanopowder sintered to membranes using different temperature programs. X-ray diffraction was used to identify the crystallographic structure of obtained membranes and a scanning electron microscope was used to investigate the surface morphology. Electrochemical impedance spectroscopy method was used for the electrochemical characterization of the membranes.

From the results it was revealed that the most densified ($\sim 65\%$ theoretical density of BZY) and the best conductive membranes were obtained when sintered at the high temperature for a long time (at 1630°C 30h), or a reactive sintering method was used (1 weight percent NiO). Membranes sintered at other conditions were porous and had very small particle size ($0.1\text{-}0.3\ \mu\text{m}$). Based on the X-ray diffraction results it was verified that all sintered $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ membranes were phase pure. In addition, scanning electron microscopy measurements showed that the particle size of the membranes which were sintered at high temperature were significantly higher compared with membranes which were sintered at low temperature. Electrochemical measurements showed that the activation energy of $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ membranes depended on sintering temperature used. It was found that the membrane sintered at low temperature had very low bulk activation energy, $0.05\text{-}0.1\ \text{eV}$. However, the activation energy which characterizes the grain boundary conductivity behavior was significantly higher, $0.6\text{-}0.8\ \text{eV}$ and determined the total conductivity at the membrane. At higher temperatures or using the reactive sintering, the bulk activation energy of obtained membranes slightly increased compared with poorly sintered membranes. Bulk activation energy growth, rising with the sintering temperature, can be explained by barium deficit at crystal phase inside the grain caused by the partial barium segregation to the grain interphase. The total activation energies of differently heat treated membranes at the weakly reducing environment were similar. However, in strongly reducing environment the total activation energies of membranes heat treated at high temperature grew considerably compared with activation energies characteristic for the membranes heat treated at low temperatures.

Kasutatud kirjanduse loetelu

- [1] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, and V. Efthimiou, "Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 6–7, pp. 1513–1522, 2009.
- [2] M. Winter and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–4269, 2004.
- [3] Z. Shao and S. M. Haile, "A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells.," *Nature*, vol. 431, no. 7005, pp. 170–173, 2004.
- [4] W. G. Coors, "Co-Ionic Conduction in Protonic Ceramics of Part II : Co-Ionic Conduction," *Adv. Ceram. - Synth. Charact. Process. Specif. Appl.*, no. x, pp. 501–520, 2011.
- [5] T. Pagnier, C. Ritter, and G. Lucazeau, "PHYSICAL JOURNAL A neutron diffraction study of $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$," vol. 9, pp. 1–9, 2000.
- [6] K. D. Kreuer, S. Adams, W. Münch, a. Fuchs, U. Klock, and J. Maier, "Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications," *Solid State Ionics*, vol. 145, no. 1–4, pp. 295–306, 2001.
- [7] R. C. T. Slade and N. Singh, "Generation of charge carriers and an H/D isotope effect in proton-conducting doped barium cerate ceramics," *J. Mater. Chem.*, vol. 1, no. 3, p. 441, 1991.
- [8] M. Cherry, M. S. Islam, J. D. Gale, and C. R. a Catlow, "Computational studies of protons in perovskite-structured oxides," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 40, pp. 14614–14618, 1995.
- [9] E. Fabbri, D. Pergolesi, S. Licocchia, and E. Traversa, "Does the increase in Y-dopant concentration improve the proton conductivity of $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ fuel cell electrolytes?," *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 21–22, pp. 1043–1051, 2010.
- [10] A. SAMMELLS, R. COOK, J. WHITE, J. OSBORNE, and R. MACDUFF, "Rational selection of advanced solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 52, no. 1–3, pp. 111–123, May 1992.
- [11] J. Maier, "Ionic conduction in space charge regions," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 23, no. 3, pp. 171–263, 1995.
- [12] C. Kjøseth, H. Fjeld, Ø. Prytz, P. I. Dahl, C. Estournès, R. Haugsrud, and T. Norby, "Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$," *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 5–7, pp. 268–275, Mar. 2010.

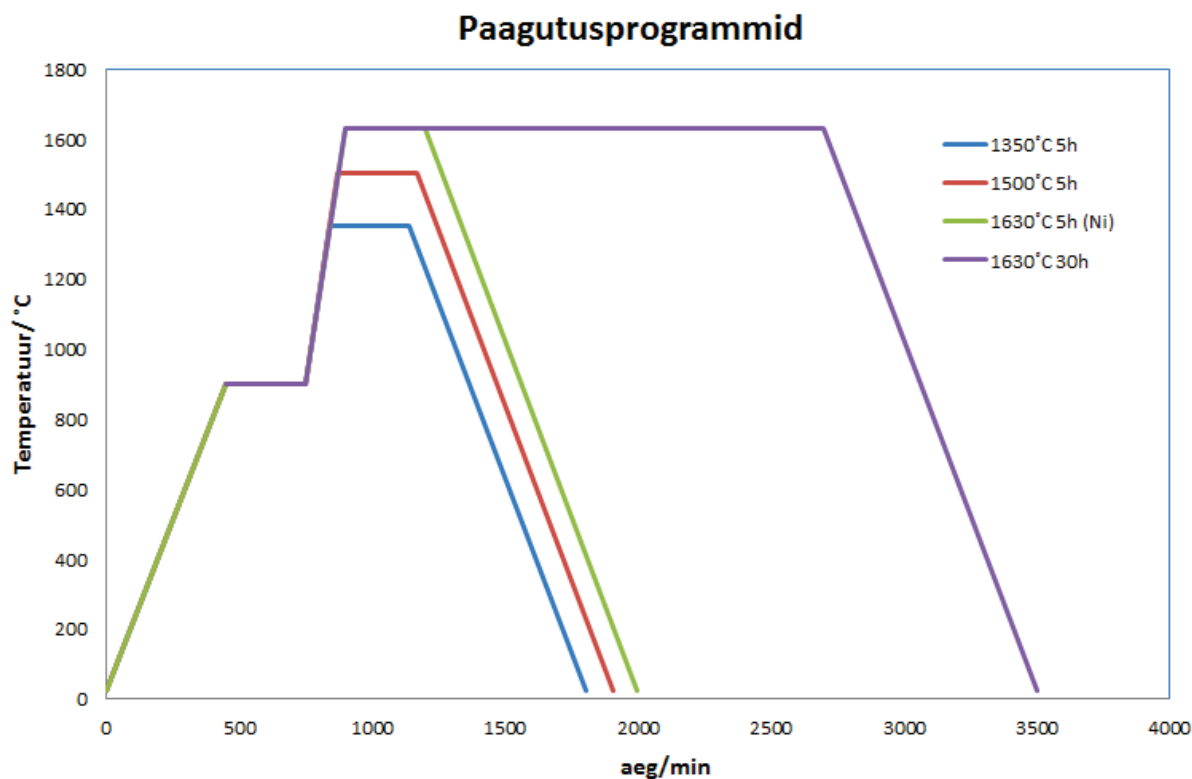
- [13] F. Iguchi, N. Sata, and H. Yugami, "Proton transport properties at the grain boundary of barium zirconate based proton conductors for intermediate temperature operating SOFC," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 30, p. 6265, 2010.
- [14] C.-T. Chen, C. E. Danel, and S. Kim, "On the origin of the blocking effect of grain-boundaries on proton transport in yttrium-doped barium zirconates," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 14, p. 5435, 2011.
- [15] T. Norby, M. Wideroe, R. Glockner, and Y. Larring, "Hydrogen in oxides.," *Dalton Trans.*, no. 19, pp. 3012–3018, 2004.
- [16] Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J. C. Lucio-Vega, C. P. Grey, and S. M. Haile, "Proton trapping in yttrium-doped barium zirconate.," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 7, pp. 647–51, 2013.
- [17] T. Matzke, U. Stimming, C. Karmonik, M. Soetratmo, R. Hempelmann, and F. Güthoff, "Quasielastic thermal neutron scattering experiment on the proton conductor SrCe_{0.95}Yb_{0.05}H_{0.02}O_{2.985}," *Solid State Ionics*, vol. 86–88, pp. 621–628, Jul. 1996.
- [18] S. J. Stokes and M. S. Islam, "Defect chemistry and proton-dopant association in BaZrO₃ and BaPrO₃," pp. 6258–6264, 2010.
- [19] K. D. Kreuer, "Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides," *Solid State Ionics*, vol. 125, no. 1, pp. 285–302, 1999.
- [20] S. B. C. Duval, P. Holtappels, U. F. Vogt, U. Stimming, and T. Graule, "Characterisation of BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} Prepared by Three Different Synthesis Methods: Study of the Sinterability and the Conductivity," *Fuel Cells*, vol. 9, no. 5, pp. 613–621, 2009.
- [21] K.-Y. Park, Y. Seo, K. B. Kim, S.-J. Song, B. Park, and J.-Y. Park, "Enhanced proton conductivity of yttrium-doped barium zirconate with sinterability in protonic ceramic fuel cells," *J. Alloys Compd.*, vol. 639, pp. 435–444, Aug. 2015.
- [22] L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas, and G. J. Exarhos, "Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders," *Mater. Lett.*, vol. 10, no. 1–2, pp. 6–12, Sep. 1990.
- [23] P. Babilo, T. Uda, and S. M. Haile, "Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity," *J. Mater. Res.*, vol. 22, no. 05, pp. 1322–1330, 2007.
- [24] A. M. Stux, C. Laberty-Robert, and K. E. Swider-Lyons, "Pechini synthesis and characterization of molybdenum carbide and nickel molybdenum carbide," *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 10, pp. 2741–2747, 2008.

- [25] P. a. Stuart, T. Unno, R. Ayres-Rocha, E. Djurado, and S. J. Skinner, "The synthesis and sintering behaviour of BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} powders prepared by spray pyrolysis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 4, pp. 697–702, 2009.
- [26] C. Kjøseth, H. Fjeld, Ø. Prytz, P. I. Dahl, C. Estournès, R. Haugsrud, and T. Norby, "Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}," *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 5–7, pp. 268–275, 2010.
- [27] L. Mädler, H. K. Kammler, R. Mueller, and S. E. Pratsinis, "Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis," *J. Aerosol Sci.*, vol. 33, no. 2, pp. 369–389, Feb. 2002.
- [28] F. Boschini, A. Rulmont, R. Cloots, and B. Vertruyen, "Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate BaZrO₃ by precipitation in aqueous basic solution below 100 °C," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 8, pp. 1457–1462, 2009.
- [29] K. H. Ryu and S. M. Haile, "Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions," *Solid State Ionics*, vol. 125, no. 1, pp. 355–367, 1999.
- [30] P. Babilo and S. M. Haile, "Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 9, pp. 2362–2368, 2005.
- [31] D. Giron, "Applications of thermal analysis and coupled techniques in pharmaceutical industry," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 68, no. 2, pp. 335–357, 2002.
- [32] M. Sardela, "Advanced Materials Characterization Workshop X-ray analysis methods," *Ppt*, pp. 1–48, 2008.
- [33] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*. 2005.
- [34] M. M. Bučko and J. Obłakowski, "Preparation of BaZrO₃ nanopowders by spray pyrolysis method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 3625–3628, 2007.
- [35] A. Braun, S. Duval, P. Ried, J. Embs, F. Juranyi, T. Strässle, U. Stimming, R. Hempelmann, P. Holtappels, and T. Graule, "Proton diffusivity in the BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} proton conductor," pp. 471–475, 2011.
- [36] H. IWAHARA, T. YAJIMA, T. HIBINO, K. OZAKI, and H. SUZUKI, "Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates," *Solid State Ionics*, vol. 61, no. 1–3, pp. 65–69, May 1993.
- [37] A. MANTHIRAM, J. KUO, and J. GOODENOUGH, "Characterization of oxygen-deficient perovskites as oxide-ion electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 62, no. 3–4, pp. 225–234, Aug. 1993.

- [38] R. Slade, "Investigation of protonic conduction in Yb- and Y-doped barium zirconates," *Solid State Ionics*, vol. 82, no. 3–4, pp. 135–141, Dec. 1995.
- [39] T. Gray, "Electrical Conductivity of the Elements," vol. 72, no. 189302, pp. 768–772, 2013.
- [40] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, and H. Iwahara, "Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃," *Solid State Ionics*, vol. 138, no. 1–2, pp. 91–98, Dec. 2000.
- [41] V. P. Gorelov, V. B. Balakireva, Y. N. Kleshchev, and V. P. Brusentsov, "Preparation and Electrical Conductivity of BaZr_{1-x}R_xO_{3-a} (R = Sc, Y, Ho, Dy, Gd, In)," vol. 37, no. 5, pp. 535–538, 2001.
- [42] M. LAIDOUDI, I. A. TALIB, and R. OMAR, "Investigation of the bulk conductivity of BaZr_{0.95}M_{0.05}O_{3-α} (M = Al, Er, Ho, Tm, Yb and Y) under wet N₂," *J. physics. D, Appl. Phys.*, vol. 35, no. 4, pp. 397–401.
- [43] K. D. Kreuer, "Proton-Conducting Oxides," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 333–359, 2003.
- [44] F. M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J. Coymans, and J. J. Luyten, "Proton conductivity and phase composition in BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}," *Scr. Mater.*, vol. 50, no. 5, pp. 655–659, Mar. 2004.
- [45] W. Wang and A. V. Virkar, "Ionic and electron-hole conduction in BaZr_{0.93}Y_{0.07}O_{3-δ} by 4-probe dc measurements," *J. Power Sources*, vol. 142, no. 1–2, pp. 1–9, Mar. 2005.
- [46] C. D. Savaniu, J. Canales-Vazquez, and J. T. S. Irvine, "Investigation of proton conducting BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} : BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} core-shell structures," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 5, p. 598, 2005.
- [47] F. IGUCHI, T. YAMADA, N. SATA, T. TSURUI, and H. YUGAMI, "The influence of grain structures on the electrical conductivity of a BaZr_{0.95}Y_{0.05}O₃ proton conductor," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 26–32, pp. 2381–2384, Oct. 2006.
- [48] F. Iguchi, T. Tsurui, N. Sata, Y. Nagao, and H. Yugami, "The relationship between chemical composition distributions and specific grain boundary conductivity in Y-doped BaZrO₃ proton conductors," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 6–8, pp. 563–568, May 2009.
- [49] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, and S. M. Haile, "High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2755–2762, 2009.
- [50] S. DUVAL, P. HOLTAPPELS, U. VOGT, E. POMJAKUSHINA, K. CONDER, U. STIMMING, and T. GRAULE, "Electrical conductivity of the proton conductor

BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} obtained by high temperature annealing,” *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 25–26, pp. 1437–1441, Oct. 2007.

Lisad



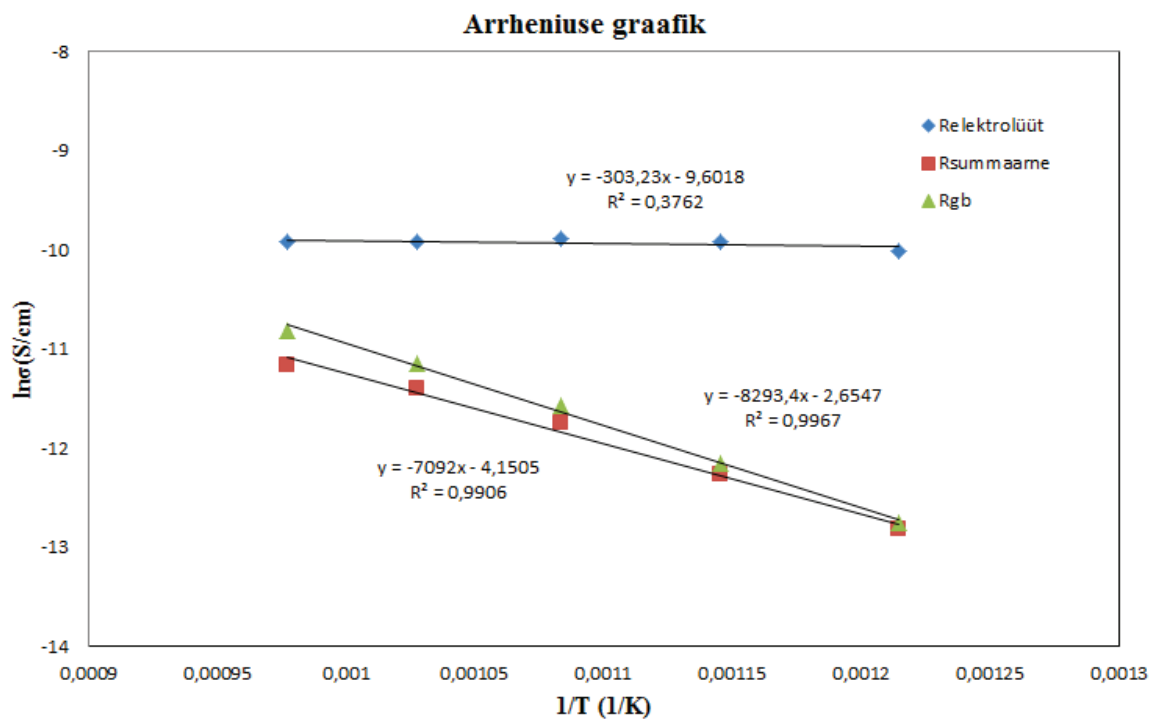
Lisa 1. Ultrahelipihustuspirolüüsimeetodil valmistatud pulbrist pressitud $BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-\delta}$ tablettide paagutusprogrammid:

Programm "1350°C 5h": temperatuur tõsteti 2 °C/min 900°C-ni, hoiti seal 5h, seejärel 1350 °C-ni 5 °C/min, kus hoiti samuti 5h ja siis langetati temperatuur 2 °C/min 25 °C-ni.

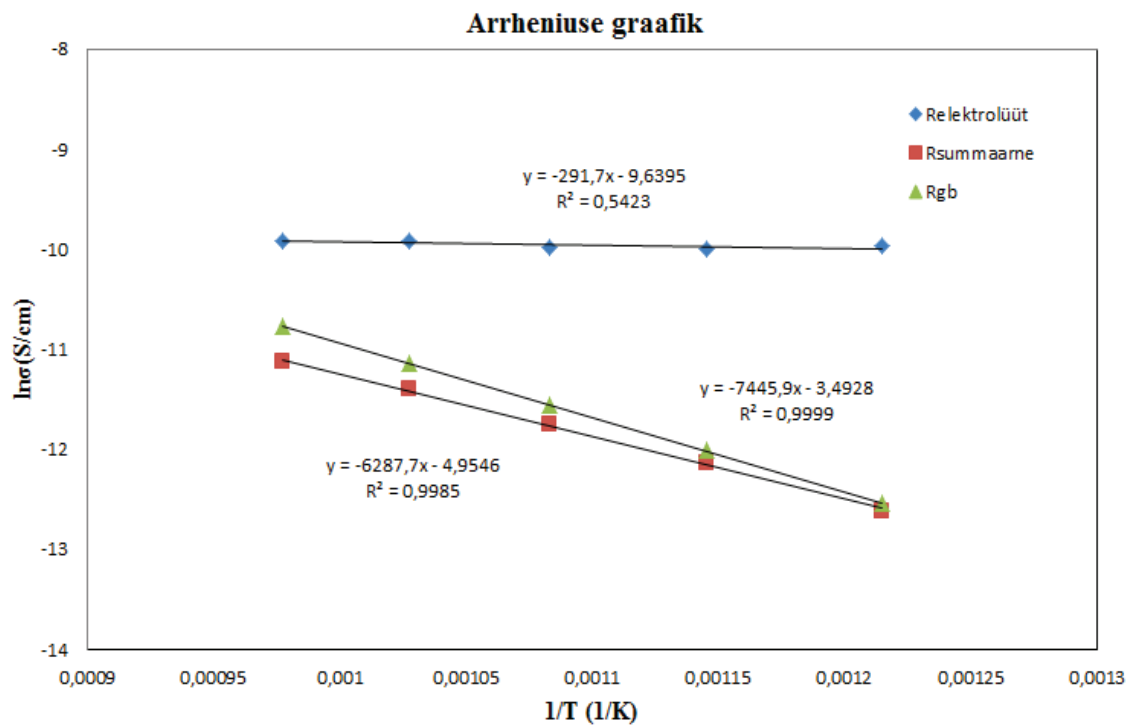
Programm "1500°C 5h": temperatuur tõsteti 2 °C/min 900°C-ni, hoiti seal 5h, seejärel 1500 °C-ni 5 °C/min, kus hoiti samuti 5h ja siis langetati temperatuur 2 °C/min 25 °C-ni.

Programm "1630°C 5h (Ni)": temperatuur tõsteti 2 °C/min 900°C-ni, hoiti seal 5h, seejärel 1630 °C-ni 5 °C/min, kus hoiti samuti 5h ja siis langetati temperatuur 2 °C/min 25 °C-ni.

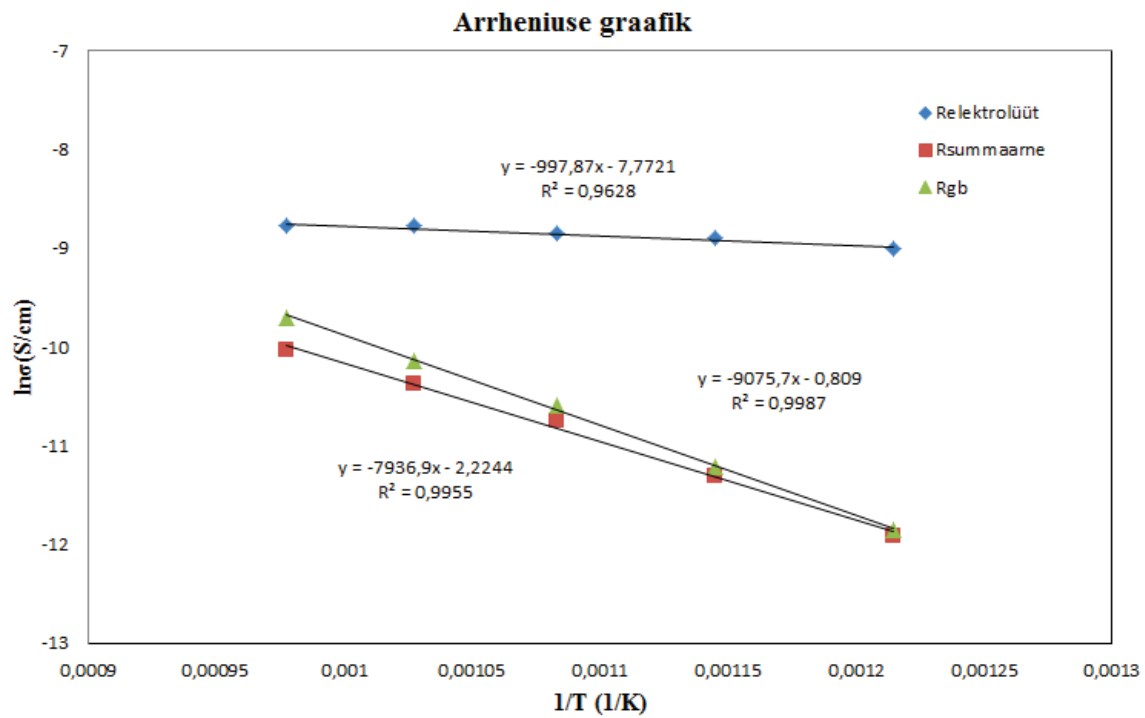
Programm "1630°C 30h": temperatuur tõsteti 2 °C/min 900°C-ni, hoiti seal 5h, seejärel 1630 °C-ni 5 °C/min, kus hoiti 30h ja siis langetati temperatuur 2 °C/min 25 °C-ni.



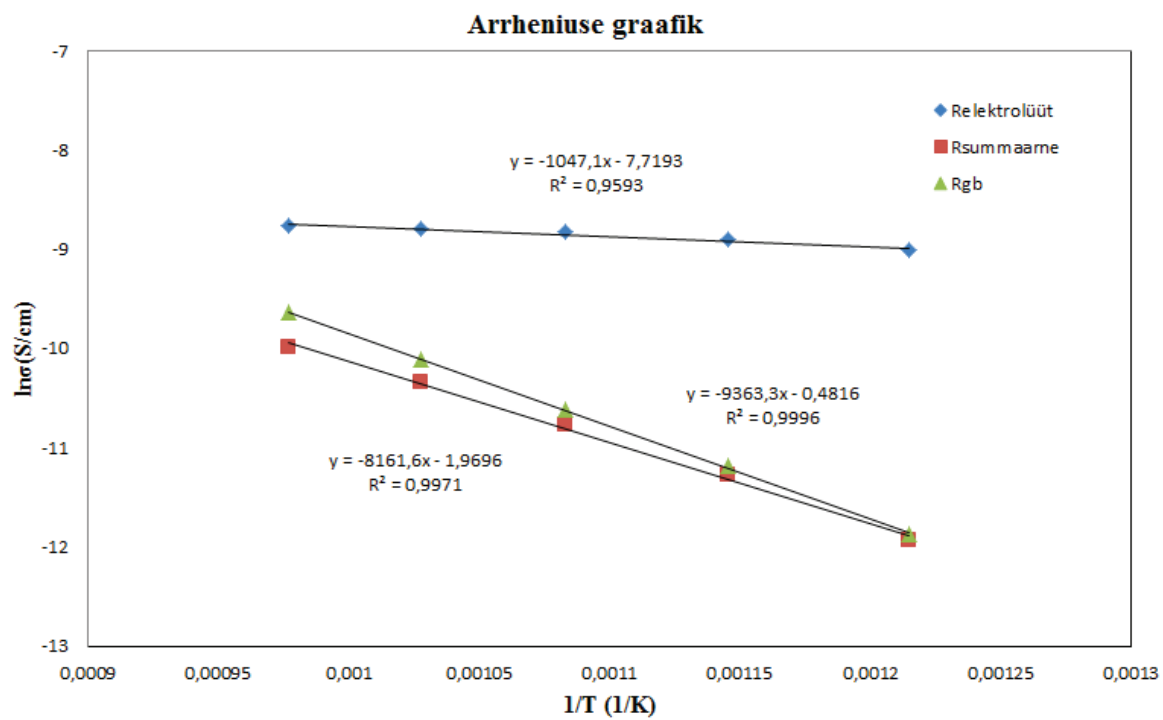
Lisa 2. 5h 1500°C juures paagutatud BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} membraani Arrheniuse graafik. Mõõtmised teostati temperatuurivahemikus 550-750°C ja 5%H₂/95%Ar (juhitud läbi vee) keskkonnas.



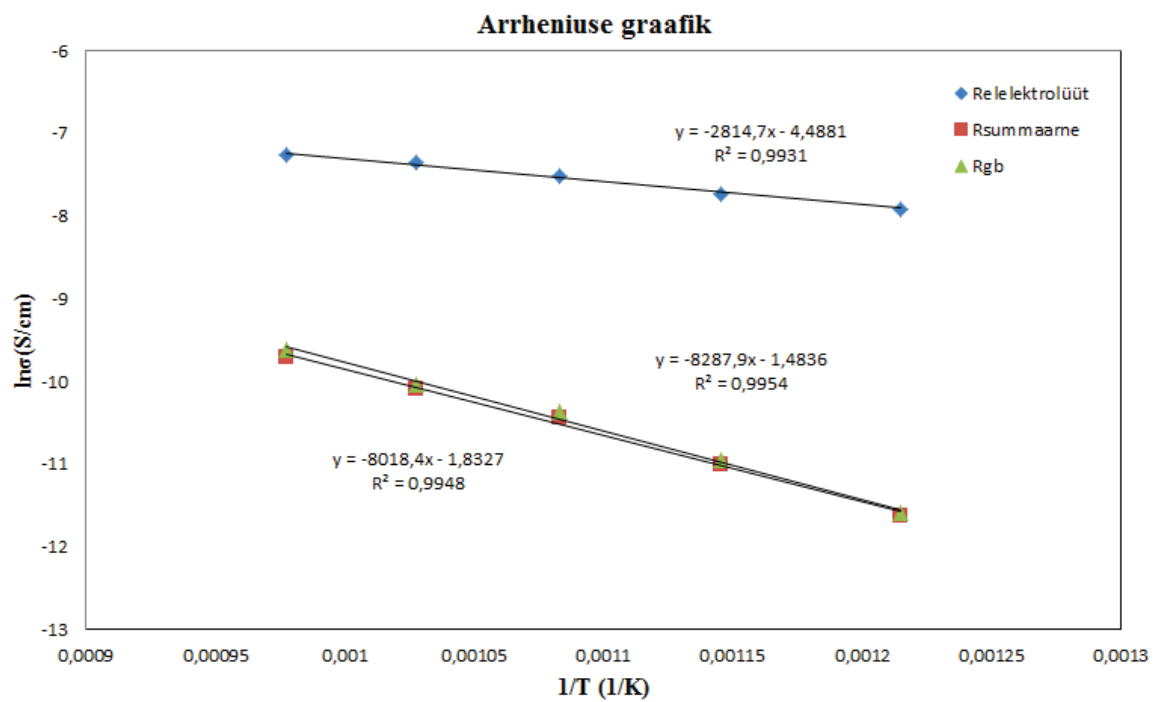
Lisa 3. 5h 1500°C juures paagutatud BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} membraani Arrheniuse graafik. Mõõtmised teostati temperatuurivahemikus 550-750°C ja 50%H₂/50%Ar (juhitud läbi vee) keskkonnas.



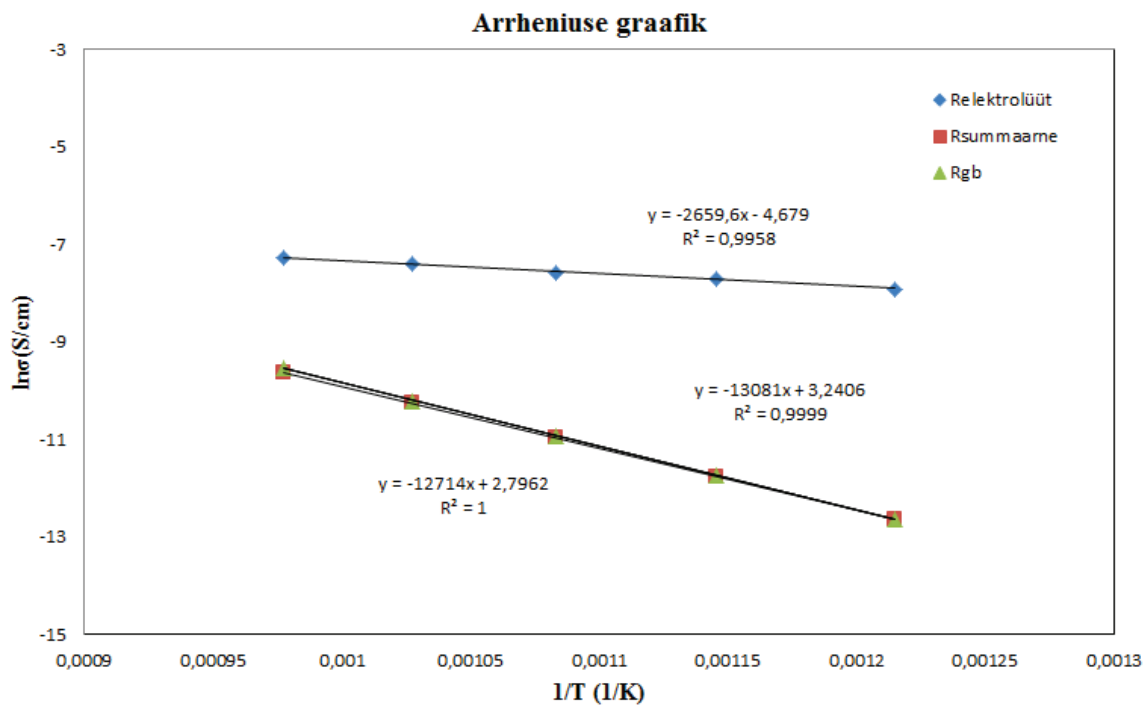
Lisa 4. 5h 1630°C juures paagutatud BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} membraani Arrheniuse graafik. Mõõtmised teostati temperatuuri vahemikus 550-750°C ja 5%H₂/95% Ar (juhitud läbi vee) keskkonnas.



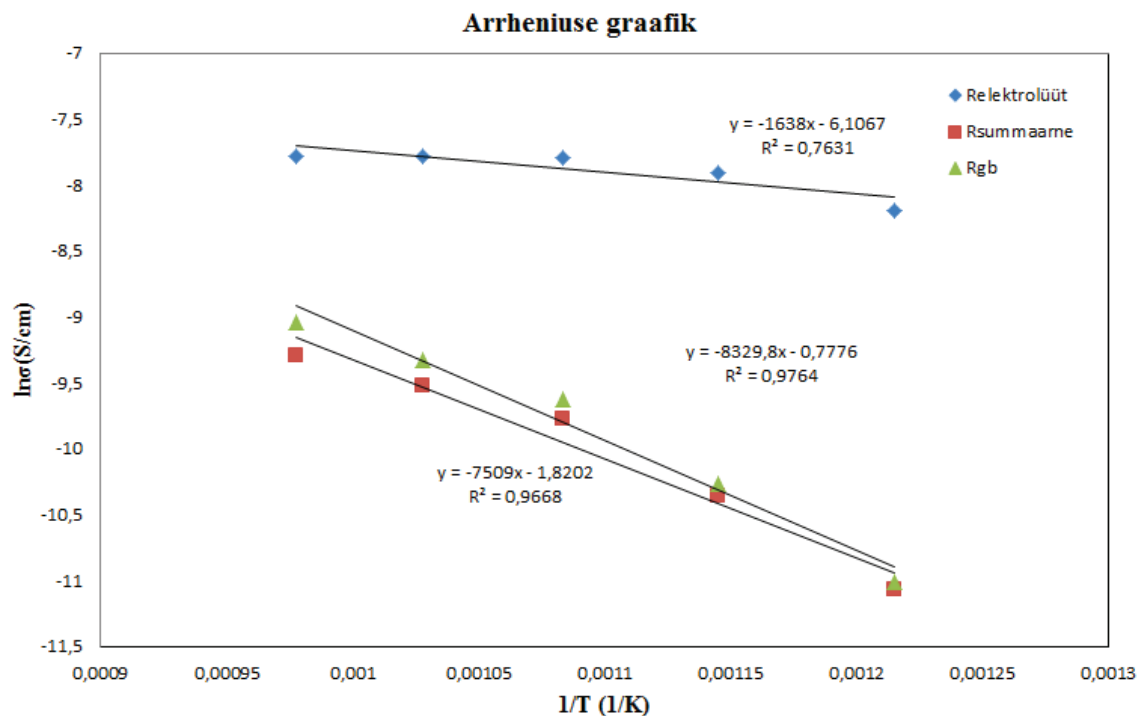
Lisa 5. 5h 1630°C juures paagutatud BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} membraani Arrheniuse graafik. Mõõtmised teostati temperatuuri vahemikus 550-750°C ja 50%H₂/50%Ar (juhitud läbi vee) keskkonnas.



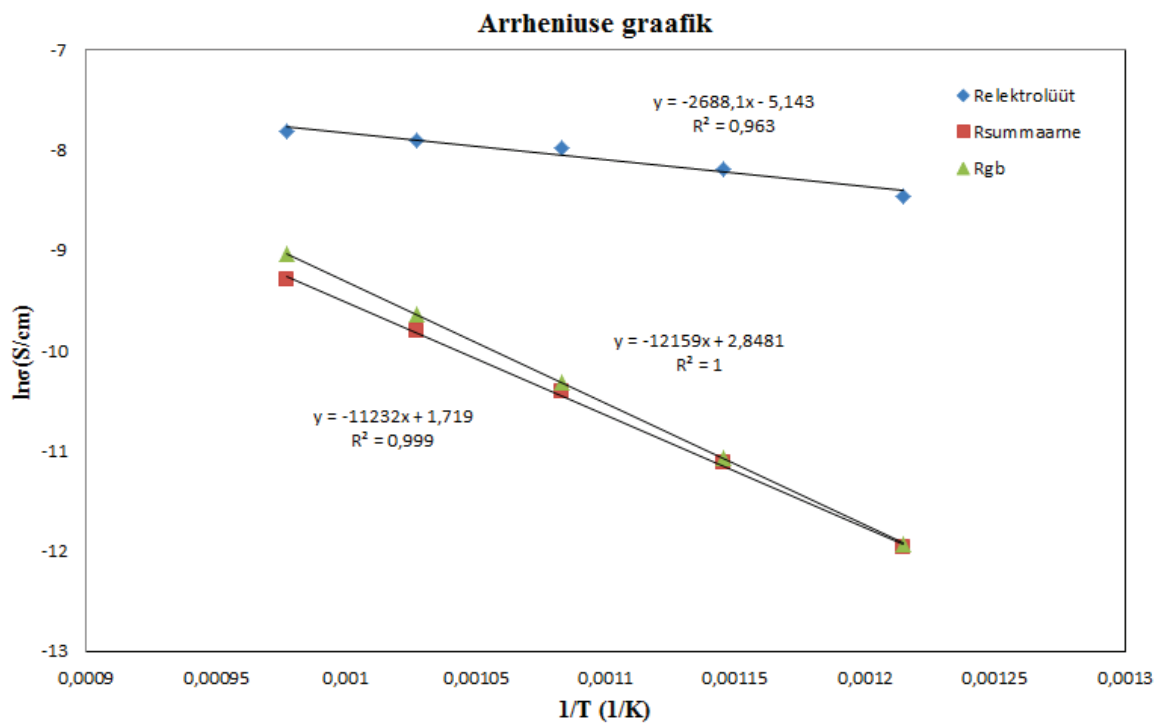
Lisa 6. 30h 1630°C juures paagutatud BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} membraani Arrheniuse graafik. Mõõtmised teostati temperatuurivahemikus 550-750°C ja 5%H₂/95%Ar (juhitud läbi vee) keskkonnas.



Lisa 7. 30h 1630°C juures paagutatud BaY_{0,1}Zr_{0,9}O_{3-δ} membraani Arrheniuse graafik. Mõõtmised teostati temperatuurivahemikus 550-750°C ja 50%H₂/50%Ar (juhitud läbi vee) keskkonnas.



Lisa 8. 5h + NiO 1630°C juures paagutatud BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} membraani Arrheniuse graafik. Mõõtmised teostati temperatuurivahemikus 550-750°C ja 5%H₂/95%Ar (juhitud läbi vee) keskkonnas.



Lisa 9. 5h + NiO 1630°C juures paagutatud BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-δ} membraani Arrheniuse graafik. Mõõtmised teostati temperatuurivahemikus 550-750°C ja 50%H₂/50%Ar (juhitud läbi vee) keskkonnas.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kaur Kattai _____,
(*autori nimi*)

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

BaY_{0,1}Zr_{0,9}O_{3-δ} membraanide süntees ja karakteriseerimine

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on Gunnar Nurk _____,
(*juhendaja nimi*)

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **31.12.2016** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus **29.05.2015**