

Tartu Ülikool

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Kärt Kingisepp

**A-positiooni katioonide defitsiidi mõju perovskiitse
lantaankromaadi põhise kõrgtemperatuurse
elektrolüüseri katoodi omadustele**

Magistritöö keemia erialal (30 EAP)

Juhendajad: PhD, Sara Paydar

Prof. Gunnar Nurk

Tartu 2025

Infoleht

A-positsiooni katioonide defitsiidi mõju perovskiitse lantaankromaadi põhise kõrgtemperatuurse elektrolüüseri katoodi omadustele

Käesolevas töös uuriti A-positsiooni katioonide defitsiidi mõju perovskiitse kõrgtemperatuurse elektrolüüseri katoodi omadustele. Magistritöös sünteesiti kolm erineva A-positsiooni katiooni defitsiidiga materjali: $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,31}\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN2.5), $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN5.0) ning $\text{La}_{0,63}\text{Sr}_{0,29}\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN7.5). Sünteesitud pulbritest valmistati LSCN_x-GDC komposiitelektroodid, mida karakteriseeriti elektrokeemiliselt ja kasutades SEM, XRD, XPS, TOF-SIMS meetodeid. Leiti, et A-positsiooni katioonide defitsiit ning paagutustemperatuur mõjutavad materjali pinnakeemiat, kristall- ja mikrostruktuuri, mis määravad suures osas materjali elektrokeemilised omadused.

Märksõnad: TOEE, segajuhtkatood, perovskiit, kütuselektrood

CERCS: P401 Elektrokeemia, T150 Materjalitehnoloogia

Abstract

Influence of A-site Deficiency on the Electrochemical Properties of Lanthanum Chromate Based Cathode for Solid Oxide Electrolysis Cell

This thesis investigates the effect of A-site deficiency on the properties of perovskite-based cathode for solid oxide electrolysis cell. Three materials with varying A-site deficiencies were synthesized: $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,31}\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN2.5), $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN5.0) and $\text{La}_{0,63}\text{Sr}_{0,29}\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN7.5). LSCN_x-GDC composite electrodes based on synthesized powders were prepared and characterized using electrochemical measurements and SEM, XRD, XPS and TOF-SIMS methods. The results show that both A-site deficiency and sintering temperature influence the surface chemistry, crystal- and microstructure, which in turn play a key role in determining the material's electrochemical properties.

Keywords: SOEC, mixed ionic-electronic conductive cathode, perovskite, fuel electrode

CERCS: P401 Electrochemistry, T150 Material technology

Kasutatud lühendid

TOEE	– tahkeoksiidne elektrolüüsielement
10Sc1CeSZ	– $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,01}(\text{ZrO}_2)_{0,89}$ elektrolüütmembraan
LSCN	– $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30})_z\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ ($z = 0,97; 1; 1,03$) katoodmaterjal
GDC	– $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$
LSCF	– $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ anoodmaterjal
XRD	– röntgendifraktsioon
SEM	– skaneeriv elektronmikroskoopia
XPS	– röntgenfotoelektron-spektroskoopia
TOF-SIMS	– lennuaja sekundaarioonide massispektromeetria

SISUKORD

Kasutatud lühendid	2
1. SISSEJUHATUS	4
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	6
2.1 TAHKEOKSIIDNE ELEKTROLÜÜSIELEMENT	6
2.1.1 TOEE tööpõhimõte	6
2.1.2 Elektrolüüt.....	7
2.1.3 Katood.....	8
2.1.4 Anood.....	11
3. EKSPERIMENDI METOODIKA	13
3.1 KATOODMATERJALI VALMISTAMINE.....	13
3.1.1 LSCN pulbri süntees	13
3.1.2 Pastade valmistamine.....	13
3.1.2 Paagutamistemperatuuride optimeerimine.....	14
3.2 KATSERAKKUDE VALMISTAMINE	14
3.2.1 Sümmeetriliste poolelementide valmistamine	14
3.2.2 Täiselementide valmistamine.....	15
3.3 KARAKTERISEERIMISTEHNİKAD	16
3.3.1 Elektrokeemiline karakteriseerimine	16
3.3.2 Füüsikaline karakteriseerimine	17
4. TULEMUSED JA ARUTELU	19
4.1 RÖNTGENDIFFRAKTSIOON ANALÜÜS.....	19
4.2 SKANEERIV ELEKTRONMIKROSKOOPIA	21
4.3 RÖNTGENFOTOELEKTRONSPEKTROSKOOPIA	23
4.4 SEKUNDAARIOONIDE MASSISPEKTROMEETRIA	24
4.5 SÜMMEETRILISE ÜHIKRAKU ELEKTROKEEMILISE ANALÜÜSI TULEMUSED	26
4.6 TÄISELEMENDI ELEKTROKEEMILISED TULEMUSED.....	31
5. KOKKUVÕTE	40
SUMMARY	42
KASUTATUD KIRJANDUS.....	44
LISAD.....	49

SISSEJUHATUS

Energeetikasektor on ülemaailmselt suurim kasvuhuonegaaside (KHG) heitkoguste allikas. Viimastel aastatel on fossiilsete kütuste põletamisest tingitud keskkonnaprobleemid muutunud üha aktuaalsemaks, suurendades nõudlust jätkusuutlikumate alternatiivide järele. Üheks peamiseks lahenduseks on taastuenergia kasutuselevõtt, nagu päikese- ja tuuleenergia, kuid nende maksimaalseks rakendamiseks vajame stabiliseerivaid tehnoloogiaid, mis tagaksid pideva ja usaldusväärse energiavarustuse.

Rohelist vesinikku peetakse üheks olulisemaks energiasalvestusviisiks, et saavutada 2050. aastaks seatud süsinikuneutraalsuse eesmärgid. Kuna taastuenergia osakaal elektritootmises kasvab, on vaja lahendusi, mis tagaksid võrgu stabiilsuse ja varustuskindluse ka muutlike energiatootmisvõimsuste korral. Roheline vesinik, mida toodetakse jätkusuutlikest ressurssidest (veest ja taastuenergiast), pakub tõhusat lahendust, aidates dekarboniseerida tööstus- ja transpordisektorit.

Viimastel aastatel on tahkeoksiidsed elektrolüüsielemendid (TOEE) pälvinud märkimisväärset tähelepanu kui paljulubav tehnoloogia jätkusuutlikuks kütusetootmiseks ja energiasalvestuseks, kuna neil on kõrge kasutegur, soodsad reaktsioonikineetilised omadused ning lai kütusevalik [1, 2]. TOEE elektrodid materjalidena on laialdaselt kasutatud niklipõhiseid keraamilisi komposiite nende kõrge katalüütilise aktiivsuse ja elektrijuhtivuse tõttu. Siiski põhjustab nende kasutamine olulisi väljakutseid, nagu madal vastupidavus redokstsüklitele, süsiniku sadestumine süsivesinikpõhiste kütuste kasutamise korral ning degradatsioon töötingimustes, mis on suurel määral põhjustatud nikli mobiilsusest kõrgematel vee kontsentratsioonidel [3, 4]. Need piirangud rõhutavad vajadust alternatiivsete materjalide järele.

Segajuhtidest perovskiitstruktuuriga oksiidid (ABO_3), millel on nii ioon- kui elektronjuhtivus, on esile kerkinud paljutöötavate kandidaatidena nikkelkeraamiliste elektrodide asendamiseks TOEE kütuselektroodides [2, 5]. Need materjalid pakuvad mitmeid eeliseid, sealhulgas head redoksstabiilsust, kõrget väävli- ja süsinikataluvust ning minimaalset osakeste suuruse kasvust tingitud aktiivsuse langust [3]. $LaCrO_3$ -põhiste oksiidide, nagu $(La_{1-x}Sr_x)_yCr_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ (LSCN), kasutamisega kaasnevad mitmed eelised, nagu kõrge redoksstabiilsus ja madal aktiivsus süsiniku sadestumise suhtes. Sr-lisand perovskiidi A-positsioonis suurendab materjali juhtivust ja termilist vastupidavust, samas kui Ni-dopeerimine

perovskiidi B-positsioonis parandab (elektro)katalüütilist aktiivsust. Need omadused teevad LSCN-ist paljulubava materjali tahkeoksiidelementide (TOE) rakendustes [4, 5].

Eksperimentaalsed uuringud näidanud, et perovskiitide A-positsiooni katiooni puudujääk ($A/B < 1$) mõjutab nende materjalide struktuurseid ja elektrokeemilisi omadusi. See suurendab B-positsioonis asuvate kationide oksüdatsiooniastmeid, suurendades sellega BO_6 -oktaeedrilise struktuuri stabiilsust, kuid võib viia ka B-positsiooni kationide segregatsioonini, et kompenseerida termodünaamilist ebastabiilsust [6, 7]. Lisaks soodustab A-positsiooni katiooni defitsiit oksiidioonvakantside moodustumist, mis teatud juhtudel parandab ioonjuhtivust ja tõstab perovskiidipõhiste elektrodide elektrokatalüütilist aktiivsust [6, 8, 9].

Käesolevas töös sünteesiti kolm erineva A-positsiooni katiooni defitsiidiga materjali: $La_{0,67}Sr_{0,31}Cr_{0,85}Ni_{0,15}O_{3-\delta}$ (LSCN2.5), $La_{0,65}Sr_{0,3}Cr_{0,85}Ni_{0,15}O_{3-\delta}$ (LSCN5.0), $La_{0,63}Sr_{0,29}Cr_{0,85}Ni_{0,15}O_{3-\delta}$ (LSCN7.5), et uurida A-positsiooni katiooni defitsiidi mõju nende elektrokeemilisele jõudlusele.

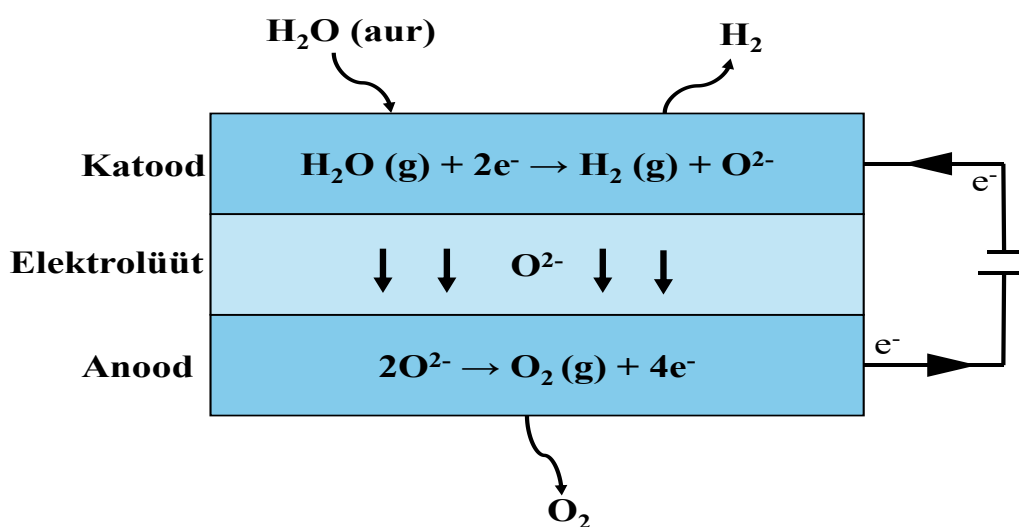
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 TAHKEOKSIIDNE ELEKTROLÜÜSIELEMENT

1.1.1 TOEE tööpõhimõte

Tahkeoksiidne elektrolüüsielement (TOEE) on oksiidioonjuhtmembraanil põhinev keraamiline elektrokeemiline seade, mis kasutab elektrienergiat veeauru elektrolüüsiks, eraldades vesiniku ja hapniku [10]. TOEE koosneb anoodist, katoodist ja elektrolüüdist, kus elektrodid paiknevad tavaliselt tahke elektrolüüdi vastaskülgedel [10, 11]. Anood ja katood on suhteliselt suure poorsusega, mis võimaldab gaasidel neid läbida ja tagab elektrodide suure eripinna ja sellest tuleneva aktiivsuse. Anoodi ja katoodi vaheline keraamiline elektrolüüt on gaasitihe, juhib oksiidioone, kuid mitte elektrone. Keraamilise elektrolüüdi kasutamise tõttu töötab seda tüüpi elektrolüüs kõrgetel temperatuuridel, vahemikus 650–900°C [12].

Katoodi poolel toimub vee molekulide redutseerumine, mille tulemusena tekivad vesinik ja O^{2-} -ioonid. Negatiivselt laetud oksiidioonid liiguvad läbi elektrolüüdi anoodile, kus nad oksüdeeruvad ja rekombineeruvad molekulaarseks hapnikuks. Seejuures vabanenud elektronid liigutatakse välise vooluringi kaudu anoodilt tagasi katoodile, et saaks uuesti toimuda vee redutseerumine (Joonis 1). Elektronide liikumine ja seega kogu protsess nõuab välist energiaallikat [10]. TOEE katoodile viiakse vesiniku tootmiseks veeauru. Lisaks veele on võimalik elektrolüüsida ka süsinikdioksiidi ning vee ja süsinikdioksiidi segu, kui eesmärgiks on valmistada sünteesgaasi, mida saab omakorda edasi töödelda.



Joonis 1. Tahkeoksiidse elektrolüüseri tööpõhimõtte lihtsustatud skeem.

Vee ja süsihappegaasi redutseerimise protsessid on endotermilised. Välist energiat vajab nii elektrokeemiline reaktsioon kui ka vee aurustumine. TOEE-d saab opereerida ka termoneutraalsena, valides optimaalsed tööpinge ja voolu parameetrid, mis võimaldavad kasutada seadme erinevate komponentide takistuse tõttu tekkivat Joule'i soojust elektrokeemilise reaktsiooni ergastamiseks. See asjaolu annab elektrolüüserile suurema elektrilise efektiivsuse võrreldes madaltemperatuursete süsteemidega. Lisaks on võimalik kasutada välist soojust või rakendada tööstusprotsesside jääsoojust, mis võimaldab suurendada protsessi summaarset elektrilist tõhusust [13, 14].

Tahkeoksiidelementide töötemperatuurid on kõrged, mistõttu on kasutatavate materjalide valik olulise tähtsusega. Elektroodid ja elektrolüüt peavad olema keemiliselt stabiilsed nii oksüdeerivas kui redutseerivas keskkonnas. Lisaks peavad nende soojuspaisumistegurid olema võimalikult sarnased, et vältida materjalide delamineerumist või pragunemist töötingimustes. Elektroodid peavad toimima samaaegselt nii elektron- kui ka ioonjuhina (segajuht) ning olema piisavalt poorsed, et võimaldada tõhusat gaasitransporti ja luua võimalikult suur kahe faasi kokkupuutepiirkond ehk piirkonnad, kus saavad kokku gaasifaas ning elektrod [15].

1.1.2 Elektrolüüt

Tahke elektrolüüt on TOEE keskne komponent, mille peamine ülesanne on tagada oksiidioonide (O^{2-}) selektiivne transport katoodilt anoodile [11, 16]. Elektrolüüt täidab samal ajal separaatori ülesannet, et vältida vesiniku difundeerumist katoodiruumi ja hapniku liikumist anoodiruumist katoodiruumi [16]. Seetõttu peab elektrolüüt olema ioonjuhtiv ning minimaalse elektronjuhtivusega, et vältida elektrodide omavahelist lühistumist [15]. Lisaks ei tohi elektrolüüdis esineda läbivaid poore, kuna need võivad põhjustada kõrvalreaktsioone ja halvendada seadme stabiilsust [16].

Tahke elektrolüüt eraldab katoodi- ja anoodiruumi gaasid ning peab taluma nii madalat hapniku osarõhku katoodil kui ka kõrget hapniku osarõhku anoodil [15].

Oksiidioonide transport tahkes oksiidioonjuhis toimub kristallvõre sõlmpunktide kaudu, kus ioonid liiguvad naabersõlmpunktidesse difusioonimehhanismi abil. Selleks, et selline liikumine oleks võimalik, peavad kristallvõres esinema oksiidioonvakantsid, st. vabad

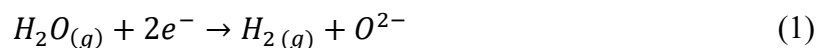
positsioonid, kuhu oksiidioon saab liikuda. Efektiivne ioonjuhtivus eeldab, et aktivatsioonienergia, mis on vajalik oksiidiooni liikumiseks ühelt vakantsilt teisele, jääb 1 eV piiresse, tagades piisava liikuvuse töötemperatuuridel [17].

Tänapäeval enim kasutatavad elektrolüüdid on dopeeritud tsirkooniumoksiidil baseeruvad materjalid nende kõrge oksiidjuhtivuse, mehaanilise tugevuse, keemilise ja termilise stabiilsuse tõttu. Enim kasutatud dopandid tsirkooniumoksiidi dopeerimisel on ürtiumoksiid Y_2O_3 ning skandiumoksiid Sc_2O_3 [17].

Käesolevas töös on elektrolüüdimaterjalina kasutatud skandiumoksiidiga dopeeritud tsirkooniumoksiidi, millele on lisatud tseeriumoksiidi $((Sc_2O_3)_{0,10}(CeO_2)_{0,01}(ZrO_2)_{0,89})$ (10Sc1CeSZ). ScSZ on kõrgema ioonjuhtivusega kui YSZ ning tseeriumoksiidi lisamine aitab stabiliseerida skandiumoksiidiga dopeeritud tsirkooniumoksiidi kuubilist faasi [17].

1.1.3 Katood

Tahkeoksiidse elektrolüüseri katoodil toimub veeauru redutseerumine:



Katood peab vastama mitmetele nõuetele, sealhulgas omama töötemperatuuril kõrget elektrijuhtivust, suurt katalüütilist aktiivsust veeauru elektrokeemiliseks redutseerimiseks ning keemilist ja mehaanilist ühilduvust teiste elektrokeemilise raku komponentidega [18]. Lisaks peab katoodis olema katalüütilise aktiivsuse tagamiseks piisavalt reaktsioonitsentreid elektrod|gaas piirpinnal [15, 16].

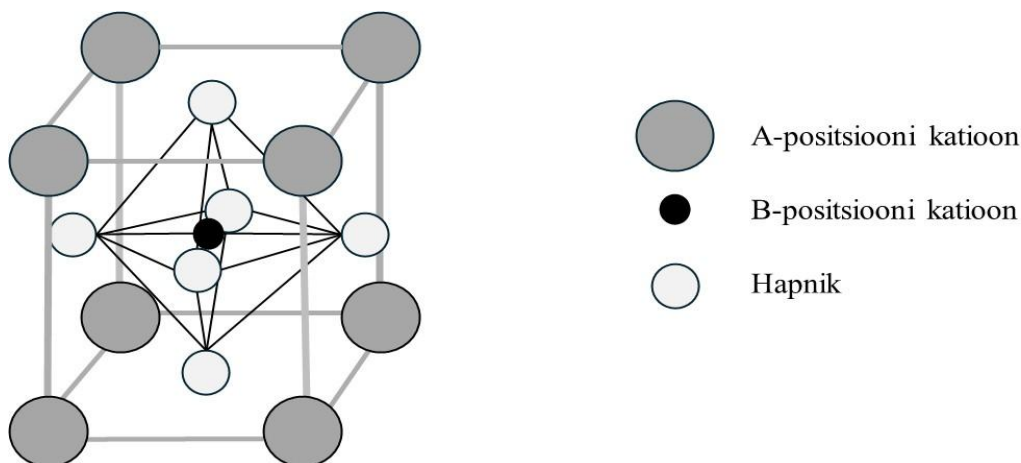
Redutseeriva keskkonna tõttu saab katoodimaterjalina kasutada erinevaid metall-elektrolüüt komposiite. TOEE kõrgete temperatuuride tõttu on kasutatavate materjalide valik piiratud peamiselt nikli, kroomi, rauapõhiste sulamite ning väärismetallidega, nagu plaatina, pallaadiumi ja kullaga. Tänapäeval on enimkasutatud kõrgtemperatuurse elektrolüüseri katoodi katalüsaatormaterjal nikkell, tänu selle heale katalüütilisele aktiivsusele, suhteliselt heale keemilisele stabiilsusele ja madalale hinnale. Siiski esineb nikkellkomposiitide kasutamisel mitmeid probleeme. Termilise paisumiskoeffitsendi erinevus võrreldes sagedasti kasutatava YSZ elektrolüüdiga võib põhjustada mehaanilisi pingeid ja pragunemist töösükli jooksul [18]. Elektrolüüseri töötemperatuuridel on nikkell väga tundlik hapniku suhtes. Näiteks $650^\circ C$

juures piisab hapniku osarõhust $\sim 10^{-17}$ bar, et nikkel oksüdeeruks. Oksüdeerumine põhjustab elektroodi mahu muutusi ja selle mikrostruktuuri degradeerumist [18]. Lisaks redoksstabiilsusele on probleemiks ka Ni mobiilsus – kõrge niiskuse juures võib nikkel lenduda $\text{Ni}(\text{OH})_2$ kujul, mis viib aktiivkihi vaesumiseni niklist. Teiseks oluliseks probleemiks on Ni terade suuruse kasv ajas, mis vähendab kolme faasi piirpinna pikkust ja seeläbi elektroodi katalüütilist aktiivsust [18].

Nende probleemide tõttu on viimastel aastatel TOEE kütuselektoodide uurimisel pööratud tähelepanu perovskiitstruktuuriga segajuhtivatele oksiidmaterjalidele, mis on küll madalama katalüütilise aktiivsusega, kuid pakuvad paremat redoksstabiilsust ja termomehaanilist vastupidavust ning neil ei esine Ni komposiitide korral teatud aktiivkihi vaesumise protsessi [18].

Perovskiitse struktuuriga (ABO_3) oksiidid on pälvinud laialdast teaduslikku tähelepanu, kuna nende keemilise koostise ja struktuuri paindlikkus võimaldab kohandada elektrokeemilisi ja füüsikalisi omadusi, sealhulgas hapniku mittestõhhiomeetrilisust (mõjutab ionjuhtivust) soojuspaisumist ning juhtivusmehhanisme [15]. A-positiooni kationide defitsiit ja B-positiooni dopeerimine siirdemetalli kationiga (Mn, Co, Fe, Ni, Cr ja Ti) soodustavad oksiidioonvakantside teket, mis suurendab nii ionjuhtivust kui ka elektrokeemilist aktiivsust, laiendades reaktsioonitsooni elektroodis [5, 19]. Lisaks võimaldab koostise modifitseerimine vähendada soovimatuid kõrvalreaktsioone, näiteks katiooni komponentide interaktsioone elektrolüüdiga, mis võivad viia faasialdumise ja elektriliselt isoleerivate ühendite moodustumiseni [15].

Perovskiidi kristallvõre struktuur, ABO_3 , on kujutatud joonisel 2. See oksiid koosneb kolmest elemendist: suured A-katioonid (A^{n+}), väiksemad B-katioonid ($\text{B}^{(6-n)+}$) ning oksiidioonid (O^{2-}), kus n tähistab A-katiooni positiivset laengut [15].



Joonis 2. Perovskiidi kristallvõre struktuur, ABO_3 .

B-positsiooni (siirdemetalli) katioonid (koordinatsiooniarv 6) asuvad üksteisega ühendatud BO_6 oktaeedrites, suuremad A-positsiooni katioonid (leelismuldmetalli- ja lantanoidiioonid, näiteks Sr- ja La-ioonid) asetuvad oktaeedrite vahele (koordinatsiooniarv on 12).

Juhtivus saab olla n-tüüpi või p-tüüpi sõltuvalt materjali keemilistest ja elektrilistest omadustest. N-tüüpi juhtivus tähendab, et peamisteks laengukandjateks on negatiivselt laetud elektronid. Selline juhtivus esineb näiteks materjalides $LaSrTiO_3$, $LaSrTiNiO_3$ ja $LaSrTiFeO_3$ [20, 21]. P-tüüpi juhtivus seevastu tähendab, et juhtivus toimub positiivsete aukude kaudu (aukjuhtivus), mis tekivad elektronide puuduse tõttu. Sellist juhtivust täheldatakse näiteks materjalides $LaSrCrO_3$, $LaSrCrMnO_3$ ja $LaSrCrNiO_3$ [18, 22].

$LaCrO_3$ -tüüpi perovskiidid on p-tüüpi pooljuhid, kus juhtivus toimub positiivsete laengukandjate kaudu. Sr^{2+} -ioonide dopeerimine A-positsiooni asendab La^{3+} -iooni perovskiitses võres ning laengutasakaalu säilitamiseks tekib süsteemi elektronauk (h^+):



A-positsioonist puuduva positiivse laengu tasakaalustamiseks eemaldub B-positsiooni siirdemetallist (Cr^{3+}) elektron, oksüdeerides selle Cr^{4+} -ks:



See võimaldab elektronaukude (positiivsete laengukandjate) tekkimist. Tekkinud Cr^{4+} -ioonid osalevad väikeste polaronide ehk lokaalsete elektronaukude tekkimisel, mille käigus elektronauk liigub kristallvõres ionilt ionile, võimaldades p-tüüpi juhtivust [20, 21].

LaCrO₃-tüüpi perovskiidide juhtivus sõltub lisaks koostisele ka ümbritseva keskkonna hapniku osarõhust (pO_2). Hapniku osarõhk on määratud H₂ ja H₂O suhtega. Hapniku osarõhust on mõjutatud nii aukjuhtivus kui ka oksiidioonjuhtivus. Kõrge pO_2 tingimustes soodustub Cr³⁺ oksüdeerumine Cr⁴⁺-ks, mis suurendab elektronaukude kontsentratsiooni ja parandab seeläbi p-tüüpi juhtivust [25]. Seevastu madalal pO_2 -l toimub Cr⁴⁺ redutseerumine tagasi Cr³⁺-ks, mille tulemusel elektronaukude hulk väheneb ja juhtivus langeb [25].

B-positsiooni dopeerimine nikliga võimaldab redutseerivas keskkonnas selle osalist väljalahustumist metalliliste nanoosakestena perovskiidi pinnale. Väljalahustumine toimub *in situ* ning viib ühtlaselt jaotunud, tugevalt maatriksiga seotud nanoosakeste moodustumiseni, mis suurendavad oluliselt materjali katalüütilist aktiivsust. Need osakesed toimivad aktiivtsentritena ning on näidanud head termilist- ja redoksstabiilsust [26].

Käesolevas töös on katoodimaterjali komponendina uuritud kolme erinevat (La_{1-x}Sr_x)_zCr_{0,85}Ni_{0,15}O_{3-δ}-põhist perovskiiti: La_{0,67}Sr_{0,31}Cr_{0,85}Ni_{0,15}O_{3-δ} (LSCN2.5), La_{0,65}Sr_{0,3}Cr_{0,85}Ni_{0,15}O_{3-δ} (LSCN5.0) ning La_{0,63}Sr_{0,29}Cr_{0,85}Ni_{0,15}O_{3-δ} (LSCN7.5), milles kõigis La ja Sr suhe oli konstantne ja varieeriti A-positsiooni defitsiit.

1.1.4 Anood

Tahkeoksiidse elektrolüüsielemendi (TOEE) anoodil toimub kütuseelektroodilt tekkinud oksiidioonide oksüdeerumine molekulaarseks hapnikuks:



Nõudmised hapnikelektroodile on üldiselt samad nagu vesinikelektroodil. Peamine erinevus on hapnikelektroodi tugevalt oksüdeeriv keskkond, mistõttu on raskendatud metallide kasutamine [27].

Kõrgete temperatuuride ja oksüdeeriva atmosfääri tõttu sobivad hapnikelektroodina peamiselt vaid väärismetallid, nagu pallaadium ja plaatina, perovskiidse struktuuriga segaoksiidid ning spinell- ja Ruddlesden-Popperi tüüpi oksiidid [27]. Kuna väärismetallid on väga kallid, ei peeta nende kasutamist anoodmaterjalina majanduslikult otstarbekaks.

Laialdaselt kasutatakse väärismetallide asemel keraamilisi perovskiidse struktuuriga materjale, mille elektrokeemilised omadused võimaldavad tagada vajaliku aktiivsuse ja

stabiilsuse. Üks selline materjal on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), mis on mangaanipõhine ja tuntud oma hea keemilise stabiilsuse ning kõrge elektronjuhtivuse poolest, kuid selle ioonjuhtivus on suhteliselt madal, mistõttu sobib see paremini kasutamiseks kõrgetel temperatuuridel [22]. Teine laialt levinud materjal on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), millel on väga hea elektrokatalüütiline aktiivsus ja kõrgem ioonjuhtivus, kuid selle stabiilsus jääb mõnevõrra alla LSM-ile [27]. Mõlemaid materjale kasutatakse sageli komposiidis gadoliiniumiga dopeeritud tseeriumoksiidiga (GDC), et parandada ioonjuhtivust ja suurendada kontaktpinda elektrolüüdiga [27].

Käesolevas töös kasutatav anood on perovskiitse struktuuriga $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), mis on üks enimkasutatavaid materjale, kuna sellel on hea elektrokeemiline aktiivsus, sobiv termiline paisumiskoeffitsient ja piisav ioon- ning elektronjuhtivus ning hea stabiilsus oksüdeerivas keskkonnas [22, 27].

2. EKSPERIMENDI METOODIKA

2.1 KATOODMATERJALI VALMISTAMINE

2.1.1 LSCN pulbri süntees

Katoodmaterjalide (Tabel 1) keraamilised pulbrid valmistati glütsiin-nitraadi põletusmeetodil. Nende koostise alusel kasutati lähtematerjalidena stöhhiomeetrilistes vahekordades $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ning $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ soolaid, mis olid lahustatud Milli-Q vees. Katioonide täpsed kontsentratsioonid olid kontrollitud ICP-MS analüüsi abil. Saadud lahustele lisati glütsiin, mille moolsuhe nitraadi sisalduse suhtes oli 2:1. Glütsiin käitub metallioonide komplektseerijana ja ei lase neil välja sadeneda. See on ka põletussünteesil kütus, mida nitraatioonid oksüdeerivad. Valmistatud lahust aurutati 80°C juures magnetsegajal, kuni saavutati soovitud viskoossus. Saadud lahused tilgutati tilkhaaval gaasipõletil olevasse Pt-tiiglisse, kus leidis aset reaktsioon nitraatioonide ja glütsiini vahel.

Põletussünteesist saadud pulbreid särrati 1400°C juures 1 tund (Lisa 1, programm 1), et vabaneda kõrvalistest faasidest ja reageerimata jäänud üleliigsetest lähteainetest, tagamaks ühtne perovskiitne struktuur.

Tabel 1. Uuritud katoodmaterjalide koostis ja nende lühendid.

Sünteesitud katoodmaterjal	Lühend
$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,31}\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	LSCN2.5
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	LSCN5.0
$\text{La}_{0,63}\text{Sr}_{0,29}\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	LSCN7.5

3.1.2 Pastade valmistamine

Katoodmaterjali ioonjuhtivuse parendamiseks valmistati LSCN_x-GDC komposiit. Siiditrükipasta valmistamiseks segati kindlates kogustes dispersandina kasutatav Solsperse 3000 ($\text{C}_{90}\text{H}_{172}\text{O}_{10}$), solventidena terpinool ja toluen ning oksiidne, töö käigus sünteesitud, LSCN_x pulber (Tabel 1), millele lisati $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (GDC) pulbrit (50 massi% vahekorras). Segu töödeldi 24 tunni jooksul planetaarveskis, et tagada kompleksoksiidpulbri ühtlane dispergeerumine solventis ning lõhkuda sünteesi käigus moodustunud oksiidpulbri aglomeraadid.

Pärast esmast töötlust lisati segule sideainena polüvinüülbutüraal ning plastifikaatorina polüetüleenglükool. Valmis segu töödeldi seejärel uuesti 24 tundi planetaarveskis.

Vedelat pastat uhmerdati 30 minutit, et aurustada solventid ning saavutada siiditrükiks vajalik viskoossus.

2.1.2 Paagutamistemperatuuride optimeerimine

Käesolevas töös oli oluline välja selgitada optimaalne paagutustemperatuur. Selleks kanti LSCNx-GDC katoodipastad siiditrüki meetodil $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{3-\delta}$ (GDC) barjäärkihi pinnale. GDC barjäärkiht oli skandiumi ja tseeriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidist ($10Sc1CeSZ$) elektrolüüdil.

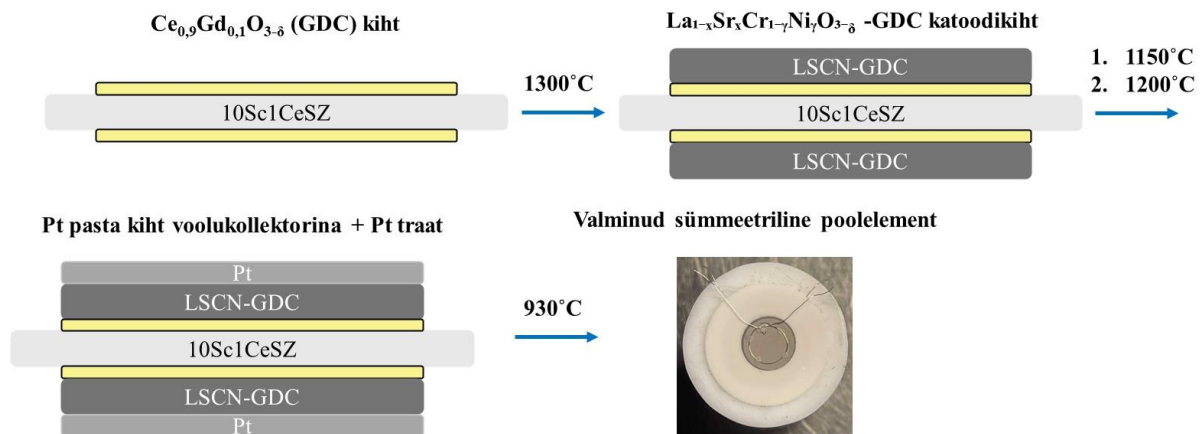
Proove paagutati $1100^{\circ}C$, $1150^{\circ}C$, $1200^{\circ}C$ ja $1250^{\circ}C$ juures 5 tundi (Lisa 1, Programmid 2.1–2.4). Paagutatud elektroode analüüsiti skaneeriva elektronmikroskoopia, röntgen fotoelektronspektroskoopia ning sekundaarioonide lennuaja massispektromeetria meetoditel. Hinnati elektroodi mikrostruktuuri (osakeste omavaheline kontakt), elektroodi kontakti barjäärkihiga ning Sr mobiilsust erinevate paagutusrežiimide korral.

3.2 KATSERAKKUDE VALMISTAMINE

3.2.1 Sümmeetriliste poolelementide valmistamine

Esialgse impedantsspektroskoopilise analüüsi jaoks valmistati sümmeetrilised poolelemendid, kasutades skandiumi ja tseeriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidist $(Sc_2O_3)_{0,10}(CeO_2)_{0,01}(ZrO_2)_{0,89}$ (edaspidi $10Sc1CeSZ$, Kerafol) elektrolüütmembraane, paksusega $250\ \mu m$. GDC barjäärikiht trükiti sümmeetriliselt elektrolüüdi mõlemale küljele, et vältida reaktsioone segajuhtoksiidmaterjali ja tsirkooniumoksiidi vahel ning takistada strontsiumi migratsiooni elektrolüüdi pindkihti. GDC vahekihti paagutati $1300^{\circ}C$ juures õhu käes 5 tundi (Lisa 1, Programm 3). Katoodematerjal, ligikaudse paksusega $10\text{--}15\ \mu m$ ja aktiivse pinnaga $0,50\ cm^2$, trükiti sümmeetriliselt siiditrüki meetodit kasutades GDC barjäärikihile mõlemale poole elektrolüütmembraani. Katoode paagutati kolmel eri temperatuuril: $1150^{\circ}C$, $1200^{\circ}C$ ning $1250^{\circ}C$ 5 tundi (Lisa 1, Programm 2.2–2.4).

Valminud sümmeetriliste poolelementide konfiguratsioon oli LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCN_x-GDC. Katoodide voolukollektorid kanti elektroodile kasutades siiditrüki meetodit, kasutades Pt-pastat, mida paagutati seejärel 930°C juures 1 tund (Lisa 1, Programm 4). Paagutatud poorse Pt kihi peale paigutati 0,15mm diameetriga Pt-traadid, mis kinnitati Pt-pastaga (Joonis 3).

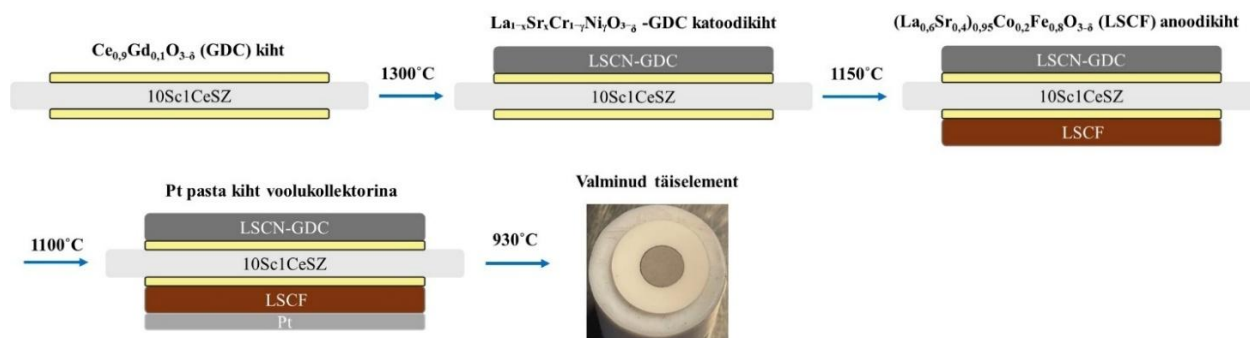


Joonis 3. Sümmeetrilise poolelemendi valmistamise skeem.

3.2.2 Täiselementide valmistamine

Elektrolüüt kandva täiselemendi membraanid valmistati 10Sc1CeSZ pulbrist. Pulbrit pressiti rõhul 35 kN ja selleks kasutati 24,0 mm läbimõõduga pressvormi. Pressitud elektrolüütitablette paagutati Al_2O_3 tiiglite vahel 1400°C juures 5 tunni vältel (Lisa 1, Programm 5). GDC barjäärikiht trükiti sümmeetriliselt elektrolüütide mõlemale küljele. Valmistati kolm täiselementi, mille katoodi poolele kanti vastavalt LSCN2.5-GDC, LSCN5.0-GDC või LSCN7.5-GDC pastad. Kõiki elektroode paagutati temperatuuril 1150°C 5 tundi (Lisa 1, Programm 2.2). Uuritava LSCN_x-GDC elektroodi vastasküljele, teisele poole elektrolüütmembraani trükiti $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) anoodikiht, mida paagutati 1100°C juures 1 tund (Lisa 1, Programm 6).

Valminud täiselementide konfiguratsioon oli LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCF (Joonis 4). Anoodipoolele kanti voolukollektorina Pt-pasta, mida paagutati 930°C juures 1h (Lisa 1, programm 4). Katoodipoolele kasutati voolukollektorina Pt võrku, mis oli survestatud Al_2O_3 keraamilise plaadiga.



Joonis 4. Täiselemendi valmistamise skeem.

3.3 KARAKTERISEERIMISTEHNİKAD

3.3.1 Elektrokeemiline karakteriseerimine

Sümmeetriliste poolelementide impedantsspektroskoopiline analüüs viidi läbi horisontaalses toruahjus (Carbolite CTF 12/65/550) temperatuurivahemikus 700–850°C. Mõõtmised teostati avatud ahela potentsiaalil (OCV). Selleks, et visualiseerida gaasivoos hapniku osarõhu muutumisest põhjustatud impedantsi muutusi, viidi sümmeetrilise mõõteraku katse läbi kahes erinevas gaasikeskkonnas, 98,3% H₂ + 1,7% H₂O ja 1% H₂ + 1,7% H₂O + 97,3% Ar, mis vastavad hapniku osarõhkudele pO₂ = 1,4 x 10⁻²² ja pO₂ = 1,35 x 10⁻¹⁸ atm 800°C juures.

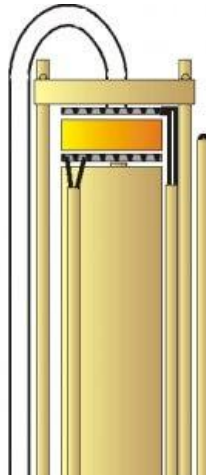
Täiselementide impedantsspektroskoopiline analüüs viidi läbi vertikaalses toruahjus (Carbolite VST 1200), temperatuurivahemikus 830–870°C. Mõõtmistes kasutati kõrgtemperatuurset alumiiniumoksiidist proovihoidjat (Joonis 5). TOEE töögaasideks kasutati anoodiruumis 79% N₂ + 21% O₂ ning katoodiruumis 45% H₂O + 55% H₂. Mõõtmistel varieeriti temperatuuri vahemikus 830–870°C ning katoodi potentsiaali vahemikus 0,9–1,3V.

Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati Solatron 1260-A FRA-d (sagedusanalüsaator) koos Solatron 1287 potentsiostaadiga. Mõõdeti sagedusvahemikus 10⁶ kuni 0,05 Hz, 10 punkti dekaadis. Kõik mõõtmised viidi läbi kaheelektroodiselt. Abielektroodi pinge ja voolu juhtmed (RE ja CE) ühendusid kokku abielektroodi vastas, tööelektroodide juhtmed (WE ja RE) elektroodide Pt-taldade vastas. EIS andmeid analüüsiti Zview programmiga.

Summaarse polarisatsiooniprotsessi aktivatsioonienergia arvutamisel kasutati elektroodide impedantsspektroskoopia andmetest saadud polarisatsiooniliste aktiivtakistuste

(R_p) väärtusi. R_p arvutati poolkaarte alla jäävate Z' telje lõikude pikkuste kaudu, mis peegeldab elektrodiprotsesside summaarset polarisatsioonilist takistust. R_p võimaldab hinnata kogu katoodeprotsessi takistust, võttes arvesse nii oomilist takistust poorses segajuhis, laenguülekandeprotsessi aktivatsioonitakistust kui ka massitranspordi takistust [28].

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



Joonis 5. ProboStat proovihoidja skeem [29].

3.3.2 Füüsikaline karakteriseerimine

3.3.2.1 Lennuaja sekundaarioonmassispektromeetria

Elektroodide keemiliste ja mikrostruktuursete muutuste uurimiseks enne ja pärast elektrokeemilisi katseid kasutati lennuaja sekundaarioonmassispektromeetria (TOF-SIMS), milleks rakendati PHI TRIFT V nanoTOF instrumenti. Analüüsi teostamiseks aktiveeriti uuritava objekti pinda galliumioonide (Ga^+) primaarkiirega, mille tulemusel genereeriti uuritava objekti pinnal sekundaarioonid mis suunati keemilise koostise profileerimiseks lennuaja detektorisse.

3.3.2.2 Skanneeriv elektronmikroskoopia

Proovide morfoloogiat uuriti kõrge eraldusvõimega skanneeriva elektronmikroskoobi (SEM), Zeiss Ultra 55-l, abil. Kasutati läätssisest sekundaarset elektronide detekteerimist (In-lens SE) ja läätssisest tagasihajumise detektorit (EsB) kiirenduspingel 4 kV.

SEM-piltide jaoks kasutati peamiselt nurkselektiivset tagasipeegelduvate elektronide detektorit (AsB).

3.3.2.3 Röntgendifraktsioonanalüüs

Kristallstruktuuri ja faasi puhtuse määramiseks kasutati Bruker-AXS firma röntgendifraktomeetrit D8 Advance, mis on varustatud Cu K α kiirgusallikaga ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), 2,5° Soller'i piludega, 0,6 mm paksuse piirava piluga, Ni-filtri ja LynxEye 1D detektoriga. Elektroodi mõõtmest tulenevalt piirati röntgenkiire laius 2mm-le. Mõõdeti piirkonda 20–80° 2 θ sammuga 0,009° 2 θ ja summaarse loendusajaga 231 sekundit punkti kohta. Kristallvõre parameetrid arvutati Brukeri Topas (v. 6) tarkvara abil. Kvalitatiivne analüüs tehti Brukeri tarkvarapaketi DIFFRAC.EVA (v. 7.006) kasutades ICDD andmebaasi PDF-5+ (2025).

3.3.2.3 Röntgenfotoelektron-spektroskoopia

Röntgenfotoelektronmikroskoopia mõõtmised viidi läbi Turu Ülikooli Thermo Scientific Nexsa süsteemi abil. See süsteem võimaldab monokromatiseeritud Al K α kiirgust (1486,6 eV) ja kasutab poolkerakujulist energiaanalüsaatorit. Sidumisenergiate kalibreerimiseks kasutati C 1s piiki.

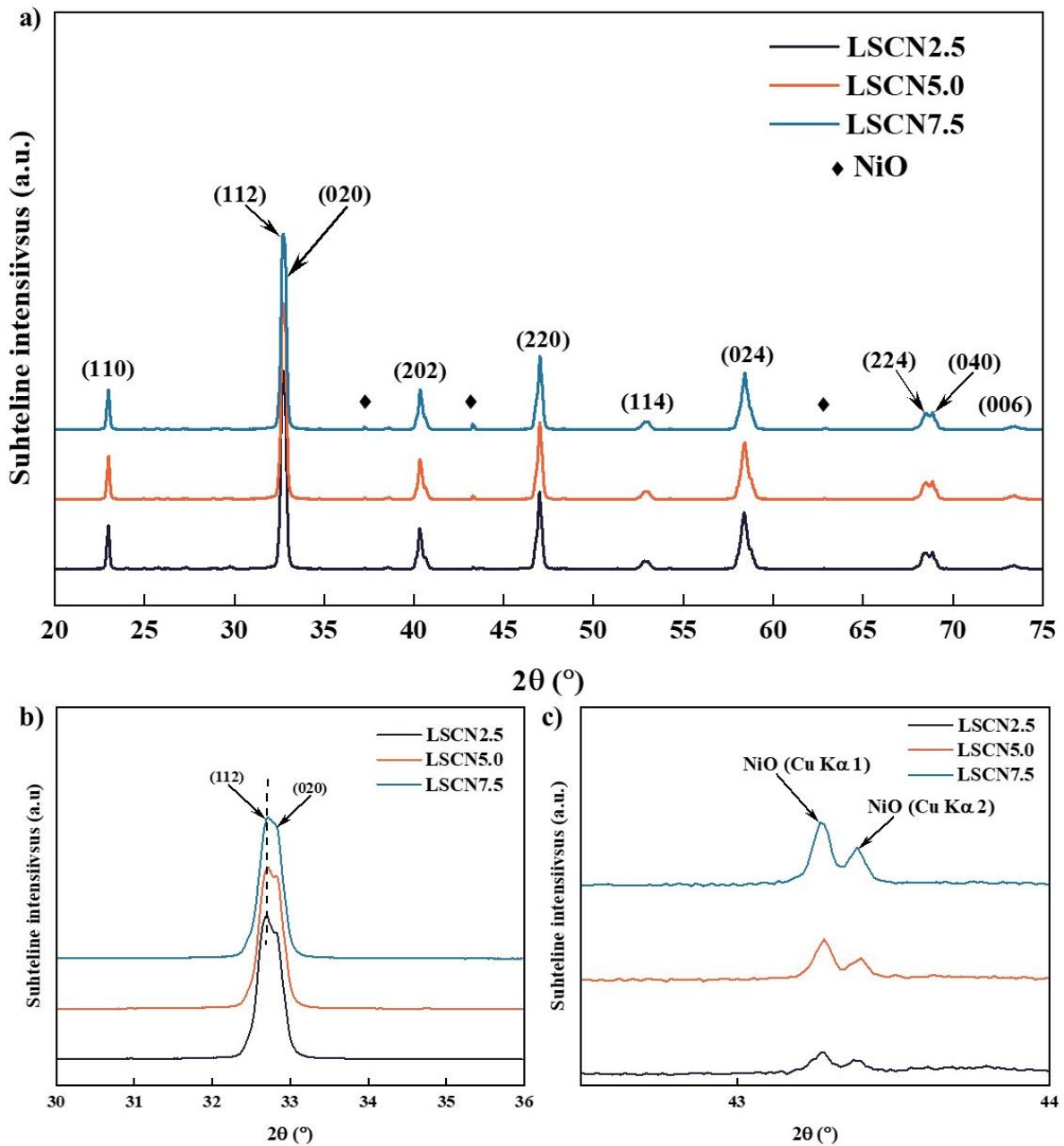
3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 RÖNTGENDIFFRAKTSIOON ANALÜÜS

Joonisel 6 on esitatud sünteesitud pulbrite röntgendifraktogrammid. Kõigi kolme pulbri difraktogrammidel on difraktsioonipiigid hästi määratletud ja üksteisest selgelt eristuvad, mis viitab materjalide suurele kristalsusele. Kõigi proovide puhul tuvastati perovskiitsele struktuurile iseloomulikud difraktsioonipiikide asukohad, mis kinnitab soovitud struktuuri moodustumist (Joonis 6a). Joonisel 6b on toodud 112 ja 020 tasandite piirkond ($2\theta = 30\text{--}36^\circ$), et hinnata A-positsiooni katioonide defitsiidi mõju kristallvõrele. Difraktsioonipiikide nihkumine suurematele 2θ väärtustele viitab võreparameetrite vähenemisele defitsiidi suurenedes. Seda kinnitavad ka tabelis 2 esitatud võreparameetrite ja ühikraku ruumalade väärtused, viidates sellele, et A-positsiooni katioonide defitsiit põhjustab ühikraku ruumala mõningast vähenemist [30, 31].

Ilmnesid ka NiO piigid, mis indikeerib, et kogu Ni ei lähe perovskiitsesse struktuuri moodustades lisafaasi. Joonisel 6c ilmneb NiO lisafaasile iseloomulik piik. NiO signaali intensiivsus suureneb koos A-positsiooni katioonide defitsiidi kasvuga, viidates, et suurem defitsiit soodustab ja NiO faasi eraldumist. Ühikraku ruumala vähenemine A-positsiooni katioonide defitsiidi kasvades on ilmselt tingitud Ni^{2+} iooni osakaalu vähenemisest perovskiitses faasis NiO lisafaasi hulga kasvades.

Selline LSCN-i käitumine oksüdeerivas keskkonnas on ootuspärane. A-positsiooni laengu vähendamine peab viima kas B-positsiooni oksüdatsiooniastme muutusele, hapniku eraldumisele võrest või lisafaasi eraldumisele. Oksüdeerivas atmosfääris töödeldes viib see lisafaasi eraldumisele.



Joonis 6. Sünteesitud LSCN2.5, LSCN5.0 ja LSCN7.5 pulbrite röntgendifraktogrammid: **a)** kogu mõõtevahemik $2\theta = 20\text{--}75^\circ$, **b)** suurendus piirkonnast $2\theta = 30\text{--}36^\circ$, mis vastab (112) ja (020) perovskiidi tasapindadele ning **c)** suurendus piirkonnast $2\theta = 42,5\text{--}44^\circ$, kus on nähtavad NiO lisafaasi piigid.

Tabel 2. Võreparameetrite võrdlus sünteesitud LSCN2.5, LSCN5.0 ja LSCN7.5 pulbritel.

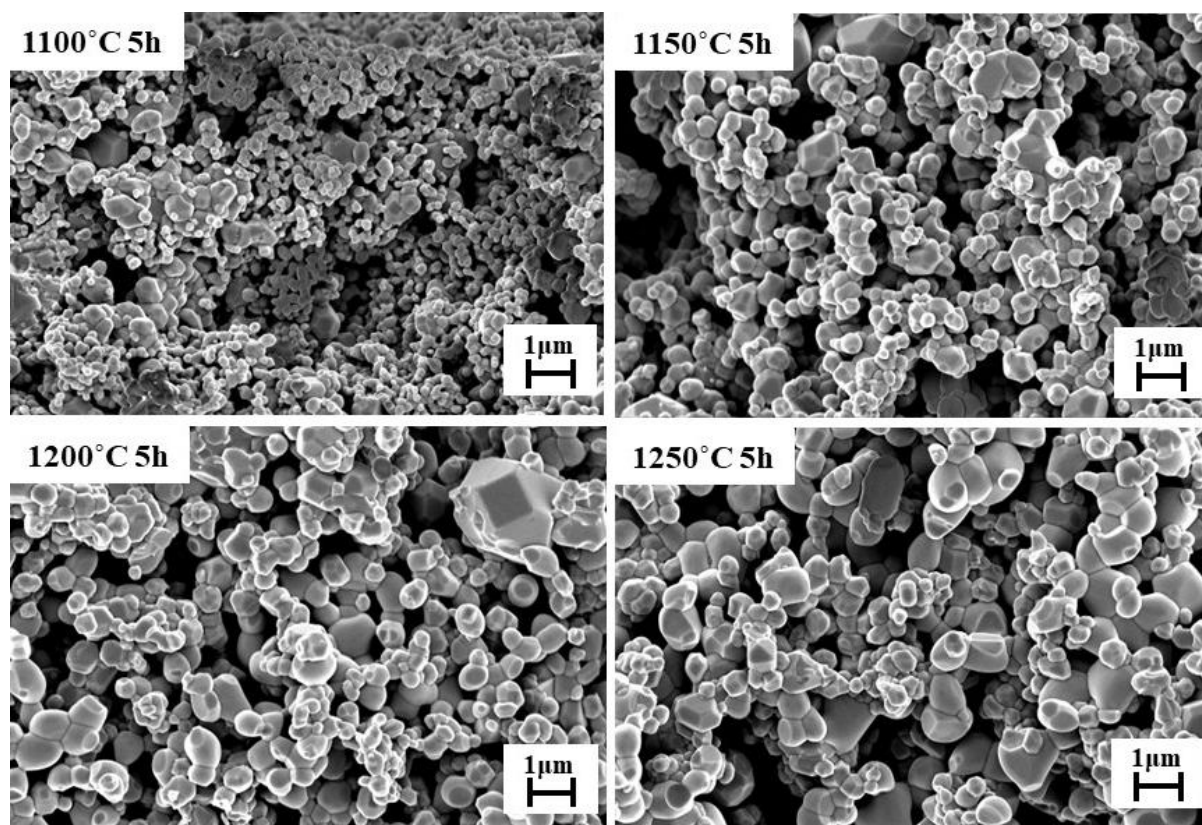
Perovskiit	a (Å)	b (Å)	Ühikraku ruumala (Å ³)
LSCN2.5	5,482	5,450	231,97
LSCN5.0	5,479	5,449	231,78
LSCN7.5	5,477	5,448	231,56

3.2 SKANEERIV ELEKTRONMIKROSKOOPIA

Katoodimaterjalide mikrostruktuuri uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopiat (SEM), et visuaalselt hinnata paagutamistemperatuuri mõju LSCN_x-GDC proovide struktuurile. Uuringu eesmärk oli paremini mõista, kuidas termiline töötlemine mõjutab osakeste suurust ja elektrodikihi poorsust.

Joonisel 7 on esitatud LSCN_{2.5}-GDC proovide SEM-pildid pärast viietunnist paagutamist temperatuuridel 1100°C, 1150°C, 1200°C ja 1250°C. Nagu joonistelt näha, suureneb paagutustemperatuuri tõustes osakeste keskmine suurus ning terade kuju muutub selgemini eristatavaks.

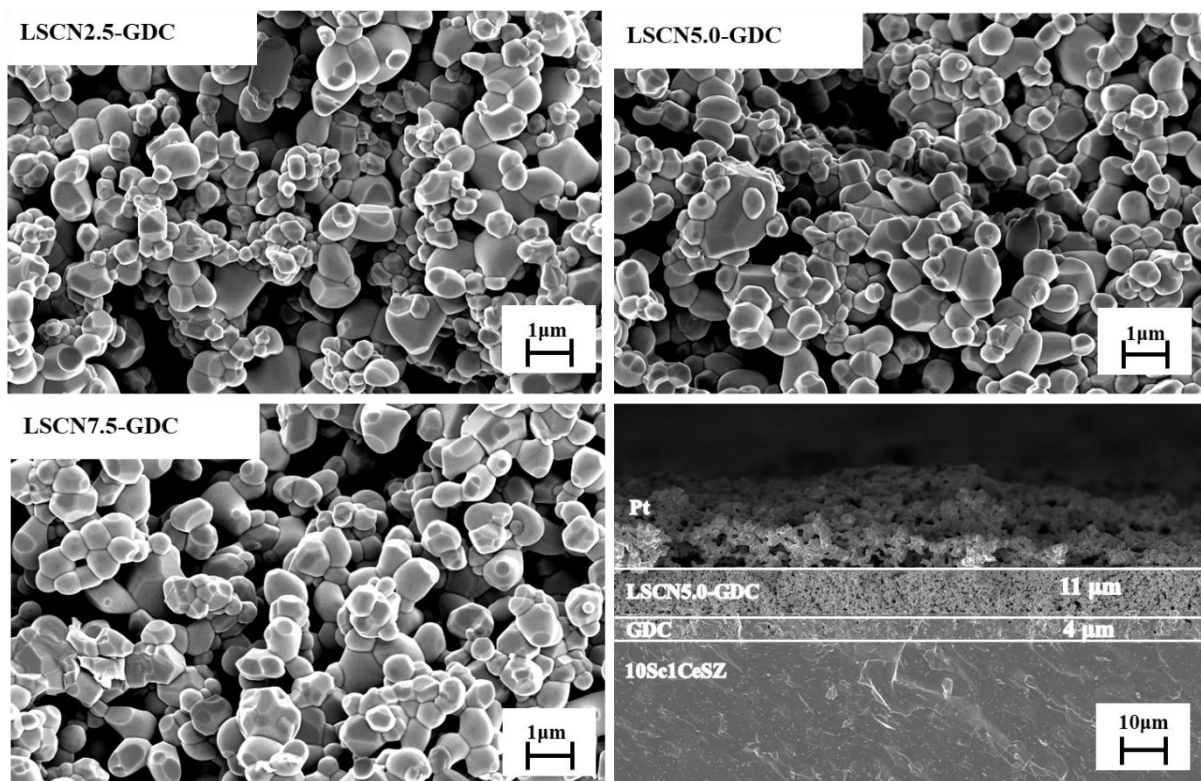
Paagutustemperatuuril 1100°C on näha, et osakesed on väikesed ja suurel määral üksteisest eraldatud. Selle kinnitamiseks viidi läbi elektroodi nakkumise hindamine kraapimis- ja teibitestiga, mille käigus selgus, et 1100°C juures paagutatud katoodikiht eemaldus elektrolüüdi pinnalt väga lihtsalt. Seetõttu ei kasutatud seda programmi edasistes katsetes.



Joonis 7. SEM pildid eri paagutustemperatuuridel valmistatud LSCN_{2.5}-GDC elektrodidest.

Joonisel 8 on esitatud SEM-pildid LSCN2.5-GDC, LSCN5.0-GDC ja LSCN7.5-GDC elektroodide ristlõikest, et hinnata A-positsiooni katiooni defitsiidi mõju mikrostruktuurile ning LSCN5.0-GDC kihi paksus. Pinnastruktuurid näitavad selgeid erinevusi osakeste suuruses, kõigil proovidel on näha suhteliselt hästi eristuvaid ja hästi seotud osakesi. Väiksema A-positsiooni katiooni defitsiidiga materjalil (LSCN2.5-GDC) on näha rohkem väiksemaid osakesi. Vaatamata sellele, et suurema A-positsiooni defitsiidiga materjal on rohkem lisafaasi mis näitab, et A-positsiooni laengu puudujääk on paljuski kompenseeritud lisafaasi tekkega, indikeerib pisut parem LSCN7.5 paakuvus seda, et selles materjal on rohkem oksiidioonvakantse võrreldes LSCN2.5-ga.

Ristlõikepildil on selgelt eristuvad kihid, kus pealmine poorne kiht vastab LSCN5.0-GDC katoodimaterjalile, mille pakus on 11 μm . Selle all paikneb tihedam GDC barjäärikiht, mille pakus on 4 μm , mis eraldab katoodi tahkest elektrolüüdist. Alumiseks kihiks on 10Sc1CeSZ elektrolüütmembraan. Katoodikiht on pinnaga heas kontaktis ning on näha poorset mikrostruktuuri.



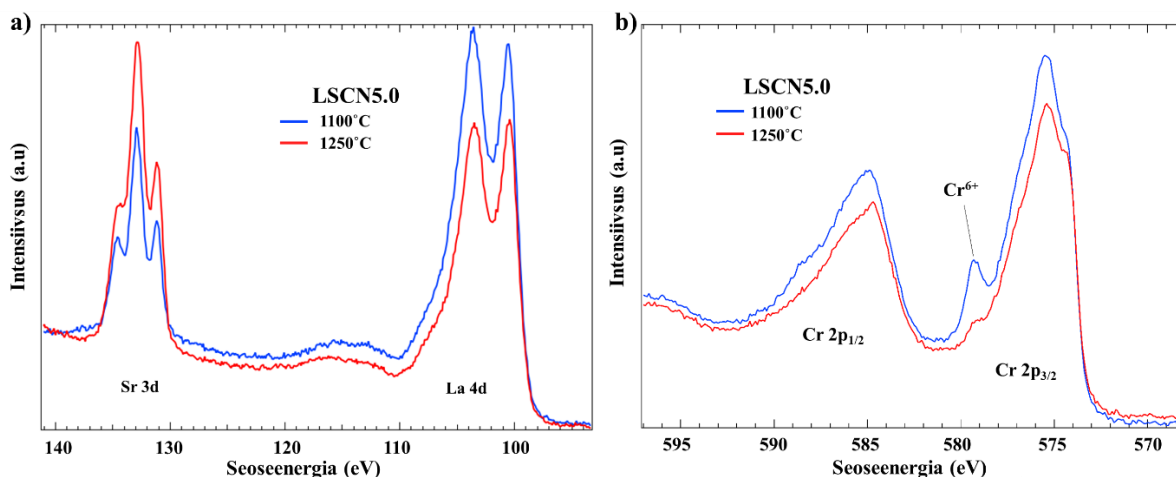
Joonis 8. SEM-pildid 1250°C juures paagutatud LSCNx-GDC komposiitmaterjalide ristlõikest.

3.3 RÖNTGENFOTOELEKTRONSPEKTROSKOPIA

Sünteesitud materjalide keemiliste omaduste ning paagutustemperatuuri mõju hindamiseks viidi läbi röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS) mõõtmised. Mõõtmised tehti kahel erineval temperatuuril (1100°C ja 1250°C) paagutatud LSCN5.0 proovile. Kasutatud footoniallikas oli monokromatiseeritud Al K α kiirgus (1486,6 eV) ja sidumisenergiate kalibreerimiseks kasutati C 1s piiki.

Sr 3d ja La 4d piirkondade spektrid on esitatud joonisel 9a. Mõlema elemendi puhul on näha iseloomulikke piike, mille intensiivsus sõltub paagutustemperatuurist. Sr 3d piikide intensiivsus on suurem 1250°C juures paagutatud proovis võrreldes 1100°C juures töödeldud prooviga, mis viitab Sr pinnakontsentratsiooni suurenemisele kõrgemal temperatuuril. Seda kinnitavad ka varasemad uuringud, mille kohaselt kõrgel temperatuuril toimub perovskiidi pinna rikastumine Sr-ga [32]. Sr võib pinnal esineda SrO, Sr(OH) $_2$ või ka SrCO $_3$ kujul. Käesolevas uuringus täheldati põhiliselt SrO ja Sr(OH) $_2$ esinemist pinnal. La 4d piikide intensiivsus seevastu väheneb kõrgemal temperatuuril, mis viitab lantaani sisalduse vähenemisele pinnal [33].

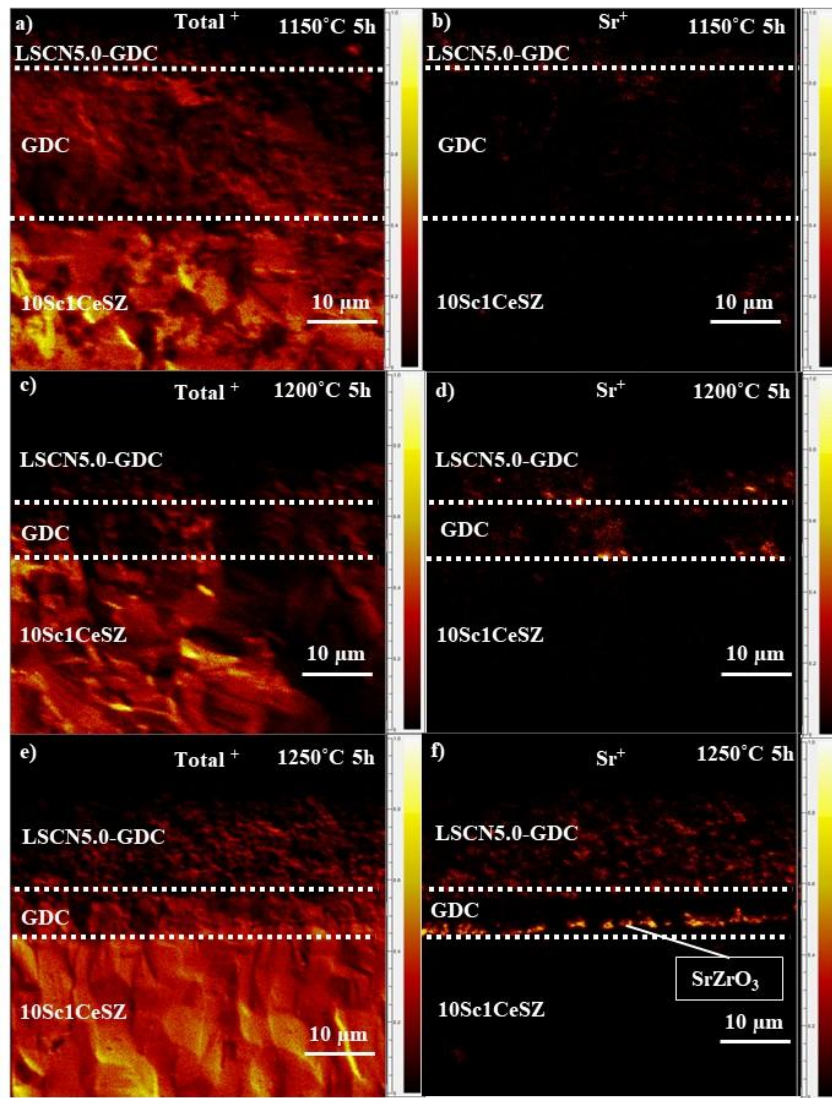
Joonis 9b on näidatud Cr 2p piirkonna XPS spekter. Täheldatakse selgelt eristuvaid Cr 2p $_{1/2}$ ja Cr 2p $_{3/2}$ piike, kus Cr 2p $_{1/2}$ kõrgemal seoseenergial (579,5 eV) on lisakomponent Cr $^{6+}$ [34]. Cr $^{6+}$ signaal on oluliselt tugevam proovis, mida paagutati temperatuuril 1100°C, viidates kõrgemale Cr oksüdatsiooniastmele LSCN pindkihis madala temperatuuriga tingimustes. Proovis, mida töödeldi temperatuuril 1250°C, on Cr $^{6+}$ signaali intensiivsus märgatavalt vähenenud. Täheldatud Cr $^{6+}$ vähenemist temperatuuri tõustes saab seletada perovskiidi struktuuris toimuva hapnikukaoga, mis soodustab Cr $^{6+}$ redutseerumist Cr $^{3+}$ -ks [35].



Joonis 9. LSCN5.0 proovide röntgenfotoelektron-spektroskoopia (XPS) spektrid pärast paagutamist temperatuuridel 1100°C ja 1250°C, **a)** Sr 3d ja La 4d signaalid, **b)** Cr 2p signaal, milles on tuvastatav Cr⁶⁺ olemasolu.

3.4 SEKUNDAARIOONIDE MASSISPEKTROMEETRIA

Elementide difusiooni uurimiseks elektroodi ja elektrolüüdi vahel viidi läbi sekundaarioonide massispektromeetriline analüüs lennuaja detektoriga (TOF-SIMS). TOF-SIMS mõõtmistulemused kinnitavad strontsiumi difusioonikäitumise tugevat sõltuvust paagutustemperatuurist (Joonis 10). 1150°C juures paagutatud proovis oli Sr⁺-signaal peamiselt piiratud elektrodimaterjali piirkonnaga, viidates Sr piiratud difusioonile GDC barjäärikihi ja elektrolüüdi suunas. 1200°C juures (Joonis 10d) on näha tugevamat Sr⁺-signaali barjäärikihi piirkonnas, mis viitab Sr liikumise suurenemisele kõrgemal temperatuuril. Kõrgeimal, 1250°C juures paagutatud proovis (Joonis 10f) ilmneb Sr⁺-signaal selgelt GDC barjäärikihi alumises osas, 10Sc1CeSZ elektrolüüdi piirpinna läheduses, kus on tuvastatav ka potentsiaalne SrZrO₃ mittejuhtiva faasi moodustumine. Samalaadset strontsiumi migreerumist ja SrZrO₃ mittejuhtiva (oksiidioonjuhtivus ~ 0,003 S cm⁻¹) vahekihi teket elektrolüüdi pinnal on kirjeldatud ka varasemates uuringutes [18, 32].



Joonis 10. LSCN5.0-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCN5.0-GDC sümmeetriliste poolelementide ristlõigete TOF-SIMS mikrograafid. Vasakus veerus on esitatud summeeritud katioonide jaotused (a, c, e) ning paremas veerus Sr jaotused (b, d, f) erinevatel paagutustemperatuuridel 1150°C (a, b), 1200°C (c, d) ja 1250°C (e, f) 5 tundi.

Töö käigus uuriti ka perovskiidi A-positsiooni katiooni defitsiidi mõju Sr difusioonile (Lisa 2, Joonis 18). TOF-SIMS mikrograafide võrdlus näitas, et suurema defitsiidiga katoodimaterjalis (LSCN7.5-GDC) on Sr kontsentreerumine elektrolüüdi piirpinnale teatud määral vähenenud võrreldes väiksema A-positsiooni katiooni defitsiidiga komposiitmaterjalidega.

3.5 SÜMMEETRILISE ÜHIKRAKU ELEKTROKEEMILISE ANALÜÜSI TULEMUSED

Füüsikalise karakteriseerimise tulemuste põhjal leiti, et 1150°C ja 1200°C juures paagutatud proovid sobivad kõige paremini esialgseks impedantsspektroskoopiliseks analüüsiks, tagades optimaalse kontakti elektrolüüdiga ning minimeerides Sr difusiooni GDC ja elektrolüüdi piirpinnale.

Sümmeetriliste poolelementide LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCN_x-GDC elektrokeemilise impedantsspektroskoopia tulemused on esitatud joonisel 11. Elemendid paagutati temperatuuril 1150°C ning mõõtmised viidi läbi 800°C juures avatud ahela potentsiaalil. Joonisel 11a on kujutatud polarisatsioonilise takistuse (R_p) muutus 1000 tunni jooksul 98,3% H₂ + 1,7% H₂O gaasikeskkonnas ($pO_2 = 1,4 \times 10^{-22}$ atm). Esimese 300 tunni jooksul suurenes kõigi proovide R_p keskmiselt 6 korda ($0,12 \Omega \cdot \text{cm}^2 \rightarrow 0,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$), mille järel muutumise kiirus aeglustus ja väärtused hakkasid stabiliseeruma. Järgneva 700 tunni jooksul kasvas R_p keskmiselt 32%. Kõige madalama R_p säilitas LSCN2.5-GDC, mis viitab selle paremale stabiilsusele antud tingimustes. Sama trend ilmnis ka oomilise takistuse (R_s) puhul (Lisa 3, Joonis 19a), kus LSCN2.5-GDC näitas madalamaid R_s väärtusi kogu 1000 tunni vältel.

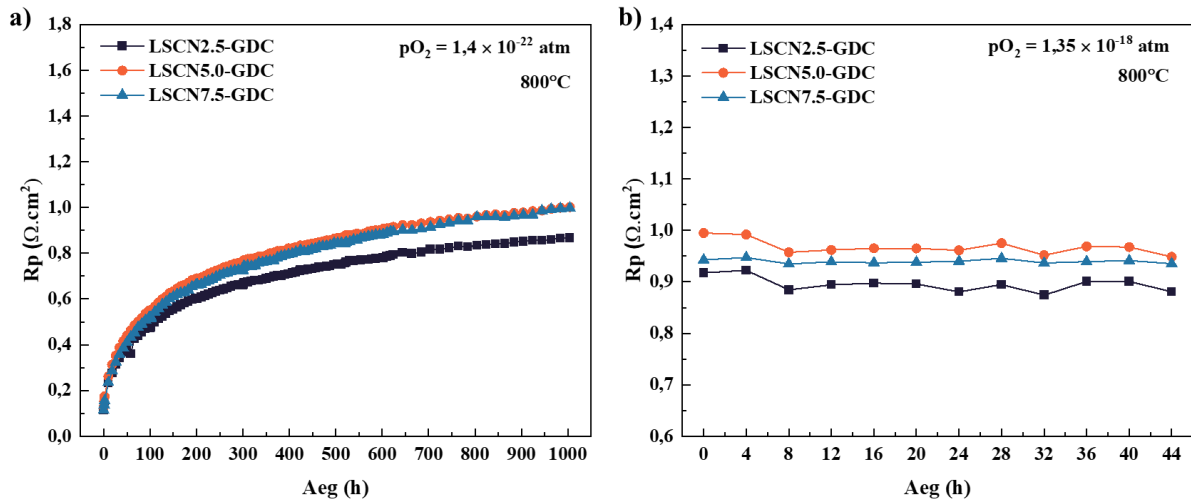
Et uurida hapniku osarõhu mõju materjalide käitumisele ja selgitada materjalide stabiilsusomadusi kõrgematel hapniku osarõhkudel, viidi läbi 44-tunnine katse 1% H₂ + 1,7% H₂O + 97,3% Ar gaasivoos, millele vastab $pO_2 = 1,35 \times 10^{-18}$ atm 800°C juures (joonis 11b). Pärast 8-tunnist stabiliseerumist saavutati kõigil proovidel peaaegu konstantne R_p väärtus ajas, mis viitab, et materjal on selles gaasikeskkonnas stabiilsem võrreldes stabiilsusega esimeses gaasisegus ($pO_2 = 1,4 \times 10^{-22}$ atm). Ka siin säilitas LSCN2.5-GDC kõige madalama R_p ja R_s väärtuse (Lisa 3, Joonis 19b).

Lisas 4 olev joonis 21 näitab 1150°C juures paagutatud LSCN_x-GDC materjali R_p Arrheniuse graafikut kahes erinevas gaasikeskkonnas. Lisaks arvutati selles piirkonnas polarisatsioonilisele takistusele vastav aktivatsioonenergia (E_{akt}) Arrheniuse seose põhjal [37]:

$$R_p = R_0 \exp\left(-\frac{E_{akt}}{kT}\right) \quad (5)$$

Madalama pO_2 juures (98,3% H₂ + 1,7% H₂O) olid E_{akt} väärtused kõrgemad (1,44–1,46 eV) (Tabel 3). Kõrgema pO_2 juures (1% H₂ + 1,7% H₂O + 97,3% Ar) olid E_{akt} väärtused

madalamad (0,90–1,01 eV). See on ootuspärane käitumine p-tüüpi pooljuhi korral ja indikeerib, et juhtivust limiteerib antud süsteemis põhiliselt LSCN, mis on p-tüüpi pooljuht. Elektroodi teise komponendi, GDC, elektron- ja oksiidioonjuhtivus paraneb hapniku osarõhu langusega, aga siin selline käitumine ei domineeri.



Joonis 11. 1150°C juures paagutatud LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCN_x-GDC sümmeetriliste poolelementide polarisatsioonilise takistuse (R_p) muutus ajas: **a)** mõõdetud 1000 tunni jooksul 98,3% H₂ + 1,7% H₂O gaasivoos ($pO_2 = 1,4 \times 10^{-22}$ atm) ja **b)** 44 tunni jooksul 1% H₂ + 1,7% H₂O + 97,3% Ar gaasivoos ($pO_2 = 1,35 \times 10^{-18}$ atm) temperatuuril 800°C.

Tabel 3. 1150°C juures paagutatud LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCN_x-GDC sümmeetriliste poolelementide aktivatsioonienegiad (700–850°C) ja R_p väärtused 98,3% H₂ + 1,7% H₂O atmosfääris 500 tundi ning 1% H₂ + 1,7% H₂O + 97,3% Ar atmosfääris 44 tundi pärast katse algust.

Katoodmaterjal	Gaasikeskkond	LSCN2.5-GDC	LSCN5.0-GDC	LSCN7.5-GDC
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	98,3% H ₂ + 1,7% H ₂ O	0,75	0,87	0,78
E_{akt} (eV)	98,3% H ₂ + 1,7% H ₂ O	1,44	1,44	1,46
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1% H ₂ + 1,7% H ₂ O + 97,3% Ar	0,88	0,95	0,94
E_{akt} (eV)	1% H ₂ + 1,7% H ₂ O + 97,3% Ar	0,90	0,98	1,01

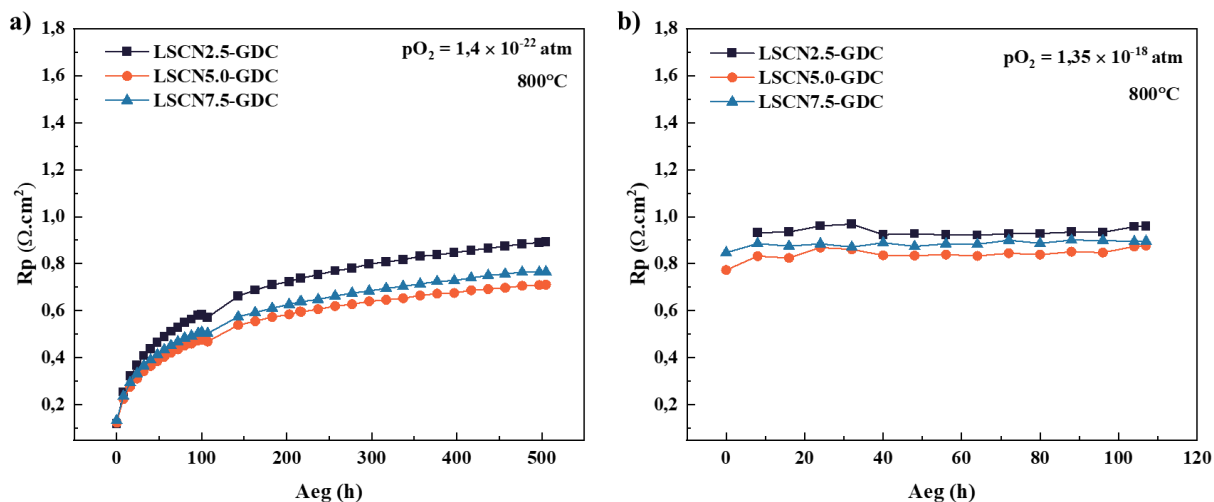
1200°C juures paagutatud erineva A-positsiooni defitsiidiga LSCNx-GDC elektroodide polarisatsioonilise takistuse (R_p) võrdlus 500-tunnise katse jooksul 98,3% H₂ + 1,7% H₂O gaasivoos ($pO_2 = 1,4 \times 10^{-22}$ atm) temperatuuril 800°C on toodud joonisel 12a. Jooniselt on näha sarnast R_p muutust aja jooksul, nagu täheldati 1150°C juures paagutatud LSCNx-GDC korral, st. esimese 150 tunni jooksul suurenevad kõigi proovide R_p väärtused keskmiselt 5 korda (keskmiselt $0,12 \Omega \cdot \text{cm}^2 \rightarrow 0,61 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Järgneva 350 tunni jooksul muutuvad R_p väärtused keskmiselt 34,6%. Nagu jooniselt näha, säilitas LSCN5.0-GDC 500 tunni jooksul madalaima R_p väärtuse mõlema gaasikoostisega keskkonnas, viidates selle katoodimaterjali paremale stabiilsusele antud gaasikeskkondades. R_s tõusis 500 tunni jooksul keskmiselt 2 korda ($0,17 \Omega \cdot \text{cm}^2 \rightarrow 0,38 \Omega \cdot \text{cm}^2$) (Lisa 3, Joonis 20a). R_p (Joonis 12b) ja R_s (Lisa 3, Joonis 20b) väärtused kõrgema hapnikuosarõhuga keskkonnas näitavad sarnast sõltuvust A-positsiooni defitsiidist, kuid on ajas stabiilsemad.

Et võrrelda erinevatel paagutustemperatuuridel valmistatud katoodimaterjalide polarisatsioonilist takistust, on tabelites 3 ja 4 esitatud R_p väärtused kahes erinevas gaasikeskkonnas: 98,3% H₂ + 1,7% H₂O (mõõdetud 500 tunni järel) ning 1% H₂ + 1,7% H₂O + 97,3% Ar (mõõdetud 44 tunni järel). 1150°C juures paagutatud sümmeetrilistest poolelementidest näitas parimat elektrokeemilist stabiilsust LSCN2.5-GDC, mille R_p väärtus oli 500 tunni järel $0,75 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Tabel 3). Samas 1200°C juures paagutatud proovide hulgest saavutas madalaima R_p väärtuse LSCN5.0-GDC ($0,71 \Omega \cdot \text{cm}^2$), mis oli ühtlasi kogu katseperioodi madalaim mõõdetud väärtus (Tabel 4). 1% H₂ + 1,7% H₂O + 97,3% Ar gaasikeskkonnas 44 tunni järel olid LSCN2.5-GDC (paagutatud 1150°C juures) ja LSCN5.0-GDC (paagutatud 1200°C juures) R_p väärtused $0,88 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Lisas 4 joonisel 22 on toodud $\ln R_p - 1000/T$ sõltuvused (nn. Arrheniuse sõltuvused) ning saadud sirgete tõusust leiti aktivatsioonienergiate väärtused LSCNx-GDC proovidest, mis olid paagutatud temperatuuril 1200°C 5 tundi (Tabel 4). Madalama hapnikuosarõhu juures (98,3% H₂ + 1,7% H₂O) ilmesid kõrgemad aktivatsioonienergia väärtused (1,45–1,50 eV), kusjuures kõrgeim (1,50 eV) oli LSCN2.5-GDC katoodimaterjalil, mis kinnitab ka kõrgemat polarisatsioonilise takistuse väärtust (Joonis 12a). Seevastu kõrgema hapniku osarõhu korral (1% H₂ + 1,7% H₂O + 97,3% Ar) olid E_{akt} väärtused madalamad (0,90–0,95 eV), nagu p-tüüpi juhtivusega materjalide puhul ootuspärane.

Erineva A-positsiooni defitsiidiga elektroodide R_p ja E_{akt} väärtuste sõltuvused elektroodi paagutustemperatuurist viitavad asjaolule, et erineva defitsiidiga elektroodide pinna

keemiline koostis ja sellest tulenevalt ka katalüütiline aktiivsus sõltuvad temperatuurist erinevalt. Olulistele muutustele pinna keemias sõtuvana paagutustemperatuurist viitab ka XPS analüüs.



Joonis 12. 1200°C juures paagutatud sümmeetriliste poolelementide LSCNx-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCNx-GDC polarisatsioonilise takistuse (R_p) muutus ajas: **a**) mõõdetud 500 tunni jooksul 98,3% H_2 + 1,7% H_2O gaasivoos ($pO_2 = 1,4 \times 10^{-22}$ atm) ja **b**) 107 tunni jooksul 1% H_2 + 1,7% H_2O + 97,3% Ar gaasivoos ($pO_2 = 1,35 \times 10^{-18}$ atm) temperatuuril 800°C.

Tabel 4. 1200°C juures paagutatud LSCNx-GDC proovide aktivatsioonienergiad (700–850°C) ja R_p väärtused 98,3% H_2 + 1,7% H_2O gaasikeskkonnas 500 tundi ning 1% H_2 + 1,7% H_2O + 97,3% Ar gaasikeskkonnas 44 tundi pärast katse algust.

Katoodmaterjal	Gaasikeskkond	LSCN2.5-GDC	LSCN5.0-GDC	LSCN7.5-GDC
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	98,3% H_2 + 1,7% H_2O	0,89	0,71	0,77
E_{akt} (eV)	98,3% H_2 + 1,7% H_2O	1,50	1,47	1,45
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1% H_2 + 1,7% H_2O + 97,3% Ar	0,96	0,88	0,90
E_{akt} (eV)	1% H_2 + 1,7% H_2O + 97,3% Ar	0,92	0,83	0,94

Pärast sümmeetriliste poolelementide katset tehti elektroodidele XRD ja SEM analüüs, et uurida muutusi mikrostruktuuris ja kirstallvõres.

XRD analüüsi tulemustest selgus, et perovskiitse faasi ühikraku parameetrid suurenesid testimise käigus. Tabelis 5 on toodud ühikraku parameetrite (a, b ja c) ning ruumala muutused värskelt valmistatud ja pikaajalise katse läbinud proovide vahel. 1150°C juures paagutatud elektroodidest oli ühikraku ruumala muutus kõige väiksem LSCN2.5-GDC materjalil, mis kinnitab ka madalamaid R_p väärtusi, ehk pisut suuremat stabiilsust sümmeetriliste mõõterakkude kestvustestis. 1200°C juures paagutatud proovide puhul näitas LSCN5.0-GDC materjal kõige väiksemat muutust ühikraku a- ja b- parameetrites, mis kinnitab elektrokeemilise testi tulemusi. Kuigi 1200°C juures paagutatud LSCN2.5-GDC proovi ühikraku ruumala jäi suhteliselt muutumatuks, toimus selgelt c-parameetri vähenemine ning suuremad muutused a- ja b-parameetrite suunas.

Tabel 5. Ühikraku parameetrite erinevus katsetamata proovi ja pikaajalise sümmeetrilise katse läbinud proovi vahel.

1150°C juures paagutatud LSCNx-GDC				
Katoodmaterjal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Ühikraku ruumala (Å³)
LSCN2.5-GDC	0,0081	0,0019	0,0261	1,21
LSCN5.0-GDC	0,0110	0,0067	0,0236	1,45
LSCN7.5-GDC	0,1000	0,0068	0,0301	1,61
1200°C juures paagutatud LSCNx-GDC				
LSCN2.5-GDC	0,0030	0,0028	-0,0095	-0,03
LSCN5.0-GDC	0,0017	0,0009	0,0027	0,19
LSCN7.5-GDC	0,0022	0	0,0180	0,60

Lisas 5 on toodud 1150°C ja 1200°C juures paagutatud pikaajalise katse läbinud poolelementide ristlõigete SEM-pildid. Pärast 1000 tundi katset on kõigi proovide mikrostruktuuris näha osakeste mikroskoopiliste kristalliliste struktuuride ilmumist poorsesse struktuuri (Lisa 5, Joonis 23). Pisut väiksemad uute mikrokristallidega piirkonnad on täheldatavad LSCN2.5-GDC proovis, mis on kooskõlas ka selle materjali madalama R_p väärtustega 1150 °C juures paagutatud proovide korral. LSCN5.0-GDC ja LSCN7.5-GDC proovide ristlõigetel on näha rohkem ja suuremaid mikrokristallidega piirkondasid. Pärast 500

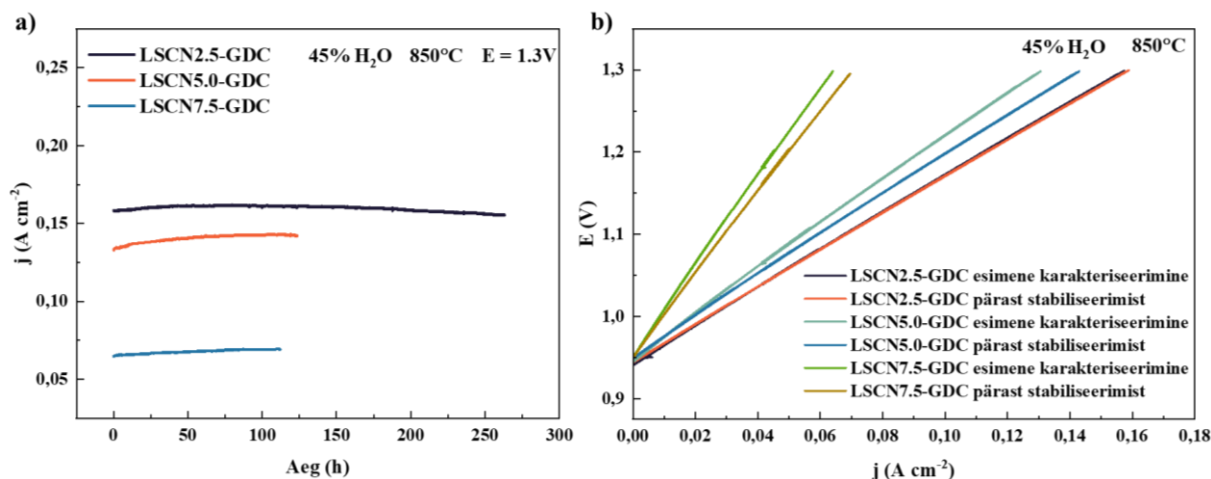
tunnist katset ei ole taolised mikrokristallid märgatavad (Lisa 5, Joonis 24). See viitab, et mikrokristallide teke on aja jooksul progresseeruv nähtus ja seotud elektrokeemilise degradatsiooniga.

3.6 TÄISELEMENDI ELEKTROKEEMILISED TULEMUSED

LSCN_x-GDC elektrokeemilise jõudluse uurimiseks reaalselt töötavas TOEE süsteemis viidi läbi kaheelektroodsed täiselemendi katsed. Täiselemendi elektrolüüsi režiimis läbiviidavate katsete jaoks valiti katoodmaterjalid, mis olid paagutatud temperatuuril 1150°C, et hinnata, kas ilmneb sarnane trend nagu sümmeetriliste pooleelementide katsetes sama paagutustemperatuuri juures. Kuigi 1200°C juures paagutatud proov (LSCN5.0-GDC) näitas veidi madalamat polatisatsioonilist takistust 500 tunni juures, olid erineval temperatuuril paagutatud elektroodide elektrokeemilised erinevused üldjoontes väikesed ning valik langes madalama paagutustemperatuuri kasuks, kuna sel juhul on faaside segunemine kihtide piirpindadel madalam.

Joonisel 13a on kujutatud täiselementide voolutiheduse muutus ajas temperatuuril 850°C ja konstantsel pingel 1,3V, 45% H₂O + 55% H₂ gaasisegus. Kõrgeima voolutiheduse säilitas täiselement, mille katoodmaterjaliks oli LSCN2.5-GDC, mis 80 tunni möödudes saavutas maksimaalse voolutiheduse 0,162 A cm⁻², millele järgnes aktiivsuse langus. Katse lõpus (270h juures) oli voolutihedus langenud 4,17% väärtuseni 0,155 A cm⁻². LSCN5.0-GDC katoodmaterjaliga täiselement saavutas 105 tunni juures maksimaalse voolutiheduse 0,143 A cm⁻², mille järgneva 15 tunni jooksul toimus langus 0,80% (0,142 A cm⁻²). LSCN7.5-GDC puhul oli voolutihedus kogu katseperioodi vältel olulisel määral madalam – maksimaalne väärtus 0,070 A cm⁻² saavutati 110 tunni juures, mille järel vähenes see 0,42%. Kõigi proovide korral täheldati aktiivsuse langust, mis arvestades sümmeetrilise raku testi tulemusi viitab võimalikule katoodi degradatsioonile.

Joonisel 13b on esitatud täiselementide polarisatsioonikõverad, mis on mõõdetud kolmes järjestikus tsüklis rakupotentsiaali vahemikus 0,9–1,3V temperatuuril 850°C. Kõigi täiselementide korral täheldati stabiliseerimise käigus elektroodi elektrokeemilise aktiivsuse paranemist (Tabel 5).



Joonis 13. LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCF täiselementide stabiilsus temperatuuril 850°C ja 45% H₂O + 55% H₂ keskkonnas: **a)** voolutiheduse muutus ajas konstantse pinge (1,3V) juures ning **b)** vastavad polarisatsioonikõverad enne ja pärast stabiliseerumist erinevate LSCN_x-GDC katoodmaterjalide korral.

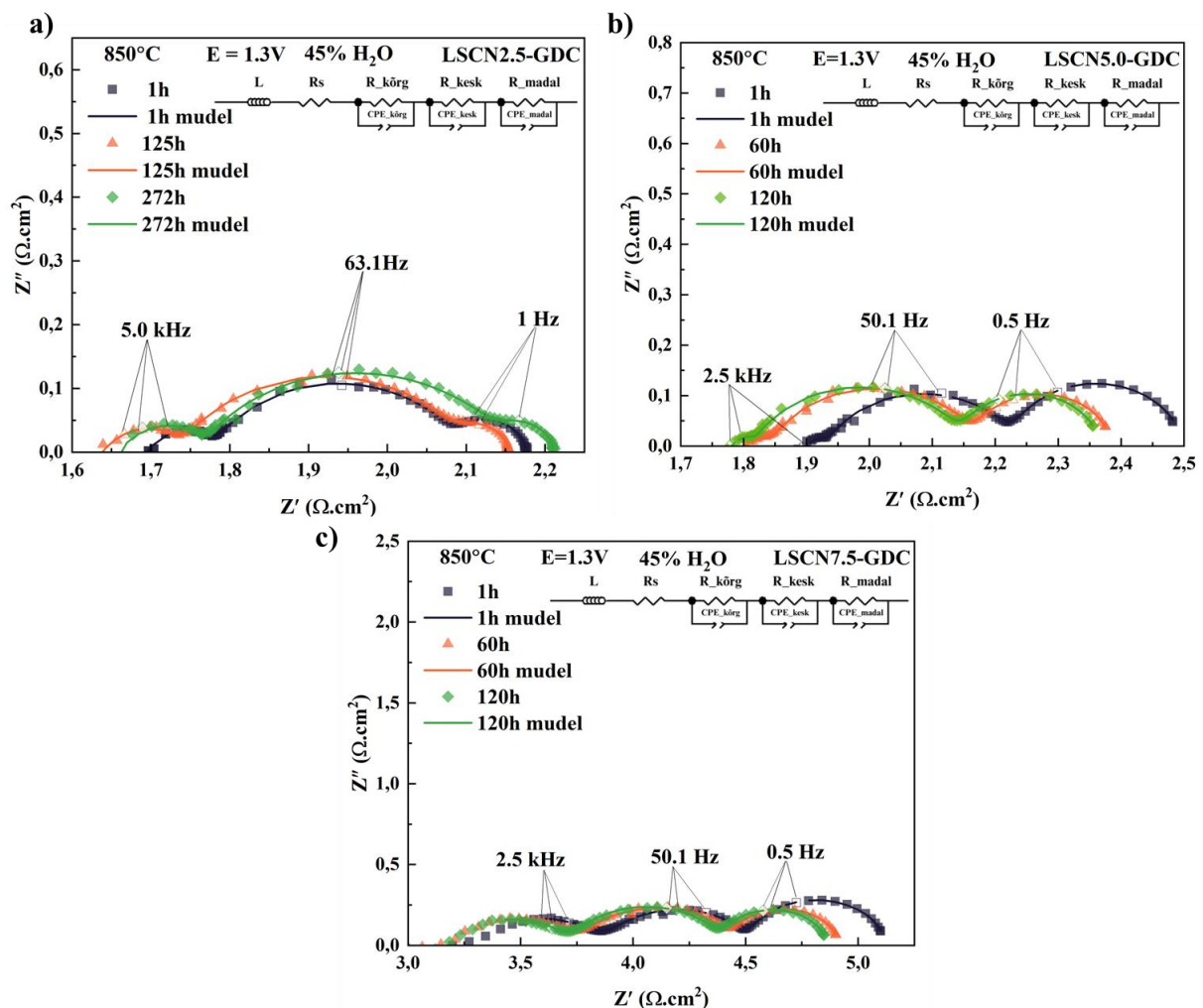
Tabel 6. LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCF täiselementide polarisatsioonikõverate voolutiheduse (j) väärtused 1,3V juures, temperatuuril 850°C (45% H₂O) esimesel karakteriseerimisel ning pärast stabiliseerimist erinevate LSCN_x-GDC katoodmaterjalide korral.

Katoodmaterjal		LSCN2.5- GDC	LSCN5.0- GDC	LSCN7.5- GDC
j (A cm ⁻²)	Esimese karakteriseerimine	0,15736	0,13024	0,06378
j (A cm ⁻²)	Pärast stabiliseerimist	0,15789	0,14225	0,06946

LSCN_x-GDC elektroodide jõudlust piiravate tegurite olemuse selgitamiseks viidi läbi elektrokeemiline impedantsi analüüs. Oomilise takistuse (R_s) (Lisa 6, Joonis 25) ja polarisatsioonilise takistuse (R_p) väärtused määrati Nyquisti graafikutelt, mida mõõdeti töötingimustel (1,3V) ja temperatuuril 850°C (Joonis 14). Teoreetilise ekvivalentskeemi sobitamiseks eksperimentaalsete impedantsispektritega kasutati mittelineaarset vähimruutude meetodit (CNLS), mille abil sobitati käesoleva uuringu käigus kogutud impedantsispektroskoopia andmeid järgneva ekvivalentskeemiga: $L-R_s(R_{kõrg}CPE_{kõrg})(R_{kesk}CPE_{kesk})(R_{madal}CPE_{madal})$. Ekvivalentskeemi kolm poolkaart vastavad kolmele erinevatel sagedustel domineerivale limiteerivale protsessile (LSCN2.5-GDC põhjal):

kõrgsageduslikule (~20–7,9 kHz), kesksageduslikule (~7,9 kHz–50 Hz) ning madalsageduslikule (~50–0,05 Hz) [21].

Kirjanduse põhjal võib kõrgsageduslik limitatsioon olla põhjustatud laenguülekande protsessi takistusest või laengukandjate transpordi takistusest elektroodi ja elektrolüüdi piirpinnal [6]. Takistuslik komponent 100–1 Hz piirkonnas peegeldab kirjanduse andmetel limitatsioone mis on seotud H₂O dissotsiatiivse adsorptsiooniga segajuhtmaterjali aktiivtsentrites [6] või ka laenguülekande limitatsiooniga [21]. Kesksagedusliku protsessi märkimisväärne potentsiaalisõltuvus käesolevas töös (toodud järgnevas osas) vihjab samuti limitatsioonile laenguülekande protsessis. Madalsageduslik komponent viitab seevastu massitranspordist tingitud piirangutele, nagu gaas-tahkis adsorptsiooni-desorptsiooni protsessidele [6]. Selleks, et omistada igale takistuslikule komponendile kindel füüsikaline sisu, oleks vaja varieerida mitmeid süsteemi parameetreid (pO_2 , pH_2O , poorsus, rakupotentsiaal, temperatuur, gaasikoostis hapnikelektroodil jne), aga see ei olnud käesoleva töö eesmärk.

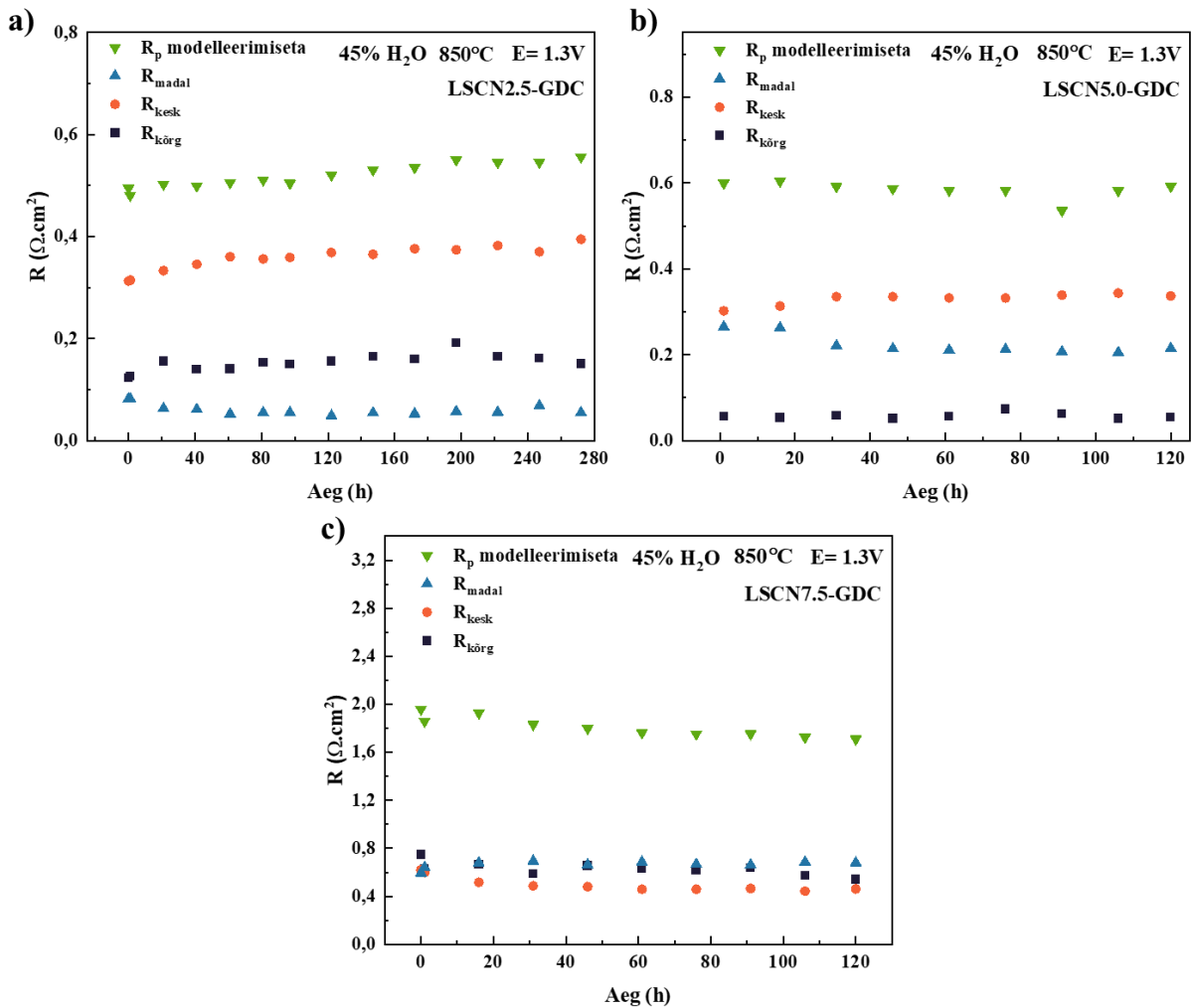


Joonis 14. LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCF täiselementide impedantsspektrite sobitamine ekvivalentskeemiga. **a)** LSCN2.5-GDC, **b)** LSCN5.0-GDC ja **c)** LSCN7.5-GDC katoodimaterjaliga täiselementide Nyquisti sõltuvused erinevatel ajahetkedel temperatuuril 850 °C, pingel 1,3V 45% H₂O + 55% H₂ keskkonnas.

Ekvivalentskeemiga saadud eri R_p komponentide väärtused on toodud joonisel 15. LSCN2.5-GDC katoodimaterjaliga täiselemendil suurenes kogu R_p väärtus 270 tunni jooksul 11% ($0,49 \Omega \cdot \text{cm}^2 \rightarrow 0,56 \Omega \cdot \text{cm}^2$) (Joonis 15a). Aja jooksul toimunud muutused olid peamiselt seotud kesksagedusliku takistuskomponendi R_{kesk} suurenemisega, mis panustas keskmiselt 68% R_p väärtusesse. Kõrgsageduslik ($R_{kõrg}$) ja madalsageduslik (R_{madal}) takistus jäid 270 tunni jooksul madalaks (vahemikku $0,082 - 0,19 \Omega \cdot \text{cm}^2$) ning olid pigem stabiilsed.

LSCN5.0-GDC puhul jäi kogu R_p 120 tunni jooksul stabiilseks ning keskmine väärtus oli $0,584 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Joonis 15b). Ka selle proovi puhul andis peamise panuse R_p -sse kesksageduslik takistuskomponent (56%). Mis viitab, et süsteemi elektrokeemilise aktiivsuse elektrolüüsirežiimis määrab tõenäoliselt suurel määral laenguülekandega seotud limitatsioon [21].

LSCN7.5-GDC katoodimaterjaliga täiselement (Joonis 15c) näitas suurimat polarisatsioonilist takistust, mis 120 tunni stabiilsustesti jooksul langes 12,7% ($1,96 \Omega \cdot \text{cm}^2 \rightarrow 1,71 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Võrreldes teiste materjalidega, oli selle proovi puhul R_p jagunenud ühtlasemalt erinevate takistuskomponentide vahel: R_{madal} (37%), $R_{kõrg}$ (35%) ning R_{kesk} (28%).

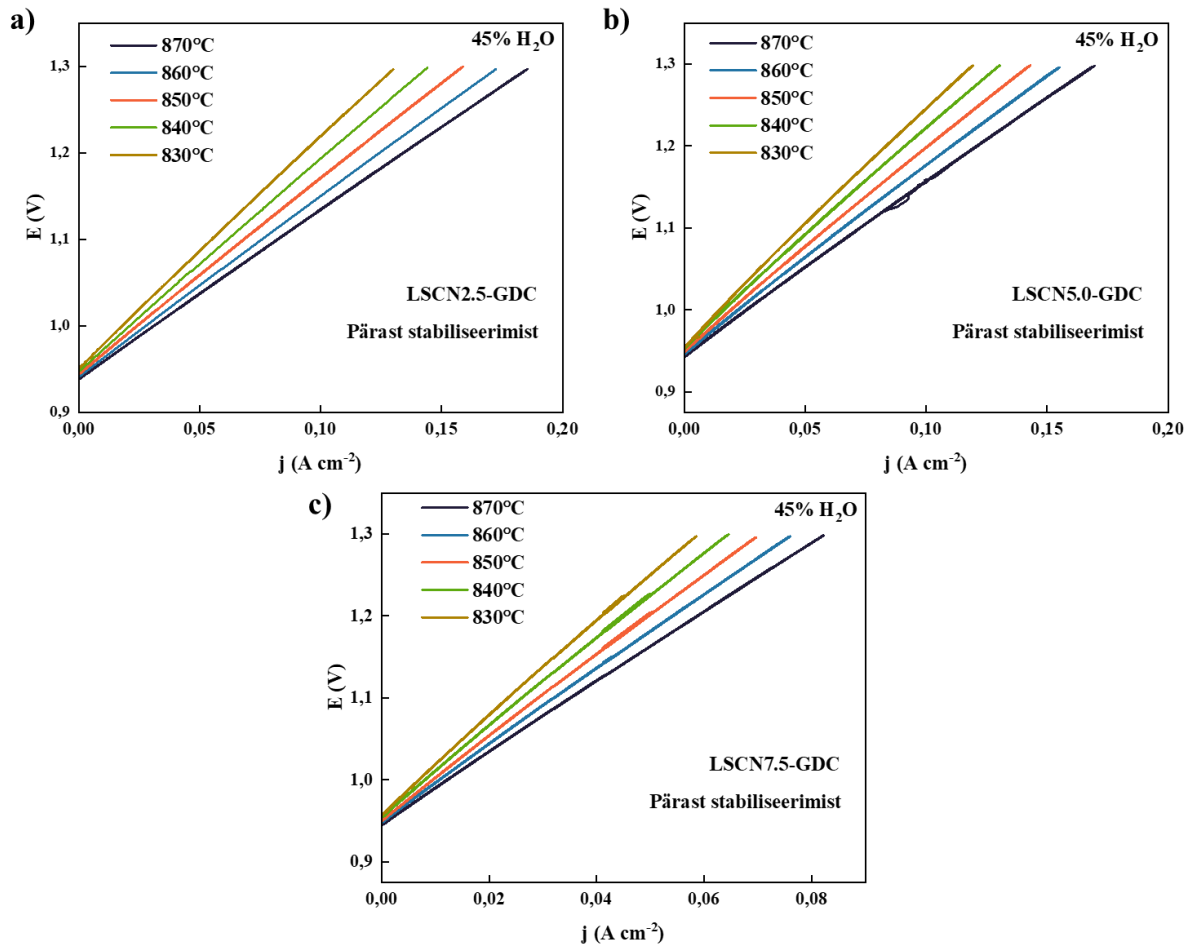


Joonis 15. LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCF täiselementide polarisatsioonitakistuse (R_p) ja selle komponentide (R_{madal} , R_{kesk} , R_{korg}) muutus ajas temperatuuril 850°C, rakupingel 1,3V ning 45% H₂O + 55% H₂ keskkonnas: **a)** LSCN2.5-GDC), **b)** LSCN5.0-GDC, **c)** LSCN7.5-GDC katoodimaterjalidel.

Pärast stabiliseerimist teostati temperatuuri varieerimine 830–870°C vahemikus, kus kõikidel temperatuuridel teostati impedantspektroskoopilised mõõtmised eri potentsiaalidel (OCV–1,3V) ning tsükliline voltamperomeetria.

Tsüklilise voltamperomeetria polarisatsioonikõverad on toodud joonisel 16. Nagu jooniselt näha, väheneb voolutihedus temperatuuri langusega, mis on tingitudioon- ja elektronjuhtivuse vähenemisest temperatuuri langetamisel nagu pooljuhtmaterjali puhul eeldatud [35, 36]. j,E sõltuvuste lineaarne kuju indikeerib domineerivat oomilist takistust. See on seletatav paksu elektrolüütmembraani kasutamisega katsetes. Paks elektrolüüt annab

ligikaudu 60% kogutakistusest ja tingib j, E sõltuvuste küllalt lineaarse kuju, vaatamata asjaolule, et suur osa R_p -st on määratud R_{kesk} -i ja R_{madal} -a poolt millel on märkimisväärne potentsiaalisõltuvus.

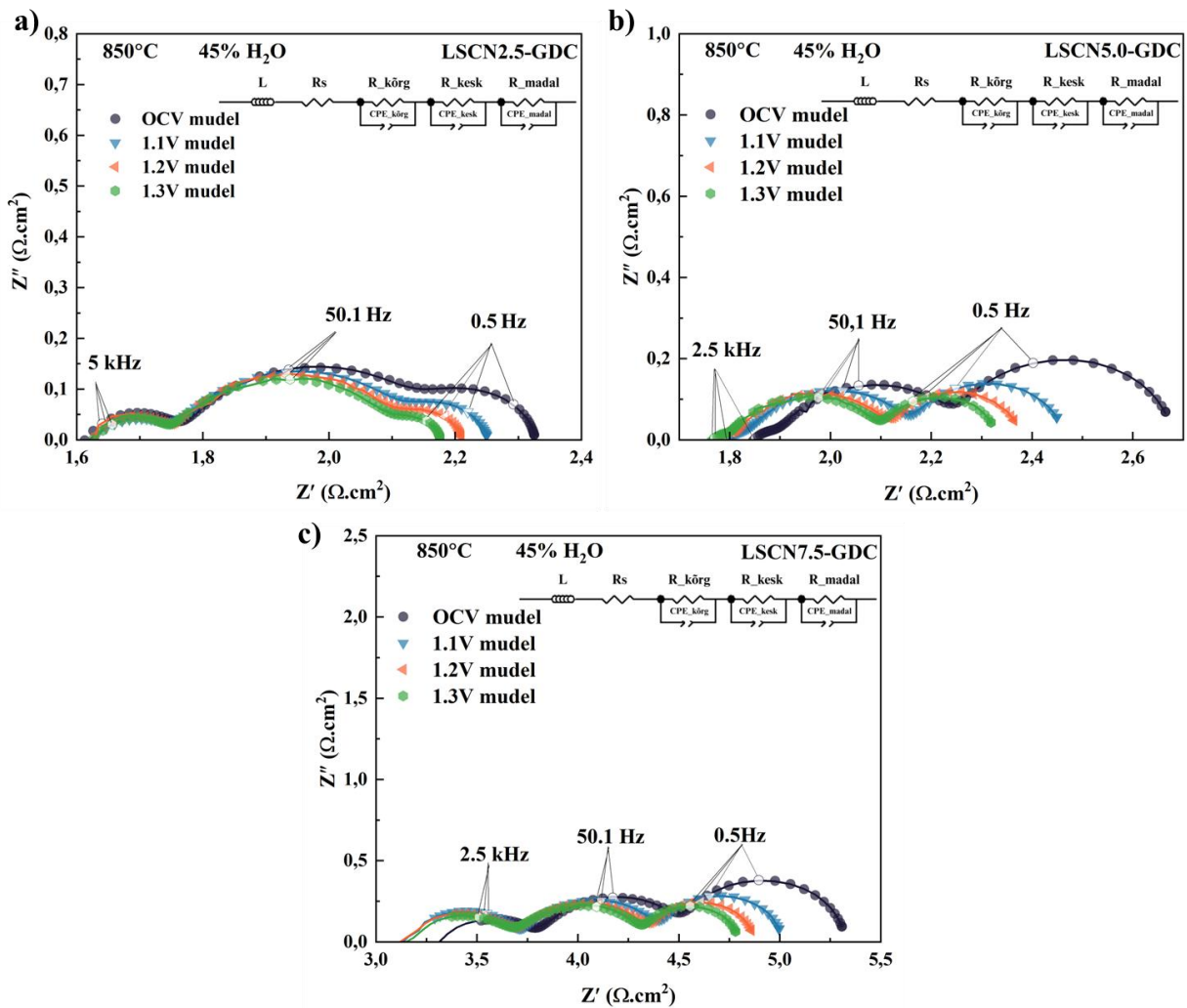


Joonis 16. Polarisatsioonikõverad temperatuurivahemikus 830–870°C: a) LSCN2.5-GDC, b) LSCN5.0-GDC ning c) LSCN7.5-GDC katoodimaterjalidega täiselemendid 45% H₂O + 55% H₂ keskkonnas.

Joonisel 17 on esitatud impedantsspektrid eri potentsiaalidel (OCV kuni 1,3V). Nagu jooniselt näha, väheneb ülepinge suurendamisel OCV-st töörežiimini polarisatsiooniline takistus (R_p), kuna element muutub elektrokeemiliselt aktiivsemaks, mis kiirendab laenguülekanne- ja massitranspordi protsesse. See avaldub Nyquisti diagrammides poolkaarte vähenemisena, eriti madalal- ja kesksageduslikus alas (Joonis 17).

Nyquisti diagrammidelt võib täheldada, et R_s -väärtused jäävad LSCN2.5-GDC puhul muutumatuks, kuid LSCN5.0-GDC ja LSCN7.5-GDC koostiste korral esineb kerge R_s kasv liikudes kõrgematelt rakupotentsiaalidelt OCV suunas. Seda käitumist võib seletada Joule'i

kuumenemisega, kus suurema voolutugevusega töörežiimis põhjustab vool lokaalse temperatuuri tõusu elektroodis, mis parandabioonjuhtivust ja seeläbi parandab R_s -i [13]. Avatud vooluahela pingel, kus süsteemi ei läbi vool, puudub Joule'i soojus ning lokaalne temperatuur on madalam, mille tulemusel R_s -i väärtus tõuseb. Lisaks võib R_s -i muutus olla seotud ka hapnik- ja vesinikelektroodide impedantsi muutusega, mis tuleneb hapniku osarõhu muutumisest poorsetes elektroodides seoses elektrokeemiliste reaktsioonidega elektroodidel (pO_2 vähenemine vesinikelektroodil ja kasv hapnik-elektroodil) [21]. Kuna sõltuvus ei korelleeru voolutihedustega (kõrgeima voolutihedusega süsteemil sõltuvus puudub) vastavatel elektroodidel, siis pigem on tegemist hapniku osarõhu mõjuga. Väikest sõltuvust ka hapniku osarõhust LSCN2.5-GDC korral võib seletada kahe segajuhi vastassuunaliste juhtivuse muutustega – hapniku osarõhu langemisel GDC juhtivuse paraneb ja LSCN2.5 juhtivus halveneb.



Joonis 17. Elektrokeemilise impedantsi sõltuvus vahelduvvoolu sagedusest ja rakendatud rakupotentsiaalid (OCV–1,3V): a) LSCN2.5-GDC, b) LSCN5.0-GDC ja c) LSCN7.5-GDC

katoodimaterjaliga LSCNx-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCF täiselementides 45% H₂O + 55% H₂ keskkonnas.

Takistuskomponentide täiendavaks iseloomustamiseks määrati aktivatsioonienergiad Arrheniuse sõltuvuse alusel ($\ln R$ vs $1000/T$ graafikute tõusude järgi) (Lisa 7, Joonis 26–28) potentsiaalivahemikus OCV–1,3V (Tabel 6). On näha temperatuuri varieerimisel selget linearsust, kus R^2 jäävad enamasti vahemikku 0,95–0,99 (üksikute eranditega vahemikus $0,8 < R^2 < 0,95$) mis teeb võimalikuks usaldusväärsete aktivatsioonienergiate määramise nendest andmetest (Lisa 7, Tabel 7–9).

Nagu kirjanduse ülevaate peatükis 2.1.2 käsitletud, toimub oksiidioonide transport elektrolüüdi kristallvõres vakantside kaudu. Efektive ioonjuhtivuse eeldus on, et aktivatsioonienergia oksiidiooni liikumiseks ühelt vakantsilt teisele jääb ~ 1 eV piiresse [17]. Tabelis 6 on näha, et kõrgsagedusliku järjestikuse takistuse (R_s) aktivatsioonienergia väärtused jäävad kõigi katoodmaterjalidega täiselementide puhul vahemikku 0,75–0,54 eV potentsiaalivahemikus OCV–1,3V, viidates elektroodimaterjali olulisele panusele R_s -i. Sellisel määral ühest madalam aktivatsioonienergia viitab limiteeriva materjali segajuhtloomusele.

Kesk- (R_{kesk}) ja madalsageduslike (R_{madal}) komponentide aktivatsioonienergiate puhul on näha selget sõltuvust rakendatud potentsiaalst (vt ka Joonis 17). Ilmneb, et kõrgema rakupotentsiaali korral on reaktsioon aktiivsem. Reaktsiooni aktiivsuse suurenemisel tarbitakse suuremal määral veeauru ja toodetakse rohkem vesinikku, mis omakorda mõjutab lokaalselt hapniku osarõhku. pO_2 muutus mõjutab katoodis kasutatud komposiitmaterjali, mille koostises olevate materjalide (LSCNx-GDC) juhtivusmehhanismid erinevad. LSCNx käitub p-tüüpi pooljuhina, samas kui GDC on n-tüüpi juhtivusega, mis võivad käituda üksteisele vastuoluliselt ning võib põhjustada mitte-lineaarset käitumist aktivatsioonienergiate sõltuvuses potentsiaalst. On tõenäoline, et sõltuvalt töötingimustest muutub domineerivaks kas GDC-st või LSCNx-st tulenev limiteeriv mehhanism.

Kesksageduslikule käitumisele sarnast ootamatult mittelineaarset käitumist ilmneb ka kõrgsagedusliku polarisatsioonilise takistuse $R_{kõrg}$ põhjal arvatud aktivatsioonienergiate potentsiaalsõltuvuses (Tabel 6). Kuna kõrgsageduslikku limitatsiooni seostatakse samuti oksiidioonide massitranspordiga segajuhis/segajuhi piirpinnal, siis on võimalik, et mittelineaarne aktivatsioonienergia potentsiaalsõltuvus on samuti tingitud LSCNx ja GDC erisuunalisest juhtivuskäitumisest.

Tabel 6. LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCF täiselementide takistuskomponentide aktivatsioonienergiad (830–870°C) OCV–1,3V: **a)** LSCN2,5-GDC, **b)** LSCN5.0-GDC ning **c)** LSCN7.5-GDC katoodmaterjalidel 45% H₂O + 55% H₂ keskkonnas.

a) LSCN2.5-GDC					
E (V)		<i>R_s</i>	<i>R_{kõrg}</i>	<i>R_{kesk}</i>	<i>R_{madal}</i>
OCV	<i>E_{akt}</i> (eV)	0,75	0,94	1,38	0,91
1,1 V	<i>E_{akt}</i> (eV)	0,58	1,32	1,31	0,91
1,2 V	<i>E_{akt}</i> (eV)	0,71	1,34	1,40	0,61
1,3 V	<i>E_{akt}</i> (eV)	0,73	1,21	1,40	0,22
b) LSCN5.0-GDC					
OCV	<i>E_{akt}</i> (eV)	0,57	0,87	1,69	1,10
1,1 V	<i>E_{akt}</i> (eV)	0,68	0,87	1,74	1,02
1,2 V	<i>E_{akt}</i> (eV)	0,71	1,96	1,36	0,79
1,3 V	<i>E_{akt}</i> (eV)	0,72	0,63	1,49	0,52
c) LSCN7.5-GDC					
OCV	<i>E_{akt}</i> (eV)	0,63	1,48	1,09	1,44
1,1 V	<i>E_{akt}</i> (eV)	0,63	1,27	0,93	1,45
1,2 V	<i>E_{akt}</i> (eV)	0,54	1,72	0,82	1,29
1,3 V	<i>E_{akt}</i> (eV)	0,60	1,26	0,55	1,42

Testitud täiselementide mikrostruktuuri ning võimalike lisafaaside tuvastamiseks viidi läbi XRD ja SEM analüüsid. XRD difraktogramm (Lisa 8, Joonis 29) näitab Ce₂SiO₇ lisafaasi teket täiselemendi katse käigus. Laboris varasemalt teostatud katsed kinnitasid, et niisutussüsteemist pärit Si-ühendid olid saasteallikaks ning katseperioodi jooksul ei olnud võimalik saastet täielikult kõrvaldada. Moodustunud Ce₂SiO₇ faas on madalama juhtivusega ning on ilmselt üks täiselemendi jõudluse languse põhjustest (vt. Joonis 13). SEM analüüs (Lisa 9, Joonis 30) näitab kõigi LSCN_x-GDC katoodmaterjalide puhul mõningat mikroskoopiliste lisastruktuuride teket kinnitades XRD analüüsi tulemusi.

KOKKUVÕTE

Käesoleva töö eesmärk oli uurida A-positsiooni katioonide defitsiidi mõju perovskiitse kõrgtemperatuurse elektrolüüseri katoodi omadustele. Magistritöös keskenduti kolme erineva A-positsiooni katiooni defitsiidiga materjali, $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,31}\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN2.5), $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN5.0) ning $\text{La}_{0,63}\text{Sr}_{0,29}\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN7.5)) struktuuriliste, mikrostruktuuriliste ja elektrokeemiliste omaduste võrdlusele nii sümmeetrilistes poolelementides kui ka täiselementides.

Katoodimaterjalid sünteesiti glütsiin-nitraadi põletusmeetodil ning saadud LSCNx pulbrid kombineeriti ioonjuhtivuse parendamiseks GDC-ga 50 massi% vahekorras. Sünteesitud pulbrite kristallstruktuuri ja faasikoostist iseloomustati röntgendifraktsioonanalüüsi abil, mille tulemused kinnitasid perovskiitset struktuuri kõigis proovides. A-positsiooni defitsiidi suurenemisel täheldati ühikraku ruumala vähenemist ja kõrvalfaasina NiO teket, mis viitab, et Ni ei lähe täielikult perovskiitsesse struktuuri. SEM-analüüs näitas, et kõrgem paagutustemperatuur suurendab osakese suurust ja parandab kihi nakkuvust elektrolüüdiga. TOF-SIMS analüüsist ilmnnes, et kõrgem paagutustemperatuur soodustab Sr migreerumist elektrolüüdi suunas, mille tulemusel võib elektrolüüdi pinnale moodustuda SrZrO_3 mittejuhtiv kiht mis vähendab elektrokeemilist aktiivsust ja võib halvendada stabiilsust pikaajalisel tööl. Antud tulemuste põhjal valiti esialgseks impedantsspektroskoopiliseks analüüsiks paagutustemperatuuridel 1150°C ja 1200°C valmistatud sümmeetrilised poolelemendid.

Elektrokeemiliste omaduste hindamiseks viidi läbi impedantsspektroskoopiline analüüs sümmeetriliste poolelementide (temperatuurivahemikus $700\text{--}850^\circ\text{C}$) ja kaheelektroodsete täiselementidega (temperatuurivahemikus $830\text{--}870^\circ\text{C}$). Pikemaajaliste sümmeetriliste poolelementide katsete tulemusel selgus, et LSCN2.5-GDC (paagutatud temperatuuril 1150°C) ja LSCN5.0 (paagutatud temperatuuril 1200°C) näitasid võrreldes teiste uuritud materjalidega head elektrokeemilist stabiilsust ja nende R_p väärtused 500 tundi pärast katse algust olid vastavalt $0,75$ ning $0,71 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Pikajalise sümmeetrilise raku elektrokeemilisi tulemusi kinnitas ka XRD analüüs, mis näitas, et pikaajalise testi käigus muutusid ühikraku parameetrid kõige vähem LSCN2.5-GDC (paagutatud temperatuuril 1150°C) ja LSCN5.0 (paagutatud temperatuuril 1200°C) korral.

SEM-analüüs kinnitas, et katse järel ilmnemid kõigis proovides mikrokristallilised struktuurid poorses maatriksis, mille teke oli kõige tagasihoidlikum LSCN2.5-GDC korral.

1150°C juures paagutatud LSCNx-GDC materjali uuriti edasi reaalselt töötavas TOEE süsteemis, milleks viidi läbi kaheelektroodsed katsed temperatuurivahemikus 830–870°C 45% H₂O + 55% H₂ gaasisegus, kasutades potentsiostaatiliselt režiimi (E=1,3V), tsüklilist voltamperomeetriat ja elektrokeemilist impedantsspektroskoopiat. Kõige parema elektrokeemilise aktiivsuse saavutas LSCN2.5-GDC katoodmaterjaliga täiselement, mille maksimaalne voolutihedus 270 tunnise katse käigus oli 0,162 A cm⁻² 1,3V juures. Kõigi materjalide puhul täheldati mõningast aktiivsuse langust, mida võib seostada XRD tulemuste põhjal niisutussüsteemist pärineva ränireostusega. Impedantsspektroskoopia andmed sobitati ekvivalentskeemiga $L-R_s(R_{kõrg}CPE_{kõrg})(R_{kesk}CPE_{kesk})(R_{madal}CPE_{madal})$, millest ilmnem, et polarisatsioonilisele takistusele andis suurima panuse kesksageduslik komponent R_{kesk} , viidates laenguülekanne limitatsioonile. Eri potentsiaalidel (OCV kuni 1,3V) mõõdetud impedantsspektrid näitasid R_p vähenemist ülepinge kasvades, mis viitab laenguülekanne- ja massitranspordi protsesside kiirenemisele. Aktivatsioonienergiate mittelineaarsus viitas võimalikele vastassuunalistele juhtivuse muutustele kahe segajuhi (LSCNx ja GDC) vahel hapniku osarõhu muutumisel elektroodis. Selleks, et omistada igale taksistuslikule komponendile kindel füüsikaline sisu, oleks vaja varieerida mitmeid süsteemi parameetreid.

SUMMARY

The aim of this thesis was to investigate the effect of A-site deficiency on the properties of perovskite based fuel electrode for solid oxide electrolysis cell (SOEC). The study focused on comparing the structural, microstructural, and electrochemical properties of three materials with different A-site deficiency ($\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.31}\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN2.5), $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN5.0) ning $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.29}\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN7.5)), both in symmetrical half-cells and full cells in electrolysis mode.

The cathode materials were synthesized by the glycine-nitrate combustion method, and the resulting LSCNx powders were combined with 50 wt% gadolinium-doped ceria (GDC) to improve ionic conductivity. The crystal structure and phase composition of the synthesized powders were characterized using X-ray diffraction (XRD), which confirmed the formation of a perovskite structure in all samples. Increasing A-site deficiency led to a decrease in unit cell volume and the formation of NiO as a secondary phase, indicating that some of the nickel did not incorporate into the perovskite lattice. Scanning electron microscopy (SEM) revealed that higher sintering temperatures increased particle size and improved electrode-electrolyte adhesion. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) analysis showed that higher sintering temperatures promotes Sr migration toward the electrolyte, potentially resulting in the formation of a non-conductive SrZrO_3 layer on the electrolyte surface, which could impair long-term stability. Based on these results, symmetrical half-cells sintered at 1150°C and 1200°C were selected for initial electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis.

To evaluate the electrochemical performance, impedance spectroscopy was carried out on symmetrical half-cells in temperature range of 700–850°C and two-electrode full cells in the temperature range of 830–870°C. Long-term testing of the symmetrical cells revealed that LSCN2.5-GDC (sintered at 1150°C) and LSCN5.0-GDC (sintered at 1200°C) exhibited good electrochemical stability compared to other compositions, with R_p values of 0.74 and 0.71 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ respectively, after 500 hours of testing.

The electrochemical results of the long-term symmetric cells were also confirmed by XRD analysis, which showed that the unit cell parameters changed the least during the long-term test for LSCN2.5-GDC (sintered at 1150°C) and LSCN5.0-GDC (sintered at 1200°C).

SEM analysis of tested samples revealed microcrystalline domains within the porous matrix, with the least formation observed in the LSCN2.5-GDC sample.

The LSCN_x-GDC cathode materials sintered at 1150°C were further investigated in an operational SOEC setup using two-electrode configurations at 830-870°C in a gas mixture of 45% H₂O and 55% H₂, using potentiostatic regime (E=1.3V), cyclic voltammetry and impedance spectroscopy. The best electrochemical performance was achieved by the full cell with the LSCN2.5-GDC cathode, which reached a peak current density of 0.162 A cm⁻² after 270 hours at 1,3V. A gradual decline in activity was observed for all materials, which may be associated with silicon contamination from the humidification system, as suggested by XRD analysis. The impedance spectra were fitted using the equivalent circuit $L-R_s(R_{high}CPE_{high})(R_{mid}CPE_{mid})(R_{low}CPE_{low})$, indicating that the mid-frequency resistance component (R_{mid}), associated with charge transfer, contributed the most to the overall polarization resistance. Impedance spectra measured at different potentials (OCV to 1.3V) showed a decrease in R_p with increasing overpotential, indicating enhanced charge transfer and mass transport processes. The nonlinearity in activation energy trends suggested the presence and dominance of different type of conduction processes at different oxygen partial pressures between two mixed conductors (LSCN_x as p-type and GDC as n-type conductor). In order to assign a specific physical content to each resistance component, it would be necessary to vary several system parameters.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. N. Shaya, S. Glöser-Chahoud, A Review of Life Cycle Assessment (LCA) Studies for Hydrogen Production Technologies through Water Electrolysis: Recent Advances. *Energies* 17 (2024) 3968.
2. F. E. Winterhalder, Y. A. Farzin, C. Lenser, D. Sebold, O. Guillon, A. Weber, N. H. Menzler, A comprehensive study of phase evolution and electrochemical performance of the $\text{Sr}_{0.98}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite as fuel electrode for steam electrolysis. *J. Power Sources* 630 (2025) 236084.
3. D. M. Amaya Dueñas, G. Chen, A. Weidenkaff, N. Sata, F. Han, G. Schiller, R. Costa, A. K. Friedrich, Synthesis and Evaluation of the A-Site Deficient Perovskite $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ as Fuel Electrode for High Temperature Co-Electrolysis Enhanced by In Situ Exsolution of Ni Nanoparticles. *ECS Trans.* 91 (2019) 1751.
4. M. Riegraf, D. M. Amaya-Dueñas, N. Sata, K. A. Friedrich, R. Costa, Performance and Limitations of Nickel-Doped Chromite Anodes in Electrolyte-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *ChemSusChem* 14 (2021) 2401.
5. D. M. Amaya-Duenas, M. Riegraf, A. Nenning, A. K. Opitz, R. Costa, Operational Aspects of a Perovskite Chromite-Based Fuel Electrode in Solid Oxide Electrolysis Cells (SOEC). *ACS Appl. Energy Mater.* 7 (2022) 8143.
6. M. Maide, P. Paiste, P. Möller, E. Lust, G. Nurk, Influence of A- and B-Site Modifications of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{Cr}_{0.5-z}\text{Mn}_{0.5-w}\text{Ni}_{z+w}\text{O}_{3-\delta}$ on Electrochemical Impedance Characteristics of Reversible Solid Oxide Cell. *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) F1148.
7. E. Yu. Konyshева, X. Xu, J. T. S. Irvine, On the Existence of A-Site Deficiency in Perovskites and Its Relation to the Electrochemical Performance. *Adv. Mater.* 24 (2012) 528.
8. S. Paydar, P. Möller, E. Lust, G. Nurk, K. Kooser, O. Volobujeva, S. Granroth, Influence of A-Site Modifications on the Properties of $\text{La}_{0.21}\text{Sr}_{0.74-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ Based Fuel Electrode for Solid Oxide Cell. *J. Electrochem. Soc.* 170 (2023) 054508.
9. B. Koo, K. Kim, J. K. Kim, H. Kwon, J. W. Han, W. Jung, Sr Segregation in Perovskite Oxides: Why It Happens and How It Exists. *Joule* 2 (2018) 1476.

10. Y. Wang, L. Ma, W. Li, X. Liu, Degradation of Solid Oxide Electrolysis Cells: Phenomena, Mechanisms, and Emerging Mitigation Strategies – A Review. *J. Mater. Sci. Technol.* 55 (2020) 35.
11. A. Pandiyan, A. Uthayakumar, R. Subrayan, S.-W. Cha, S. B. Krishna Moorthy, Review on Solid Oxide Electrolysis Cell: A Clean Energy Strategy for Hydrogen Generation. *Nanomater. Energy* 8 (2019) 2–22.
12. K. Martsinchyk, A. Martsinchyk, J. Milewski, Solid Oxide Electrolysis, Co-Electrolysis, and Methanation Fundamentals of Performance and History. *Energies* 17 (2024) 6486.
13. Z. Lyu, H. Li, M. Han, Electrochemical properties and thermal neutral state of solid oxide fuel cells with direct internal reforming of methane. *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 12151.
14. Y. Yang, X. Tong, A. Hauch, X. Sun, Z. Yang, S. Peng, M. Chen, Study of solid oxide electrolysis cells operated in potentiostatic mode: Effect of operating temperature on durability. *Chem. Eng. J.* 417 (2021) 129260.
15. S. C. Singhal, K. Kendall, High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Elsevier, 2003.
16. S. E. Wolf, et al., Solid oxide electrolysis cells – current material development and industrial application. *J. Mater. Chem. A* 11 (2023) 17977.
17. J. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson, J. Zhang, Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance. CRC Press, 2016.
18. S. Biswas, G. Kaur, G. Paul, S. Giddey, A critical review on cathode materials for steam electrolysis in solid oxide electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 48 (2023) 12541.
19. D.-M. Amaya-Dueñas, et al., A-site deficient chromite with in situ Ni exsolution as a fuel electrode for solid oxide cells (SOCs). *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 5685.
20. A. Yaqub, C. Savaniu, J. T. S. Irvine, Synthesis and characterization of B-site doped $\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$ as SOFC anode materials. *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 760.
21. O. Korjus, P. Möller, K. Kooser, T. Käämbre, O. Volobujeva, J. Nerut, S. Kotkas, E. Lust, G. Nurk, Influence of Ni concentration on electrochemical and crystallographic properties of $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ solid oxide fuel cell anode. *J. Power Sources* 494 (2021) 229739.

22. D. M. Amaya Duenas, Perovskite chromite-based fuel electrode for solid oxide cells (SOCs): towards the understanding of the electrochemical performance. PhD Thesis, Universität Stuttgart, 2023.
23. K. H. L. Zhang, Y. Du, P. V. Sushko, M. E. Bowden, V. Shutthanandan, S. Sallis, L. F. J. Piper, S. A. Chambers, Hole-induced insulator-to-metal transition in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ epitaxial films. *Phys. Rev. B* 91 (2015) 155129.
24. D. Han, P-type thermoelectric Sr-doped LaCrO_3 epitaxial films. Thesis, Université de Lyon, 2020.
25. J. Cheng, A. Navrotsky, Energetics of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ perovskites (A=Ca or Sr). *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 234.
26. J. J. Lee, K. Kim, K. J. Kim, H. J. Kim, Y. M. Lee, T. H. Shin, J. W. Han, K. T. Lee, In-situ exsolution of Ni nanoparticles to achieve an active and stable solid oxide fuel cell anode catalyst on A-site deficient $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_{3-\delta}$. *J. Ind. Eng. Chem.* 103 (2021) 264.
27. G. Zou, W.-C. Feng, Y.-F. Song, G.-X. Wang, Recent Advances in Anode Materials of Solid Oxide Electrolysis Cells. *J. Electrochem.* 29 (2023) 2215006.
28. A. Nenning, C. Bischof, J. Fleig, M. Bram, A. Opitz, The Relation of Microstructure, Materials Properties and Impedance of SOFC Electrodes: A Case Study of Ni/GDC Anodes. *Energies* 13 (2020) 987.
29. ProboStat Button Cell Fixture. <https://fuelcellmaterials.com/products/equipment/planar-cell/probostat-button-cell-fixture/> viimati alla laetud 15.05.2025.
30. A. Heinsaar, I. Kivi, P. Möller, K. Kooser, T. Käämbre, J. Aruväli, G. Nurk, E. Lust, Influence of Carbon Dioxide and Humidity on the Stability of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}\text{Co}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ Cathode. *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 014514.
31. X. Lv, G. Chen, K. Wei, R. Dai, M. Wang, K. Yu, S. Geng, Influence of La doping concentration and A-site deficiency on electrical conductivity of La substituted SrTiO_3 and its chemical compatibility with ScSZ. *Ceram. Int.* 48 (2022) 27527.
32. E. J. Crumlin, E. Mutoro, Z. Liu, M. E. Grass, M. D. Biegalski, Y.-L. Lee, D. Morgan, H. M. Christen, H. Bluhm, Y. Shao-Horn, Surface strontium enrichment on highly active perovskites for oxygen electrocatalysis in solid oxide fuel cells. *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6081.

33. J. P. H. Li, X. Zhou, Y. Pang, L. Zhu, E. I. Vovk, L. Cong, A. P. Bavel, S. Li, Y. Yang, Understanding of binding energy calibration in XPS of lanthanum oxide by in situ treatment. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 22351.
34. M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717.
35. M. Chen, S. Paulson, W. H. Kan, V. Thangadurai, V. Birss, Surface and bulk study of strontium-rich chromium ferrite oxide as a robust solid oxide fuel cell cathode. *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 22614.
36. E. A. Slonimskaya, A. V. Belyakov, Ceramics Based on Strontium Zirconate (A Review). *Glass Ceram.* 58 (2001) 54.
37. LibreTexts, The Arrhenius Law - Arrhenius Plots. [https://chem.libretexts.org/viimati alla laetud](https://chem.libretexts.org/viimati%20alla%20laetud) 15.05.2025.
38. J. Zhang, C. Lenser, N. H. Menzler, O. Guillon, Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500 °C. *Solid State Ionics* 344 (2020) 115138.
39. S. Koomson, C.-G. Lee, Effect of temperature on the electrode reactions in a planar solid oxide fuel cell. *J. Electroanal. Chem.* 947 (2023) 117753.

Tänuavaldused

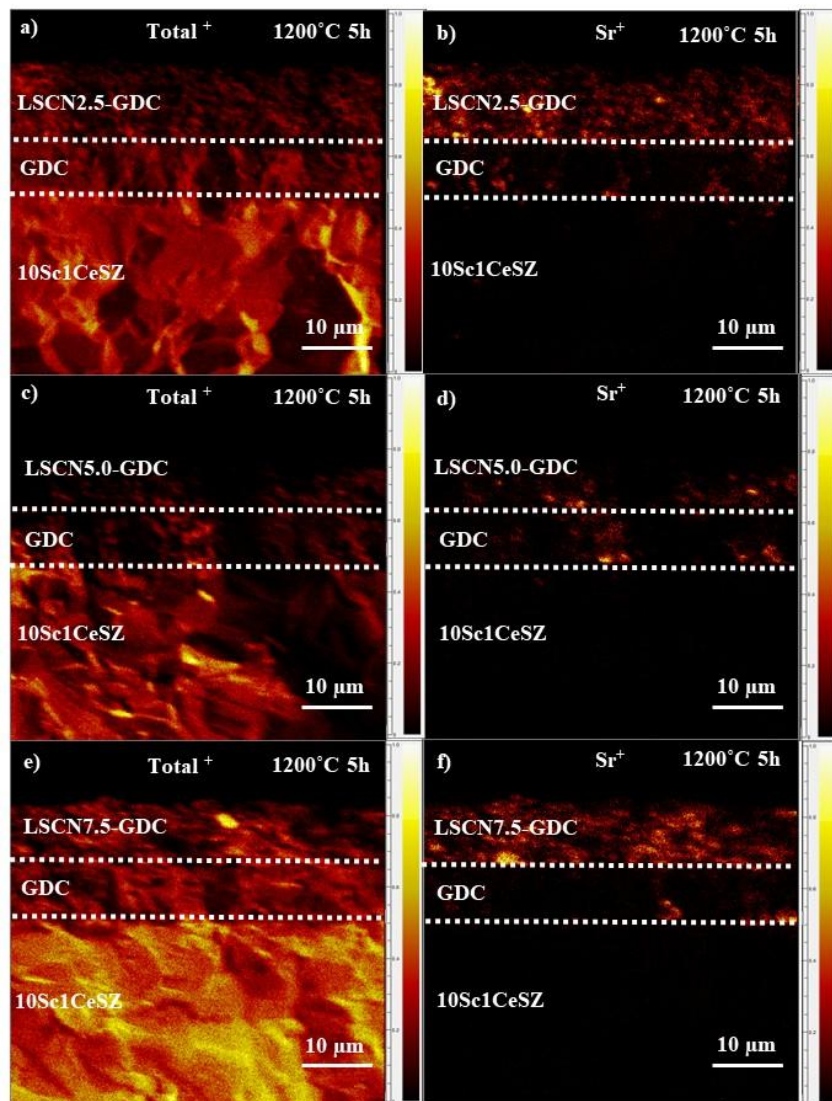
Suurim tänu minu juhendajatele, Sara Paydarile ja Gunnar Nurgale, kelle konstruktiivne tagasiside ja toetus kogu tööprotsessi vältel olid hindamatu väärtusega. Eriline tänu kõikidele, kes aitasid kaasa töö eksperimentaalse osa läbiviimisele: Jaan Aruväli (XRD), Kuno Kooser (XPS), Priit Mölder (SIMS), Olga Volobujeva ja Valdek Mikli (SEM).

LISAD

Lisa 1

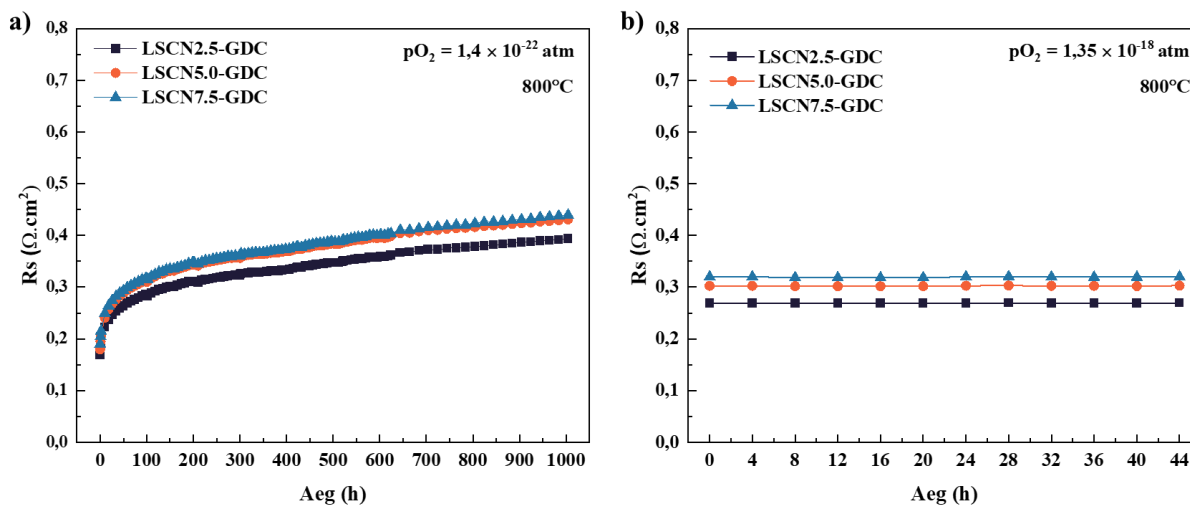
Programmi nimi	Temperatuuri tõusu/languse kiirus	Seatud temperatuur	Hoidmise aeg seatud temperatuuril
1. Sünteesitud LSCN pulbrite programm	2 °C/min ↑↓	1400°C	1 h
2.1 Paagutustemperatuuri optimeerimine LSCNX- GDC pastadel	2,5 °C/min ↑↓	1100°C	5h
2.2 Paagutustemperatuuri optimeerimine LSCNX- GDC pastadel	2,5 °C/min ↑↓	1150°C	5h
2.3 Paagutustemperatuuri optimeerimine LSCNX- GDC pastadel	2,5 °C/min ↑↓	1200°C	5h
2.4 Paagutustemperatuuri optimeerimine LSCN X- GDC pastadel	2,5 °C/min ↑↓	1250°C	5h
3. GDC barjäärikiht	5 °C/min ↑ 3 °C/min ↓	1300°C	5h
4. Pt voolukollektor	2 °C/min ↑↓	930°C	1h
5. 10Sc1CeSZ elektrolüüt	3 °C/min ↑↓	1400°C	5h
6. LSCF	2,5 °C/min ↑↓	1100°C	1h

Lisa 2

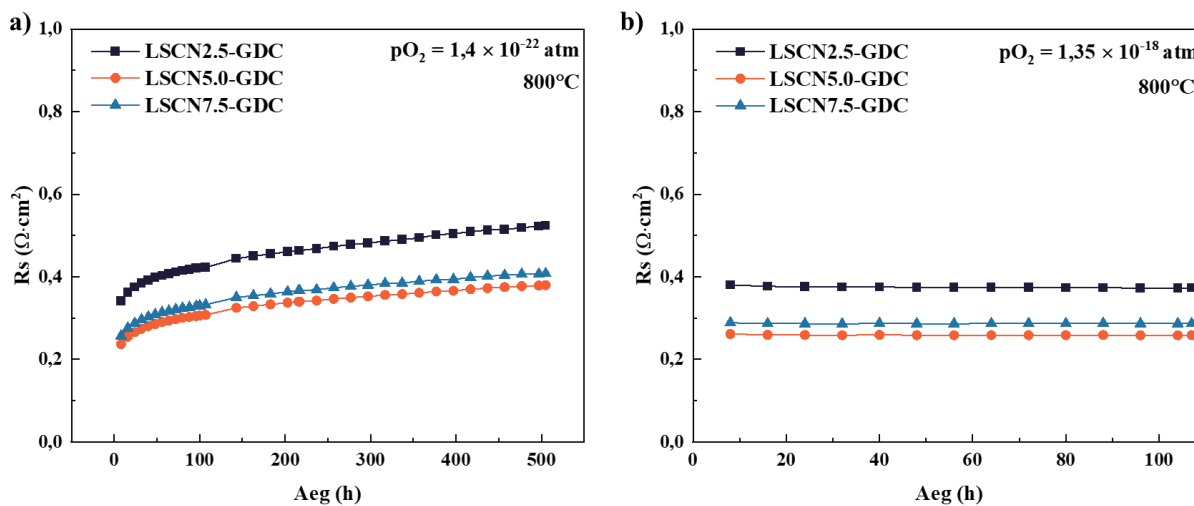


Joonis 18. LSCN2.5-GDC, LSCN5.0-GDC ja LSCN7.5-GDC sümmeetriliste poolelementide ristlõigete TOF-SIMS mikrograafid. Vasakus veerus on esitatud summeeritud katioonide jaotused (a, c, e) ning paremas veerus Sr⁺ ionide jaotused (b, d, f) paagutustemperatuuril 1200°C 5 tundi

Lisa 3

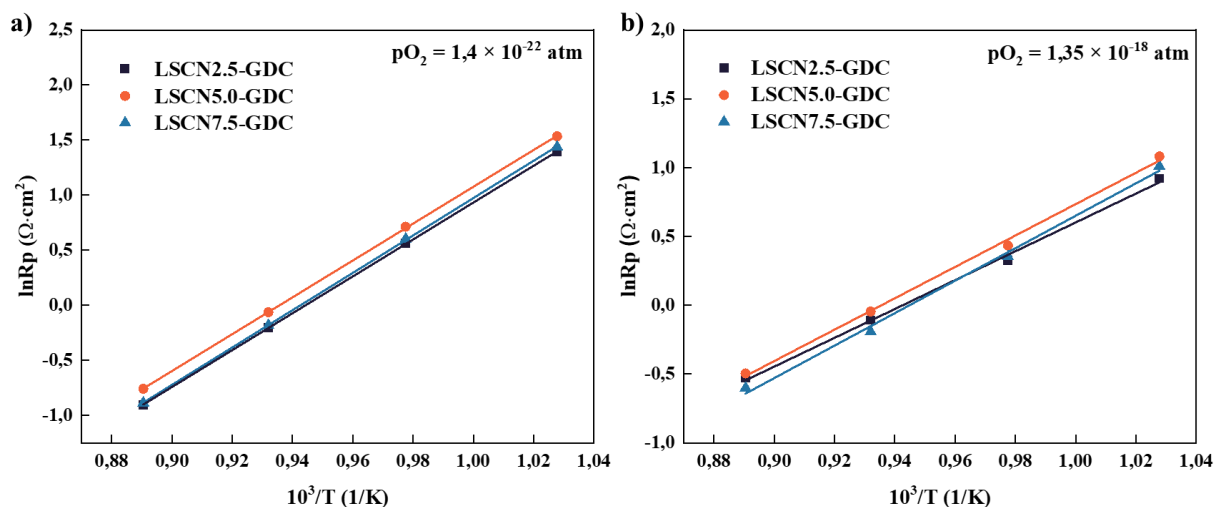


Joonis 19. 1150°C juures paagutatud LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCN_x-GDC sümmeetriliste poolelementide oomilise takistuse (R_s) muutus ajas: **a)** mõõdetud 1000 tunni jooksul 98.3% H₂ + 1.7% H₂O gaasivoos ja **b)** 44 tunni jooksul 1% H₂ + 1.7% H₂O + 97.3% Ar gaasivoos temperatuuril 800°C.

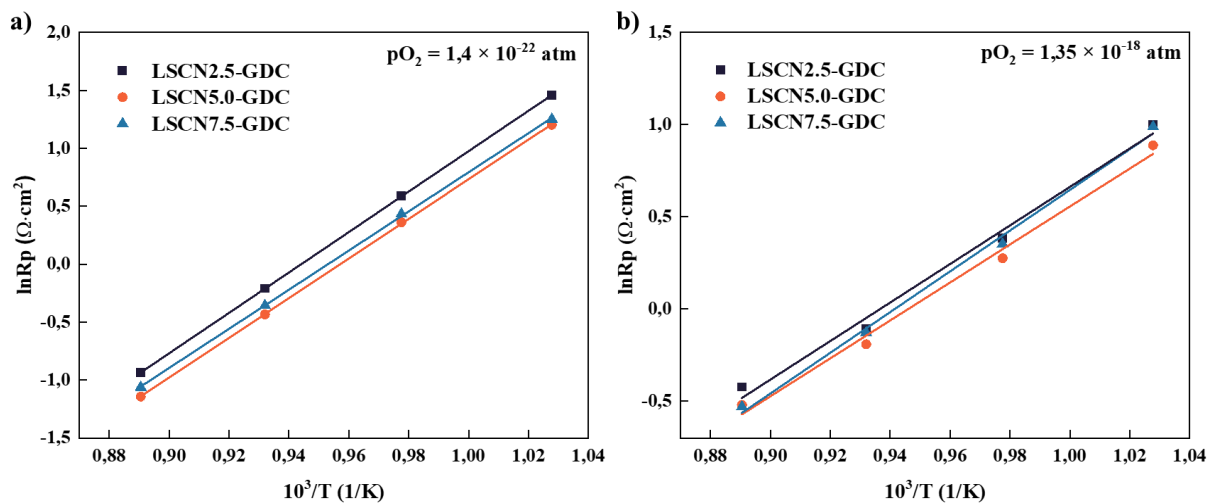


Joonis 20. 1200°C juures paagutatud LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCN_x-GDC sümmeetriliste poolelementide oomilise takistuse (R_s) muutus ajas: **a)** mõõdetud 500 tunni jooksul 98.3% H₂ + 1.7% H₂O gaasivoos ($p_{O_2} = 1,4 \times 10^{-22}$ atm) ja **b)** 120 tunni jooksul 1% H₂ + 1.7% H₂O + 97.3% Ar gaasivoos ($p_{O_2} = 1,35 \times 10^{-18}$ atm) temperatuuril 800°C.

Lisa 4

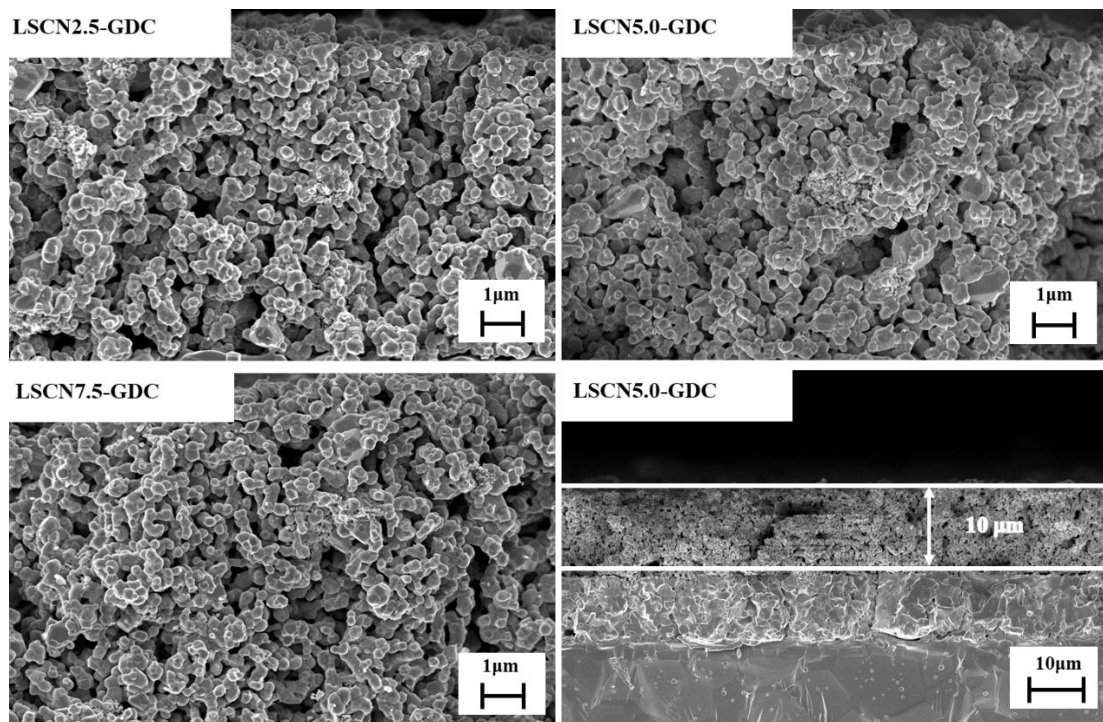


Joonis 21. 1150°C juures paagutatud LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCN_x-GDC sümmeetriliste poolelementide Arrheniuse graafikud temperatuurivahemikus 700-850°C kahes erinevas gaasikeskkonnas: 98,3% H₂ + 1,7% H₂O ($pO_2 = 1,4 \times 10^{-22} \text{ atm}$) ning 1% H₂ + 1,7% H₂O + 97,3% Ar ($pO_2 = 1,35 \times 10^{-18} \text{ atm}$).

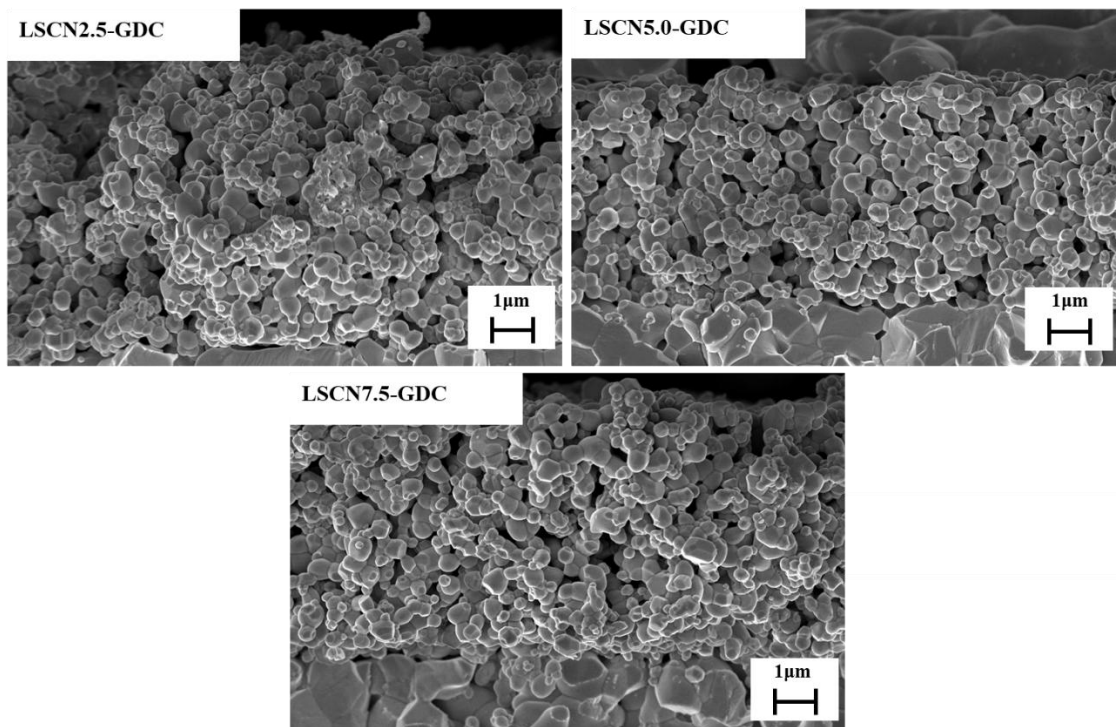


Joonis 22. 1200°C juures paagutatud LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCN_x-GDC sümmeetriliste poolelementide Arrheniuse graafikud temperatuurivahemikus 700-850°C kahes erinevas gaasikeskkonnas: 98,3% H₂ + 1,7% H₂O ($pO_2 = 1,4 \times 10^{-22} \text{ atm}$) ning 1% H₂ + 1,7% H₂O + 97,3% Ar ($pO_2 = 1,35 \times 10^{-18} \text{ atm}$).

Lisa 5

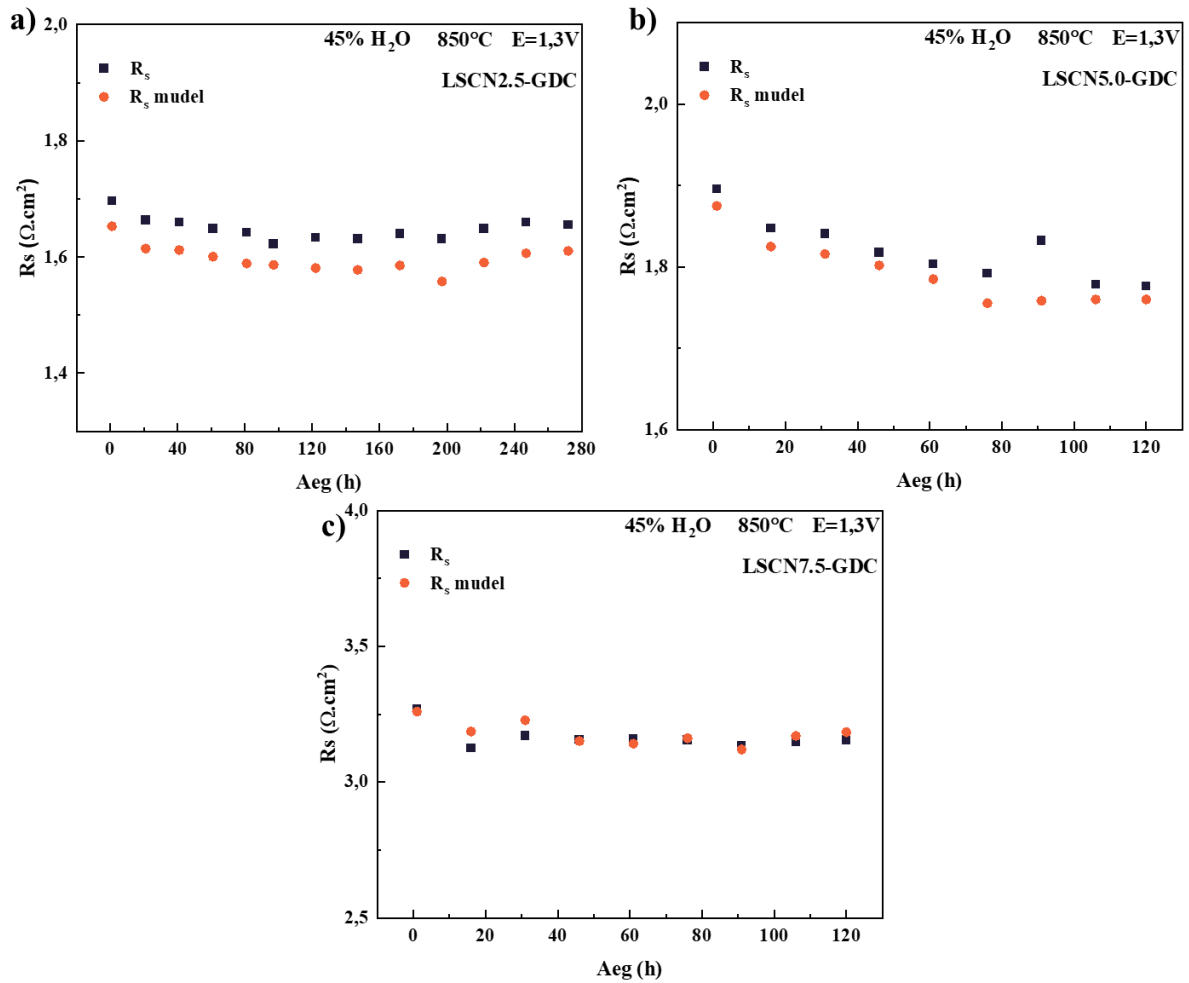


Joonis 23. 1150°C juures paagutatud LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCN_x-GDC sümmeetriliste poolelementide ristlõike SEM-pildid pärast 1000h testi.



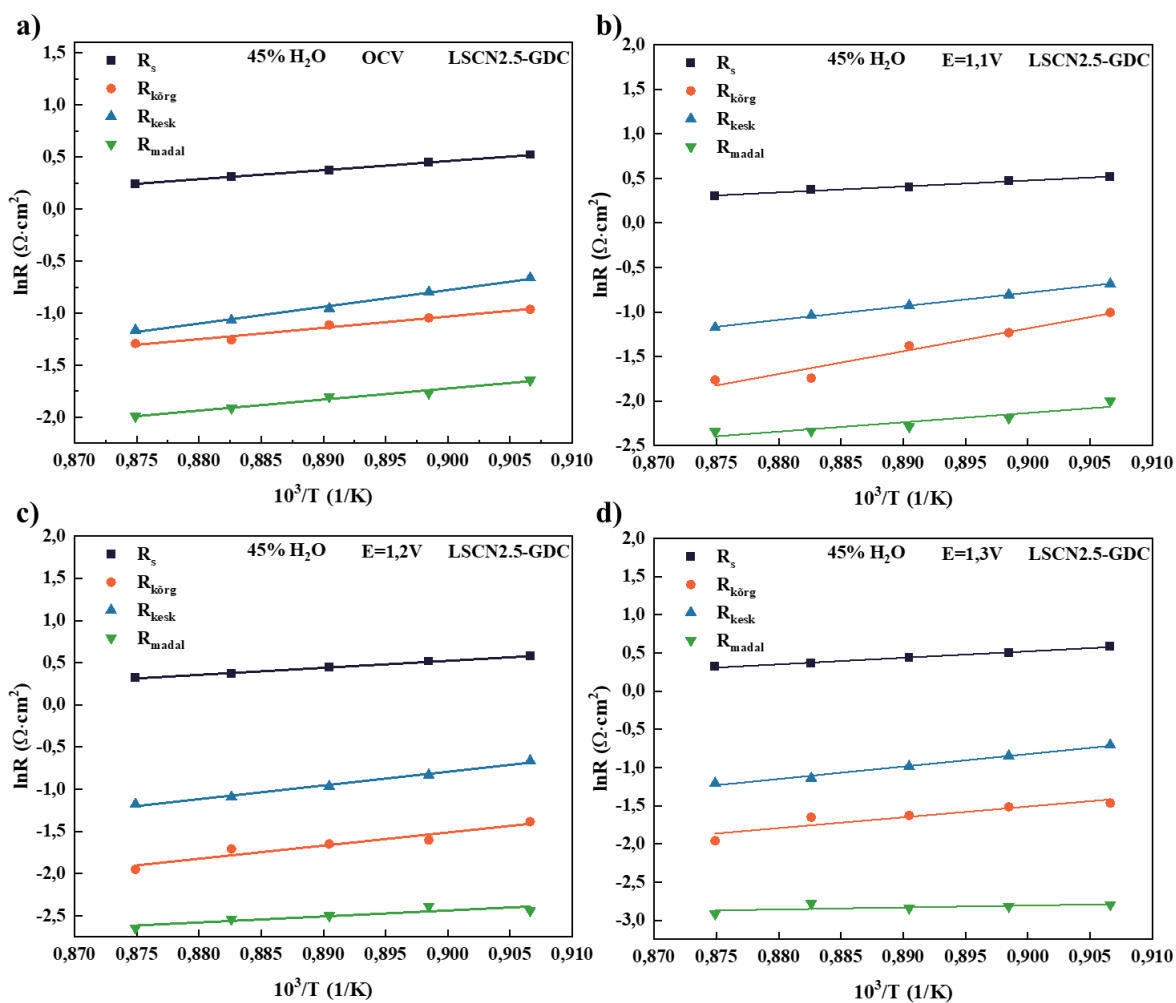
Joonis 24. 1200°C juures paagutatud LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCN_x-GDC sümmeetriliste poolelementide ristlõike SEM-pildid pärast 500h testi.

Lisa 6



Joonis 25. LSCN_x-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCF täiselementide oomilise takistuse (R_s) muutus ajas temperatuuril 850°C, pingel 1.3V ning 45% H₂O 55% H₂ gaasikeskkonnas: a) LSCN2.5-GDC), b) LSCN5.0-GDC, c) LSCN7.5-GDC katoodimaterjalidel.

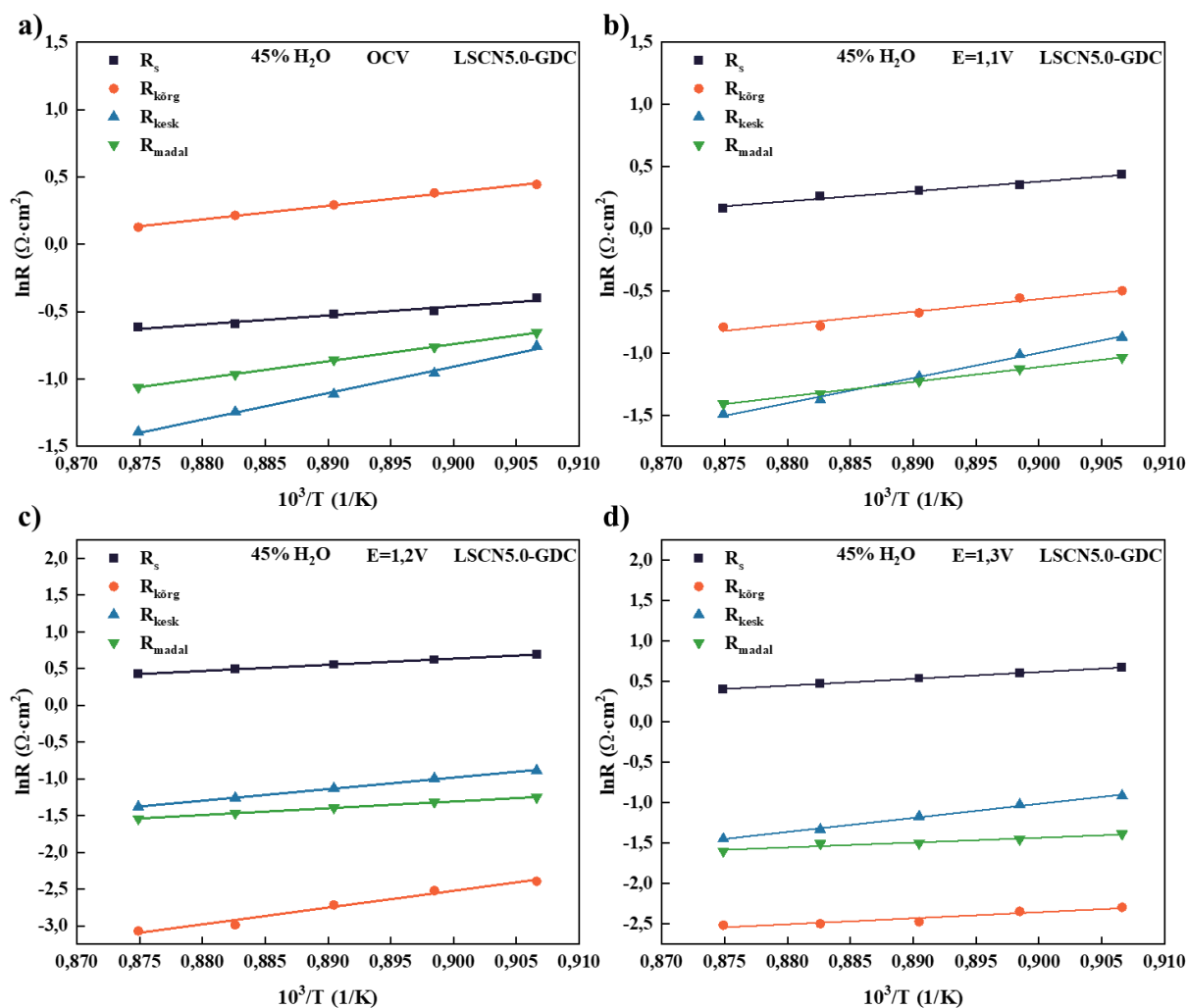
Lisa 7



Joonis 26. LSCN2.5-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCF täiselementide takistuskomponentide Arrheniuse graafikud temperatuurivahemikus 830–870°C: a) OCV, b) 1,1V, c) 1,2V ning d) 1,3V.

Tabel 7. LSCN2.5-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCF täiselementide takistuskomponentide Arrheniuse sõltuvuste R^2 väärtused.

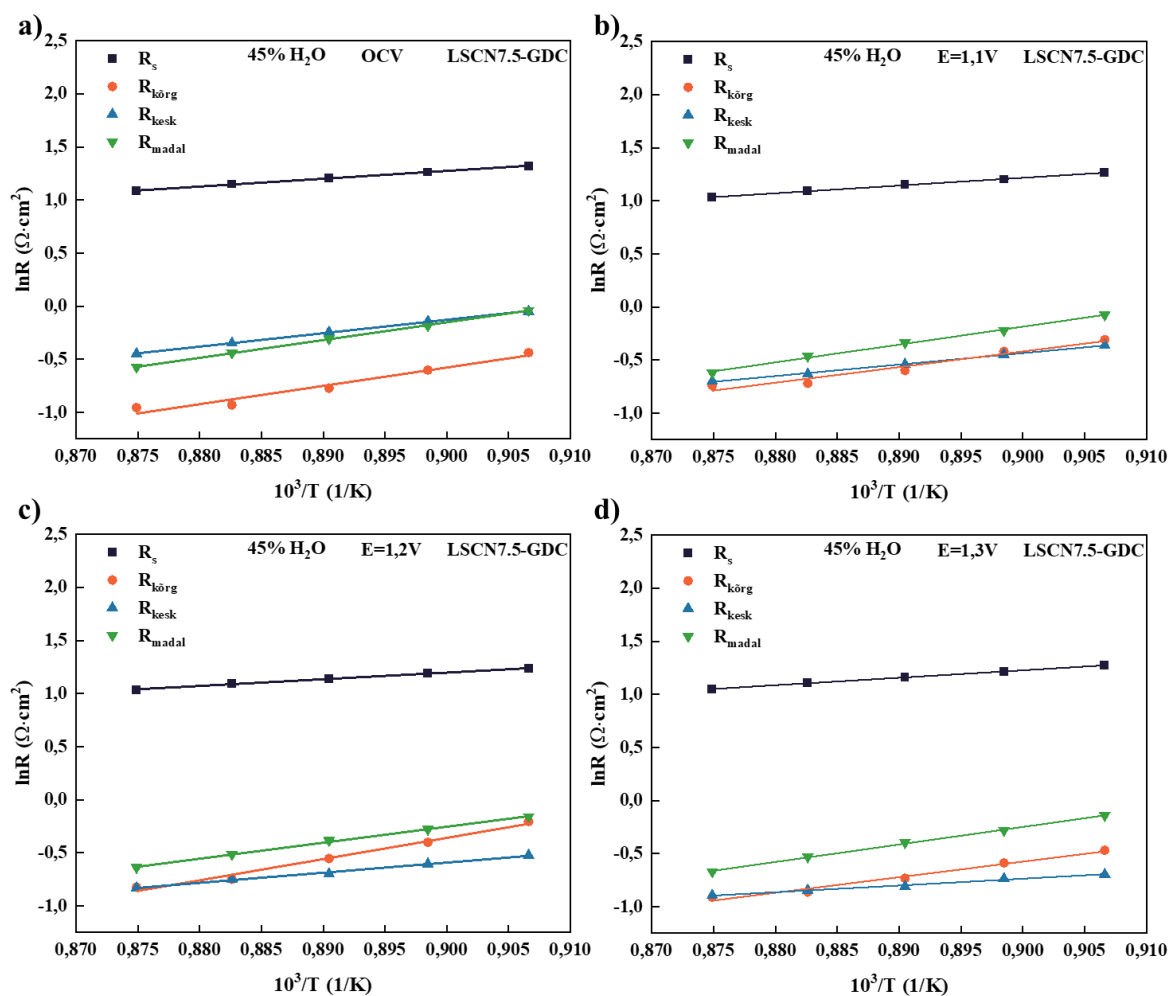
LSCN2.5-GDC		R_s	$R_{kõrg}$	R_{kesk}	R_{madal}
OCV	R^2	0,99	0,97	0,99	0,98
1,1 V	R^2	0,99	0,95	0,99	0,85
1,2 V	R^2	0,99	0,92	0,99	0,80
1,3 V	R^2	0,99	0,85	0,99	0,90



Joonis 27. LSCN5.0-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCF täiselementide takistuskomponentide Arrheniuse graafikud temperatuurivahemikus 830–870°C: a) OCV, b) 1,1V, c) 1,2V ning d) 1,3V.

Tabel 8. LSCN5.0-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCF täiselementide takistuskomponentide Arrheniuse sõltuvuste R^2 väärtused.

LSCN5.0-GDC		R_s	$R_{körg}$	R_{kesk}	R_{madal}
OCV	R^2	0,96	0,99	0,99	0,99
1,1 V	R^2	0,98	0,95	0,99	0,99
1,2 V	R^2	0,99	0,99	0,98	0,99
1,3 V	R^2	0,99	0,91	0,99	0,94

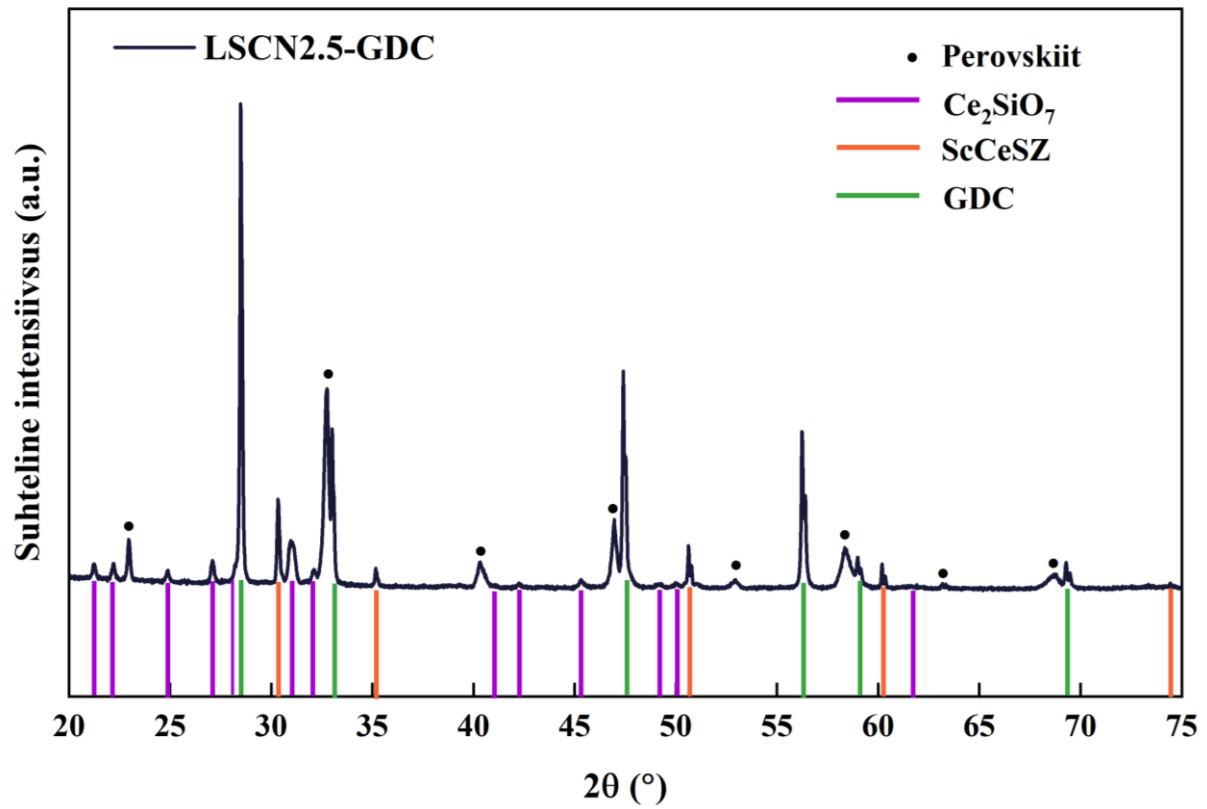


Joonis 28. LSCN5.0-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCF täiselementide takistuskomponentide Arrheniuse graafikud temperatuurivahemikus 830–870°C: a) OCV, b) 1,1V, c) 1,2V ning d) 1,3V.

Tabel 9. LSCN7.5-GDC|GDC|10Sc1CeSZ|GDC|LSCF täiselementide takistuskomponentide Arrheniuse sõltuvuste R^2 väärtused.

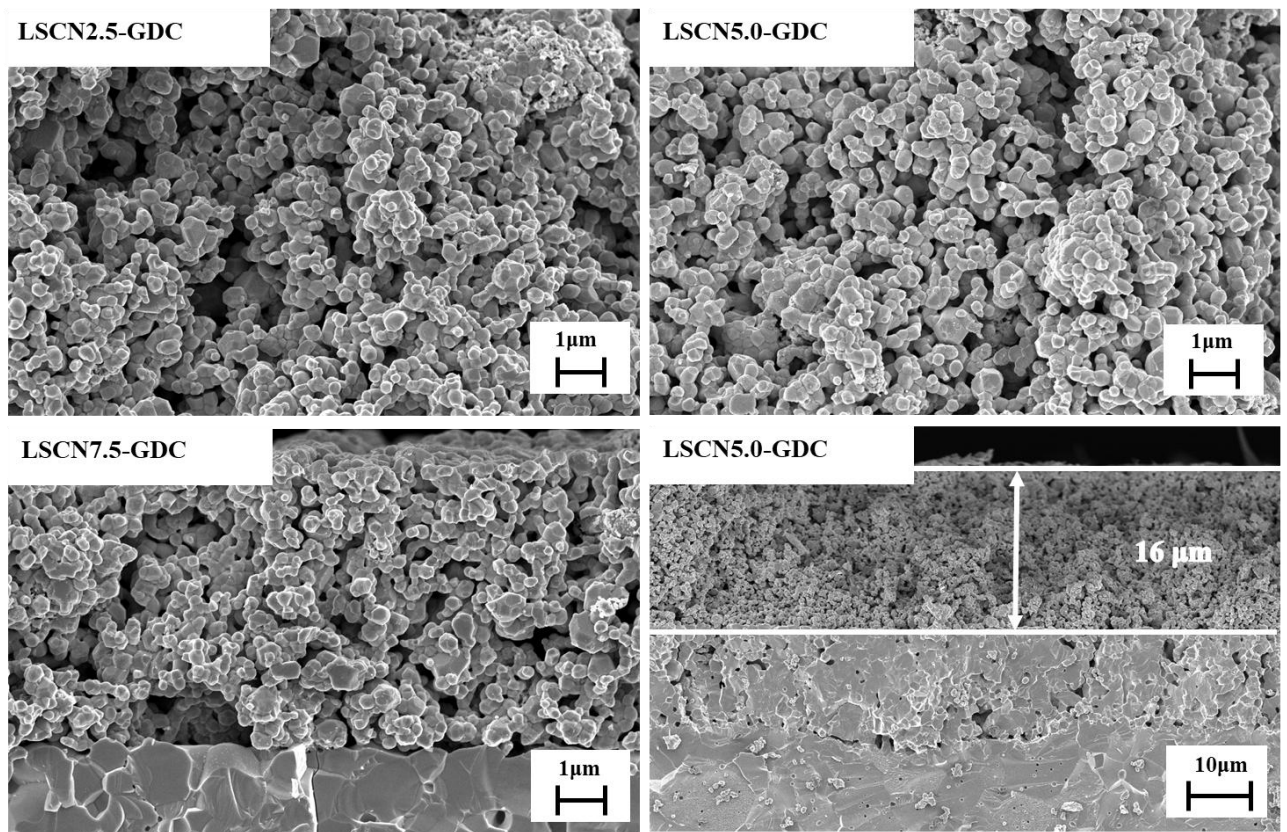
LSCN7.5-GDC		R_s	$R_{körg}$	R_{kesk}	R_{madal}
OCV	R^2	0,99	0,96	0,99	0,99
1,1 V	R^2	0,99	0,96	0,99	0,99
1,2 V	R^2	0,99	0,99	0,99	0,99
1,3 V	R^2	0,99	0,98	0,99	0,99

Lisa 8



Joonis 29. Röntgendifraktogramm 270 tunnise täiselemendi katse läbinud LSCN2.5-GDC katoodmaterjalist.

Lisa 9



Joonis 30. SEM-pildid testitud täiselementide LSCNx-GDC katoodmaterjalidest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kärt Kingisepp ,
(*autori nimi*)

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

A-positsiooni katioonide defitsiidi mõju perovskiitse lantaankromaadi põhise
kõrgtemperatuurse elektrolüüseri katoodi omadustele ,
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja(d) on Gunnar Nurk ja Sara Paydar ,
(*juhendaja nimi*)

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.

Kärt Kingisepp

26.05.2025