

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja täppisteaduste valdkond  
Füüsika Instituut

**Ütrium- ja skandiumoksiidiga stabiliseeritud  
tsirkooniumoksiidmikrotorude ioonjuhtivuste mõõtmine**

Magistritöö

Materjaliteadus  
(30 EAP)

Andreas Nõlvak

Juhendajad: Dr. Tanel Tätte  
Dr. Gunnar Nurk

Tartu 2016

## Ütrium- ja skandiumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidmikrotorude ioonjuhtivuste mõõtmine

Mikrotubulaarsed tahkeoksiidsed kütuselemendid võimaldavad makroskoopiliste planaarse geomeetriaga analoogidega võrreldes olulisi eeliseid: näiteks elemendi suurem võimsustihedus, lühem käivitusae, põrutuskindlus ning neist tulenev potentsiaalne kasutus portatiivsetes rakendustes. Eelistele vaatamata on mikrotubulaarsete elementide kasutuselevõttu pärssinud sobiliku geomeetriaga ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidist (ingl. k. *yttria-stabilized zirconia* – YSZ) ja skandiumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidist (ingl. k. *scandia-stabilized zirconia* – ScSZ) elektrolüütmaterjalide kättesaadavus. Selles töös olid uurimise all meie poolt välja pakutud ja TÜ poolt patenteerimiseks esitatud uudsel meetodil valmistatud YSZ-st ja ScSZ-st nanokristallilised mikrotorud välisdiameetriga alla 100 µm ning sisediameetriga alla 50 µm, mis on suurusjärgu võrra väiksemad varasemalt uuritud torujatest elektrolüütstruktuuridest. Töö eesmärgiks oli YSZ ja ScSZ mikrotorude ioonjuhtivusparameetrite väljaselgitamine. Selleks teostati objektiga mõõtmised elektrokeemilise impedantspektroskoopia meetodil temperatuuride vahemikus 600-950 °C ning võrreldi tulemusi omavahel ja kirjandusest leitud väärtustega. Selle töö teiseks eesmärgiks oli konstrueerida ühe YSZ mikrotoru põhine uudne tahkeoksiidne kütuseelement (ingl. k. *microtubular solid oxide fuel cell* – MT-SOFC) ning uurida selle elektrilise potentsiaali püstitumist (~-1 V) vesiniku ja hapniku juhtimisel süsteemi. Katse viidi läbi temperatuuridel 700-900 °C. YSZ mikrotorude ioonjuhtivused 950 °C juures jäid vahemikku 0,009-0,015 S/cm ja ScSZ mikrotorude omad vahemikku 0,03-0,05 S/cm. MT-SOFC katsetuste tulemusena püstitus potentsiaal väärtusega -0,82 V. Katsete tulemusena saab väita, et antud meetodil sünteesitud YSZ mikrotoru on kasutatav tahkeoksiidse membraanina sensorites või elektrolüüt-toestatud mikrotubulaarsetes tahkeoksiidsetes kütuseelementides.

Märksõnad: ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid, YSZ; skandiumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid, ScSZ, SSZ; keraamiline mikrotoru, kõrgtemperatuurne tahkeoksiidne kütuseelement, SOFC; ioonjuhtivus. CERCS: P401 Elektrokeemia.

## **Ionic conductivity measurements of yttria- and scandia-stabilized zirconia microtubes**

Microtubular solid oxide fuel cells hold a variety of advantages in comparison to macroscopic planar solid oxide fuel cells: higher power density, shorter start-up time and endurance to shock, which result in their usability in portable applications. In spite of these advantages, the implementation of microtubular solid oxide fuel cells has been hindered by the availability of electrolyte materials from yttria-stabilized zirconia (YSZ) and scandia-stabilized zirconia (ScSZ) in a suitable geometry. In this work, novel nanocrystalline YSZ and ScSZ microtubes (patent pending), with outer diameter lower than 100  $\mu\text{m}$  and inner diameter lower than 50  $\mu\text{m}$ , are investigated. These dimensions are smaller by an order of magnitude than for previously researched similar tubular structures. The objective of this work was to investigate the ion conducting properties of YSZ and ScSZ microtubes. For this purpose, electrochemical impedance spectroscopic measurements with the objects were carried out in the temperature range of 600-950  $^{\circ}\text{C}$  and the results were compared with each other and with values found in literature. Second objective of this work was to construct a novel solid oxide fuel cell based on one YSZ microtube (*microtubular solid oxide fuel cell* – MT-SOFC) and investigate the generation of negative electric potential ( $\sim -1$  V) while directing a flow of hydrogen and oxygen into the system at temperatures between 700-900  $^{\circ}\text{C}$ . Measured ionic conductivities at 950  $^{\circ}\text{C}$  were 0,009-0,015 S/cm for YSZ microtubes and 0,03-0,05 S/cm for ScSZ microtubes. MT-SOFC experiments resulted in the generation of a negative electric potential of -0,82 V from which it can be concluded, that YSZ microtube is usable as a solid oxide membrane in sensors or in electrolyte-supported microtubular solid oxide fuel cells.

Keywords: yttria-stabilized zirconia, YSZ; scandia-stabilized zirconia, ScSZ, SSZ; ceramic microtube, high temperature solid oxide fuel cell, SOFC; ionic conductivity. CERCS: P401 Electrochemistry.

## Sisukord

1.	Sissejuhatus .....	6
2.	Autori osa töös.....	8
3.	Kirjanduse ülevaade .....	9
3.1	Kütuseelement .....	9
3.1.1	Tahkeoksiidne kütuseelement.....	10
3.2	Tahked elektrolüüdid.....	11
3.2.1	Kristallvõre defektid .....	11
3.2.2	Ioonjuhtivus tahketes elektrolüütides .....	12
3.2.3	Tahkete elektrolüütide tüübid.....	14
3.2.3.1	Oksiidioone juhtivad tahked elektrolüüdid .....	14
3.2.3.2	Prootonjuhtivad tahked elektrolüüdid .....	16
3.3	Tsirkooniumoksiidil põhinevad elektrolüüdid .....	16
3.3.1	Ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid .....	17
3.3.2	Skandiumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid.....	18
3.4	Keraamilised mikrotorud .....	18
3.5	Elektrokeemilised meetodid .....	20
4.	Eksperimentaalne osa .....	23
4.1	Ioonjuhtivuste mõõtmine .....	23
4.1.1	Analüsaatorid.....	23
4.1.2	Katseseadmed .....	24
4.1.3	Mikrotoru ioonjuhtivuse mõõtmise etapid .....	26
4.1.4	Ioonjuhtivuse sõltuvus lõõmutustemperatuurist.....	27
4.2	Mikrotorul põhinev kütuseelemendi prototüüp .....	27
4.2.1	Kütuseelemendi ülesehitus .....	27
4.2.2	Kütuseelemendi testimine.....	27
4.2.3	SEM analüüs.....	28
5.	Tulemused ja arutelu .....	29
5.1	Ioonjuhtivuste mõõtmine .....	29

5.2	Mikrotorul põhinev kütuseelemendi prototüüp .....	32
6.	Kokkuvõte .....	37
6.1	Uurimuste oluliseimad tulemused .....	37
6.2	Tulemustest tehtud järeldused .....	37
7.	Summary.....	40
7.1	Significant results .....	40
7.2	Conclusions .....	40
8.	Kasutatud kirjandus .....	42
9.	Lisad .....	45
9.1	Lisa 1 .....	45

## 1. Sissejuhatus

Esimene uurimus kütuseelementide valdkonnas avaldati 1839. aastal Christian Friedrich Schönbeini poolt. Temaga samal ajal uuris kütuseelemente ka William Robert Grove, keda peetakse kütuseelemendi tegelikuks leiutajaks. 1893. aastal formuleeris Leipzigi Ülikoolis töötanud, kuid hariduse Tartu Ülikoolis omandanud, Friedrich Wilhelm Ostwald kütuseelemendi termodünaamilised alused. Esimene praktiliselt rakendatav element töötati välja William W. Jacques'i poolt aastal 1896 [1].

1900. aastal kasutas Walter Nernst esimesena tahke elektrolüüdina dopeeritud tsirkooniumoksiidi [1]. Esimene tsirkooniumoksiidkeraamilal põhinev tahkeoksiidne kütuseelement ehitati Preisi ja Bauri poolt 1937. aastal [2]. 1960. aastatel hakati planaarse geomeetriaga tahkeoksiidsete kütuseelementide asemel katsetama ka toruja geomeetriaga kütuseelemendi konfiguratsiooni ja juba 1970. aastatel hakkas Siemens-Westinghouse neid ka tootma [3]. 1990. aastate alguses konstrueeris Kevin Kendall esimesed nime poolest mikrotubulaarsed kütuseelemendid. Pakutud lahenduse reaalsed mõõtmed jäid diameetri osas siiski mitme millimeetri suurusjärku [3].

Uurimustöö tahkeoksiidsete kütuseelementide valdkonnas on viimasel kahel aastakümnel pälvinud aina enam tähelepanu. Mitmete probleempunktide seas on tähelepanu all olnud ka mikrotubulaarsete kütuseelementide arendamine, kuna miniaturiseerimine võimaldab suurendada elemendi vastupidavust termotsükleerimisele, lühendada käivitusaega, suurendada seadme võimsust ruumalaühiku kohta ning kokkuvõttes rakendada elemente portatiivsete seadmete varustamisel energiaga [4].

Antud uurimus on loomulikult jätkuks tubulaarsete tahkeoksiidsete kütuseelementide väljatöötamisel, kuna uurimise all on senisest rohkem kui suurusjärgu võrra väiksema diameetriga tahkeoksiidseks elektrolüütmaterjaliks sobilike omadustega tsirkooniumoksiidtorude omaduste uurimine. Töö teise poolena tutvustatakse esmakordselt reaalses – diameetri osas – mikromõõtmes kütuseelementi.

Selles töös uuritavad mikrotorud (välisdiameeter alla 100  $\mu\text{m}$ , seinapaksus ligemale 20  $\mu\text{m}$ ) on oma mõõtmetelt suurusjärgu võrra väiksemad, kui varasemalt uuritud mikrotubulaarseteks kütuseelementideks nimetatud süsteemid, mille senini vähimad

välisdiameetrid on jäänud vahemikku 1-3 mm [5]. Miniatuursematest mõõtmetest tulenevalt on uuritavatel mikrotorudel põhinev mikrotubulaarne kütuseelement potentsiaalselt veelgi suurema võimsustihedusega.

Uuritavad mikrotorud on valmistatud dopeeritud tsirkooniumoksiidist. Ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid (YSZ) on laialdaselt kasutusel elektrolüüdina tänu sobivale ioonjuhtivusele, soojuspaisuvustegurile ning mehaanilistele omadustele ning heale keemilisele stabiilsusele [6]. Skandiumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid (ScSZ) on veelgi parem ioonjuht, mistõttu on seda materjali võimalik kasutada ka nn kesktemperatuursete tahkeoksiidsete kütuselementide (500-700 °C) elektrolüüdina [7].

Selle töö eesmärgiks on YSZ ja ScSZ mikrotorude ioonjuhtivuste mõõtmine, kasutades elektrokeemilist impedantsspektroskoopiat ning nende kahe materjali ioonjuhtivuste võrdlemine omavahel ja kirjanduses tooduga. Uurimise alla kuulub ka YSZ mikrotorude ioonjuhtivuse sõltuvus mikrotoru eelnevast lõõmutustemperatuurist. Lisaks koostatakse esmakordselt ühel YSZ mikrotorul põhinev mikrotubulaarne tahkeoksiidne kütuseelement ning uuritakse temperatuuride vahemikus 700-900 °C elektrilise potentsiaali püstitumist süsteemis, millesse on juhitud gaasid – vesinik mikrotoru välispinnale ja hapnik mikrotoru sisse.

## **2. Autori osa töös**

Töö autor koostas valdkonna kirjanduse ülevaate, osales ioonjuhtivuste mõõtmiseks kasutatavate katseseadmete konstrueerimisel koos juhendaja dr. Gunnar Nurgaga ning teostas mõõtmised.

Töö autor osales ühel mikrotorul põhineva tahkeoksiidse kütuseelemendi konstrueerimisel koos juhendaja dr. Tanel Tätttega ning teostas mõõtmised.

### 3. Kirjanduse ülevaade

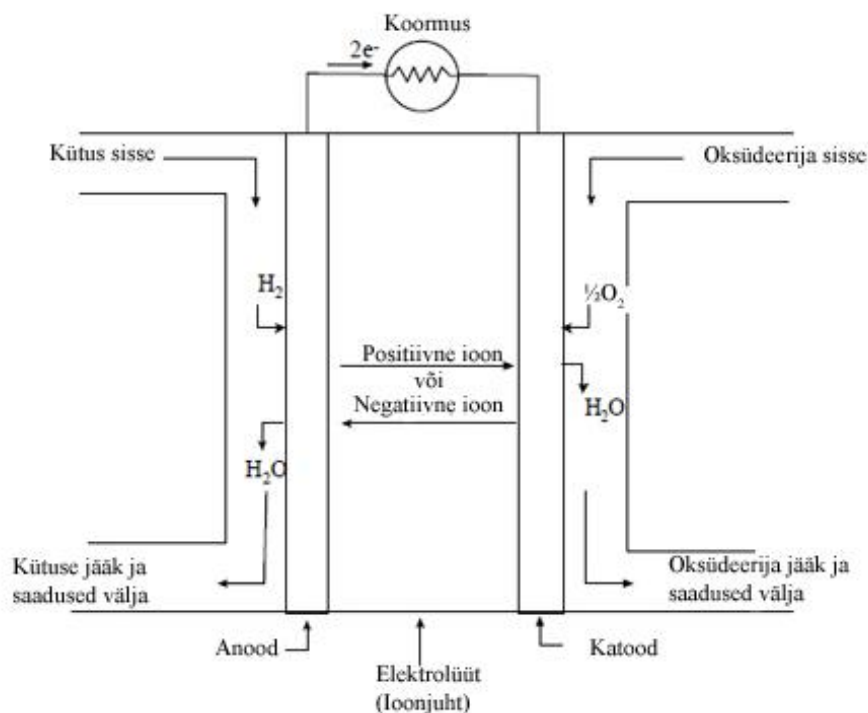
#### 3.1 Kütuseelement

Kütuseelement on elektrokeemiline seade, mis võimaldab muundada kütuses oleva keemilise energia otse elektrienergiaks. Kuna energia muundamiseks ei tehta kütuselemendis mehaanilist tööd, siis ei ole protsessil ka termodünaamilisi piiranguid, näiteks kasuteguri osas. Lisaks sellele, ei toimu seadmes ka kütuste põlemist – oksüdeerimisprotsess on jaotatud kahe elektroodi vahele, mis on teineteisest eraldatud ioonjuhtiva membraaniga. Sellise tehnilise lahendi kasutamine tagab kõrgema efektiivsuse võrreldes sisepõlemismootoritega, kus eraldub rohkem põlemisjääke energiaühiku kohta ning tekivad saasteainetena  $\text{NO}_x$  gaasid. Akudega võrreldes on kütuseelementide eeliseks energia tootmiseks vajalike kütuste ja oksüdeerijate pideva juurdevoolu tagamise lihtsus [8].

Kütuseelement koosneb elektrodidest – anoodist ja katoodist ning neid distantseerivast elektrolüüdist. Anoodil voolab kütus (vesinik, alkoholid nagu metanool, süsivesinikühendid nagu metaan, propaan, butaan, jne.). Katoodil voolab hapnik (või ka õhk). Sõltuvalt elektrolüüdi tüübist toimub laengukandjate liikumine läbi elektrolüüdi kas anoodilt katoodile (levinum) või vastupidi. Vastavalt suunale eraldub vesi kas katoodil või anoodil [8].

Kütuseelemente saab liigitada elektrolüüdi järgi [1, 8]:

- 1) Sulakarbonaatelektrolüüt-kütuseelement (ingl. k. *Molten Carbonate Fuel Cell* – MCFC).
- 2) Leeliselektrolüüt-kütuseelement (ingl. k. *Alkaline Fuel Cell* – AFC).
- 3) Fosforhappelektrolüüt-kütuseelement (ingl. k. *Phosphoric Acid Fuel Cell* – PAFC).
- 4) Prootonvahetusmembraan-kütuseelement (ingl. k. *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* – PEMFC).
- 5) Otsene metanool-kütuseelement (ingl. k. *Direct Methanol Fuel Cell* – DMFC).
- 6) Tahkeoksiidne kütuseelement (ingl. k. *Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC).



Joonis 1. Kütuseelemendi põhimõtteskeem Elektrolüüdiioonjuhtivuse tüübist sõltub kummal elektroodil eraldub vesi [8].

### 3.1.1 Tahkeoksiidne kütuseelement

Tahkeoksiidsetes kütuseelementides on elektrolüüdina kasutusel tahke ja tihe metalloksiidne oksiidioonjuhtmaterjal. Elektrolüüdi pinnal asuvad elektrodid on suurema aktiivsuse saavutamise eesmärgil reeglina valmistatud võimalikult poorsetena. Tahkeoksiidsete kütuseelementide töötemperatuurid jäävad 600-1000 °C vahemikku [9, 10]. Tahkeoksiidseid kütuseelemente saab liigitada mitmel moel näiteks nende geomeetrilise konfiguratsiooni ja mõõtmete alusel planaarseteks, tubulaarseteks, mikrotubulaarseteks, jne [11].

Mikrotubulaarsed tahkeoksiidsete kütuseelementid võib jaotada nende konstruktsioonist tulenevana kolmeks: anood-, katood- ja elektrolüüt-toestatud kütuseelementid [5]. Esimesed mikrotubulaarsed kütuseelementid põhinesid nn *slurry*-tüüpi mikroheterogeensetest lähtematerjalist ekstrusioonmeetodil valmistatud YSZ torudel läbimõõduga kuni 5 mm ning seinapaksusega 100-200 µm. YSZ toru oli neis seadmetes toestavaks struktuuriks, mille välispinnale kanti katood- ja sisepinnale anoodkiht. Järgnevalt tulid uurimise alla anood-toestatud süsteemid, võimaldades kasutada õhemat (3-

30  $\mu\text{m}$ ) elektrolüüdikihti. Viimase 10 aasta jooksul on kõige uuritumad süsteemid olnudki anood-toestatud mikrotubulaarsed kütuseelemendid. Katood-toestatud elemendid on vähem levinud [3].

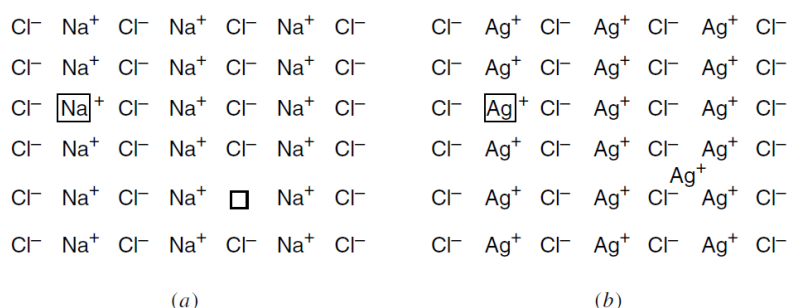
Siiani uuritud, nime poolest mikrotubulaarsete tahkeoksiidsete kütuseelementide välisdiameetrid on olnud siiski millimeetri suurusjärgus, jäädes vahemikku 1-22 mm, millest suurem osa jääb vahemikku 1-3 mm. Anood-toestatud elementide anoodkihi paksused on vahemikus 130-2000  $\mu\text{m}$ . Katood- ja elektrolüüt-toestatud kütuseelemente on mõnevõrra vähem uuritud. Elektrolüüt-toestatud elementide elektrolüüdikihi paksused jäävad vahemikku 80-250  $\mu\text{m}$  [4]. Katood-toestatud kütuseelementide katoodkihi paksuseks on 400  $\mu\text{m}$  [5].

## 3.2 Tahked elektrolüüdid

### 3.2.1 Kristallvõre defektid

Kristallilised tahkised koosnevad korrapäraselt paigutunud aatomitest, mis moodustavad kristallvõre. Reaalsetes kristallides kõik aatomid siiski ei asu kristallvõres õigetel positsioonidel, millest tulenevalt esinevad kristallides defektid. Defektide tõttu esineb tahkistes mitmeid olulisi nähtusi nagu difusioon, elektrijuhtivus, elektrokeemilised reaktsioonid. Võredefekte saab klassifitseerida defekti suuruse ja kuju järgi [12].

- Võres esinevad tühimikud (ingl. k. *lattice vacancies*) ja võresõlmedes asuvate aatomite vahele tunginud teised aatomid (ingl. k. *interstitials*). Need defektid võivad olla põhjustatud sisemiste (ingl. k. *intrinsic defects*) või välimiste (ingl. k. *extrinsic defects*) mõjude poolt.



Joonis 2. Skeem kujutamaks (a) Schottky defekti NaCl-is ja (b) Frenkeli defekti AgCl-is [12].

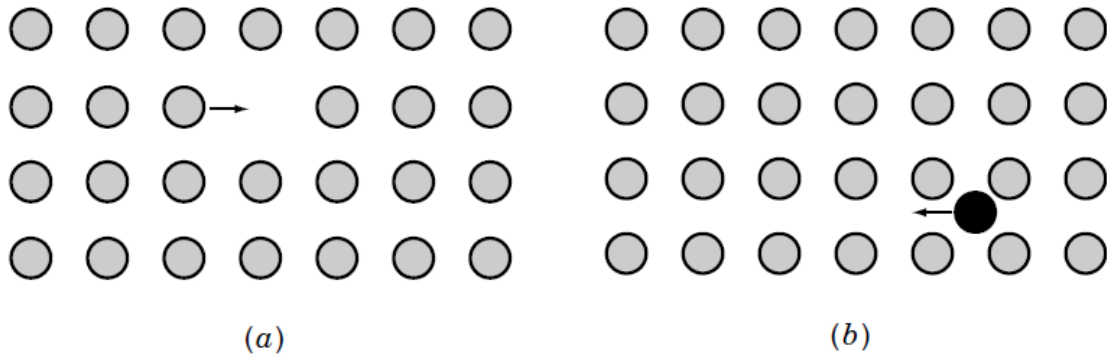
- Sisemiste mõjude poolt tekitatud defektid: defekte, mis on põhjustatud ühest aatomist/ioonist või aatomi/iooni paarist, nimetatakse punktdefektideks. Kaks peamist tüüpi on Schottky ja Frenkeli defektid. Schottky defekt esineb leelismetallide haliidides (vt joonis 2a). Anioonide ja katioonide vakantse on võrdselt, et säilitada lokaalne elektroneutraalsus. Nende defektide olemasolu mõjutab näiteks NaCl optilisi ja elektrilisi omadusi. Frenkeli defekt seisneb aatomi või iooni liikumises teiste kristallis olevate aatomite vahelisse alasse (vt joonis 2b). Frenkeli defektid esinevad tavaliselt fluoriitse struktuuriga (ingl. k. *fluorite structured*) ainetes nagu CaF<sub>2</sub> või ZrO<sub>2</sub>, misjuhul läheb aatomite vahelisse alasse fluoriid- või oksiidioon.
- Välimistest mõjudest tingitud defektid esinevad siis, kui välise lisandi aatom või ioon liigub kas võresõlme või võresõlmede vahelisse alasse. Kui lisandi valents erineb põhiaine valentsist, siis toimub kompenseeriva laengu tekkimine elektroneutraalsuse tagamiseks. Näiteks kaltsiumiooni viimisel NaCl võresse toimub katiooni vakantside loomine. Need defektid mõjutavad oluliselt aine omadusi.
- Terakeste piirpinnad (ingl. k. *grain boundaries*). Polükristallilistes materjalides esinevad erisuguse orienteeritusega osakesed – terakesed (ingl. k. *grain*), mis võivad olla mõnevõrra suuremad üksused aines kui kristalliidid. Kui kaks erineva orientatsiooniga terakest on samas ruumiosas koos, siis nende vahel olevat piirkonda nimetatakse terakeste piirpinnaks. Sellisel piirpinnal esinevad üleminekudefektid. Terakeste piirpindade kontrollimine materjalis on väga oluline materjali omaduste tagamiseks [12, 13].

### 3.2.2 Ioonjuhtivus tahketes elektrolüütides

Tahkistes esinevad punktdefektid võimaldavad ioonidel liikuda läbi struktuuri. Ioonjuhtivus on iooni liikumine välise elektrivälja mõjul. Ioonide liikumist läbi kristallvõre saab selgida kahe mehhanismi abil: (a) vakantsimehhanism (ingl. k. *vacancy mechanism*) ja (b) hüppamise mudel (ingl. k. *hopping model*).

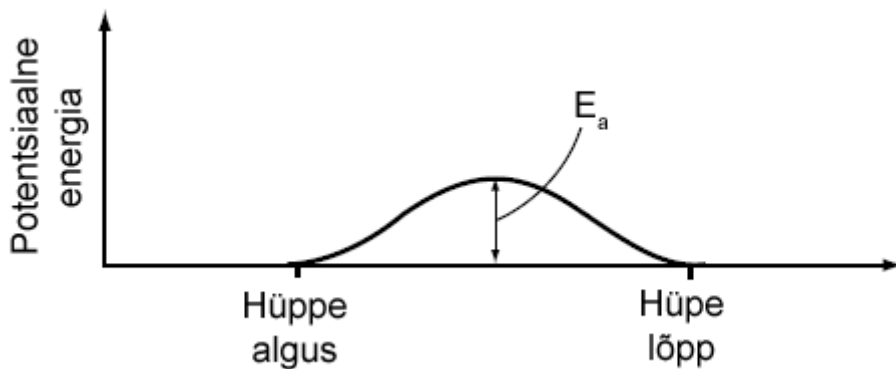
- a) Ioon hüppab enda tavapäraselt võrepositsioonilt kõrvalasuvasse võrdväärseesse vakantsi. Samaväärne on vakantsi liikumine vastandsuunas.

- b) Võresõlmedes olevate aatomite vahelises ruumis olev ioon hüppab kõrvalasuvasse ekvivalentssesse tühimikku.



Joonis 3. Iooni liikumine (a) vakantsimehhanismi ja (b) hüppamise mudeli järgi [12].

Iooni hüppamisel ühelt võrepositsioonilt teisele esineb energiabarjäär. Üldjuhul toimub ioonide liikumine energeetiliselt kõige soodsamat teed pidi. Iooni energia hüppe alguses on võrdne iooni energiaga hüppe lõpus. Hüppeks vajalikku energiat  $E_a$  nimetatakse aktivatsioonienergiaks (vt joonis 4).



Joonis 4. Energia muutuse graafik iooni liikumisel [12].

Ioonjuhtivus  $\sigma$  defineeritakse järgnevalt:

$$\sigma = nze\mu, \quad \text{Võrrand 1}$$

kus  $n$  on laengukandjate hulk ruumalaühikus,  $ze$  on nende laeng (väljendatuna elektroni laengu kaudu,  $e = 1,602189 \times 10^{-19}$  C) ja  $\mu$  on laengukandjate liikuvus (triivkiirus püsiva suurusega elektriväljas).

Ioonide liikuvuse sõltuvust temperatuurist saab väljendada Arrheniuse valemiga:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad \text{Võrrand 2}$$

kus  $\mu_0$  on eksponendieelne faktor, mis sõltub sellest, kui tihti ioon proovib liikuda (liikumiskatse sagedus), iooni liikumise kaugusest ja sisemise elektrivälja suuruselt. Kui elektriväli on väike (kuni 300 V/cm), siis sisaldab eksponendieelne faktor ka sõltuvust temperatuurist ( $1/T$ ).  $E_a$  on aktivatsioonienergia,  $k$  on Boltzmanni konstant ( $8,617 \times 10^{-5}$  eV/K) ja  $T$  on absoluutne temperatuur.

Kui ühendada omavahel võrrandid 1 ja 2, saab avaldada ioonjuhtivuse sõltuvuse temperatuurist:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad \text{Võrrand 3}$$

Võrrandit 3 logaritmidest saab tuletada ioonjuhtivuse ja absoluutse temperatuuri pöördväärtuse vahelise lineaarse sõltuvuse:

$$\ln \sigma T = -\frac{E_a}{k} \frac{1}{T} + \ln \sigma_0 \quad \text{Võrrand 4}$$

[12, 13].

### 3.2.3 Tahkete elektrolüütide tüübid

#### 3.2.3.1 Oksiidione juhtivad tahked elektrolüüdid

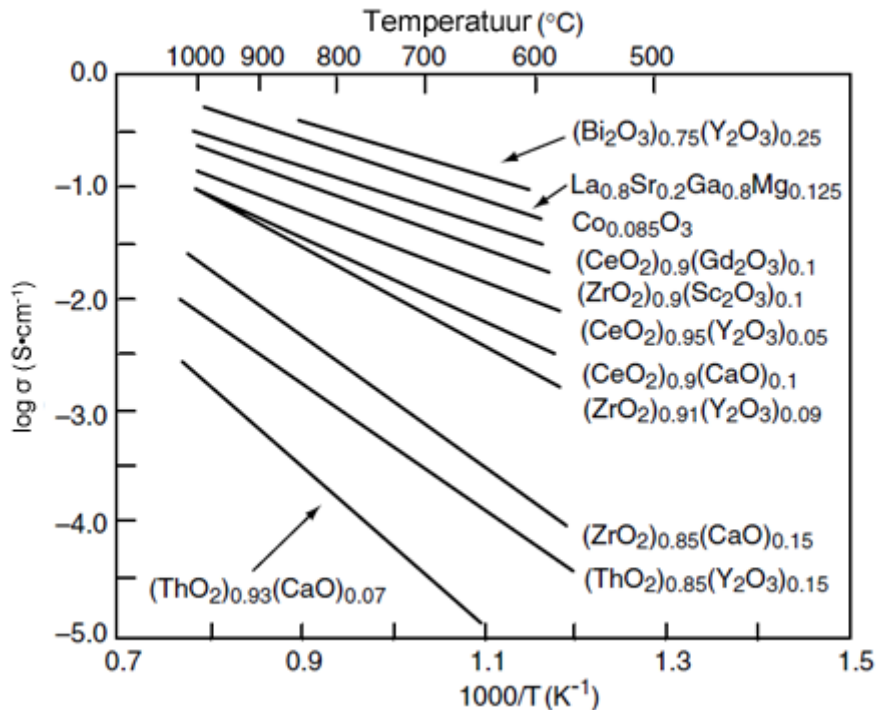
Elektrivool oksiidione juhtivates elektrolüütides seisneb oksiidioonide liikumises läbi kristallvõre. Soojuslikult aktiveeritud ioonid hüppavad kristallvõre sõlmede vahel mõjutatuna elektrivälja suunast. Ioonjuhtivus on tugevalt mõjutatud temperatuurist [12].

##### 1) Fluoriitse struktuuriga elektrolüüdid

Fluoriitse struktuuriga elektrolüütidest on levinuimad tsirkooniumoksiidil, tseeriumoksiidil ja vismutoksiidil põhinevad elektrolüüdid.

Dopeeritud tsirkooniumoksiidi ioonjuhtivad omadused avastati juba 19. sajandi lõpus ning seda materjali on pikalt uuritud ja kasutatud tahke elektrolüüdina. Tsirkooniumoksiidi ioonjuhtivuse tõstmiseks ja materjali stabiliseerimiseks

dopeeritakse seda  $Y_2O_3$  või  $Sc_2O_3$ -ga. Siiski on temaioonjuhtivad omadused mõnevõrra väiksemad teistest ioonjuhtivatest materjalidest.



Joonis 5. Arrheniuse graafik mõningate oksiidioone juhtivate materjalidega [12].

Tseeriumoksiidil põhinevad elektrolüüdid on kõrgema ioonjuhtivusega kui tsirkooniumil põhinevad elektrolüüdid. Lisanditena kasutatakse  $Sm_2O_3$  ja  $Gd_2O_3$ , ning optimaalseim lisandi osakaal on 10%. Tseeriumoksiidil põhinevaid elektrolüüte kasutatakse madalamatel temperatuuridel ( $500-700^\circ C$ ) kui tsirkooniumoksiidil põhinevaid elektrolüüte. Kõrgematel temperatuuridel ja madalamatel hapniku osarõhkudel toimub  $Ce^{4+}$ iooni redutseerumine  $Ce^{3+}$ iooniks ning materjalil tekivad elektronjuhtivad omadused, mistõttu on tseeriumoksiidil põhinevate elektrolüütide kasutamine piiratud.

Vismutoksiidil põhinevatel elektrolüütidel on erinevat tüüpi oksiidioone juhtivate materjalide hulgas suurim ioonjuhtivus. Vismutoksiidil põhinevad elektrolüüdid on aga ebastabiilsed redutseerivas keskkonnas, mistõttu on nende rakendatavus piiratud [12, 9].

## 2) Perovskiitse struktuuriga elektrolüüdid

Perovskiitse materjalid, üldvalemiga  $ABO_3$ , on sobilikud mitmetes elektrokeemilistes rakendustes. Perovskiidid, mis põhinevad lantaangalliumoksiidil ( $LaGaO_3$ ), on kõrgema ioonjuhtivusega kui tsirkooniumil põhinevad elektrolüüdid ning on sobivad kesktemperatuursetes (650-800 °C) rakendustes. Ioonjuhtivuse tõstmiseks viiakse A ja B positsioonile sisse lisandeid.  $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$  (LSGM) on üks mitmest paljulubavatest tahke elektrolüüdina kasutatavatest materjalidest. LSGM jaoks on optimaalsed dopandi kogused maksimaalse ioonjuhtivuse saavutamiseks  $x = 0,1...0,20$  ja  $y = 0,15...0,20$  [12, 9].

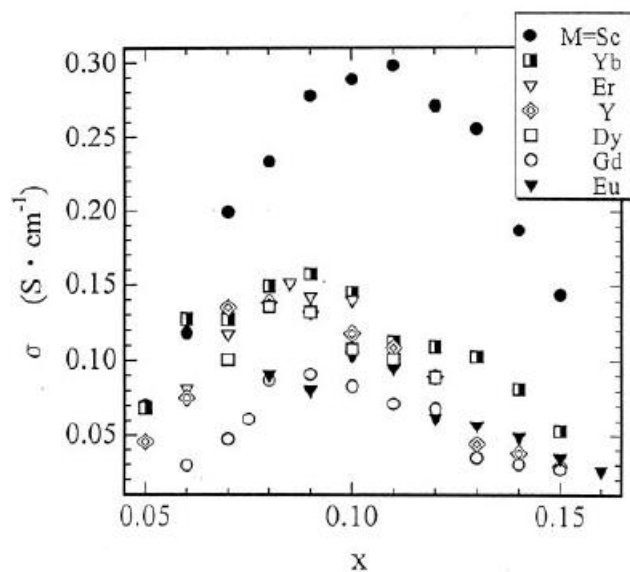
### 3.2.3.2 Prootonjuhtivad tahked elektrolüüdid

Kõrgtemperatuurne prootonjuhtivus esineb näiteks sellistes perovskiitsetes materjalides nagu dopeeritud  $BaCeO_3$  ja  $SrCeO_3$ . Tseerium asendatakse osaliselt kolmevalentsete ( $Y^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ) ioonidega. Lisandi kogus on tavaliselt 5%.  $SrCe_{1-0,05}Yb_{0,05}O_3$  ioonjuhtivus vesinikus 800 °C juures on 0,02 S/cm [12] ning ioonjuhtivus kuivas õhus on 0,01 S/cm [9].

## 3.3 Tsirkooniumoksiidil põhinevad elektrolüüdid

Tsirkooniumoksiid ( $ZrO_2$ ) esineb kolme polümorfina. Toatemperatuuril monokliinsena, üle 1170 °C tetragonaalsena ning üle 2370 °C kuubilisena. Sulamistemperatuur on 2715 °C. Lisandite (ütrium-, skandiumoksiid) viimine struktuuri stabiliseerib kuubilise ja tetragonaalse faasi kuni toatemperatuurini, mille tulemusena oksiidioonide vakantside kontsentratsioon suureneb [9].

Dopeeritud tsirkooniumoksiidi ioonjuhtivus sõltub lisandi kontsentratsioonist ning on lisandi teatud kontsentratsioonil maksimaalne. Tsirkooniumioonist suurema ioonraadiusega dopantide maksimaalne ioonjuhtivus saabub 8 mol% dopandi sisalduse juures. Skandiumioon on tsirkooniumioonile kõige lähedasema raadiusega ning skandiumiga dopeerimisel on maksimaalse ioonjuhtivuse juures võrreldes teiste dopantidega suurim dopandi kontsentratsioon (11 mol%) ning suurim ioonjuhtivuse väärtus [9].



Joonis 6. Lisandi sisalduse ja ioonjuhtivuse vaheline sõltuvus süsteemis  $ZrO_2-M_2O_3$ . Tsirkooniumioonist suuremate ioonraadiustega dopantide korral on maksimaalne ioonjuhtivus väiksem kui skandiumiga dopeerimisel, mille ioonraadius on tsirkooniumiooniga lähedane [14].

Ioonjuhtivus sõltub materjali valmistamise meetodist [15], terakeste suurusest [16], terakeste piirpindade omadustest [17], termotöötamise temperatuurist ja materjali mikrostruktuurist [18].

### 3.3.1 Ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid

Ütriumoksiidiga ( $Y_2O_3$ ) stabiliseeritud tsirkooniumoksiid (ingl. k. *yttria-stabilized zirconia* lühendatuna YSZ) on olnud pikaajaliselt kasutusel tahkeoksiidsete kütuseelementide elektrolüüdina.

Kirjandusest on võimalik leida mõningal määral varieeruvaid ioonjuhtivuse väärtusi. 8 mol% YSZ ioonjuhtivused 1000 °C juures on Bagchi et al. [18] järgi  $2,8 \times 10^{-3}$  kuni 0,217 S/cm. Yamamoto [14] järgi on 8YSZ ioonjuhtivus 1000 °C juures 0,16 S/cm ja 800 °C juures 0,03 S/cm. Ishihara et al. [9] järgi on 8YSZ ioonjuhtivus 1000 °C juures 0,09-0,13 S/cm.

	Ioonjuhtivus 1000 °C juures (S/cm)	Ioonjuhtivus 800 °C juures (S/cm)
Bagchi et al. [18]	$2,8 \times 10^{-3} \dots 0,217$	
Yamamoto [14]	0,16	0,03
Ishihara et al. [9]	0,09...0,16	

Tabel 1. YSZ ioonjuhtivused.

8YSZ aktivatsioonienergia on kirjanduse põhjal 0,91 kuni 1,10 eV [19]. Bagchi et al. [18] järgi jääb aktivatsioonienergia vahemikku 1,3 kuni 1,82 eV.

### 3.3.2 Skandiumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid

Skandiumoksiidiga ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) stabiliseeritud tsirkooniumoksiid (ingl. k. *scandia-stabilized zirconia* lühendatuna ScSZ) teine levinud tsirkooniumoksiidil põhinev elektrolüüdi materjal.

Varasemates uuringutes kindlaks tehtud 10 mol% ScSZ ioonjuhtivused 1000 °C juures jäävad vahemikku 0,04 [20] kuni 0,30 S/cm [9]. ScSZ ioonjuhtivus 780 °C juures on võrreldav YSZ ioonjuhtivusega 1000 °C juures [9].

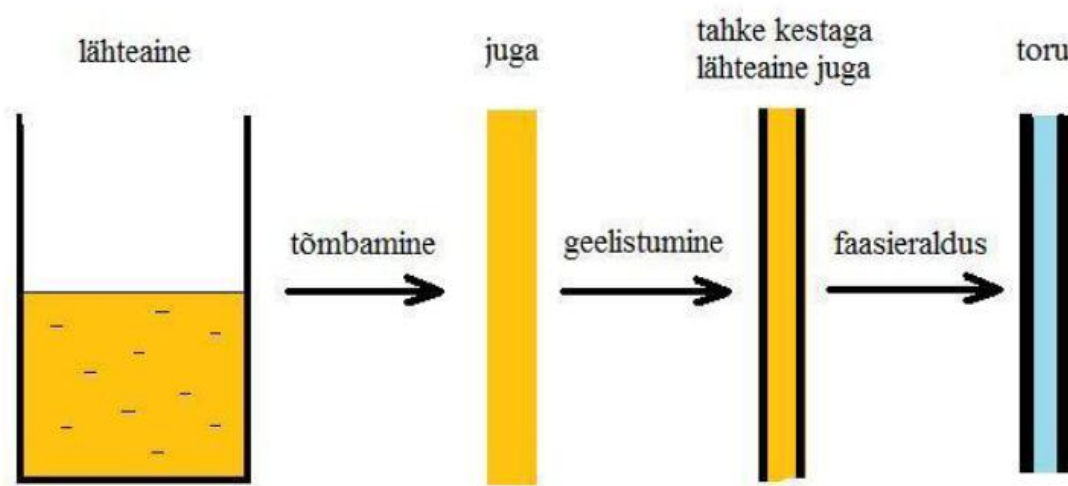
Cho et al. [21] järgi jääb aktivatsioonienergia vahemikku 1,01 kuni 1,09 eV. Sillasen et al. [22] järgi on ScSZ aktivatsioonienergia 1,35 eV.

## 3.4 Keraamilised mikrotorud

Kommertsiaalsena saadaval olevad keraamilised mikrotorud on diameetriga alates umbes 1 mm ja seinapaksusega alates mõnest sajast mikronist. Väiksema seinapaksusega torude süntees eeldab molekulaarsel tasemel homogeensete lähteainete kasutamist senikasutatud nn *slurry*-tüüpi mikroheterogeensete materjalide asemel. Mikroheterogeensed materjalid on väiksemate torude valmistamiseks liiga jämedastruktuursed. Sellised homogeensemad lähteained on pikka aega olemas olnud näiteks alkoksiidide põhiste nn sool-geel lähteainete kujul. Paraku on läbi kukkunud senised katsed neid materjale mikrotorujale kujule vormida. Tavaliselt selleks kasutatav ekstrusioon ei ole sobilik, kuna toru tühi sisemus kollapseeerub protsessi järgselt pindpinevuse toimel. Suuremat edu ei ole toonud ka teised, nagu näiteks mitmesugused nn *template* meetodikad.

Lahendina probleemile on meie uurimisgrupp varem välja pakkunud materjali joakstõmbamise ja sellele järgneva sool-geel-faasieraldusprotsesside põhise meetodika, mis võimaldab valmistada nanohomogeenseid keraamilisi mikrotorusid diameetrite 20-80 mikronit vahemikus. Sealjuures on torude seinapaksus tüüpiliselt 1/3-1/4 diameetrist. Torude valmistamise meetodika on välja töötatud ja piisaval määral optimeeritud faasistabiliseeritud tsirkooniumoksiiditorude valmistamiseks.

YSZ ja ScSZ mikrotorude valmistamisel kasutatakse tsirkooniumoksiidi lähteainena tsirkooniumbutoksiidi. Stabiliseeriv lisand viiakse materjalidesse nitraadina, sobiva kontsentratsiooniga vee-butanoolilahuses. Lähtematerjali saamiseks lahustatakse tsirkooniumbutoksiid butanoolis, ning sellele lisatakse segamise ajal tilkhaaval lisandi lahus. Sobiva viskoosusega materjali saamiseks aurustatakse lahusti 70 °C veevannis 1-2 torrisel rõhul materjalist välja. Prekursorainest tõmmatakse joad ning asetatakse 30-50% suhtelise niiskusega õhkkeskkonda 2-3 päevaks seisma. Materjali formuleerumine toruks leiab aset esimese u. 15 minuti jooksul. Edasi leiab aset orgaaniliste ühendite aurustumine ja materjali tihenemine. Sellele järgnevalt lõõmutatakse saadud toortorud temperatuuril 900 °C [23-25].



Joonis 7. Mikrotoru valmistamise protsess. Lähteainest tõmmatakse juga, millest moodustub mikrotoru [26].

Vastaval meetodil sünteesitud mikrotorud on mehaaniliselt vastupidavad – tõmbetugevusega 400-600 MPa ja Youngi mooduliga 150 GPa ning nad kannatavad 1000

atm sisepinnale rakendatud rõhku. Torud on optiliselt homogeenised, mida tõendavad nende valgusjuhtomadused. Kuumtöödeldud mikrotorude faasstruktuur on 100% tetragonaalne nanokristalliline [23].

### 3.5 Elektrokeemilised meetodid

#### 1) Elektrokeemiline impedantspektroskoopia (EIS)

Ohmi seadus defineerib takistuse  $R$ , mis on määratud pinge  $E$  ja voolutugevuse  $I$  suhtega:

$$R = \frac{E}{I}. \quad \text{Võrrand 5}$$

Sellega on võimalik kirjeldada ideaalset aktiivtakistit, ja sellel sõltuvusel on mõningad lihtsustavad omadused:

- Ohmi seaduse järgimine kõikidel pinge- ja voolutugevuste suurustel.
- Takistus ei sõltu sagedusest.
- Vahelduvpinge ja –vool on takistit läbides üksteisega samas faasis.

Impedants on sarnaselt takistusele suurus, mis näitab vooluahela võimekust takistada elektrivoolu, aga ei võta ülaltoodud lihtsustusi arvesse. Elektrokeemilise impedantsi mõõtmiseks rakendatakse elektrokeemilisele rakule vahelduvpotentsiaal ning mõõdetakse voolutugevust läbi selle raku.

Rakule rakendatakse vahelduvpotentsiaal kujuga:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t), \quad \text{Võrrand 6}$$

kus  $E_t$  on potentsiaali väärtus ajahetkel  $t$ ,  $E_0$  on signaali amplituud ning  $\omega$  on nurksagedus, mis väljendub kujul:

$$\omega = 2\pi f, \quad \text{Võrrand 7}$$

kus  $f$  on sagedus.

Vastena tekkinud voolutugevuse signaal ( $I_t$ ) on lineaarses süsteemis faasi ( $\varphi$ ) võrra nihutatud:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi). \quad \text{Võrrand 8}$$

Analoogselt Ohmi seadusele saab võrrandite 6 ja 8 põhjal arvutada süsteemi impedantsi  $Z$ :

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}. \quad \text{Võrrand 9}$$

Kasutades Euleri valemit ( $j$  – imaginaarühik):

$$\exp(j\varphi) = \cos \varphi + j \sin \varphi, \quad \text{Võrrand 10}$$

on võimalik impedants avaldada kompleksel kujul:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t), \quad \text{Võrrand 11}$$

$$I_t = I_0 \sin(j\omega t - \varphi), \quad \text{Võrrand 12}$$

$$\check{Z} = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\varphi). \quad \text{Võrrand 13}$$

Kompleksne impedants  $\check{Z}$  koosneb reaalsest ( $Z'$ ) ja imaginaarsest ( $Z''$ ) osast:

$$\check{Z} = Z' + jZ''. \quad \text{Võrrand 14}$$

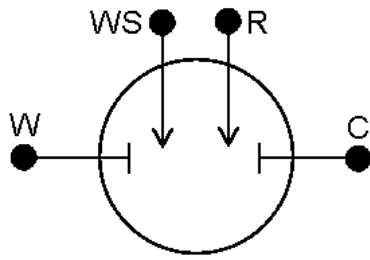
Kui panna reaalosa x-teljele ning imaginaarosa y-teljele, saadakse *Nyquisti* graafik [27, 28].

## 2) Tsükliline voltamperomeetria (ingl. k *cyclic voltammetry* - CV)

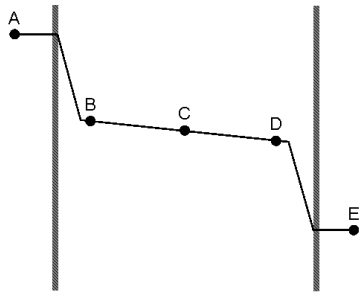
Tsükliline voltamperomeetria seisneb tööelektroodi potentsiaali püsiva kiirusega muutmises ehk potentsiaalilaotuses. Potentsiaalilaotuse käigus mõõdab potentsiostaat rakendatud potentsiaalset tulenevat voolu. Saadud voolu ja potentsiaali sõltuvuse graafikut nimetatakse tsükliliseks voltamperogrammiks [29].

## 3) 4-elektroodne süsteem

Elektrokeemilistel mõõtmistel on võimalik kasutada korraga nelja elektroodi: tööelektrood (*working electrode*), esimene võrdluselektrood (*reference electrode*), abielektrood (*counter electrode*) ja teine võrdluselektrood (*reference electrode*). 4-elektroodidel ühendamisel mõõdetakse potentsiaali mööda B-D joont (vt joonis 9). Sellise süsteemiga saab materjali (tahke elektrolüüdi) takistusi väga täpselt mõõta, kuna mõõdetakse protsesse ainult materjalis endas [30].



Joonis 8. 4-elektroodse süsteemi skeem.  $W$  – tööelektrood,  $WS$ , esimene võrdluselektrood,  $C$  – abielektrood,  $R$  – teine võrdluselektrood [30].



Joonis 9. Potentsiaali muutus üle terve elektrokeemilise raku [30].

## **4. Eksperimentaalne osa**

Töö eesmärgiks oli mõõta ja võrrelda YSZ ja ScSZ mikrotorudeioonjuhtivusi ning uurida kuivõrd sõltub YSZ mikrotorudeioonjuhtivus torude eelnevast lõõmutustemperatuurist. Mõõtmised teostati elektrokeemilise impedantspektroskoopia meetodil. Ioonjuhtivuse absoluutväärtuste arvutamiseks vajalikud mikrotoru mõõtmised saadi optilise mikroskoopi all tehtud piltidelt.

Töö teises osas viidi läbi ühel mikrotorul põhineva tahkeoksiidse kütuseelemendi prototüübi katsetus. Kütuseelemendi prototüübi uurimiseks kasutati tsüklilist voltamperomeetriat.

Antud uurimuses kasutatud mikrotorud olid valmistatud TÜ FI doktorandi Marko Pardi poolt koostöös tema poolt juhendatava bakalaureuseõppe üliõpilase Markus Otsusega.

### **4.1 Ioonjuhtivuste mõõtmine**

Ioonjuhtivuste mõõtmiseks kasutati elektrokeemilist impedantspektroskoopiat. Kokku mõõdeti kümne YSZ mikrotoruioonjuhtivus ja nelja ScSZ mikrotoruioonjuhtivus. Lisaks uuriti YSZ mikrotorudeioonjuhtivuse sõltuvust mikrotorude eelnevast lõõmutustemperatuurist.

#### **4.1.1 Analüsaatorid**

Analüüsimisel kasutati kahte erinevat analüsaatorsüsteemi:

- 1) SOLARTRON CellTest System: SOLARTRON 1400 koos sageduskaja analüsaatoritega 1455A ja 1451A ning SOLARTRON 1470E potentsiostaat/galvanostaat. Kasutusel koos tarkvarapaketi MultiStat ja andmetöötluspaketiga ZView firmalt Scribner Associates Inc.
- 2) SOLARTRON 1260 impedantsanalüsaator ning SOLARTRON 1296 dielektriline liides. Kasutusel koos tarkvarapaketi SMaRT ja andmetöötluspaketiga ZView firmalt Scribner Associates Inc.

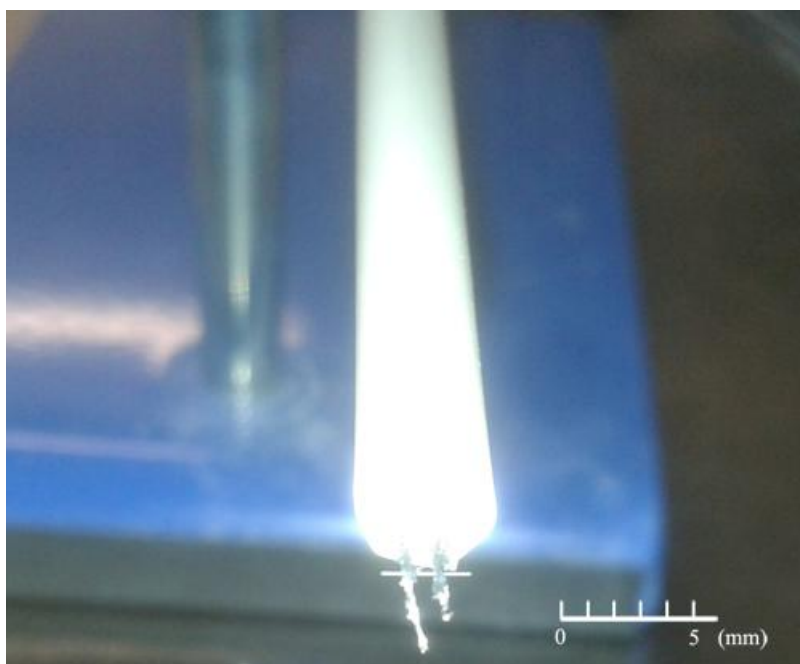
Erinevate analüsaatorsüsteemide katsetamise eesmärgiks oli saada võimalikult müravabasid katsetulemusi.

### 4.1.2 Katseseadmed

Mikrotorudeioonjuhtivuste mõõtmiseks konstrueeriti kahte tüüpi katseseadmed/mikrotoruhoidjad.

#### Katseseadme tüüp nr. 1

Ühe neljakanalilise alumiiniumoksiidtoru kahest kanalist viidi läbi platinatraadid, mille välja ulatuvad otsad väänati tagasi ja kinnitati alumiiniumoksiidtoru kahte vabasse kanalisse. Tekkinud kahe aasa külge kinnitati kaks peent 10 µm läbimõõduga platinatraati nii, et need olid omavahel paralleelsed ning toru telje sihiga paralleelsed. Alumiiniumoksiidtoru teisest otsast väljaulatuvad platinatraadid kinnitati toru külge ning nendest traatidest toimus elektrilise kontakti võtmine. Mikrotoru kinnitamiseks asetati mikrotoru risti kahe peene platinatraadi peale.



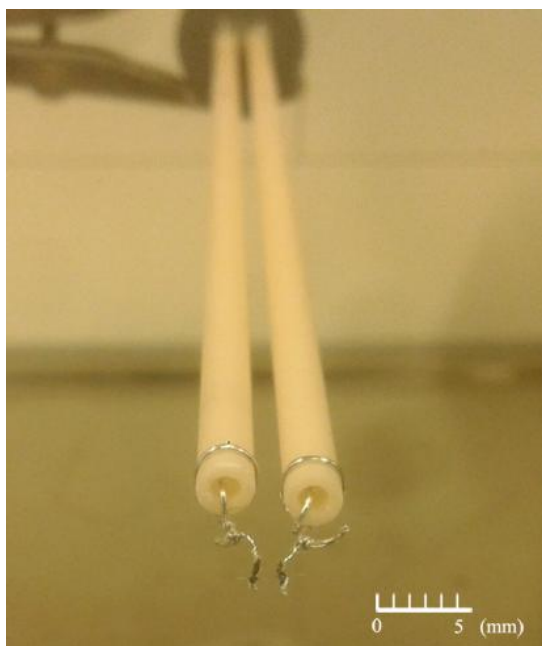
*Joonis 10. Katseseadme tüüp nr. 1. Pildil on näha alumiiniumoksiidtoru külge kinnitatud kaks peenet platinatraati, mille peale on horisontaalselt kinnitatud mikrotoru.*

#### Katseseadme tüüp nr. 2

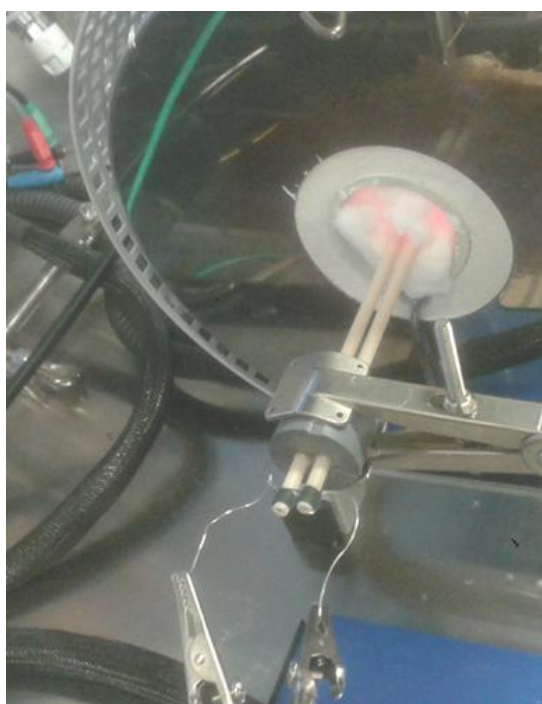
Platinatraadid viidi läbi kahest üksteise kõrval asuvast ühekanalilisest alumiiniumoksiidtorust. Platinatraadid olid kinnitatud mõlemast otsast toru külge. Alumiiniumoksiidtorud olid omavahel kinnitatud ühest otsast. Sellest otsast välja ulatuvate

platinatraatide kaudu toimus elektrilise kontakti võtmine. Alumiiniumoksiidist torude süsteemi teise otsa kinnitatati jämedamate platinatraatide külge peened platinatraadid nii, et nad olid omavahel paralleelsed. Mikrotoru kinnitamine toimus analoogselt tüübile 1 – mikrotoru asetati risti peenete platinatraatide peale.

Katseseadme tüübi nr. 2 konstrueerimise eesmärk oli selgitada välja kas alumiiniumoksiid võib mõjutada saadud ioonjuhtivuste väärtusi.



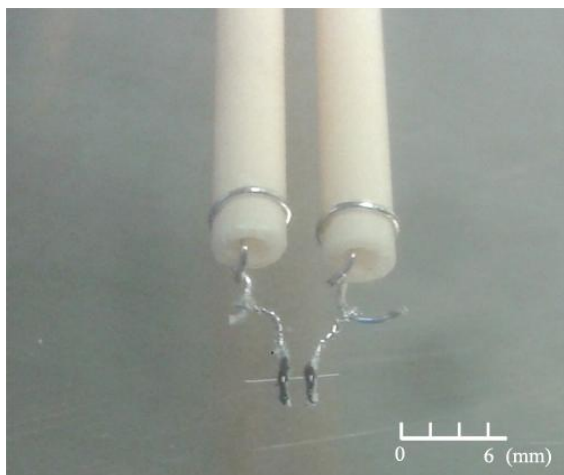
*Joonis 11. Katseseadme tüüp nr. 2. Pildil on näha kahe alumiiniumoksiidtoru külge kinnitatud jämedad platinatraadid ning nende külge kinnitatud peenemad platinatraadid mikrotoru hoidmiseks.*



*Joonis 12. Katseseadme tüüp nr. 2. Joonisel on näha seadme tagumine ahjust väljajääv osa, kus on alumiiniumoksiidtorude omavaheline ühendus, jämedate platinatraatide kinnitused alumiiniumoksiidtorude külge ning kontaktide võtmine.*

### 4.1.3 Mikrotoru ioonjuhtivuse mõõtmise etapid

- 1) Mikrotoru kinnitati platinapastaga (MaTecK C3605) katseseadme/hoidja külge.



Joonis 13. Mikrotoru kinnitamine katseseadme külge.

- 2) Katseseadme mikrotoru poolne osa asetati toruahju Carbolite. Ahjust väljajäävast otsast võeti elektriline kontakt (vt joonis 12).
- 3) Katseseade läbis temperatuuriprogrammi:  
Temperatuuri kasvatati 5 °C/min 150 °C juurde ning hoiti seal 1 h. Seejärel kasvatati temperatuuri 5 °C/min 950 °C ning hoiti seal 1 h. Peale seda langetati temperatuuri 5 °C/min 600 °C juurde, kus alustati mõõtmistega.
- 4) Mõõtmised teostati 600 °C ja 950 °C vahemikus 50 kraadiste intervallidega.
- 5) EIS-i mõõtmisagedused olid esimese analüsaatorsüsteemi puhul vahemikus 100 kHz – 100 Hz ja teise analüsaatorsüsteemi puhul vahemikus 1 MHz – 1 Hz. Kasutatud vahelduvpinge suurus oli mõlema süsteemi puhul 75 mV. Mõõtmise tulemusena saadi nn *Nyquisti* graafik, millelt leiti lähendamise teel mikrotoru takistus.
- 6) Katseseadmel lasti jahtuda 5 °C/min temperatuurile 25 °C ning seejärel pildistati mikrotoru optilise mikroskoobi all, et saada mikrotoru pikkus ja läbimõõt ioonjuhtivuse arvutamiseks. Toru pikkuse mõõtmiseks kasutati stereomikroskoopi, mille all vaadeldi mikrotoru, mis oli katseseadme külge veel kinnitatud. Toru ristlõike uurimiseks murti mikrotoru katseseadme küljelst lahti ning asetati otsapidi plastiliini sisse, misjärel uuriti seda optilise mikroskoobi Meiji MX8500 all.

#### **4.1.4 Ioonjuhtivuse sõltuvus lõõmutustemperatuurist**

Uuriti YSZ mikrotorude ioonjuhtivuse sõltuvust torude eelnevast lõõmutustemperatuurist. YSZ mikrotorusid lõõmutati ahjus Carbolite kahel erineval temperatuuril: 1200 °C ja 1400 °C.

Temperatuuri tõsteti 5 °C/min kuni soovitud tasemeni ning lõõmutamise kestvus oli 10 tundi. Peale lõõmutamist toimus jahtumine 5 °C/min kuni temperatuurini 25 °C. Lõõmutusjärgselt mõõdeti torude ioonjuhtivused vastavalt punktis 4.1.3 toodud etappidele.

Kokku tehti 4 ioonjuhtivuste mõõtmist – kaks mõõtmist 1200 °C juures ja kaks mõõtmist 1400 °C juures lõõmutatud mikrotorudega.

## **4.2 Mikrotorul põhinev kütuseelemendi prototüüp**

### **4.2.1 Kütuseelemendi ülesehitus**

Paralleelselt ioonjuhtivuste mõõtmisega valmistati ühel mikrotorul põhinev kõrgtemperatuurse tahkeoksiidse kütuseelemendi prototüüp. Elektrolüüdina kasutati YSZ mikrotoru. Anoodiks kanti toru välispinnale 1 cm ulatuses piki toru plaatinapasta. Katood valmistati lantaanstrontsiummanganiidi (LSM) sadestamisel toru sisepinnale. Ühendused elektroodidelt võeti plaatinatraatide ja plaatinapasta abil. Mikrotoruhoidjatena kasutati alumiiniumoksiidtorusid. Elektroodide ühendused jooksid kvartstorudest ümbritsetud alumiiniumoksiidtorude kanalites. Alumiiniumoksiid-/kvartstorude süsteem oli kinnitatud alumiiniumist hoidjasse, millel olid hapniku ja vesiniku sissevoolu kanalid ja elektroodide ühenduskontaktid. Kõik torude liitekohad suleti klaaspastaga. Alumiiniumoksiid-/kvartstorude süsteem kaeti suurema tihendatud kvartstoruga, mille otsas olevasse avause sai ühendada vooliku jääkgaaside ära juhtimiseks (vt pildid lisa 1 juures).

### **4.2.2 Kütuseelemendi testimine**

Analüüsimiseks kasutati SOLARTRON 1260 impedantsanalüsaatorit koos SOLARTRON 1287 elektrokeemilise liidesega, millega viidi läbi tsükliline voltamperomeetria. Analüsaatorsüsteemi kasutati koos tarkvarapakettidega CorrWare ja ZPlot ning andmetöötluspakettidega CView ja ZView firmalt Scribner Associates Inc. Katse eesmärgiks oli välja selgitada kas püstitub potentsiaal  $\sim -1$  V.

## **Ekspereiment 1**

Kütuseelement asetati toruahju Carbolite, ühendati gaasi sisse- ja äravooluvoolikutega ning elemendilt võeti elektrilised ühendused. Anoodiga ühendati tööelektrood ja esimene võrdluselektrood, katoodiga abielektrood ja teine võrdluselektrood.

Temperatuuri tõsteti 3 °C/min kuni 850 °C ning hoiti sellel temperatuuril tund aega. Seejärel langetati temperatuuri 3 °C/min 700 °C juurde.

Süsteemi lasti hapnik (mikrotoru sisse) ja vesinik (mikrotoru väline ruum – anoodruum) sisse ning tehti esimene mõõtmise. Teise mõõtmise ajal oli hapniku juurdevool kinni keeratud ning anoodruumi oli suunatud vesiniku ära uhtumiseks argoon.

## **Ekspereiment 2**

Kütuseelemendis olevast mikrotorust juhiti 15 minuti jooksul läbi hapniku. Seejärel kinnitati mikrotoru otsa tilk klaaspastat eesmärgiga toru sulgeda. Kütuseelement asetati toruahju Carbolite, ühendati gaasi sisse- ja äravooluvoolikutega ning elemendilt võeti elektrilised ühendused. Anoodiga ühendati tööelektrood ja esimene võrdluselektrood, katoodiga abielektrood ja teine võrdluselektrood.

Temperatuuri tõsteti 3 °C/min kuni 450 °C ning hoiti sellel temperatuuril tund aega. Seejärel tõsteti temperatuuri 3 °C/min kuni 850 °C, kus seda temperatuuri hoiti tund aega. Element jahutati temperatuurini 825 °C, süsteemi juhiti vesinik ja hapnik ning teostati esimene mõõtmise. Teise mõõtmise jaoks langetati temperatuur 700 °C juurde. Temperatuuri langemise ajaks keerati hapniku vool mikrotoru sees kinni.

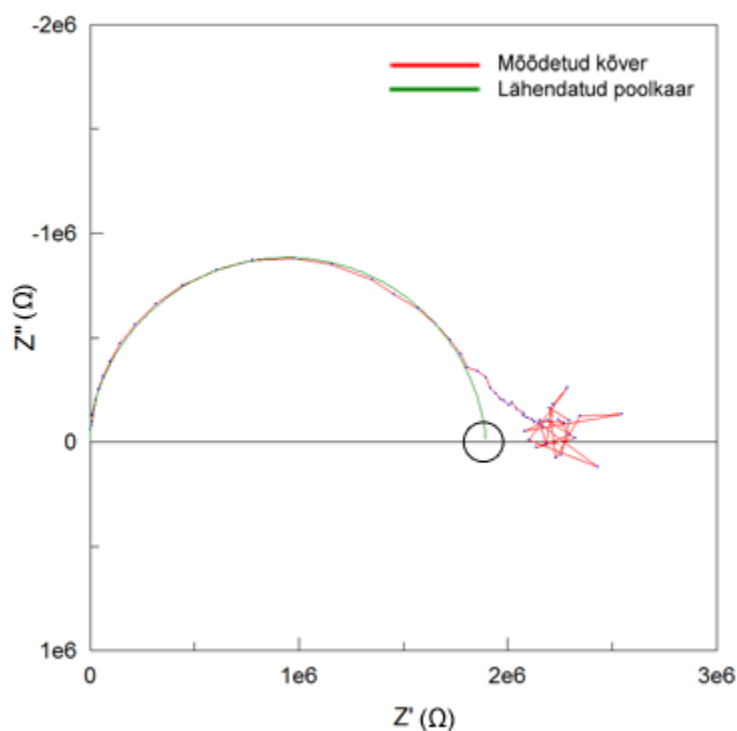
### **4.2.3 SEM analüüs**

Kütuseelemendis kasutatud mikrotoru murti peale elektrokeemiliste eksperimentide teostamist süsteemi küljest lahti ning seda uuriti skanneeriva elektronmikroskoobiga.

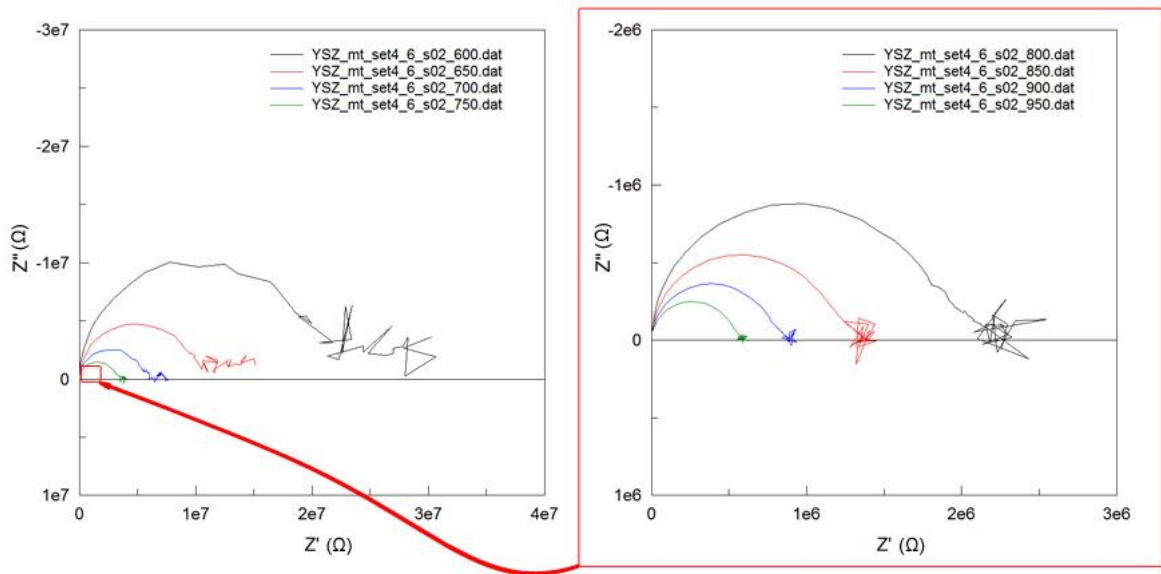
## 5. Tulemused ja arutelu

### 5.1 Ioonjuhtivuste mõõtmine

Elektrokeemilise impedantspektroskoopia mõõtmistulemused kuvati *Nyquisti* graafikul. Poolkaare lähendamisel eksperimentaarsele kõverale oli võimalik leida takistuse väärtus. Elektrolüüdi takistuse leidmine toimus poolkaare ja  $x$ -telje ristumiskohalt kasutades tarkvarapaketti ZView (vt joonis 14). Ühe mikrotoru impedantsi mõõdeti kaheksal erineval temperatuuril (vt joonis 15).

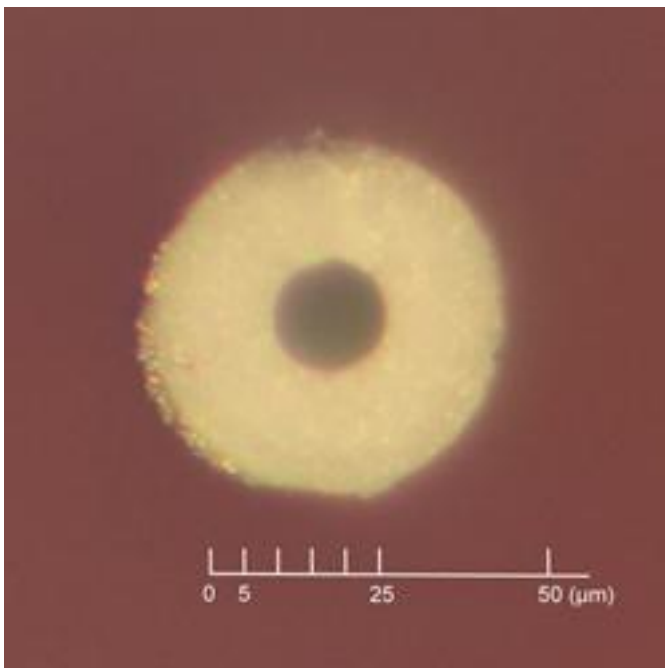


Joonis 14. Nyquisti graafik. Imaginaartelg on  $y$ -telg ja reaaltelg on  $x$ -telg. Joonisel on punasega tähistatud eksperimentaalne kõver ning rohelisega lähendatud poolkaar. Takistuse väärtuse saab leida kaare ristumiskohal  $x$ -teljega, mis on tähistatud musta ringiga.

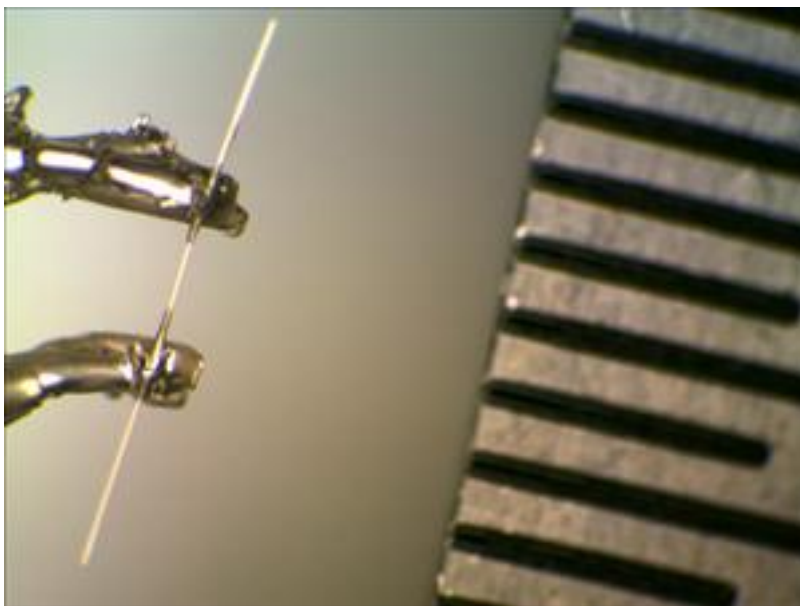


Joonis 15. Ühe mikrotoru impedantsi mõõtmised erinevatel temperatuuridel. Temperatuurid 600-750 °C ja 800-950 °C on pandud eraldi graafikutele. Punase noolega on tähistatud kõrgemal temperatuuril mõõdetud kõverate asukoht, madalamal temperatuuril mõõdetud kõverate suhtes.

Mikrotoru ristlõike ja pikkuse määramiseks kasutati optilist mikroskoopiat, millega jäädvustati pildid igast mikrotorust.



Joonis 16. Mikrotoru ristlõige.



Joonis 17. Mikrotoru pikkus. Pikkuseks võetakse traatide vaheline osa, mis ei ole plaatinaga kaetud. Skaalaiühik on 0,5 mm.

Mõõdetud takistustest, pikkustest ja mikrotoru välis- ning sisediameetritest saab arvutada mikrotoruioonjuhtivused. Valemist:

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{S} \quad \text{Võrrand 15}$$

kus  $R$  on takistus,  $\sigma$  onioonjuhtivus,  $l$  on mikrotoru pikkus ja  $S$  on ristlõikepindala, saab avaldada ionjuhtivuse:

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad \text{Võrrand 16}$$

Iga mikrotoru kohta koostati ionjuhtivuse ja temperatuuri pöördväärtuse vaheline sõltuvus vastavalt võrrandile 4 ning graafiku tõusust avaldati aktivatsioonienergia.

YSZ mikrotorude mõõdetud ionjuhtivused 950 °C juures jäid vahemikku 0,009-0,015 S/cm (vt tabel 2). Mõnevõrra madalam väärtus võrreldes eelnevalt kirjandusest leitud suurimate ionjuhtivustega (0,1-0,2 S/cm) võib olla põhjustatud ütriumoksiidi ebakorrapärasest jagunemisest materjalis. Teiseks võib terakese (*grain*'i) piirpindadele olla kogunenud mõnda ebasoovitavat lisandit, mis pärsib tugevalt ionjuhtivust. YSZ mikrotorude aktivatsioonienergiad hajuvad mõningal määral ning jäävad 0,976-1,067 eV vahemikku. Võrreldes kirjandusest leituga (0,91-1,10 eV) on kokkulangevus väga hea.

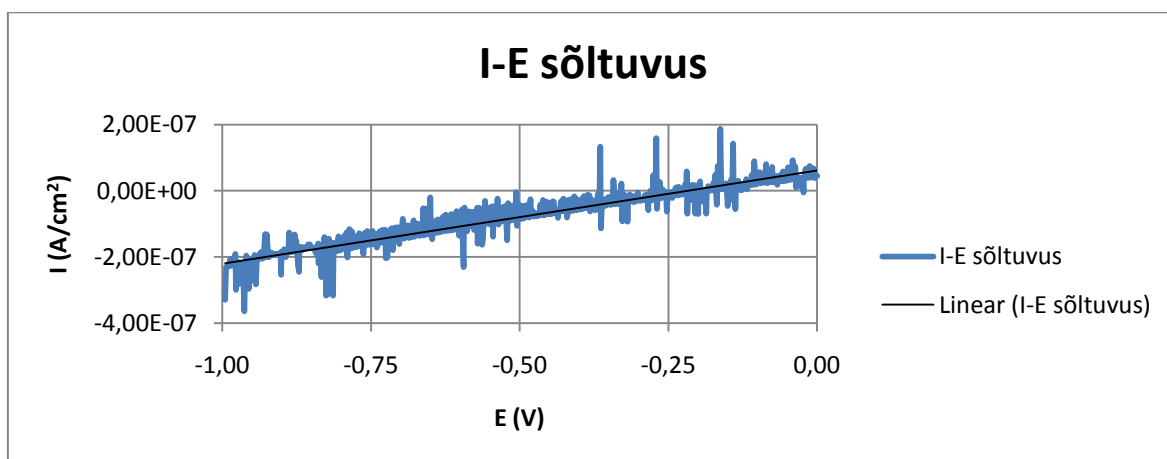
ScSZ mikrotorude mõõdetud ioonjuhtivused 950 °C juures jäid vahemikku 0,03-0,05 S/cm, mis on sarnaselt YSZ mikrotorude ioonjuhtivusele madalam suurimatest (0,3 S/cm) kirjandusest leitudvatest ioonjuhtivuse väärtustest. Sarnaselt YSZ'ile võib see olla põhjustatud ebasoovitavatest lisanditest, mille väiksemgi sisaldus võib põhjustada ioonjuhtivuse langust. Oluline on välja tuua, et ScSZ mikrotorude ioonjuhtivus 800 °C juures on võrreldav YSZ mikrotorude ioonjuhtivusega 950 °C juures, vastavalt 0,007-0,014 S/cm ja 0,009-0,015 S/cm.

YSZ mikrotorude lõõmutuskatse näitas, et 1200 °C juures lõõmutatud torude ioonjuhtivus kasvas kaks korda (0,02 S/cm) võrreldes regulaarsete 900 °C juures termotöödeldud mikrotorudega. 1400 °C kraadi juures lõõmutatud mikrotorude ioonjuhtivus veidi kahanes jäädes 0,017 S/cm juurde. Ka siin saab pidada ioonjuhtivuse vähese kasvu ja hilisema kahanemise põhjusteks terakese piirpindadel toimuvaid efekte.

Erinevate katseseadmete ja analüsaatorsüsteemidega mõõdetud tulemusi omavahel võrreldes ei esine süsteemseid erinevusi ning mõõtmistulemused langesid omavahel kokku. Sellest tulenevalt on mõlemad katseseadmed/mikrotoruhoidjad ning analüsaatorsüsteemid kasutatavad ioonjuhtivuse mõõtmiseks.

## 5.2 Mikrotorul põhinev kütuseelemendi prototüüp

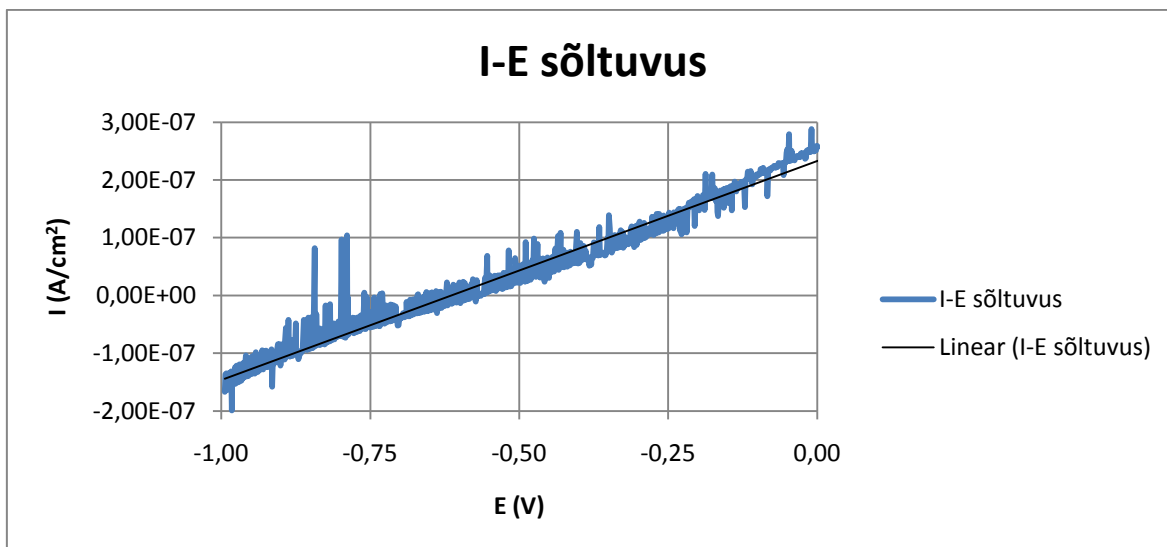
### Ekspriiment 1



Joonis 18. Ekspriiment 1: esimene mõõtmine. Temperatuur 700 °C, püstitus potentsiaal -0,22 V.

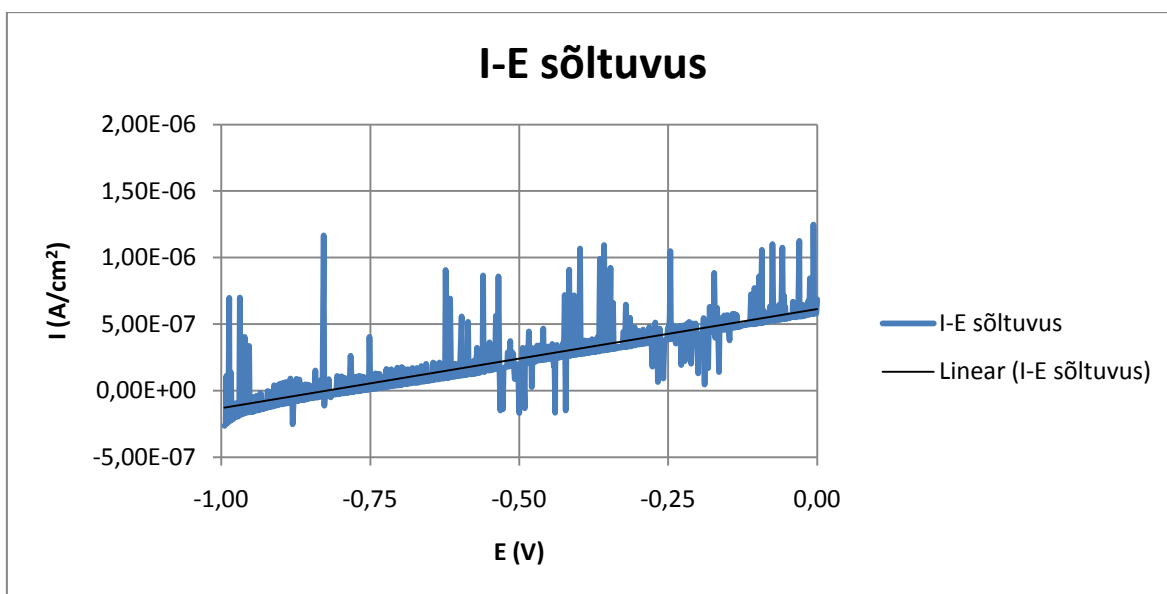
	Pikkus ( $\mu\text{m}$ )	Välis- diameeter ( $\mu\text{m}$ )	Sise- diameeter ( $\mu\text{m}$ )	Seina- paksus ( $\mu\text{m}$ )	Ristlõike- pindala ( $\mu\text{m}^2$ )	$E_s$ (eV)	Ioonjuhtivus (S/cm)							
							600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C
YSZ mt set4_1a	888,24	52,79	27,76	12,51	1583,08	<b>1,005</b>	0,000468	0,000865	0,001658	0,002628	0,004492	0,006917	0,010278	<b>0,015227</b>
YSZ mt set4_1b	1022,20	52,79	27,76	12,51	1583,08	<b>0,988</b>	0,000452	0,000773	0,001280	0,002172	0,003909	0,005819	0,008982	<b>0,013058</b>
YSZ mt set4_2b	1452,17	55,65	17,28	19,18	2197,58	<b>0,981</b>	0,000508	0,000988	0,001693	0,002696	0,004542	0,006740	0,010560	<b>0,015766</b>
YSZ mt set4_2c	963,43	53,86	17,16	18,35	2047,08	<b>0,976</b>	0,000361	0,000457	0,000925	0,001557	0,002509	0,003999	0,006196	<b>0,009096</b>
YSZ mt set4_3a	1137,43	54,68	24,27	15,20	1885,42	<b>1,024</b>	0,000292	0,000562	0,000941	0,001659	0,002971	0,004649	0,006878	<b>0,009770</b>
YSZ mt set4_3b	1186,51	51,60	21,69	14,95	1721,64	<b>1,050</b>	0,000250	0,000665	0,000988	0,001935	0,003058	0,004841	0,007303	<b>0,010673</b>
YSZ mt set4_3c	1296,89	46,59	19,44	13,58	1408,36	<b>1,064</b>	0,000310	0,000813	0,001363	0,002371	0,003839	0,006441	0,009486	<b>0,014061</b>
YSZ mt set4_3d	1174,98	51,60	21,69	14,95	1721,64	<b>1,037</b>	0,000252	0,000613	0,001088	0,001850	0,002762	0,004872	0,007061	<b>0,010040</b>
YSZ mt set4_5_s02	174,91	64,84	30,94	16,95	2550,46	<b>1,067</b>	0,000222	0,000479	0,000920	0,001611	0,002696	0,004262	0,006437	<b>0,009277</b>
YSZ mt set4_6_s02	586,98	41,00	13,48	13,76	1177,15	<b>1,041</b>	0,000239	0,000498	0,000908	0,001567	0,002630	0,004092	0,006233	<b>0,009122</b>
YSZ mt 1200 set4_7_s02	869,99	57,92	22,42	17,75	2240,15	<b>0,955</b>	0,000781	0,001545	0,002761	0,004653	0,007325	0,010862	0,015497	<b>0,021050</b>
YSZ mt 1200 set4_8_s02	856,01	81,52	43,52	19,00	3731,62	<b>1,014</b>	0,000624	0,001326	0,002477	0,004250	0,006906	0,010496	0,015290	<b>0,021483</b>
YSZ mt 1400 set4_10_s02	451,06	52,80	16,22	18,29	1982,85	<b>1,062</b>	0,000393	0,000875	0,001698	0,003049	0,005045	0,007759	0,011446	<b>0,016154</b>
YSZ mt 1400 set4_11_s02	1020,34	43,97	14,30	14,83	1357,78	<b>1,040</b>	0,000467	0,000990	0,001854	0,003271	0,005379	0,008367	0,012364	<b>0,017555</b>
ScSZ mt set2_1a	874,35	43,14	16,56	13,29	1245,89	<b>1,091</b>	0,000930	0,002041	0,003644	0,006766	<b>0,011798</b>	0,018738	0,028960	<b>0,042139</b>
ScSZ mt set2_3	640,85	55,54	27,17	14,18	1842,72	<b>1,095</b>	0,000689	0,001334	0,002435	0,004696	<b>0,007678</b>	0,012888	0,020733	<b>0,030445</b>
ScSZ mt set2_4_s02	899,57	37,77	7,98	14,89	1070,56	<b>1,100</b>	0,001124	0,002437	0,004820	0,008861	<b>0,015105</b>	0,024311	0,036422	<b>0,051710</b>
ScSZ mt set2_5_s02	574,44	37,06	13,59	11,74	933,85	<b>1,107</b>	0,001057	0,002293	0,004513	0,008262	<b>0,014269</b>	0,023121	0,034860	<b>0,050190</b>

Tabel 2. Uuritud mikrotorude mõõtmised, aktivatsioonienergiad ja ioonjuhtivused mõõdetud temperatuuridel. Rasvaselt on tähistatud olulisemad karakteristikud nagu aktivatsioonienergia ning ScSZ mikrotorude ioonjuhtivused temperatuuril 800 °C ning kõigi mikrotorude ioonjuhtivused temperatuuril 950 °C.

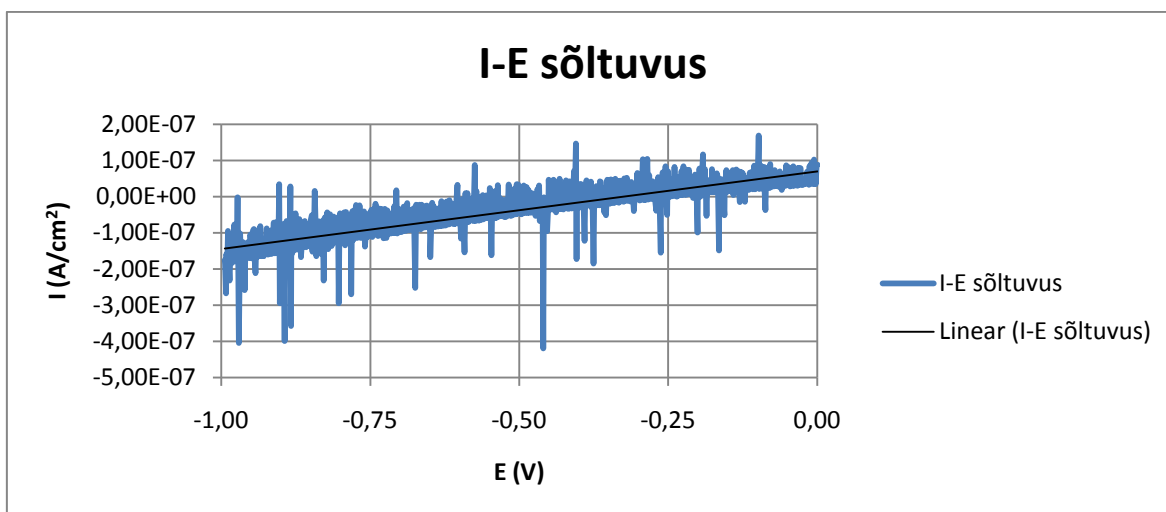


Joonis 19. Eksperiment 1: teine mõõtmine. Temperatuur 700 °C, püstitus potentsiaal -0,61 V.

### Eksperiment 2



Joonis 20. Eksperiment 2: esimene mõõtmine. Temperatuur 825 °C, püstitus potentsiaal -0,82 V.



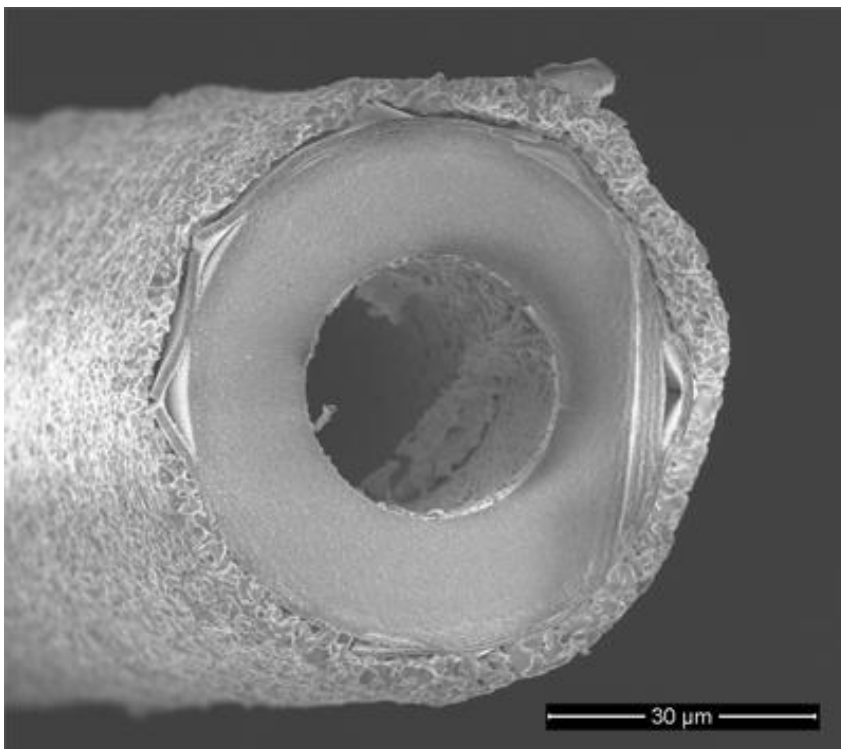
Joonis 21. Eksperiment 2: teine mõõtmine. Temperatuur 700 °C, püstitus potentsiaal -0,33 V.

Mikrotubulaarse tahkeoksiidse kütuseelemendi protoüübi katsedes oodatud negatiivne potentsiaal oli ~-1 V. Püstitusid potentsiaalid -0,22 V, -0,61 V, -0,82 V ja -0,33 V. Kuna toimus potentsiaali püstitumine, võib öelda, et mikrotorusid on võimalik kasutada tahke elektrolüüdina. Püstitud potentsiaalid ei olnud siiski piisavalt lähedased oodatud eesmärgile ning negatiivsemad potentsiaalid, mis küll püstitusid, ei olnud väga stabiilsed.

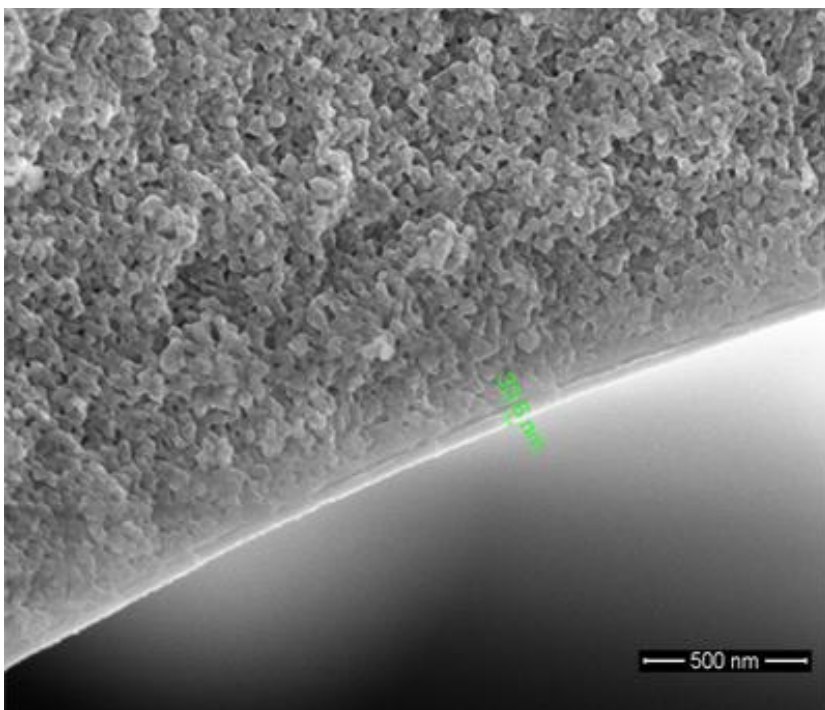
Positiivsemate (absoluutväärtuselt väiksemate) potentsiaalide stabiilsema seisundi põhjuseks võib olla hapniku leke anoodruumi või vastupidiselt vesiniku difundeerumine mikrotoru sisemusse – katoodruumi. Mikrotoru sulgemine katsetatud süsteemis oli raskendatud katoodilt ühenduse võtmise meetodi tõttu.

Skanneeriva elektronmikroskoobi all uuriti mikrotoru struktuuri ning anood- ja katoodkihi paiknemist mikrotoru välis- ja sisepindadel. Piltidelt mõõdeti mikrotoru välisdiameeter (60,81  $\mu\text{m}$ ), sisediameeter (30,23  $\mu\text{m}$ ) ja seinapaksus (14,28  $\mu\text{m}$ ). Mikrotoru sisepinda katva lantaanstrontsiummanganiidi kihi paksus oli 33,6 nm.

Mikrotoru otsalt võetud suurema lahutusega pilt võimaldas analüüsida YSZ struktuuri. Joonisel 23 toodud pildilt on näha, et mikrotoru on struktuurilt nanoporne, mis võib olla veel üheks põhjuseks, miks soovitud potentsiaal ei püstitud, sest nanoporsus soodustab gaaside difusiooni anood- ja katoodruumi vahel. Samuti võib see põhjustada mõnevõrra madalamat ioonjuhtivust.



*Joonis 22. YSZ mikrotoru SEM'i all. Mikrotoru välisel pinnal on platinakiht ning sisemisel on lantaanstrontsiummanganiidi kiht.*



*Joonis 23. YSZ mikrotoru nanoporne struktuur SEM'i all. Pildil on mõõdetud ka toru sisepinnal oleva LSM kihi paksus (33,6 nm).*

## 6. Kokkuvõte

### 6.1 Uurimuste oluliseimad tulemused

Mõõdeti ütrium- ja skandiumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidmikrotorude (YSZ ja ScSZ) ioonjuhtivused:

- YSZ mikrotorude ioonjuhtivused temperatuuril 950 °C on vahemikus 0,009-0,015 S/cm.
- ScSZ mikrotorude ioonjuhtivused temperatuuril 950 °C on vahemikus 0,03-0,05 S/cm.

YSZ lõõmutuskatse tulemused:

- 1200 °C juures lõõmutatud torudel tõusis ioonjuhtivus 950 °C juures u. kaks korda – 0,020 S/cm
- 1400 °C juures lõõmutatud torudel oli ioonjuhtivuse tõus väiksem kui kahekordne – 0,017 S/cm 950 °C juures.

Ühel YSZ mikrotorul põhineva tahkeoksiidse kütuseelemendi (ingl. k. *microtubular solid oxide fuelcell* – MT-SOFC) konstrueerimise ja tööparameetrite katsetamise tulemused:

- Soovitud ~-1 V lähedased potentsiaalid (-0,82 V ja -0,61 V) püstitusid, kuid need ei olnud nii stabiilsed kui positiivsemad (-0,33 V ja -0,22 V) potentsiaalid.
- SEM analüüs näitas, et YSZ mikrotoruelektrolüüt on nanopoorne.

### 6.2 Tulemustest tehtud järeldused

- Uuritud mikrotorudel on ioonjuhtivad omadused ning sellest tulenevalt on nad potentsiaalselt kasutusele võetavad tahkeoksiidse kütuseelemendi elektrolüüdi materjalina.
  - YSZ ja ScSZ mikrotorude ioonjuhtivused on mõnevõrra väiksemad kirjanduses toodud maksimaalsetest ioonjuhtivustest (1000 °C juures vastavalt 0,217 S/cm ja 0,30 S/cm).
  - ScSZ mikrotorude ioonjuhtivus 800 °C juures on võrreldav YSZ ioonjuhtivusega 950 °C juures, mis on ka kirjandusega kooskõlas.

- Ioonjuhtivuse oodatust madalama väärtuse põhjusteks võib pidada materjali nanoporsust ja terakeste piirpindadel ilmnevaid (*ingl. k. grain boundary*) ioonjuhtivust limiteerivaid efekte. Välistatud pole ka dopandi ebaühtlane jaotus materjalis.
- Ühel ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidmikrotorul (YSZ) põhineva tahkeoksiidse kütuseelemendi katsetustest selgus, et sünteesitud mikrotorud on reaalselt kasutatavad elektrolüüt-toestatud mikrotubulaarse tahkeoksiidse kütuseelemendi elektrolüüdina (kuigi soovitud potentsiaal ei püstitunud täielikult).
  - Meile teadaolevalt on selle töö käigus konstrueeritud esmakordselt tõeline (reaalselt mikoskaalas) mikrotubulaarne tahkeoksiidne kütuseelement, mille ristlõike pindala on umbes 2-3 suurusjärku väiksem seni uuritud väikseimate mikrotorujate tahkeoksiidsete kütuseelementide ristlõigetest.
  - Konstrueeritud mikrotubulaarse tahkeoksiidse kütuseelemendi funktsionaalsed osised valmistati vedelkeemia meetodite abil.

Tulemustest ja järeldustest tulenevad ideed edasisteks uuringuteks:

- Edasise uurimise alla kuulub ioonjuhtivuse parendamine, mille üheks võimalikuks teostusviisiks on sadestada mikrotoru sise- ja välispindadele õhuke YSZ kiht kasutades aatomkihtsadestust (*ingl. k. atomic layer deposition – ALD*), mille tulemusena väheneb materjali nanoporsus ja gaaside difusiooni tõenäosus läbi toru seinte.
- Stabiilsema potentsiaali saavutamiseks mikrotubulaarses tahkeoksiidse kütuseelemendis tuleb element koostada nii, et katood- ja anoodruum oleks üksteisest täiuslikumalt eraldatud ning oleks tagatud gaaside võimalikult vähene lekkimine anood- ja katoodruumi vahel. Eesmärgi saavutamisel võiks palju kasu olla ALD kilede kasvatamisest torude pinnale.
- Järgnevates uuringutes on võimalik kasutada YSZ mikrotorude asemel tahkeoksiidse kütuseelemendi elektrolüüdina ScSZ mikrotorusid ning saavutada seeläbi elemendi madalam töötemperatuur tänu ScSZ suuremale ioonjuhtivusele.

Töö autor soovib tänu avaldada oma juhendajatele dr. Tanel Tättele ja dr. Gunnar Nurgale nende poolse toetuse ja nõustamise eest. Lisaks soovib autor tänada TÜ Füüsika Instituudi doktoranti Marko Parti ja bakalaureuseõppe üliõpilast Markus Otsust mikrotorude valmistamise eest ning TÜ Keemia Instituudi füüsikalise keemia teadurit dr. Tavo Romanni kasulike nõuannete eest. Autor avaldab ka tänu TÜ Füüsika ja Keemia Instituutide abivalmis kollektiividele. Viimaseks tänab autor oma peret ja lähedasi sõpru nende toetuse eest.

# **Ionic conductivity measurements of yttria- and scandia-stabilized zirconia microtubes**

Andreas Nölvak

## **7. Summary**

### **7.1 Significant results**

Ionic conductivities of yttria- and scandia-stabilized zirconia (YSZ and ScSZ) microtubes were measured:

- Ionic conductivities of YSZ microtubes at 950 °C: 0,009-0,015 S/cm.
- Ionic conductivities of ScSZ microtubes at 950 °C: 0,03-0,05 S/cm.

Results of the annealing experiment of YSZ microtubes:

- Microtubes annealed at 1200 °C saw approximately a twofold raise in ionic conductivity at 950 °C – 0,020 S/cm.
- Microtubes annealed at 1400 °C had a smaller increase in ionic conductivity at 950 °C – 0,017 S/cm.

Results of the experiment with a solid oxide fuel cell based on a singular YSZ microtube (MT-SOFC):

- The generation of electric potential close in value to desired potential of -1 V was achieved (-0,82 V and -0,61 V), however these potentials were not as stable as potentials at more positive values (-0,33 V and -0,22).
- SEM analysis showed that YSZ microtubular electrolyte is nanoporous.

### **7.2 Conclusions**

- Investigated microtubes have oxide ion conducting properties which makes them potentially viable electrolyte materials in solid oxide fuel cells.
  - Measured ionic conductivities for YSZ and ScSZ microtubes are somewhat lower than maximum ionic conductivity values found in literature (at 1000 °C 0,217 S/cm and 0,30 S/cm, respectively).

- Ionic conductivity of ScSZ microtubes at 800 °C is comparable to the ionic conductivity of YSZ microtubes at 950 °C, which is in accordance with data found from literature.
- Lower ionic conductivity than expected, can be caused by the nanoporous structure of the microtube and effects occurring at the grain boundaries, that limit ionic conductivity. Additionally, uneven distribution of dopant in the material can not be ruled out as another limiting factor.
- The experimentation of a solid oxide fuel cell based on a singular YSZ microtube showed that synthesized microtubes can be used as an electrolyte in an electrolyte-supported solid oxide fuel cell (however the desired potential was not fully achieved).
  - To the best of our knowledge, for the first time, a truly microtubular solid oxide fuel cell, with 2-3 orders of magnitude smaller cross-section area than in previously designed smallest cells, was designed during the course of this study.
  - The functional components of constructed microtubular solid oxide fuel cell were developed using wet chemistry methods.

#### Directions for further studies:

- Subsequent areas of research can include improving the ionic conductivity, which can be achieved by using atomic layer deposition (ALD) to deposit a thin layer of YSZ onto the inner and outer sides of microtube which will diminish the nanoporosity of the material and the probability of the diffusion of gases through microtube walls.
- To achieve a more stable electric potential, microtubular solid oxide fuel cell needs to be constructed in a manner, where cathode- and anodespace are separated from one another and minimization of the gas leaks between the two spaces is of utmost importance, which can be achieved with an ALD layer.
- Subsequently ScSZ microtubes can be used as electrolytes in solid oxide fuel cells instead of YSZ microtubes, which can lower the working temperature of the fuel cell due to higher ionic conductivity of ScSZ.

## 8. Kasutatud kirjandus

1. J.M. Andújar, F. Segura, „Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries,“ *Renew. Sust. Energ. Rev.* 13, 2309-2322 (2009).
2. Hans-Heinrich Möbius, „History,“ in *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, S. C. Singhal, K. Kendall eds. (Elsevier, Oxford, 2004), pp. 23-52.
3. K. S. Howe, G. J. Thompson, K. Kendall, „Micro-tubular solid oxide fuel cells and stacks,“ *J. Power Sources* 196, 1677-1686 (2011).
4. S. M. Jamil, M. H. D. Othman, M. A. Rahman, J. Jaafar, A.F. Ismail, K. Li, „Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: A review,“ *J. Eur. Ceram. Soc.* 35, 1-22 (2015).
5. V. Lawlor, „Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell (Part II: Cell design issues and research activities),“ *J. Power Sources* 240, 421-441 (2013).
6. B. Meng, M. Kong, Q.Q. Yang, H. Zhang, Y.J. Zhu, Z.L. Lin, „Effects of grain-boundary diffusions and modifications on the electrical conductivities of YSZ coatings with columnar microstructure,“ *Solid State Ionics* 268, 48-53 (2014).
7. C. Jin, Y. Mao, D. W. Rooney, N. Zhang, K. Sun, „Fabrication and characterization of SSZ tape cast electrolyte-supported solid oxide fuel cells,“ *Ceram. Int.* 42, 5523-5529 (2016).
8. EG&G Technical Services, Inc., „Technology overview,“ in *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, (U.S. Department of Energy, Morgantown West Virginia, 2004), pp. (1-1)-(1-34).
9. T. Ishihara, N. M. Sammes, O. Yamamoto, „Electrolytes,“ in *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, S. C. Singhal, K. Kendall eds. (Elsevier, Oxford, 2004), pp. 83-118.
10. B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M. D. Mat, Y. Kaplan, "A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells," *Renew. Sust. Energ. Rev.* 56, 1101-1121 (2016).
11. K. Kendall, N. Q. Minh, S. C. Singhal, „Cell and Stack Designs,“ in *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, S. C. Singhal, K. Kendall eds. (Elsevier, Oxford, 2004), pp. 197-229.

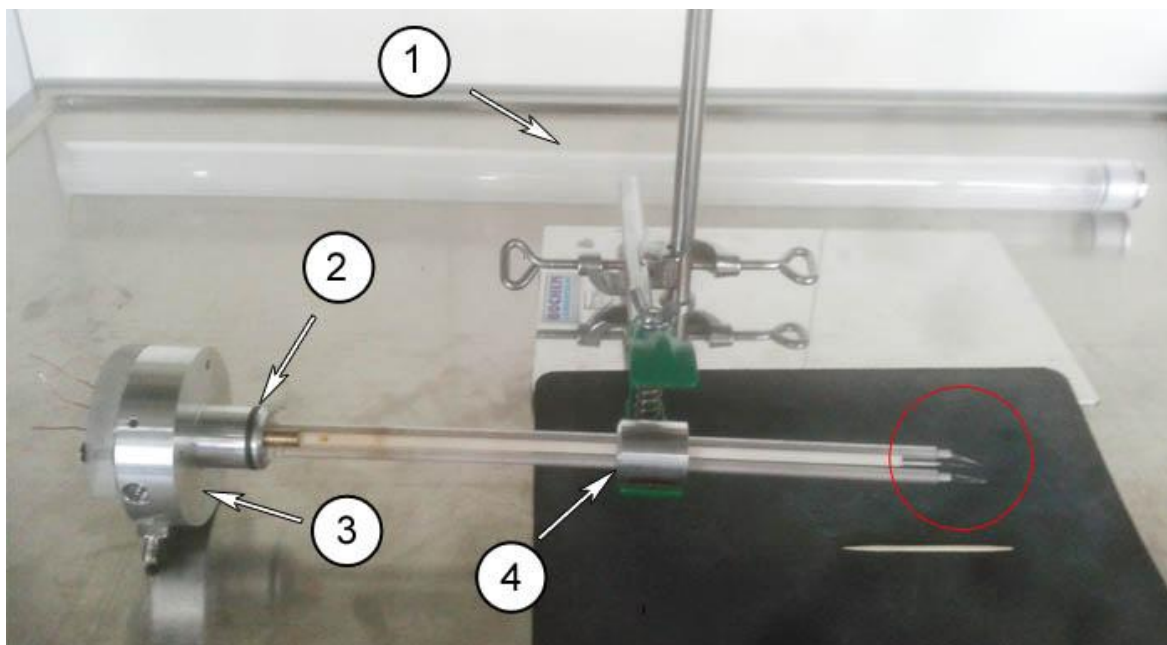
12. U. Stimming, H. Tu, „Solid-State Electrochemistry“ in *Fundamentals of Electrochemistry, Second Edition*, A. N. Bagotsky ed. (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006), pp. 419-447.
13. J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan, „Transport Processes in Electrolyte Systems“ in *Principles of Electrochemistry, Second Edition*, (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex, England, 1993), pp. 79-143.
14. O. Yamamoto, „Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects,“ *Electrochim. Acta* 45, 2423-2435 (2000).
15. C.-J. Li, X.-J. Ning, C.-X. Li, "Effect of densification processes on the properties of plasma-sprayed YSZ electrolyte coatings for solid oxide fuel cells," *Surf. Coat. Tech.* 190, 60– 64 (2005).
16. C. Peters, A. Weber, B. Butz, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, "Grain-Size Effects in YSZ Thin-Film Electrolytes," *J. Am. Ceram. Soc.* 92, 2017–2024 (2009).
17. X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan, L. G. Yu, "Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte," *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 335, 246–252 (2002).
18. B. Bagchi, R. N. Basu, „A simple sol-gel approach to synthesize nanocrystalline 8 mol% yttria stabilized zirconia from metal-chelate precursors: Microstructural evolution and conductivity studies,“ *J. Alloy. Compd.* 647, 620-626 (2015).
19. J. Gong, Y. Li, Z. Tang, Y. Xie, Z. Zhang, "Temperature-dependence of the lattice conductivity of mixed calcia/yttria-stabilized zirconia," *Mater. Chem. Phys.* 76, 212–216 (2002).
20. V. V. Lakshmi, R. Bauri, A. S. Gandhi, S. Paul, „Synthesis and characterization of nanocrystalline ScSZ electrolyte for SOFCs,“ *Int. J. Hydrogen Energ.* 36, 14936-14942 (2011).
21. G. Y. Cho, Y. H. Lee, S. W. Hong, J. Bae, J. An, Y. B. Kim, S. W. Cha, „High-performance thin film solid oxide fuel cells with scandia-stabilized zirconia (ScSZ) thin film electrolyte,“ *Int. J. Hydrogen Energ.* 40, 15704-15708, (2015).
22. M. Sillassen, P. Eklund, N. Pryds, N. Bonanos, J. Bøttiger, „Concentration-dependent ionic conductivity and thermal stability of magnetron-sputtered nanocrystalline scandia-stabilized zirconia,“ *Solid State Ionics* 181, 1140-1145 (2010).

23. T. Tätte, M. Part, R. Talviste, K. Hanschmidt, K. Utt, U. Mäeorg, I. Jõgi, V. Kiisk, H. Mändar, G. Nurk, P. Rauwel, „Yttria stabilized zirconia microtubes for microfluidics under extreme conditions,“ *RSC Adv.* 4, 17413-17419 (2014).
24. M. Part, K. Hanschmidt, J. Jõgi, E. Rauwel, G. A. Seisenbaeva, V. G. Kessler, T. Tätte. Study of the curing mechanism of metal alkoxide liquid threads for the synthesis of metal oxide fibers or microtubes. *RSC Adv.* 4, 12545-12554 (2014).
25. M. Part, T. Tätte, U. Mäeorg, V. Kiisk, G. Nurk, A. Vorobjov, K. Hanschmidt, „A method of preparing metal oxide microtubes/Procédé de preparation de microtubes d'oxyde m'etallique,“ University of Tartu, Patent WO 2012/089839, July 5 2012.
26. M. Part, Magistritöö „Uudne meetodika metalloksiidsete mikrotorude sünteesiks ja saadud materjalide rakendustes olulised omadused“, Tartu, Tartu Ülikool, (2011).
27. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. [Võrgumaterjal] Gamry Instruments. <http://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>, viimati vaadatud 27.05.2016.
28. I. Kivi, Doctoral thesis, „Synthesis and electrochemical characterization of porous cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells,“ Tartu, University of Tartu, (2009).
29. J. Wang, „Study of Electrode Reactions,“ in *Analytical Electrochemistry, Second Edition*, (Wiley-VCH, 2001), pp. 28-59.
30. Two-, Three- and Four-Electrode Experiments. [Võrgumaterjal] Gamry Instruments. <http://www.gamry.com/application-notes/electrodes-cells/two-three-and-four-electrode-experiments/>, viimati vaadatud 27.05.2016.

## 9. Lisad

### 9.1 Lisa 1

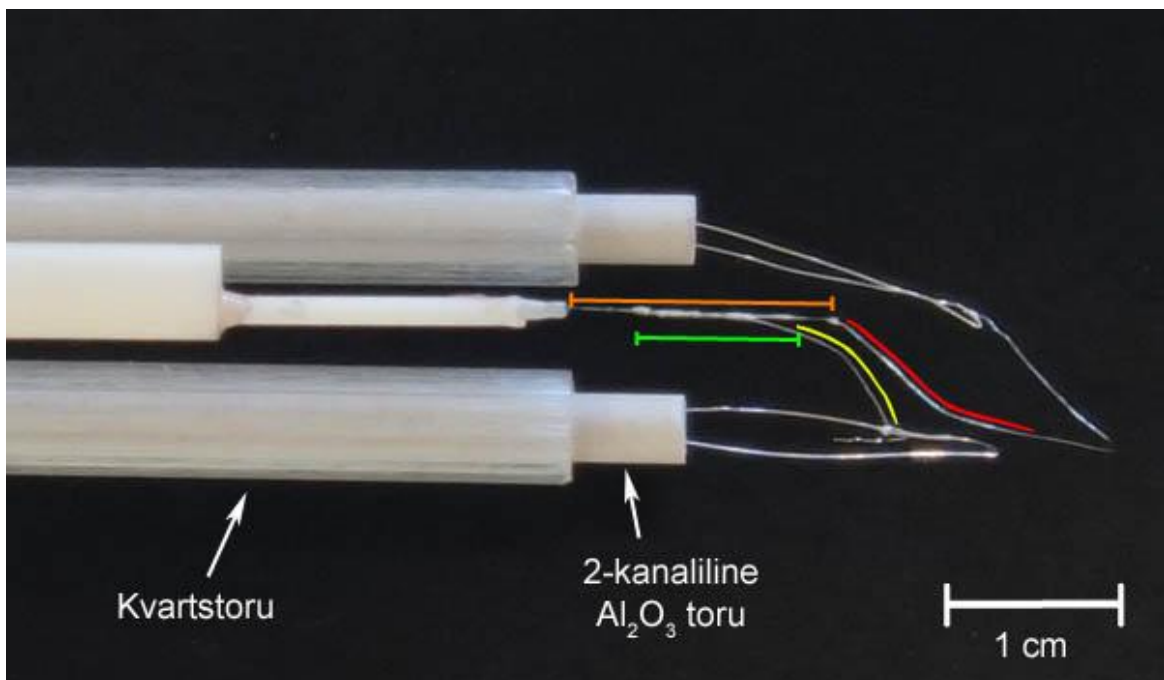
Pildid ühel ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidmikrotorul (YSZ) põhinevast mikrotubulaarsest tahkeoksiidsest kütuseelemendist (MT-SOFC).



Joonis 24. Konstrueeritud MT-SOFC süsteem, millelt on eemaldatud kattev kvartstoru. 1) Süsteemi kattev kvartstoru; 2) tihend süsteemi katva kvartstoru fikseerimiseks; 3) alumiiniumist hoidja, milles on gaasi sissevoolukanalid, vasktraadid elektrilise kontakti võtmiseks ning sinna on fikseeritud alumiiniumoksiid-/kvartstorude süsteem; 4) alumiiniumsilindrist liugur elemendi toetamiseks. Punase ringiga on tähistatud osasse on kinnitatud mikrotoru. Võrdluseks on mikrotoru hoidva sektsiooni alla asetatud hambatik.

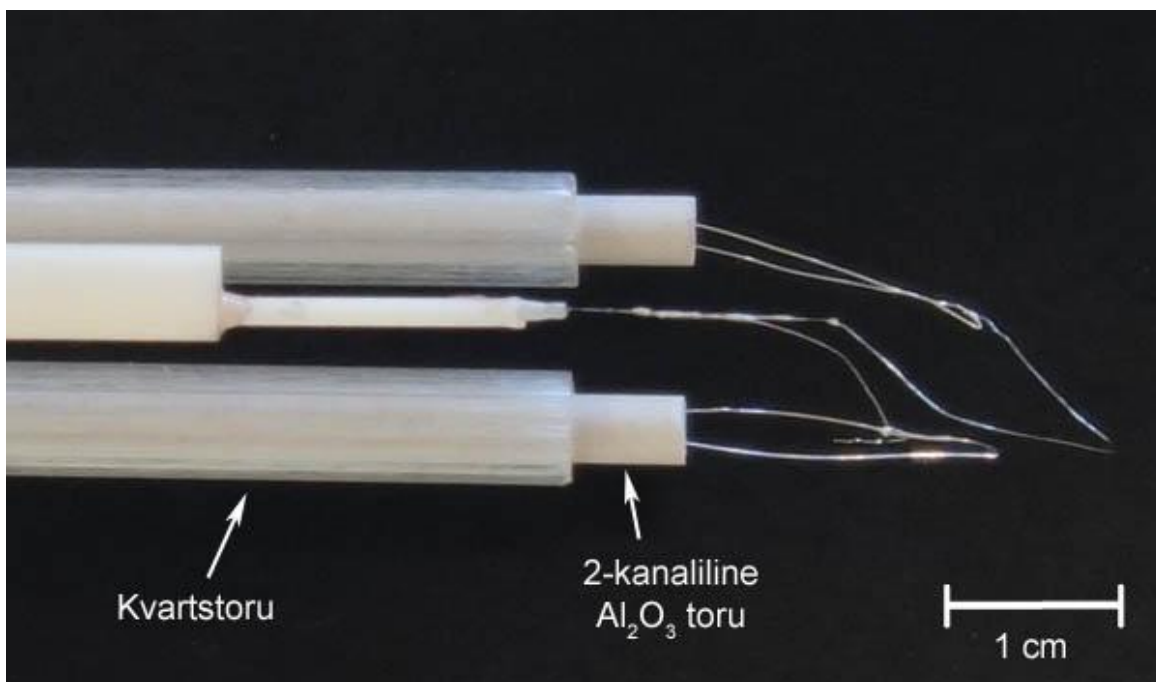


Joonis 25. Punase noolega on näidatud vesiniku sissevoolu düüs. Punane joon märgib vesiniku voolutoru, mis on ühendatud alumiiniumist hoidjaga.

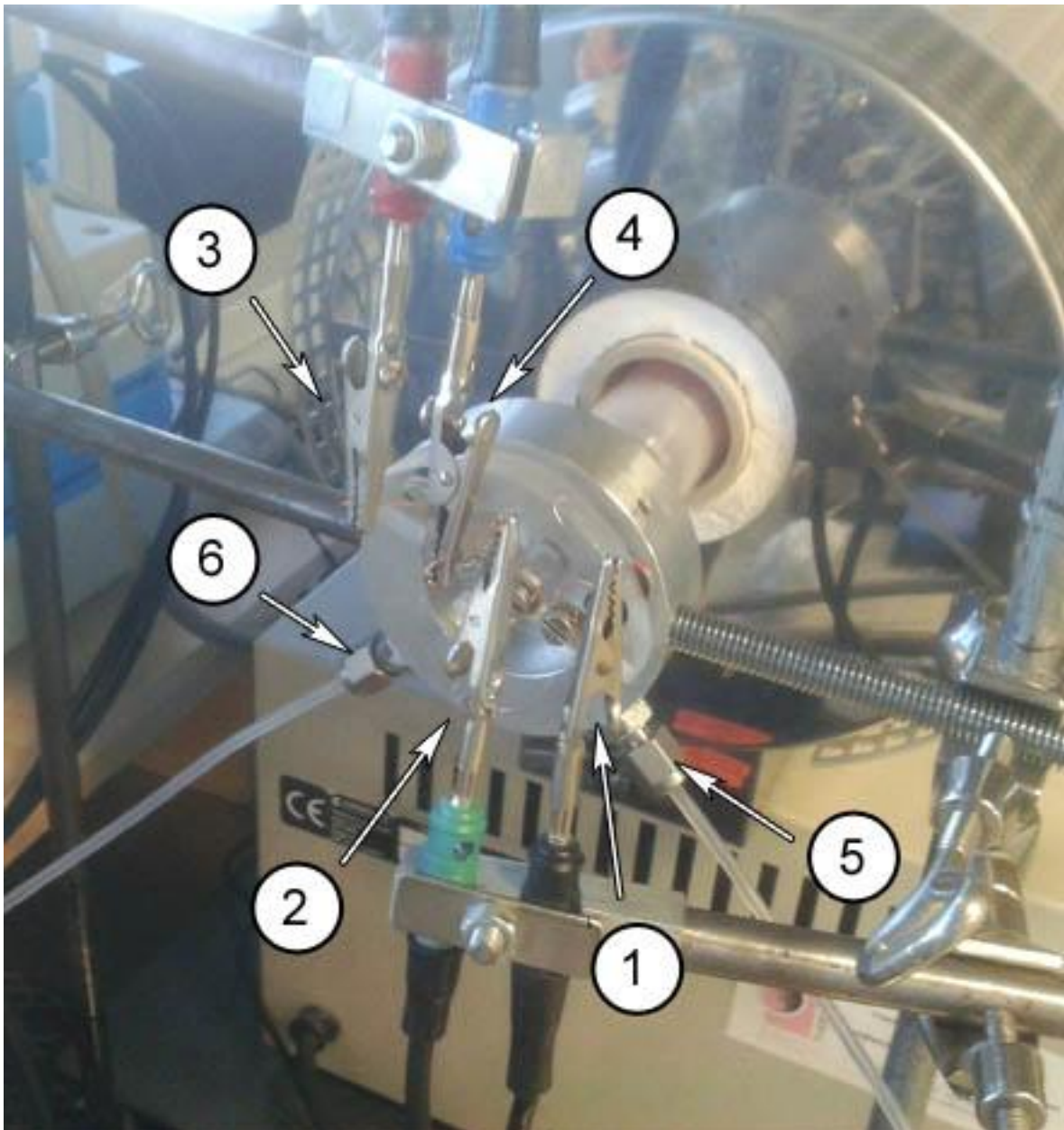


Joonis 26. Pildil on toodud mikrotoru kinnituskohat süsteemis ning ühendused mikrotorult. Mikrotoru asukohta näitab oranž joon ning tema pikkust joone enda pikkus. Rohelise joone pikkus näitab platinapastaga kaetud osa pikkust ehk anoodi kihi pikkust toru peal. Kollase joone kõrval asuv traat on ühendatud anoodiga ehk mässitud toru välispinnale. Punase joone kõrval asuv traat on ühendatud katoodiga ehk siis traat on otsapidi

*mikrotoru sees. Mõlemalt elektrodilt võetud ühendused jagunevad kaheks (4-elektroodne) ning on viidud kvartstorude sisse paigutatud kahekanaliliste  $Al_2O_3$  torude eraldi kanaleid pidi süsteemi tagumisse osasse, kust võetakse elektrilised ühendused. Mikrotoru ennast hoidev torude süsteem koosneb kolmest üksteise sees asuvast  $Al_2O_3$  torust.*



*Joonis 27. Ülalolev joonis ilma elektrodiihendusi seletavate märgisteta.*



*Joonis 28. Joonisel on näidatud toruahju asetatud MT-SOFC, mille külge on ühendatud gaasivoolikud ning on loodud elektriline ühendus. 1) Tööelektrood anoodil; 2) esimene võrdluselektrood anoodil; 3) abielektrood katoodil; 4) teine võrdluselektrood katoodil; 5) hapniku sissevoolu kanal mikrotoru sisse – katoodile; 6) vesiniku sissevoolu kanal mikrotoru ümbritsevasse keskkonda – anoodruumi.*

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, **Andreas Nõlvak**,

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

**Ütrium- ja skandiumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidmikrotorude ioonjuhtivuste mõõtmine,**

mille juhendajad on **dr. Tanel Tätte ja dr. Gunnar Nurk**,

- 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 kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
  3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **27.05.2016**