

Tartu Ülikool

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Füüsikalise keemia õppetool

Sander Kotkas

**Pöörduva tahkeoksiidse kütuseelemendi kütuseelektroodi
 $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ süntees ja karakteriseerimine**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Keemia

Juhendajad: MSc Ove Korjus

PhD Martin Maide

Tartu 2020

Infoleht

Tahkeoksiidse elemendi kütuselektroodi $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ süntees ja karakteriseerimine

Töös sünteesiti ja karakteriseeriti viis erineva keemilise koostisega perovskiitse kristallstruktuuriga $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSCTN_{A-}) kütuselektroodimaterjali, kus $x_1=0$, $x_2=0,02$, $x_3=0,05$, $x_4=0,1$, $x_5=0,2$. Materjalide täpset keemilist koostist kontrolliti XRF ning faasilist puhtust XRD analüüsidega. Samuti viidi kõigi materjalidega läbi *in situ* XRD ning elektrokeemilise impedantspektroskoopia analüüsid. *In situ* XRD mõõtmistel leiti, et redoktsükli käigus toimuvad kristallograafilised muutused on ainult osaliselt pöörduvad. Materjalide elektrokeemilisel karakteriseerimisel näidati, et kõige väiksemate järjestik- ($R_s = 0,25 \Omega \text{ cm}^2$) ja polarisatsioonilise takistuse ($R_p = 0,084 \Omega \text{ cm}^2$) väärtustega materjal oli $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$.

Märksõnad: TOKE, Kütuselektrood, LSCTN, segajuhtmaterjal, EIS, *in situ* XRD

CERCS: P401 Elektrokeemia

Synthesis and characterization of solid oxide cell fuel electrode

$\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$

The aim of this thesis was to synthesize and characterize five $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, (LSCTN_{A-}) based solid oxide cell fuel electrode materials, where $x_1 = 0$, $x_2 = 0.02$, $x_3 = 0.05$, $x_4 = 0.1$, $x_5 = 0.2$. The exact concentration of the elements was determined using XRF, and the phase purity using XRD analyses. Furthermore, all materials were characterized using *in situ* XRD, and electrochemical impedance spectroscopy. *In situ* XRD measurements revealed that the crystallographic changes of materials were only partially reversible after the first redox cycle. Lowest series ($R_s = 0.25 \Omega \text{ cm}^2$) and polarization resistances ($R_p = 0.084 \Omega \text{ cm}^2$) were measured for $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$.

Keywords: SOFC, Fuel electrode, LSCTN, mixed conductors, EIS, *in situ* XRD

CERCS: P401 Electrochemistry

Sisukord

Infoleht	2
Sissejuhatus	5
1.Kirjanduse ülevaade	7
1.1 Pöörduv tahkeoksiidne kütuseelement (p-TOKE)	7
1.2 Elektrolüüt	8
1.3 Kütuseelektrood	9
1.4 Hapnikuelektrood	11
1.5 Polarisatsioon	12
1.5 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia	13
1.6 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD).....	14
1.7 Röntgenfluorestsents-spektromeetria (XRF).....	15
2.Eksperimentaalne osa	16
2.1 Kütuseelektroodi pulbersüntees	16
2.2 Anoodipastade valmistamine	16
2.3 Ühikraku valmistamine	17
2.4 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia mõõtmine	17
2.5 XRF standardite valmistamine	18
3.Tulemused ja arutelu	19
3.1 Kütuseelektroodi materjali keemilise koostise määramine	19
3.2 Röntgenfluorestsents-spektromeetria	19
3.3 Röntgendifraktsioonanalüüs	20
3.4 <i>in situ</i> XRD.....	21
3.4 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopiline mõõtmine	23
Kokkuvõte	27
Tänuavaldused.....	28
Summary	29

Kirjanduse ülevaade	30
Lisad	32

Sissejuhatus

Inimtegevuse mõju vähendamiseks kliimasoojenemisele ning soov tarbida puhas õhku on suurendanud ühiskonna vajadust kasutada efektiivsemaid ja puhtamaid (heitgaasideta) energiamuundamisseadmeid [1]. Üks võimalus on kasutada kõrge elektrilise efektiivsusega pöörduvat tahkeoksiidset kütuselementi (p-TOKE). Pöörduv tahkeoksiidne kütuseelement saab töötada nii tahkeoksiidse kütuseelemendina (TOKE), mille elektriline efektiivsus on kuni 70%, kui ka elektrolüüserina (TOEL) [2].

TOKE on elektrokeemiline energiamuundamisseade, mis võimaldab kütuse (tavaliselt H_2 , CH_4 või CO) oksüdeerimisel saadava keemilise energia muundada kõrge efektiivsusega elektrienergiaks. Selle eelisteks on kõrge elektriline kasutegur, ning müra ja mehhaanilise kulumise puudumine. Lisaks ei eraldu töötades lämmastik- ega vääveloksiide [3]. TOEL on pöördrežiimis töötav TOKE, millega saab keemilisi ühendeid redutseerides salvestada näiteks ülejäävat elektrienergiat. Nii saab vee (H_2O) või süsihappegaasi (CO_2) redutseerimisel toota vastavalt vesinikku (H_2) või süsinikmonooksiidi (CO). Samuti saab vee ja süsihappegaasi segu redutseerimisel toota sünteesgaasi ($H_2 + CO$), millest on omakorda võimalik saada erinevaid vedelkütuseid [1]. TOEL-i üheks rakenduseks olekski näiteks tuulegeneraatoritest ja päikesepaneelidest ülejääva elektrienergia salvestamine [1].

Hetkel kasutatakse kommertsiaalses p-TOKE-s kütuseelektroodina peamiselt nikkeloksiidiga segatud ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidi (YSZ) või gadoliiniumiga dopeeritud tseeriumoksiidi (GDC) [3,4]. Nikliga segatud YSZ ja GDC kütuseelektroodid on suure katalüütilise aktiivsusega, odavad ning hea ioon- ja elektronjuhtivusega. Kahjuks kaasnevad nimetatud materjalidega mitmed probleemid, millest levinuimad on väävlimürgitus, kui kütuses on väävlit sisaldavaid ühendeid, ja nikkeloksiidi teke, kui hapniku osarõhk kütuseelektroodi läheduses tõuseb. Kõrgel temperatuuril nikli oksüdeerumisel oksiidiks kasvab osakese suurus 66%, mis tekitab elektroodis mehhaanilisi pingeid ning võib viia selle purunemiseni [3,5]. Selleks, et vältida niklist tulenevaid probleeme, uuritakse ja kasutatakse metallilise nikli vabasid, segajuhtmaterjalidel põhinevaid elektroode, millest levinuimad on $La_{0,7}Sr_{0,3}TiO_{3-\delta}$ ja $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$ põhinevad materjalid [6].

Bakalaureusetöö eesmärgiks oli $La_{0,25}Sr_{0,25}Ca_{0,4}Ti_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ (kus $x = 0,02; 0,05; 0,1; ja 0,2$) kütuseelektroodimaterjalide valmistamine ning saadud materjalide füüsikaline ning elektrokeemiline karakteriseerimine kütuseelemendi režiimis. Antud töös kasutati

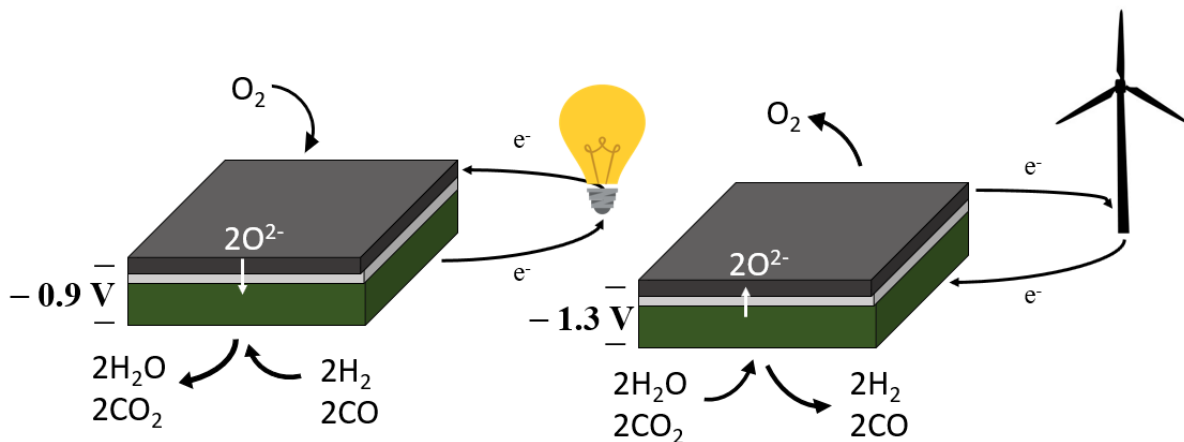
analüüsimiseks röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD) ning elektrokeemilise impedantspektroskoopia (EIS) meetodeid. Lisaks tehti kõigile materjalidele *in situ* tingimustel röntgendifraktsiooni mõõtmine. Võrdluseks sünteesiti $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{TiO}_{3-\delta}$ elektrod, et hinnata Ni-lisandi mõju elektroodi katalüütilisele aktiivsusele ja keemilisele stabiilsusele.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Pöörduv tahkeoksiidne kütuseelement (p-TOKE)

Pöörduv tahkeoksiidne kütuseelement on elektrokeemiline energiamuundamiseseade, mis võib töötada tahkeoksiidse kütuseelemendi- (TOKE) või tahkeoksiidse elektrolüüseri (TOEL) režiimis. p-TOKE ühikrakk koosneb elektrolüüdist ning kütuse- ja hapnikuelektroodidest [1].

Kütuseelemendirežiimis saab kütust oksüdeerides elektrit [7]. Tavaliselt kasutatakse kütusena sünteesgaasi, metaani, vesinikku või süsinikmonooksiidi [8]. TOKE töötemperatuur on 600-1000 °C [9]. Elektroode nimetatakse vastavalt nendel toimuvatele reaktsioonidele kas anoodiks (oksüdeerimine) või katoodiks (redutseerumine). Kütuseelemendirežiimis toimub kütuseelektroodil oksüdeerimine (anood) ja hapnikuelektroodil redutseerumine (katood). Elektrolüüsirežiimis toimub kütuseelektroodil redutseerumine (katood) ja hapnikuelektroodil oksüdeerumine (anood) [1].



Joonis 1. TOKE ja TOEL-i tööpõhimõtte skeem

Kütuseelemendirežiimis toimub hapnikuelektroodil järgnev redutseerumisreaktsioon:



Oksiidioonid liiguvad katoodilt läbi elektrolüüdi anoodile, kus leiab aset kütuse oksüdeerumine. Vesinikkütuse puhul toimub järgnev reaktsioon:



Elektrolüüsirežiimis toimuvad pöördreaktsioonid. Kütuseelektroodil redutseeritakse vesi vesinikuks ning läbi elektrolüüdi liikunud oksiidioonid oksüdeeruvad katoodiruumis

1.2 Elektrolüüt

Tahkeoksiidse elemendi elektrolüüt peab olema töötemperatuuril hea ioonjuht ja ei tohi olla elektronjuht. Elektrolüüt peab olema gaasitihe, et vältida katoodi- ja anoodiruumi gaaside segunemise, ning võimalikult õhuke ja termiliselt stabiilne. Samuti peab elektrolüüt olema stabiilne nii redutseerivas kui ka oksüdeerivas keskkonnas [6].

Tänapäeval on üks enim kasutatavaimaid elektrolüüdimaterjale ütriumoksiidiga dopeeritud tsirkooniumoksiid (YSZ). Dopeerimine tähendab ühe katiooni vahetamist teise katiooniga ning YSZ puhul vahetatakse Zr^{+4} katioonid osaliselt Y^{+3} katioonidega, millel on väiksem laeng ja selle tõttu tekivad materjali kristallivõresse oksiidioonivakantsid – katioonide summaarse laengu vähenemise kompenseerimiseks peab iga kahe võresse lisandunud Y^{+3} kohta eralduma üks O^{2-} , mis suurendab elektrolüüdi ioonjuhtivust. Kröger-Vinki tähistuse järgi leiab YSZ puhul oksiidioonivakantside teke aset järgnevalt [10]:



kus Y'_{Zr} on ZrO_2 kristallivõres Zr-i positsioonil Zr^{4+} asendav Y^{+3} ioon, positsioonilaenguga -1 , V_o on oksiidioonivakants, positsioonilaenguga $+2$, O_o^\times on kristallivõres olev oksiidioon, positsioonilaenguga 0 .

Järelikult saadakse kahe lisatud Y^{+3} iooni kohta üks oksiidioonivakants ehk $2[\text{Y}'_{\text{Zr}}] = [\text{V}_\text{o}]$. Samuti aitab dopeerimine kõrgetel temperatuuridel elektrolüüdil säilitada juhtivat kuubilist faasi. [6].

Lisaks YSZ kasutatakse elektrolüüdimaterjalina ka dopeeritud tseeriumoksiidi. Fluoriitne kristallstruktuur võimaldab elektrolüüdimaterjalile vajalikku kõrget ioonjuhtivust, mida on võimalik tseerium(IV)oksiidi gadoliiniumoksiidiga dopeerides veelgi suurendada – Ce^{+4} asendatakse Gd^{+3} iooniga ning tulemusena suureneb oksiidioonivakantside arv sarnaselt YSZ juures toodud reaktsioonile [11].

Elektrolüüdimaterjalide puhul on oluline keemiline stabiilsus, sobiva materjali valikul tuleb arvestada võimalikke reaktsioone kütuse- ja hapnikuelektroodimaterjalidega ning soovimatute kristallifaaside teket. Näiteks võib elektroodimaterjalidest pärit strontsium reageerida YSZ-ga, moodustades halva ioonjuhtivusega $SrZrO_3$. Tihti kasutatakse strontsiumi migratsiooni aeglustamiseks lahendust, kus elektrolüüdi pool, mis on kontaktis strontsiumit sisaldava elektroodiga kaetakse GDC kihiga. Reaktsiooni toimumiseks peab strontsium liikuma läbi GDC kihi, mis aeglustab mittejuhtiva $SrZrO_3$ faasi tekkimist [12].

1.3 Kütuseelektrood

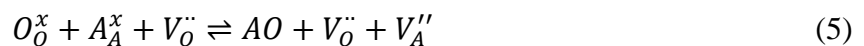
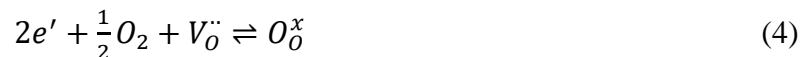
Kütuseelektrood peab olema hea elektron- ja ioonjuht ning kütuse oksüdeerimisreaktsiooni suhtes suure katalüütilise aktiivsusega [6]. Peamiselt jaotatakse kütuseelektroodid kahte kategooriasse: metall-keraamilised komposiidid ja segajuhtmaterjalid. Enamlevinud metall-keraamilised komposiidid on varemmainitud Ni-YSZ ja Ni-GDC [4]. Metall-keraamiliste komposiitidel tuleb elektronjuhtivus metallilisest niklist ja oksiidioonjuhtivus elektrolüüdimaterjalist. Elektrokeemilise reaktsiooni toimumine on limiteeritud kolmefaasipiirpinna suuruse ehk keraamika, gaasifaasi ning metallipiirpinna kokkupuutepinna pikkusega.

Nikkel-keraamika on oma heade omaduste tõttu komertsiaalsesetes süsteemides enimlevinud TOKE anoodimaterjal, kuigi uuritakse ka täisekeraamilisi materjale [4]. Ni-keraamika (põhiliselt Ni-YSZ ja Ni-GDC) on kõrge katalüütilise aktiivsusega, hea elektron- ja ioonjuhtivue ning madal hinnaga. Ni-keraamikal on ka puudusi: (1) töötingimustel kasvavad nikli terad, mistõttu väheneb elektroodi aktiivsus, (2) väävli- ja fosforiühendid "mürgitavad" Ni-elektroodi (3) puhast süsivesinikku kütusena kasutades sadeneb süsinik Ni-pinnale [3]. Probleemiks on ka nikli oksüdeerumine nikkeloksiidiks kõrgel temperatuuril, kõrge hapniku osarõhu juures ning redutseerumine tagasi niklikuks madalal temperatuuril ja osarõhul. Nikkeloksiidi redutseerimisprotsessi ajal väheneb osakeste ruumala 40% ja tagasi oksüdeerumisel kasvab 66%. Sellised ruumalamuutused rikuvad elektroodi mikrostruktuuri ja võivad lõppeda elektroodi delamineerumise või elektrolüüdi mõranemisega. Pidev nikli

terakeste ruumala muutus ning mikrostruktuuri degradeerumine on eriti suureks probleemiks just anoodkandvate elementide puhul [3].

Segajuhtmaterjalidel on korraga nii oksiidioon- kui ka elektronjuhtivad, mistõttu saab selliste materjalide korral elektrokeemiline reaktsioon toimuda kahefaasi- ehk segajuhtmaterjali ning gaasifaasi piirpinnal. Enamlevinud kütuseelektroodina kasutatavad segajuhtmaterjalid on perovskiitse (ABX_3) kristallstruktuuriga $La_{0,7}Sr_{0,3}TiO_{3-\delta}$ ja $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$, kus A ja B on väga erinevate suurustega katioonid ning X on anioon [13]. Segajuhtmaterjalide eeliseks metall-keraamiliste ees on väiksem väävli ja süsiniku sadenemine, pikem rekokstsüklile eluiga ning kõrgem stabiilsus hapnikuosarõhu muutuste suhtes. Keraamiliste perovskiitse struktuuriga materjalide puuduseks on võrdlemisi madal elektronjuhtivus [14].

$SrTiO_3$ -le põhinevate segajuhtmaterjalide uurimine on muutumas järjest populaarsemaks [5, 12, 13]. Uuritud on ka heaioonjuhtivusega ja keemiliselt stabiilseid $La_{0,2}Sr_{0,25}Ca_{0,45}TiO_{3-\delta}$ ja $La_{0,7}Sr_{0,3}TiO_{3-\delta}$ kütuseelektroodimaterjale [13]. Perovskiitsetes materjalides on võimalik tekitada A positsiooni defitsiiti ja nii tähistatakse näiteks 10 % defitsiiti $A_{0,9}BX_3$. Samuti võib A positsiooni defitsiiti väljendada A^- ja sellisel juhul kasutatakse $La_{0,2}Sr_{0,25}Ca_{0,45}TiO_{3-\delta}$ asemel näiteks lühendit $LSCT_{A^-}$. A positsiooni defitsiit parandab elektronjuhtivust, mis on tuletatav võrrandist:



kus e' on elektron, $V_O^{\bullet\bullet}$ oksiidioonvakants positsioonilaenguga +2, V_A'' A-positsiooni vakants positsioonilaenguga -2, AO A-positsiooni katiooni oksiid, A_A^x A-positsiooni katioon neutraalse positsioonilaenguga, ning O_O^x kristallivõres asuv oksiidioon positsioonilaenguga 0 [15].

Vastavalt Le Chatelier' printsiibile nihkub A-positsiooni defitsiiti (V_A'') suurenedes mõlema võrrandi tasakaal vasakule poole ning elektronjuhtivus suureneb. Samuti on täheldatud, et hapnikioonvakantside kontsentratsiooni kristallivõres on võimalik B-positsiooni dopeerides suurendada [15].

1.4 Hapnikuelektrood

Hapnikuelektrood peab olema hea elektronjuhtivusega ning hapniku redutseerimisreaktsiooni suhtes katalüütiliselt aktiivne. Algselt kasutati katoodimaterjalina plaatinat, mis on kulukas ja ebapraktiline. Tänapäeval kasutatakse hapnikuelektroodina perovskiitse kristallstruktuuriga materjale, näiteks LaCoO_3 ja LaMnO_3 [6].

Enamike perovskiitsete materjalide kasutamine YSZ elektrolüüdiga viib hapnikuelektroodi degradeerumiseni, mis on põhjustatud katoodi reageerimisest elektrolüüdiga, ning mille tulemusena tekib halva ioonjuhtivusega $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [6]. Strontsiumiga dopeeritud materjali korral võib tekkida vaheühendina varemmainitud SrZrO_3 [16]. Nimetatud probleemide vältimiseks tekitatakse katoodi kristallstruktuuri A-positsiooni defitsiiti [6]. Samuti kasutatakse strontsiumi difusiooni vähendamiseks varasemalt mainitud GDC barjäärkihti. Barjäärikiht on hea lahendus TOKE kasutamisele temperatuuridel 600 - 1000 °C, mis on enamlevinud segajuhtmaterjalide töötemperatuur. Kui tõsta töötemperatuur 1200 °C või kõrgemaks, siis GDC barjäärkiht enam ei tööta, sest strontsiumi liikuvus on liiga suur ning läbib barjääri [12].

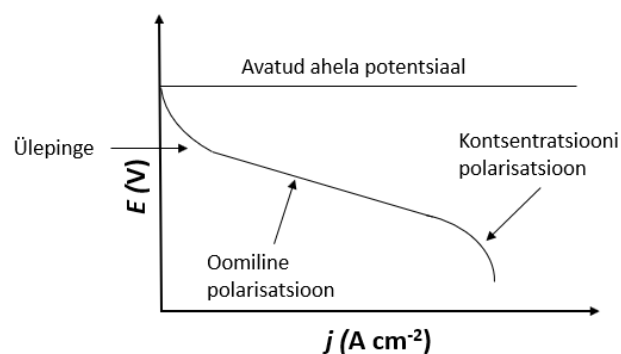
1.5 Polarisatsioon

Elektroodireaktsioon toimub, kui elektroodi läbib kindla tugevusega alalisvool, millele vastab kindel elektroodipotentsiaali nihe tasakaalupotentsiaali suhtes. Elektroodipotentsiaali nihe tasakaalupotentsiaali suhtes tekib, kui elektroodidel toimuvad pärisuunaliste ning vastassuunaliste elektroodiprotsesside kiirused pole enam võrdsed, vaid on nihutatud ühes suunas. Polarisatsiooniks nimetataksegi elektrivoolu põhjustatud elektroodipotentsiaali nihet.

$$\Delta E = E - E_t, \quad (6)$$

kus ΔE on polarisatsioon, E on tööpotsentsiaal ja E_t on elektroodi tasakaalupotentsiaal [17].

TOKE puhul eksisteerib kolm polarisatsioonipiirkonda: 1) ülepinge, kus difusioon on kiire ja limiteerivaks protsessiks on elektroodiprotsessi kiirus, 2) oomiline polarisatsioon, mis tuleneb süsteemi summaarsest takistusest ja 3) kontsentratsioonipolarisatsioon, mis on tingitud osakeste difusiooni aeglusest ja sellest tingitud kontsentratsiooni muutumisest elektroodil [17].



Joonis 2. TOKE polarisatsioonikõver. Nooltega on osutatud kolmele erinevale voolu mõjul rakupotentsiaali langemise piirkonnale (ülepinge piirkond, oomilise polarisatsiooni piirkond ning kontsentratsiooni polarisatsiooni piirkond).

Ülepinge sõltub täielikult elektroodireaktsioonist ehk kütuseelemendi puhul anoodi ja katoodi efektiivsusest ja kütusest. Vesinikku kütusena kasutades on näidatud järgmisi limiteerivaid etappe:

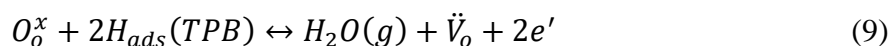
- 1) Vesiniku adsorptioon:



- 2) Vesiniku difusioon kolmeefaasipiirpinnale (TPB):



- 3) Elektrokeemiline reaktsioon Kröger-Vinki tähistuste järgi:



kus H_{ads} on adsorbeerunud vesiniku aatom, H_{TPB} kolmefaasi piirpinnale difundeerunud vesinik, O_o^x kristallivõres olev oksiidioon positsioonilaenguga 0, \dot{V}_o oksiidiooni vakants positsioonilaenguga +2, ning e' elektron [18]

Oomiliseks polarisatsiooniks nimetatakse rakupinge vähenemist, mis on tingitud elemendi elektrilisest takistusest. Tahkeoksiidse kütuseelemendi puhul moodustavad elektrilise takistuse elektrolüüt, anood, katood ja elektrilised kontaktid. Enamasti on limiteerivaks elektriliseks takistuseks elektrolüüt [19].

Kontsentratsioonipolarisatsioon on iseloomulik kõrgetele voolutihedustele ja tekib, kui elektroodidel toimuvad reaktsioonid on massiülekandest oluliselt kiiremad [19].

1.5 Elektrokeemiline impedantspektroskoopia

Elektrokeemiline impedantspektroskoopia (EIS) on elektrolüüdis, elektroodidel ning gaasi ja elektroodi piirpinnal toimuvate protsesside karakteriseerimiseks kasutatav elektrokeemiline meetod. Elektrokeemilises impedantspektroskoopias rakendatakse uuritavale süsteemile vahelduvpotentsiaali, mis põhjustab ajas muutuvat vahelduvvoolu [20]. Süsteemile rakendatav potentsiaal avaldub:

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

kus U_t on vahelduvpotentsiaal, U_0 vahelduvpinge amplituudväärtus, t ajahetk, $\omega = 2\pi f$ faasinurk ning f sagedus.

Kui rakendatud pinge on sinusoidaalne, siis on tekkiv vool samuti sinusoidaalne ja omab kuju:

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

kus I_0 on voolu amplituudväärtus ja φ faasinihe. Z_t ehk impedants on avaldatav vastavalt:

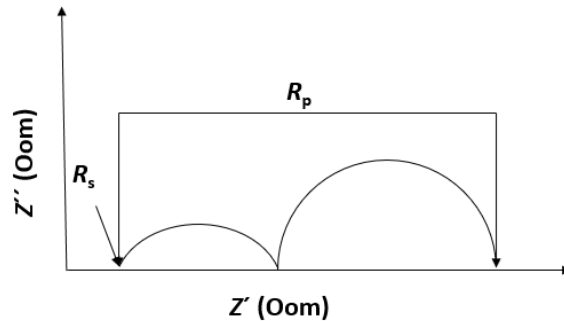
$$Z_t = \frac{U_t}{I_t} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)}, \quad (12)$$

Erinevatel sagedustel süsteemi ergastava signaali vastust mõõtes, on võimalik arvutada summaarse impedantsi reaali- ja imaginaarosa ning esitada kujul:

$$Z_\omega = Z'_\omega + Z''_\omega, \quad (13)$$

kus $i = \sqrt{-1}$, Z' on realtakistus ja Z'' impedantsi imaginaaros[20].

Kui impedantsi reaalosa kujutada x-teljel ja imaginaaros y-teljel, saadakse Nyquisti graafik (joonis 3).



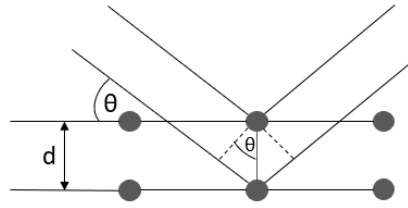
Joonis 3. Nyquisti graafik, kus Z'' on imaginaartakistus, Z' on realtakistus, R_s on järjestiktakistus, R_p polarisatsioonilinetakistus.

1.6 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD)

Röntgendifraktsioonanalüüs on analüüsimeetod, millega saab määrata kristalliidi struktuuri. Analüüsis kasutatava röntgenkiirguse ($\lambda = 0,03\text{-}3 \text{ nm}$) saamiseks kasutatakse peamiselt röntgentoru, kus röntgenkiirgus saadakse wolframfilamendi kuumutamisel emiteerunud elektronide kõrge pingega (20-50 kV) anoodile kiirendamisel. [21].

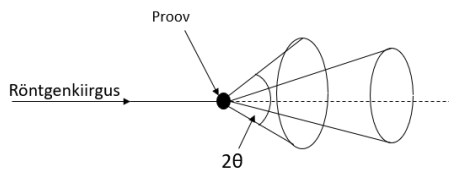
Röntgenkiirgus koosneb karaktersest kiirgusest ja pidurduskiirgusest (saksa keeles *bremsstrahlung*). Pidurduskiirgus tekib elektroni möödumisel aatomituumast, mille tulemusena see aeglustub ning kiirgab energiate vahe kvandina.. Karakteristlik kiirgus tekib, kui kõrgemalt kihilt elektron tuleb sisekihilt välja löödud elektroni asendada. Olenevalt kõrgema kihi asukohast läheb elektron sisekihti liikudes madalamale energiatasemele ning energiate vahe kiiratakse K_α ja K_β kiirgusena. Meetodis kasutatakse tavalisel K_α kiirgust, sest selle lainepikkuse väärtus on täpselt teada ning kõrgema intensiivsusega kui K_β . Ülejäänud kiirgused filtreeritakse välja [21]. Detektorisse jõuavad proovist väljuvad kiired, mille langemisnurk rahuldab Braggi tingimust:

$$n * \lambda = 2d \sin(\theta) \quad (14)$$



Joonis 4. Röntgenkiirguse peegeldumine kristalliidi tasapinnalt vastavalt Braggi seadusele , kus n on täisarv, λ lainepikkus, d aatomtasandite vaheline kaugus ja θ röntgenkiirguse langemisnurk [21].

Polükristallsete ainete pulberproovid sisaldavad palju väikseid üksteise suhtes juhuslikult paigutunud kristallite. Röntgenkiirgust peegeldavad ainult need kristallide aatomtasandid, mis täidavad Braggi tingimust [21]. Peegeldunud kiired moodustavad 2θ nurga nagu on näidatud joonisel:



Joonis 5. Pulbrilise proovi koonused difraktsiooni eksperimendil.

1.7 Röntgenfluorestsents-spektromeetria (XRF)

XRF meetodiga saab määrata tahkete proovide elemendilist koostist. Tegemist on ühe enamlevinuma meetodiga tahkete proovide keemilise koostise määramiseks. Proovi tabades lööb röntgenkiirgus aatomi sisemistelt elektronkihtidelt välja fotoelektrone, mis asendatakse kõrgemate kihtide elektronidega, millel on kõrgem energia. Kirjeldatud protsessi tulemusena tekib karakteristliku lainepikkusega kiirgus, mis sõltub aatomi ehitusest. Tekkinud karakteristlik röntgenkiirgus suunatakse edasi analüsaatorkristalli, milleks kasutatakse monokristalli. Analüsaatorkristalli nurka muutes selekteeritakse vastav lainepikkus, mis juhitakse edasi detektorisse [22].

2. Eksperimentaalne osa

2.1 Kütuseelektroodi pulbersüntees

Antud töös sünteesiti viis erineva keemilise koostisega $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSCTN_{A-}) kütuseelektroodimaterjali, kus $x_1=0$ (LSCT), $x_2=0,02$ (LSCTN2), $x_3=0,05$ (LSCTN5), $x_4=0,1$ (LSCTN10), $x_5=0,2$ (LSCTN20). Nikli katalüütilise mõju hindamiseks oli vajalik alglahuste kontsentratsioonide väga täpne määramine, sest nikli teoreetilised mooliprotsendid olid üksteistega võrdlemisi sarnased. Selleks määrati sünteesiks kasutatavate alglahuste kontsentratsioonid sobivaid meetodeid kasutades väga suure täpsusega.

Pulbersünteesi emalahuste valmistamiseks kasutati järgnevaid soolasisid: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,0%, Sigma-Aldrich), $\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ti}$ ehk titaan(IV)bis(ammoonium laktaat) (50%, vesilahus, Sigma-Aldrich), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (98%, Alfa Aesar), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99%, Merck) ja $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 99% (Alfa Aesar). Kaltsiumisoola kontsentratsioon määrati induktiivselt sidestatud plasma massispektroskoopia (ICP-MS) analüüsimeetodiga Agilent 8800 QQQ ICP-MA ning mikrolaineplasma aatomiemissioonspektromeetrit (MP-AES) 4210 MP-AES (Agilent) kasutades. Ülejäänud emalahuste massiprotsendid määrati termogravimeetriselt (TGA), kasutades masinat TG-DTA/DSC Apparatus STA 449 F3 Jupiter. Seejärel valmistati nikli ja titaani mooliprotsenti varieerides viie materjali lahused. Arvutatud emalahuste kogused lisati La, Sr, Ti ja Ni puhul kaalu (Sartorius BP 211 D) ja Ca puhul ruumala (Eppendorf Research plus single-channel) järgi. Selleks, et vältida katioonide väljasadenemist ja hõlbustada nitraatioonide redutseerimist, lisati lahusele glütsiini (99%, Sigma) 1:1 moolsuhtega. Pulbersüntees viidi läbi lahtisesse metaanileeki asetatud plaatinatiiglis. Saadud pulber särrati kõrgtemperatuurises muhvelahjus (Carbolite HTF 1700).

2.2 Anoodipastade valmistamine

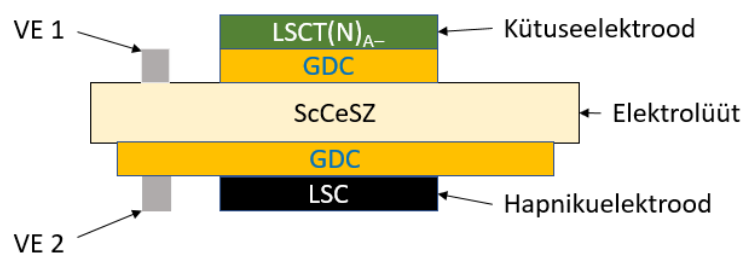
Sünteesitud LSCTN_{A-} pulbritest valmistati viis pastat. Pulber kaaluti 2 ml ruumalaga Eppendorfi tuubi ning lisati GDC10 elektrolüüdipulbrit (8-10 m^2/g) (fuelcellmaterials), α -terpinooli 96% (SAFC), tolueni (Shostka keemiliste reaktiivide tehas), S 107 (13,4% PEG (M-400), 18,8% polüvinüülbutüraal, 67,8% α -terpinool), solperse (TM) 3000 (Labrizol). Pärast kõikide ainete lisamist pandi tuub 50 minutiks 37 kHz sagedusega ultrahelivanni (Elmasonic P). Seejärel lisati viis YSZ 5,0 mm läbimõõduga keraamilist kuuli (Advanced materials). Pastat segati viie tunni vältel planetaarveskis (Fritsch Pulverisette 6) kiirusega 300 pööret minutis. Viimaks kuivatati pasta toluenist 24h jooksul 85 kraadi juures.

2.3 Ühikraku valmistamine

Elektrolüüdina kasutati kommertsiaalset 10Sc1CeSZ substraaditabletti (Kerafol, paksus 250 μm , diameeter 19 mm), mille mõlemale poolele kanti siiditrükiga poorne GDC elektrolüüdikiht (ESL Europe, type 4343) ning paagutati 1300 °C juures Carbolite HTF 1700 muhvelahjus (temperatuuriprogramm lisa.1). Seejärel valmistati iga LSCTN_A- materjaliga vähemalt 2 täiselementi. Elektrodipasta kanti siiditrükiga 0,39 cm² elektrodina GDC kihile, ning paagutati samuti Carbolite HTF 1700 muhvelahjus (temperatuuri programm lisa.1). Hapnikuelektroodi kiht kanti substraaditableti teisele poolele asuvale GDC kihile. Hapnikuelektroodi materjalina kasutati tööruhmas optimeeritud La_{0,6}Sr_{0,4}CO_{3- δ} (LSC) pastat ning töödeldi Carbolite HTF 1700 muhvelahjus (lisa 1).

2.4 Elektrokeemiline impedantspektroskoopia mõõtmine

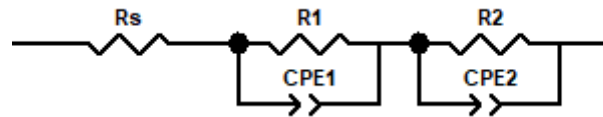
Elektrokeemilised mõõtmised teostati ProboStatTMA (NorECs AS) rakus, kasutades Solartron 1260 impedantspektromeetrit koos 1287 potentsiostaadiga. Impedantspektrid mõõdeti 10 mV vahelduvpingeamplituudiga 0.1 – 600 000 Hz sageduste vahemikus kindlatel elektrodipotentsiaalidel (OCV, -0.9 V, -0.7 V) ning gaasikeskkondades (97% H₂, 3% H₂O; 47,5% H₂, 47,5% Ar ja 3% H₂O; 9.7% H₂, 87.3% Ar ja 3% H₂O).



Joonis 6. Mõõdetava tahkeoksiidse kütuseelemendi skeem.

Hapnikuelektroodiruumis asuva võrdluselektroodi (VE 2) suhtes impedantsi mõõtes (joonis. 6) avaldusid spektris moonutused, mis olid tingitud töö ja võrdluselektroodi asumisest erineva koostisega gaasikeskkondades (gaasikonversiooniimpedants) [23]. Moonutuste vähendamiseks mõõdeti VE 2 suhtes analoogsete potentsiaali väärtuste juures kütuselektroodi impedants VE 1 suhtes. VE 1 suhtes impedantsi mõõtmiseks analoogse potentsiaali kindlaks

tegemiseks määrati vastavale VE 2 suhtes mõõdetud elektroodipotentsiaalidele (-0.9 V , -0.7 V) raku läbiv vool ning mõõdeti samadel voolu väärtustel potentsiaalivahed VE 1 ning kütuseelektroodi vahel. Mõõdetud andmetest täpsete R_s ja R_p väärtuste arvutamiseks modelleeriti Nyquisti sõltuvusi järgneva skeemiga:



Joonis 7. Impedantsi tulemuste modelleerimisskeem.

2.5 XRF standardite valmistamine

XRF standardite valmistamiseks kasutati vastavate metallide oksiide. Antud töös kasutati La_2O_3 (99,99%, Alfa Aesar), TiO_2 (99,99%, Sigma Aldrich), NiO (99,99%, Fuelcellmaterials), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99,0%, Merck), CaCO_3 (99,99%, Sigma Aldrich). Oksiidid kuumutati Carbolite HTF 1700 muhvelahjus, et vabaneda niiskusest, ning kaaluti vahetult pärast protseduuri lõppu. Kuna $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ lagunes SrO -ks, mis reageeris kuumutamiseks kasutatava Al_2O_3 tiigliga, siis asendati see platinast tiigliga. Iga standardirea jaoks kasutati ühte konkreetset oksiidi. Proovidele lisati klaasimoodustaja segu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (49,75%), LiBO_2 (49,75%), LiBr (0,5%) (Claisse) massi järgi vahekorras 9 osa klaasi ning 1 osa uuritavat materjali. Seejärel klaasistati proovid (Katanax X-300) masinas $1050\text{ }^\circ\text{C}$ juures. Proovide klaasistamine XRF analüüsis oli vajalik homogeense proovi saamiseks ning maatriksefektide vältimiseks. Standardite ja sünteesitud pulbrite klaasistatud proovide mõõtmised viidi läbi Rigaku ZSX Primus II spektromeetris.

2.6 *In situ* röntgendifraktsioonmõõtmised

LSCTN_A -röntgendifraktsioonanalüüsid teostati Bruker AXS D8 diffraktomeetriga (vasest K_α kiirgusallikas, 40 kV, 40mA; Goebel peegel, SOLLERI pilu, LynxEye 1D detektor). *In situ* mõõtmine teostati Anton Paar HTK 1200N kõrgtemperatuurset kambrit kasutades. *In situ* mõõtmise jaoks pressiti tablett 50% vastavast kütuseelektroodi pulbrist ning 50% korundist (kristalne Al_2O_3) ning paagutati temperatuuril $900\text{ }^\circ\text{C}$. Mõõtmised teostati temperatuuridel $700\text{ }^\circ\text{C}$, $750\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ ja $850\text{ }^\circ\text{C}$.

3.Tulemused ja arutelu

3.1 Kütuseelektroodi materjali keemilise koostise määramine

Töö käigus sünteesiti viis erineva keemilise koostisega $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSCTN_{A-}) kütuseelektroodi, kus $x_1=0$, $x_2=0,02$, $x_3=0,05$, $x_4=0,1$, $x_5=0,2$. Katioonide stöhiomeetria määrab materjali omadused – seetõttu oli ülioluline, et elektroodid oleks analüütiliselt täpselt valmistatud. Elektroodimaterjalide sünteesiks kasutati kuni viie erineva soola vesilahust (LSCT_{A-} puhul neli). Lahused valmistati hüdrofiilsetest sooladest, mistõttu oli tegelik lahuste kontsentratsioon sertifikaadil märgitust madalam ja tuli analüütiliste meetoditega määrata.

Pulber-sünteesiks kasutatud vesilahuste esialgsete kontsentratsioonide määramiseks kasutati MP-AES-i. Sünteesitud materjali faasipuhutuse kontrollimiseks kasutati XRD-d ning täpse keemilise koostise määramiseks XRF analüüsi. Sünteesitud pulbrite XRF-i analüüsil selgus, et titaani katioonide kontsentratsioon pulbris oli liiga kõrge, mida kinnitas ka TiO_2 lisafaas XRD difraktogrammil (lisa 5). See tähendab, et lähtelahuste kontsentratsioonid olid valesti määratud. Maatriksefektist ja pipeteerimisest (MP-AES ja ICP-MS vastavalt 10^6 või 10^9 -kordsed lahjendused) tulenevatest määramatustest saadi ICP-MS analüüsiga valed kontsentratsioonid. Eelmainitud probleemide tõttu otsustati vesilahuste kontsentratsioonide määramiseks kasutada TGA meetodit. Erandiks oli kaltsiumi vesilahuse kontsentratsioon, mis määrati MP-AES-i ning ICP-MS-iga, sest kuumutamisel reageeriks kaltsium TGA-s kasutatava alumiiniumoksiidist tiigliga. Sünteesitud elektroodi materjalides kinnitati kaltsiumi täpne kontsentratsioon XRF meetodiga.

3.2 Röntgenfluorestsents-spektrometria

Kütuseelektroodi katalüütiline aktiivsus ja ajaline stabiilsus sõltuvad suurel määral elektroodi täpselt keemilisest koostisest. Sellepärast täpsustati sünteesitud pulbrite keemilised koostised XRF-analüüsiga, kasutades alapunktis 2.5 kirjeldatud standardeid kalibratsiooniks (vaata 2.5). XRF-i maksimumide intensiivsustest arvutati kalibratsioonigraafikute (lisa 4) järgi proovis sisalduvate elementide massiprotsendid ning tegelik stöhiomeetriline koostis (tabel 1):

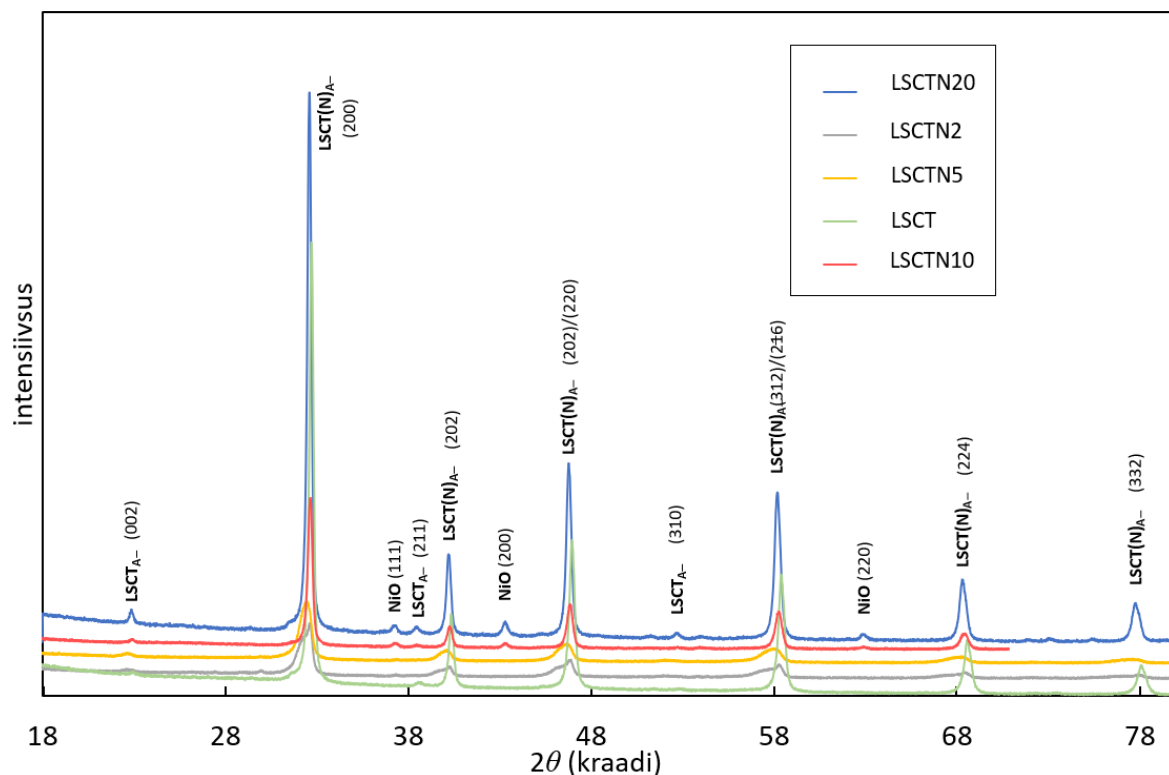
Tabel 1. XRF-i tulemused ning teoreetiline eesmärk

Pulbersünteesi eesmärk	XRF tulemus
$\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,39}\text{Ti}_{0,77}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,37}\text{Ti}_{0,92}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,26}\text{Ca}_{0,39}\text{Ti}_{0,91}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,26}\text{Ca}_{0,39}\text{Ti}_{0,94}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{TiO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,26}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_{3-\delta}$

XRF tulemustes on näha, et La ja Ni tegelikud sisaldused erinevad teoreetilisest 1% võrra. Võttes arvesse $\text{LSCT}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{A-}$ teadlikult tekitatud A positsiooni defitsiiti, on Sr määramatus 0,5%. Ca ja Ti suurim suhteline erinevus on vastavalt 1,5% ning 3%.

3.3 Röntgendifraktsioonanalüüs

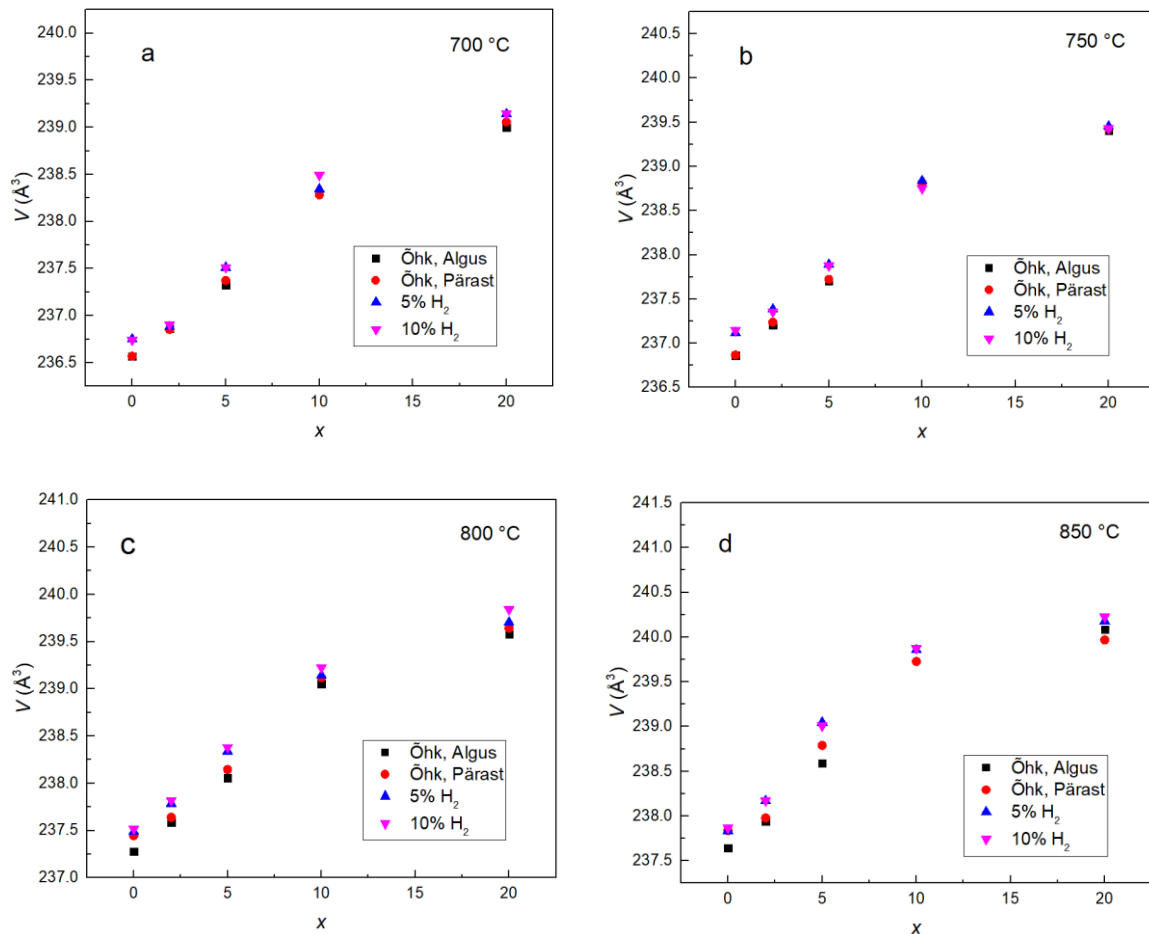
Röntgendifraktsiooni mõõtmistega karakteriseeriti sünteesitud pulbreid $\text{LSCT}_{\text{A-}}$, $\text{LSCT}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{A-}$, $\text{LSCT}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{A-}$, $\text{LSCT}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{A-}$, $\text{LSCT}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{A-}$ faasid.



Joonis 8. Difraktogrammid $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ pulbritest õhu keskkonnas. Graafikul on märgitud tekstiga maksimumide peale faasid ning sulgudes lisatud Milleri indeksid.

Joonisel on näha kõigi LSCT(N)_A-pulbrite toatemperatuuril õhu keskkonnas mõõdetud röntgendifraktogrammid. Joonisel on k_{02} maksimumid maha lahutatud ning sulgudes antud võretasandeid tähistavad Milleri indeksid. LSCTN20 ja LSCTN10 pulbrites on lisaks õigetele faasidele näha ka NiO faasi. See tähendab, et kogu nikkel pole elektroodimaterjali B-positsioonis, vaid esineb ka NiO-i kujul. NiO piikide väiksed pindalad viitavad faasi madalale kontsentratsioonile pulbris.

3.4 *in situ* XRD

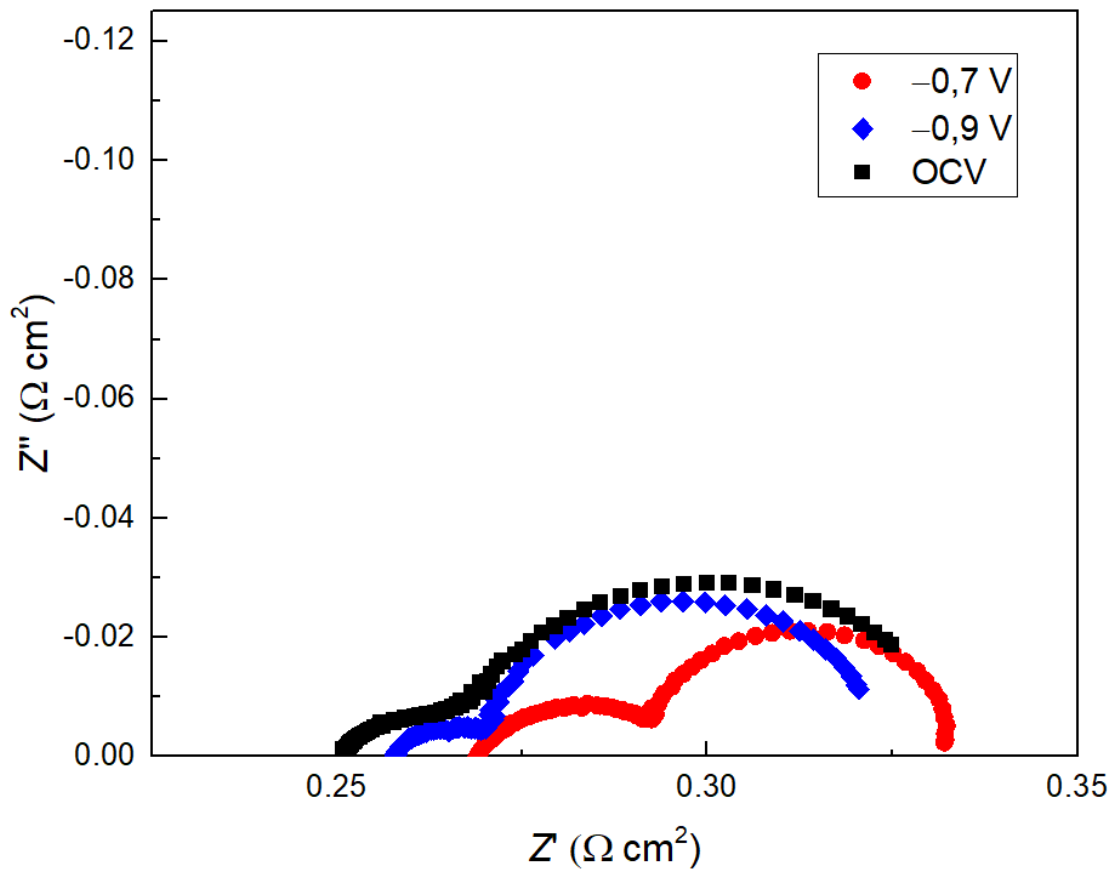


Joonis 9. Ühikraku ruumala muutus sõltuvalt nikli sisaldusest $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ elektroodis. Mõõtmised on teostatud erinevatel temperatuuridel 700 °C (a), 750 °C (b), 800 °C (c) ja 850 °C (d) ning erinevates keskkondades (toodud legendil).

Joonisel 9 on näha, et nikli sisalduse kasvamisel B positsioonis suureneb ka ühikraku ruumala, mis on põhiliselt tingitud katioonide suuruse erinevusest – Ni^{2+} katioonil on suurem ioonraadius, kui Ti^{4+} või Ti^{3+} katioonil. Samuti on näha, et ühikraku ruumala kasvab redutseerivas keskkonnas kõikidel sünteetitud materjalidel, mis on tingitud katioonide (põhiliselt titaani) positiivse laengu vähenemisest. Kokkuvõtlikult järeldub, et suhtelised ruumala muutused on suuremad, kui niklit on vähem B positsioonis.

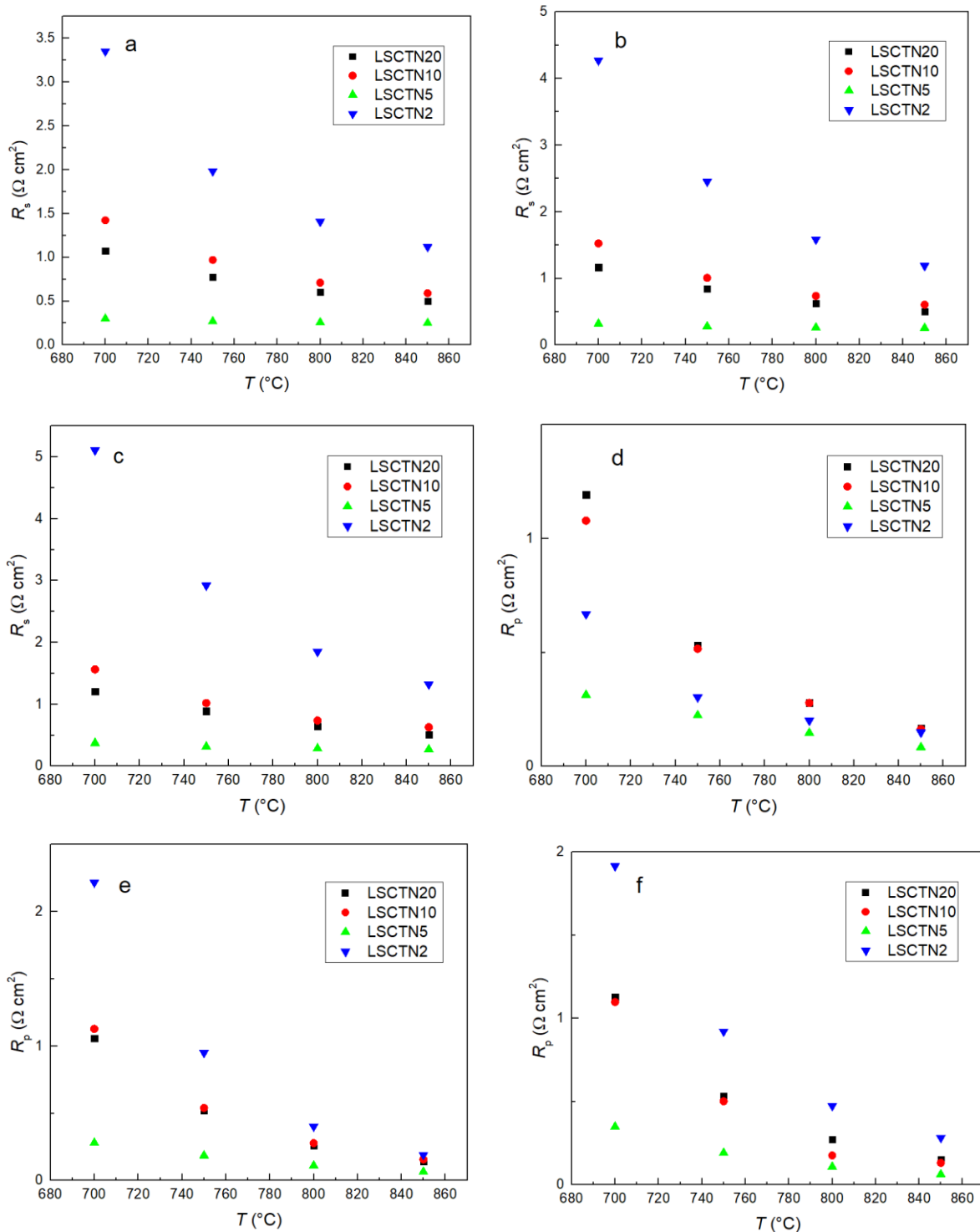
Kui võrrelda materjalide ühikraku võreparameetreid õhu käes enne (mustad ruudud) ja pärast (punased ringid) redokstsükli, võib järeldada, et kristallograafilised muutused on suures osas aga siiski mittetäielikult pöörduvad (joonis 9). Jooniselt 9 on näha, et materjalide ruumala on redokstsükli järgselt kõrgem, ning see tähendab, et kuigi redutseerivates tingimustes toimus võre paisumine, siis oksüdeerivas gaasikeskkonnas tõmbus see osaliselt kokku tagasi. Siiski ei taastunud ühikraku ruumala esialgsele väärtusele, ning pärast esimest redutseerumist ja uuesti oksüdeerimist oli ühikraku ruumala kõrgem. Edasised redokstsüklid LSCT(N)-i ühikraku ruumala õhu käes enam ei mõjutanud. Mida kõrgem temperatuur ja mida vähem niklit, seda suurem oli ühikrakku paisumine õhult vesinikku üle minnes. Kuna Ti^{4+} iooni oksüdatsiooniaste saab redutseerumisel muutuda nii +3 kui ka +2 peale, paisub see redutseerivas keskkonnas rohkem kui Ni^{2+} . Ni^{2+} katioon saab redutseeruda metalliliseks niklikuks, mis tähendaks nikli LSCT(N) võrest välja sadestumist, mida antud töö *in situ* XRD katsetes ei täheldatud. Kahjuks ei olnud ohutuse tõttu võimalik mõõta kõrgemat H_2 kontsentratsiooni kui 10% ning suure tõenäosusega oleks 97% vesiniku atmosfääris võre paisumine veelgi suurem. Järeldub, et nikliga dopeerimine vähendab LSCT(N)-i ruumalalisi muutusi gaasikeskkonna vahetades.

3.4 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopiline mõõtmine



Joonis 10. Nyquisti sõltuvused LSCTN5 anoodil 850 °C juures 97% H₂ keskkonas. Kõverad on mõõdetud erinevate polarisatsioonide juures (OCV, -0.9 V, -0.7 V).

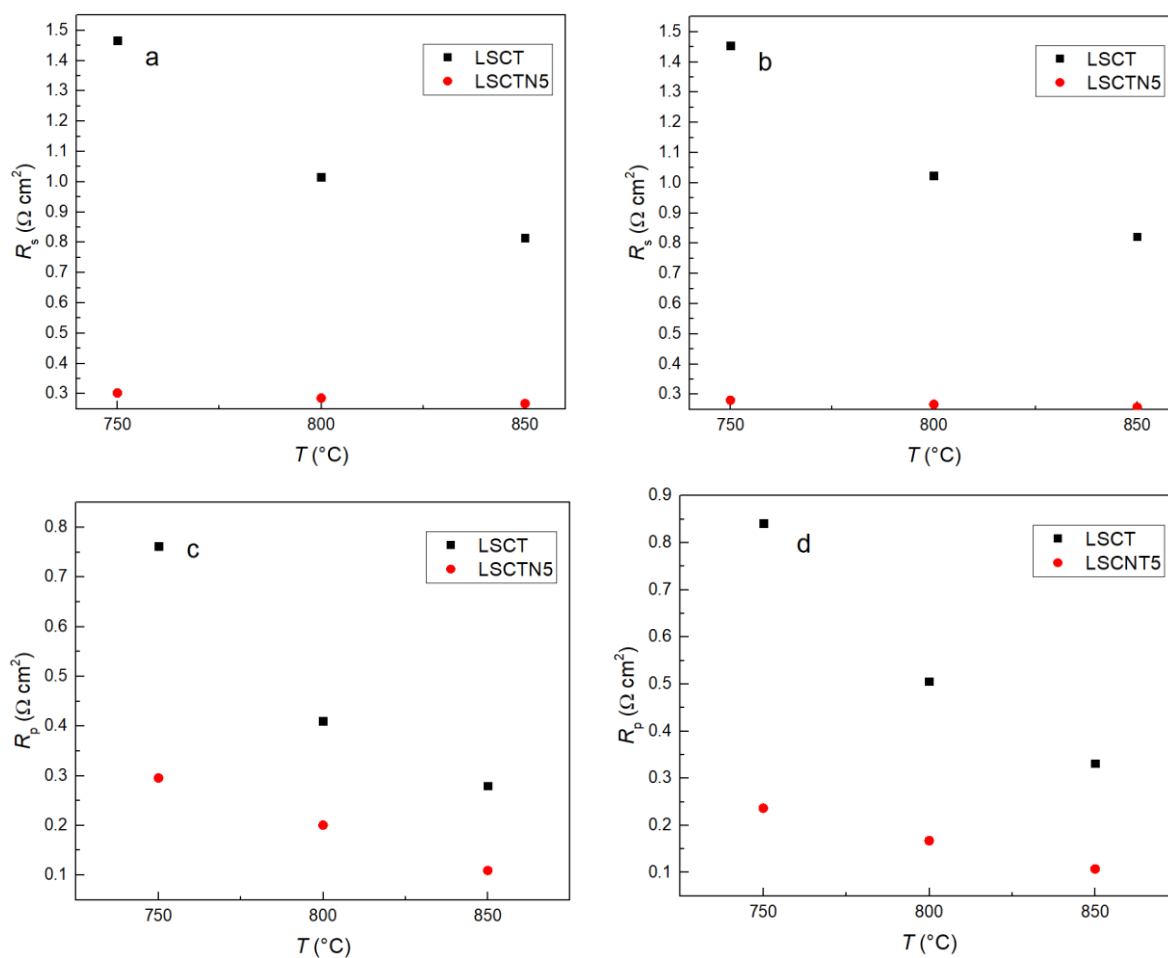
Joonisel 10 on näha, et Nyquisti graafikul on kaks visuaalselt eristuvat poolkaart ja sellepärast kasutatakse modelleerimisel joonisel 7 kirjeldatud modelleerimisskeemi. OCV korral on R_s 0,25 ja R_p 0,084 $\Omega \text{ cm}^2$ ning töötingimustel (-0,9 V) on R_s 0,26 $\Omega \text{ cm}^2$ ja R_p 0,065 $\Omega \text{ cm}^2$. Töötingimustel kasvab R_s võrreldes avatud ahelaga, sest hapniku osarõhk töötingimustel kasvab ning vastavalt valemile 4 ja 5 peab ka elektroodi takistus kasvama. R_p väheneb elektroodi polariseemisel, sest protsesside aktivatsioonienergia muutub, vastavalt Butler-Volmeri võrrandile [24, 25].



Joonis 11. R_s ehk järjestik- (a, b, c) ja R_p ehk polarisatsiooniline (d, e, f) takistus 97% H_2 keskkonnas elektroodidel LSCTN2, LSCTN5, LSCTN10, LSCTN20. Mõõtmised viidi läbi OCV ehk avatud potentsiaali (a, d), $-0,9$ V (b, e) ning $-0,7$ V (c, f) juures.

Joonisel 11 on näha, et kõikidel mõõdetud tingimustel (OCV, $-0,9\text{ V}$, $-0,7\text{ V}$ kui ka kõikide mõõdetud temperatuuride juures) on katalüütiliselt aktiivseim elektroodimaterjal LSCTN5. Samuti on näha, et LSCTN10 ja LSCTN20 käituvad sarnaselt nii avatud ahela kui ka töötingimustes. LSCTN20 madalamad R_s väärtused võrreldes LSCTN10 võivad olla tingitud kõrgemast metallilise nikli kogusest ja seetõttu paremast katalüütilisest aktiivsusest. Viimast kinnitab ka XRD difraktogramm joonisel 8, millel on mõlemal pulbril näha NiO faasi, mis viitab vaba metallilise nikli olemasolule tööolukorras. Dopeeritud materjalidest mõõdeti kõrgeimad takistused LSCTN2 materjalil.

Kõigist materjalidest näitas töötingimustel parimat ajalist stabiilsust LSCTN5, kus 120 tunniga kasvas R_s vaid 2,2% ja R_p hoopis vähenes 17,4%. Sarnast R_p vähenemist on dopeeritud SrTiO_3 materjalide korral täheldanud ka Savaniu ja Irvine [26].



Joonis 12. R_s ehk järjestiktakistus(a, b) ja R_p ehk polaristatsiooniline takistus (c, d) 50% H_2 keskkonnas elementidel LSCTN5 ja LSCTN. Mõõtmised viidi läbi OCV ehk avatud potentsiaali (b, d), $-0,9$ V (a, c) ning juures.

Dopeerimise mõju hindamiseks materjali elektrokeemilisele aktiivsusele ja stabiilsusele, valmistati ka nikli lisandita LSCT materjal, mida võrreldi katselistest iseärasustest tingituna 50% H_2 keskkonnas. Kõrgema H_2 kontsentratsiooniga (97% H_2 3% H_2O) gaasikeskkonnas pole LSCT kütuseelektroodi veel suudetud mõõta materjali mõranemise ja delamineerumise tõttu. Suurt pöördumatut paisumist LSCT korral oli ka näha *in situ* XRD mõõtmistest (joonis 9), mis on suure tõenäosusega ka elektroodi purunemise põhjuseks. Samas on 50% H_2 ning õhukeskkonna mõõtmiste tulemusest võimalik öelda, et B-positsiooni dopeeritud nikkel vähendab järjestik- ning polarisatsioonilise takistuse väärtusi nii avatud ahela kui ka töötingimustel.

Kokkuvõte

Töö käigus sünteesiti viis $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (kus $x = 0, 0,02; 0,05, 0,1; \text{ja } 0,2$) kütuseelektroodimaterjali, mida karakteriseeriti XRD, XRF, *in situ* XRD ning elektrokeemilise impedantsspektroskoopia meetodeid kasutades. Töö käigus uuriti nikliga dopeerimise mõju $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{TiO}_{3-\delta}$ perovskiitse kristallstruktuuriga kütuseelektroodimaterjali elektrokeemilistele ja struktuursetele omadustele.

Töö esimeses faasis määrati XRF meetodiga iga kütuseelektroodimaterjali täpne keemiline koostis. Seejärel kinnitati XRD analüüsiga sünteesi tulemusena saadud materjalide õiges faasiline koostis. Kõrge nikli sisaldusega $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ja $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ materjalide puhul tekkisid difraktogrammidele NiO maksimumid, viidates osalisele nikli väljasadenemisele elektroodimaterjali B positsioonist. *In situ* XRD mõõtmiste käigus selgus, et antud materjalide ühikrakkude paisumine redutseerivas keskkonnas on osaliselt pöördumatu ning kõrgematel vesiniku kontsentratsioonidel väiksema nikli sisaldusega materjalid paisuvad rohkem. EIS mõõtmisel selgus, et ajaliselt stabiilseim ja väikseimate järjestik- (R_s) ja polarisatsioonilise takistuste (R_p) väärtustega materjal oli $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, millel mõõdeti avatud ahela tingimustel R_s ja R_p väärtusteks vastavalt 0,25 ja 0,084 $\Omega \text{ cm}^2$.

Tänuavaldused

Soovin tänada Tartu Ülikooli geoloogia osakonna vaneminseneri Jaan Aruvälja ning professorit Kalle Kirsimäed XRD ja XRF mõõtmiste abistamise eest. Samuti soovin tänada Jaak Nerutit TGA mõõtmiste eest ja Eliise Tammekivi abi eest kontsentratsioonide määramisel. Kõige enam sooviksin tänada oma juhendajaid Ovet ja Martinit. Tänan Martinit, et aitasid mind töö kirjutamisel keelelise osaga ning tegid kontoris töötamise lõbusaks. Ovele olen siiralt tänulik selle eest, et sa mind juhendatavaks võtsid ning innukalt õpetasid. Suurepärane juhendaja, soovitan! Viimaks sooviks tänada kogu füüsikalise keemia kirjut ansamblit, et tegite selle töö tehtavaks.

Summary

Five $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.02; 0.05; 0.1$ and 0.2) based fuel electrode materials were synthesized. Materials were characterized using XRD, XRF, in situ XRD electrochemical impedance spectroscopy methods. The effect of nickel doping on the electrochemical and structural properties of LSCT fuel electrode material was analysed.

In the first part of the thesis, the exact chemical composition of each fuel electrode material was determined using XRF. The correct phase composition of the synthesized materials was confirmed with XRD analysis. NiO maxima appeared in the XRD diffractograms in case of the materials with high nickel concentration (LSCTN10 and LSCTN20), indicating partial exsolution of nickel from the B position of the electrode material. *In situ* XRD measurements revealed that the unit cell expansion of these materials in a reducing atmosphere is partially irreversible. At higher hydrogen concentrations, materials with lower nickel content showed larger changes in unit cell volume. EIS measurements revealed that the LSCTN5 material showed the highest stability and the lowest series (R_s) and polarization resistance (R_p) values (R_s and R_p values of 0.25 and $0.084 \Omega \text{ cm}^2$, respectively, at open circuit conditions).

Kirjanduse ülevaade

- [1] M. B. Mogensen *et al.*, "Reversible solid-oxide cells for clean and sustainable energy," *Clean Energy*, no. October, pp. 1–27, 2019.
- [2] F. D.F. Chuahy and S. L. Kokjohn, "Solid oxide fuel cell and advanced combustion engine combined cycle: A pathway to 70% electrical efficiency," *Appl. Energy*, vol. 235, no. July 2018, pp. 391–408, 2019.
- [3] A. Faes, A. Hessler-Wyser, A. Zryd, and J. Van Herle, "A review of RedOx cycling of solid oxide fuel cells anode," *Membranes (Basel)*, vol. 2, no. 3, pp. 585–664, 2012.
- [4] T. L. Skafte, J. Hjelm, P. Blennow, and C. Graves, "Reactivating the Ni-YSZ electrode in solid oxide cells and stacks by infiltration," *J. Power Sources*, vol. 378, no. January, pp. 685–690, 2018.
- [5] O. Korjus, J. Aruväli, I. Kivi, M. Kodu, E. Lust, and G. Nurk, "Simultaneous *operando* characterization of crystallographic and electrochemical properties of Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} solid oxide fuel cell anode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 13, pp. F1043–F1050, 2018.
- [6] S. Yoo *et al.*, *Structural, electrical and electrochemical characteristics of La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{1-x}Nb_xO_{3-δ} as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells*, vol. 4, no. 36. 2014.
- [7] O. M. Pecho *et al.*, "3D microstructure effects in Ni-YSZ anodes: Prediction of effective transport properties and optimization of redox stability," *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 9, pp. 5554–5585, 2015.
- [8] C. Graves, S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, S. B. Simonsen, and M. B. Mogensen, "Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 2, pp. 239–244, 2015.
- [9] P. Blennow *et al.*, "Development of planar metal supported SOFC with novel cermet anode," *ECS Trans.*, vol. 25, no. 2 PART 1, pp. 701–710, 2009.
- [10] F. A. Kröger and H. J. Vink, "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids," *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.*, vol. 3, no. C, pp. 1–435, 1956.
- [11] I. M. Parveen, V. Asvini, G. Saravanan, K. Ravichandran, and D. Kalaiselvi, "Deficiency of O₂ molecules enhances ionic conductivity in Cr-doped O-Ce-O for solid oxide fuel cell applications," *Ceram. Int.*, 2019.
- [12] G. Nurk, M. Vestli, and P. M., "Mobility of Sr in Gadolinia Doped Ceria Barrier Layers Prepared Using Spray Pyrolysis, Pulsed Laser Deposition and Magnetron," vol. 163, no. 2, pp. 88–96, 2016.
- [13] L. Lu, C. Ni, M. Cassidy, and J. T. S. Irvine, "Demonstration of high performance in a perovskite oxide supported solid oxide fuel cell based on La and Ca co-doped SrTiO₃," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 30, pp. 11708–11718, 2016.

- [14] F. T. M.C. Verbraeken, T. Ramos, K. Agersted, Q. Mac, C.D. Savaniu, B.R. Sudireddy, J. T. S Irvine, P. Holtappels, "Modified strontium titanates: from defect chemistry to SOFC anodes M.C."
- [15] T. D. McColm and J. T. S. Irvine, "B site doped strontium titanate as a potential SOFC substrate," *Ionics (Kiel)*, vol. 7, no. 1–2, pp. 116–121, 2001.
- [16] I. Kivi *et al.*, "Influence of humidified synthetic air feeding conditions on the stoichiometry of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes under applied potential measured by electrochemical in situ high-temperature XRD method," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, no. 2, pp. 361–369, 2017.
- [17] J. De Peter Atkins and Paula, *Atkins Physical Chemistry*.
- [18] O. Korjus, Keemia instituut " Kõrgtemperatuuruse kütuseelemendi Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} anoodi kristallograafiline ning elektrokeemiline in operando karakteriseerimine," 2016.
- [19] C. Spiegel *et al.*, *Designing and Building Fuel Cells Library of Congress Cataloging-in-Publication Data*. 2007.
- [20] F. Niwa, "The Japanese S&T Indicator System and Industrial R&D Resource Diversification," *Sci. Technol. policy Res. what should be done?, what can be done?*, vol. 32, pp. 311–326, 1990.
- [21] E. A. Smart, Lesley E. Moore, *Solid state chemistry: an introduction*, vol. 43, no. 06. 2006.
- [22] Rigaku Industrial Corporation Application Laboratory, "X-Ray Spectrometric Analysis." .
- [23] M. Cimenti, V. I. Birss, and J. M. Hill, "Distortions in electrochemical impedance spectroscopy measurements using 3-electrode methods in SOFC. II. Effect of electrode activity and relaxation times," *Fuel Cells*, vol. 7, no. 5, pp. 377–391, 2007.
- [24] S. a Maier, *Fundamentals and Applications Plasmonics: Fundamentals and Applications*, vol. 677, no. 1. 2004.
- [25] M. Maide, P. Paiste, P. Möller, E. Lust, and 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.*, vol. 166, no. 15, pp. F1148–F1156, 2019.
- [26] C. D. Savaniu and J. T. S. Irvine, "Reduction studies and evaluation of surface modified A-site deficient La-doped SrTiO₃ as anode material for IT-SOFCs," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 43, pp. 8119–8128, 2009.

Lisad

Lisa 1.

Temperatuuri programmid.

GDC: toatemperatuurilt 2,5 °C/min kuumutati 1300 °C-ni, hoiti 5h seejärel 2,5 °C/min langetati temperatuur toatemperatuurini.

Hapnikuelektrood: : toatemperatuurilt 2,5 °C/min kuumutati 1250 °C-ni, hoiti 5h seejärel 2,5 °C/min langetati temperatuur toatemperatuurini.

Kütuseelektrood: : toatemperatuurilt 2,5 °C/min kuumutati 1200 °C-ni, hoiti 5h seejärel 2,5 °C/min langetati temperatuur toatemperatuurini.

Lisa 2.

Tabel Titaani kontsentratsiooni mõõtmisest MP-AES-iga, neljal erineval lainepikkusel.

	Ti 323.452	Ti 337.280	Ti 334.941	Ti 336.122
Ti H ₂ O	0.271	0.277	0.311	0.310
Ti HNO ₃	0.344	0.360	0.359	0.369
Ti HNO ₃ +HCl	0.421	0.425	0.424	0.432
Ti HCl	0.388	0.383	0.374	0.387
Ti HCl fuugitud	0.324	0.319	0.317	0.321

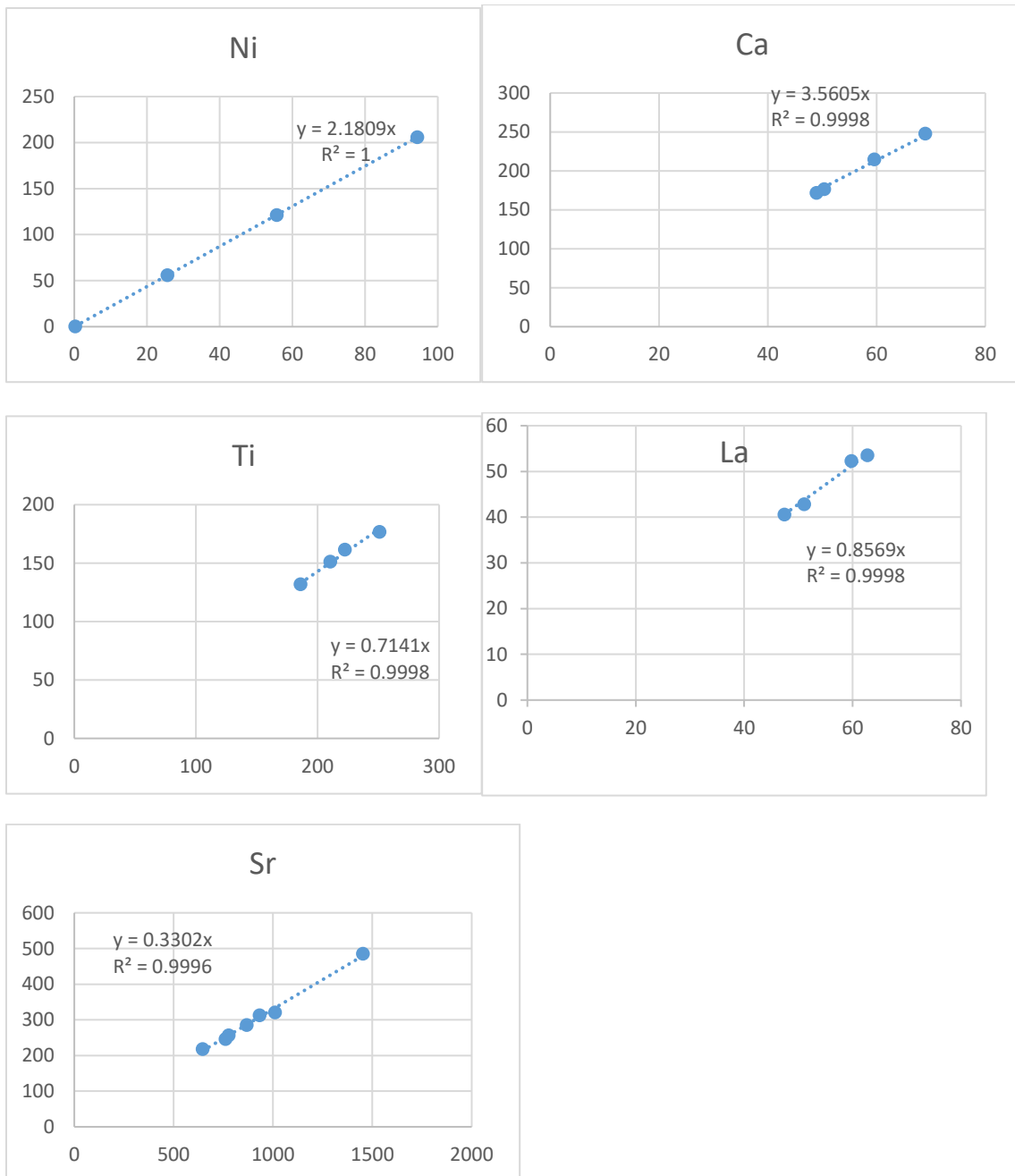
Lisa 3.

Tabel vesilahuste metalli katioonid kontsentratsioonid ja massiprotsendid TGA mõõtmisega.

c(Ti)	0,5061	M
c(La)	0,510	M
c(Sr)	0,746	M
c(Ni)	0,964	M
%(Ti)	2,297	%
%(La)	3,072	%
%(Sr)	5,747	%
%(Ni)	4,838	%

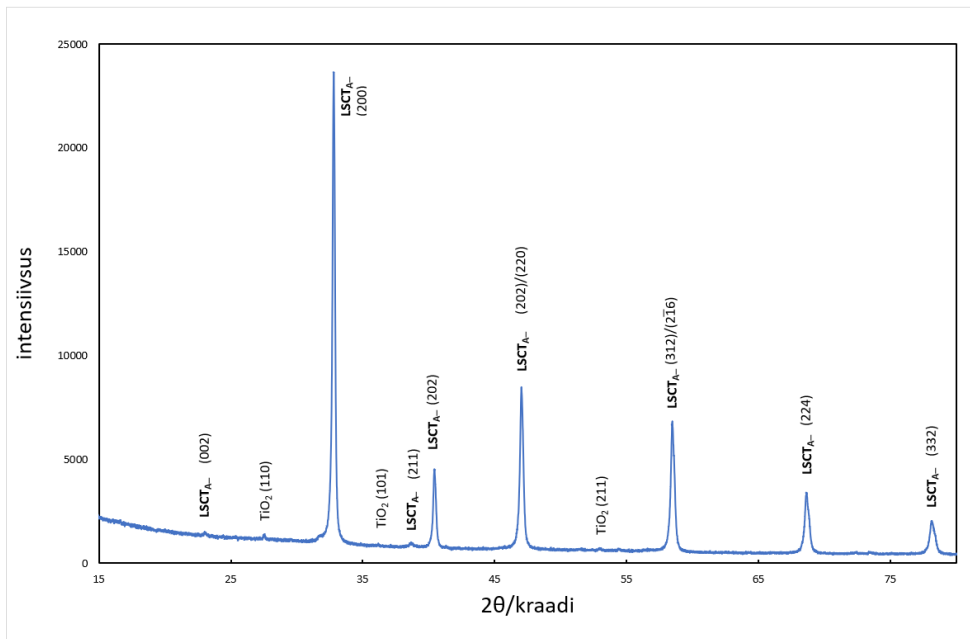
Lisa 4.

XRF kalibreerimiskõverad.

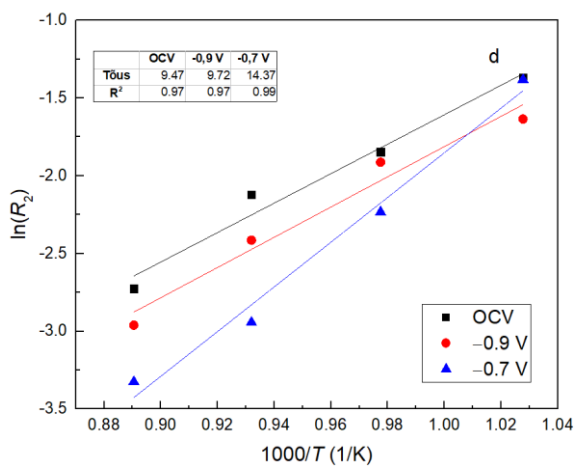
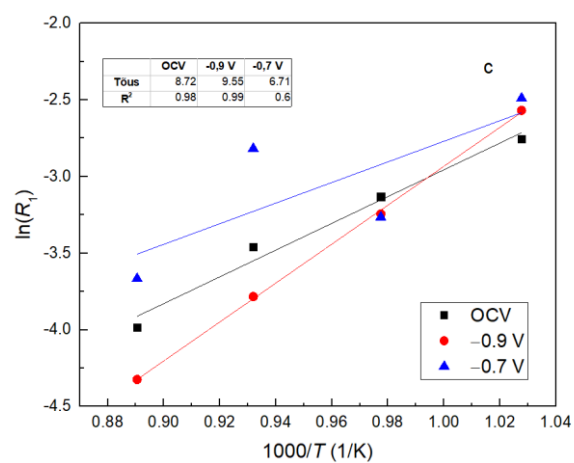
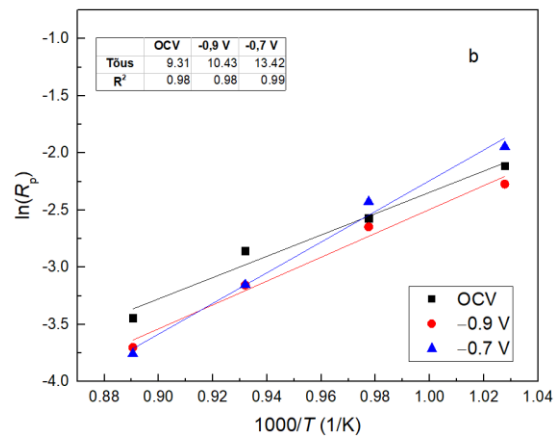
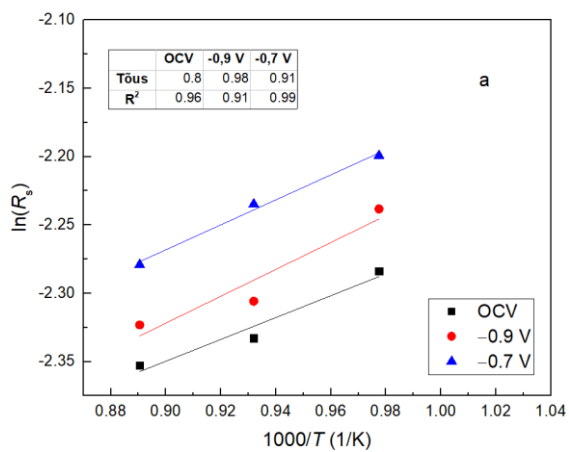


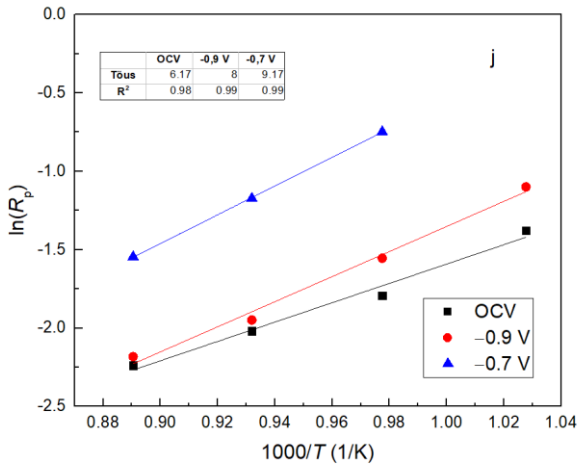
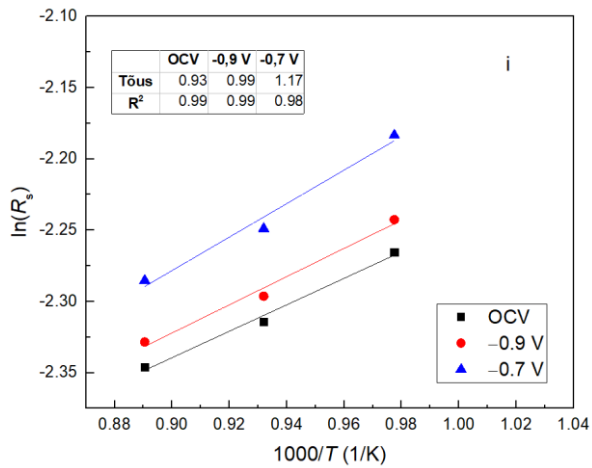
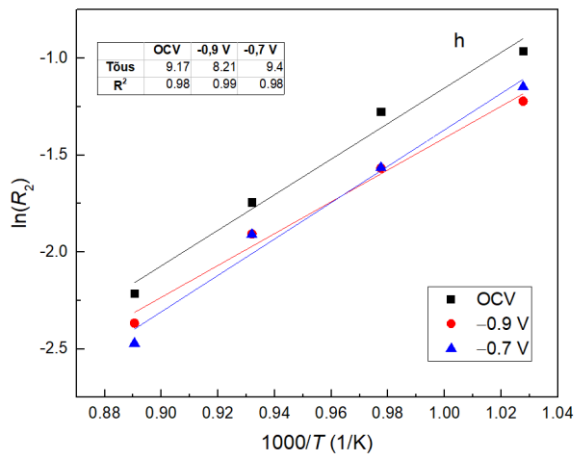
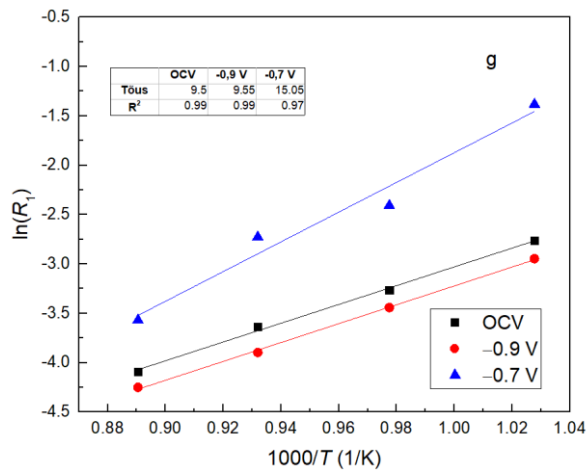
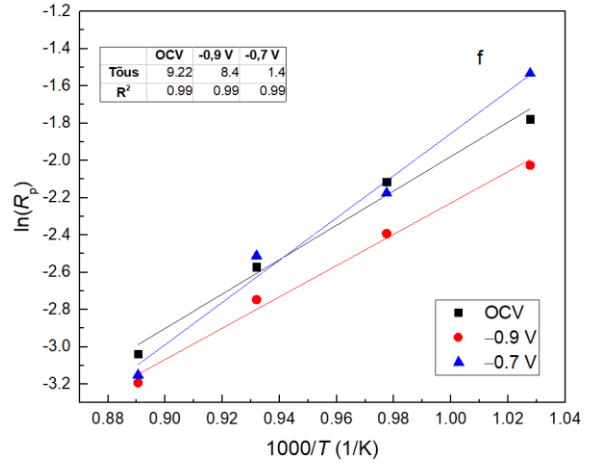
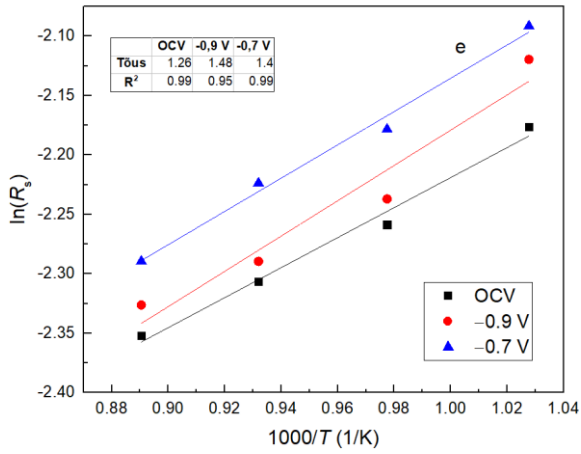
Lisa 5.

XRD digraktogramm esialgsel proovil, kui titaan oli liias.



Lisa 6. Arrheniuse graafikud LSCTN5 elemendil





Keskkondadeks on 97% H₂ (a, b, c, d), 50% H₂ (e, f, g, h), 10% H₂ (i, j, k, l)

Lisa 7. LSCTN5 aktivatsioonienergiad

97% H₂	Ea(Rs), EV	standardhälve	Rp	standardhälve	R1	standardhälve	R2	standardhälve
OCV	-0,069	0,015	-0,8	0,088		0,075	-0,82	0,093
-0,9 V	-0,085	0,026	-0,9	0,079	-1,09	0,019	-0,84	0,11
-0,7 V	-0,079	0,0071	-1,16	0,087	-0,58	0,34	-1,24	0,11

50% H₂	Ea(Rs)	standardhälve	Rp	standardhälve	R1	standardhälve	R2	standardhälve
OCV	-0,11	0,0087	-0,79	0,064	-0,82	0,029	-0,79	0,073
-0,9 V	-0,13	0,021	-0,72	0,047	-0,82	0,019	-0,71	0,058
-0,7 V	-0,5	0,0085	-0,98	0,085	-1,3	0,16	-0,81	0,077

10% H₂	Ea(Rs)	standardhälve	Rp	standardhälve	R1	standardhälve	R2	standardhälve
OCV	-0,08	0,0078	-0,53	0,048	-0,65	0,045	-0,52	0,062
-0,9 V	-0,085	0,01	-0,69	0,047	-0,53	0,024	-0,71	0,05
-0,7 V	-0,1	0,014	-0,79	0,0087	-0,41	0,035	-0,81	0,0061

Lihlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Sander Kotkas,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihlitsentsi) minu loodud teose „Tahkeoksiidse elemendi kütuseelektroodi $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ süntees ja karakteriseerimine“, mille juhendajad on Ove Korjus ja Martin Maide reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **17.08.2022** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Sander Kotkas

17.08.2020