

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
Keemia Instituut

Laur Kristjan Salvan

**KÕRGTEMPERATUURNE CO<sub>2</sub> JA H<sub>2</sub>O KAASELEKTROLÜÜS  
Ni – (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.96</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.04</sub> KATOODIL**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Vanemteadur Gunnar Nurk  
Ph.D Kadi Tamm

Tartu 2014

# Sisukord

1. SISSEJUHATUS .....	4
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	6
2.1 TAHKEOKSIIDNE ELEKTROLÜÜSIELEMENT .....	6
2.1.1 Tööpõhimõte .....	6
2.1.2 Elektrolüüt.....	8
2.1.3 Katood.....	9
2.1.4 Anood.....	10
2.2 ELEKTROLÜÜSI MÕJUTAVAD TEGURID .....	11
2.2.1 Töötemperatuur .....	11
2.2.2 Gaasisegu koostis.....	12
2.2.3 Kasutatava potentsiaali ja voolutugevuse mõju.....	12
2.2.4 Katoodi poorsus ja koostis .....	13
2.3 ELEMENDI VALMISTAMINE .....	14
2.3.1 Lintvalu .....	14
2.3.2 Pasta valmistamise põhimõtted.....	14
2.3.3 Siiditrükk.....	16
2.3.4 Termiline töötlus.....	17
2.4 ELEMENDI KARAKTERISEERIMINE.....	19
2.4.1 Impedantsspektroskoopia.....	19
2.4.2 Tsükliline voltamperomeetria .....	20
3. EKSPERIMENDI METOODIKA .....	22
3.1 TAHKEOKSIIDSE ELEKTROLÜÜSIELEMENDI VALMISTAMINE .....	22
3.1.1 Katoodi ja elektrolüüdi pasta valmistamine.....	22
3.1.2 Siiditrükiks kasutatud pastad .....	23
3.1.3 Ühikraku koostamine .....	24
3.2 TAHKEOKSIIDSE ELEKTROLÜÜSIELEMENDI ELEKTROKEEMILINE KARAKTERISEERIMINE .....	25
4 TULEMUSED JA ARUTELU .....	28

4.1 KATOODI JA ELEKTROLÜÜDI KOOSPAAGUTUSPROGRAMMI OPTIMEERIMINE .....	28
4.2 TOEE ÜHIKRAKU ELEKTROKEEMILINE KARAKTERISEERIMINE.....	29
4.2.1 Keraamilise ühikraku elektrokeemiline käitumine vesinikkütuse korral.....	29
4.2.2 Vee osarõhu mõju keraamilise membraanreaktori elektrokeemilisele käitumisele.....	30
4.2.3 Süsihappegaasi mõju keraamilise membraanreaktori elektrokeemilisele käitumisele	31
4.2.4 Hapniku osarõhu muutuse mõju elektrolüüsiraku elektrokeemilisele käitumisele.....	32
4.2.5 Elektrolüüttoetatud ja katoodtoetatud elemendi võrdlus. ....	32
KOKKUVÕTE .....	34
TÄNUAVALDUSED .....	35
KASUTATUD KIRJANDUS.....	36
SUMMARY .....	38
LISAD.....	40

# 1. Sissejuhatus

Inimkonna üheks põletavaks probleemiks on muutumas seniste traditsiooniliste fossiilsete kütuste ammendumine. Ühtlasi on ulatuslik fossiilsete kütuste kasutamine põhjustanud ka märkimisväärsed mõjusid keskkonnale, millest võib nimetada õhu saastumist tiheasustusega piirkondades ning kliimasoojenemist, mille on tõenäoliselt vähemalt osaliselt põhjustanud inimeste poolt õhku paisatud CO<sub>2</sub>.

Üheks lahenduseks eelmainitud keskkonnaprobleemidele on pakutud taastuvate ehk roheliste energiaallikate kasutuselevõttu. Rohelisteks ehk jätkusuutlikeks energiaallikateks peetakse enamasti tuule- ja päikeseenergiat. Paraku on antud lahenduste puhul ilmnenu probleemiks nende smadalal kasutegur, liiga kõrge hind ning ka perioodilne loomus. Eelnimetatud energiaallikate perioodilist pulseerivat iseloomu aitab ühtlustada vesiniku kasutamine energiasalvestusvahendina. See tähendab, et jääkenergiast toodetakse elektrolüüsi teel vesinikku, mida saab vajadusel kasutada elektri tootmiseks.

Efektiivsete lahendustena nende protsesside läbiviimiseks peetakse tahkeoksiidsete kütuseelementide (TOKE) ja tahkeoksiidsete elektrolüüsielementide (TOEE) kasutuselevõttu. Tahkeoksiidsetes kütuselementides muundatakse elektrokeemilises protsessis vesinik ja hapnik veeks ja elektrienergiaks või süsivesinikke sisaldav kütus ja hapnik veeks, süsihappegaasiks ja elektrienergiaks, siis TOEE on sisuliselt pöördrežiimil töötav TOKE, kus vesi või vesi ja süsihappegaas muundatakse elektri ja soojusenergia toimel keemiliseks energiaks ehk kütuseks. Selline menetlus võimaldab ühteaegu toota nii kütust kui ka taaskasutada CO<sub>2</sub>-e.

Tahkeoksiidsetes kütuselementides ja elektrolüüsielementides kasutatakse kõrgeid töötemperatuure, mis jäävad enamasti vahemikku 750-1000°C [1]. Kõrgete temperatuuride kasutamine võimaldab vähendada elektrolüüdi takistust ja samal ajal kiirendada elektroodidel toimuvaid protsesse, suurendades elemendi kasutegurit. Kõrge kasuteguri ja sünergeetilise efekti annab näiteks soojuselektrijaamade jääksoojuse rakendamine eelkirjeldatud otstarbel. Ühtlasi võimaldab kõrgete temperatuuride kasutamine näiteks elektri koostootmisjaamades kasutada

jääksoojust. Selliste keraamiliste membraanreaktorite efektiivsus võib eri andmetel ulatuda isegi kuni 80 protsendini. Samas, minnes töötemperatuuridega kõrgemale, hakkavad ilmema mitmed puudused. Üle 700°C töötavad tahkeksiidsed kütuselemendid ja elektrolüüsielemendid välistavad metallide kasutamise konstruktsioonelementides, piirpindadel hakkavad toimuma erinevad soovimatud reaktsioonid ja suurenevad paisumiskoeffitsentide erinevustest tingitud pinged süsteemis [2].

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli Ni – (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.96</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.04</sub> katoodil baseeruva TOEE valmistamine ja elektrokeemiline karakteriseerimine CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O elektrolüüsil.

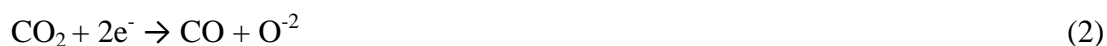
## 2. Kirjanduse ülevaade

### 2.1 Tahkeoksiidne elektrolüüsielement

#### 2.1.1 Tööpõhimõte

Tahkeoksiidne elektrolüüsielement koosneb katoodist, anoodist ja elektrolüüdist. Katoodina on laialdaselt kasutatud  $\text{Ni}-(\text{ZrO}_2)_{0,96}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$  ning sellel materjalil leiab aset vee ja süsihappegaasi lagunemine vesinikuks ja vingugaasiks ning oksiidioonideks. Elektrolüüdina on kasutatud skandiumstabiliseeritud tsirkooniumoksiidi  $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{2-\delta}$  (ScSZ). Elektrolüüdi funktsiooniks on oksiidioonide juhtimine kahe elektroodi vahel, kuid see peab olema ka elektrone mittejuhtiv ja gaasitihe. Anoodina on kasutatud lantaanstrontsiumkobaltiidi (LSC), millel toimub oksiidioonide ( $\text{O}^{2-}$ ) oksüdeerimine ja ühinemisreaktsioon hapniku molekuliks, mis seejärel kantakse süsteemist välja. Lisaks on elektrolüüdi ja anoodi vahele lisatud gadoliiniumiga dopeeritud tsirkooniumoksiidii (GDC) vahekiht, mis takistab elektrolüüdi ja anoodi materjalide omavahelist reageerimist kõrgel temperatuuril.

Summaarselt toimuvad katoodil reaktsioonid:



anoodil:



TOEE põhimõtteline skeem on näidatud Skeemil 1.

Lisaks võib katoodil toimuda vesi-gaas nihkereaktsioon (4) (*water-gas shift reaction*) kus reageerivad omavahel kas äsja tekkinud vesinik ja lähteaineks olev  $\text{CO}_2$ , või tekkinud vingugaas ja lähteaineks olev vesi, vastavalt sellele milline on termodünaamiline tasakaaluolek. Mõlemasuunalisel reaktsioonil toodetakse ühte elektrolüüsi saadustest, kuid kumb reaktsioon on ülekaalus sõltub töötingimustest [10].



Reaktsiooniks vajalik minimaalne elektrienergia on võrdne protsessi vabaenergia muuduga:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

Kus  $\Delta H$  on entalpiamuut,  $T$  on temperatuur kelvinites ja  $\Delta S$  on reaktsiooni entroopiamuut.

$\Delta G$  ja reaktsiooni tasakaalupotentsiaal olukorras kus päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused on võrdsed, on omavahel seotud võrrandiga:

$$\Delta G = zFE \quad (7)$$

Kus  $z$  on reaktsioonis osalevate elektronide arv,  $F$  on faraday konstant ja  $E$  on tasakaalupotentsiaal.  $E$  omakorda sõltub osavõtvate ainete osarõhkudest ning seda kirjeldab Nernsti võrrand:

$$E(\text{H}_2) = E_{\text{H}_2}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{P(\text{H}_2) \cdot P(\text{O}_2)^{1/2}}{P(\text{H}_2\text{O})} \right) \quad (8)$$

$$E(\text{CO}) = E_{\text{CO}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{P(\text{CO}) \cdot P(\text{O}_2)^{1/2}}{P(\text{CO}_2)} \right) \quad (9)$$

Kus  $E_{\text{H}_2}^0$  ja  $E_{\text{CO}}^0$  on redokspaari standardpotentsiaal,  $R$  on ideaalgaasi konstant,  $Z$  on reaktsioonis osalevate elektronide arv,  $F$  on Faraday konstant ja  $P(X)$  on vastava aine osarõhk. Elektrolüüs hakkab toimuma kui elemendile rakendatav potentsiaal on suurem kui tasakaalupotentsiaali, ohmilise ülepinge ning katoodi ja anoodi aktivatsiooniülepinge summa

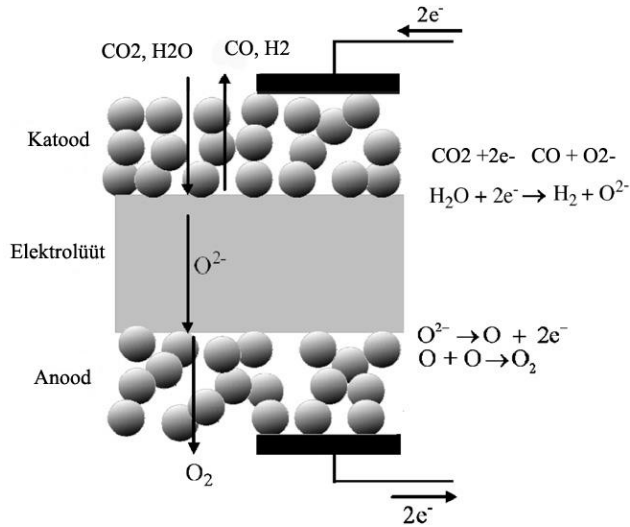
$$E = E + \eta_{\text{akt,a}} + \eta_{\text{akt,k}} + \eta_{\text{oom}} \quad (10)$$

Kus  $E$  on tasakaalupotentsiaal,  $\eta_{\text{akt,a}}$  on anoodi aktivatsiooni ülepinge,  $\eta_{\text{akt,k}}$  on katoodi aktivatsiooni ülepinge ja  $\eta_{\text{oom}}$  on oomiline ülepinge [8].

Reaktsioonikineetikat kirjeldab Butler- Volmeri võrrand, mis on elektrokeemia üks fundamentaalsemaid seoseid. Butler- Volmeri võrrand seob omavahel voolututiheduse ja kasutatava ülepinge.

$$I = A * j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{-\alpha F(E-E_{ocv})}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-(1-\alpha)F(E-E_{ocv})}{RT} \right] \right\} \quad (11)$$

Kus  $A$  on elektroodi pindala,  $I$  on voolutugevus,  $j_0$  on voolutihedus,  $\alpha$  on laenguülekandekoeffitsent,  $E-E_{ocv}$  on ülepinge. Butler- Volmeri võrrand kehtib sellisel kujul juhul kui reaktsiooni piiravaks teguriks on laenguülekanne, ehk reaktsioonipiirkonda jõuab lähteaineid piisaval hulgal [3].



Skeem 1. TOEE tööpõhimõte [4]

### 2.1.2 Elektrolüüt

Elektrolüüt on tahkeoksiidse elektrolüüsielemendi kõige olulisem osa, sest selle keemiliste ja füüsikaliste omaduste järgi valitakse anoodi ja katoodi materjalid. Üldiselt jagatakse keraamilised elektrolüüdid kaheks tüübiks: oksiidioonjuhtideks ning prootonjuhtideks [5].

Elektrolüüdi ülesanne tahkeoksiidses elektrolüüsielemendis on juhtida katoodilt anoodile oksiidioone, kuid samal ajal ei tohi ta olla elektronjuht kuna see lühistaks elemendi ja vähendaks elektrolüüsielemendi töö efektiivsust. Elektrolüüt peab moodustama ühtse gaasitiheda defektideta kihi, mis on ühtlasi ka võimalikult õhuke, et süsteemis ei tekiks suurt oomilist ülepinget [6]. Elektrolüüt peab olema katoodiga tihedas kontaktis kuna just katoodi katalüsaatori ja elektrolüüdi vahelisel piirpinnal toimub  $CO_2$  ja  $H_2O$  redutseerimine.

Oksiidione juhtivaid elektrolüüte on võimalik jagada struktuuri järgi kaheks tüübiks: Enamtuntud tüübid on: fluoriitse struktuuriga tahktsentreeritud elektrolüüdid, mis on enim kasutatavad ning pervoskiitse struktuuriga elektrolüüdid, näiteks  $\text{LaAlO}_3$  ja dopeeritud  $\text{LaGaO}_3$ . Ka puhas tsirkooniumoksiid on kõrgetel temperatuuridel fluoriitse struktuuriga ning oksiidione juhtiv. Süsteemi jahtudes toimub faasiline üleminek ja toatemperatuuril on  $\text{ZrO}_2$  monokliinse struktuuriga. Vältimaks mittesoovitavat faasilist üleminekut lisatakse süsteemi stabiliseerimiseks ning juhtivuse suurendamiseks dopante [5].

Dopeerides tsirkooniumoksiidi dopandiga, sõltub süsteemi juhtivus, konstantse dopandi kontsentratsiooni korral, peamiselt dopandi iooni mõõtmetest. Mida lähedasemad on dopandi ja tsirkooniumiooni mõõtmed seda parem on juhtivus [5]. Kõige levinuim dopant tsirkooniumoksiidi korral on ütrium, andes nn. ütriumstabiliseeritud tsirkooniumoksiidi  $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$  (YSZ). Lailadase kasutuse põhjuseks on tema suhteliselt odav hind võrreldes teiste dopantidega ning hea tsirkooniumoksiidiioonjuhtivus ütriumiga dopeerimise korral (0,14S/cm  $\text{Y}_2\text{O}_3$  8% moolsisalduse korral). Ühtlasi pole YSZ kasutamise korral pikaajalistel katsetel degradeerumiseefektid nii märkimisväärsed kui näiteks ScSZ kasutamisel [6].

Tsirkooniumoksiidiioonjuhtivuse põhjustab asjaolu, et dopeerides tsirkooniumoksiidi mõne teise oksiidiga, millel on teistsugune stöhhiomeetria, säilib maatriksi tahktsentreeritud kuubiline struktuur kuid osade oksiidioonide asemel on nüüd võrestikus vakantsid, mida mööda saavad oksiidioonid struktuurist läbi liikudes tekitadaioonjuhtivuse [5].

Käesolevas töös on elektrolüüdina kasutatud tsirkooniumoksiidi mis on stabiliseeritud skandiumiga ( $\text{ZrO}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ , ScSZ) ja mis võrreldes teiste dopantidega (Gd, Yb, Y) annab tsirkooniumoksiidile parimaioonjuhtivuse skandiumi sarnaste mõõtmete tõttu tsirkooniumiga. ScSZ suurimaks puuduseks on mõninganeioonjuhtivuse vähenemine pikaajalisel töötamisel [5].

### 2.1.3 Katood

Käesolevas töös on tegu katood-toetatud süsteemiga, mis tähendab, et kogu elemendile annab mehaanilise tugevuse katood milleks on poorne  $\text{Ni} - (\text{ZrO}_2)_{0,96}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$  metallkomposiit. Kõrgtemperatuurse elektrolüüsielemendi katoodina on kaalutud paljusid eri aineid, sealhulgas

väärismetalle, nagu kulda ja plaatina ning üleminekumetalle nagu rauda ja niklit. On leitud, et puhtad metallid ei pea töötavas elemendis kuigi kaua vastu ning kaotavad keemilise aktiivsuse terade kasvu tõttu. Nikli terade kasvu vältimiseks pakuti lahendusena ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumi lisamist niklipulbrile (YSZ) [5]. Samuti annavad nikliosakesed pulbrile vajaliku elektrijuhtivuse, YSZ osakesed aga oksiidioonjuhtivuse.

Katoodimaterjali valikul on peamiseks kriteeriumiks tema elektrokeemiline aktiivsus lähteainete redutseerimisel. Ühtlasi on tähtis ka tema elektrijuhtivus, et vältida liigsete oomiliste kadude teket süsteemis, ning elektroodi pikaajaline stabiilsus ja keemiline sobivus elektrolüüdiga. Et tagada suur aktiivsete tsentrite arv elektrolüüsielemendis, lähteainete transport reaktsioonipiirkonda ja saaduste eemaldamine, on katood poorse struktuuriga. Sealjuures peab katoodi valikul arvestama elemendi kõrgete töötemperatuuridega, st. katoodil ei tohi pikema aja jooksul kõrgetel temperatuuridel töötades aset leida terade kasv. Lisaks ei tohi toimuda ka reaktsioone katoodi ning elektrolüüdi vahel [5].

Katoodimaterjali ja töötingimuste valikul on tähtis mõista katoodi degradatsioonimehhanisme. Väga oluline on vee osarõhu roll degradatsioonil. On näidatud, et elektrolüüsil kasutatav vesi võib reageerida nikliga ning moodustada mobiilse  $\text{Ni(OH)}_2$  mis on stabiilne, kui vee osarõhk on üle 20% ja töötemperatuur alla  $1000^\circ\text{C}$ . Suuremate laengutiheduste või vee osarõhkude kasutamine töötingimustel võib tuua kaasa Ni-YSZ kihi reorganiseerumise mobiilse  $\text{Ni(OH)}_2$  tekke tõttu. Kõrgemate temperatuuride, voolutugevuste ja vee osarõhkude kasutamine toob kaasa katoodi takistuse suure kasvu kuna töötades pikemat aega vee osarõhkudel üle 50% hakkavad nikli osakesed kasvama [7].

#### **2.1.4 Anood**

Elektrolüüsielemendis toimub anoodil hapniku oksüdeerumine, summaarselt võrrandi 3. järgi.

Anood peab olema katalüütiliselt aktiivne oksiidioonide oksüdeerija, piisavalt poorse struktuuriga, et võimaldada tekkinud hapniku väljumist ning hea elektrijuhtivusega. Lisaks peab anood olema teiste kasutatavate materjalidega sarnase soojuspaisumisteguriga, et vältida

mehaaniliste pingete tekkimist temperatuuri muutmisel ning sobituma nendega keemiliselt, hoidmaks ära soovimatute omadustega faaside teket [5].

Kõrgtemperatuursetes elektrolüüsielementides on enamkasutatav anood pervoskiitse struktuuriga  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) tänu tema suurele stabiilsusele. Samas on LSM katalüütiliselt suhteliselt väheaktiivne. Kesktemperatuursete elementide juures on kõige levinumaks anoodimaterjaliks  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC). LSC probleemiks on selle koostises oleva strontsiumi reageerimine tihti elektrolüüdi koostises kasutatava tsirkooniumiga, mis eeldab mõne keemiliselt stabiilse elektrolüüdi vahekihi, näiteks GDC lisamist elektrolüüdi ja anoodi vahele [2, 5, 9].

Elektrolüüsiraku valmistamisel on oluline jälgida ka tiheda kontakti olemasolu elektrolüüdi ja anoodi vahel kuna vastasel juhul võib anood elektrolüüdilt töötingimustes delamineeruda ning samuti toob kehv kontakt elektroodi ja elektrolüüdi vahel kaasa piirpinna halva juhtivuse ja suurei elektrilisi kadusid.

## 2.2 Elektrolüüsi mõjutavad tegurid

### 2.2.1 Töötemperatuur

Töötemperatuuri tõustes väheneb elektrolüüsiks vajalik energiahulk selgub järgnevat sõltuvusest:

$$E = \frac{\Delta H}{zF} - \frac{T\Delta S}{zF} \quad (12)$$

Valemist järeldub, et elektrolüüsiks vajalik tasakaalupotentsiaal väheneb kuna  $\Delta H$  ja  $\Delta S$  on laias laastus põhimõtteliselt sõltumatud ja positiivse väärtusega [8].

Katseliselt on tõestatud, et elektrolüüsi käigus töötemperatuuri tõstmisel väheneb elektroodi pinnal erinevate vaheühendite, ionide ja produktide adsorptsioon (eluiga pinnal). Ühtlasi väheneb ka süsiniku teke katoodil, samas kui  $\text{CO}_2$  ja  $\text{H}_2\text{O}$  tarbimine suureneb sama potentsiaali rakendamisel. See kõik tõestab intensiivistunud elektrolüüsiprotsessi, vähenenud takistusi ning suuremate koguste  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  ja  $\text{O}_2$  teket [9]

Töötemperatuuri tõustes intensiivistub ka mõlemasuunaliselt vesi-gaas nihkereaktsioon. Kui veel 600°C juures vesi-gaas üleminekureaktsiooni praktiliselt ei toimu, siis temperatuuri tõustes 800°C on selle osakaal märkimisväärne. Samas ei toimu ta ühtlaselt kogu katoodpinna ulatuses. Kui katoodi pinnal toimub nimetatud reaktsioon H<sub>2</sub> tarbimise ja CO moodustumise suunas tänu suhteliselt kõrgele CO<sub>2</sub> osarõhule, siis katoodi sisemuses, eriti selle kokkupuutekohas elektrolüüdiga toimub vastupidine reaktsioon, kus CO reageerib H<sub>2</sub>O-ga ja tekib H<sub>2</sub> ning CO<sub>2</sub> [10].

### 2.2.2 Gaasisegu koostis

Katoodil kasutatava gaasisegu koostis mõjutab märkimisväärselt elektrolüüsi tulemust.

Elektrolüüsi eesmärgiks on toota veest vesinikku või kaaselektrolüüsi korral süsihappegaasist ja veest sünteesgaasi või mõnda vesinikku sisaldavat orgaanilist kütust. Suurendades katoodil vee arvelt CO<sub>2</sub> osarõhku, suureneb katoodi ülepinge. Märkimisväärselt suureneb see kui teostada ainult CO elektrolüüsi puhtas CO<sub>2</sub> atmosfääris kuna CO<sub>2</sub> elektrolüüs vajab rohkem energiat kui vee elektrolüüs. Lisaks, kui kasutada elektrolüüsil kõrget potentsiaali tekib suures koguses CO-d ning suureneb võimalus CO disproportsioneerumiseks Boudouard'i reaktsiooni käigus.



See tähendab, et katoodile võib sadeneda tahke süsinik, mis vähendab katoodi aktiivsust. On leitud, et väikese koguse H<sub>2</sub> olemasolu katoodil võib suurendada süsiniku sadenemist katoodile kuna see aitab kaasa CO dissotsiatsioonile [11].

### 2.2.3 Kasutatava potentsiaali ja voolutugevuse mõju

Mudeli järgi toimub elektrolüüs adsorbeerunud lähteainete vahel piirkonnas kus saavad kokku nikke, YSZ ja gaasifaas. Reaktsiooni toimumiseks on vajalik rakendada elektrodidele pinge mis on suurem kui reaktsioonide aktiveerimiseks vajalik on (valem 10). Pinge suurendamisega saab

tõsta elektrolüüsi kiirust piirini, mil kiirust hakkab limiteerima lähteainete ülekanne reaktsioonipiirkonda [10].

Kasutades madalamaid potentsiaale, toimub vesi-gaasi üleminekureaktsioon CO tekke suunas, st. toimub reaktsioon.



Mille käigus reageerib tekkinud vesinik süsihappegaasiga ja elemendist toodetakse peamiselt vingugaasi. Kasutades aga suuremaid potentsiaale, nihkub terve katoodi ulatuses summaarselt vesi-gaasi üleminekureaktsioon vesiniku tekke suunas, st [10]



ning elemendist toodetakse peamiselt vesinikku. Põhjuseks on, et kõrgemate potentsiaalide kasutamisel elektrolüüsub katood-elektrolüüt pinnal vesi kergemini. Tänu sellele toimub küll elektrolüüdi lähedases alas vesi-gaas üleminekureaktsioon CO tekke suunas, kuid CO difundeerumisel katoodi pinnale nihkub pinnal reaktsioon just H<sub>2</sub> tekke suunas [12].

#### **2.2.4 Katoodi poorsus ja koostis**

Katoodi poorsuse mõju elektrolüüttoetatud elektrolüüsielementidele pole eriti põhjalikult uuritud, seda enam, et nimetatud elementide katoodid valmistatakse enamasti siiditrüki meetodil. Antud meetodil valmistatud pastad sisaldavad märkimisväärsel hulgal orgaanilist komponenti mis tagab teatud poorsuse ning kuna nende paksus jääb enamasti ~50 µm piiresse, saab osakeste difusiooni aeglus kolme faasi piirpinnale protsessi piiravaks teguriks alles väga suurte voolutihedustel.

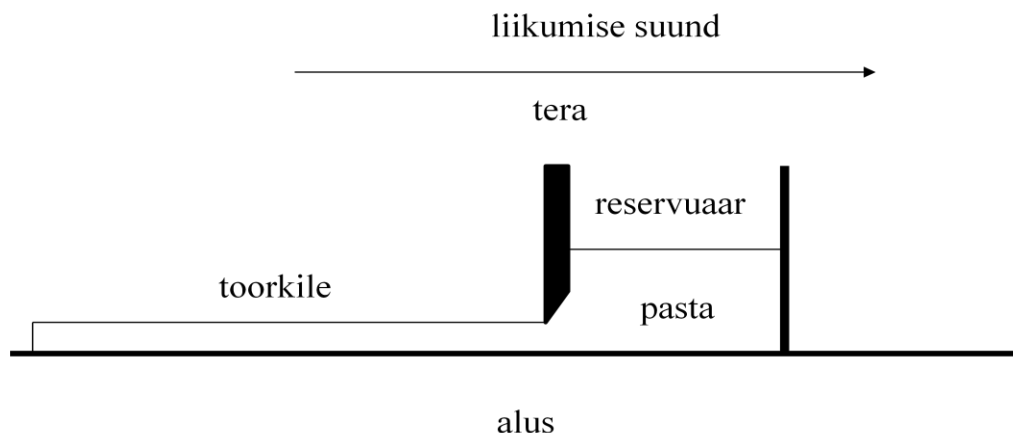
Seevastu katoodkandvate elementide korral on poorsus erakordselt tähtis kuna just vähesest poorsusest põhjustatud massiülekanne aeglus põhjustab suurt katoodset ülepinget [13].

## 2.3 Elemendi valmistamine

### 2.3.1 Lintvalu

Lintvalu on meetod kindla paksusega kilede tööstuslikuks valmistamiseks. Esimese artikli lintvalu kohta avaldas 1947. aastal Glenn Howatt, keda ühtlasi tunnustatakse ka üldiselt kui lintvalu meetodi isa. Lintvalu kasutamisega saab toota suure pindalaga, ühtlase struktuuri ja paksusega keraamilisi või metallilisi plaate, mida muidu oleks tehniliselt väga keeruline pulbrist kuivpressida või viskoosset pastat läbi avade nõrutades valmistada. Tänapäeval on meetod kasutusel mitmesuguste keraamiliste materjalide valmistamisel, näiteks kütuselementide elektroodid ning elektrolüüdid. Üldjuhul võimaldavad lintvalu pastad valmistada kilesid, mille paksus on tegemise ajal mõni mikromeeter kuni 1 millimeeter. Toorkile kuivamisel ja termilisel töötlemisel paksus enamasti väheneb.

Kile valmistamiseks kantakse pasta reservuaari ning tõmmatakse seejärel eelnevalt defineeritud kõrgusega tera alt läbi kandjale, kuhu moodustub ühtlase paksusega toorkile. Saadava kile paksus sõltub tera kõrgusest ja pasta omadustest. Seejärel kile kuivatatakse.



Skeem 2. Lintvalu tööprotsessi põhimõte

### 2.3.2 Pasta valmistamise põhimõtted

Lintvalu meetodil valmistatud toorkilede kõige tähtsam koostisosa on kas keraamiline, metalliline või komposiitpulber. Pulber on ka ühtlasi ainus aine, mis jääb pärast kõikide töötlemisprotsesside läbimist alles ning määrab sellest valmistatud objekti omadused. Tähtis on

et pulber oleks nii keemilise koostise kui füüsikaliste omaduste (eripind, tera suurus) poolest ühtlane. Kasutatava pulbri üks tähtsaimaid parameetreid on eripind, kuna just see määrab kasutatavate lahustite ja dispersantide koguse. Pulbri suurem eripind tagab parema keemilise aktiivsuse ja madalama paakumistemperatuuri. Samas vajab suurem eripind ka suuremaid dispersantide ja solventide koguseid, mis viivad alla pulbri sisalduse pastas ja sellega raskendavad tihedate kilede saamise võimalust [14].

Kasutatava pulbri puhul on teiseks tähtsaks parameetriks osakeste suurus ja suuruse jaotus. Väga väikeste mõõtmetega osakestel (0,1- 0,3  $\mu\text{m}$ ) on suur eripind ning need vajavad paagutamiseks madalamaid temperatuure. Paagutamistemperatuuri madaldamine peeneteralistele pulbrite kasutamiseks võib osutada vajalikuks juhul, kui koostatakse mitmekihilisi süsteeme mille komponendid kõrgemal temperatuuril võivad reageerida, moodustades soovimatuid faase. Peeneteralise pulbri baasil tehtud kile ruumiline kokkutõmme termilise töötuse käigus on enamasti väga suur. Suurema osakeste suurusega pulbrid (0,6- 5  $\mu\text{m}$ ) vajavad paagutamiseks kõrgemaid temperatuure, paagutatud materjali osakesed on suuremad, paagutatud aine tihedus võib olla väiksem ning pulbrite paagutamise käigus on ka materjali kokkutõmme väiksem [14].

Lahusti ülesanne on lahustada valmistatavas pastas kõiki koostisosi ja tagada koostisosade ühtlane jaotumine. Tähtis faktor lahusti valimisel on ka selle aurustumise kiirus. Lahusti aeglane aurumine aeglustab märkimisväärselt protsessi, samas liiga kiire aurumine toob kaasa toorkilele „naha“ tekke, mis omakorda tekitab deformatsioone, kuna tekkinud kile all oleva lahusti aurumine on raskendatud. Naha tekkimise oht on seda suurem, mida paksem on valmistatav kile. Tihti lahendatakse nimetatud probleeme mitmekomponentsete lahustite kasutamisega [14].

Dispersantide ja deflokulantide ülesanne pastas on hoida süsteemi moodustava pulbri osakesed eraldi ja lahuses, et vältida suuremate struktuuride teket ja hoida segu koostis ühtlane. Dispergeerimise käigus tungivad dispersandi osakesed lahuses olevate keraamiliste osakeste vahele. Dispergeerimise ja deflokuleerimise käigus hoitakse keraamilisi osakesi lähenemast üksteisele ning lõhutakse juba tekkinud aglomeraate. Mida paremini on osakesed dispergeeritud, seda väiksem on pasta viskoossus, kuna tahke aine osakesed on omavahel liikuvad mitte seotud, nagu juhul kui nad on aglomereerunud. Enamasti täidab dispersantide ja flokulantide ülesannet

üks ja sama aine. Dispersantide ja deflokkulantide kasutamisega väheneb ka pastade kokkutõmbumine kuivamisel [14].

Sideaine eesmärk on muuta pasta kuivanud olekus töödeldavaks, suurendades selle plastilisust, sitkust, tugevust, tõmmatavust, lamineeritavust ja muid füüsikalisi parameetreid, et lihtsustada kiledega töötamist. Sideaine aitab ühtlasi pastas moodustada võrestruktuuri. Üldiselt on selleks kasutatavad võrestikulise struktuuri moodustajad pika ahelaga polümeerid [14].

Plastifikaatorite eesmärk on suurendada täiendavalt kilede plastilisust. Plastifikaatorid jaotatakse kaheks tüübiks. Esimene tüüp muudab kile painduvamaks aga samas vähendab selle tugevust tänu lühematele polümeeriahelatele. Ühtlasi muutub esimest tüüpi plastifikaatorit kasutades klaasistumistemperatuur. Teist tüüpi plastifikaatorid käituvad kui maatriksi määrdeained. Need toimivad suurte polümeerimolekulide vahel libestina, vähendades ka võrestikus põiksidemete teket. Teist tüüpi plastifikaatorid küll vähendavad pragude teket kiles, aga suurendavad pöördumatute deformatsioonide tekke võimalust kile töötlemisel [14].

Siiditrüki ja lintvalu pastad sisaldavad üldjuhul samu komponente kuid koostisosade suhtarvud erinevad. Lisaks ei vaja siiditrük pastad üldjuhul plastifikaatoreid kuna kiht ei pea jääma painduv, sest enamasti trükitakse alus jäigale aluspinnale.

### **2.3.3 Siiditrükk**

Siiditrükk on meetod kandjale õhukese kile pealekandmiseks. Kuigi meetod on leidnud laialdast kasutamist kunstis ja tekstiilitööstuses, kasutatakse seda ka mitmel pool mujal õhukese kihiliste keerulise pinnalaotusega kihtide valmistamiseks nagu näiteks elektroodide ja elektrolüüdikihtide kandmiseks pinnale ning muudes rakendustes. Siiditrüki puhul surutakse viskoosne pasta kandva materjali pinnale läbi õhukese võre ning võre seejärel eemaldatakse. Siiditrüki pasta valmistatakse sarnaselt lintvalu pastale põhiaainest, mis jääb ka pärast termilist töötlemist ainsana kogu koostisest alles, lahustist, sideainest ja dispersandist. Üldjuhul on kasutatavad pastad tiksotroopsed. Siiditrüki meetodil tehtud kile ei pea pärast kuivamist tingimata jääma plastne ja seetõttu plastifikaatorite kasutamise osas on erinevusi lintvalu pasta valmistamisest [15].

Siiditrüki meetodika kasutamise puhul on määrava tähtsusega kasutatava pasta viskoossus ning kasutatav võre. Liiga viskoosse pasta puhul on raskendatud pasta kandmine alusele läbi võrgu ning kihi sisse jääb võrgu struktuur kuna kiht ei suuda ühtlustuda. Tulemuseks on ebahütlane kile. Liiga vedela pasta puhul hakkab kiht voolama ning saadud kile paksus võib jääda ebahütlane [15].

Juhul kui võre on jämedaniidiline ning paks ja pindalaühikus on auke vähe, saadakse paksem kile. Samas peab jämedaniidilise võrgu korral olema tagatud pasta aeglane kuivamine, et saadav kile jõuaks ühtlustuda. Mida rohkem on pindalaühiku kohta auke, seda ühtlasem on saadav trükitud kile [15].

#### **2.3.4 Termiline töötlus**

Termiline töötlus koosneb mitmest etapist, ning erinevatel temperatuuridel toimuvad materjalis erinevad protsessid. Termilise töötlemise käigus on tähtis jälgida ainete sulamistemperatuure, materjalide erinevaid kokkutõmbumiskoeffitsente ning kindlustada, et kõik mittevajalikud osakesed põlevad materjalist välja nn. puhtalt, tahke materjali struktuuri vigastamata [16].

Esmalt hoitakse toorkilet mõnda aega kõrgemal temperatuuril (kuni 200° C) kus peaksid aurustume solventide jäägid. Paksemate (0.3-1 mm) toorkilede korral võib lõplik solvendijääkide eraldumine võtta aega tunni või rohkem.

Järgnevalt põletatakse kilest välja selles sisalduvad orgaanilised ühendid, nagu sideained, lahusti jäägid, plastifikaatorid. See protsess toimub temperatuuri aeglasel kasvatamisel, üldjuhul mitte suurema kiirusega kui 2K/min. Vastasel juhul võib kiles leiduvad orgaanilised ühendid hakata keema ja liiga järsult laguneda või aurustuda rikkudes soovitud struktuuri. Nimetatud temperatuurietapp jääb üldjuhul umbes 400-500°C juurde [16].

Kolmanda etapina põletatakse maatriksist välja olemasolu korral seal leiduvad eelmisest etapist jäänud süsinikujäägid. Termogravimeetriselt on katseliselt tõestatud, et süsinik võib jääda maatriksisse isegi kõrgetel temperatuuridel, kui väljapõletamise aeg on liiga lühike. Antud etapi maksimumtemperatuur on üldjuhul kuni 800°C ja valitud temperatuuril hoitakse kilet

pikema aja jooksul. See temperatuur valitakse nii, et toimuks süsinikujääkide oksüdatiivne lagunemine, aga veel ei leiaks aset materjali paakumine.

Neljandaks etapiks on proovi hoidmine paagutamistemperatuurist madalamal temperatuuril, mille käigus toimub materjali teatav homogeniseerumine, et vähendada eelmistest protsessidest tekkinud materjalisiseseid pingeid [16].

Viimase etapina toimub pulbriosakeste paagutamine. Paagutamine on materjali kuumutamine aine sulamistemperatuurist ligikaudu 20- 40 % madalamal temperatuuril. Selle käigus seotakse aine osakesed homogeenseks, füüsiliselt tugevaks keraamiliseks kihiks. Paagutamiseks tõstetakse temperatuur eelmistelt sammudelt kiiresti valitud paagutamistemperatuurile, et vältida väiksemate osakeste paakuma hakkamist enne suurte paakumist. Tõstes temperatuur paagutamistemperatuurile kiiresti, hakkavad osakesed paakuma üheaegselt ja nii saadakse ühtlasem struktuur. Paakumise käigus materjal ei sula, vaid pinnaenergiat vähendatakse läbi kationide tahkefaasilise difusiooni. Vähesel määral toimub kationide mobiilsus ka läbi gaasifaasi. Paagutamise käigus väheneb ka materjali poorsus. Materjali paakumise üks tähtsamaid parameetreid on lisaks lõppsaaduse poorsusele selle kokkutõmbe määr protsessi vältel. Üldjuhul valitakse paagutamistemperatuuriks võimalikult madal temperatuur, millega saavutatakse vajalik poorsus. Kuigi kõrgemal paagutustemperatuuril on võimalik saavutada vajalik poorsus kiiremini, võivad tekkida liiga suured terad ning osa pooridest võib jääda aineosakeste vahele lõksu [16;14;13].

Viimase sammuna jahutatakse termiliselt töödeldav objekt aeglaselt toatemperatuurile. See võib toimuda kas ühtlase temperatuurilangusena või vahepealse termostaatilise etapiga millega leevendatakse materjalisiseseid pingeid või võimaldatakse tekkida sekundaarsetel struktuuridel. Vahepealne termostaatiline temperatuurietapp on vajalik materjalidel, millel on kas klaasjas maatriks või millel toimub kristallisiire koos ruumalamuutusega [16].

## 2.4 Elemendi karakteriseerimine

### 2.4.1 Impedantsspektroskoopia

Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia on levinud meetod elektrokeemiliste süsteemide analüüsimiseks. Selle meetodi eeliseks on, et on võimalik üheainsa mõõtmisega mugavalt kirjeldada erinevaid elemendis toimuvaid protsesse. Impedantsspektroskoopia töötab põhimõttel, et süsteemi mõjutatakse muutuva amplituudiga vahelduvpingega ning seejärel mõõdetakse süsteemi vahelduvvoolu, mis on sama sagedusega kuid faasinihkega [18] Süsteemi potentsiaal avaldub kujul:

$$u_t = u_t \sin(\omega t) \quad (16)$$

Kus  $u_t$  on rakendatav pinge ajahetkel  $t$ , ja  $\omega$  on nurksagedus, mis avaldub sagedusest  $f$  valemi järgi:

$$\omega = 2\pi f \quad (17)$$

Lineaarse süsteemi puhul vastab süsteemile antud sinusoidsele potentsiaalile ka sinusoidne voolutugevus mis avaldub:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \alpha) \quad (18)$$

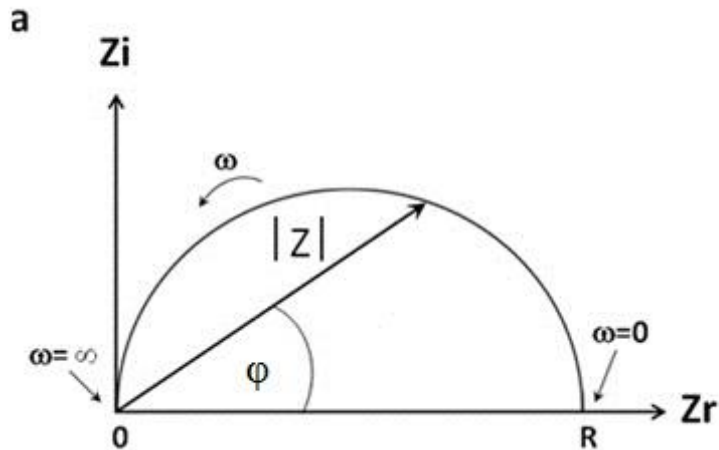
kus  $I_0$  on voolutiheduse amplituud ja  $\alpha$  on faasinihe. Sarnaselt Oomi seadusele, saame arvutada impedantsi kujul

$$Z = \frac{u}{I} = \frac{u_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \alpha)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \alpha)} \quad (19)$$

Kui mõõta impedantsi eri sagedustel, on võimalik iga sageduse kohta arvutada impedantsi moodul ehk summaarne impedants, mis avaldub kompleksmuutujate ruutkeskmise:

$$|Z| = \sqrt{(Z_r)^2 + (Z_{img})^2} \quad (20)$$

Kus  $Z_r$  on reaaltakistus ja  $Z_{img}$  on imaginaartakistus ehk mahtuvuslik takistus. Reaaltakistuse ja mahtuvusliku takistuse suhet kirjeldab Nyquisti graafik [18].



Skeem 3, Nyquisti graafik [17].

Koht kus poolkaar lõikab kõrgsageduslikus alas x-telge, vastab ohmilise takistuse väärtusele, mis vastab peamiselt elektrolüüdi, kuid vähesel määral ka voolukollektorite, elektroodide, kaablite ja kontaktide oomilisele takistusele. Poolkaare alune lõik vastab elektrolüüsielemendi korral katoodi ja anoodi elektrokeemiliste protsesside takistuste summale.  $|Z|$  on summaarne impedants. Nyquisti graafikute puuduseks on see, et graafikult ei saa lugeda sagedust.

Faasinurga, mis avaldub valemist

$$\varphi = \text{cotta} \frac{Z_{img}}{Z_r} \quad (21)$$

kus  $Z_r$  on aktiivtakistus ja  $Z_{img}$  on mahtuvuslik takistus ja järgi saab hinnata millise füüsikalise loomusega protsessid süsteemis domineerivad. Kui faasinurk on  $0^\circ$ , on piiravaks protsessiks laenguülekanne, kui faasinurk on  $-45^\circ$  on piirav massiülekanne ja kui faasinurk on  $-90^\circ$  on piirav mahtuvuslik takistus [18].

#### 2.4.2 Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria on üks enamlevinud meetodeid elektrokeemiliste süsteemide uurimiseks. Tsüklilist voltamperomeetriat kasutatakse tihti orgaanilises ja anorgaanilises keemias, et uurida elektrokeemiliste reaktsioonide kvalitatiivseid ja kvantitatiivseid

parameetreid, eriti aga selleks, et määrata redoksreaktsioonide vaheetappide intensiivsusi ja vaheühendite teket reaktsioonides [19].

Tsüklilises voltamperomeetrias uuritakse elektrodidele rakendatava potentsiaali ja elektroode läbiva voolutugevuse sõltuvust. Muutes potentsiaali kindlas vahemikus tekib potentsiaal-voolutugevus sõltuvus, mis on iseloomulik uuritavale süsteemile. Juhul kui uuritavas süsteemis leiab potentsiaali muutes aset mingi elektrokeemiline reaktsioon, tekivad vaheühendid või toimuvad mingis potentsiaalivahemikus elektrokeemilised reaktsioonid tekivad voolutugevuse järsud hüpped. Üks tähtsamaid parameetreid tsüklilises voltamperomeetrias on potentsiaali laotamise ehk skanneerimise kiirus, mida tavaliselt väljendatakse ühikuga mV/s. Eri süsteemide võrdlemisel on oluline kasutada ühesuguseid skanneerimise kiirusi.

Tsüklilise voltamperomeetria eelisteks on suhteliselt odav aparatuur, suur tundlikkus ja kiirus, puuduseks aga vähene selektiivsus, s.t. kõik samaaegselt toimuvad protsessid summeeritakse [19].

### 3. Eksperimendi metoodika

#### 3.1 Tahkeoksiidse elektrolüüsielemendi valmistamine

Tahkeoksiidne katoodtoetatud elektrolüüsielement valmistati antud töös lintvalu meetodil. (skeem 2). Esmalt valmistati katoodipasta, mis seejärel kanti lintvalu meetodil metallplaadile liimitud FEP (BYTAC TYPE VF-81 – fluoreeritud etüleenpropüleen polümeer) kilele, kust see hiljem vajadusel kergesti delamineerub. Saadud kiled kuivatati, delamineeriti FEP teibilt ning seejärel kanti kiledale siiditrüki meetodil skandiumstabiliseeritud tsirkooniumoksiid (ScSZ) elektrolüüdipasta (ESL). Saadud poolelement paagutati 1300°C juures (paagutusprogramm lisas 1 joonis 1 ). Seejärel kanti ScSZ elektrolüüdile siiditrüki meetodil GDC pasta kiht mille eesmärk on takistada elektrolüüdi ja anoodi omavahelist kontakti ning element paagutati 1300°C juures (paagutusprogramm lisas 1 joonis 2). Viimase etapina kanti GDC-le PSCO ( $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{3-\delta}\text{O}$ ) anoodi kiht ning element paagutati 1100°C juures (paagutusprogramm lisas 1 joonis 3). Tulemuseks saadi elektrolüüsielemendi ühikrakk.

##### 3.1.1 Katoodi ja elektrolüüdi pasta valmistamine

Katoodipasta ja elektrolüüdipasta valmistamisel on oluline optimeerida dispersandi, sideaine, solventi, plastifikaatori koostist ning paagutusprogrammi.

Katoodi lähteainena kasutati nikkeloksiidi ja ütriumstabiliseeritud tsirkooniumoksiidi segu (NiOYSZ-P, FCM) pulbrit eripinnaga 5,2 m<sup>2</sup>/g, dispersandina kalaõli (MFO, Sigma-Aldrich), sideainena Butvar B-98 (Sigma-Aldrich), plastifikaatorina polüetüleenglükooli (Sigma-Aldrich) ja bensüülbutüülfalaati (Merck) ning lahustitena paraksüleen (Sigma-Aldrich) ja butanooli (AZH). Poorimoodustajana kasutati grafiiti (TIMCAL). Töö käigus määrati katseliselt katoodipasta optimaalne koostis (Tabel 2).

Pasta valmistamise esimene etapp oli pulbri, lahustite ja dispersandi segamine ning sideaine ja lahusti punduma panemine. Segu homogeniseeriti rullveskil ligikaudu 24 tundi. Teise etapina lisati homogeniseeritud segule pundunud sideaine ning plastifikaatorid ja

homogeniseeriti taaskord ligikaudu 24 tundi. Kolmanda etapina lisati pastale poorimoodustaja ning segu jäeti rullveskile aeglasel kiirusel (ca 5-6 pööret minutis) umbes 24 tunniks deaereerima, et eraldada segust sinna lahustunud gaas.

Pärast deaereerimist valmistati pastast lintvalu meetodil kiled (Skeem 2). Selleks kasutati AFA I Automatic Thick Film Coater, MTI Corporation lintvalu aparati. Tera kõrguseks fikseeriti 1 mm ning tera liikumise kiiruseks 40 mm/s. Valminud toorkiled jäeti toatemperatuuril vähemalt 24 tunniks kuivama. Kuivanud kiledest lõigati 2,8 cm diameetriga kettad.

Elektrolüütikandvate elementide valmistamiseks kasutati ScSZ elektrolüüdi pastadest lintvalu meetodiga tõmmatud kilesid. Lintvalu pasta lähteaine oli ScSZ pindalaga 9 m<sup>2</sup>/g (FCM), pasta sisaldas lisaks dispersandina kalaõli (MFO), lahustitena ksüleen (Sigma-Aldrich) ja etanooli (Merck). Sideaineks oli pastas Butvar B-98, plastifikaatoriteks bensüülbutüülfalaat ja polüetüleenglükool (Tabel 3). Elektrolüüdi pasta valmistamise meetod oli analoogne katoodi pasta valmistamisele. Pastade deaereerimise järel tõmmati nendest lintvalu meetodil 400 µm paksused kiled. Saadud kiled kuivasid vähemalt 24 tundi toatemperatuuril.

### **3.1.2 Siiditrükiks kasutatud pastad**

Katoodkandval ühikrakus kasutati elektrolüüd valmistamiseks ESL-s toodetud ScSZ elektrolüüdi pastat.

Elektrolüütikandva ühikraku vesinikelektroodi valmistamiseks kasutati töö käigus optimeeritud ja valmistatud NiO-YSZ pastat. Siiditrükiks kasutatud pastas oli katoodi lähteaineks NiO-YSZ pulber (FCM), lahustitks  $\alpha$ -terpinool (SAFC), dispersandiks Solsperse<sup>TM</sup> (Lubrico), sideaineks polüvinüülbutral (Sigma-Aldrich), plastifikaatoriks polüetüleenglükool (Sigma-Aldrich). Pasta tegemiseks sulatati üles  $\alpha$ -terpinool ja selles lahustati kõik teised koostisosad. Täpsed koostised on toodud Lisas (Tabel 4).

Nii elektrolüütikandva kui katoodkandva ühikraku anoodina kasutati siiditrüki meetodil pinnale kantud PSCO anoodi. PSCO pulber sünteesiti kolleegide poolt. Anoodipasta ülejäänud

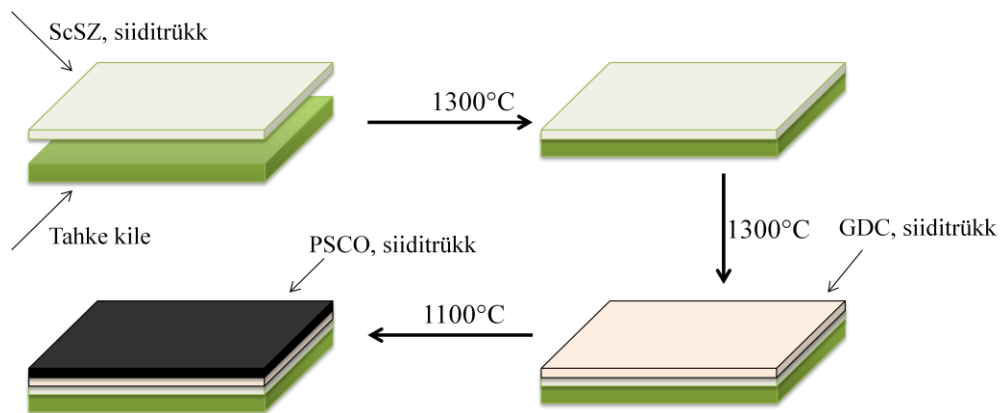
koostisosad ja pasta valmistamise viis olid sarnased siiditrükiks kasutatava katoodipastaga (Tabel 5).

Elektrolüüt kandva ja katoodkandva ühikrakkude korral kasutati mõlemal juhul anoodi ja elektrolüüdi vahel gadoliiniumiga dopeeritud tseeriumoksiidi kihti (GDC, ESL).

### 3.1.3 Ühikraku koostamine

Mõõtmisteks kasutati kahte eri tüüpi ühikraku. Esimene oli katoodkandev ja teine oli elektrolüüt kandev. Katoodkandva ühikraku valmistamiseks lõigati kuivanud katoodi kilest 2,8 cm diameetriga ring, millele kanti siiditrüki meetodil võrguga mille tihedus oli 4 auku mm, ScSZ (ESL) elektrolüüdi pasta. Elektrolüüdi kiht kuivas seejärel toatemperatuuril ligikaudu 24 tundi. Kuivanud elektrolüüdi pastaga katoodi toorkiled lõigati seejärel 2,45 cm diameetriga ketasteks ning paagutati (Joonis 1). Paagutamine toimus kõrgtemperatuursetes ahjus 1300°C juures poorsete alumiiniumoksiidist ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ja tsirkooniumoksiidist ( $\text{ZrO}_2$ ) plaatide vahel, kusjuures alumine plaat oli alumiiniumoksiidist ning pealne tsirkooniumoksiidist, et vältida tekkiva elektrolüüdikihi reostumist.

Pärast paagutamist kanti elektrolüüdile siiditrüki meetodil GDC vahekiht, et vältida anoodi ja elektrolüüdi otsest kokkupuudet ning elementi töödeldi 1300°C juures GDC kihi paakumiseks (Joonis 2). Termilisel töötlusel oli element tsirkooniumoksiidist plaatide vahel, et vältida katoodi reostumist ehk Zr ja Al oksiidi segafaaside tekkimist katoodi välispinnale. Seejärel kanti GDC kihile siiditrüki meetodil PSCO katoodipasta kiht ning elementi töödeldi 1100°C juures (Joonis 3). Tulemuseks saadi töövalmis elektrolüüsielemendi ühikrakud



Skeem 4. Ühikraku koostamine- protsesside järjekord

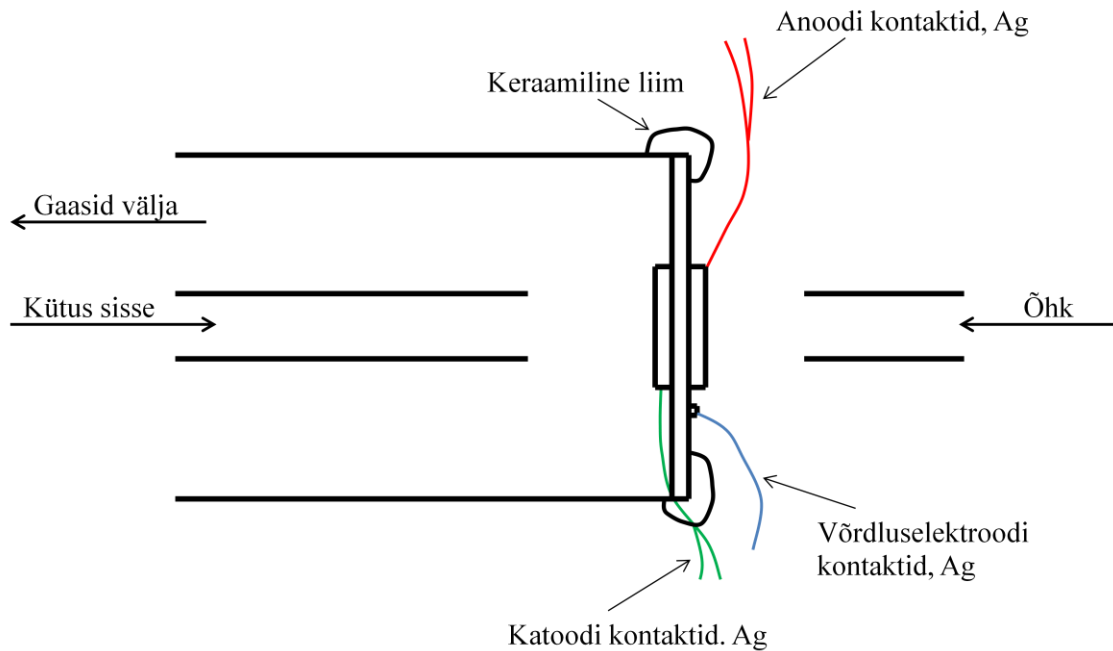
Elektrolüüt kandva elemendi valmistamiseks lamineeriti isostaatilises pressis kokku kaks lintvalu meetodil valmistatud elektrolüüdikilet. Lamineeritud kiledest lõigati 2,45 cm diameetriga kettad mis seejärel paagutati kõrgtemperatuurises ahjus 1400°C juures. Seejärel kanti elektrolüüdile siiditrüki meetodil NiO-YSZ pasta võrguga mille tihedus oli 4 auku mm-l, ning katodikihiga element paagutati temperatuuril 1300°C (Joonis 4). Pärast termilist töötlust kanti siiditrüki meetodil teisele poolele elektrolüüdile GDC pasta ning element paagutati temperatuuril 1300°C (Joonis 2). Viimase etapina kanti GDC-le siiditrüki meetodil PSCO anoodipasta kiht ning element paagutati 1100°C juures (Joonis3).

Tulemuseks saadi kahte eri tüüpi elektrolüüsielemendi ühikrakud.

### 3.2 Tahkeoksiidse elektrolüüsielemendi elektrokeemiline karakteriseerimine

Tahkeoksiidne elektrolüüsielement mõõdeti kõrgtemperatuurises toruahjus. Elektroodid ja hõbetaadist kontaktid ühendati omavahel kasutades hõbeliimi (SPI). TOEE kinnitati gaasitihedalt alumiiniumoksiidtoru külge kasutades keraamilist liimi (Aremco Products, inc.), mille funktsioon oli eraldada omavahel katoodi- ja anoodiruum, et tagada nendes erinevad gaasisead. Mõõtmiseks asetati ühikrakk koos alumiiniumoksiidtoruga toruahju, ühendati gaaside sisselaskesüsteemid ning hõbekontaktid mõõtesüsteemiga (Solatron). Anoodipolele

juhiti varieeritavate kontsentratsioonidega hapniku ja lämmastiku segu, katoodipoleele varieeritavate kontsentratsioonidega vee, vesiniku ja süsihappegaasi segu.



Skeem 5. Mõõteraku skeem

Enne mõõtmisi redutseeriti  $\text{NiO}-(\text{ZrO}_2)_{0,96}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$  vesiniku keskkonnas  $\text{Ni}-(\text{ZrO}_2)_{0,96}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$ -ks kuni saavutati teoreetilise väärtuse lähedane avatud ahela potentsiaal. Mõõtmised teostati temperatuurivahemikus  $650-850^\circ\text{C}$ , mõõtes elemendi avatud ahela potentsiaali, tsüklilised voltamperogrammide, impedantsispektrid, ning 2 ja 3 elektroodi võrdlused. Mõõtmistel varieeriti hapnikielektroodil hapniku ja lämmastiku ning vesinikelektroodil vesiniku, süsihappegaasi ja veeauru osarõhkusi.

Tabel 1. Kasutatavate gaaside koostis

Temp. °C	Gaaside koostis, H <sub>2</sub> elektrood, 100 ml/min	Gaaside koostis, O <sub>2</sub> elektrood, 100 ml/min
550	100 H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	20:80 O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>
	50:50 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	
	100 H <sub>2</sub> , 24% H <sub>2</sub> O	
600	100 H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	20:80 O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>
	50:50 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	
	100 H <sub>2</sub> , 24% H <sub>2</sub> O	
650	100 H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	20:80 O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>
	50:50 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	
	100 H <sub>2</sub> , 24% H <sub>2</sub> O	
700	100 H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	20:80 O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>
	50:50 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	
	100 H <sub>2</sub> , 24% H <sub>2</sub> O	
750	100 H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	20:80 O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>
	50:50 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	
	100 H <sub>2</sub> , 24% H <sub>2</sub> O	
800	100 H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	20:80 O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>
	50:50 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	
	100 H <sub>2</sub> , 24% H <sub>2</sub> O	
850	100 H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	20:80 O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>
	50:50 H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	
	100 H <sub>2</sub> , 24% H <sub>2</sub> O	
550	100 H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	2:98 O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>
600	100 H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	2:98 O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>
650	100 H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	2:98 O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>
700	100 H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	2:98 O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>
750	100 H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	2:98 O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>
800	100 H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	2:98 O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>
850	100 H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	2:98 O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>

## 4 Tulemused ja arutelu

### 4.1 Katoodi ja elektrolüüdi koospaagutusprogrammi optimeerimine

Märkimisväärse osa käesolevast bakalareusetööst moodustas katoodkandva Ni-YSZ poolelemendi katoodi ja elektrolüüdi (ScSZ) koospaagutamise programmi optimeerimine. Poolelementide termilisel töötlemisel olid põhilisteks probleemideks paagutamisjärgsed ebataasused, servade kaardumine ning purunemine siseste pingete tõttu.

Algselt kasutatud termilise töötamise programm oli Tartu Ülikooli Füüsikalise Keemia Instituudis välja töötatud ja optimeeritud elektrolüüdikihita poorse Ni-GDC elektroodi paagutamiseks. Paagutamise temperatuuriprogrammi optimeerimisel olid muudetavateks parameetriteks: (I) temperatuur, millel toimub lõplik orgaaniliste ühendite väljapõlemine maatriksist ning aeg, mis on vajalik antud protsessi toimumiseks, (II) temperatuuri tõstmise kiirus paakumistemperatuurile ja antud temperatuuril proovi hoidmise aeg ning (III) temperatuuri alandamise kiirus paakumistemperatuurilt toatemperatuurile.

Varasema 1050°C asemel valiti temperatuuriks, kus toimub orgaaniliste ühendite välja põlemine maatriksis 800°C, et vältida NiO-YSZ võimalikku osalist paakumist madalamatel temperatuuridel. Antud etapi kestvuseks valiti 3 tundi, sest eeldati, et antud temperatuuril ja aja vältel põlevad materjalist välja maatriksisse allesjäänud ühendid.

Katseliselt valiti temperatuuri muutmise kiiruseks 800°C-lt paagutamise temperatuurile 5K/min. Rakendades antud temperatuuride vahemikus kiiremaid temperatuurimuutusi poolelemendid purunesid või kaardusid servadest sisemiste pingete ning katoodi ja elektrolüüdi materjali erinevate kokkutõmbetegurite tõttu. Aeglasema temperatuuri muutmise korral oleks võinud aset leida osakeste enneaegne ja ebäühtlane paakumine. Paakumisprotsessi kestvuseks valiti katseliselt 30 tundi. Eeldati et antud aja jooksul leevenduvad poolelemendis kõik paagutamiset tekkinud pinged ning samuti saavutati 30 tunnise paagutamisega kõige paremad tulemused.

Vähendamaks temperatuuri alandamisel tekkivaid paakunud poolelemendi siseseid pingeid, mis võivad lõppeda keraamilise materjali purunemisega, alandati jahtumise vaheetapi temperatuuri 1200°C-lt 1000-le°C. Lisaks vähendati temperatuuri muutmise kiirust toatemperatuurini 3K/min-lt 1,5K/min-le.

Rakendades eelpool kirjeldatud opimeeritud termilise töötlemise temperatuuriprogrammi ei esinenud enam poolelemendi purunemist ega servade kaardumist.

## 4.2 TOEE ühikraku elektrokeemiline karakteriseerimine

### 4.2.1 Keraamilise ühikraku elektrokeemiline käitumine vesinikkütuse korral

Nernsti võrrandi abil on võimalik arvutada ühikraku teoreetilise avatud ahela potentsiaali väärtus

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{p(O_{2,kat})}{p(O_{2,an})} \right)$$

kus  $R$  on ideaalgaasikonstant,  $T$  on absoluutne temperatuur,  $z$  on reaktsioonis osalevate elektronide arv,  $F$  on Faraday konstant ning  $p(O_{2,kat})$ ,  $p(O_{2,an})$  on hapniku osarõhk katoodil ja anoodil. Joonisel 7 on näha, et katoodtoetatud ühikraku avatud ahela potentsiaalide väärtused vesinikeskkonnas on väga lähedased teoreetilistele arvutustele. 850°C juures kütusesegu 3% H<sub>2</sub>O ja 97 % H<sub>2</sub> korral on vastav teoreetiline väärtus 1,090V, siis antud töö raames mõõdetud vastav väärtus oli 1,073V. Väike süstemaatiline nihe teoreetilistest väärtustest võib tulla mõõteraku temperatuuri määramise täpsusest, gaasimõõtjate ebatäpsusest või vesiniku niisutamiseks kasutatud gaasipesupudeli temperatuuri mõõtmise ebatäpsusest.

Joonisel 8 on toodud katoodkandva elektrolüüsiraku tsüklilised voltamperogrammid kolmel temperatuuril. On näha, et vesiniku kasutamisel kütusena temperatuuri langedes vähenevad ühikraku voolutihedused nii elektrolüüseri kui ka kütuselemendi töörežiimis. Muutes temperatuuri 850°C-lt 750°C-ni vähenes rakupotentsiaalil 1,5V (elektrolüüsi režiim) voolutiheduse väärtus 25%. Kõrgematel temperatuuridel on voolutiheduste vastavad väärtused suuremad, sest massiülekanne on efektiivsem, reaktsiooniproductid jõuavad paremini reaktsioontisentritesse ning elektrokeemilised reaktsioonid on kiiremad. Joonistelt 3–5 on näha,

et temperatuuri vähenedes, suurenevad kõikidel rakendatavatel potentsiaalidel summaarsed laenguülekanetakistused. Temperatuuri alanedes suureneb ka kõrgsageduslik takistus, sest elektrolüüdiioonjuhtivus temperatuuri vähenedes kahaneb.

Joonistelt 3–5 on näha, et suuremate ühikraku potentsiaali väärtuste korral suurenevad vastavad takistuste väärtused. Avatud ahela potentsiaalil temperatuuril 850°C oli summaarne takistus 1,11  $\Omega \text{ cm}^2$ , siis 1,2 V juures oli see 2,69  $\Omega \text{ cm}^2$  ja 1,4V juures 5,45  $\Omega \text{ cm}^2$ . Vastavate takistuste suurenemise põhjuseks on kõrgematel potentsiaalidel ja voolutihedustel aktiivtsentrites elektrolüüsiks vajamineva väiksem vee hulk, sest vee tarbimine on suurem [20].

Faasinurga sagedussõltuvustest (Joonis 12) on näha, et karakterised sagedused ei muutu oluliselt erinevatel temperatuuridel. Sellest võib järeldada, et limiteerivate reaktsioonide iseloom ei sõltu antud gaaside koostiste korral temperatuurist.

#### **4.2.2 Vee osarõhu mõju keraamilise membraanreaktori elektrokeemilisele käitumisele**

Nagu näha tsüklilistelt voltamperogrammilt (Joonis 19), suureneb elektrolüüsirežiimis töötades voolutihedus vee kontsentratsiooni kasvamisega 3%-lt 24%-ni. 850°C juures suurenes voolutihedus 0,26  $\text{A/cm}^2$  võrra ehk 66%. Saadud tulemus on kooskõlas impedantspektroskoopia tulemustega. Elektrolüüsirežiimil töötades väheneb vee lisamisega summaarne laenguülekanede takistus (Joonised 14–16). Kõrgsageduslik takistus, mis iseloomustab elektrolüüdi ja kontaktide takistust, on praktiliselt sõltumatu vee kontsentratsioonist gaaside segus (lisad 14–16).

Faasinurga sagedussõltuvustest on näha, et kõrgematel elektroodipotentsiaalidel ja voolutihedustel on limiteerivaks massiülekaneline takistus (Joonis 17). Voolutiheduste vähenemisega väheneb massiülekanede takistus ja suureneb laenguülekanede piirav osatähtsus (Joonis 17), sest süsteemis elektrolüüsitakse kõrgemate voolutiheduste korral rohkem vett. Kasutades kõrgeimad rakupotentsiaale ja voolutihedusi, suureneb summaarne takistus (Joonis 18), näiteks 0,63  $\Omega \text{ cm}^2$  –lt 2,84  $\Omega \text{ cm}^2$  –ni kui tõsta potentsiaali avatud ahela potentsiaalilt 1,4 V-ni. Muutuse põhjuseks on vee intensiivse tarbimise tõttu selle väiksem kontsentratsioon

aktiivsetes reaktsioonitsentrites. Samas, on vastavate summaarsete takistuste väärtuste erinevus 24% veesisaldusega gaaside segu korral väiksem kui 3% veesisalduse gaaside segu korral.

Potentsiaalide muutumisel karakterseid ühikraku sagedused praktiliselt ei muutu, millest võib järeldada, et elektroodidel limiteerivate protsesside iseloomud on erinevatel potentsiaalidel samad (Joonis 17).

Suurema vee kontsentratsiooniga süsteemis summaarse takistuse väärtused suurenevad temperatuuri vähenedes. Tulenevalt reaktsioonide ja massiülekanne aeglustumisest, suureneb ka summaarne laenguülekanDETAKISTUS (Joonis 19 ja 20).

#### **4.2.3 Süsihappegaasi mõju keraamilise membraanreaktori elektrokeemilisele käitumisele**

Voolutiheduste potentsiaalisõltuvustest on näha (Joonis 21), et vesinikelektroodi gaaside segus CO<sub>2</sub> osarõhku suurenemisel, suureneb ühikraku elektrolüüsirežiimis töötamisel voolutihedus (Joonis 21). Samas väheneb vesiniku osarõhk ning laengutiheduse väärtused kütuselemendi töörežiimis vähenevad. CO<sub>2</sub> osarõhu tõstmisel gaaside segus 50%- le, suureneb 850°C juures voolutihedus elektrolüüsirežiimis töötades 1,5 V potentsiaali juures 0,46A-ni ehk 72%. Kütuselemendi režiimil töötamisel vähenevad laengutihedused 0,75 V potentsiaali juures 23%. Kõrgsageduslik takistus ei sõltu rakendatavast potentsiaalist ega CO<sub>2</sub> kontsentratsiooni muutusest gaaside segus (Joonised 22–25).

Faasinurkade ja sagedussõltuvuste graafikutelt on näha (Joonis 26), et madalamatel potentsiaalidel on limiteerivaks laenguülekanne, kõrgematel aga suureneb massiülekanDE takistuse osakaal ning väheneb laenguülekanDE takistuse osakaal. Potentsiaali suurenemisel suureneb summaarse laenguülekanDE takistus, mis on põhjustatud aktiivsemast elektrolüüsist, sest suurenesid voolutihedused.

Suurendades vesinikelektroodil gaaside segus CO<sub>2</sub> osarõhku (Joonised 23 ja 24), väheneb elektrolüüsirežiimil töötades konstantsel potentsiaalil summaarne takistus. Muutuse põhjuseks on efektiivsemalt toimuv elektrolüüs, mille tulemusena takistus väheneb.

Kõrgemate potentsiaalide kasutamisel ei nihku faasinurga sõltuvused sagedustest graafikul karakterseid sagedused, mis näitab, et limiteerivad reaktsioonid elektrolüüsirežiimis ei muutu (Joonis 26).

#### **4.2.4 Hapniku osarõhu muutuse mõju elektrolüüsiraku elektrokeemilisele käitumisele**

Hapnikelektroodil hapniku osarõhku vähendamine 20%-lt 2%-le avaldas ühikraku käitumisele mõju kütuselemendi töörežiimis. Tsüklilistest voltamperogrammideelt (Joonis 27) on näha, et temperatuuril 850°C vähenesid kütuselemendi töörežiimis laengutihedused 0,52 A cm<sup>-2</sup>-lt 0,3 A cm<sup>-2</sup>-le ehk langus oli 40% kuna kütuselemendis kasutatakse hapnikku lähteainena vesiniku redutseerimisel, mille tulemusena tekib vesi. Kõrgsageduslik takistus ei sõltunud kasutatavast hapniku osarõhust gaaside segus ega ühikraku potentsiaalidest (Joonised 28–32).

Faasinurkade sagedusest sõltuvuse graafikult (Joonis 33) on näha, et madalamatel potentsiaalidel on limiteeriv laenguülekanne, kõrgemate potentsiaalide suureneb massiülekanne osakaal. Jooniselt 32 on ka näha, et madalsageduslikus alas karakteristikud sagedused ei sõltu oluliselt potentsiaalidest, millest võib järeldada, et limiteerivate reaktsioonide loomus ei muutu potentsiaaliga.

Hapniku osarõhu vähendamine hapnikelektroodil gaaside segus ei mõjuta ühikraku elektrolüüsirežiimis töötamist, sest laengutihedused antud piirkonnas põhimõtteliselt võrreldes 20%-se hapnikusisaldusega ei muutu (Joonis 27). Ka impedantspektrite summaarsed laenguülekanDETAKISTUSED muutusid elektrolüüsirežiimil töötades väga vähe hapniku osarõhu vähendamisel hapnikelektroodi gaaside segus (Joonised 30 ja 31).

#### **4.2.5 Elektrolüüttoetatud ja katoodtoetatud elemendi võrdlus.**

Voolutiheduste potentsiaalsõltuvusest (Joonis 34) on näha, et ei esine väga suuri erinevusi katoodkandva ja elektrolüütkaandva ühikraku elektrokeemilises käitumises, kui kasutada vesinikelektroodil veeauruga niisutatud vesinikku. Mõningal määral olid elektrolüütkaandval ühikrakul kütuselemendi töörežiimis voolutihedused madalamad ja kütuselemendi töörežiimil kõrgemad.

Impedantsspektroskoopia tulemustest on näha, et katoodkandval ühikrakul oli kõikidel rakendatavatel rakuporentsiaalidel (Joonised 35–37) kõrgsageduslikud takistused (elektrolüüdi ja elektrikontaktide summaarne takistus) väiksemad kui elektrolüüttoetatud ühikrakul. Vastavad kõrgemad väärtused on tingitud elektrolüüttoetatud ühikraku elektrolüüdi suuremast paksusest ja sellega elektrolüüdikihi madalamastioonjuhtivusest. Joonistelt 35–37 on ka näha, et katoodtoetatud ühikrakul olid summaarsed laenguülekanDETAKISTUSED uuritud potentsiaalidel väiksemad kui elektrolüüttoetatud ühikrakul, mis tuleneb ilmselt katoodkandva ühikraku paksemast aktiivkihist võrreldes elektrolüüttoetatud elemendiga.

Faasinurkade sagedusest sõltuvustest (Joonis 38) on näha, et nii katoodkandval kui ka elektrolüüttoetatud ühikrakul on kõrgemate potentsiaalide korral suurem massiülekanDETAKISTUS, madalamatel potentsiaalidel aga suureneb laenguülekanDETAKISTUSE OSAKAAL.

Leiti, et hapnikelektroodil hapniku osarõhku vähendamisel 20%-lt 2%-le gaaside segus märkimisväärselt ei erinenud vastavad voolutiheduste väärtused katoodkandval ja elektrolüüttoetatud ühikrakul elektrolüüsi kui ka kütuselemendi tööežiimis (Joonis 39). Joonistelt 40 ja 41 on näha, et Katoodkandva ja elektrolüüttoetatud ühikraku summaarsed laenguülekanDETAKISTUSED väga palju ei erine, küll aga on 1,4V juures katoodkandval elemendil suurem summaarne takistus mis tuleb ilmselt massiülekanDETAKISTUSEST.

Joonisel 42 on näha, et erinevatel rakendatavatel potentsiaalidel katoodkandva ja elektrolüüttoetatud ühikraku korral nende karakterseid sagedused ei muutu oluliselt hapniku osarõhu vähendades hapnikelektroodil. Sellest võib järeldada, et mõlemal uuritud ühikrakul olid limiteerivateks protsessideks sarnased reaktsioonid.

Võrreldes omavahel katoodkandvat ja elektrolüüttoetatud ühikrakku CO<sub>2</sub> keskkonnas (Joonised 43 ja 44) leiti, et elektrolüüttoetatud ühikraku summaarne takistus oli suurem paksemast elektrolüüdikihist tuleneva takistuse ning ka suurema summaarse laenguülekanDETAKISTUSE TÕTTU. Jooniselt 45 on näha, et katoodkandval ühikrakul oli massiülekanDEST põhjustatud takistuslik komponent küllaltki suur, aga joonise 43 kohaselt on katoodkandva elektrolüüsiraku summaarne laenguülekanDETAKISTUS siiski peaaegu poole väiksem võrreldes elektrolüüttoetatud süsteemiga.

## Kokkuvõte

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli valmistada lintvalu ja siiditrüki meetodeid kasutades tahkeoksiidne Ni – (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.96</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.04</sub> elektrolüüsielement ja see karakteriseerida, varieerides vesiniku, vee, süsihappegaasi ja hapniku osarõhku reaktsioonisegudes ning võrrelda saadud tulemusi elektrolüüttoetatud NiO – (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.96</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.04</sub> elemendiga.

NiO – (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.96</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.04</sub> pulbrist valmistati lintvalu meetodil katoodi toorkile, sellele kanti siiditrüki meetodiga ZrO<sub>0,9</sub>Sc<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub> elektolüüdi pasta ning saadud poolelement paagutati. Elektrolüüdile kanti siiditrüki meetodil gadoliiniumiga dopeeritud tsirkooniumoksiidi vahekint mis paagutati. Viimase etapina kanti GDC-le Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>3-δ</sub> katood mis samuti paagutati. Töö käigus optimeeriti pastade koostisi ja temperatuuriprogramme. Tulemusena saadi tehnoloogiliselt odavate meetoditega toodetud termomehaaniliselt stabiilsed elemendid.

Elektrokeemiline karakteriseerimine teostati kasutades vesinikelektroodil 3% veeauruga niisutatud vesinikku, 24% veeauru sisaldusega vesinikku, 50% süsihappegaasi ning 3% vee sisaldusega vesinikku ja kasutades hapnikelektroodi gaasisegus hapnikku osarõhuga 20% ja 2%. Tsüklilised voltamperogrammid ja impedantsispektrid mõõdeti temperatuuridel 650°C, 700°C, 750°C, 800°C ning 850°C.

Suurendades vesinikelektroodil vee osarõhku 3%-lt 24%-le suurenesid laengutihedused elektrolüüsirežiimil töötades potentsiaalil 1,5V 0,13 A-lt 0,39 A-ni cm<sup>2</sup> kohta, mis teeb kasvuks 66%. Suurendades vesinikelektroodil süsihappegaasi osarõhku 50% suurenesid laengutihedused elektrolüüsirežiimil töötades potentsiaalil 1,5V 71%, väärtuseni 0,46 Acm<sup>-2</sup> kohta. Hapniku osarõhu vähendamine hapnikelektroodil 20%-lt 2%-le ei mõjutanud elektrolüüsi, küll aga ühikraku käitumist kütuselemendi režiimil. Samas hakkasid suuremate potentsiaalide kasutamisel reaktsioone piirama elektrodide vähesest poorsusest tulenevad massiülekandekastused.

Katoodtoetatud ühikraku võrdluses elektrolüüttoetatud ühikrakuga ilmnes, et elektrolüüsirežiimis olid katoodtoetatud ühikraku voolutihedused suuremad nii vee kui ka CO<sub>2</sub> elektrolüüsil.

## **Tänuavaldused**

Töö autor tänab enda juhendajaid Tartu Ülikooli Füüsikalise keemia vanemteadurit Gunnar Nurka ja doktorit Kadi Tamme kes toetasid oma nõu ja õpetussõnadega töö valmimist, lisaks tänatakse ka doktorant Mihkel Vestlit ja magistrant Rait Kanarbikku kes õpetasid tegema SEM pilte. Täname ka Mart Väärtnõud retsenseerimise vaeva eest.

## **Kasutatud kirjandus**

1. W. Li, H. Wang, Y. Shi, N. Cai, Performance and methane production characteristics of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> co-electrolysis in solid oxide electrolysis cells. *Journal of hydrogen energy* 38 (2013) 11104-11109
2. M.A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, *Journal of Power Sources* 203 (2012) lk 4–16
3. A.J. Bard, M. Stratmann, *Encyclopedia of electrochemistry*, WILEY-WCH GmbH&Co. KGaA, 2003
4. H. Zhang, J. Wang, S. Su, J. Chen, Electrochemical performance characteristics and optimum design strategies of a solid oxide electrolysis cell system for carbon dioxide reduction, Ningbo University, Xiamen University, *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 2013
5. S.C. Singhal, K. Kendall, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier, 2003
6. M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC), a review *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2337 – 2354
7. P. Mocoteguy, A. Brisse, A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells, *International journal of hydrogen energy*, 38, 2013
8. S.H. Jensen, M. Mogensen, Perspectives of high temperature electrolysis using SOEC, Materials Research Department, Risø National Laboratory, DK-4000 Roskilde, Denmark
9. Y. Xie, X. Xue, Modeling of solid oxide electrolysis cell for syngas generation with detailed surface chemistry, *Solid State Ionics* 224, 2012
10. M. Ni, An electrochemical model for syngas production by co-electrolysis of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, The Hong Kong Polytechnic University, *Journal of Power Sources*, 2011

11. P. Kim-Lohsoontorn, J. Bae, Electrochemical performance of solid oxide electrolysis cell electrodes under high-temperature coelectrolysis of steam and carbon dioxide, *Journal of Power Sources*, 2011
12. M. Ni, An electrochemical model for syngas production by co-electrolysis of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, The Hong Kong Polytechnic University, *Journal of Power Sources*, 2011
13. J. W. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance*, CRC Press, 2009
14. R.E. Mistler, E.R Twiname, *Tape Casting. Theory and practice*, The American Ceramic Society, 2000
- 15 H. W. Lin, C. P. Chang, W. H. Hwu, M. D. Ger, The rheological behaviors of screen-printing pastes, *Journal of materials processing technology*, 197, 2008
- 16 M.N. Rahaman, *Sintering of ceramics*, CRC Press 2007
- 17 P. A. Serra, *Biosensors for Health, Environment and Biosecurity*, 2011
- 18 E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy, theory, experiment and application*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005
- 19 D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of analytical chemistry*, eight edition, Brooks/Cole, 2004
- 20 A. Brisse, J. Schefold, M. Zahid, High temperature water electrolysis in solid oxide cells, European Institute for Energy Research, *International journal of hydrogen energy*, 33, 2008

# **“High temperature co-electrolysis of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on Ni-(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.96</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.04</sub> cathode“**

Laur Kristjan Salvan

## **Summary**

In this study Ni-YSZ cathode supported and electrolyte supported solid oxide electrolysis cells have been prepared using tape casting and screen printing methods and electrochemically characterised in various gas compositions.

Tape casting has been used to prepare Ni-YSZ thin films which were later covered with ScSZ electrolyte paste applied by screen-printing method. Finally the half cells were sintered. Afterwards, electrolyte layer was covered with gadolinia doped ceria oxide intermediate thin film using screen printing followed by sintering. In final step PSCO anode was applied on the GDC barrier layer using screen printing and sintered. Compositions of tape casting and screen printing pastes and sintering temperature programs were optimised within this study. As a result, thermomechanically stable and technologically cheap unit cells were gained.

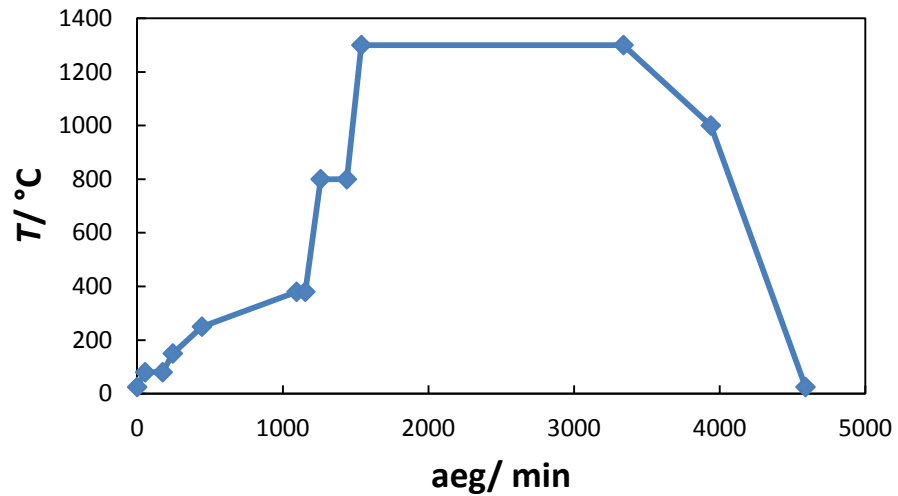
Unit cells were electrochemically characterised in different hydrogen, water and carbon dioxide compositions on the hydrogen electrode compartment and with varying oxygen and nitrogen compositions on the oxygen electrode compartment. Cyclic voltammograms and impedance spectra were measured at temperatures from 650 to 850°C

The current density of the unit cell working in the electrolysis mode increased 66% to the value of 0,39 Acm<sup>-2</sup> if the partial pressure of water at hydrogen electrode compartment increased from 3% to 24%. With increase of carbon dioxide partial pressure to 50% at hydrogen electrode compartment, the current density increased 71% to the value of 0,46 Acm<sup>-2</sup>. Decrease of the oxygen partial pressure at oxygen electrode compartment from 20% to 2% did not affect electrolysis, however it had considerable effect to unit cell working in the fuel cell mode. The

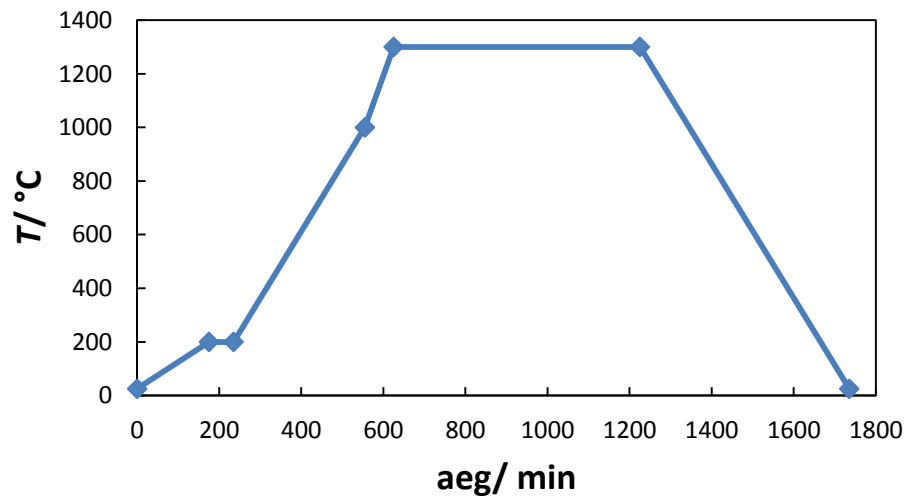
electrochemical reactions were limited at higher potential values, because the mass transport resistance increased due to the not sufficient porosity of the cathode.

In comparison of cathode supported cell with electrolyte supported cell, it was observed that in electrolysis mode, cathode supported cell had higher current densities in both carbon dioxide and also water electrolysis.

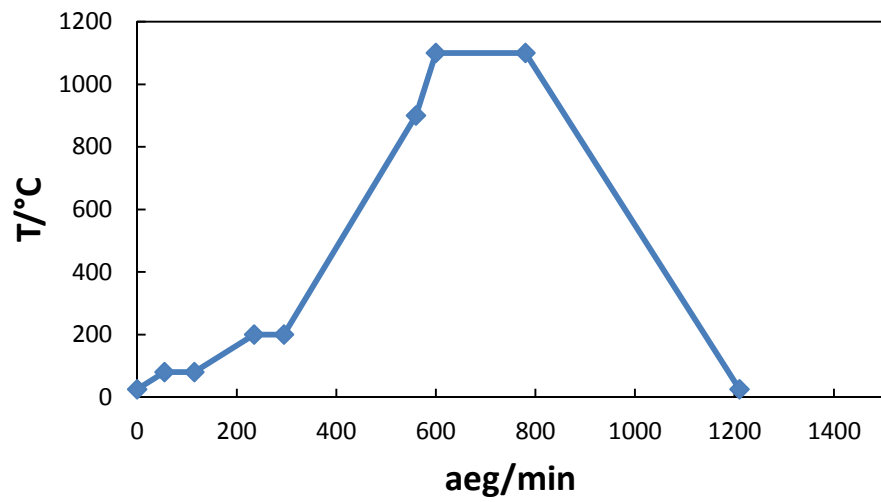
## Lisad



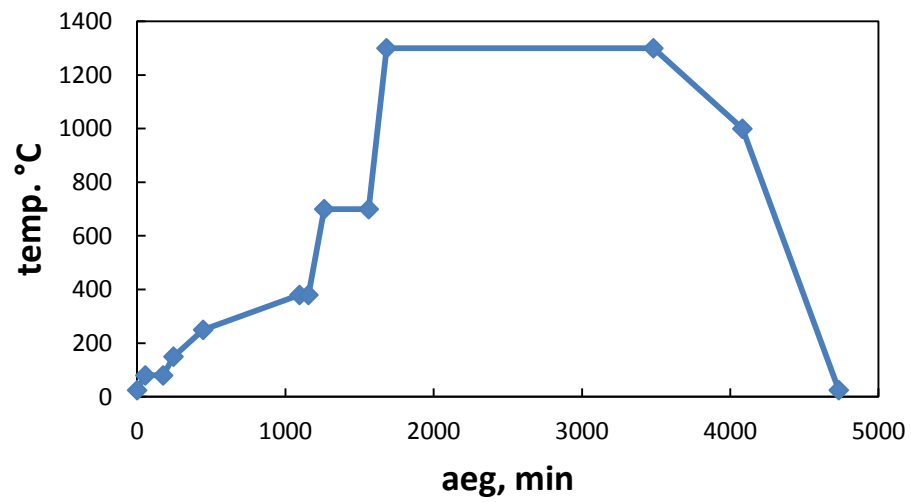
Joonis 1. Katoodkandva katoodi ja elektrolyüdi koospaagutusprogramm.



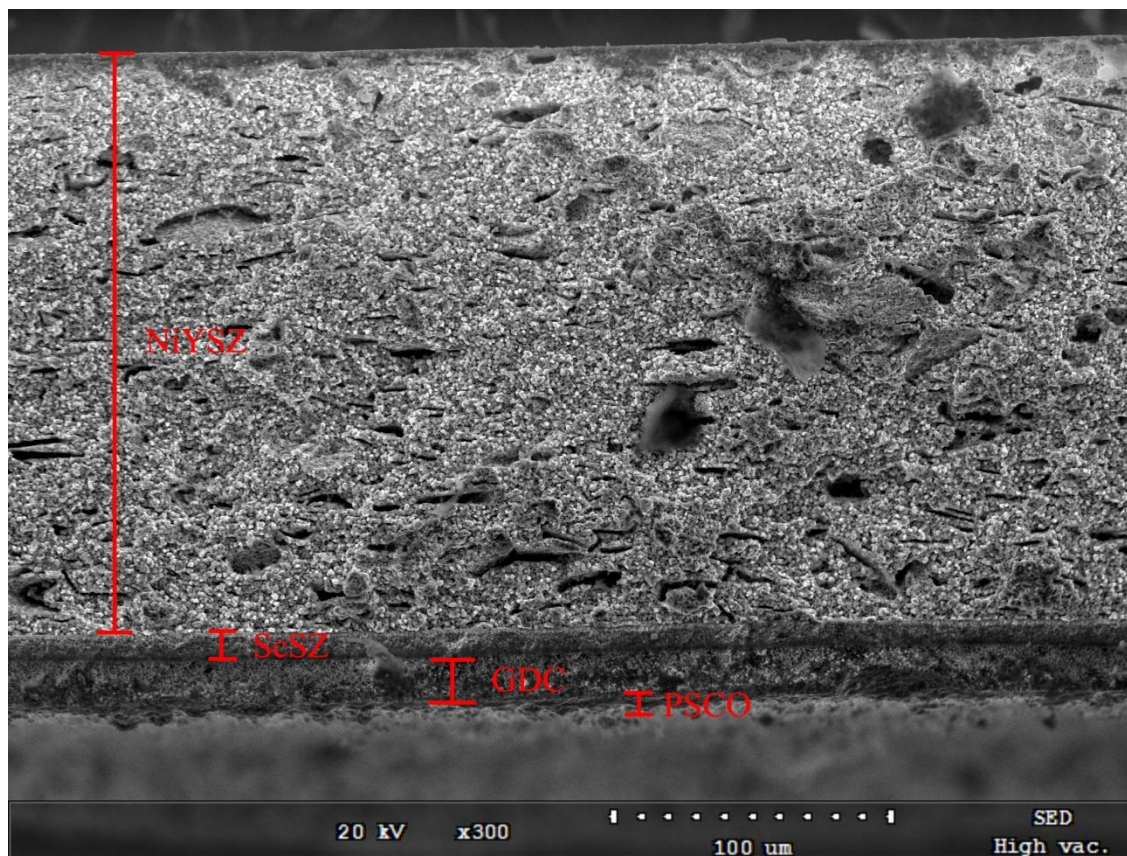
Joonis 2. Gadoliiniumiga dopeeritud tsirkooniumoksiidi termilise töötamise programm.



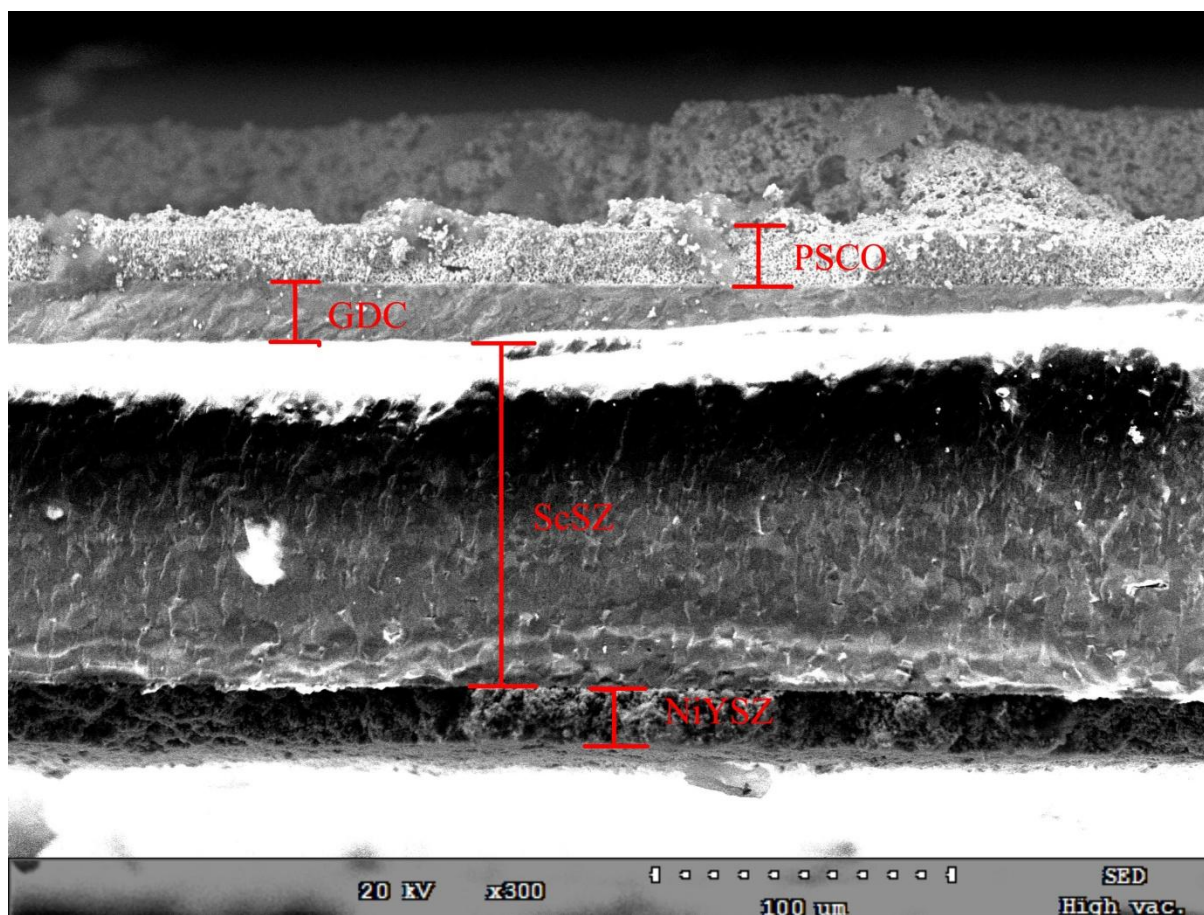
Joonis 3. PSCO termilise töötuse programm.



Joonis 4. Elektrolüütakandva ühikraku vesinikelektroodi termilise töötuse programm.



Joonis 5. Katoodkandva tahkeoksiidse ühikraku ristlõige, pilt tehtud skanneeriva elektronmikroskoobiga SEMTRAC MICROTRAC.



Joonis 6. Elektrolüüttoetatud tahkeoksiidse ühikraku ristlõige, pilt tehtud skanneeriva elektronmikroskoobiga SEMTRAC MICROTRAC.

Tabel 2. Elektrodtoetatud elemendi vesinikelektroodi pasta koostis

p-ksüleen	13,94 ml
But-1-ool	13,82 ml
MFO	1,078 ml
NiO-YSZ-p	80 g
Butvar B-98	6,3 g
But-1-ool	14 ml
Bensüülbutüülfalaat	2,14 ml
Polüetüleenglükool	2,14 ml

Tabel 3. Elektrolüüt kandva elektrolüüdi pasta koostis

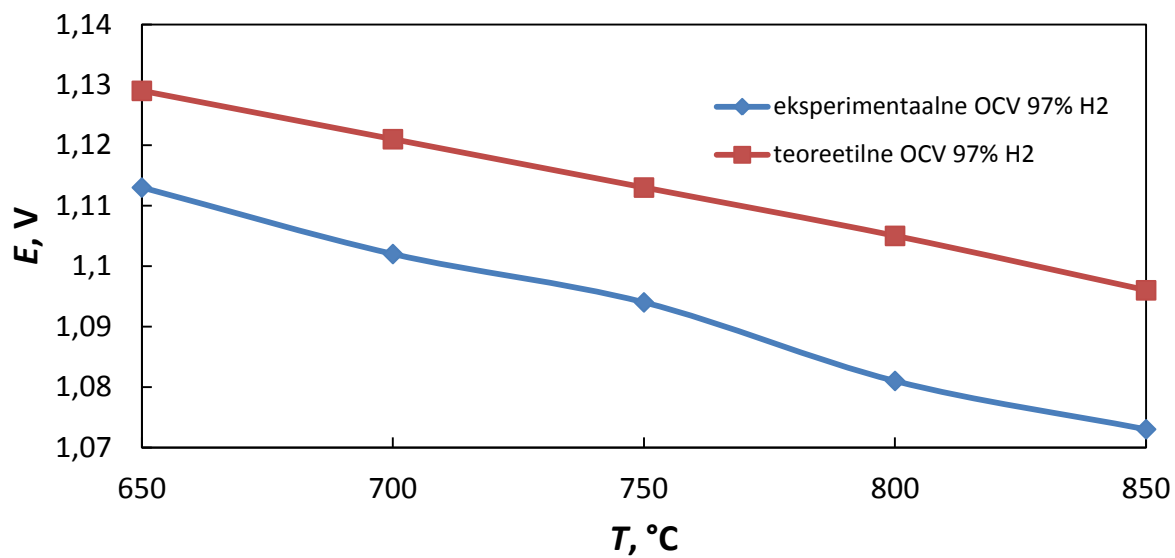
MFO	0,425 g
Etanool	29,7 g
Ksüleen	17,28 g
SC10Z-TC	60 g
Butvar B-98	9 g
Bensüülbutüülfataat	1,8 g
Polüetüleenglükool	3,6 g

Tabel 4. Elektrolüüttoetatud elemendi vesinikelektroodi pasta koostis

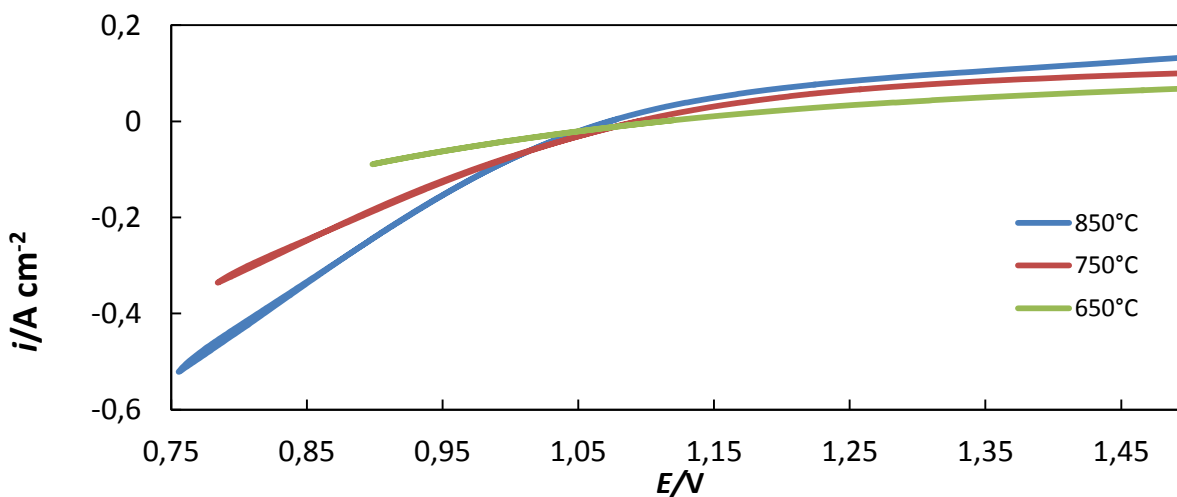
NiO-YSZ-p	5,0 g
Solesperse <sup>TM</sup>	0,0065 g
Polüvinüülbutüraal	1,05 g
Polüetüleenglükool	0,75 g
$\alpha$ -terpinool	2,5 ml

Tabel 5. Elektroodkandva ja elektrolüüt kandva ühikraku hapnikelektroodi pasta koostis

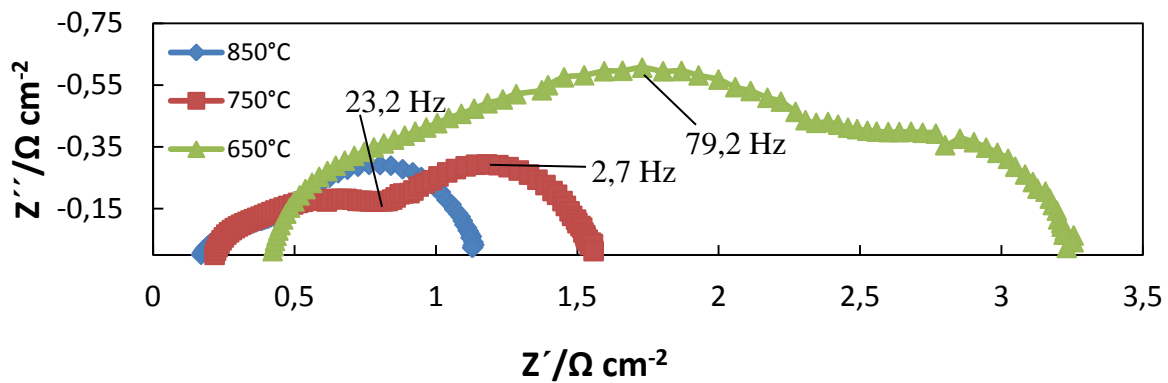
$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{3-\delta}\text{O}$	5,0 g
Solesperse <sup>TM</sup>	0,0065 g
Polüvinüülbutüraal	1,05 g
Polüetüleenglükool	0,75 g
$\alpha$ -terpinool	2,5 ml



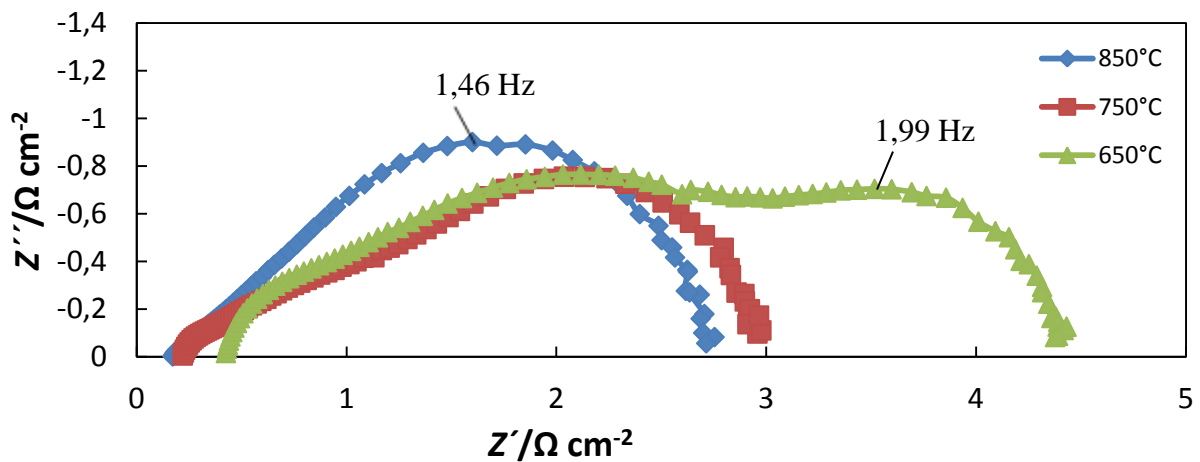
Joonis 7. Avatud ahela potentsiaali sõltuvus temperatuurist katoodkandval elemendil. Gaaside koostis vesinikelektroodil oli 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100ml/min), hapnikielektroodil oli 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100ml/min).



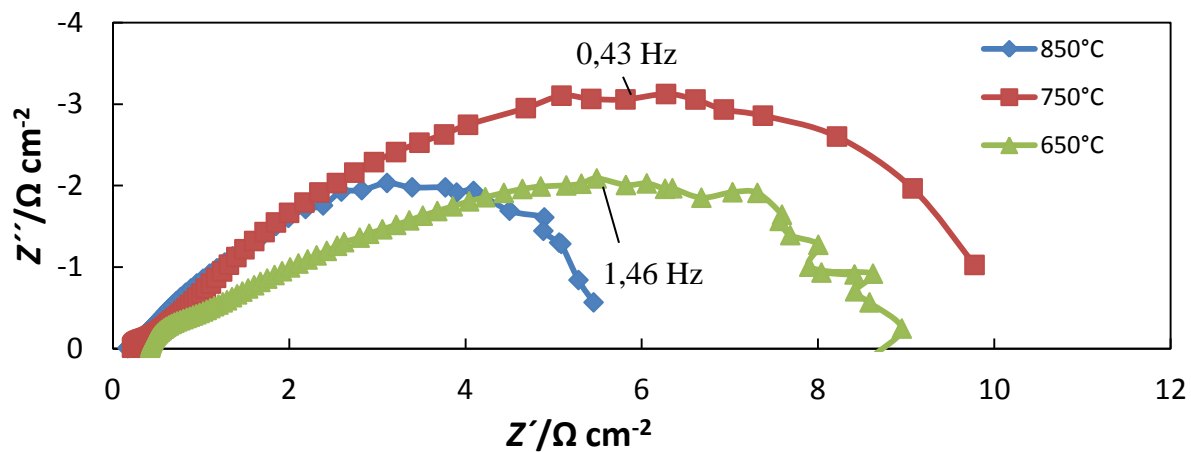
Joonis 8. Katoodkandva ühikraku tsükliliste voltamperogrammide sõltuvus temperatuurist, sõltuvused mõõdeti potentsiaalidel 0,75-1,5 V. Gaaside koostis vesinikelektroodil oli 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min), hapnikielektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



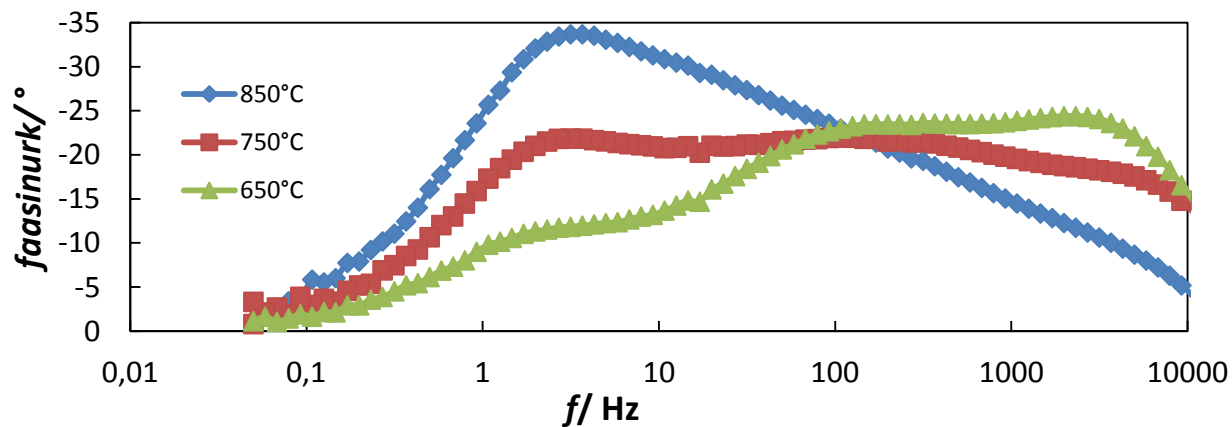
Joonis 9. Katoodkandva ühikraku Nyquist sõltuvused avatud ahela potentsiaalil ja erinevatel temperatuuridel. Gaaside koostis vesinikelektroodil oli 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100ml/min), hapnikelektroodil oli 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100ml/min)..



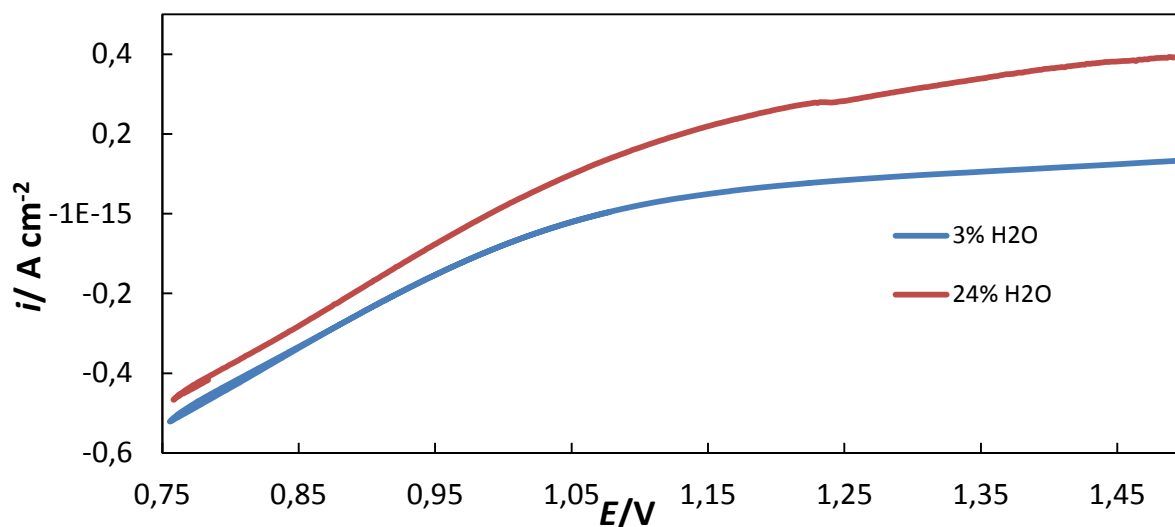
Joonis 10. Katoodkandva ühikraku Nyquist sõltuvused potentsiaalil 1,2 V ja erinevatel temperatuuridel. Gaaside koostis vesinikelektroodil oli 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min), hapnikelektroodil oli 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



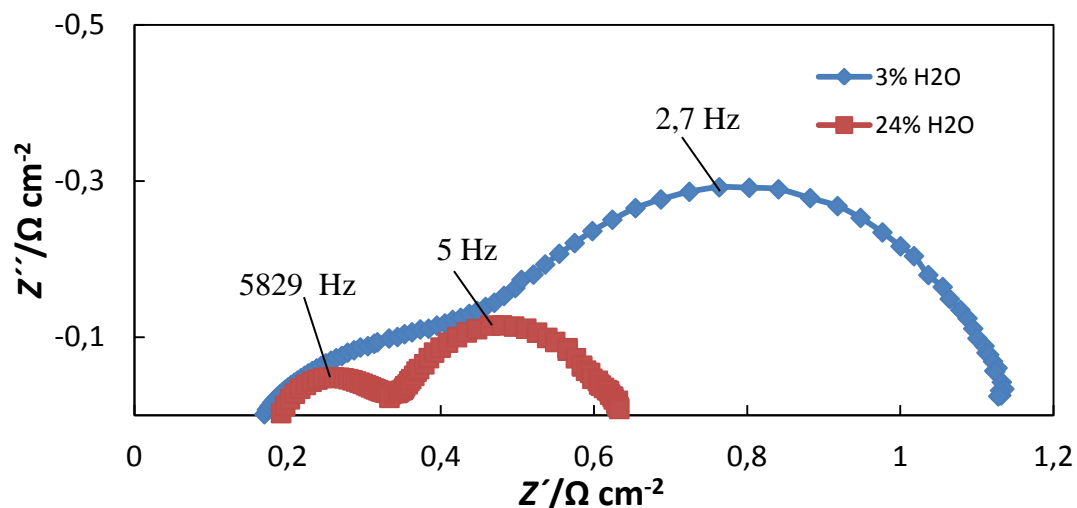
Joonis 11. Katoodkandva ühikraku Nyquist sõltuvused potentsiaalil 1,4 V ja erinevatel temperatuuridel. Gaaside koostis vesinikelektroodil oli 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100ml/min), hapnikielektroodil oli 20 ml/min 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100ml/min).



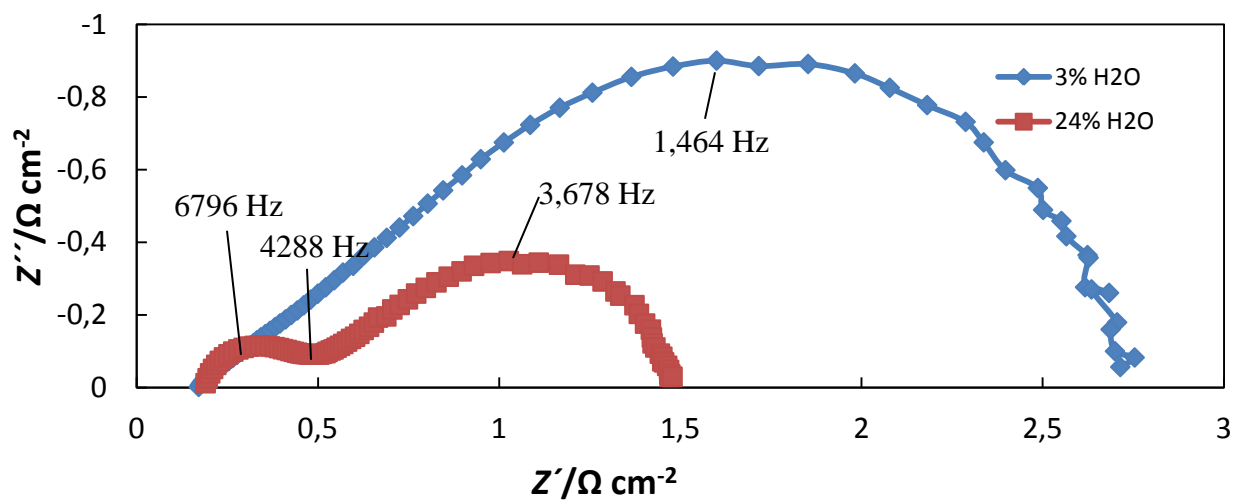
Joonis 12. Katoodkandva ühikraku faasinurga sõltuvus sagedusest potentsiaalil 1,2V ja erinevatel temperatuuridel. Gaaside koostis vesinikelektroodil oli 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100ml/min), hapnikielektroodil oli 20 ml/min 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100ml/min).



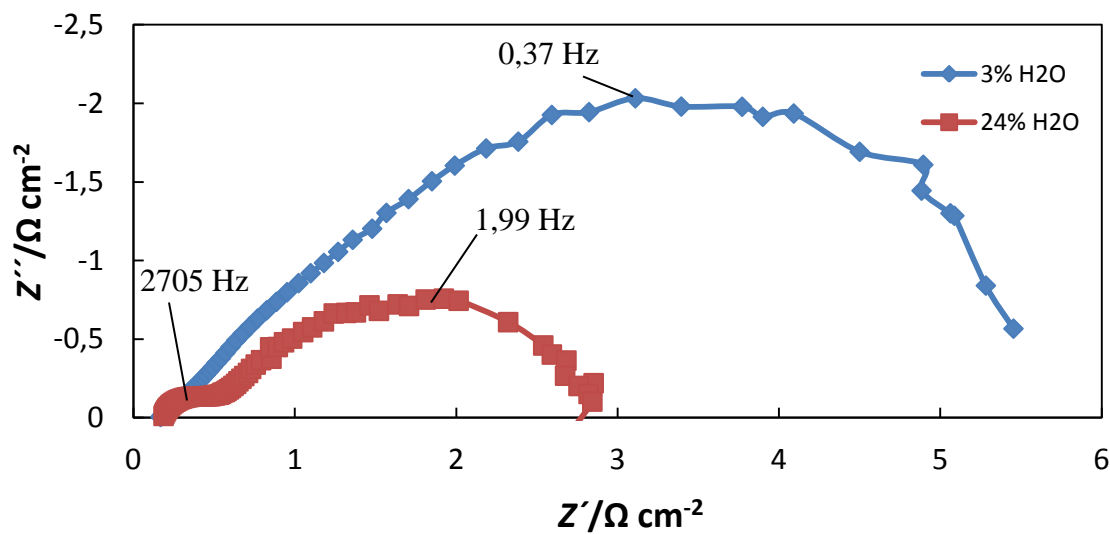
Joonis 13. Katoodkandva ühikraku voolutiheduste sõltuvus potentsiaalst eri vee osarõhkudega temperatuuril 850°C. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 3% H<sub>2</sub>O ja 97% H<sub>2</sub> või 24% H<sub>2</sub>O ja 76 % H<sub>2</sub> (voolukiirusel 100 ml/min), hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



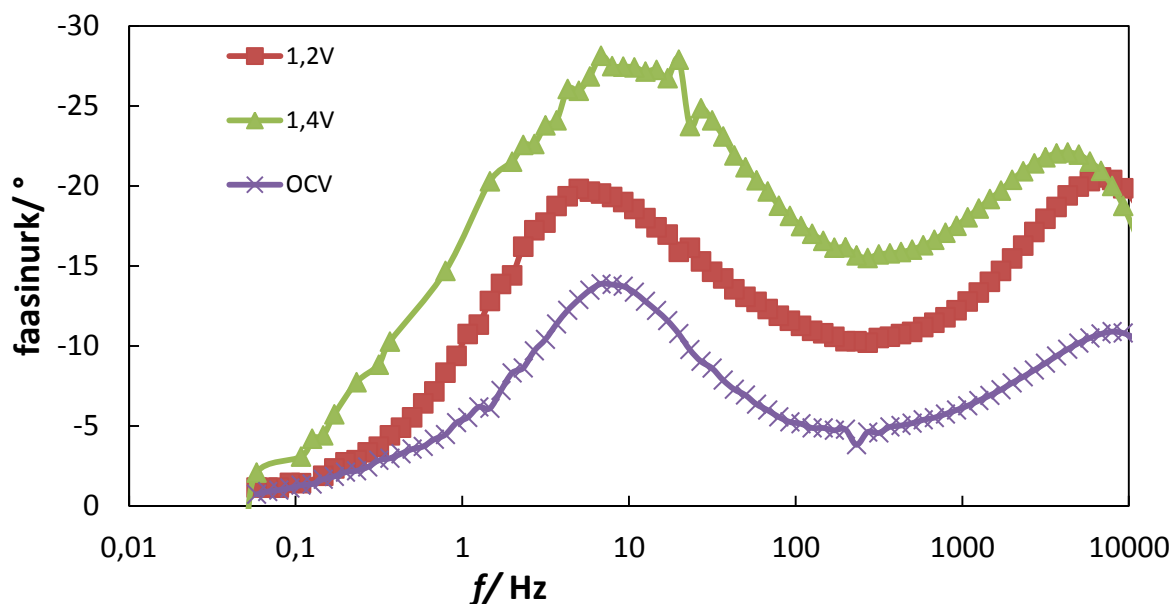
Joonis 14. Katoodkandva ühikraku Nyquist graafikud avatud ahela potentsiaalil eri vee osarõhkudel, kasutatav temperatuur 850°C. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 3% H<sub>2</sub>O ja 97% H<sub>2</sub> või 24% H<sub>2</sub>O ja 76% H<sub>2</sub> (voolukiirusel 100 ml/min), hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirusel 100 ml/min).



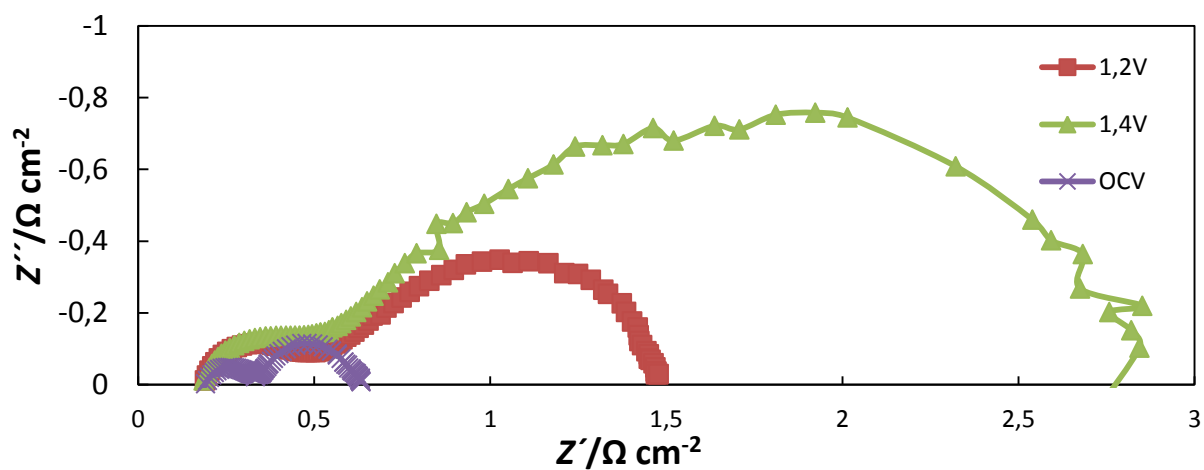
Joonis 15. Katoodkandva ühikraku Nyquist kõver potentsiaalil 1,2 V temperatuuril 850°C eri vee osarõhkudel. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 3% H<sub>2</sub>O ja 97% H<sub>2</sub> või 24% H<sub>2</sub>O ja 76% H<sub>2</sub> (voolukiirusel 100 ml/min), hapnikielektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirusel 100 ml/min).



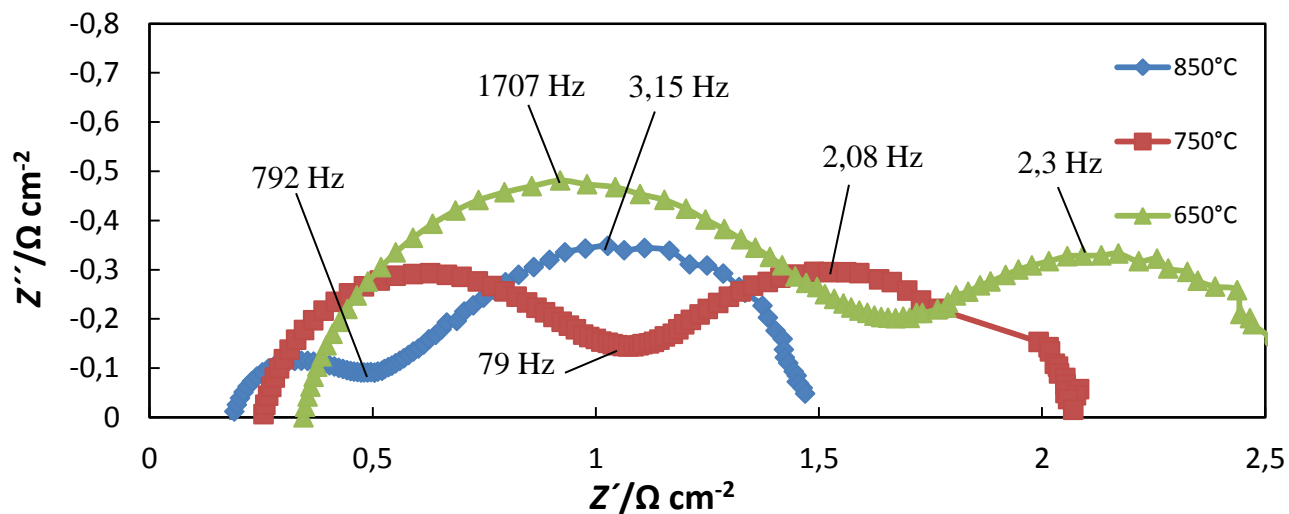
Joonis 16. Katoodkandva ühikraku Nyquist kõvera potentsiaalil 1,4 V temperatuuril 850°C eri vee osarõhkudel. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 3% H<sub>2</sub>O ja 97% H<sub>2</sub> või 24% H<sub>2</sub>O ja 76% H<sub>2</sub> (voolukiirusel 100 ml/min), hapnikielektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirusel 100 ml/min).



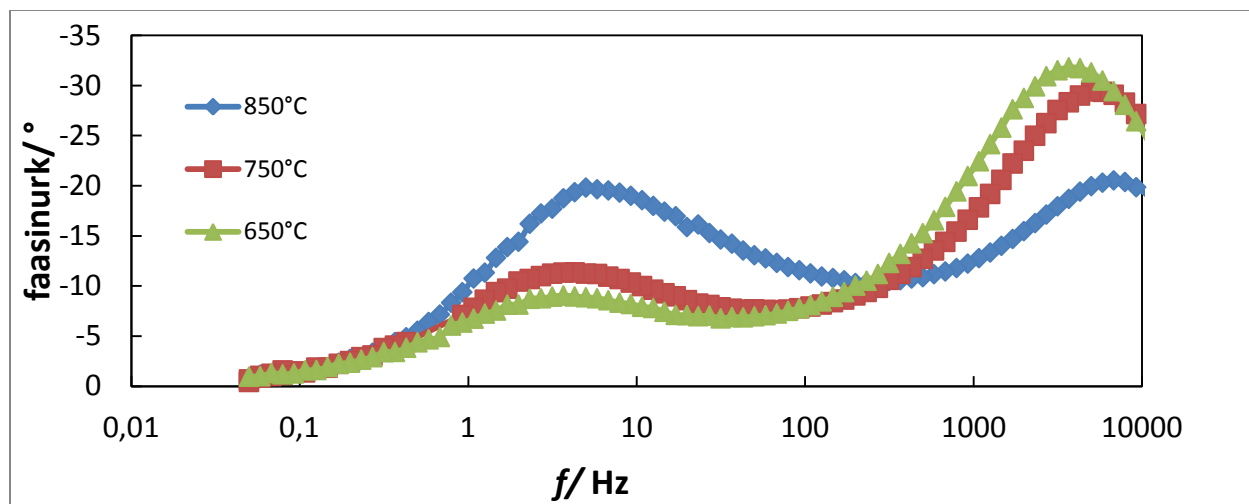
Joonis 17. Faasinurga sõltuvus sagedusest temperatuuril 850° ja erinevatel potentsiaalidel katoodkandval ühikrakul. Gaasisegus kasutati 24% H<sub>2</sub>O ja 76% H<sub>2</sub> (voolukiirusel 100 ml/min), hapnikelektroodil 20 % O<sub>2</sub> ja % N<sub>2</sub> (voolukiirusel 100 ml/min).



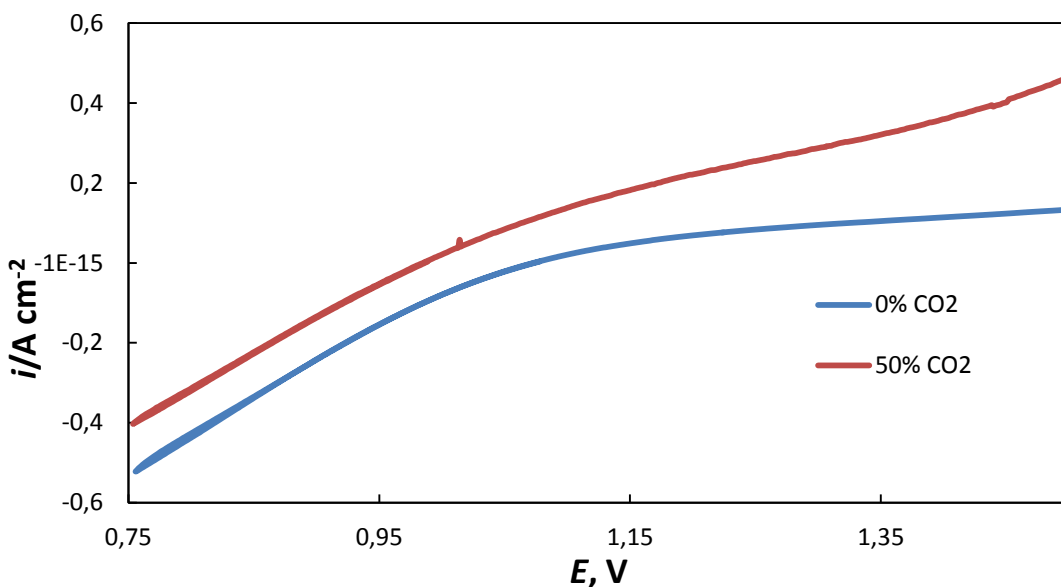
Joonis 18. Katoodkandva ühikraku Nyquisti graafik eri potentsiaalidel temperatuuril 850°C. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 24% H<sub>2</sub>O ja 74% H<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min), hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



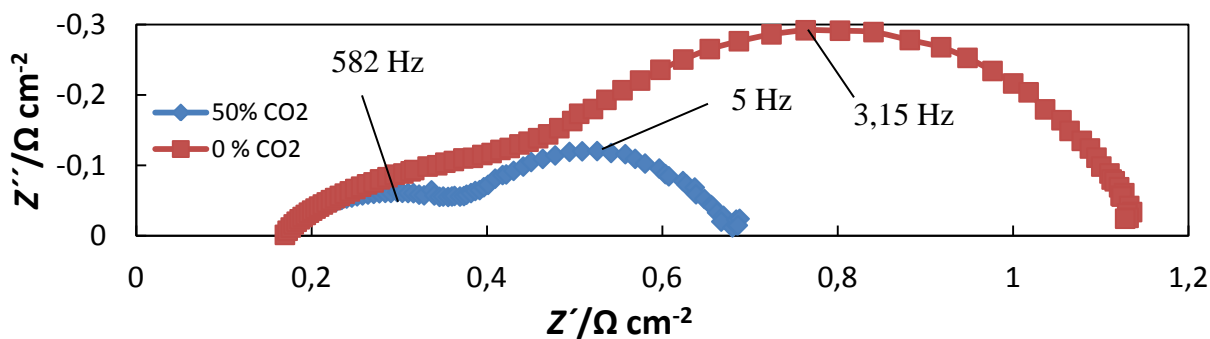
Joonis 19. Katoodkandva elemendi Nyquist graafikute sõltuvus temperatuurist potentsiaalil 1,2V. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 24% H<sub>2</sub>O ja 76% H<sub>2</sub> (voolukiirusel 100 ml/min), hapnikelektroodil 20 % O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirusel 100 ml/min).



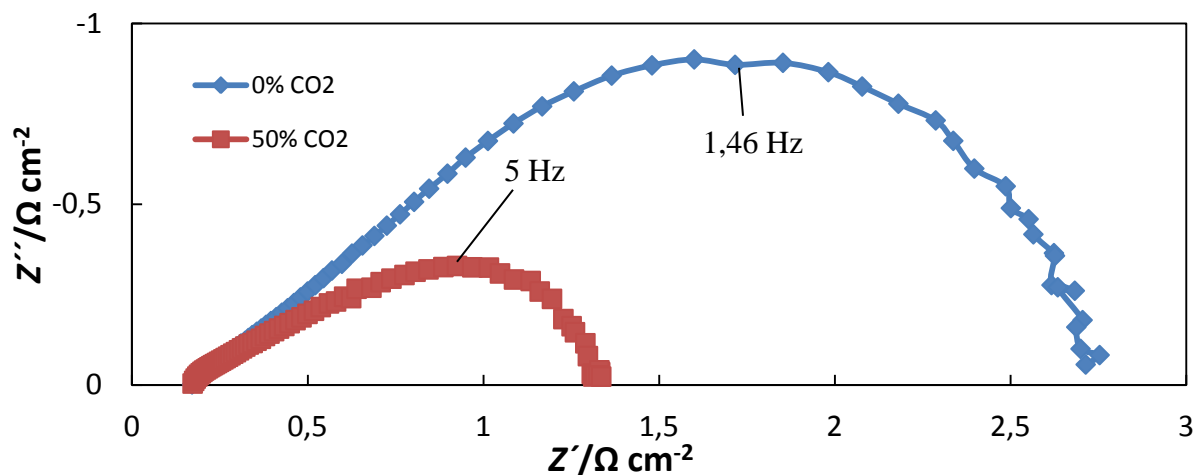
Joonis 20. Katoodkandva ühikraku faasinurkade sõltuvus kasutatavast sagedusest potentsiaalil 1,2 V eri temperatuuridel. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 24% H<sub>2</sub>O ja 76% H<sub>2</sub> (voolukiirusel 100 ml/min), hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80 ml/min N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



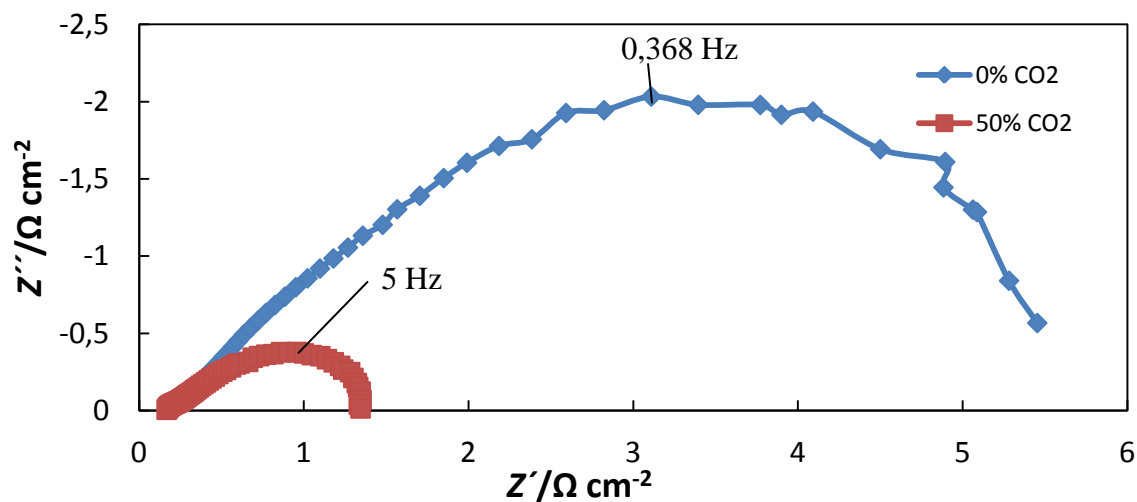
Joonis 21. Katoodkandva ühikraku tsüklilised voltamperogrammid temperatuuril 850°C erinevatel CO<sub>2</sub> osarõhkudel. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min) või 50% H<sub>2</sub> ja 50% CO<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min), hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



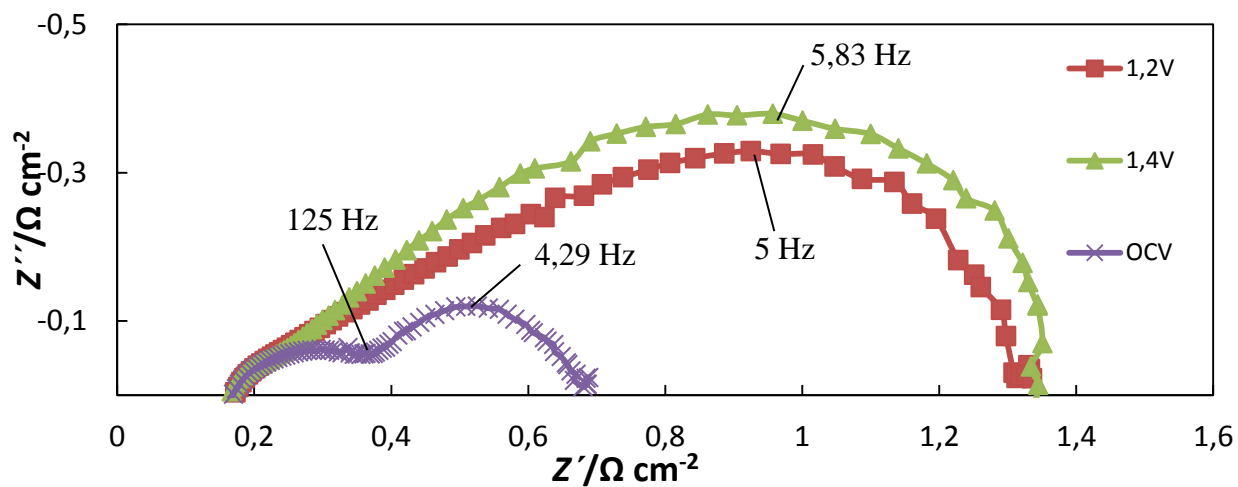
Joonis 22. Katoodkandva ühikraku Nyquisti graafikute sõltuvus avatud ahela potentsiaalil temperatuuril 850°C erinevatest CO<sub>2</sub> kontsentratsioonidest. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min) või 50% H<sub>2</sub> ja 50% CO<sub>2</sub>, hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



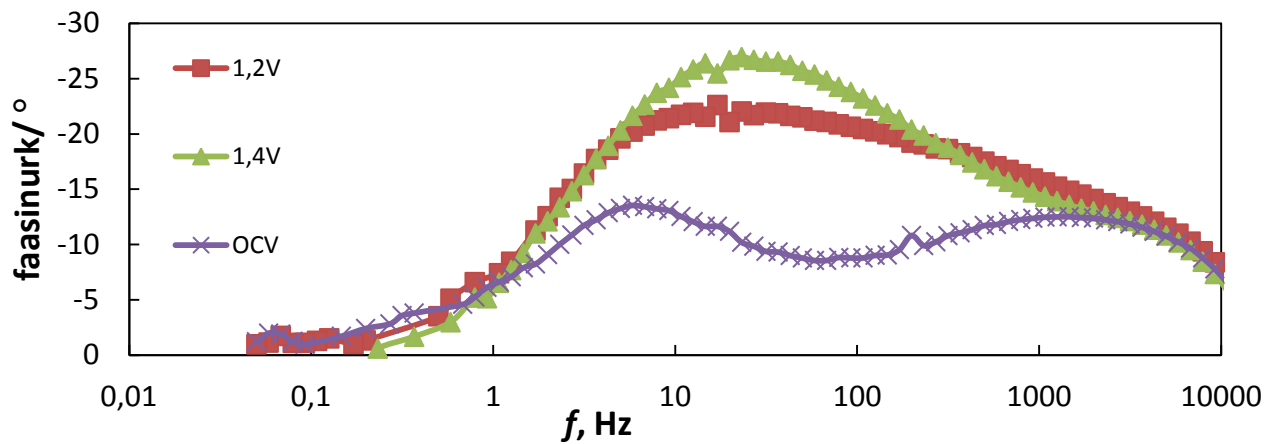
Joonis 23. Katoodkandva ühikraku Nyquisti graafikute sõltuvus potentsiaalil 1,2 V temperatuuril 850°C erinevatest  $\text{CO}_2$  kontsentratsioonidest. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 97%  $\text{H}_2$  ja 3%  $\text{H}_2\text{O}$  (voolukiirus 100 ml/min) või 50%  $\text{H}_2$  ja 50%  $\text{CO}_2$ , hapnikelektroodil 20%  $\text{O}_2$  ja 80%  $\text{N}_2$  (voolukiirus 100 ml/min).



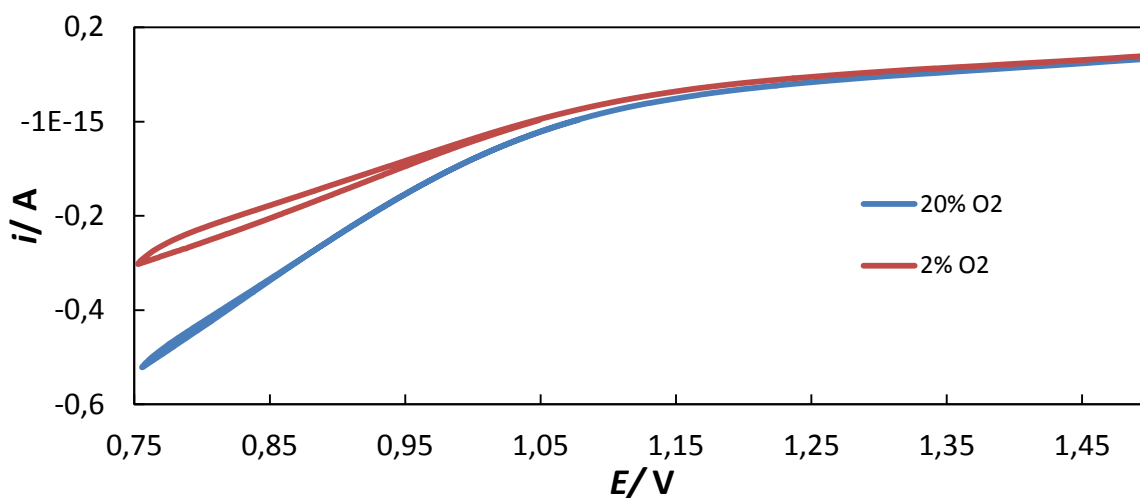
Joonis 24. Katoodkandva ühikraku Nyquisti graafikute sõltuvus potentsiaalil 1,4 V temperatuuril 850°C erinevatest  $\text{CO}_2$  kontsentratsioonidest. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 97%  $\text{H}_2$  ja 3%  $\text{H}_2\text{O}$  (voolukiirus 100 ml/min) või 50%  $\text{H}_2$  ja 50%  $\text{CO}_2$ , hapnikelektroodil 20%  $\text{O}_2$  ja 80%  $\text{N}_2$  (voolukiirus 100 ml/min).



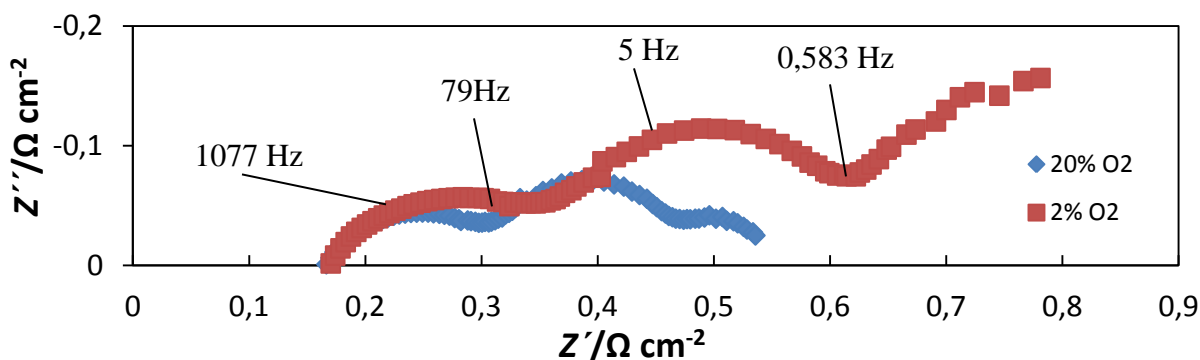
Lisa 25. Katoodkandva ühikraku Nyquist graafikute sõltuvus kasutatavast potentsiaalidest temperatuuril 850°C. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 50% CO<sub>2</sub> ja 50% H<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min), hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



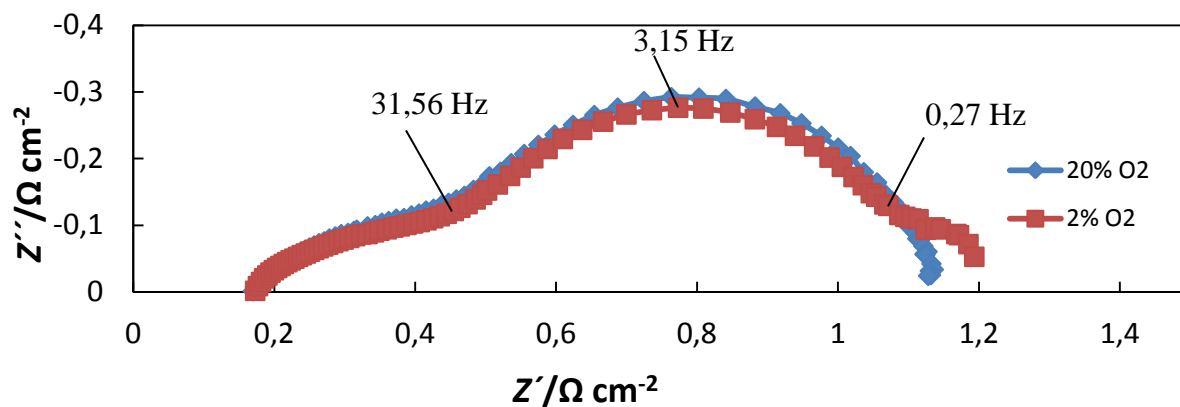
Joonis 26. Katoodkandva ühikraku faasinurga sõltuvus kasutatavast sagedusest eri potentsiaalidel temperatuuril 850°C. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 50% CO<sub>2</sub> ja 50% H<sub>2</sub> (voolukiirusel 100 ml/min), hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolutugevus 100 ml/min).



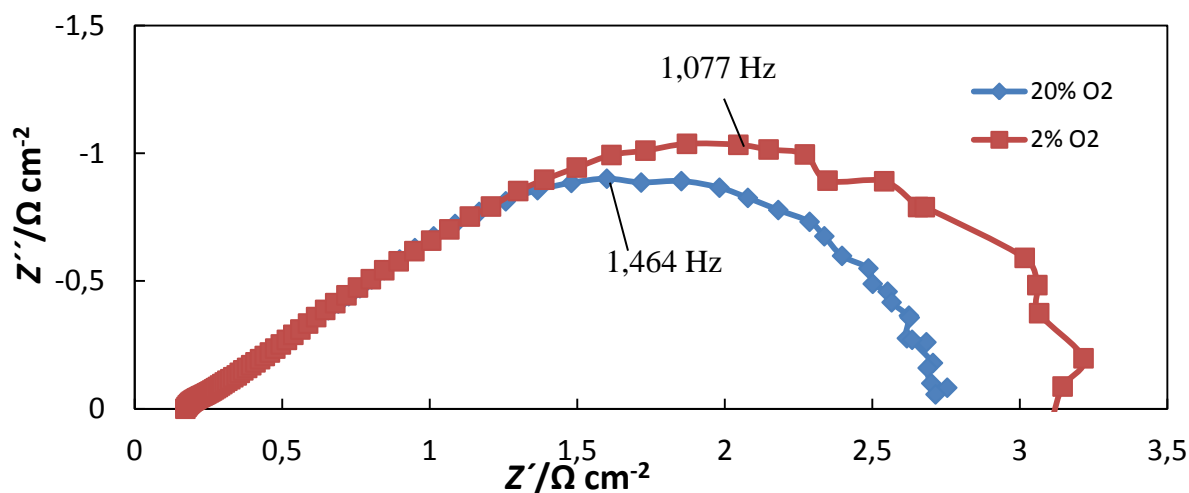
Joonis 27. Katoodkandva ühikraku laengutiheduste sõltuvus potentsiaalil temperatuuril 850°C erinevatel hapniku osarõhkudel hapnikelektroodil. Gaasiseguna kasutati hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> või 2% O<sub>2</sub> ja 98% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100ml/min), vesinikelektroodil 100% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100ml/min).



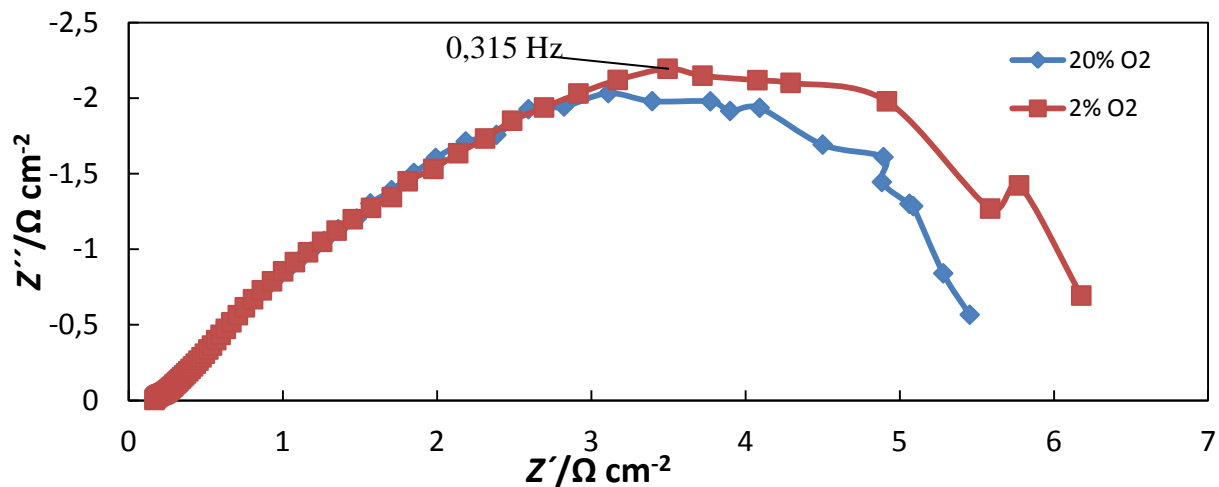
Joonis 28. Katoodkandva ühikraku Nyquist graafikute sõltuvus kasutatavast hapniku osarõhust potentsiaalil 0,9V ja temperatuuril 850°C. Gaasisegus kasutati hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> või 2% O<sub>2</sub> ja 98% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min), vesinikelektroodil 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min).



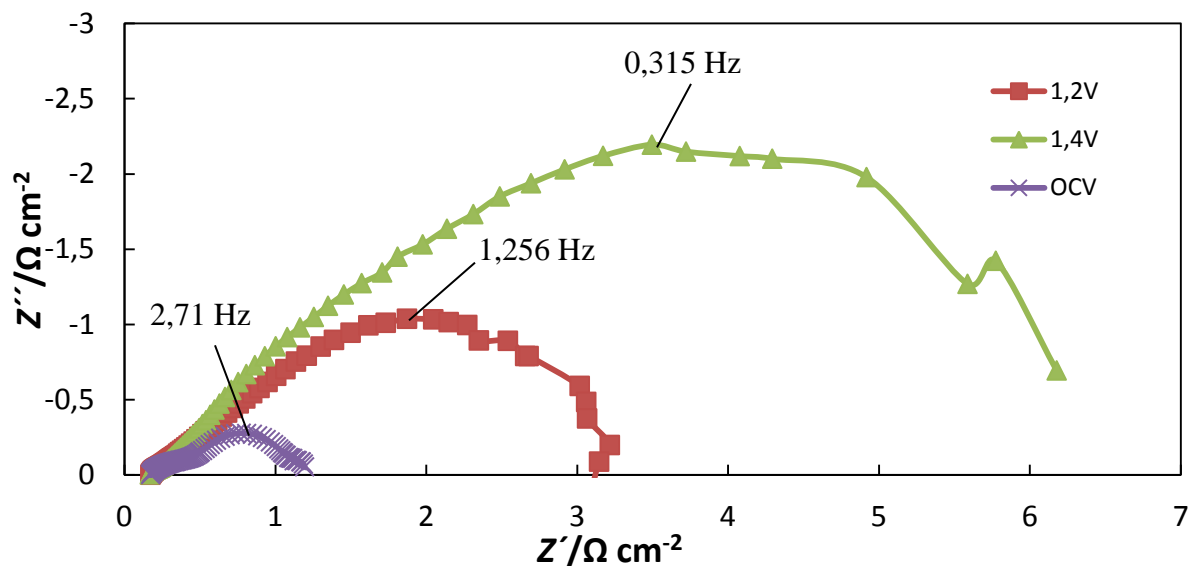
Joonis 29. Katoodkandva ühikraku Nyquist graafikute sõltuvus kasutatavast hapniku osarõhust avatud ahela potentsiaalil temperatuuril 850°C. Gaasisegus kasutati hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> või 2% O<sub>2</sub> ja 98% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min), vesinikelektroodil 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min).



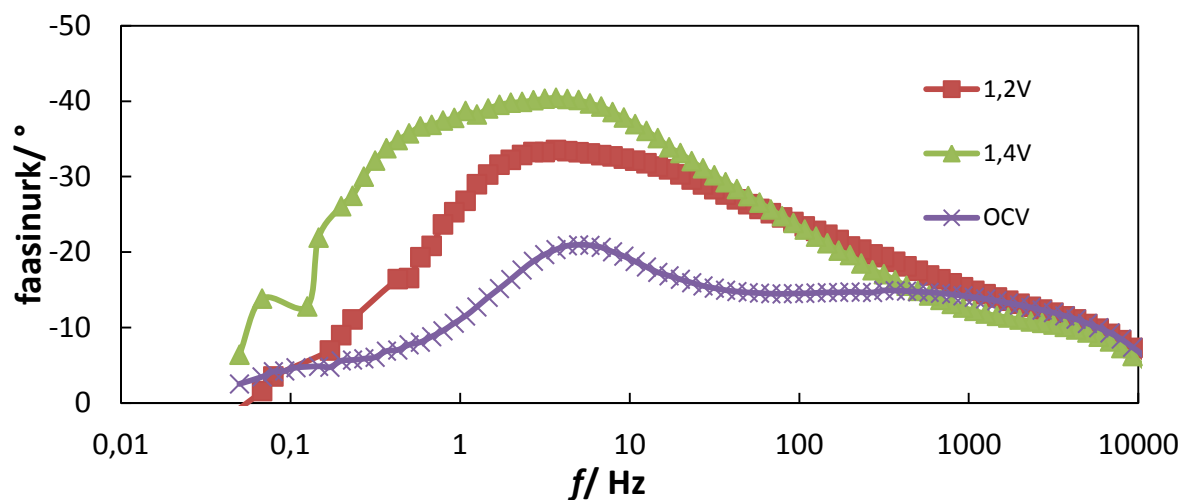
Joonis 30. Katoodkandva ühikraku Nyquist graafikute sõltuvus kasutatavast hapniku osarõhust potentsiaalil 1,2V temperatuuril 850°C. Gaasisegus kasutati hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> või 2% O<sub>2</sub> ja 98% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min), vesinikelektroodil 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min).



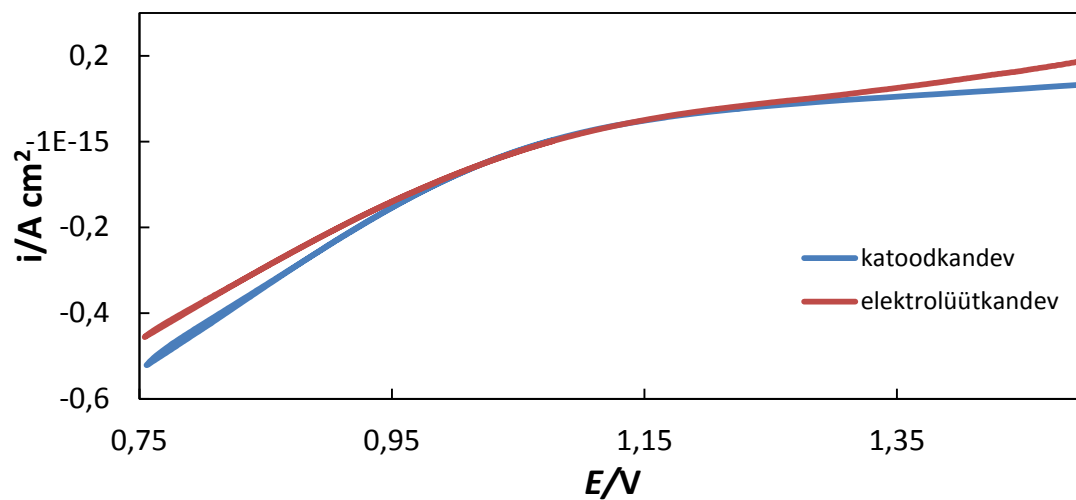
Joonis 31. Katoodkandva ühikraku Nyquist graafikute sõltuvus kasutatavast hapniku osarõhust potentsiaalil 1,4V temperatuuril 850°C. Gaasisegus kasutati hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> või 2% O<sub>2</sub> ja 98% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min), vesinikelektroodil 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min).



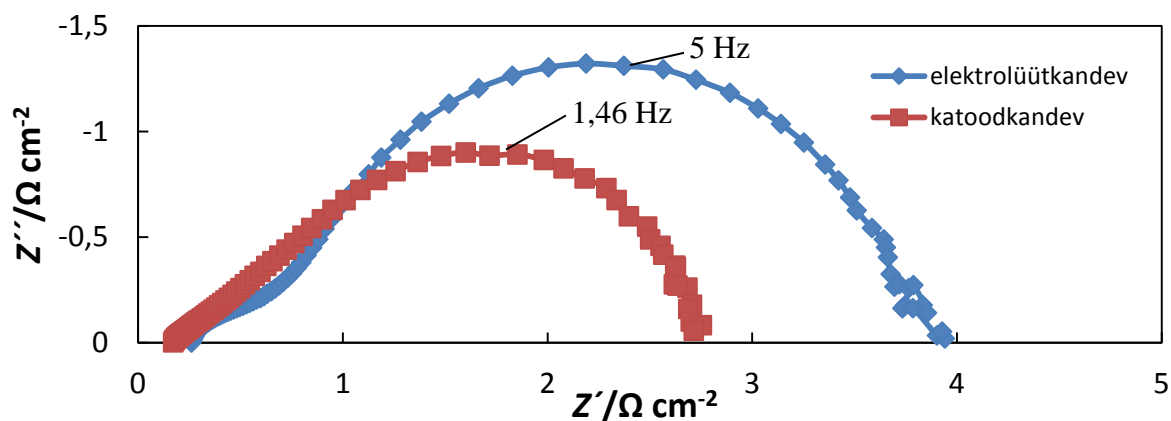
Joonis 32. Katoodkandva ühikraku Nyquist graafikute sõltuvus kasutatavast potentsiaalist temperatuuril 850°C. Gaasisegus kasutati hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> või 2% O<sub>2</sub> ja 98% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min), vesinikelektroodil 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min).



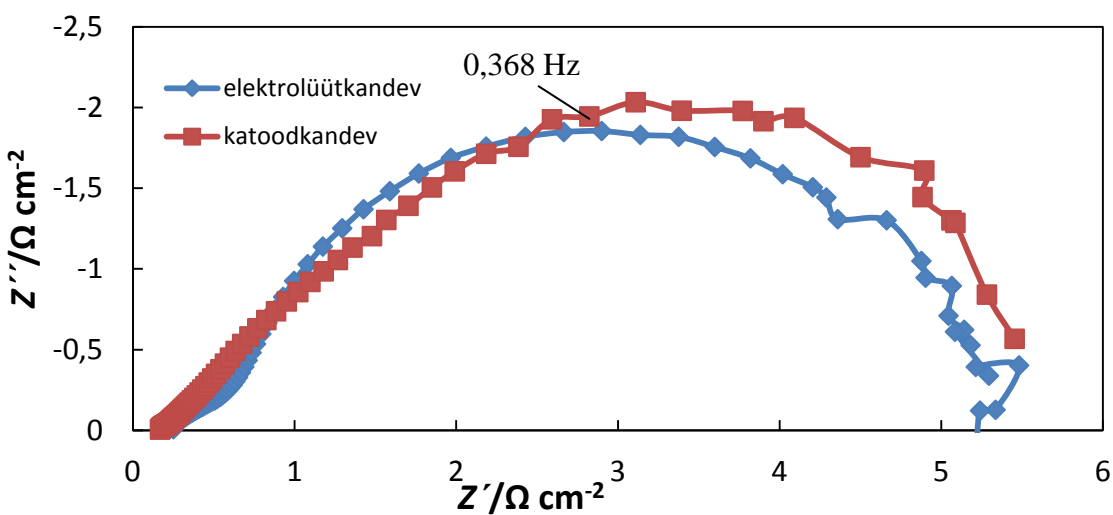
Joonis 33. Katoodkandva ühikraku faasinurga sõltuvus sagedusest eri potentsiaalidel temperatuuril 850°C. Gaasisegus kasutati hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> või 2% O<sub>2</sub> ja 98% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min), vesinikelektroodil 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min).



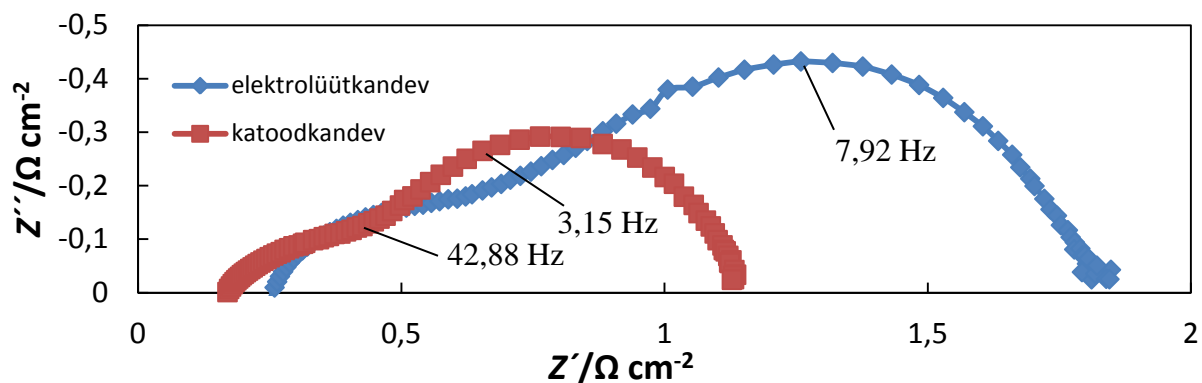
Joonis 34. Elektrolüüttoetatud ja katoodtoetatud ühikraku tsükliline voltamperogramm temperatuuril 850°C, gaasiseguna kasutati vesinikelektroodil 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O, (voolukiirus 100 ml/min), hapnikelektroodil kasutati 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (100 ml/min).



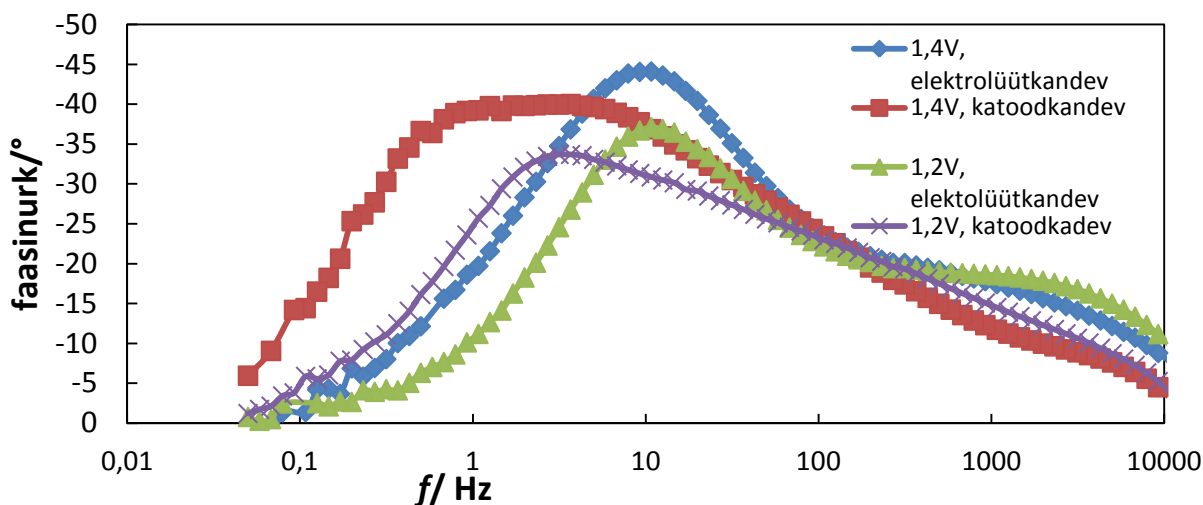
Joonis 35. Katoodkandva ja elektrolüüt kandva ühikraku Nyquisti graafikud temperatuuril 850°C ja potentsiaalil 1,2V. Gaasisegus koostis vesinikelektroodil 97%  $\text{H}_2$  ja 3%  $\text{H}_2\text{O}$  (voolukiirus 100 ml/min), hapnikelektroodil 20%  $\text{O}_2$  ja 80%  $\text{N}_2$  (voolukiirus 100 ml/min).



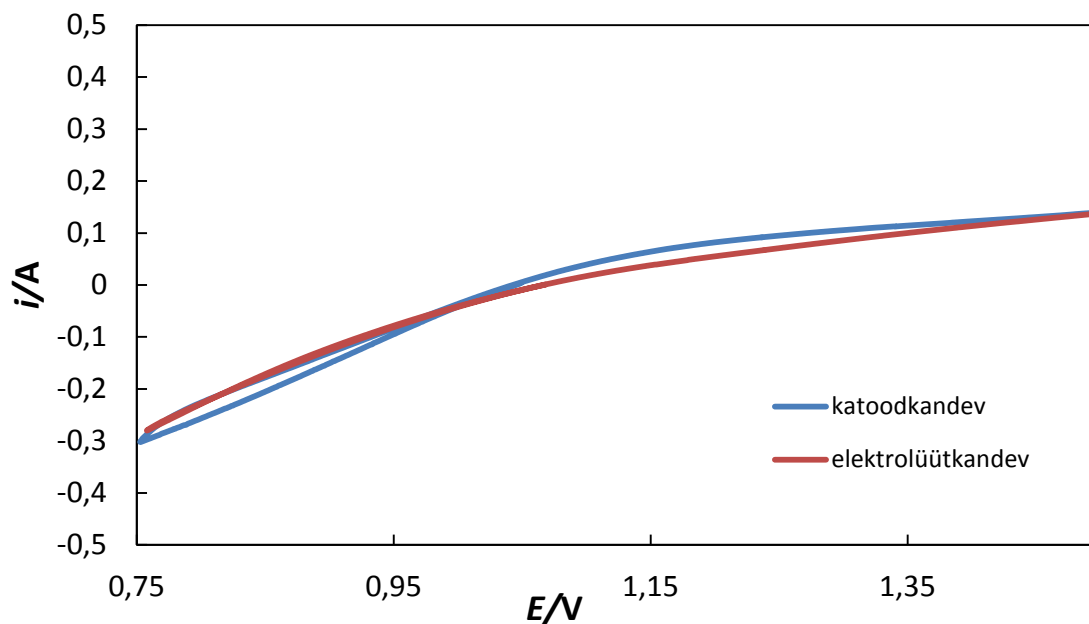
Joonis 36. Elektrolüüttoetatud ja katoodtoetatud ühikraku Nyquist graafikud temperatuuril 850°C ja potentsiaalil 1,4V. Gaasisegu koostis vesinikelektroodil 97%  $\text{H}_2$  ja 3%  $\text{H}_2\text{O}$  (voolukiirus 100 ml/min), hapnikelektroodil 20%  $\text{O}_2$  ja 80%  $\text{N}_2$  (voolukiirus 100 ml/min).



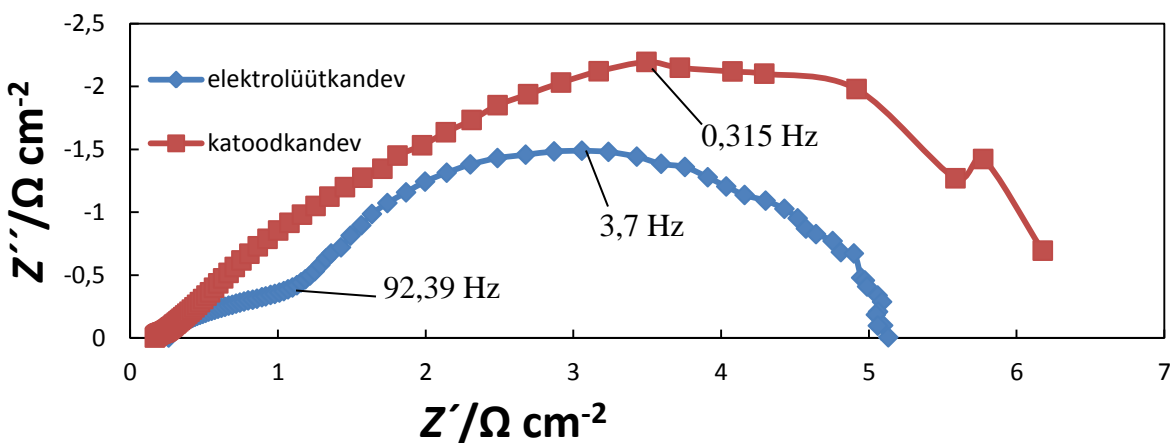
Joonis 37. Katoodtoetatud ja elektrolüüttoetatud ühikraku Nyquist graafikute erinevus temperatuuril 850°C, avatud ahela potentsiaalil. Gaasisegu koostis vesinikelektroodil 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min), hapnikielektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



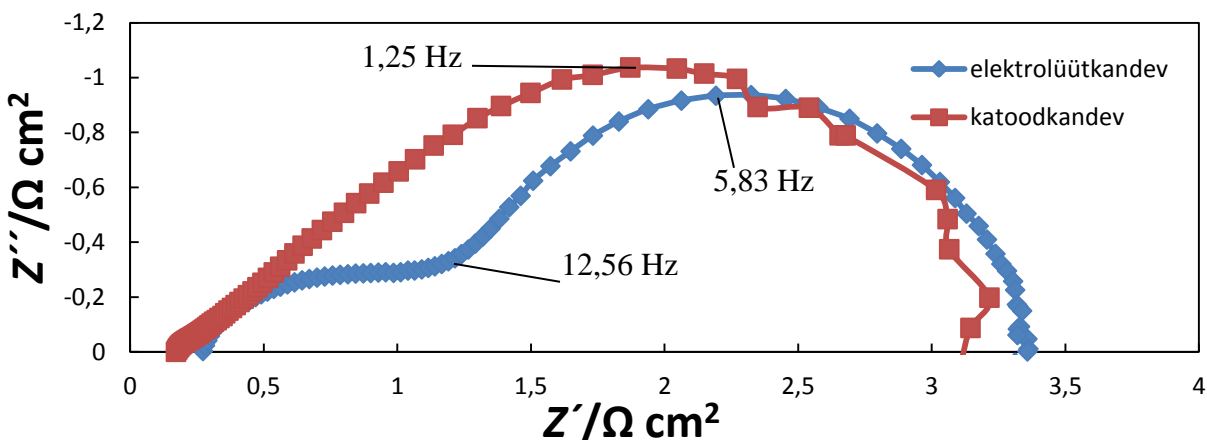
Joonis 38. Elektrolüüttoetatud ja katoodtoetatud ühikraku faasinurga sõltuvus sagedusest temperatuuril 850°C. Gaasisegu koostis vesinikelektroodil 100% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min), hapnikielektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



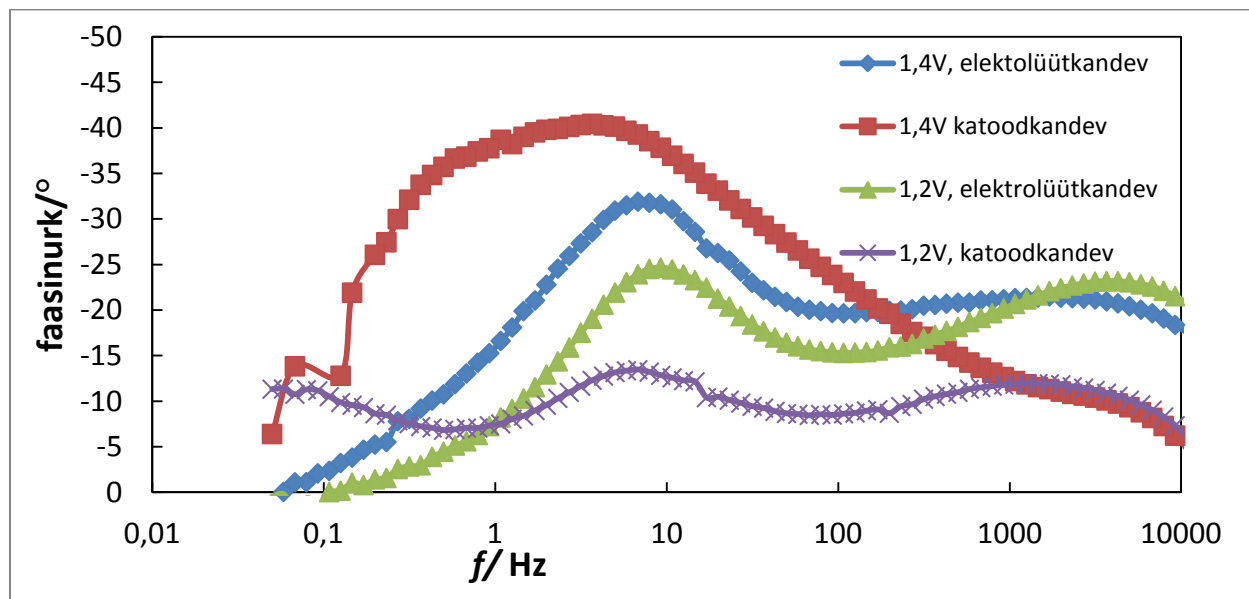
Joonis 39. Elektrolüüttoetatud ja katoodtoetatud ühikraku voolutiheduste sõltuvus potentsiaalil temperatuuril 850°C. Gaasisegu koostis vesinikelektroodil 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min), hapnikielektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



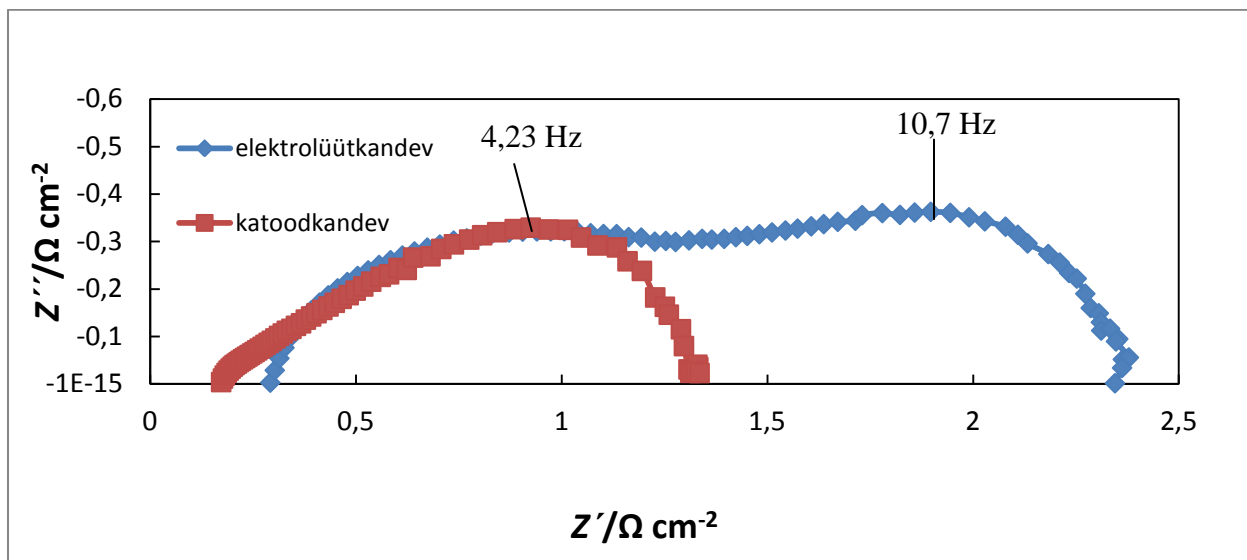
Joonis 40. Elektrolüüttoetatud ja katoodtoetatud ühikraku Nyquist graafikute erinevus temperatuuril 850°C, potentsiaalil 1,4V. Gaasisegu koostis vesinikelektroodil 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min), hapnikielektroodil 2% O<sub>2</sub> ja 98% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



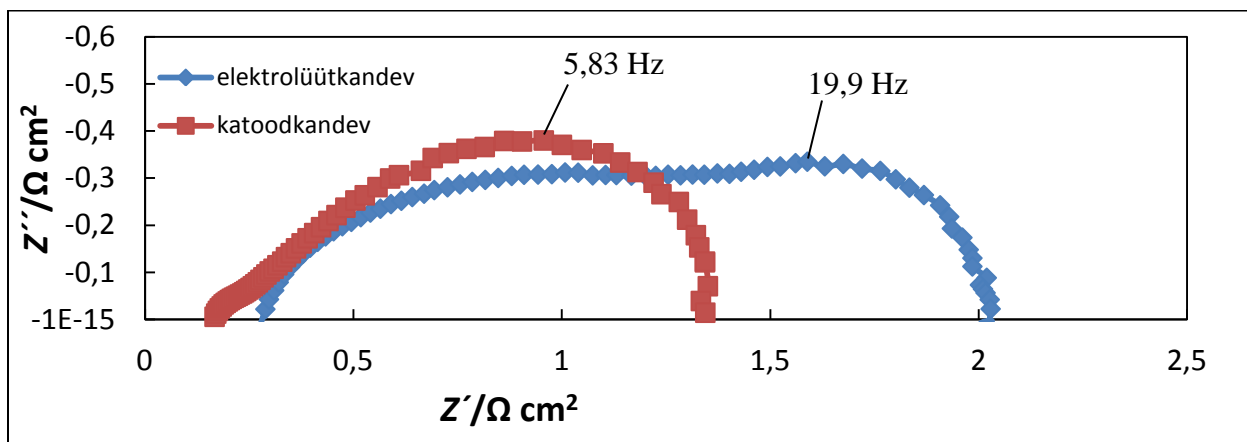
Joonis 41. Elektrolüüttoetatud ja katoodtoetatud ühikraku Nyquist graafikute erinevus temperatuuril 850°C, potentsiaalil 1,2V. Gaasisegu koostis vesinikelektroodil 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min), hapnikielektroodil 2% O<sub>2</sub> ja 98% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



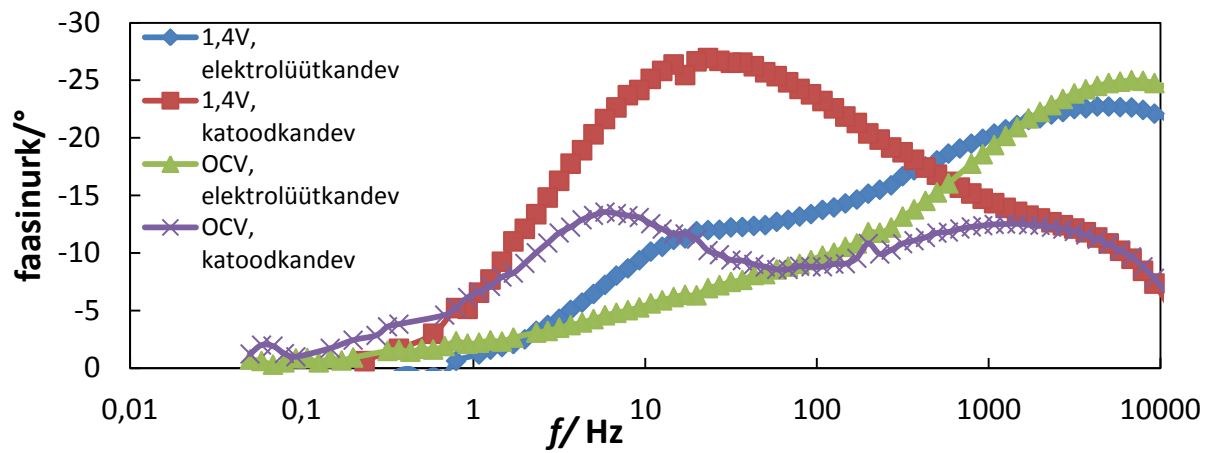
Joonis 42. Elektrolüüttoetatud ja katoodtoetatud ühikraku faasinurga sõltuvus sagedusest eri potentsiaalidel temperatuuril 850°C. Gaasisegu koostis vesinikelektroodil 97% H<sub>2</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O (voolukiirus 100 ml/min), hapnikielektroodil 2% O<sub>2</sub> ja 98% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



Joonis 43. Elektrolüüttoetatud ja katoodtoetatud ühikraku Nyquisti kõverate võrdlus temperatuuril 850°C ja potentsiaalil 1,2V. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 50% H<sub>2</sub>, 50% CO<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min), hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



Joonis 44. Elektrolüüttoetatud ja katoodtoetatud ühikraku Nyquisti graafikute võrdlus temperatuuril 850°C, potentsiaalil 1,4V. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 50% H<sub>2</sub> ja 50% CO<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min), hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).



Joonis 45. Elektrolüüttoetatud ja katoodtoetatud ühikraku faasinurga sõltuvus sagedusest eri potentsiaalidel temperatuuril 850°C. Gaasisegus kasutati vesinikelektroodil 50% H<sub>2</sub> ja 50% CO<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min), hapnikelektroodil 20% O<sub>2</sub> ja 80% N<sub>2</sub> (voolukiirus 100 ml/min).

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

Mina, LAUR KRISTJAN SALVAN,  
(autori nimi)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
KÕRGTEMPERATUURNE CO<sub>2</sub> JA H<sub>2</sub>O KLAAS-  
ELEKTROOLÜÜS Ni-(Zn O<sub>2</sub>)<sub>0,96</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,04</sub> KATOODIL  
(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on GUUNAR NUURK, KADI TAMM,  
(juhendaja nimi)

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu 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/Tallinnas/Narvas/Pärnus/Viljandis, **pp.kk.aaaa**

*Tartu*

29.05.2014