

Tartu Ülikool
Füüsika-keemia teaduskond
Füüsikalise keemia instituut

**KÕRGTEMPERATUURSE KÜTUSELEMENDI
POOLELEMENDI KARAKTERISTIKUTE MÄÄRAMINE
IMPEDANTSSPEKTROSKOOPIA MEETODIL**

Magistritöö
füüsikalises ja elektrokeemias

Teostaja: Indrek Kivi

Juhendajad: Ph.D. Gunnar Nurk
M.Sc. Silvar Kallip
M.Sc. Priit Möller
Prof. Enn Lust

Tartu 2005

SISUKORD

SISUKORD	2
1 SISSEJUHATUS	3
2 Kirjanduse ülevaade	5
2.1 Kõrgtemperatuurne kütuselement	5
2.2 Elektrodiprotsesside üldiseloostus	7
2.3 Elektrokeemilise impedantsi meetod	11
2.4 Elektrokeemilise süsteemi modelleerimine	12
2.5 Katoodimaterjalide ja elektrolüüdimerjali struktuurianalüüs	14
3 Eksperimentaalne osa	17
3.1 Eksperimentis kasutatav aparatuur	17
3.2 Eksperimentis kasutatavad ained	17
3.3 Eksperiment	18
4 TULEMUSED JA ARUTELU	20
4.1 Elektrokeemilise impedantsi kõverad ja nende analüüs	20
4.2 Z'' , Z' sõltuvuste modelleerimine	22
4.3 Aktivatsiooniergia ja laenguülekanne koefitsient	25
4.4 TOKE elektrokeemiliste karakteristikute ajaline sõltuvus	27
KOKKUVÕTE	28
Summary	30
KASUTATUD KIRJANDUS	32

1 SISSEJUHATUS

Kütuselemendi (KE) tööpõhimõtte sõnastas esmakordselt Baseli ülikooli füüsika- ja keemiaprofessor C. F. Schoenbein 1839. aastal [1]. Samal aastal konstrueeris tegevjurist ja harrastusfüüsik Sir W. R. Grove esimese nõndanimetatud “Gaas-Voltapatarei” e. kütuselemendi [1]. Tahketel üleminekumetallide oksiididel baseeruv nn tahkeoksiid- ehk keraamiline kütuselement leiutati oluliselt hiljem [1-3]. Esimesed sammud selles suunas astus W. Nernst tahke elektrolüüdi avastamisega 1899. aastal. Esimese keraamilise kütuselemendi panid kokku Baur ja Preis 1937. aastal [1].

Kuna kütuselemendi tehnoloogia oli väga kallis ja fossiilsete kütuste hinnad olid madalad, puudus kütuselemendi kommertsialiseerimiseks pikka aega vajadus. Seoses kasvavate kütusehindadega, uuenenud ning kõrgendatud keskkonnakaitsenõuetega ning keemia, füüsika ja materjalitehnoloogia arenguga kaasnenud võimaluste avarumisega, on aktiveerunud teaduslik uurimistegevus kütuselemendi kommertsialiseerimiseks.

Tervikliku elektrit tootva kütuselemendi ehitusse kuuluvad peale anoodi, katoodi ja elektrolüüdi veel ka teatud abikomponendid: kütuse reformaatorid, alalisvoolu inverterid, soojusvahetid jne. Kütuselemendi elektrienergia tootmise protsessi seisukohast lähtudes on kitsaskohaks jäänud elektrokeemilise elemendi ajalise stabiilsuse ja madalamatel temperatuuridel piisava aktiivsuse saavutamine.

Anood ja katood on suhteliselt suure poorsusega materjalid, et kokkupuutepind reaktsioonis osalevate gaasidega oleks võimalikult suur. Sõltuvalt kütuselemendi tüübist juhib anoodi ja katoodi vahel paiknev elektrolüüt kas oksiidioone (O^{2-}) katoodilt anoodile (nt Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) so tahke-oksiid-kütuselement (TOKE)), või prootoneid anoodilt katoodile (nt *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC) so prootonülekanedega kütuselement). Tuntakse ka mitmeid teisi kütuselemendi tüüpe, kuid praegusel hetkel ei pälvi need tüübid eelpool mainitutele võrreldavat tähelepanu (nt: *Molten Carbonate Fuel Cell* – sulakarbonaatkütuselement, kus liiguvad karbonaatioonid, fosforhappel baseeruv kütuselement (*Fosforic acid FC*), aluseline kütuselement (*Alkaline FC*)). Et protsess oleks elektriliselt tasakaalus, liiguvad elektronid mööda välist vooluringi anoodilt tagasi katoodile, tekitades välisahelas elektromotoorjõu.

Kütuselement on keemilise energia muundamise seade, mis toodab elektrit kütuse elektrokeemilisel reaktsioonil oksüdeerijaga. Kasutades kütusena puhast vesinikku, on protsessi ainsateks kõrvalproduktideks soojus ja puhas vesi. Kuna puhta vesiniku saamine, transport ja hoiustamine on aga kulukas, siis praktikas proovitakse kasutada kütusena

erinevaid vesinikku sisaldavaid aineid nagu maagaas, bensiin, metanool, etanool jne [1-3]. Nende ainete kasutamisel tekivad kütuselemendis valdavalt samad jääkained, kui tavapärase elektritootmise puhul, kuid oluliselt väiksemas koguses ühe elektrienergia ühiku kohta, mis on tingitud kütuselementide oluliselt kõrgemast kasutegurist võrreldes tavaliste sisepõlemis-süsteemidega. Kütuselemendis tekib oluliselt vähem NO_x -se ja SO_x -se ning seega on nad ökoloogiliselt puhtamad energiaallikad.

Viimastel aastatel on olulist tähelepanu pälvinud kõrgetemperatuursete tahkeoksiid-kütuselementide (TOKE) väljatöötamine. Langetades töötemperatuuri praeguselt 1273 K-lt 873-973 K-ni, alandatakse tunduvalt kütuselemendi maksumust, kuna madalam töötemperatuur annab võimaluse kasutada kallite keraamiliste konstruktsioonimaterjalide asemel lihtsamini töödeldavat roostevaba terast või mõningaid teisi odavamaid metallisulameid. Töötemperatuuri vähendamisega väheneb ka soovimatute ühendite tekkimine faasidevahelistele piirpindadele, samuti väheneb risk paisumiskoeffitsientide erinevustest tulenevatele mehaanilistele mõjutustele ja pingetele süsteemis.

Käesolev töö sisaldab katoodist ja elektrolüüdist koosnevate poolelementide impedantsspektroskoopilistel, kronokulonomeetrilistel ja voltamperomeetrilistel uuringutel saadud tulemusi. Täiendavaks karakteriseerimiseks kasutati röntgendifraktsiooni-, aatomjõumikroskoobi (AJM) ja BETi (*Brunauer-Emmet-Teller*) meetodeid. Selgitatakse oksiidioonide (O^{2-}) tekke- ja ülekandeparameetreid sõltuvalt katoodi koostisest. Elektrolüüdiks valiti keskmistel temperatuuridel häidioonjuhtvusi näidanud $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$. Katoodidena kasutati heade juhtivate omaduste poolest tuntud $\text{Ln}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$) materjale.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Kõrgtemperatuurne kütuselement

TOKE on O^{2-} ioonjuhtivusel baseeruv kõrgtemperatuurne KE. Tänu oma kõrgele kasutegurile, keskkonnasõbralikkusele ja laiale võimalusele kütuse valikul on ta tõmmanud endale suurt tähelepanu [2,3]. Elektrienergiat on TOKE-st võimalik saada 50-60%-lise kasuteguriga, seejuures koos soojusenergia ärakasutamisega küündib kasutegur 85%-ni.

TOKE-s adsorbeerub molekulaarne hapnik elektrokatalüütiliselt aktiivsel katoodil, kus see dissotseerub ning leiab aset tekkinud monohapniku redutseerumine ja ionide rekombineerumine. Tekkinud O^{2-} ioonid liiguvad läbi tahke keraamilise elektrolüüdi anoodile, kus toimub kütuse oksüdeerumine. Reaktsiooni saadusteks on vesi, soojus ning elektronid. Kui aga kütuseks pole puhas vesinik, vaid vesinikku sisaldav orgaaniline aine, on reaktsiooniproduktid mitmekesisemad (lisaks süsinikdioksiidile tekib mõningases koguses CO-d ning teisi mittemetallide okside).

Hapniku efektiivseks ioniseerimiseks katoodil ja membraani (elektrolüüdi)ioonjuhtivate omaduste saavutamiseks on vaja kõrget temperatuuri. Traditsiooniliselt kasutatud ja põhjalikult uuritud ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidelektrolüüt (YSZ) võimaldab KE töötemperatuure 1073 - 1573 K juures [4-6]. Töötemperatuuril alla 1273 K on paljulubava katoodimaterjalina ennast näidanud $La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_3$ (LSM), omades antud elektrolüüdile lähedast paisumis koefitsienti ($12,0 \times 10^{-6} K^{-1}$) ning näidates suhteliselt suurt keemilist inertsust YSZ ($10,8 \times 10^{-6} K^{-1}$) suhtes. LSM korral on hapniku iooni liikumine ja katalüütiline aktiivsus mõnevõrra väiksem kui seda on $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC) korral. Olukorra parandamiseks segatakse LSM-i hulka elektrolüüdi materjali, et suurendada kolme faasi (gaasi-, elektrolüüdi- ja katoodifaas) piirpinna osakaalu (usutakse, et lõplik hapniku redutseerumine O^{2-} iooniks toimub kolme faasi piirpinnal) ning kasutatakse mitmekihilisi katoode kuna LSC moodustab YSZ-ga halvasti juhtivaid ühendeid ($La_2Zr_2O_7$) ning samas ei sobi ka tema paisumiskoefitsient ($23 \times 10^{-6} K^{-1}$) kõnealuse elektrolüüdimaterjali paisumiskoefitsiendiga [6,7].

T. Ishihara [8,9] pakkus välja võimaluse asendada YSZ lantaangallaatidest lähtuvate elektrolüüdimaterjalidega. Erinevalt dopeeritud lantaangallaadid (näit. $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$) näitasid madalamatel temperatuuridel oluliselt paremaidioonjuhtivusi kui YSZ [10], kuid pikemaajalistel mõõtmistel on täheldatud lantaangallaatide omaduste muutumist [11-13]. Tõenäoliselt on see tingitud hapnikuga kokkupuutel Ga^{3+} üleminekust Ga^+ , mille tagajärjel

tekib lenduv Ga_2O . Lenduva Ga_2O tekkimise tagajärjel hakkab Ga kontsentratsioon vähenema ja elektrolüüdi koostis muutub (st elektrolüüt vaesub Ga^{3+} ionidest, mille tagajärjel väheneb elektrolüüdimaterjaliioonjuhtivus). Samuti viidatakse võimalusele, et platinaga kokkupuutel, võivad tekkida PtGa_x -sulamid [11,12,14,15]. Sellest tulenevalt peab lantaangallaatide kasutamisel elektrolüüdina, kasutama mitmesuguseid vahekihte, et elektrolüüt ei puutuks kokku redutseeriva keskkonnaga, mis aga muudab süsteemi tehniliselt keeruliseks.

Elektrolüüdimaterjalina on uuritud ka Bi_2O_3 , mida on stabiliseeritud mõningate erinevate metallioksiididega (CaO , SrO , BaO , Y_2O_3 , La_2O_3). Need segud näitavad küll kõrget ioonjuhtivust temperatuuridel alla 973 K, kuid probleemiks on Bi_2O_3 ja teiste oksiidide redutseerumine madalamatel hapniku osarõhkudel [16].

Kasutades elektrolüüdi materjalina $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,9}$ (CGO) või $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ (CSO) saadakse YSZ-ga võrreldavad juhtivused, kuid juba madalamatel temperatuuridel (873-973 K). Tseeriumoksiidelektrolüütide põhiliseks puuduseks tuleb pidada redutseerivas keskkonnas ilmnevaid tseeriumi oksüdatsiooniastme labiilsusest tingitud n-tüüpi pooljuhi omadusi ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ üleminek), mis kutsub esile mõningase elektronjuhtivuse - elektrilise takistuse vähenemise anoodi ja katoodi vahel ja seega avatud ahela potentsiaali ehk elektromotoorjõu vähenemise. Tseeriumoksiidil baseeruvate elektrolüütide labiilsusega kaasnevad ka materjali mehaaniliste omaduste muutused. Nimetatud probleemide kõrvaldamiseks kasutatakse erinevaid menetlusi, alustades stabiliseerivate komponentide lisamisest ja lõpetades mehaaniliste oksiidisegude kasutamisega (näiteks YSZ osakeste segu GDC osakestega, kus YSZ elimineerib elektronjuhtivuse ($\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$)) [17].

Kõrge katalüütiline aktiivsus ja segajuhtivus on teinud LSC atraktiivse katoodi materjali tseeriumoksiidil baseeruvate elektrolüütide korral. Kuid LSC paisumiskoeffitsient jääb liialt kõrgeks CSO ja CGO ($10\text{-}12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) jaoks. On leitud, et Fe^{3+} lisamine muudab $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ paisumiskoeffitsienti soodsas suunas ($15,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), kuid materjali ioonjuhtivus ja katalüütiline aktiivsus vähenevad oluliselt [18]. Selleks, et suurendada $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) katalüütilist aktiivsust, tuleb eelpoolnimetatud materjali sisse viia mõningane kogus katalüütiliselt aktiivseid viienda ning kuuenda perioodi üleminekumetalli aatomeid, kuid iga järgmise metalliaatomi lisamine katoodi perovskiitsesse võresse vähendab üldjuhul süsteemi (so katoodimaterjali) ajalist stabiilsust [19,20].

Mitmetes töodes on tähelepanu pööratud LSC, LSM ja LSCF katoodides lantaani asendamisele erinevate lantanoididega (Pr, Nd, Sm, Gd). [21-26]. Siiski pole jõutud ühestele seisukohtadele erinevate lantanoidide keemilise mõju kohta antud perovskiitsesse võresse. Kuna lantanoididel on ühesugune väliselektronkihi struktuur ($5d^{0-1}6s^2$) (erinevus seisneb

sisekihi täitumises 4f orbitaalil), on ka nende keemilised omadused sarnased. LSM korral asendades La suurema aatommassiga lantanoidiga on täheldatud keemilise inertsuse suurenemist elektrolüüdimaterjali (YSZ) suhtes [23,25]. Väiksemate ioonraadiustega lantanoidide korral on katoodide (LSC ja LSCF) elektrijuhtivuse väärtused mõnevõrra väiksemad, aga LSM katoodi korral on tendents vastupidine. Antud katoodidest on keskmistel temperatuuridel (873 - 1073 K) parimaid ioonjuhtivaid omadusi näidanud LSC [24]. Head ioon- ja elektronjuhtivused on saavutatud ka $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (PSC) ja $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (GSC) korral, kuid puuduvad kirjanduslikud andmed nende ajalise vastupidavuse kohta [27-30]. Ioonjuhtivus sõltub oluliselt strontsiumi sisaldusest. $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ katoodi korral on kõrgeim juhtivus saadud juhul kui $x = 0,4$. Sr^{2+} katiooni sisseviimine katoodi võresse kutsub esile Co^{3+} oksüdeerumise Co^{4+} -ks ning sellega tekitab võresse hapniku vakantse või suurendab aukude kontsentratsiooni, mis suurendab ioonjuhtivust, ent samas vähendades materjali mehhaanilist vastupidavust. [25,26]. Goodenough [31,32] ja Bhide [25] olles uurinud lantaan-koobalt oksiidseid süsteeme, pakuvad elektroonse juhtivuse kasvu seletamiseks madalal temperatuuril eksisteeriva madalaspinnilise $\text{Co}^{3+} (t_{2g}^6 e_g^0)$ ülemineku temperatuuri kasvamisel kõrgespinniliseks $\text{Co}^{3+} (t_{2g}^4 e_g^2)$. Seega stimuleerivad koobaltioonid elektronjuhtivust ning hapniku redutseerumist.

Märkimist vajab asjaolu, et elektrokeemilised parameetrid on väga tundlikud elektrolüüt-katood süsteemi valmistamise tingimuste suhtes, eriti nende poorsuse suhtes. Kirjandusest ei ole alati võimalik leida üksikasjalikku materjalide sünteesi kirjeldust, samuti ka poorsust iseloomustavate parameetrite väärtusi, millest tulenevalt tuleb suhtuda kriitiliselt oma mõõtmistulemuste võrdlemisesse kirjanduses toodutega. Samuti omab keskkonna hapnikusisaldus olulist rolli katoodprotsesside intensiivsusele, kuna kompleksimpedantsi sagedussõltuvuste kuju, sealhulgas polarisatsiooniline- ja järjestikune takistus on logaritmilises sõltuvuses hapniku osarõhust. [7,33].

2.2 Elektroodiprotsesside üldiseloostus

Üldistavalt võib TOKE-s elektroodidel toimuvaid reaktsioone väljendada järgnevate võrranditega:
 H_2 oksüdeerumisreaktsioon anoodil:



Ja O_2 redutseerumisreaktsioon katoodil:



Elektrokeemilist elementi läbiv summaarne vool on anoodvoolu ja katoodvoolu summa:

$$i = i_a + i_c = n F A k_{\text{red}} [\text{O}]_s + n F A k_{\text{oks}} [\text{R}]_s \quad (2.2.3.)$$

kus

k_{red} ja k_{oks} on vastavalt redutseerimis- ja oksüdeerimisreaktsiooni kiiruskonstandid.

A - elektroodi pindala,

F - Faraday konstant,

n – reaktsiooni elementaaraktis ülekantud elektronide arv,

$[\text{X}]_s$ – oksüdeerija või redutseerija kontsentratsioon elektroodi pinnal.

Reaktsiooni kiiruskonstandi ja elektroodipotentsiaali vahel on järgmine seos [34]:

$$k = A \exp\left[\frac{-\Delta G}{RT}\right] * \exp\left[\frac{-\alpha n F (E - E_t)}{RT}\right] \quad (2.2.4.)$$

kus

ΔG – aktivatsiooniprotsessi Gibbsi vabaenergia muut

R – gaasi universaalne konstant

T – absoluutne temperatuur

E – tööelektroodi potentsiaal

E_t – tasakaaluline potentsiaal

α – laenguülekandekoeefitsent

Suurus $(E - E_t)$ on esimeses lähenduses võrreldav protsessi ülepinge η .

Kui $\alpha = 1$, siis on meil tegemist energeetilise barjäärita laenguülekandega, kui $\alpha = 0$, toimub aktivatsioonienergiata laenguülekanne [35]. Tavaliselt on α väärtus ligikaudu 0,5, kuid α väärtus sõltub reaktsiooni summaarset kiirust limiteeriva protsessi iseloomust. Ülepinge on leitud kui:

$$\eta = - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (2.2.5.)$$

Kasutades ülalmainitud lähendusi, on võimalik tuletada Butler-Volmeri võrrand, mis annab fundamentaalse seose voolu ja rakendatud potentsiaalierinevuse ehk ülepinge vahel [34,35]:

$$\bar{i} = i_0 \left\{ \frac{[O]}{[O]} \exp\left(\frac{-\alpha n F (E - E_t)}{RT}\right) - \frac{[R]}{[R]} \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F (E - E_t)}{RT}\right) \right\} \quad (2.2.6.)$$

Kus $[O]$ ja $[R]$ on vastavalt oksüdeerija ja redutseerija kontsentratsioon faasisisemuses.

Seega võrrand (2.2.6.) kirjeldab, kuidas voolutugevus sõltub potentsiaalist, laenguülekandekoeffitsiendist ja vahetusvoolu suurusest i_0 . Elektrokeemilise tasakaalu tingimustes on pärisuunalise ja vastassuunalise protsessi kiirused võrdsed, seega:

$$\bar{i} = \bar{i} = i_0 \quad (2.2.7.)$$

TOKE töö seisukohalt pakub esmalt huvi potentsiaali ja voolu sõltuvus kontsentratsioonipolarisatsiooni puudumisel (so kui puuduvad massiülekanDETAKISTUSED gaasifaasis). Selline olukord saab võimalikuks, kui pindkontsentratsioon võrdub faasi sisemuses oleva elektrokeemiliselt aktiivse aine kontsentratsiooniga. Selline tingimus kehtib ainult väga väikeste voolude korral, kuid seega võrrand (2.2.6) lihtsustub:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (2.2.8.)$$

kus

η on ülepinge ning katoodse protsessi jaoks võib kirjutada $\eta_c = E_t - E$.

Ilma kontsentratsiooni- ja sealhulgas ka massiülekanDEEFECTIDETA saab võimalikuks leida seos voolutugevuse ja potentsiaali vahel. Sellisel juhul esimeses lähenduses kirjeldab suurus $E_t - E$ elektrokeemilise protsessi aktivatsioonienergiat, mida on vaja voolu “eksisteerimiseks” ehk protsessi kulgemiseks antud süsteemis.

Elektrokeemiliste parameetrite leidmiseks ning protsesside uurimiseks on lihtne kasutada tsüklilise voltamperomeetria meetodit. Voltamperomeetrilise kõvera tõusust saab leida elektrokeemilise süsteemi summaarse polarisatsioonilise takistuse:

$$R_p = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right) = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha_a + \alpha_c} \right) \frac{1}{i_0} \quad (2.2.9.)$$

kus α_a ja α_c on vastavalt anoodprotsessi (oksüdeerumise) ja katoodprotsessi (redutseerumise) formaalsed laenguülekandekoeffitsiendid.

Vahetusvoolu tihedus antud tingimustel avaldub (kui i on väike (so kui oomiline pingelangus $iR = \Delta U \approx 0$)):

$$i_0 = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha_a + \alpha_c} \right) \frac{1}{R_p} \quad (2.2.10.)$$

Kõrgetel katoodsetel ülepingetel ($\eta_c \gg 25$ mV) võib saadud võrrandit lihtsustada:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta_c}{RT}\right) \quad (2.2.11.)$$

Ning

$$\eta_c = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (2.2.12.)$$

Kuna esimene liige on const, tähistades selle a -ga ja teisest liikmest konstantsete liikmete korrutise ja jagatise $\frac{2.3RT}{\alpha n F} = b$, saame nn Tafeli võrrandi

$$\eta_c = a + b \log i \quad (2.2.13.)$$

Seega esineb lineaarne sõltuvus η_c ja $\log i$ vahel. See lihtne võrrand töötab väga laias voolutiheduste vahemikus, so $1 \times 10^{-9} \rightarrow 100 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, kui on tegemist Hg elektroodiga H_3^+O happelises lahuses. Tafeli võrrandi tõusust saab määrata laenguülekandekoeffitsienti α ja seejärel leida vabaliikmest vahetusvoolu.

Võrrandist 2.2.9 tuleneb, et mida suurem on vahetusvool, seda väiksem on antud konstantse voolutiheduse juures η . Ideaalselt polariseeritava elektroodi korral on $i_0 = 0$. Ideaalselt mittepolariseeritava elektroodi korral on $i_0 = \infty$. Reaalne vool on aga alati mingi lõpliku väärtusega. Kui i_0 on suurem, kui reaalselt süsteemi läbiv vool, siis sel juhul ei toimu potentsiaali märkimisväärtset nihkumist tasakaalupotentsiaali E_t suhtes ja eksperimentaalselt mõõdetav potentsiaal $E = E_t$.

Tuleb märkida, et Butler-Volmer'i võrrandit (2.2.7) saab kasutada hapniku redutseerumise uurimisel ainult teatud tingimustel, kuid see analüüs ei anna informatsiooni reaktsiooni kohta detailsemalt. Detailsemaks analüüsiks on välja töötatud mitmeid mudeleid [36-44]. Vastavalt nendele mudelitele leiab elektronjuhtidest katoodidel hapniku redutseerumine aset kolme faasi kokkupuutepunktis (gaasifaas, katood ja elektrolüüt), nn kolmikpunktis (*three-phase boundary* – TPB) kui ülepinge $\eta \sim 0$. Kõrgematel ülepinge väärtustel võib hapniku redutseerimine aset leida nii kolmikpunktis, kui ka katoodi ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$) pinnal [3,45]. Osade autorite arvates (Adler [46]) on redutseerumisprotsessi kiirus määratud adsorbeerunud ning seejärel absorbeerunud hapniku molekuli disproportsioneerumisreaktsiooni ja sellele järgneva pindkihis aset leidva difusiooniprotsessi summaarse kiirusega [46].

2.3 Elektrokeemilise impedantsi meetod

Nn ideaalselt polariseeritavate elektrootide korral on elektrilise kaksikkihi mahtuvust võimalik väga lihtsalt eksperimentaalselt määrata. Kui aga elektroot ei ole ideaalselt polariseeritav, siis osa laengust kulub elektrokeemilisele reaktsioonile ning tuleb tegelda tõsisema teoreetilise analüüsiga.

EKK elektrilise mahtuvuse mõõtmine seisneb selles, et elektrooti polariseeritakse ΔE võrra, mis kutsub esile pinnalaengu muutuse Δq .

EKK diferentsiaalmahtuvus on leitav kui:

$$C = \frac{dq}{dE} \quad (2.3.1.)$$

kus

C on diferentsiaalmahtuvus, dq on laengu hulga muutus ja dE on potentsiaali muutus.

Kõige täpsemini on diferentsiaalmahtuvuse väärtusi võimalik mõõta elektrokeemilise impedantsi ehk vahelduvvoolusilla meetodil. Ahela otstele rakendatakse muutuva amplituudiga vahelduvvool I , mille nurksagedus $\omega = 2\pi\nu$ (ν on tavaline vahelduvvoolusagedus) ja faasinihe on α , mis on seotud kui

$$I = I_0 \sin(\omega t + \alpha) \quad (2.3.2.)$$

kus

I on voolutugevus mingil ajahetkel t ja I_0 on maksimaalne voolutugevus ehk amplituud.

Sellele vastavalt on potentsiaal ahela otstel (mis koosneb järjestikku ühendatud aktiivtakistusest ja kondensaatorist) leitav järgmiselt:

$$U = RI_0 \sin(\omega t + \alpha) - \left(\frac{I_0}{\omega C}\right) \cos(\omega t + \alpha) \quad (2.3.3.)$$

kus

R on ahela takistus.

Ilmneb, et elektrokeemiline ahel avaldab vahelduvvoolu potentsiaalimuutusele teatud takistust. Kondensaator ja aktiivtakistus avaldavad erinevat mõju vahelduvvoolu ja potentsiaali faaside erinevusele. Nimelt takistust läbiv vahelduvvool ja pinge on samas faasis, kondensaatori korral jääb aga vool pingest $\pi/2$ võrra maha. Faaside erinevuse analüüsi alusel eraldatakse mõõtmisel saadud signaalist aktiivtakistuslik komponent mahtuvuslikust nn reaktiivtakistuslikust komponendist. Mahtuvuslik takistus on imaginaarne suurus, mistõttu koosneb see nii imaginaarosast kui ka reaalosast. Aktiivtakistus seevastu ei oma

imaginaarosa. Sellise süsteemi summaarne takistus on avaldatav kui kompleksmuutuja funktsioon Z , mis on tuntud kui nn elektrokeemiline impedants:

$$Z = R - \left(\frac{j}{C\omega}\right) \quad (2.3.4.)$$

kus

R on aktiivtakistus $R \equiv Z' = |Z|\cos\alpha$ ja $\text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z|\sin\alpha = \frac{j}{C\omega}$ on reaktiivtakistus

$$j = \sqrt{-1}.$$

Impedantsspektroskoopia meetodil saadud “Nyquisti” (Z' , Z'') sõltuvus (kasutatakse vahel ka Argand'i diagrammi [47]) kirjeldab aktiivtakistuse ja mahtuvusliku takistuse sõltuvust vahelduvvoolu sagedusest.

Seega on elektrokeemilise impedantsi absoluutväärtus avaldatav kui:

$$|Z| = \sqrt{[(Z')^2 + (Z'')^2]} = \sqrt{R^2 + \frac{1}{C^2\omega^2}} \quad (2.3.5.)$$

Faasinihe α on leitav kui:

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.3.6.)$$

2.4 Elektrokeemilise süsteemi modelleerimine

Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia meetodil saadud katseandmete tõlgendamiseks kasutatakse mitmesuguseid ekvivalentskeeme. Need skeemid koosnevad takistustest, kondensaatoritest ja eelnimetatud komponentide omavahelistest keerulistest kombinatsioonidest, nagu näiteks konstantse faasinihke element (CPE) ja Warburgi difusiooniline impedants [34,35,48-50]. Üldnimetatud elemente sobitatakse omavahel nii, et nendest koosnev volulering kirjeldaks võimalikult hästi uuritud süsteemi samade füüsikaliste parameetrite juures. Modelleerimise põhieesmärgiks on katse käigus saadud andmete jaoks sobiva ekvivalentskeemi leidmine. Modelleerimistulemuste hindamisel võrreldakse erinevate ekvivalentskeemidega saadud üksikparameetrite erinevusi eksperimentaalsetest andmetest arvutatud parameetrite suhtes, veafunktsiooni ja vähimruutude summa Δ^2 väärtusi [51,52].

Reaalsete elektroodide pinnad ei ole täiesti homogeenised ja seega ei saa kasutada tavalist kondensaatorit, kui süsteemi mahtuvuslikku käitumist iseloomustavat parameetrit. Mittehomogeensete pindade modelleerimisel kasutatakse konstantse faasinihke elementi CPE [53,50], mis avaldub järgmiselt:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega C)^\alpha} \quad (2.4.1)$$

kus

C – ideaalse kondensaatori mahtuvus,

α - fraktsionaalne eksponent, $0 \leq \alpha \leq 1$. Kui $\alpha = 1$ siis käitub CPE ideaalse kondensaatorina.

Difusiooniliste takistuste kirjeldamiseks kasutatakse Warburgi difusioonilist impedantsi Z_W , mis piiratud paksusega difusioonikihi korral, kus madalsageduslikus alas de Levie ahel lõppeb lühistava takistusega (nn. suletud vooluringi mudel) [50], avaldub järgmiselt:

$$Z_W = \frac{R_D \tanh \sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{j\omega\tau}} \quad (2.4.2)$$

$$\tau = \frac{L^2}{D} \quad (2.4.3)$$

kus

R_D – difusiooniline takistus,

τ - difusiooni massiülekanne ajakonstant,

L – difusioonilise kihi efektiivne paksus,

D – efektiivne difusioonikoefitsient.

Juhul kui leiab aset kas osakeste vahetu adsorptsioon või eemaletõukumine moodustunud adsorbsest kihist (osaline desorptsioon elektroodi pinnalt), siis tuleb kasutada nn. üldistatud kihi paksusega Warburgi difusioonilist impedantsi mudelit:

$$Z_W = \frac{R_D \tanh[(j\omega\tau)^{\alpha_W}]}{(j\omega\tau)^{\alpha_W}} \quad (2.4.4)$$

kus

α_W – Warburgi difusioonilise impedantsi fraktsionaalne eksponent, mis näitab kas on tegemist tõelise adsorptsiooniga ($\alpha_W < 0.5$) või nn. eemale tõugatud adsorptsioonilise kihiga ($\alpha_W > 0.5$) piirpinna mudeliga.

Induktiivsuselemendi impedants avaldub

$$Z_i = j \omega L \quad (2.4.5.)$$

kus

L on induktiivsus.

Nagu kondensaatoril, omab induktiivsus ainult imaginaarset impedantsikomponenti. Vool on pingest faasis 90° ees.

2.5 Katoodimaterjalide ja elektrolüüdimaterjali struktuurianalüüs

Materjali omadused on määratud tema keemilise koostise ning struktuuriga. Tahke elektrolüüdimaterjali seisukohalt on oluline fluoriitse struktuuri olemasolu, kuna sellise aatomite paigutusega võre korral on oksiidioonide liikumise energia väikseim, võrreldes teiste kristallvõre tüüpidega [1-3]. Samas on oluline piisava hulga defektide olemasolu tahkises, kuna ideaalsel fluoriitsel struktuuril puudubioonjuhtivus. Kristallvõresse viiakse defektide saavutamiseks sisse erinevate oksüdatsioonastmetega katioonsed lisandid. Katoodmaterjali korral on vajalik perovskiitne struktuur. Katoodis vastupidiselt elektrolüüdile on oluline makropoorsuse (transpordipooride) olemasolu, mille kaudu pääseb molekulaarne hapnik elektrolüüdi pinnal nn kolmikpunktini, kus leiab aset hapniku ioniseerumine. Tõenäoliselt toimub poorsete süsteemide korral enamiku O_2 molekulide redutseerumine kolme faasi piirpinnal ehk nn kolmikpunktis.

Röntgendifraktsioonimeetodiga tõestati katoodi perovskiitse ja elektrolüüdimaterjali fluoriitse struktuuri olemasolu. Meetodi olemus seisneb kiirgusosakese ja aine vastasmõjul, mis leiab aset, kui kiirguva osakese energia on lähedane uuritavale ainele iseloomuliku energiaga või kui kiirguse lainepikkus on samas suurusjärgus materjali võreparameetritega. Kasutati Bragg-Brentano meetodit, mille korral saadi difraktsioonipilt ainult hajunud kiirgusest [54]. Objekti paksus (0,7 mm) ei võimaldanud kasutada Fraunhoferi difraktsiooni (difraktsioonipilt saadakse uuritavat objekti läbivatest elektromagnetlainetest). Bragg-Brentano difraktsiooni puhul, kui naabertasanditelt hajunud kiirte käiguvahe võrdub täisarv-kordse lainepikkusega, siis suunas Θ annavad vastavad kiired interferentsimaksimumi:

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad 2.5.1.$$

kus

d on aatomtasandite vaheline kaugus,

Θ on langemisnurk,

n on täisarv,

λ on lainepikkus.

Uuritavale objektile (poolelement) suunati elektromagnetkiirgus lainepikkusega $1,54 \text{ \AA}$, mis erinevatelt aatomtasanditelt hajudes tekitab difraktsioonipildi (difrageerunud kiirguse intensiivsuse ruumiline jaotus). Difraktsioonipildi alusel koostati graafik teljestikus intensiivsus vs 2θ , millel avalduvate maksimumide asukoha järgi saab määrata tahkise ühikraku mõõtmed. Difrageerunud kiirguse intensiivsuse jaotust analüüsides saab teada ühikrakus paiknevate aatomite koordinaadid. (Joonis 1). Eksperimendi andmetest selgub, et elektrolüüdimerjal korral on tegemist kuubilise struktuuriga, katoodimerjali korral aga trigonaalse struktuuriga.

Samuti uuriti poolelemendi komponentide (elektrolüüt, anood, katood) poorsust, milleks kasutati BETi (*Brunauer-Emmet-Teller*) meetodit. Eripinna määramine põhineb lämmastiku adsorptsioonil uuritavale proovile ning selle desorptsioonil. Sõltuvalt rõhust arvutatakse eripind desorbeerunud gaasi ruumala kaudu [55] (BET-meetod). Gaasi juhtimisel üle tahke aine adsorbeeruvad gaasi molekulid selle pinnale. Vedela lämmastiku temperatuuril (77 K) moodustavad adsorbeerunud gaasi molekulid monomolekulaarse kihi kui suhteline rõhk (p/p_0) on vahemikus $0,05$ kuni $0,35$ -ni. Adsorbeerunud gaasi ruumala on võimalik küllaltki täpselt mõõta ja monomolekulaarse kihi ruumala saab arvutada järgmise seose põhjal:

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot D} \frac{p}{p_0}, \quad 2.5.2.$$

kus p - rõhk tasakaaluolekus

p_0 - küllastatud aururõhk

V_a - adsorbeerunud gaasi ruumala tasakaaluolekus

V_m - monomolekulaarse kihi ruumala

D on konstant

p/p_0 on suhteline rõhk.

Kandes ordinaatteljele $\frac{p}{V_a(p_0 - p)}$ ja abstsisssteljele $\frac{p}{p_0}$, saame sirge, mille tõus on

$\frac{D-1}{V_m D}$ ning lõikepunkt y-teljega on võrdne $\frac{1}{V_m D}$. Selle graafiku põhjal arvutatakse V_m ja D ,

kasutades järgmisi valemeid:

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad 2.5.3.$$

$$D = \frac{a}{b} + 1 \quad 2.5.4.$$

Teades, et 1 cm³ lämmastikku katab antud tingimustel 4,39 m², saab arvutada analüüsitava materjali eripinna.

Aatomjõumikroskoopia meetod - AJM (*atomic force microscope, AFM*) [56] võimaldab uurida materjali pinna topograafiat. AJM kombib uuritavat pinda Si₃N₄ teravikuga, mille pikkus on tavaliselt paar mikromeetrit ja diameeter 10 - 100 Å. Teravik on kinnitatud 100 - 200 µm pikkuse ja 0,5 - 2 µm paksuse samast materjalist vedrukonsooli otsa, mis on omakorda kinnitatud massiivsema klaasist hoidja külge. Teraviku skaneerimisel mööda uuritavat pinda pioskanneri abil põhjustavad teraviku ja objekti vahelised jõud vedrukonsooli üliväikese painde. See registreeritakse tavaliselt vedru tagaküljelt peegelduva laserkiire kõrvalekalde abil, mille registreerib positsioonitundlik fotodiood. Saadud signaal suunatakse diferentsiaalvõimendisse, kus signaali võrreldakse etteantud paindejõu väärtusele vastava signaaliga. Nende signaalide vahet kasutatakse nn. negatiivses tagasisides. Hoides vedru konstantset painet ja kasutades skanneri z-telje suunalist pinget signaali allikana, saadakse objekti pinna topograafia kujutis konstantse jõu režiimis.

Pinnakaredus arvutatakse antud meetodi korral pinna topograafilistest andmetest:

$$R = \frac{S_{real}}{S_{geom}} \quad (2.5.5.)$$

Kuna teravikmikroskoopias tegeldakse sageli suhteliselt siledade objektidega, siis erineb objekti reaalne pindala S_{real} tema geomeetrilisest pindalast S_{geom} vähe. Seetõttu kasutatakse antud meetodi korral pinnakareduse iseloomustamiseks sagedamini pinna ruutkeskmistatud (R_{ms}) karedust.

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}} \quad (2.5.6.)$$

kus

$\bar{z}$ - andmepunktide keskmine kõrgus,

z_n - üksiku andmepunkti kõrgus vertikaalses skaalas,

N - andmepunktide koguarv.

3 Eksperimentaalne osa

3.1 Eksperimendis kasutatav aparatuur

Elektrokeemilised mõõtmised teostati mõõtesüsteemi Solartron SI 1287 ELECTROCHEMICAL INTERFACE ja SOLARTRON SI 1260 IMPEDANCE/GAIN/PHASE ANALYZERi ja vastava tarkvara “Z View 2” abil.

Oksiidide segude peenestamiseks ja homogeniseerimiseks kasutati firma Fritsch GmbH Laborgerätebau kuulveskit „Pulverisette 6“.

Oksiidide segust tablettide valmistamiseks kasutati hüdraulilist pressi “Herzog TP 20”, mis on toodetud firma Maschinenfabrik GmbH & Co poolt.

Tablettide kuumutamiseks kasutati Carbolite muhvelahju “RHF 16/8” (töötemperatuur kuni 1873 K).

Mõõtmised teostati aga Stuart Scientific muhvelahjus “SF14/S” (töötemperatuur kuni 1473 K).

Modelleerimiseks ja arvutustes kasutati tarkvara ZView 2.2.

Katoodi- ja tahke elektrolüüdimerjali eripinna suuruse määramiseks kasutati Braunauer-Emmett-Teller (BET) meetodit, kasutades Gemini 2375 süsteemi (Micrometrics Inc.).

Samuti uuriti poolelementide üksikute osade (elektrolüüt, katood) kristallstruktuuri, milleks kasutati Bragg-Brentano röntgendifraktsiooni meetodit, ning saadud andmete analüüsimiseks kasutati Axes 2.6W tarkvarapaketti.

Katoodi ja elektrolüüdi pinna täiendavaks analüüsiks kasutati skanneerivat aatomjõumikroskoopi (*Atomic Force Microscopy - AFM*) Molecular Imaging Pico SPM.

3.2 Eksperimendis kasutatavad ained

Laborinõude ja seadmete pesemiseks kasutatud vesi oli destilleeritud ja töödeldud ioonvahetaja ning UV kiirgusega (“Milli-Q”).

Kasutati firma Alfa Aesar ja firma Aldrich oksiide puhastusastmetega (%):

La_2O_3 99,99%, Pr_2O_3 99,9%, Gd_2O_3 99,9%, SrCO_3 99,9%, CoO %, CeO_2 99,9% ja Gd_2O_3 99,9%.

Võrdlus- ja abielektroodi valmistamiseks kasutati spetsiaalset kolloidset plaatinapastat (Englehard), samuti kasutati sama Pt-pastat tööelektroodi katmiseks parema kontakti saamise eesmärgil ning ühendamiseks Pt traadiga.

Poorsuse tekitamiseks lisati katoodi materjalile etüütselluloosi ja lahustina tärpentiini.

3.3 Eksperiment

Elektrokeemilisteks mõõtmisteks valmistati kolm erineva keemilise koostisega TOKE poolelementi:

Esimene poolelement (I): $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$

Teine poolelement (II): $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$

Kolmas poolelement (III): $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$

TOKE katoodi valmistamiseks viidi metallide stöhhioomeetrilise koostisega oksiidipulber koos Milli-Q⁺ veega kuulveski uhmrisse, kus see tsirkooniumoksiidist kuulidega peenemaks ja homogeensemaks seguks töödeldi. Pärast homogeniseerimist aurutati suspensioonist välja vesi ning tahke jääk pressiti rõhul 15 kNcm⁻². Saadud tablette (diameetriga 2 cm ning paksusega ca 0,7 mm) paagutati 1673 K juures 10 tundi viimaks läbi tahkefaasilist reaktsiooni ja saavutamaks Ln_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-δ} perovskiidset struktuuri. Paagutatud tabletid jahvatati uuesti ning korraldati paagutustsükli. Kasutades röntgendifraktsioonanalüüsi meetodit veenduti perovskiidse struktuuri olemasolus, seejuures ilmnes trigonaalne aatomite paiknemine vastates seega ruumirühmale R-3c (joonis 1).

Elektrolüüdi valmistamine toimus analoogiliselt katoodi valmistamisega. Pärast jahvatamist aurutati suspensioonist välja vesi ning pulber pressiti tablettideks. Kuubilise efluoriitse struktuuri ja seega Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} tahke lahuse tekitamiseks paagutati tablette normaalarõhul hapniku keskkonnas. Röntgendifraktsioonanalüüs andis tunnistust fluoriitsest struktuurist, seejuures ilmnes kuubiline aatomite paiknemine vastates ruumirühmale Fm-3m.

Tableti kujul olev katoodi materjal jahvatati uuesti pulbriks ning lisati orgaanilist sideainet (etüütselluloosi, tärpentiini). Saadud viskoosne mass kanti nn “tembeldamismeetodit” kasutades elektrolüüdi ühele küljele pindalaga $S = 0,5 \text{ cm}^2$. Vajaliku struktuuri tekitamiseks ning sideaine eemaldamiseks kuumutati tabletti 5 tunni vältel 1423 K juures. Elektrolüüditableti teisele küljele tekitati tembeldamismeetodil plaatinast võrukujuline

abielektrood ($S \approx 1,7 \text{ cm}^2$). Samale tableti küljele puuriti ca 2 mm diameetriga õnarus, millesse tehti Pt-pastat kasutades võrdluselektrood. Vahemaa katoodi ja võrdluselektroodi vahel jäeti minimaalne (väiksem kui $1 \times 10^{-2} \text{ cm}$), et võrdluselektroodi ja katoodi vahelised oomilised potentsiaalihüppe väärtused oleksid võimalikult väikesed [35,57]. Parema kontaktitakistuse saavutamiseks kaeti ka katood õhukese poorse plaatinakihi, kasutades selleks plaatinapastat.

Poolelementide komponentide (elektrolüüt, katood) eripinna, pooride pindala jaotuse, mikropooride ruumala ja teiste poorsust iseloomustavate karakteristikute leidmiseks kasutati N_2 gaasi adsorptsioonil põhinevat BET-i meetodit. BET-i meetodil saadud katoodimaterjalide eripinna väärtused on võrdlemisi suured (LSC: $S_{\text{BET}} = 14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, PSC: $S_{\text{BET}} = 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ja GSC: $S_{\text{BET}} = 6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Suurima ruumala fraktsiooniga olid poorid diameetrivahemikus 15-20 Å (joonis 2). Lisaks uuriti materjale ka AJM meetodiga (joonis 3). Leiti, et elektrolüüdimaterjal ei oma väga suurt karedust võrreldes katoodi materjalidega ning pind on suhteliselt homogeenne. Samuti näitas BET analüüs elektrolüüdimaterjali väga madalaid eripinna väärtusi $S_{\text{BET}} \sim 0$. Kuna oksiidioonid liiguvad mööda kristallvõre sõlmi ja võresõlme defekte, siis ei tohiks elektrolüüdimaterjalis poorsust esineda. Eelnevad katsed on aga näidanud, et samas täielikult kristalliseerunud ja homogeenne faasina on tahke elektrolüüt rabe ja tundlik väiksematelegi temperatuurikõikumistele. Katoodimaterjalid koosnevad kerajatest osakestest diameetriga paar mikromeetrit (joonis 3b) ja nende osakeste vahel leidub suuri poore läbimõõduga 2-10 μm . Selline katoodi struktuur on vajalik, sest katoodi makro- ja mikrostruktuur peab võimaldama hapniku difusiooni reaktsioonitsentritesse kolme faasi piirpinnal (kolmikpunkti) või pooride sisemusse. AJM meetodil saadud piirpinna profiilide analüüsist selgub, et võrreldes katoodide pinnaga on elektrolüüdi pind suhteliselt sile. Sama järelduse võib teha niinimetatud AJM meetodil määratud pinna karedusfaktorite väärtustest ($R = S_{\text{AJM}} / S_{\text{geom}}$) ning ka pinna ruutkeskmistatud kareduse R_{ms} väärtusest.

Elektrokeemilisteks mõõtmiseks kasutati kolmeelektroodset süsteemi. Mõõtmised teostati erinevatel temperatuuridel (vahemikus 623-1073 K) ja alalisvoolu potentsiaalidel vahemikus 0 kuni -1 V ($\text{Pt} \mid \text{suurepinnaline Pt} \mid \text{O}_2$ võrdluselektroodi suhtes). Vahelduvvoolusagedust muudeti vahemikus 1×10^6 -0.01 Hz ja vahelduvpinge amplituud oli 5 mV.

4 TULEMUSED JA ARUTELU

4.1 Elektrokeemilise impedantsi kõverad ja nende analüüs

Joonistel 4, 5 ja 6 on toodud vastavalt kolme poolelemendi Z'' , Z' ("Nyquisti") kõverad temperatuuridel $T = 773-923$ K ja elektrodipotentsiaalil $-0,1$ V. Sõltuvused on toodud kahemõõtmelises koordinaadistikus, mille abstsissitel on aktiivtakistuslik komponent Z' ning ordinaatteljel mahtuvusliku takistuse komponent Z'' . Graafikutel ei kajastu spektri kõrgsageduslik osa ($f > 50$ kHz), mis iseloomustab lisaks uuritava süsteemi järjestikusele takistusele ka induktsooniefekte. Viimased on tingitud kõrvalmõjudest ning elektrilistest häiretest, aga samuti juhtmete ja mõõtesüsteemi induktiivsusest ülisuurtel sagedustel $f > 1 \times 10^6$ Hz. Laengu ja massiülekanne protsessid võib tinglikult jaotada kaheks, need mis toimuvad keskmistel sagedustel ja need, mis jäävad madalsageduslikku alasse. I poolelemendi (LSCO / CGO) korral on vastavad alad hõlpsasti eraldatavad kahe poolkaarena. Keerulisem on olukord II ja III poolelemendi korral, kus limiteerivate protsesside kiirused on lähedased ning alad osaliselt kattuvad. Siiski on III-le poolelemendile iseloomulik keskmistel sagedustel esinev suhteliselt lineaarne ala, kus Z'' , Z' - sõltuvuse tõusunurk on $15-30^\circ$. Poolkaari iseloomustavad karakterised ajakonstandid $[35,51,52,57]$ ehk eksperimentaalsed relaksatsiooniajad $\tau_{\text{exp}} = (2\pi f_{\text{max}})^{-1}$, mis on leitavad poolkaarte maksimumide sagedustest. Poolkaare alla jääva aktiivtakistusliku lõigu pikkus annab meile nn süsteemi summaarse polarisatsioonilise takistuse, mis on summa massi-, adsorptsiooni ja laenguülekanDETAKISTUSEST.

Jooniselt 4 on näha, et nn keskmise sageduse alas olevad poolkaared on väiksemad kui madalsageduslikus alas olevad poolkaared. Tõenäoliselt iseloomustavad need spektri osad makropoorse katoodi pinnal toimuvat adsorbeerunud hapniku O_{ads} ($O_2 \rightarrow 2O_{\text{ads}}$) ionisatsiooniprotsessi [35,57]. Antud redoksreaktsioonile eelnevad molekulaarse hapniku O_2 adsorbeerumise- ja dissotsiatsiooniprotsessid, mis tõenäoliselt ei avalda olulist mõju mõõdetavatele spektritele, kuna nende kiirus ei ole limiteerivaks staadiumiks. Jooniselt 4 ja 11 ilmneb, et karakterised sagedused suurenevad vastavalt temperatuuri või katoodse potentsiaali suurenemisele. Katoodi perovskiitse võre dopeerimine erinevate lantanoididega toob kaasa katoodi katalüütilise aktiivsuse muutumise (nii katoodi enda pinnal kui ka kolmikpunktis). Hilisemast analüüsist järeldub, et lisaks aeglasele laenguülekanDESTAADIUMILE võib summaarset protsessi limiteerida ka aeglane massiülekanDESTAADIUM. Need tulemused on heas kooskõlas faasinurga sagedussõltuvustega (δ vs. $\log f$) (joonis 7-10). Siledatel

elektroodidel viitavad faasinurga väärtused -45° ja 0° vastavalt difusiooni ja laenguülekanne poolt limiteeritud protsessidele [35,51,52]. Seega, mittehomogeensetel pindadel faasinurga nõgusad poolkaared ($|\delta| < 45^\circ$) viitavad osaliselt laenguülekanne poolt limiteeritud protsessile [51,52]. Temperatuuri tõustes nn keskmistel sagedustel esinevad poolkaared kaovad ning faasinurga negatiivsed väärtused vähenevad. Selline käitumine on tingitud suuremast aktiveeritud osakeste hulgast kõrgemal temperatuuril ja sellest tulenevalt suuremast protsessi summaarsest kiirusest (väiksemast difusioonilisest takistusest). Keskmistel sagedustel oleva poolkaare laiuse vähenemine katoodi negatiivse potentsiaali kasvamisel viitab aktivatsioonienergia vähenemisele suurematel katoodsetel potentsiaalidel (Joonised 10, 12, 14). II ja III poolelemendi korral viitab see sageduste ala Nyquisti kõveratel, et lisaks laenguülekandeprotsessidele ligilähedase intensiivsuse ja kiirusega toimub ka aeglane massiülekanne (migratsioon, difusioon) kolme faasi piirpinnale. Faasinurga sõltuvustest on näha, et I poolelemendi korral algab redutseerumisprotsess kõrgematel sagedustel ($f_{\max} = 5$ kHz kui $T = 773$ K) kui teiste poolelementide korral (joonised 5, 7, 9).

Madalsagedusliku poolkaare kuju sõltub oluliselt nii temperatuurist (joonised 4, 5, 6) kui ka potentsiaalst (joonised 10, 12, 14). Katoodi negatiivse potentsiaali ja temperatuuri suurenedes polarisatsiooniline takistus väheneb. Tõenäoliselt iseloomustab madalsageduslik poolkaar hapniku vahetusreaktsiooni gaasifaasist poorsesse katoodimaterjali ja aeglast transpordistaadiumi [58] [vakantside difusioon, O_{ads}^- pinddifusioon, O_2 molekulaarne difusioon, nn. Knudseni difusioon (mis on O_2 difusioon nanopoorides, kui poori diameeter on väiksem kui O_2 molekuli vabatee pikkus gaasifaasis antud temperatuuril) [59] või O_{ads}^- migratsiooni kolmikpunkti tahkes katoodimaterjalis]. Kuna aga polarisatsiooniline takistus sõltub oluliselt tööelektroodi potentsiaalst, siis tõenäoliselt on tegemist põhiliselt heterogeense laenguülekandestaadiumi poolt limiteeritud protsessidega ($O_{ads} + e^- \rightarrow O_{ads}^-$) ja ionide migratsiooniga, mida kinnitab ka faasinurga sagedusest sõltuvuste (joonised 11, 13, 15) kuju muutus negatiivse polarisatsiooni kasvamisel.

Karakterse sageduse $f_{\max}$ väärtused praktiliselt ei sõltu tööelektroodi potentsiaalst võrdluselektroodi suhtes kuid sõltuvad temperatuurist. Kõrgematel temperatuuridel toimuvad protsessid kiiremini, mis tingib karakterse sageduse muutuse ja polarisatsioonilise takistuse vähenemise. Faasinurga sagedusest sõltuvused näitavad, et III poolelemendi korral, on võrreldes I poolelemendiga madalsageduslik faasinurga miinimum tunduvalt kõrgematel sagedustel. Samas tuleb märkida, et sõltuvus temperatuurist ei ole nii ulatuslik, kui teiste poolelementide korral. Madalamatel temperatuuridel toimuvad III poolelemendi korral madalsageduslikud protsessid kiiremini kui II poolelemendi korral, kõrgematel

temperatuuridel ($T > 923$ K) on aga olukord vastupidine. Madalamatel temperatuuridel omab II poolelement väiksemaid $|\delta|$ väärtusi kui teised antud töös uuritud süsteemid. Kõrgematel temperatuuridel ($T > 973$ K) on $|\delta|$ väärtused aga väiksemad ($|\delta| < 3$) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ katoodi korral, mis viitab laenguülekandest tulenevatele kineetilistele raskustele. Faasinurga absoluutväärtused vähenevad märgatavalt katoodse polarisatsiooni suurenedes (joonised 11 ja 13), mis viitab aeglasest massiülekandest tingitud limitatsiooni olemasolule (so difusioonisarnase protsessi) väiksematel negatiivsetel potentsiaalidel. Võimalik, et tegemist on laetud osakeste (O_{ads}^- anioonid) migratsiooniga. Kõrgematel temperatuuridel ($T > 973$ K), kui termilise aktivatsioonienergia on suurem, on elektrodipotentsiaali mõju Nyquisti kõverate ja faasinurga sagedusest sõltuvuste graafikute kujule tühine.

Kõrgsageduslik järjestikune takistus R_{ex} on praktiliselt sõltumatu elektroodi polarisatsioonist ΔE (joonised 10, 12, 14). Üks R_{ex} põhilisi komponente on elektrolüüdi takistus. Temperatuuri tõstmisega kaasneb elektrolüüdimaterjali kristallvõres olevate aatomite intensiivsem võnkumine ning suureneb defektide liikuvus, mis suurendab tõenäosust oksiidioonide liikumiseks mööda kristallvõret (joonised 4, 5, 6). On kindlaks tehtud, et O^{2-} ülekandekiirus kolmikpunktist tahkesse elektrolüüti on limiteeritud elektronide defitsiidiga reaktsioonitoonis ning seega negatiivse potentsiaali kasv tõenäoliselt soodustab O^{2-} ionide pindvahetusprotsessi (nn surface exchange process) tahkesse elektrolüüti [34,35,45].

4.2 Z'' , Z' sõltuvuste modelleerimine

Z'' , Z' sõltuvusi modelleeriti sageduste vahemikus $f = 10000-0,01$ Hz erinevatel temperatuuridel ning potentsiaalidel, kasutades joonisel 16 toodud elektrokeemilise impedantsi ekvivalentskeeme. Eksperimentaalsete andmete modelleerimiseks kasutati mittelineaarse regressioonanalüüsi meetodit, hinnates veafunktsiooni Δ^2 ja ruutkeskmise hälbe χ^2 väärtusi ning üksikute parameetrite suhtelisi vigu (%). Modelleerimiseks kasutati Zview 2.2 nimelist tarkvara [48,51,52].

Otsus kasutada modelleerimiseks joon. 16. toodud ekvivalentskeeme põhines madalamatel χ^2 ($\chi^2 < 10^{-3}$) väärtustel ning skeemide loogilisel (füüsikalisel) interpreteeritavusel. II ja III poolelemendi andmete modelleerimisel kasutati ekvivalentskeemi, mis lisaks järjestikusele aktiivtakistusele R_{ex} sisaldab ka mahtuvusest C , laenguülekande takistusest R ja

Warburgi difusioonilisest impedantsist Z_W koosnevat plokki. I poolelemendi Nyquisti kõverate modelleerimisel selline skeem ei tööta ($\chi^2 > 10^{-2}$ ning üksikkomponentide vead olid kohati ülisuured). Olukord paranes tunduvalt, kui lisati eelnevalt kirjeldatud skeemile konstantse faasinihke elemendist CPE ja takistusest R_2 koosnev plokk, mis kirjeldab keskmistel sagedustel toimuvaid protsesse. Kuna kõrgematel katoodsetel potentsiaalidel ($\Delta E > -0,2$ V) esinesid induksiooniefektid, siis täiendati ekvivalentskeemi induktiivsust L sisaldava plokiga.

Vaadeldud poolelementide korral ilmneb madalamatel temperatuuridel ($T < 873$ K) R_{ex} mõningane sõltuvus potentsiaalist, mis omakorda viitab segajuhtivusele (joonis 17). Kuna elektrolüüdimaterjali ei ole varieeritud, siis R_{ex} erinevus on tingitud katoodimaterjalist, katoodi osakeste paakumise ulatusest (kontakti takistus) ja samuti katoodi sobivusest elektrolüüdimaterjaliga (piirpinna juhtivus). Joonisel 18 on toodud $\log \sigma_{ex}$, T^{-1} - sõltuvused (σ_{ex} on kõrgsageduslik juhtivus ja on leitav seosest $\sigma_{ex} = R_{ex}^{-1}$) potentsiaalil $\Delta E = -0.1$ V. Antud sirgete tõusust leitud aktivatsioonienergia väärtused $A_{ex} < 0.8$ eV on iseloomulikud elektrolüüt | katood piirpinal toimuva laenguülekandeprotsessi jaoks. Aktivatsioonienergia A_{ex} väheneb poolelementide järjestuses II > III > I. A_{ex} kirjeldab tõenäoliselt elektrolüüt | katood piirpinnal toimuvat hapniku ülekandeprotsessi ja tema väärtusi ei tohiks esimeses lähenduses seostada piirpinnal toimuvate keemiliste või elektrokeemiliste reaktsioonide parameetritega [60,61]. Tuleb rõhutada, et siinkohal ei valitse aga erinevate autorite töödes üksmeelt, kuna mõnede autorite arvates on hapniku ülekandekiirus tahkesse elektrolüüti limiteeritud elektronide defitsiidiga kolmikpunktis ja negatiivse potentsiaali kasv võib seega hapniku ionide ülekandekiirust oluliselt tõsta [62,63].

Summaarsete laenguülekanDETAKISTUSTE võrdlemiseks uuritud süsteemide korral tuleb I poolelemendi takistused R_1 ja R_2 summeerida, kuna teiste poolelementide ekvivalent-skeemidel takistus R sisaldab juba nii madalsageduslikku- kui ka keskmistel sagedustel toimuvat laenguülekanDE takistust. Joonistelt 19 ja 20 on näha, et suurim laenguülekanDETAKISTUS esineb I poolelemendi korral, kusjuures suurema osa sellest moodustab keskmistel sagedustel toimuv laenguülekanDEprotsess. Summaarne laenguülekanDETAKISTUS R sõltub nii potentsiaalist kui ka temperatuurist. Temperatuuri kasvades, konstantsel potentsiaalil, R_1 väheneb peaaegu eksponentsiaalselt. Võrreldes massiülekanDETAKISTUSEGA R_M (Warburgi impedantsist), on laenguülekanDETAKISTUSTE väärtused kordi väiksemad, mis näitab limiteeriva protsessina massiülekannet. Seda väidet kinnitavad ka faasinurga sõltuvused sagedusest. Kõrgetel temperatuuridel ($T > 923$ K) ja suurematel

katoodsetel potentsiaalidel ($\Delta E < -0.2$ V) on erandiks ainult I poolelement, kus limiteerivaks on laenguülekandestaadium. Piisava termilise aktivatsiooni olukorras ($T > 1000$ K) on laenguülekandetakistus R elektroodi polarisatsioonist ΔE praktiliselt sõltumatu.

Warburgi impedants Z_W sisaldab peale massiülekandetakistuse R_M ka fraktsionaalset eksponenti α ja ajakonstanti τ . Kuna fraktsionaalse eksponenti α väärtused on madalamad kui 0.5 (joonis 21), siis tundub, et madalsageduslik poolkaar kirjeldab laenguülekande ja difusiooni poolt limiteeritud segakineetilist protsessi, mille käigus leiab aset hapniku ionide adsorptsioon. Tuleb märkida, et α väärtused, mis on madalamad kui 0.5, viitavad uuritud süsteemis kõrvalekaldele difusioonlimitatsioonist nn anomaalse piirilise difusiooni mudeli suunas ning I, II ja III poolelemendi jaoks osutub nn. Warburgi üldistatud difusioonilise impedantsi mudel põhjendatuks [51,52,60].

Antud tulemus on heas kooskõlas faasinurga δ sagedussõltuvustest saadud tulemustega. Süstemaatiline nn sagedusfaktori τ ($\tau = L^2/D$, kus L on difusioonikihi efektiivne paksus ja D on efektiivne difusioonikoefitsient) analüüs näitab, et τ väheneb märgatavalt temperatuuri kasvades ja poolelementide järjestuses I>II>III (joonis 22). Madalamatel temperatuuridel kaasneb negatiivse polarisatsiooni suurenemisega väga järsk τ väärtuste langus, mis viitab sellele, et difusioonilise kihi efektiivne paksus L väheneb märgatavalt $|\Delta E|$ kasvuga (kuna esimeses lähenduses võib väita, et efektiivne difusioonikoefitsient D on sõltumatu elektroodipotentsiaalist konstantsel temperatuuril ja sellest tulenevalt väheneb märgatavalt negatiivse polarisatsiooni suurenemisega efektiivne reaktsioonikihi paksus). Kõrgematel temperatuuridel sõltub τ suheliselt vähe elektroodipotentsiaalist. Tuleb märkida, et efektiivne difusioonikoefitsient D peaks vähenema temperatuuri vähenedes ja tavaliselt on $\log D$ temperatuurisõltuvus lineaarne [46,64]. Massiülekande takistus R_M kirjeldab madalsageduslikusse alasse jäävaid difusiooni- ja migratsiooniprotsesse. R_M sõltub oluliselt nii temperatuurist kui ka potentsiaalist, kuigi kõrgetel temperatuuridel ($T > 973$ K) muutub R_M potentsiaalisõltuvus tühiseks (joonis 23). Massiülekandetakistustest leitud aktivatsioonienergia väärtused A_M vähenevad reas: I>III>II. Samas on I, II ja III poolelemendi R_M väärtused -0.1 V ja 773 K juures vastavalt 14.1; 15.2; 17.2 Ωcm^2 (joonis 24). Seetõttu R_M ja τ väärtused konstantsel temperatuuril ja erinevatel potentsiaalidel viitavad sellele, et massiülekandeprotsess on oma olemuselt väga komplitseeritud ja lisaks tavalisele difusioonile võib madalamatel temperatuuridel ilmnedagi O_{ads} difusioon katoodi pinnal, samuti ka nn Knudseni difusioon [59] või oksiidioonide migratsioon. Lantaani sisaldaval poolelemendil on laenguülekandetakistused suuremad, võrreldes teiste uuritud poolelementidega, samas

gadoliiniumit sisaldav süsteem omab kõige suuremaid massiülekanDETAKISTUSI. Poolelement, mille katood sisaldas praseodüümi, jääb oma elektrokeemilise käitumise poolest eelpool nimetatud süsteemide vahele.

Siinkohal on oluline märkida antud lantanoidide asetust perioodilisussüsteemis, kus aatommassi kasvamise järjekorras on nende järjestus järgmine: La, Pr ja Gd. Lantanoidide massist sõltub katoodi kristallvõre jäikus, mis omakorda avaldab mõju nii migratsioonile kui ka katoodi katalüütilisele aktiivsusele.

Mahtuvuse C_2 väärtustel on tendents suureneDA temperatuuri vähenedes (joonis 25), mis on heas kooskõlas klassikalise elektrokeemia arusaamadega füüsikalise adsorptsiooni kohta [51]. Madalamatel temperatuuridel ($T \leq 823$ K) I ja II poolelemendi C_2 väärtused kasvavad negatiivse polarisatsiooni kasvades, mida võib seletada negatiivselt laetud oksiidioonide adsorptsiooniga elektroodi pinnal või absorptsiooniga elektroomaterjalis (joonis 26). Kõrgematel temperatuuridel ($T > 923$ K) C_2 praktiliselt ei sõltu elektroodi polarisatsioonist ΔE . I poolelemendi modelleerimise andmetest selgus, et keskmise sagedusala mahtuvuse C_1 väärtused on mõnevõrra madalamad, kui madalsagedusliku mahtuvuse väärtused (joonis 25). Seda võib seletada madalsagedusliku vahelduvvoolu suuremast „läbitungimisulatuses“ nanopoorse materjali poorsesse osasse ja oksiidioonide adsorptsiooniga nanopoorides madalamatel sagedustel ning ka katoodi pooljuhtivate omadustega [65]. I poolelemendi mahtuvuse C_2 kõrge väärtus võrreldes teiste süsteemidega kinnitab veelkord eelnevalt toodud järeldusi, et I poolelement omab suuremaid laenguülekanDE takistusi kui teised antud töös uuritud poolelemendid.

4.3 Aktivatsiooniennergia ja laenguülekanDE koefitsent

Summaarse polarisatsiooniprotsessi aktivatsiooniennergia arvutamisel kasutati impedantsiandmetest saadud polarisatsiooniliste aktiivtakistuste väärtusi R_p , milleks olid poolkaarte alla jäävate aktiivtakistuse lõikude pikkused so summaarsed polarisatsioonilised takistused. R_p võimaldab hinnata kogu katoodiprotsessi takistust, võttes arvesse nii oomilist takistust, faradiprotsessi aktivatsioonitakistust kui ka massitranspordi takistust [52]. I poolelemendi korral on R_p väärtused temperatuuril 973 K alla $0,5 \Omega\text{cm}^2$ ja temperatuuril 773 K alla $25 \Omega\text{cm}^2$. Esimese poolelemendi vastavatest R_p väärtustest väiksemaid väärtusi omab ainult madalamatel temperatuuridel ($T < 873$ K) teine poolelement. Kolmanda poolelemendi

korral suhteliselt suured R_p väärtused ($T = 773\text{K}$; $R_p = 45 \text{ } \Omega\text{cm}^2$) viitavad difusioonilise takistuse olulisele rollile summaarses laenguülekande protsessis.

Konstrueeriti $\log(R_p^{-1}) - 1/T$ sõltuvused (nn Arrheniuse sõltuvused, Joonis 27), ning saadud sirgete tõusust leiti aktivatsioonienergiatega väärtused. Selgus, et katoodse potentsiaali suurenedes aktivatsioonienergia väheneb (Joonis 28). Potentsiaalil $\Delta E = -0,1 \text{ V}$ omas uuritud elementidest madalaimat aktivatsioonienergiat esimene poolelement ($E_{akt} = 0,59 \text{ eV}$), teise ja kolmanda poolelemendi aktivatsioonienargiad olid vastavalt $E_{akt} = 0,86 \text{ eV}$ ja $E_{akt} = 1,16 \text{ eV}$. Oluline on märkida, et aktivatsioonienergia väärtused suurenevad katoodi dopeeritud lantanoidi järjenumbriga suurenedes. Gadoliinium (antud juhul raskeim lantanoid) muudab katoodi kristallvõret jäigemaks, vähendades sellega katoodi ioonjuhtivust. See järeldus langeb kokku ka faasinurga sagedusest sõltuvuste andmetega, samuti väitega, et madalsageduslik poolkaar Nyquisti kõveratel kirjeldab põhiliselt massiülekandeprotsessi, milleks on tõenäoliselt elektrokeemiliselt aktiivsete hapniku O_{ads}^- osakeste difusioon reaktsioonitooni (st põhiliselt kolmikpunkti). Suurendades katoodse polarisatsiooni suurendamise teel hapniku ionide kontsentratsiooni ning samas ka laengukandjate (e^-) kättesaadavust, suureneb ka katoodi katalüütiline toime.

Formaalse laenguülekandekoefitsendi arvutamiseks konstrueeriti nn Tafeli sõltuvused (joonis 29) teljestikus $\ln(i) - \eta$, kus η on ülepinge ja i on eksperimentaalse voolutiheduse väärtus, mis määratakse $\Delta E = \text{konst.}$ korral, kui $i = f(t)$ on saavutanud konstantse väärtuse. Tafeli sirge tõusust leitavad katoodprotsessi kirjeldavad formaalse laenguülekandekoefitsiendi α_c väärtused on informatiivsed protsessi limiteeriva staadiumi määramisel. Kui $\alpha_c = 0,5$, siis limiteerib $\text{O}_{\text{ads}} + e^- \rightarrow \text{O}_{\text{ads}}^-$ staadiumi ja kui $\alpha_c = 1,0$ siis on limiteerivaks staadiumiks massiülekanne $\text{O}_{\text{ads}}^- \rightarrow \text{O}_{\text{kolmikpunkt}}^-$ (see on difusioonistaadium katoodi pinnal või katoodis). Kui $\alpha_c = 0$, siis on tegemist aktivatsioonienergiata protsessiga ja protsessi limiteerib laenguülekandekiirus $\text{O}_{\text{kolmikpunkt}}^- + e^- + \text{V}_o^{\text{oo}} \rightarrow \text{O}_o^{\text{x}}$, kus V_o^{oo} on hapniku vakants katoodvõres [66]. Uuritud süsteemide korral viitab α_c ($\alpha_c > 0,5$) segakineetilisele käitumisele [aeglane massiülekanne (O_{ads}^- või O_{ads} difusioon) ja aeglane laenguülekanne]. α_c suurenemine viitab limitatsiooni nihkumisele massiülekandest tulenevate raskuste suunas (joonis 30). Madalamatel temperatuuridel ($T = 773 \text{ K}$) võime α_c -st järeldada ($\alpha_c \approx 0,5$), et limiteerivaks on esimese elektroni laenguülekande staadium katoodi pinnal.

4.4 TOKE elektrokeemiliste karakteristikute ajaline sõltuvus

Joonistel 31 ja 32 on toodud esimese poolelemendi Nyquisti sõltuvused erinevatel ekspluatatsiooniaegadel. Antud poolelementi hoiti töötemperatuuril 4600 tundi, seejuures tehti läbi vähemalt 30 termilist tsüklit (alandati temperatuuri toatemperatuurini ja tõsteti tagasi töötemperatuurini). Vaadeldes muutusi madalamatel temperatuuridel, ilmneb, et kontaktide ja elektrolüüdi takistus R_{ex} väheneb 20% ulatuses, samas polarisatsiooniline takistus R_{p2} suureneb 50% ulatuses.

Madalsagedusliku poolkaare karakterse sageduse vähenemine ja faasinurga (joonis 33) absoluutväärtuse suurenemine viitavad takistusliku käitumise (massiülekanne, laenguülekanne) suurenemisele. Saadud tulemusi kinnitab ka modelleerimisel saadud nn Warburgi takistuse R_M sõltuvus ekspluatatsiooniajast (joonis 34), mis küll väheneb, kuid vastukaaluks R_3 , mis mudelettekujutuse järgi kirjeldab madalsageduslikku laenguülekannet, näitab aga ajas suurenevaid väärtusi (joonis 35). Seega madalamatel temperatuuridel on Nyquisti sõltuvustel poolkaarte suurenemine tingitud madalsagedusliku laenguülekande ehk katoodi katalüütilise aktiivsuse vähenemisest. Antud väidet kinnitab ka madalsagedusliku poolkaare tõusunurga suurenemine Z'' , Z' sõltuvustel. Kõrgematel temperatuuridel aga pole märgata polarisatsioonilise takistuse R_p olulist muutust.

Ka kirjanduses avaldatud andmetest võib leida kinnitust elektrokeemiliste parameetrite samasuunalisele muutusele sõltuvalt ekspluatatsiooniajast, kahjuks aga on autorid piirdunud kõigest paarisaja töötunniga [3-5,16,18,40,46], mis ei võimalda teha elementides toimuvate protsesside detailsemat analüüsi.

Keskmiste sageduste alasse jääva poolkaare polarisatsiooniline takistus R_{p1} mõnevõrra vähenes ($6.9 \Omega\text{cm}^2$, 12 h ning $5.2 \Omega\text{cm}^2$, 4600 h), mis annab tunnistust laenguülekandetakistuse vähenemist kolme faasi kokkupuutepunktis. Ekvivalentskeemi teiste komponentide väärtused muutusid katsevea piirides, mis ei luba analüüsida nende ajalise käitumise seaduspärasusi.

Ekspluatatsiooniaja mõju laenguülekandekoefitsendile on toodud joonisel 36. α_c vähenemine aja jooksul viitab difusioonistaadiumi poolt limiteeritud protsessi nihkumisest segakineetika poolt limiteeritud protsesside suunas.

KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti poolelementide $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ja $\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ elektrokeemilist käitumist impedantsspektroskoopia, kronoamperomeetria ja tsüklilise voltamperomeetria meetoditega ning karakteriseeriti uuritud süsteeme täiendavalt röntgendifraktsioonanalüüsi, AJM ja BET analüüsil.

Katoodimaterjalide perovskiitsest struktuurist ning elektrolüüdimaterjalide fluoriitsest struktuurist andsid kinnitust röntgendifraktsioonanalüüsi andmed. AJM piltidelt, mis olid tehtud katoodimaterjalide pindadest, saadi informatsiooni osakeste suuruse kohta katoodis ning võis leida viiteid makropoorsusele. Elektrolüüdimaterjalide pinnad paistsid tunduvalt siledamad. BET-meetod andis katoodimaterjalide eripinnaks $S_{\text{BET}} \sim 6\text{--}14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ning elektrolüüdimaterjalide korral $S_{\text{BET}} \sim 0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Laengu- ja massiülekandeprotsessid võib tinglikult jaotada kaheks, need mis toimuvad keskmistel sagedustel ja need, mis jäävad madalsageduslikku alasse. Keskmiste sageduste ala iseloomustab tõenäoliselt makropoorse katoodi pinnal toimuvat adsorbeerunud hapniku O_{ads} ($\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_{\text{ads}}$) ionisatsiooniprotsessi. Antud redoksreaktsioonile eelnevad tõenäoliselt molekulaarse hapniku O_2 adsorbeerumis- ja dissotsatsiooniprotsessid, mis ei avalda olulist mõju meie poolt mõõdetud spektritele, kuna nende kiirus ei ole limiteerivaks staadiumiks. Temperatuuri tõstmisel väheneb massiülekanDETAKISTUSE limitatsioon võrreldes laenguülekanDETAKISTUSEGA. $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ja $\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ poolelementide korral toimub keskmiste sageduste alas lisaks laenguülekanDEprotsessidele ligilähedase intensiivsuse ja kiirusega ka aeglane massiülekanne kolme faasi piirpinnale. Mõõtmisandmetest järeldub, et madalsageduslik poolkaar iseloomustab hapniku vahetusreaktsiooni gaasifaasist poorsesse katoodimaterjali (heterogeenne laenguülekanne) ja aeglast transpordistaadiumi (migratsioon, difusioon). Madalsageduslikus alas relaksatsiooniaja τ väärtused vähenevad pisut temperatuuri tõustes. Lisaks sõltub τ ka teataval määral poolelemendi koostisest, st kolmikpunkti omadustest. Faasinurga suhteliselt madalad negatiivsed väärtused ($\delta < 10^\circ$) kõrgematel temperatuuridel ($T > 923 \text{ K}$) viitavad põhiliselt laenguülekanDE poolt limiteeritud protsessile. Faasinurga väärtuste oluline sõltuvus uuritava elektroodi potentsiaalil viitab massiülekanDELIMITATSIOONI olemasolule, milleks on ilmselt laetud osakeste (O_{ads}^- anioonid) pinddifusioon või migratsioon. 873 K juures ning potentsiaalil $\Delta E = -0.2 \text{ V}$ väheneb faasinurga negatiivne

väärtus poolelementide reas: $\text{III} > \text{I} > \text{II}$. Selline käitumine iseloomustab $\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ massiülekanne raskusi võrreldes teiste antud töös uuritud poolelementidega.

Nyquisti sõltuvuste modelleerimisest selgus, et järjestikune takistus R_{ex} , laenguülekanDETakistus R ja massiülekanDETakistus R_M sõltuvad oluliselt katoodimaterjali koostisest. Summaarne laenguülekanDETakistus väheneb järjestuses $\text{II} > \text{I} > \text{III}$, kusjuures massiülekanDETakistuse R_M väärtus väheneb järjekorras $\text{III} > \text{II} > \text{I}$.

Aktivatsioonienergia väärtuste vähenemine seoses negatiivse polarisatsiooni suurenemisega ja laenguülekanDEkoefitsendi väärtused $\alpha_c > 0.5$ viitavad sellele, et lisaks laenguülekanDEprotsessile on limiteerivaks ka elektrokeemiliselt aktiivsete osakeste massiülekanDEprotsess, mis on heas kooskõlas Z'' , Z' sõltuvuste modelleerimisest saadud andmetega.

Temperatuuridel üle 873 K polnud märgata poolelementide elektrokeemiliste ja mehhaaniliste parameetrite olulist muutust ekspluatatsiooniasjas (~ 4500 h vältel). Käesolevas töös uuritud poolelementide pikaajaline stabiilsus keskmistel temperatuuridel (873-973 K) lisab neile oluliselt praktilist atraktiivsust.

Summary

Electrochemical characteristics of the half-cells $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Sys 1), $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Sys 2) and $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Sys 3) have been studied by electrochemical impedance, cyclic voltammetry and chronoamperometry methods at various electrode polarisations ΔE and temperatures T . In addition these systems have been characterized by X-ray diffraction, AFM and BET methods.

The characteristics of the cathode and electrolyte materials were determined by X-ray diffraction method, which provided the perovskite and fluorite type structures for the cathode and solid electrolyte, respectively. Using AFM and BET methods it was found that the surface of the cathode is comparatively rough compared with the electrolyte surface, and the cathode material contains macro pores ($S_{\text{BET}} \sim 6 - 14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). The surface structure of the solid electrolytes seems to be comparatively homogeneous and the very low values of specific surface area have been obtained ($S_{\text{BET}} \sim 0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Charge transfer process and mass transfer process may be conditionally divided in medium-frequency and low-frequency processes. Medium-frequency range probably characterises the ionisation process at adsorbed oxygen O_{ads} ($\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_{\text{ads}}$) on the porous cathode. Nyquist plots do not describe the molecular oxygen adsorption or dissociation process, while they are not the limiting stadiums. At high temperature the mass transfer resistance decreases inversely to the charge transfer resistance. In addition to the electron transfer process (reduction of oxygen) the mass transfer process of electrochemically active species in the solid cathode material or at the internal porous cathode surface can probably be the rate-determining steps for systems examined. Low-frequency arc characterises the kinetically mixed process (slow mass transport and electron transfer stages). The time constant of the medium-frequency arc τ decreases very slightly with increasing temperature and τ depends somewhat on the electrolyte composition as well as on the surface composition of the cathode. Thus τ depends on the three-phase-boundary characteristics. The low absolute values of the phase angle ($|\delta| < 10^\circ$) at $T > 923 \text{ K}$ indicate the charge transfer limited process. The phase angle noticeably depends on the cathode polarisation, indicating the diffusion-like process, which are obviously the migration or surface diffusion. The low absolute values of the phase angle decreases in the order $\text{Sys 3} > \text{Sys 1} > \text{Sys 2}$ at $T = 873 \text{ K}$ and cathode potential $\Delta E = -0.2 \text{ V}$. For Sys 3 there seems to be mainly diffusion-limitation.

The analysis of Z'' , Z' - plots shows that series resistance R_{ex} , charge transfer resistance R and mass transfer resistance R_M essentially depending on T and composition of the cathode. The total charge transfer resistance R decreases in the order Sys 2 > Sys 1 > Sys 3. Mass transfer resistance R_M increases in order Sys1 > Sys2 > Sys3.

The values of activation energy, decreasing with the increasingly negative polarisation, and of the charge transfer coefficient $\alpha_c > 0.5$ indicate that in addition to the electron transfer process (reduction of oxygen) the mass transfer process of electrochemically active species in solid cathode material can probably be the rate-determining step in agreement with the fitting results of the Nyquist plots.

The results of operation time stability test show that the electrochemical and mechanical characteristics for half-cells have good stability during long operation times (~4500 hours). The operation time stability tests show that these half-cells can be used for the future development of solid oxide fuel cell, working within the medium temperature range.

KASUTATUD KIRJANDUS

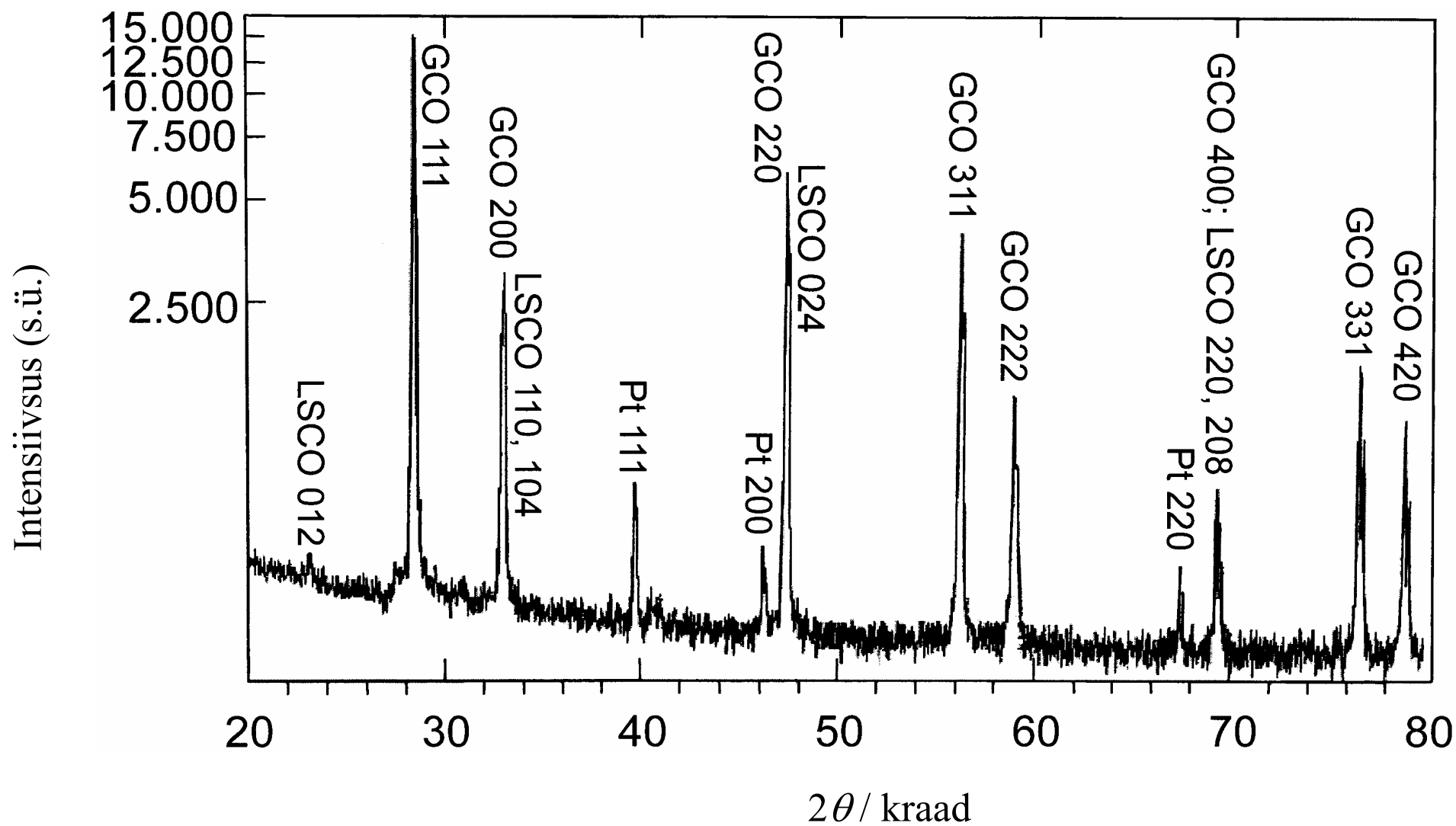
- [1] U. Bossel, *The Birth of the Fuel Cell*, Offset und Dissertations Druck Jürgen Kinrel, Göltingen, Germany (2000).
- [2] S.C. Singhal, in *Solid Oxide Fuel Cells*, V, U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, Editors, p.37, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ, (1997).
- [3] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Solid State Ionics* **138**, (2000) 143.
- [4] M.Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, G.Q. Shen, Y. Takeda, N. Imanishi, *Solid State Ionics* **123**, 113 (1999).
- [5] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, *Acta Materialia* **48**, 4709 (2000).
- [6] C. Chervin, R.S. Glass, S.M. Kauzlarich, *Solid State Ionics* **176**, 17-23 (2005).
- [7] S. Zha, Y. Zhang, M. Liu, *Solid State Ionics* **176**, 25-31 (2005).
- [8] T. Ishihara, H. Matssuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3801 (1994).
- [9] T. Ishihara, H. Matssuda, Y. Takita, *Solid State Ionics* **79**, 147 (1995).
- [10] H. Ullmann, N. Trofimenko, *Solid State Ionics* **119**, 1-8 (1999).
- [11] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. sakai, H. Yokokawa, *Solid State Ionics* **121**, 217 (1999).
- [12] J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, L.R. Pederson, J. Li, C.A. Lewinsohn, S. Baskaran, *Solid State Ionics* **113-115**, 571 (1998).
- [13] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Solid State Ionics* **138**, 143-152 (2000).
- [14] S. Schmidt, F. Berckemeyer, W. Weppner, *Ionics* **6**, 139 (2000).
- [15] J. Weitkamp, H.-D Wiemhöfer, *Solid State Ionics* **154-155**, 597(2002).
- [16] N.Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier Science, Amsterdam, (1995).
- [17] B.C.H. Steel, K.M. Hori, S. Uchino, *Solid State Ionics* **135**, 445-450 (2000).
- [18] M. Liu, *J. Electrochem. Soc.* **145**, (1998) 142.
- [19] L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, *Solid State Ionics* **158** (2003) 55– 65.
- [20] Anthony Petric , Peng Huang , Frank Tietz, *Solid State Ionics* **135** (2000) 719-725.
- [21] S. Hashimoto, K. Kammer, P.H. Larsen, F.W. Poulsen, M. Mogensen, *Solid State Ionics* **176**, 1013-1020, (2005).
- [22] G. Rossignol, J.M. Ralph, J.-M. Bae, J.T. Vaughey, *Solid State Ionics* **175**, 59-61 (2004).
- [23] T.-L. Wen, H. Tu, Z. Xu, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* **121**, 25-30 (1999).
- [24] X.Huang, J. Liu, Z. Lu, W. Liu, L. Pei, T. He, Z. Liu, W. Su, *Solid State Ionics* **130**, 195-201 (2000).
- [25] V.G. Bhide, D.S. Rajoria, G. Rama Rao, C.N.R. Rao, *Phys. Rev. B* **6**, 1021 (1972).

- [26] C.R. Dyck, Z.B. Yu, V.D. Krstic, *Solid State Ionics* **171**, 17-23 (2004).
- [27] C.S. Tedmon, H.S. Spacil, S.P. Mitoff, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 1170 (1969).
- [28] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, *Solid State Ionics* **22**, 241 (1987).
- [29] H. Arai, T. Yamada, K. Egachi, T. Seigama, *Appl. Catal.* **26**, 394 (1986).
- [30] J.M. Ralph, C. Rossignol, R. Kumar, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A 1518 (2003).
- [31] J.B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 287 (1958).
- [32] P.M. Raccach, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
- [33] E.P. Murray, M.J. Sever, S.A. Barnett, *Solid State Ionics* **148**, 27-34 (2002).
- [34] E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, J. Penciner, *International Electrochemistry An Experimental Approach*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. London, 1975.
- [35] E. Lust, G. Nurk, P. Möller, I. Kivi, S. Kallip, A. Jänes, V. Sammelselg, H. Mändar, Proc. of the Internet. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Paris, France, 1176-1185, (2003).
- [36] S. C. Singhal, *Solid State Ionics* **135**, 305 (2000).
- [37] S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics* **143**, 39 (2001).
- [38] G.O. Yamamoto, *Electrochimica Acta* **45**, 2423 (2000).
- [39] S. P. Jiang, *Solid State Ionics* **146**, 1 (2002).
- [40] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **129**, 95 (2000).
- [41] S. B. Adler, J. A. Lane, B. C. H. Steele, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3354 (1996).
- [42] S. Wang, T. Kato, S. Nagata, T. Honda, T. Kaneko, N. Iwashita, M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A 927 (2002).
- [43] Y. Jiang, S. Wang, Y. Zang, J. Yan, W. Li, *Solid State Ionics* **110**, 111 (1998).
- [44] S. Wang, X. Lu, M. Liu, *J. Solid State Electrochem.* **6**, 384 (2002).
- [45] D. Y. Wang, A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1155 (1979).
- [46] S. B. Adler, *Solid State Ionics* **111**, 125 (1998).
- [47] J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
- [48] B.A. Boukamp, *Equivalent Circuit User's Manual*, University of Toronto, 1989.
- [49] B. de Boer, M. Gonzalez, H. J. M. Bouwmeester and H. Verweij, *Solid State Ionics* **127**, 269, (2000).
- [50] G. Chiodelli, P. Lupotto, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 2703 (1991).
- [51] J. R. MacDonald, ZPLOT for Windows (Version 2.2) fitting program, LEVM 6.0.
- [52] J. R. MacDonald, Editor, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley, New York, (1987).
- [53] J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
- [54] Xiaoming Chen, Simon Bates, Kenneth R. Morris, *J. Of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **26** (2001).
- [55] Gregg SJ, Sing KSW, Adsorption. *Surface Area and Porosity*. Academic Press, London (1982), p1.

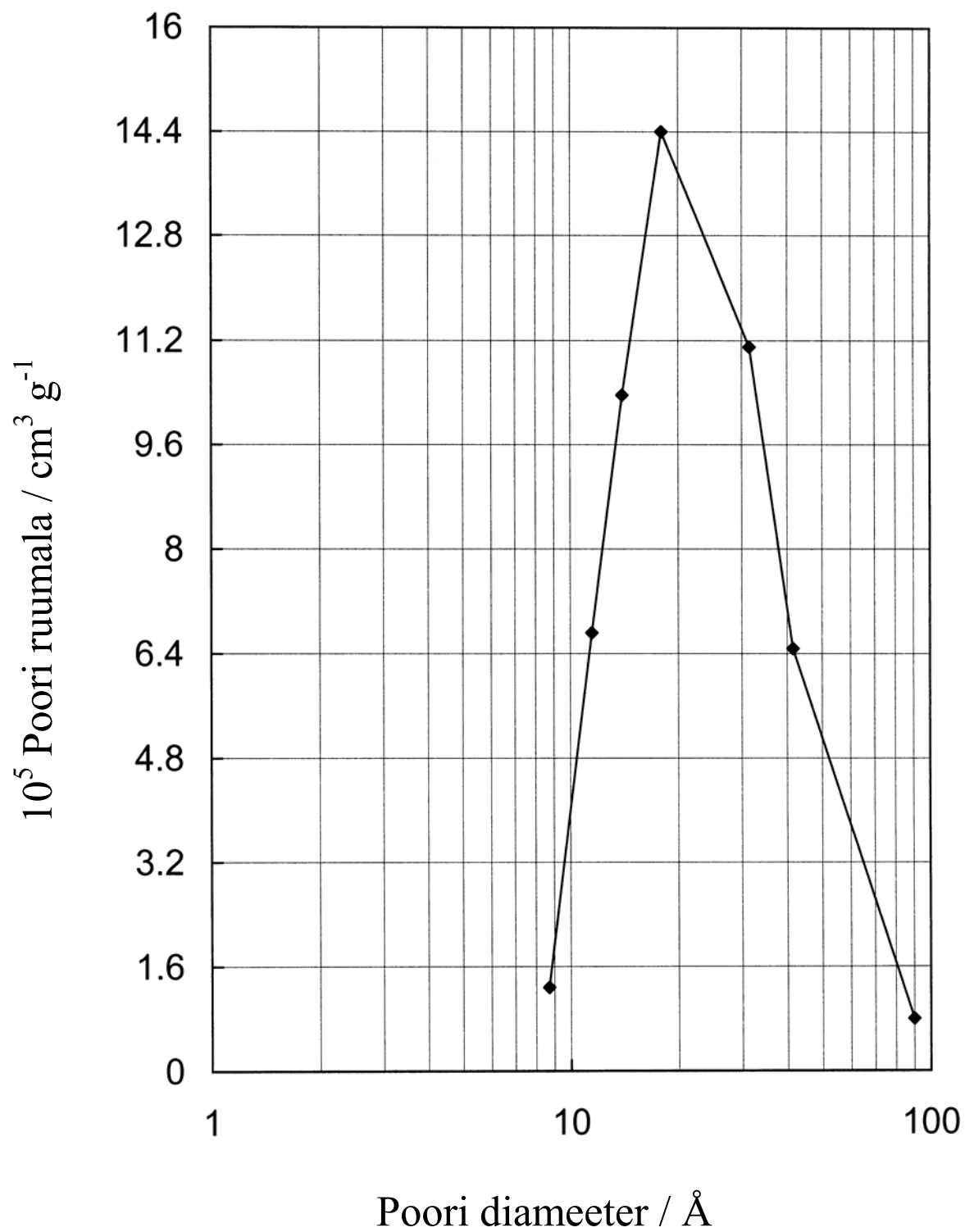
- [56] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [57] G. Nurk, P. Möller, I. Kivi, S. Kallip, A. Jänes, E. Lust, *Abstr. Of Fuel Cell Sem.*, p. 427, Florida (2003).
- [58] A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* **127**, 273 (2004).
- [59] T. Ackmann, L.G.J. de Haart, W. Lehnert, D. Stolten, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A 783 (2003).
- [60] A. Lasia, in *Modern Aspects of Electrochemistry* Vo. 32, J. O'M. Bockris, R.E. White, Editors, p. 144, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York (1999).
- [61] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad Khanlon, *Solid State Ionics* **138**, 79 (2000).
- [62] P. S. Manning, J. D. Sirman, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **93**, 125 (1997).
- [63] J. A. Lane, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **136-137**, 927 (2000).
- [64] S.J. Skinner, *Int. J. Inorg. Matt.* **3**, 113 (2001).
- [65] S. Trasatti, E. Lust, in *Modern Aspects of Electrochemistry* Vol. 33, R.E. White, B.E. Conway and J.O'M. Bockris, Editors, p. 1-216, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York and London (1999).
- [66] F.H. van Heuveln, H.H.M. Bouwmeester, *J. Electrochem Soc.* **144** (1997) 134.

Tänuavaldus

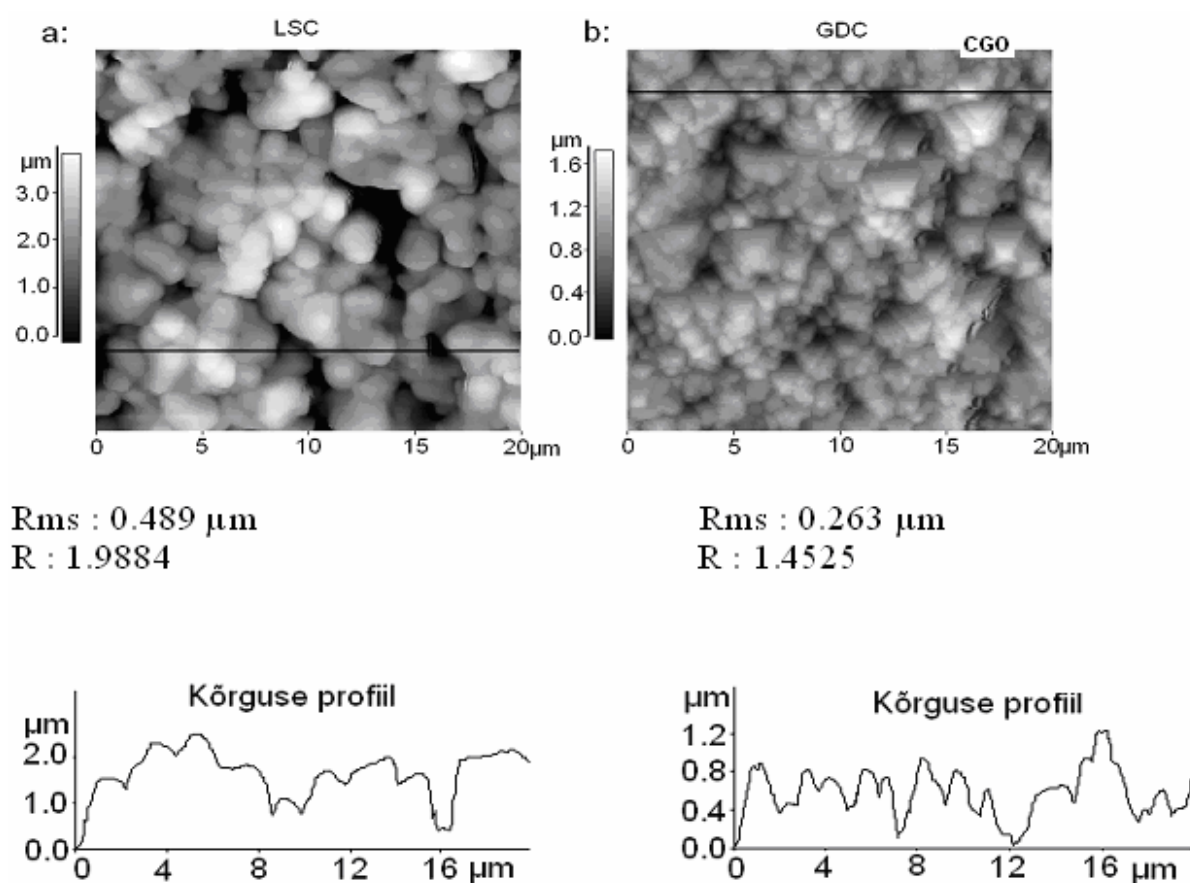
Avaldame tänu AS Elcogenile antud töö finantseerimise eest vastavalt lepingutele LFKFE 01081 ja LFKFE 03006.



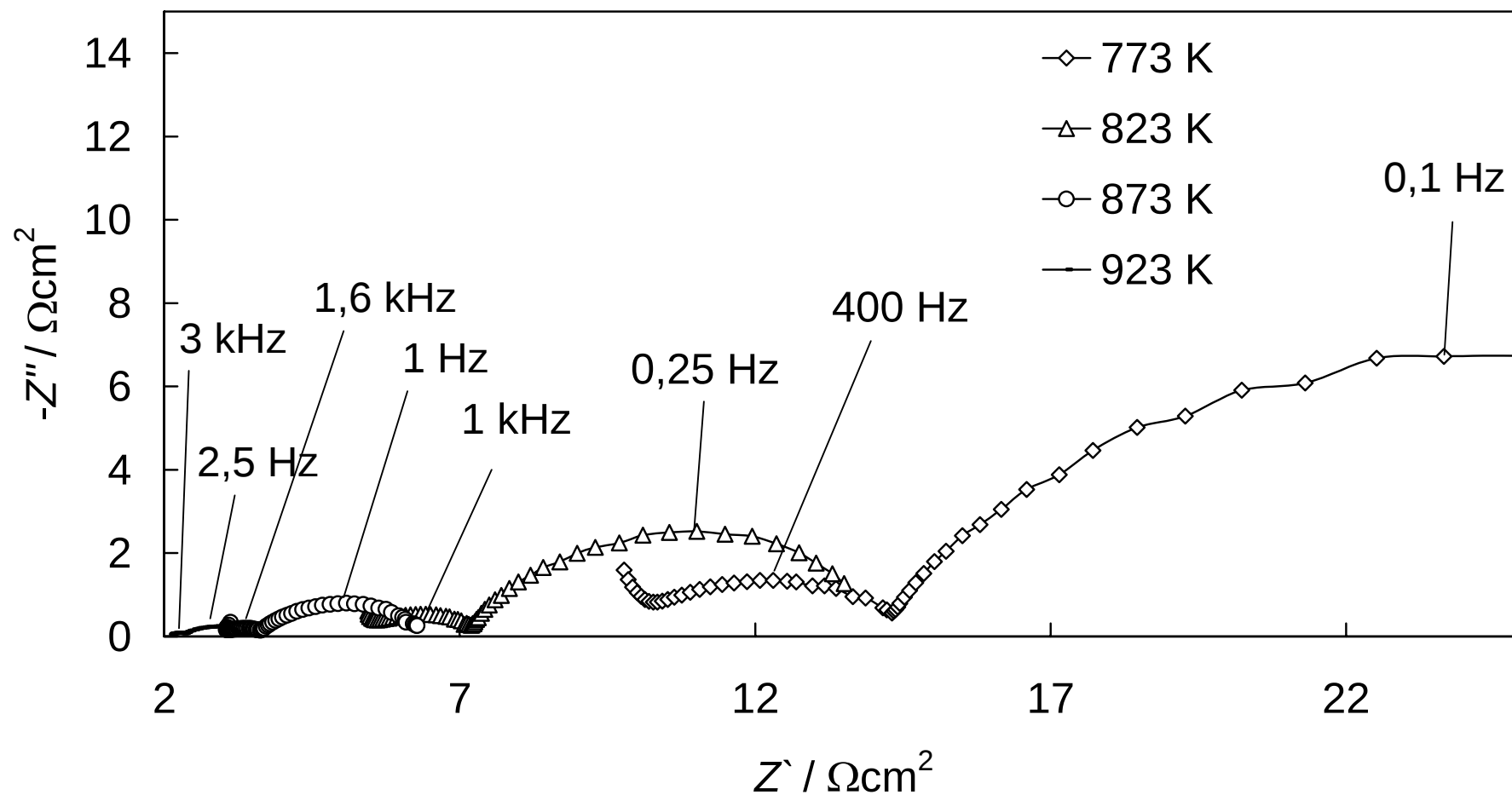
Joonis 1. Bragg-Brentano meetodil saadud difraktsioonipilt, mis iseloomustab $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ja plaatina peenstruktuuri.



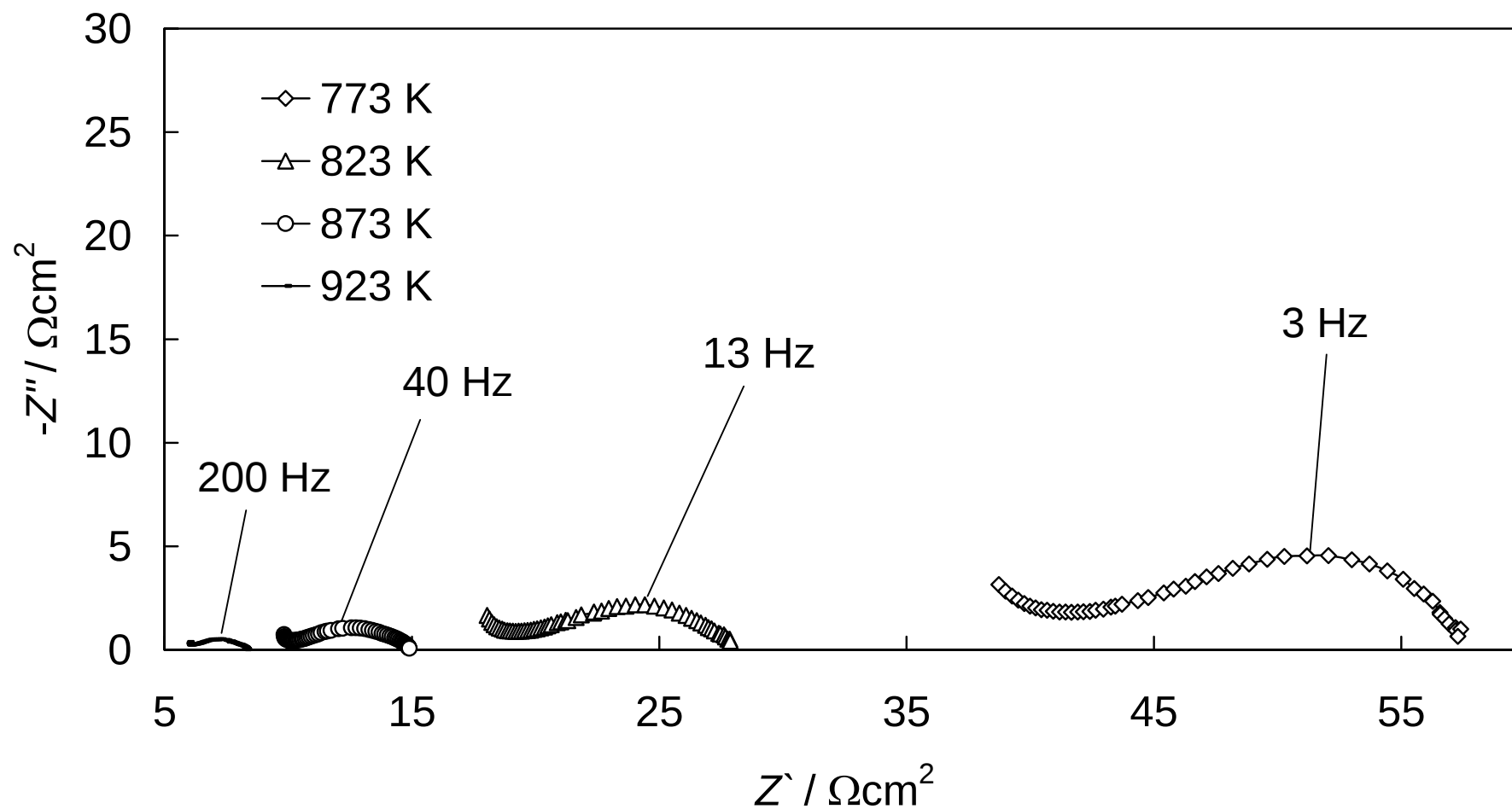
Joonis 2. Katoodimaterjali $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ poori ruumala sõltuvus poori diameetrist.



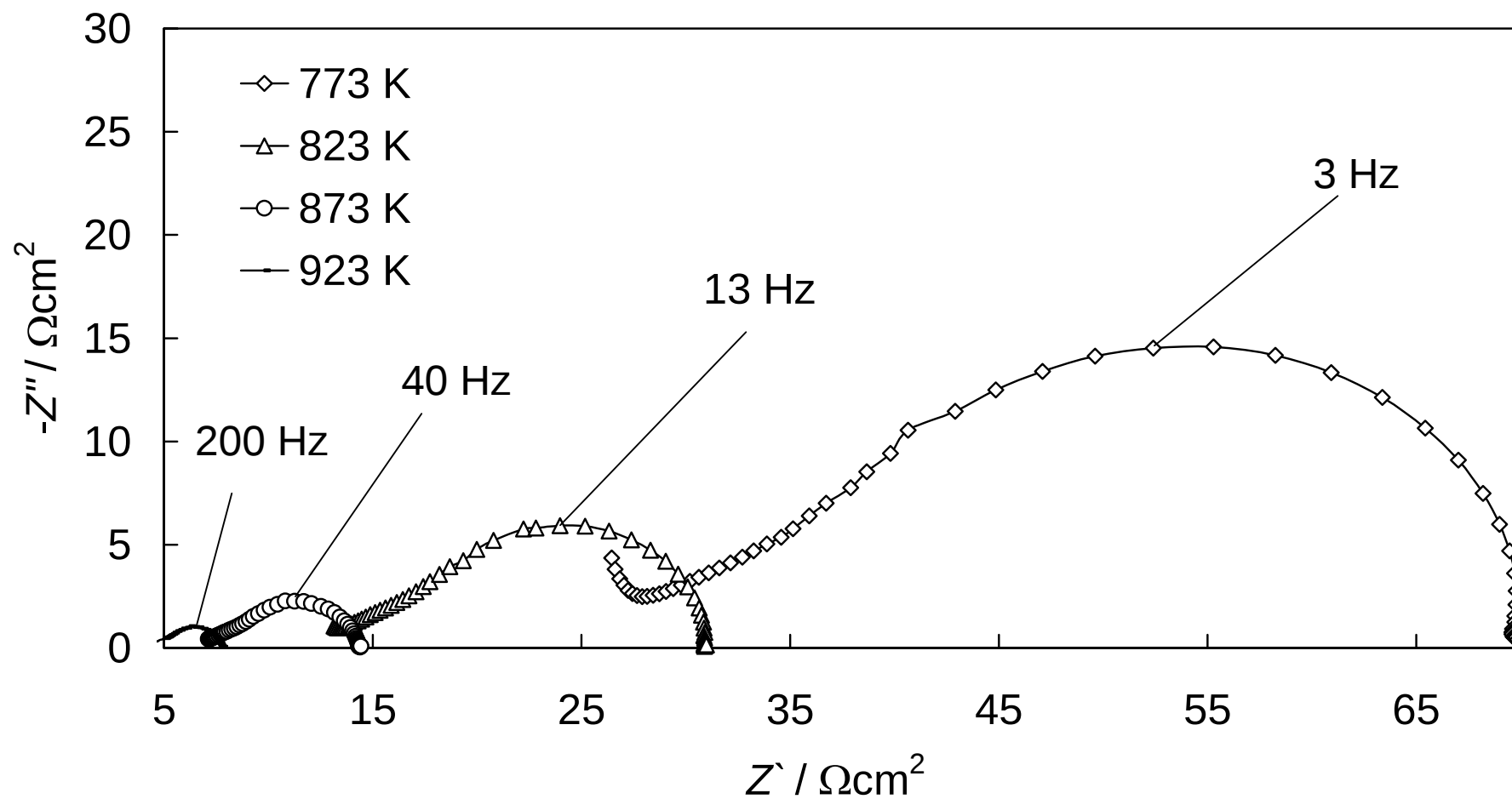
Joonis 3. $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (a) ja $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (b) aatomjõumikroskoobi pildid, arvutatud karedusfaktorid ja valitud kõrguse profiilid. R_{ms} on ruutkeskmistatud karedus ning R on nn karedusfaktor, mis iseloomustab AJM määratud pindala suhet geomeetrilisse (ideaalselt sile) pindalasse.



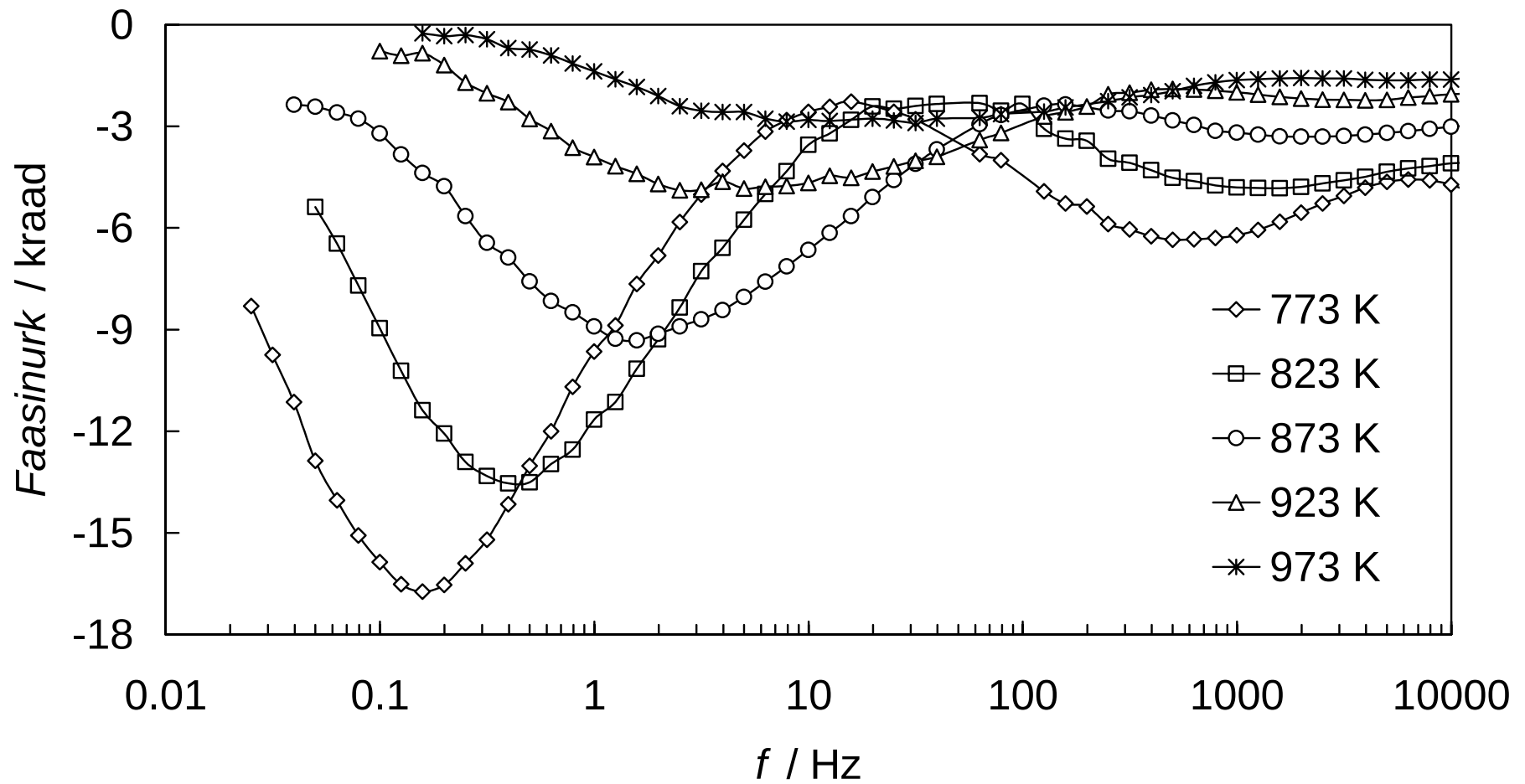
Joonis 4. $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ Nyquisti sõltuvused erinevatel temperatuuridel T (K) ja elektroodi-potentsiaalil $\Delta E = -0,1$ V.



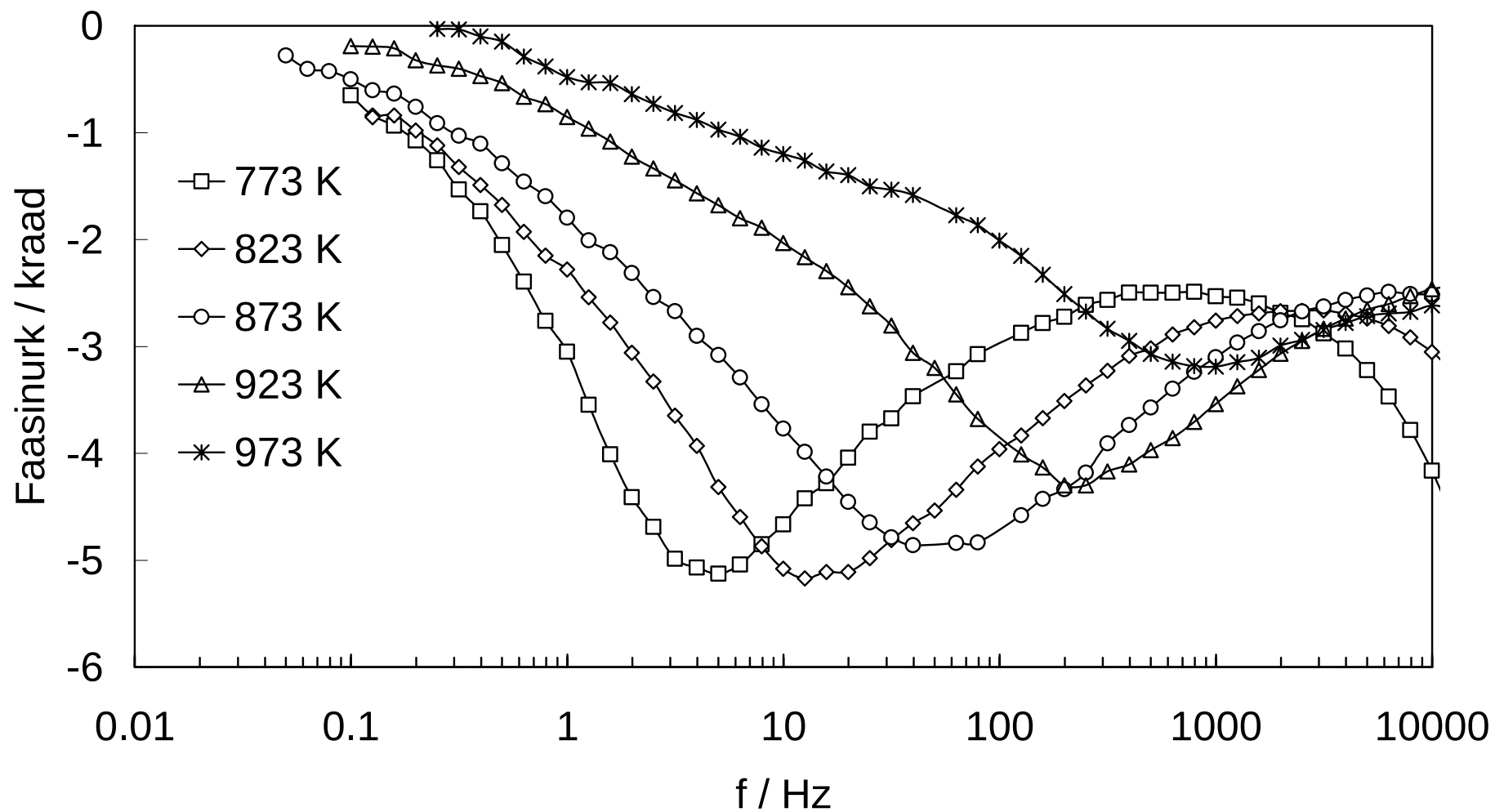
Joonis 5. $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ Nyquisti sõltuvused erinevatel temperatuuridel T (K) ja elektroodi-potentsiaalil $\Delta E = -0,1$ V.



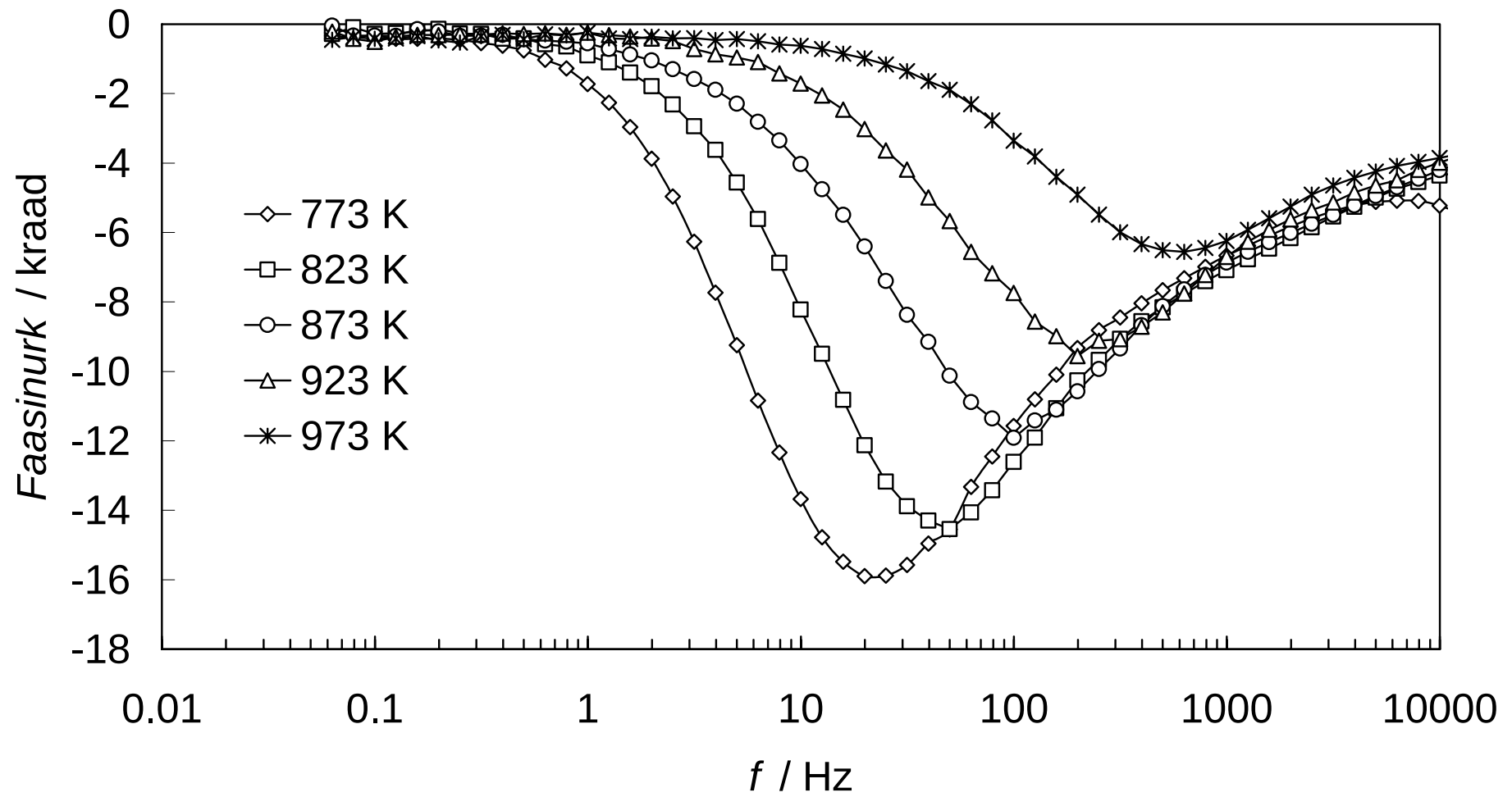
Joonis 6. $\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ Nyquisti sõltuvused erinevatel temperatuuridel T (K) ja elektroodi-potentsiaalil $\Delta E = -0,1$ V.



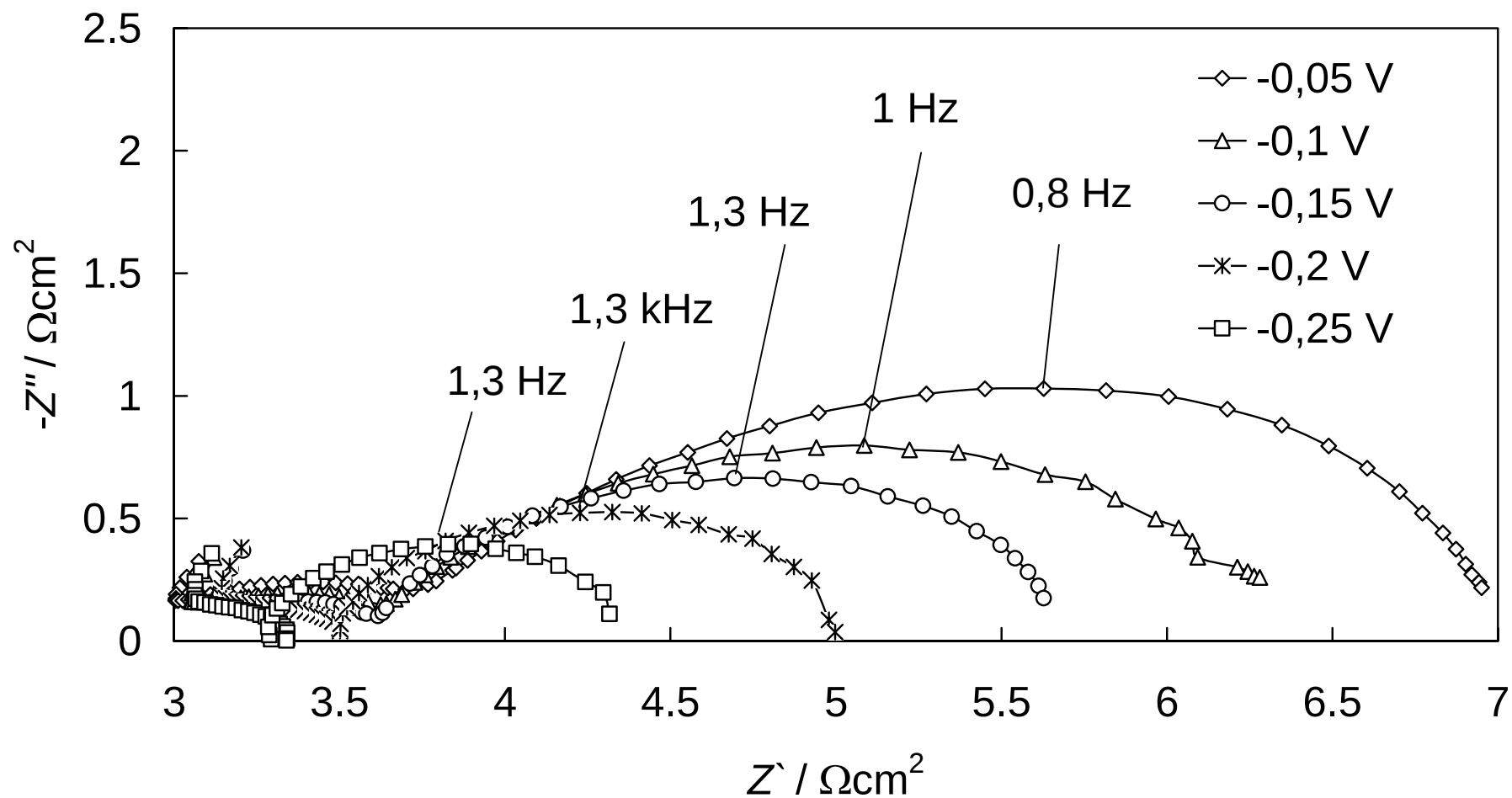
Joonis 7. $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ faasinurga sõltuvus sagedusest erinevatel temperatuuridel T (K) ja elektroodipotentsiaalil $\Delta E = -0,1$ V.



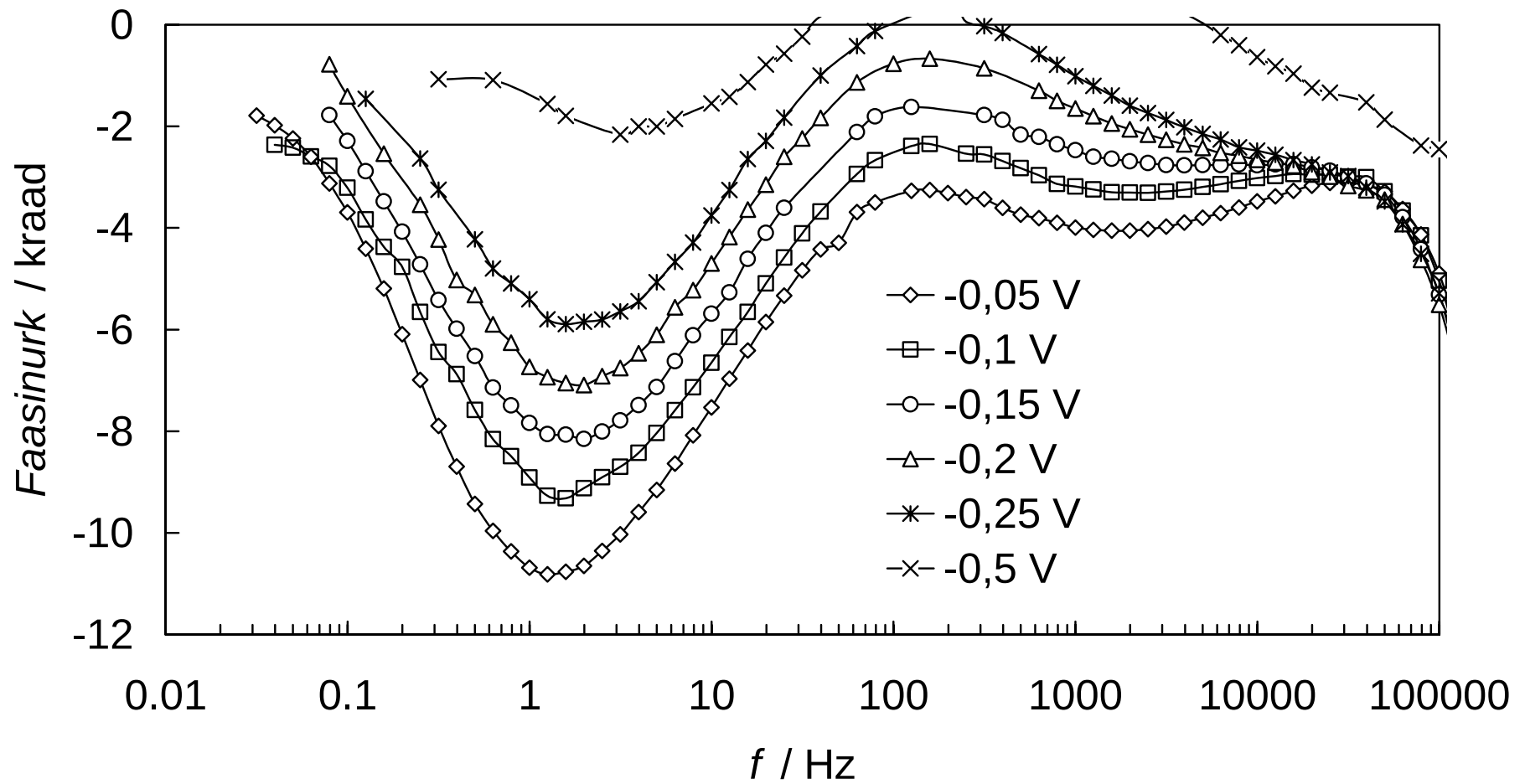
Joonis 8. $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ faasinurga sõltuvus sagedusest erinevatel temperatuuridel T (K) ja elektrodipotentsiaalil $\Delta E = -0,1$ V.



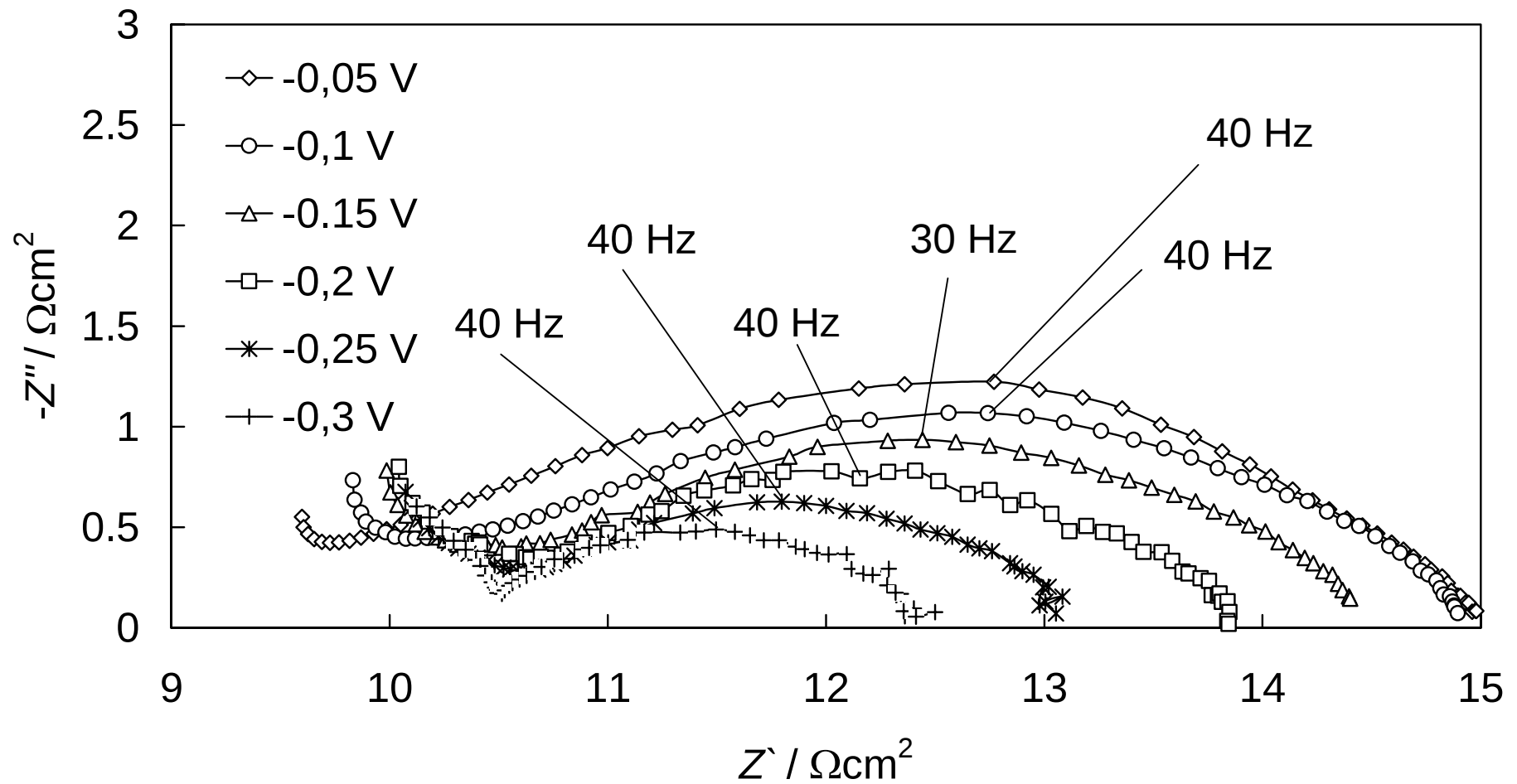
Joonis 9. $\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ faasinurga sõltuvus sagedusest erinevatel temperatuuridel T (K) ja elektroodipotentsiaalil $\Delta E = -0,1$ V.



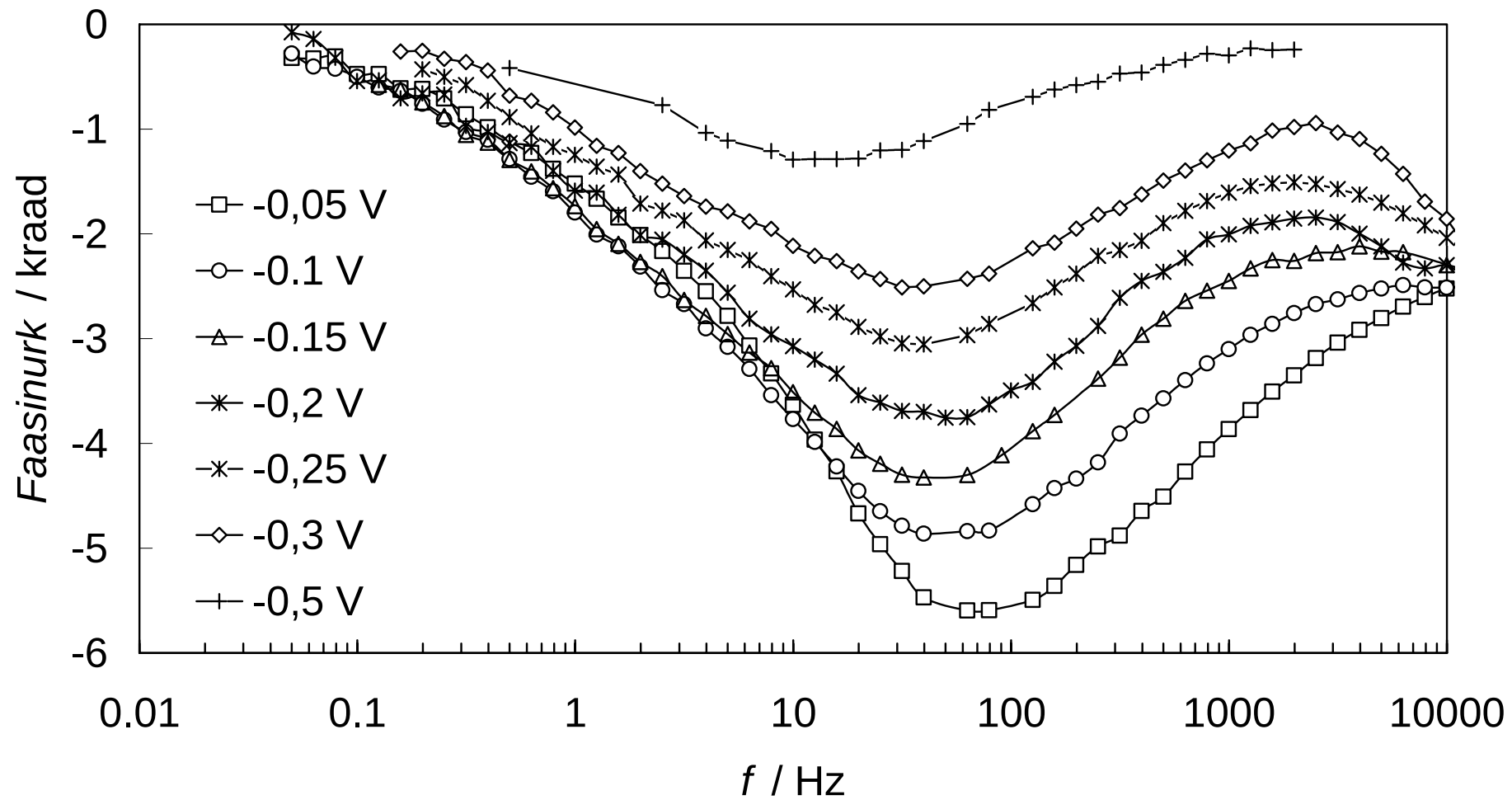
Joonis 10. $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ Nyquisti sõltuvused erinevatel elektroodipotentsiaalidel ja temperatuuril 873 K.



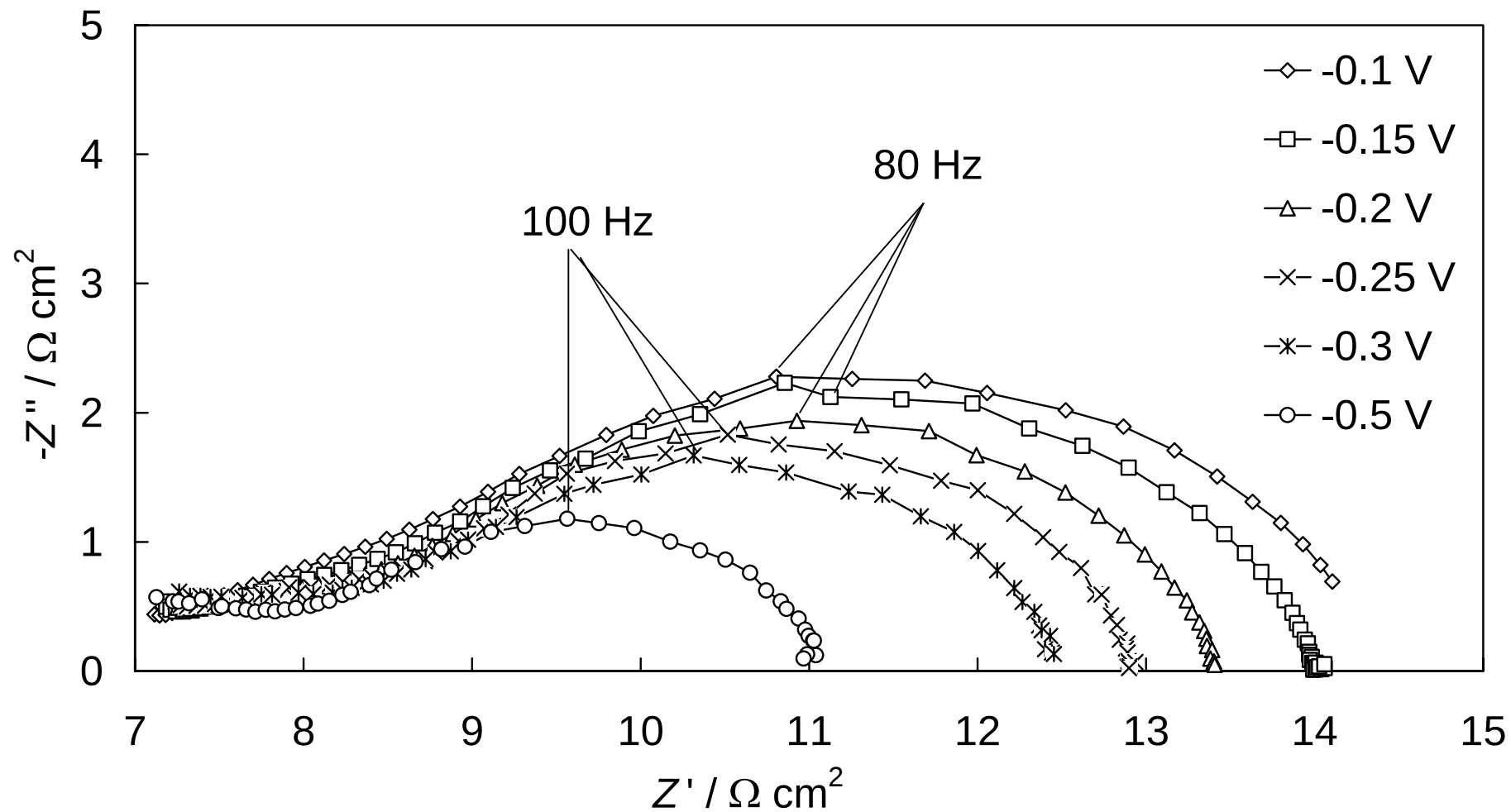
Joonis 11. $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ faasinurga sõltuvus sagedusest erinevatel elektrodipotentsiaalidel ja temperatuuril 873 K.



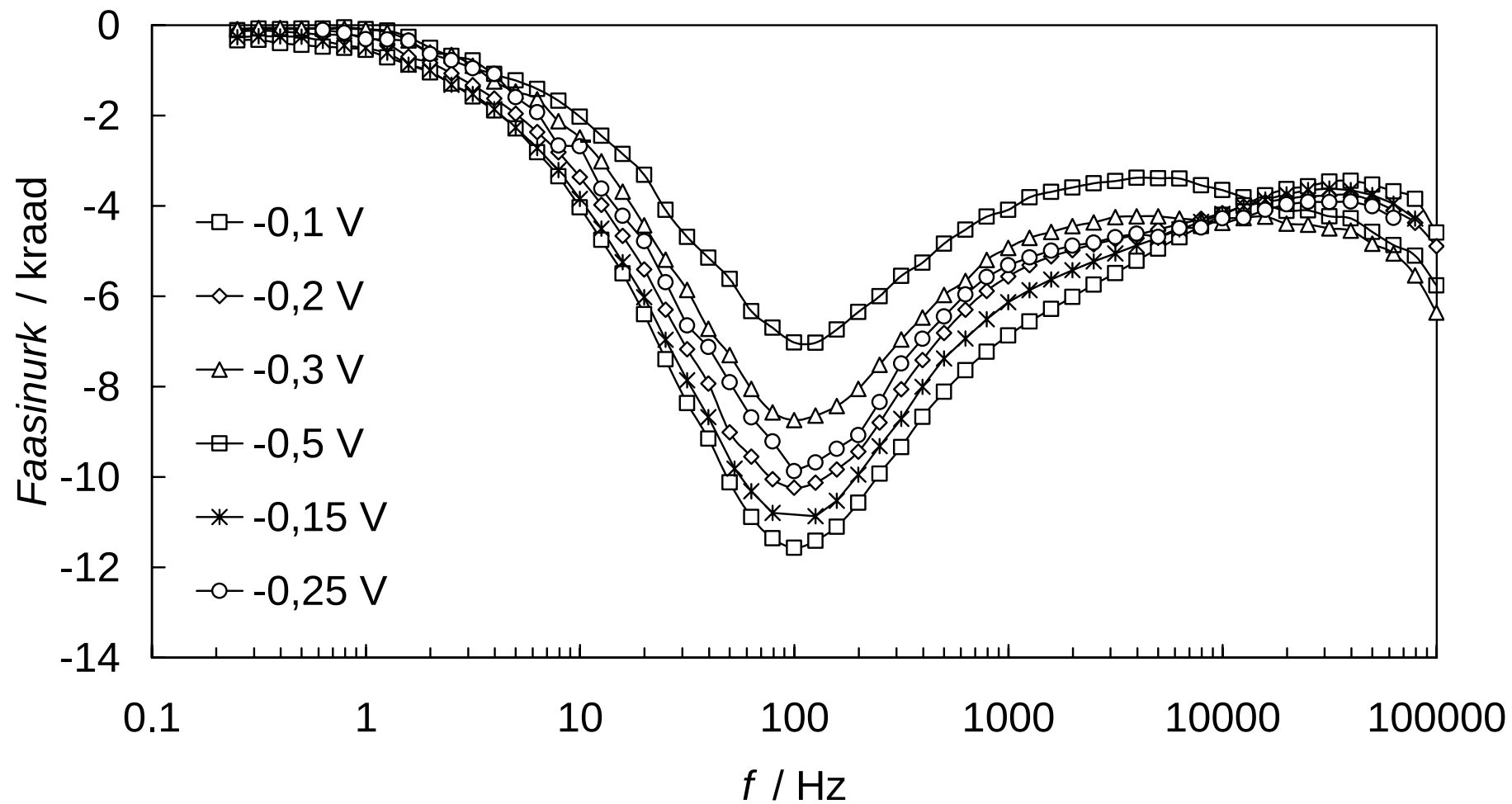
Joonis 12. $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ Nyquisti sõltuvused erinevatel elektrodipotentsiaalidel ja temperatuuril 873 K.



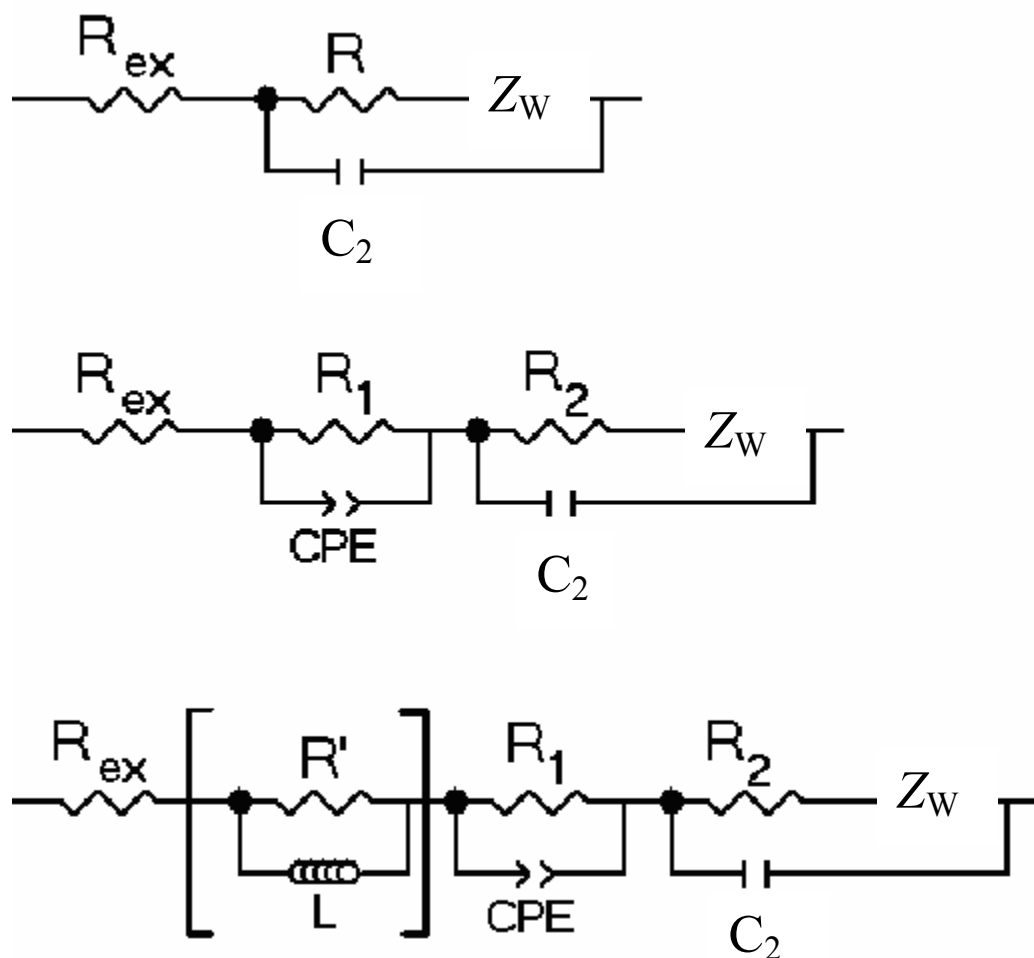
Joonis 13. $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ faasinurga sõltuvus sagedusest erinevatel elektrodipotentsiaalidel ja temperatuuril 873 K.



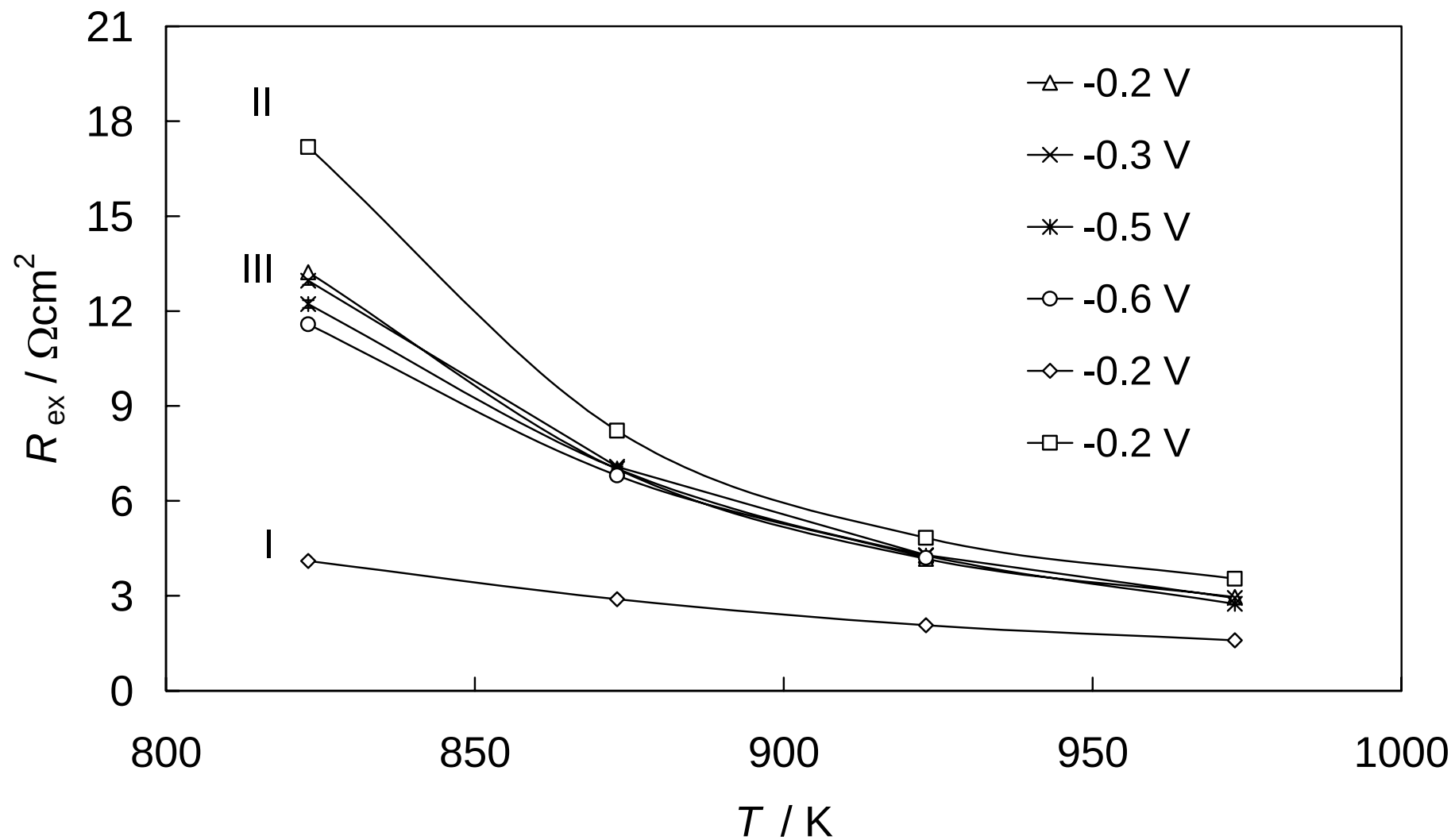
Joonis 14. $\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Nyquisti sõltuvused erinevatel elektrodipotentsiaalidel ja temperatuuril 873 K.



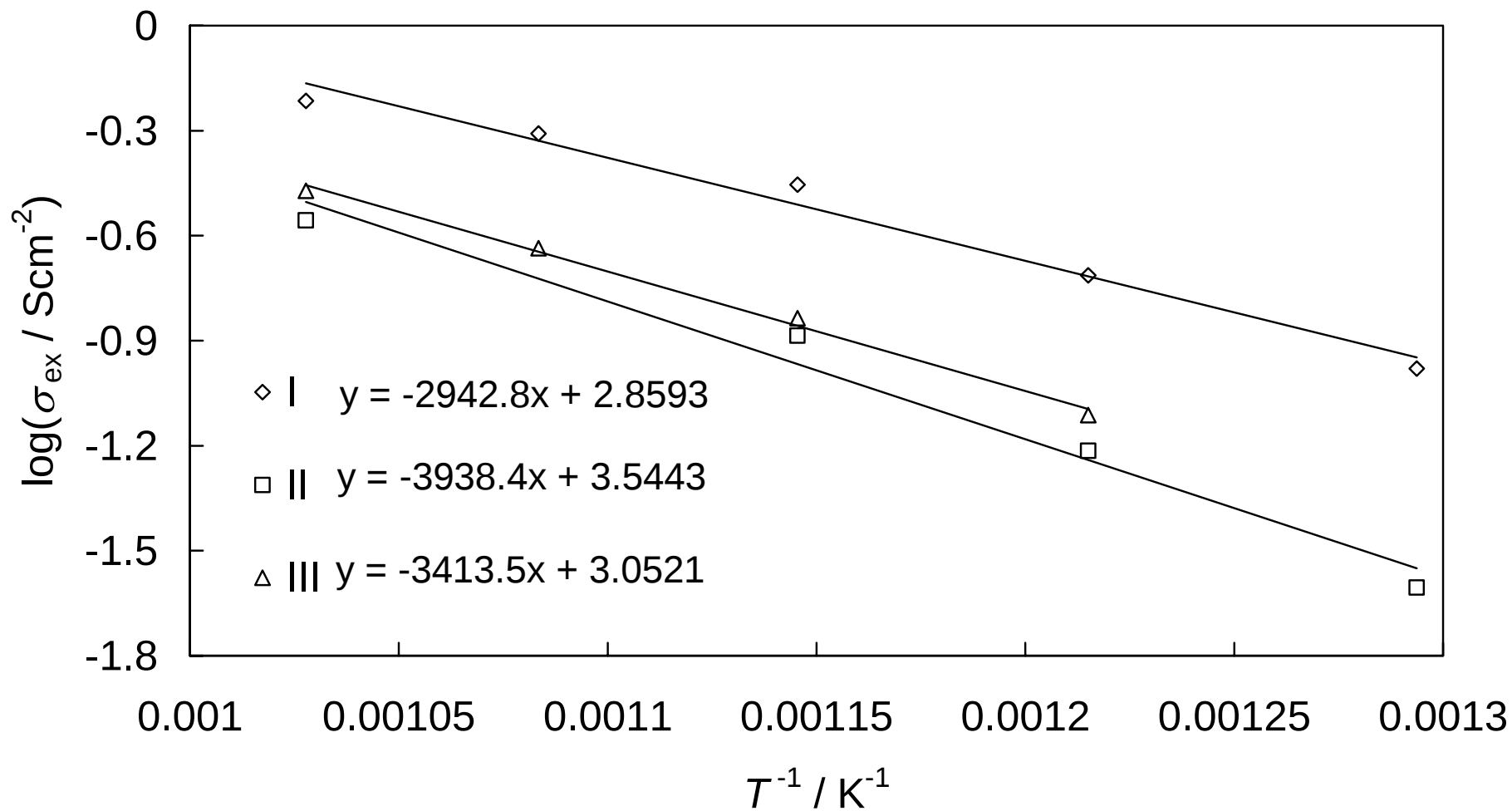
Joonis 15. $\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ faasinurga sõltuvus sagedusest erinevatel elektrodipotentsiaalidel ja temperatuuril 873 K.



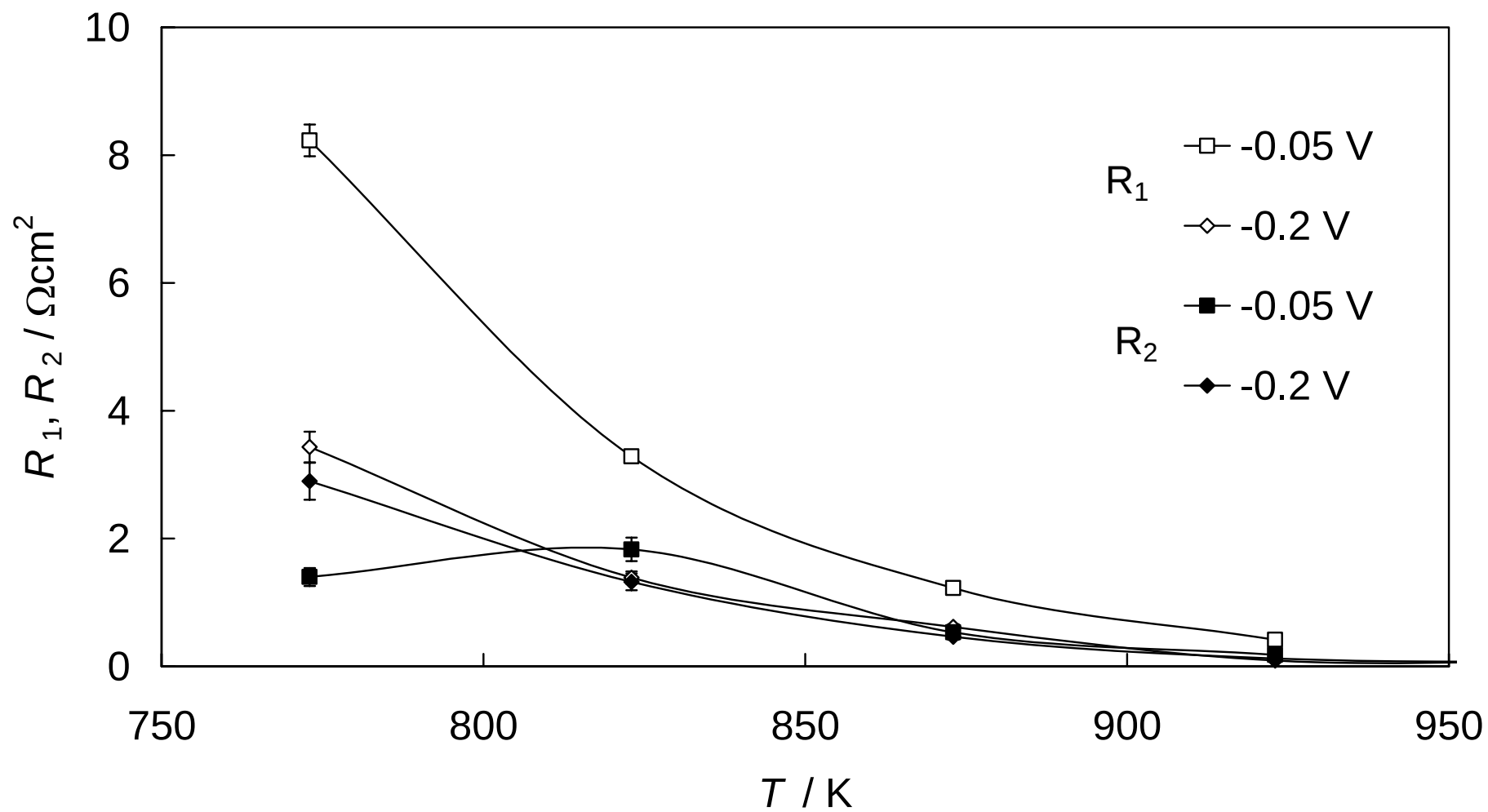
Joonis 16. Impedantsi kõverate modelleerimiseks kasutatud ekvivalentskeemid. R_{ex} on kõrgsageduslik ahela järjestikune takistus; R' ja L koosnev plokk iseloomustab süsteemi induksiooni efekte; CPE ($CPE=f(C_1)$) ning R_1 on keskmiste sageduste alas konstantse faasinihke element ja laenguülekande takistus; R_2 ja C_2 on madalsageduslikus alas laenguülekande takistus ja mahtuvus, $R = R_1 + R_2$; Z_W on Warburgi element ($Z_W = f(R_M, \alpha, \tau)$).



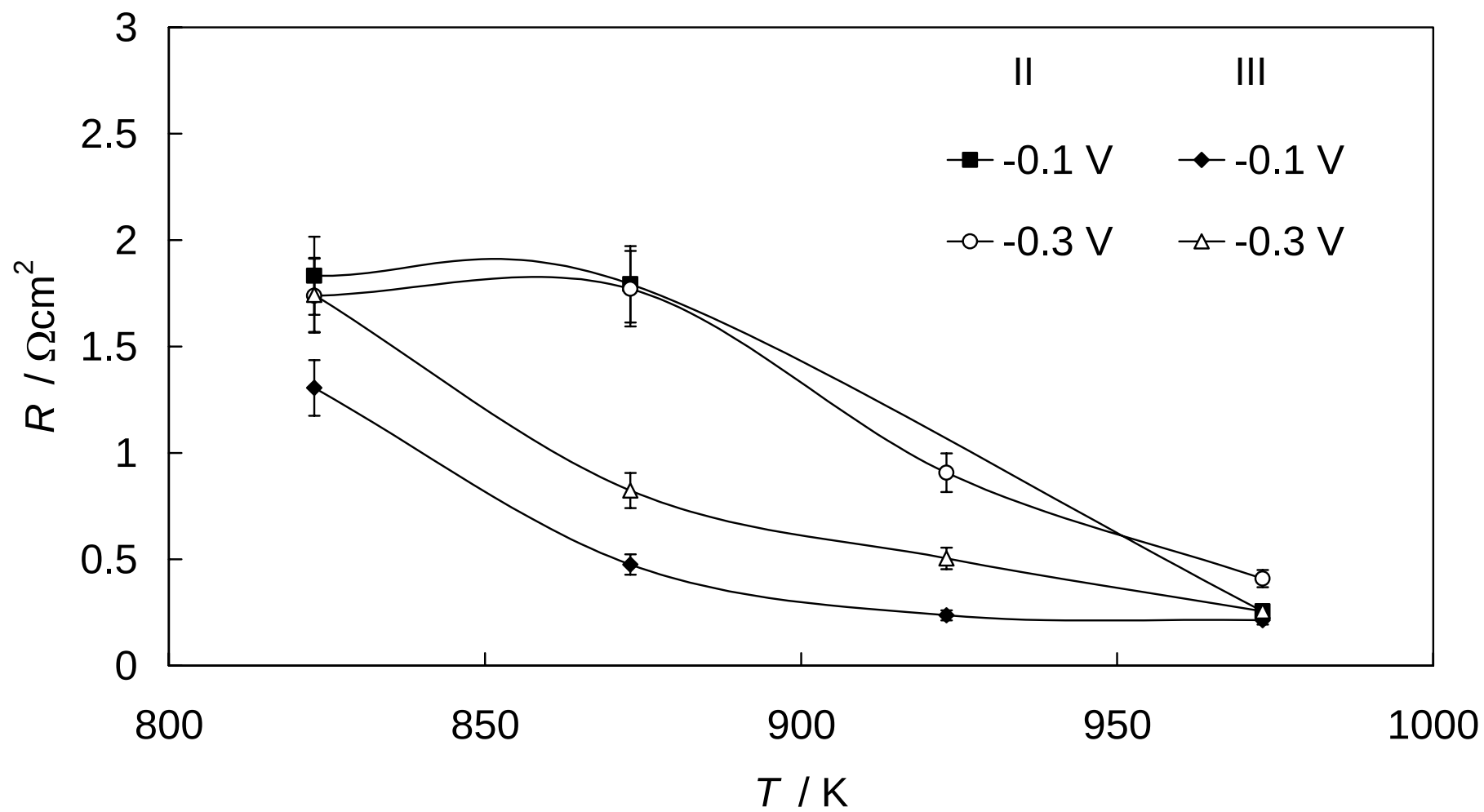
Joonis 17. I, II ja III poolelemendi modelleerimisskeemi järjestikuse takistuse sõltuvus temperatuurist, joonisel toodud potentsiaalidel.



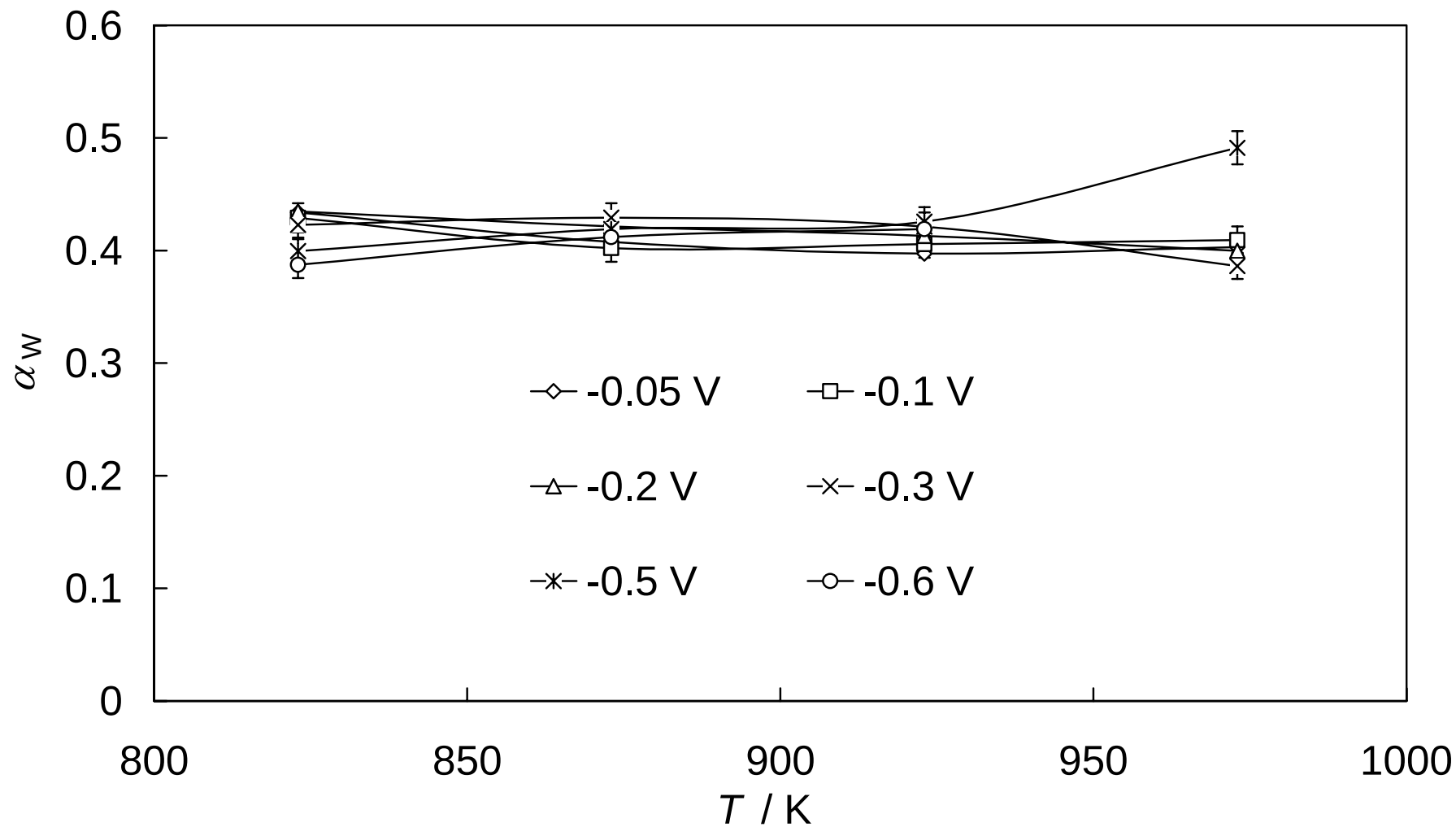
Joonis 18. I, II ja III poolelemendi Arrheniuse sõltuvused, ($\sigma_{\text{ex}} = R_{\text{ex}}^{-1}$).



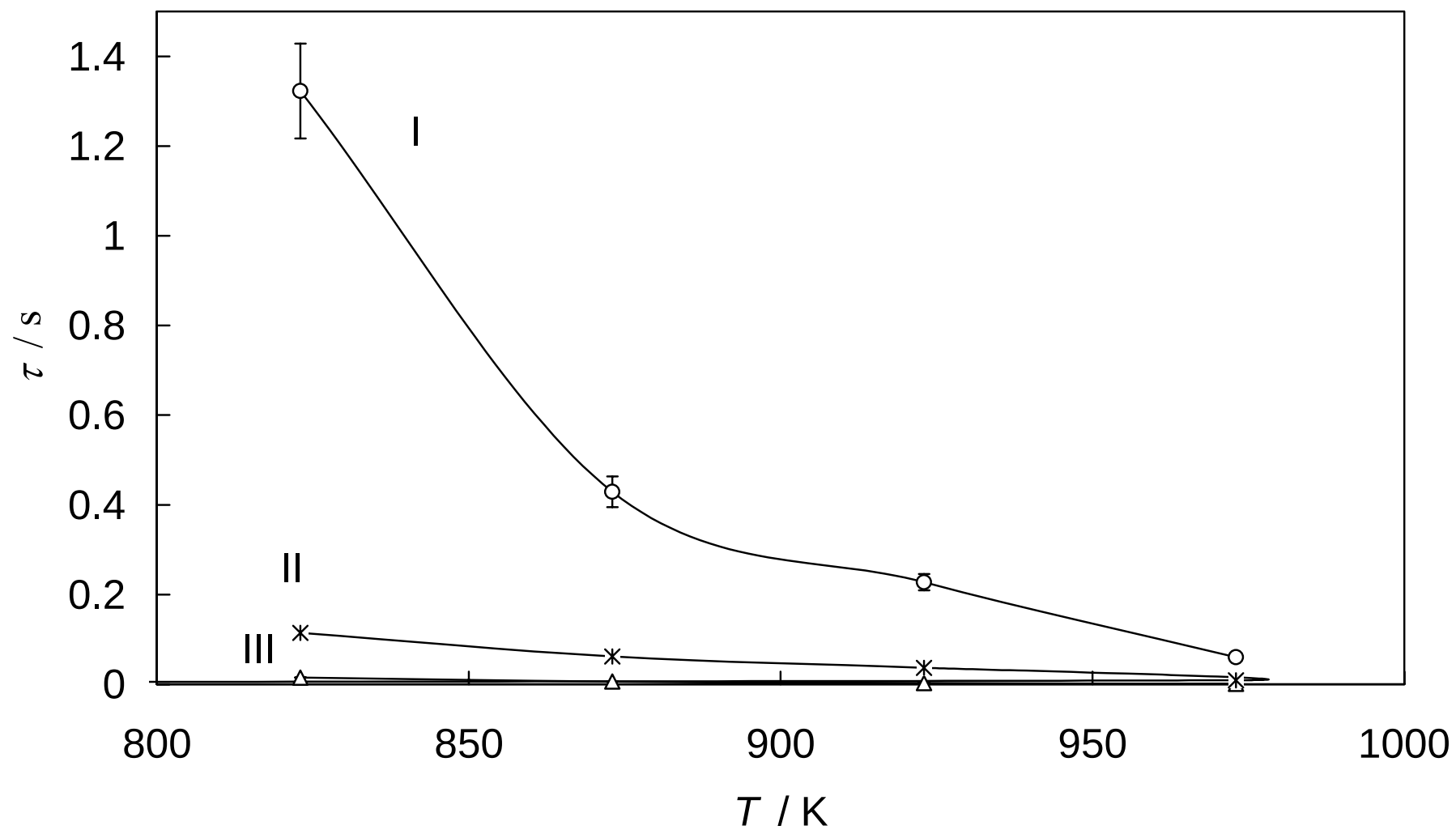
Joonis 19. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ laenguülekanne takistuste sõltuvus temperatuurist, joonisel toodud potentsiaalidel.



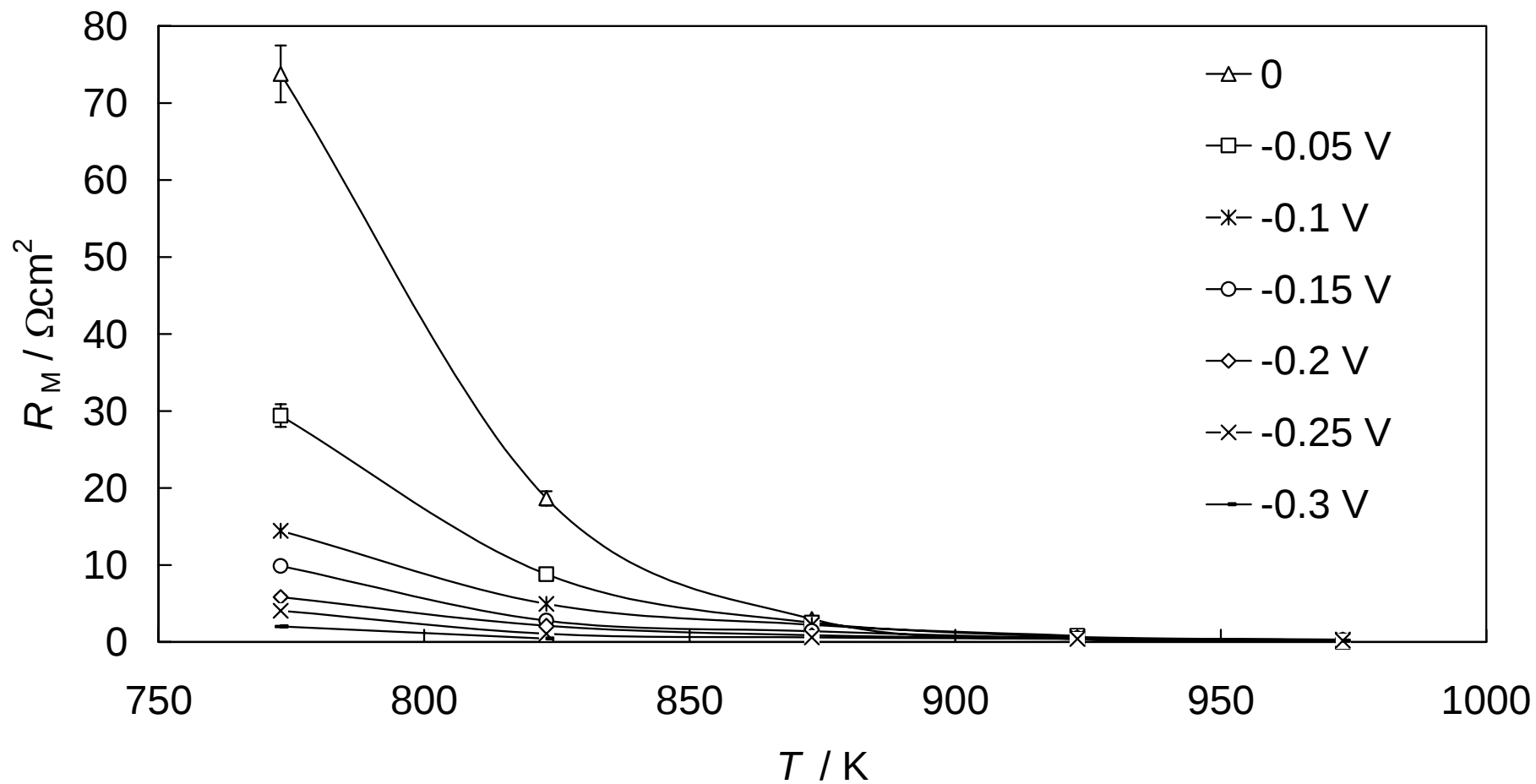
Joonis 20. II ja III poolelemendi laenguülekanne takistuse sõltuvus temperatuurist, joonisel toodud potentsiaalidel.



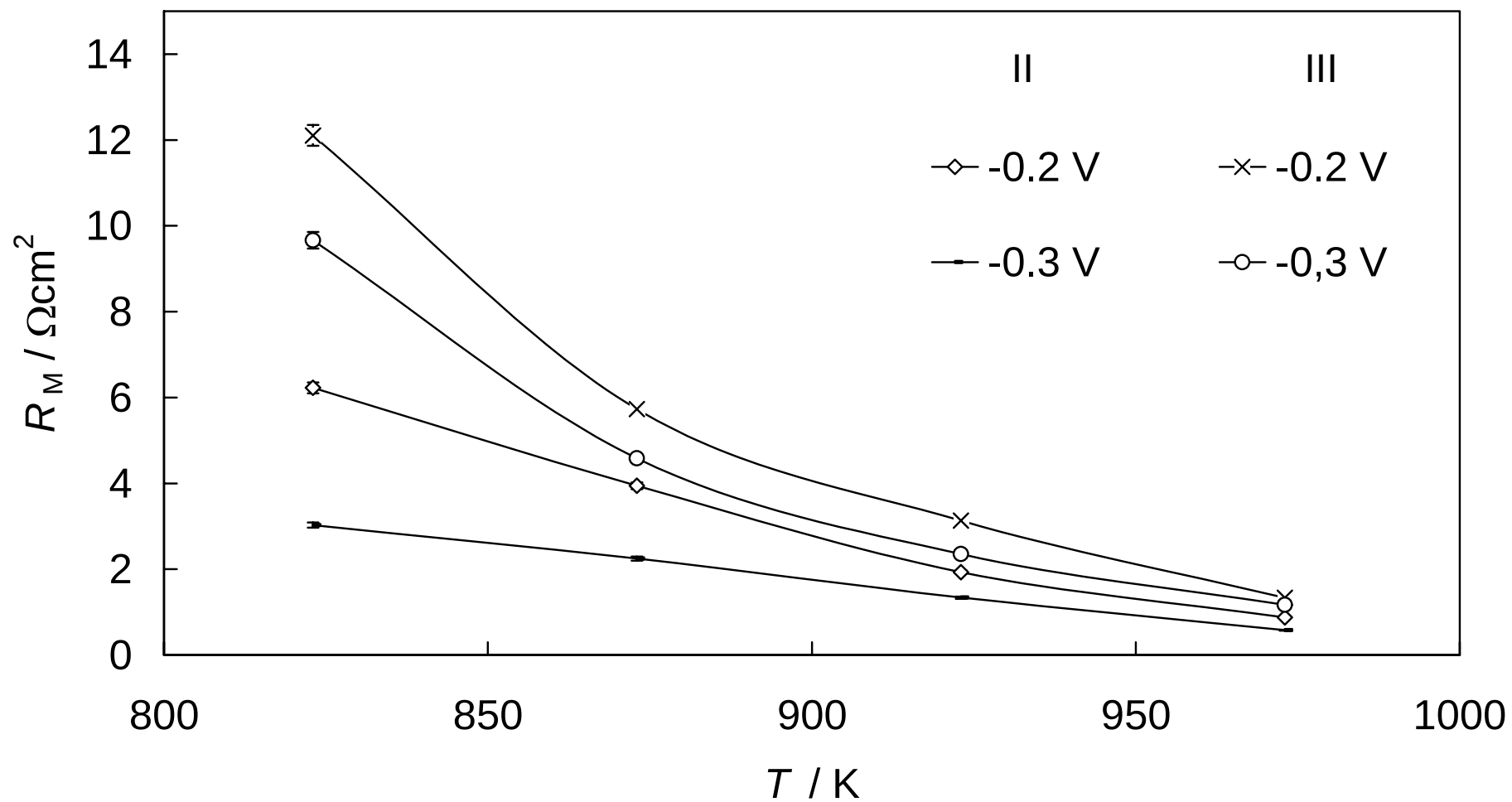
Joonis 21. $\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ fraktsionaalse eksponendi α_W sõltuvus temperatuurist, joonisel toodud potentsiaalidel.



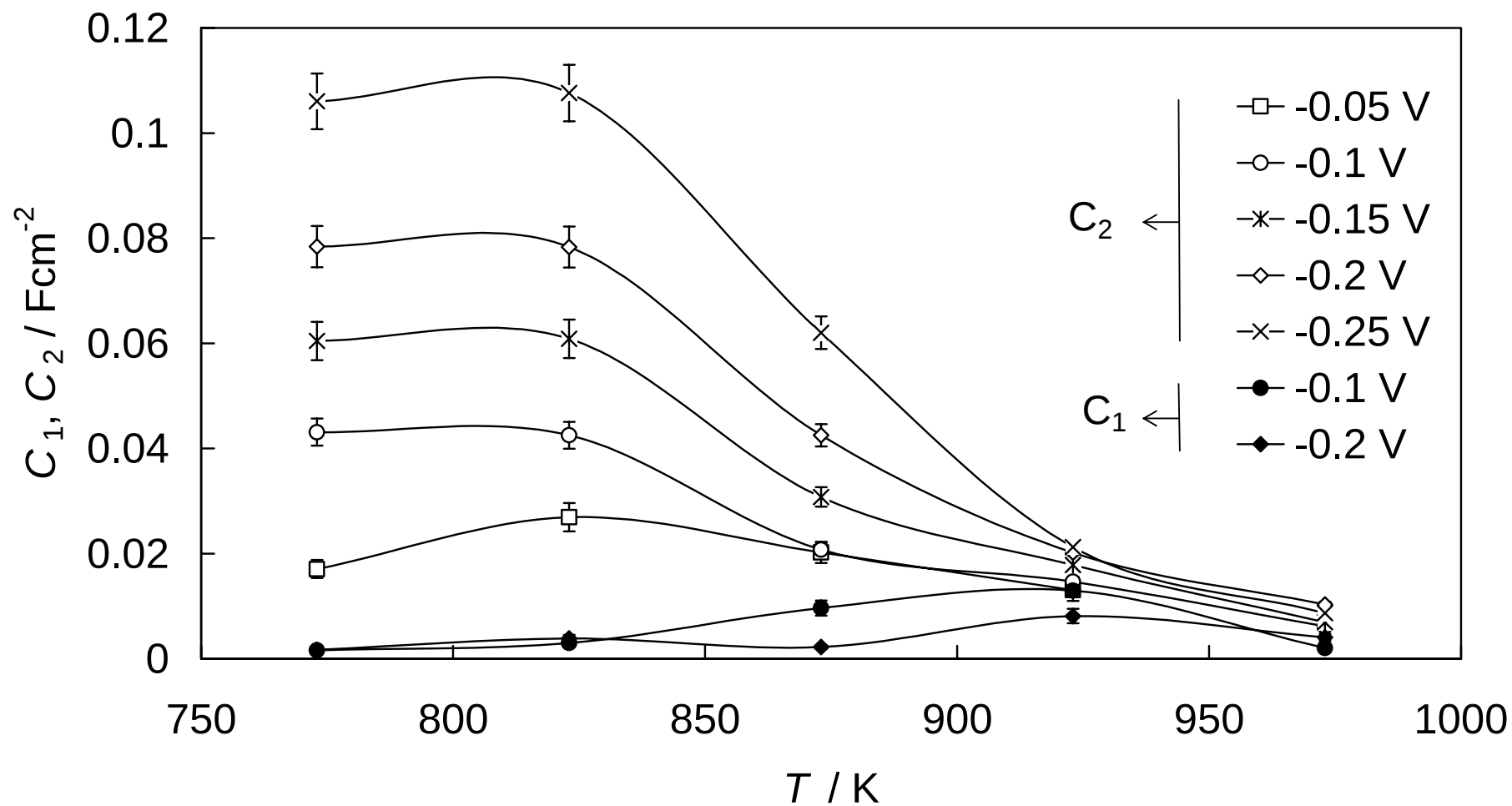
Joonis 22. Sagedusfaktori τ sõltuvus I, II ja III poolelemendi korral temperatuurist ning potentsiaalil $\Delta E = -0.2$ V.



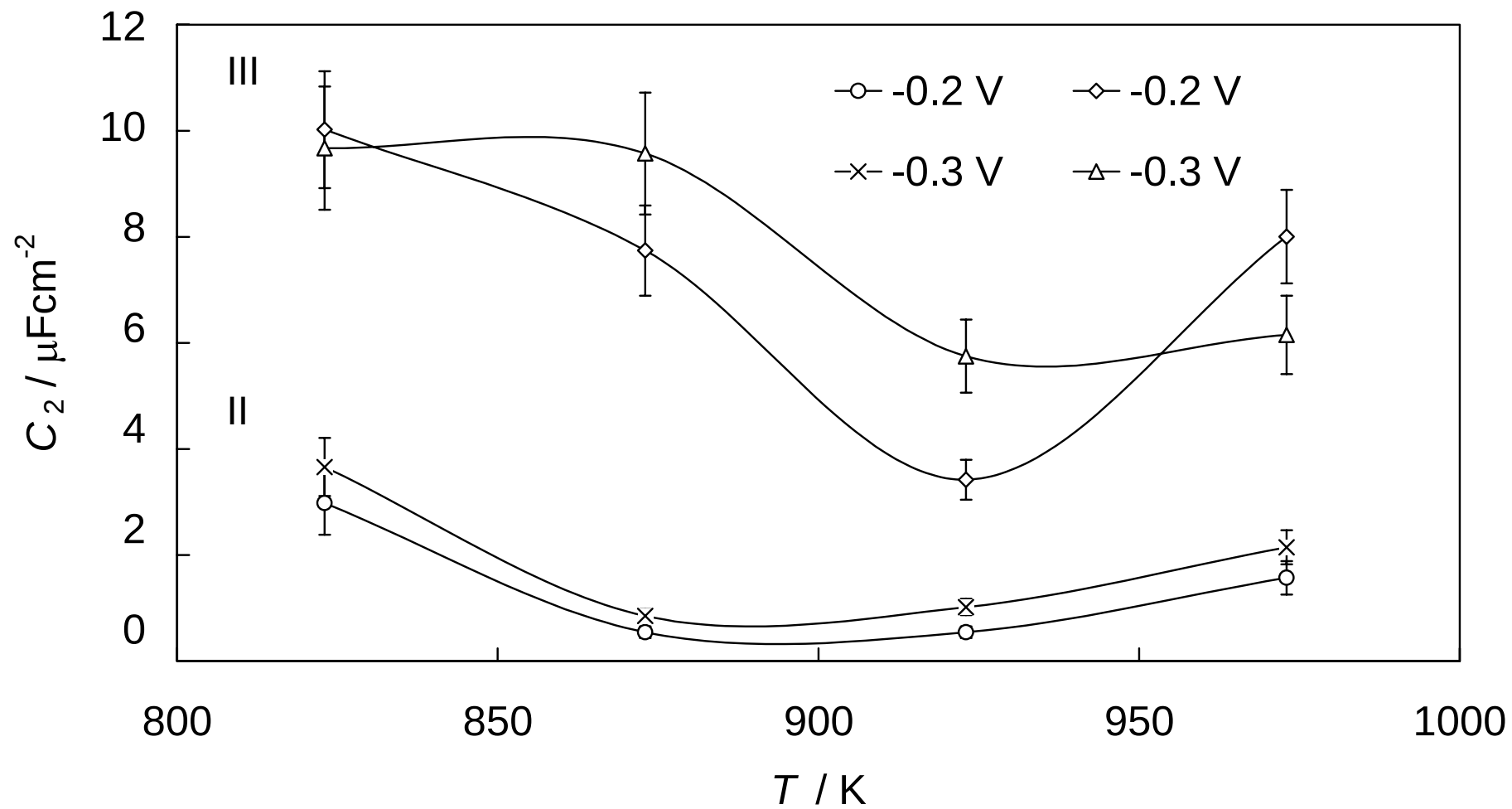
Joonis 23. $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ massiülekanne takistuse R_M sõltuvus temperatuurist, joonisel toodud potentsiaalidel.



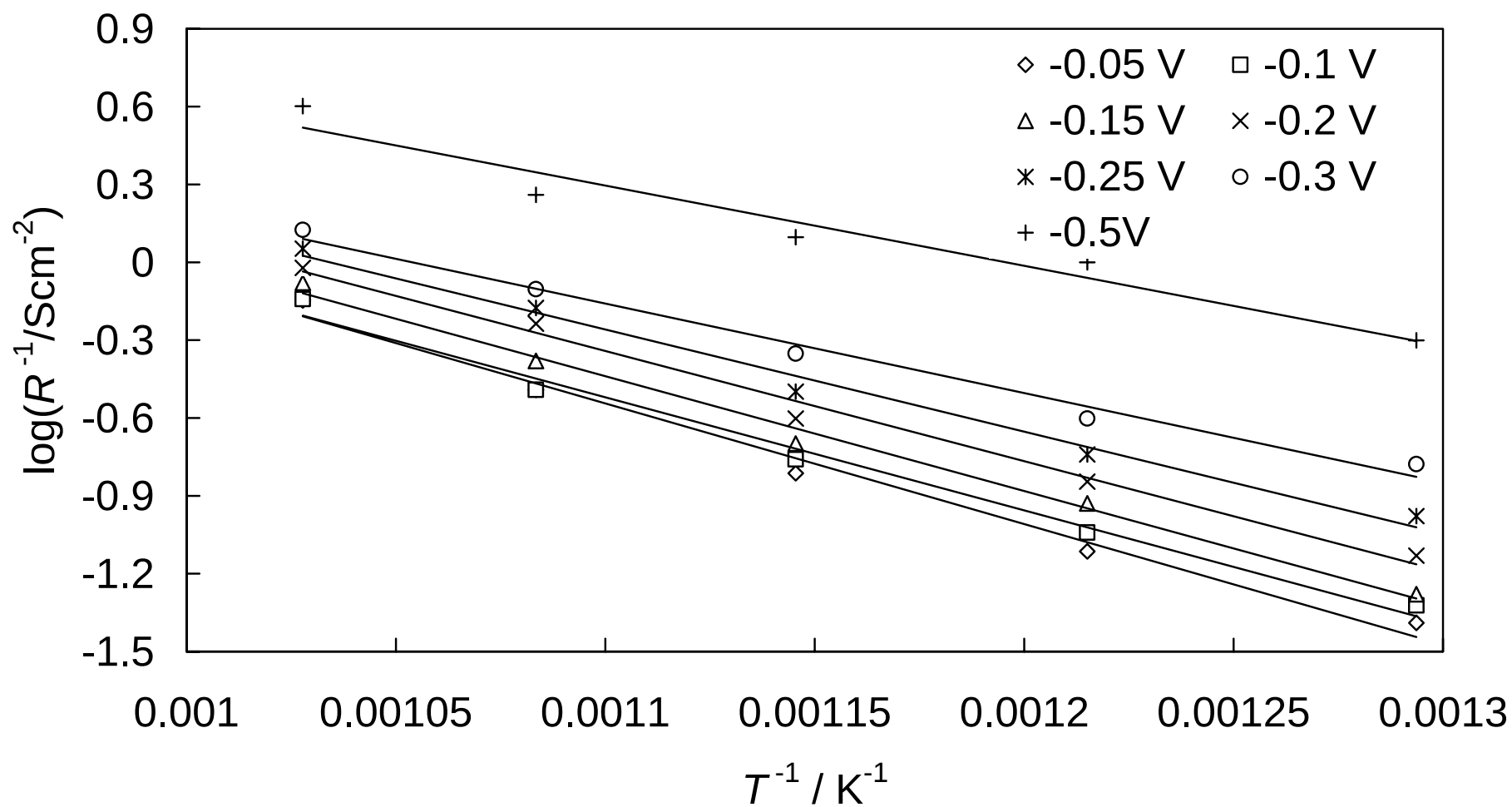
Joonis 24. II ja III poolelemendi massiülekanne takistuse R_M sõltuvus temperatuurist, joonisel toodud potentsiaalidel.



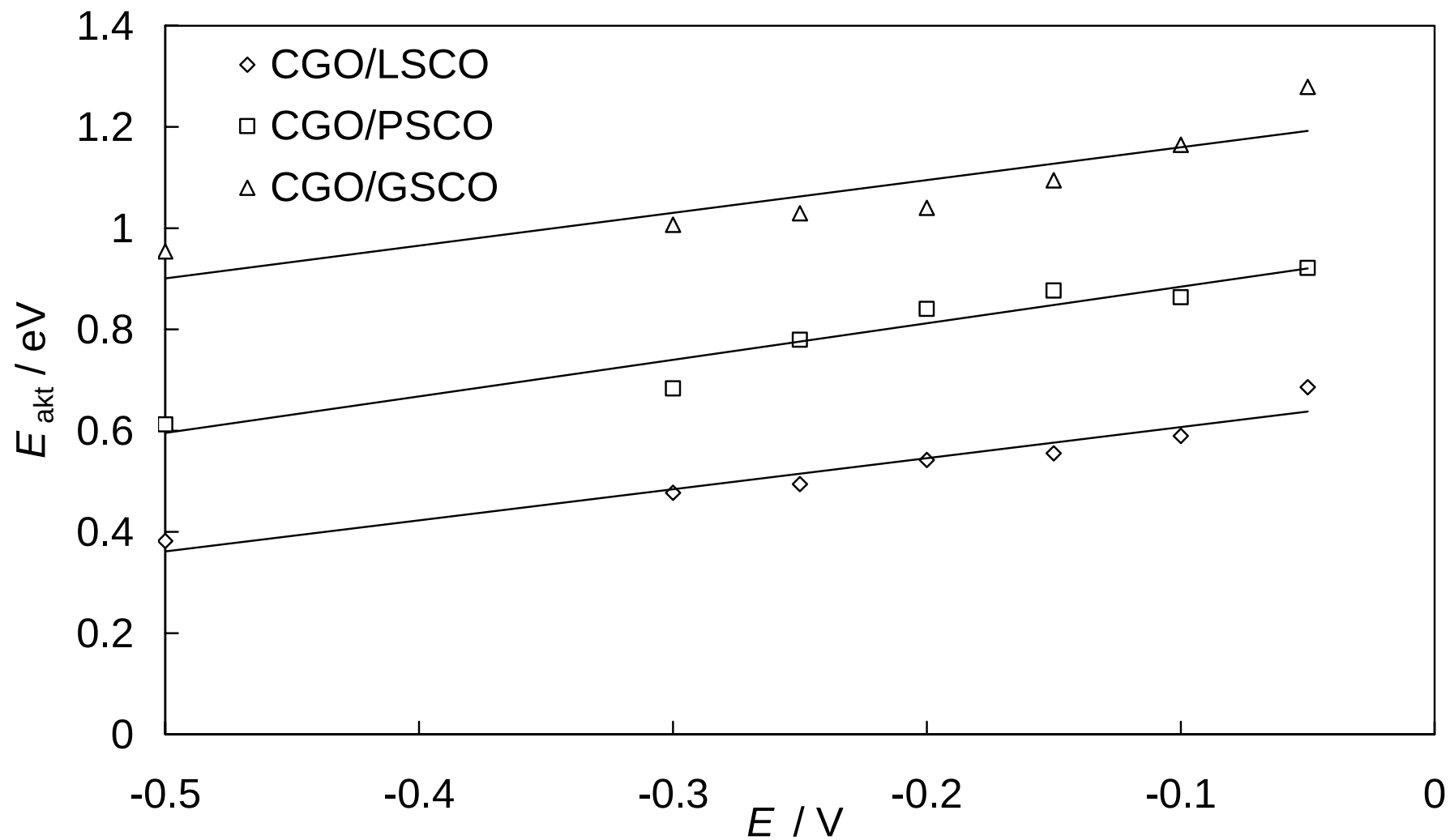
Joonis 25. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ madalsagedusliku ja keskmiste sageduste alas oleva mahtuvuse sõltuvus temperatuurist, joonisel toodud potentsiaalidel.



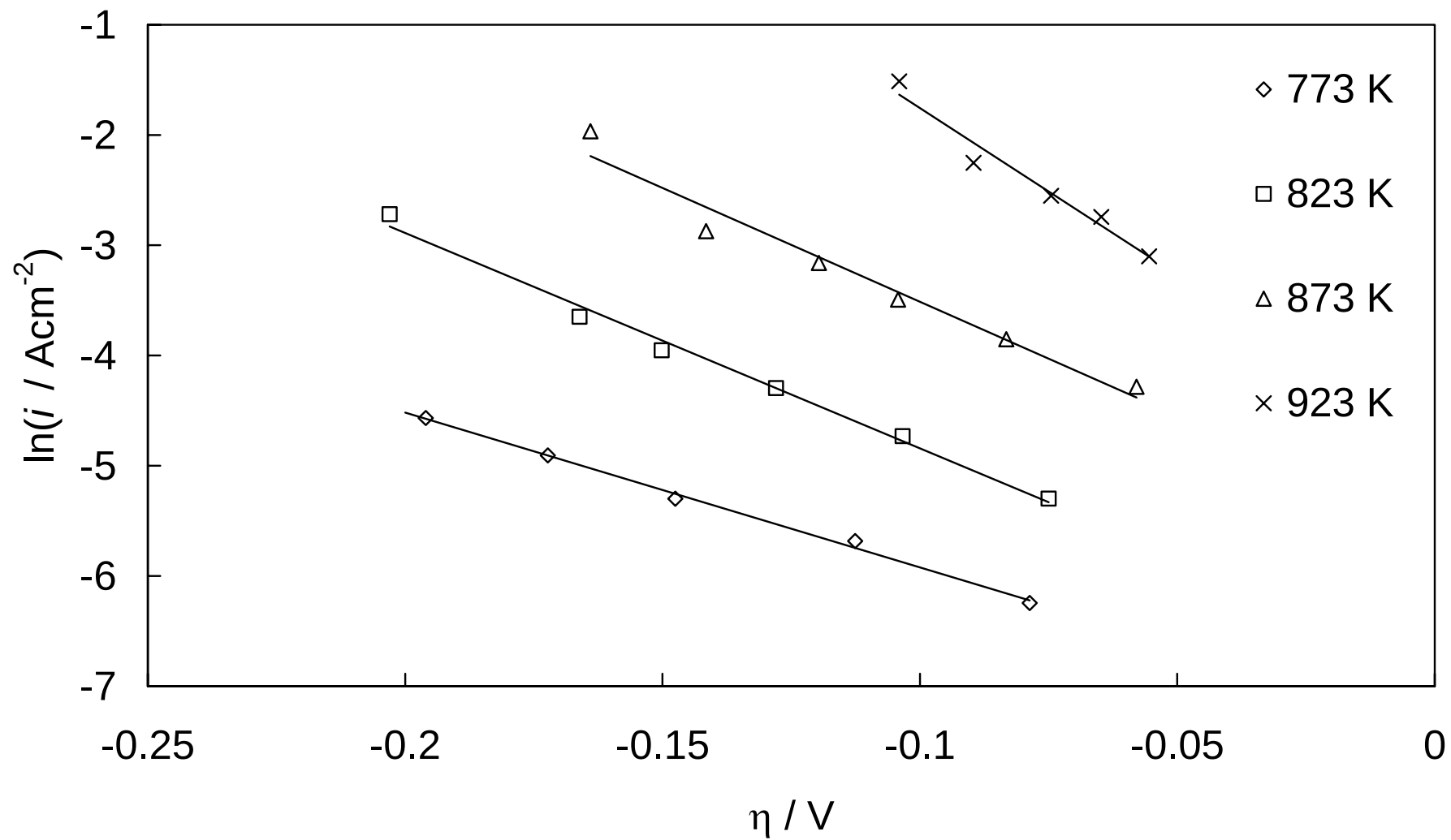
Joonis 26. II ja III poolelemendi madalsagedusliku mahtuvuse sõltuvus temperatuurist, joonisel toodud potentsiaalid



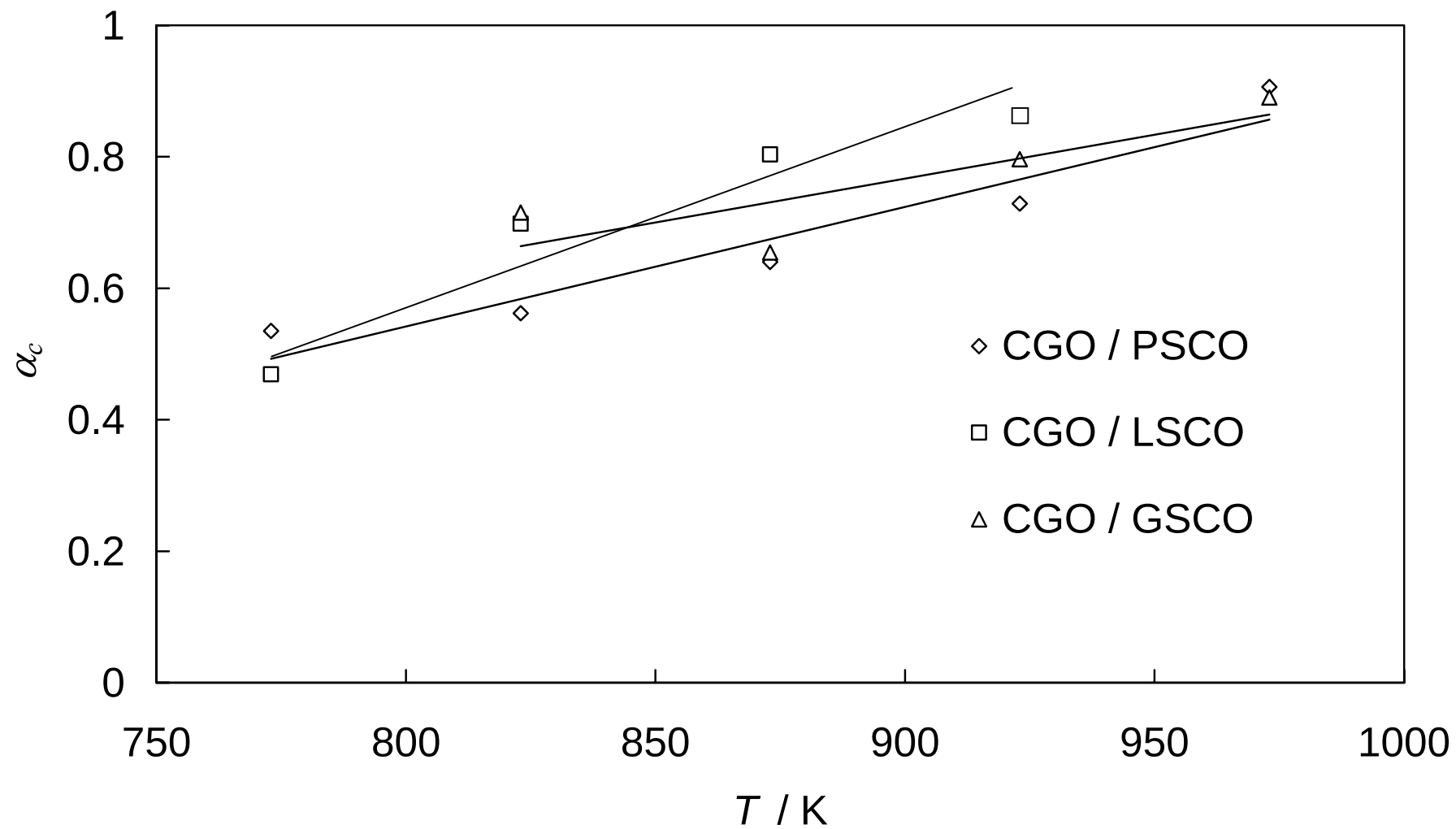
Joonis 27. $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Arrheniuse sõltuvused.



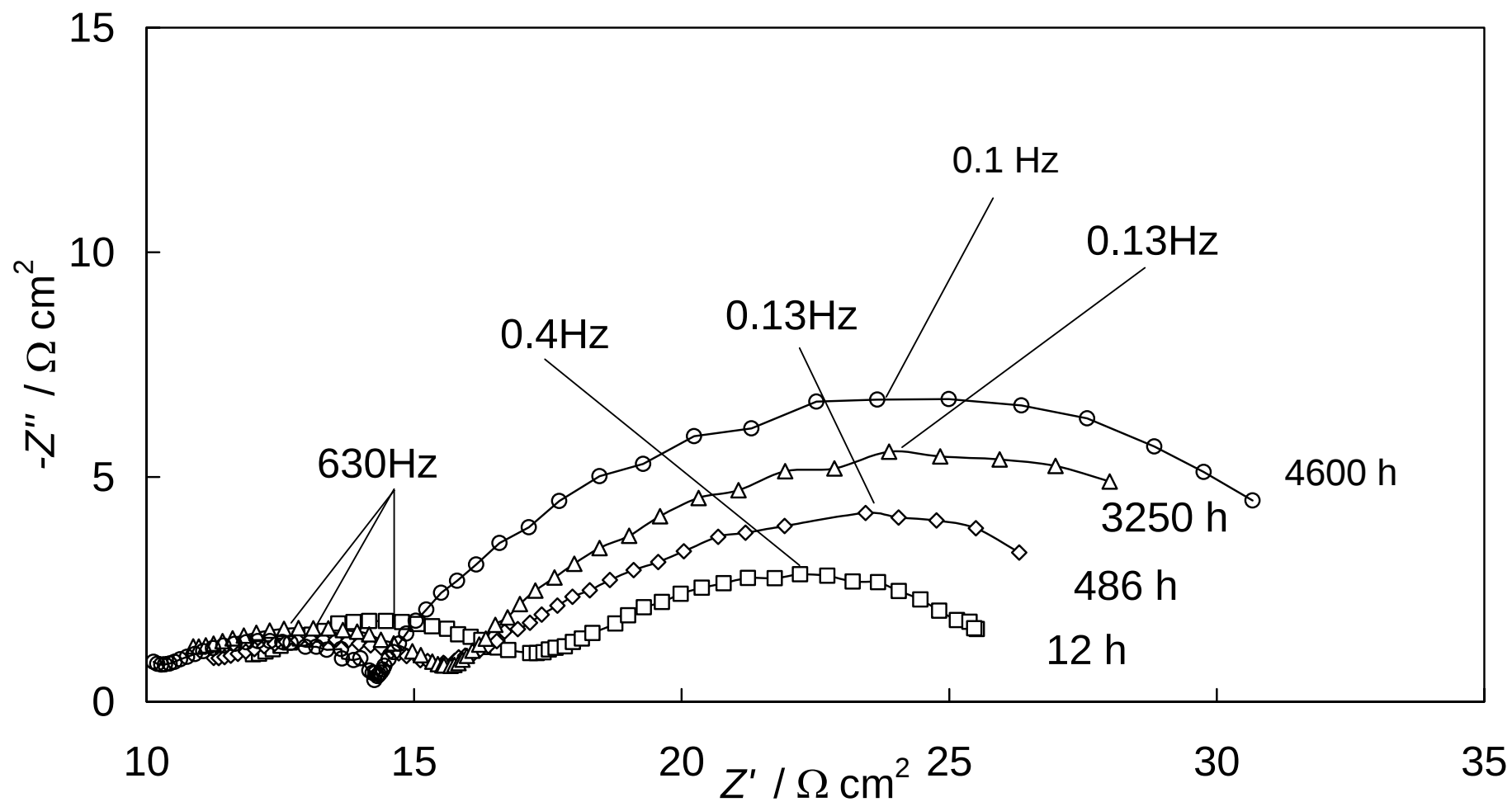
Joonis 28. I, II ja III poolelemendi aktivatsioonienergia sõltuvus potentsiaalist.



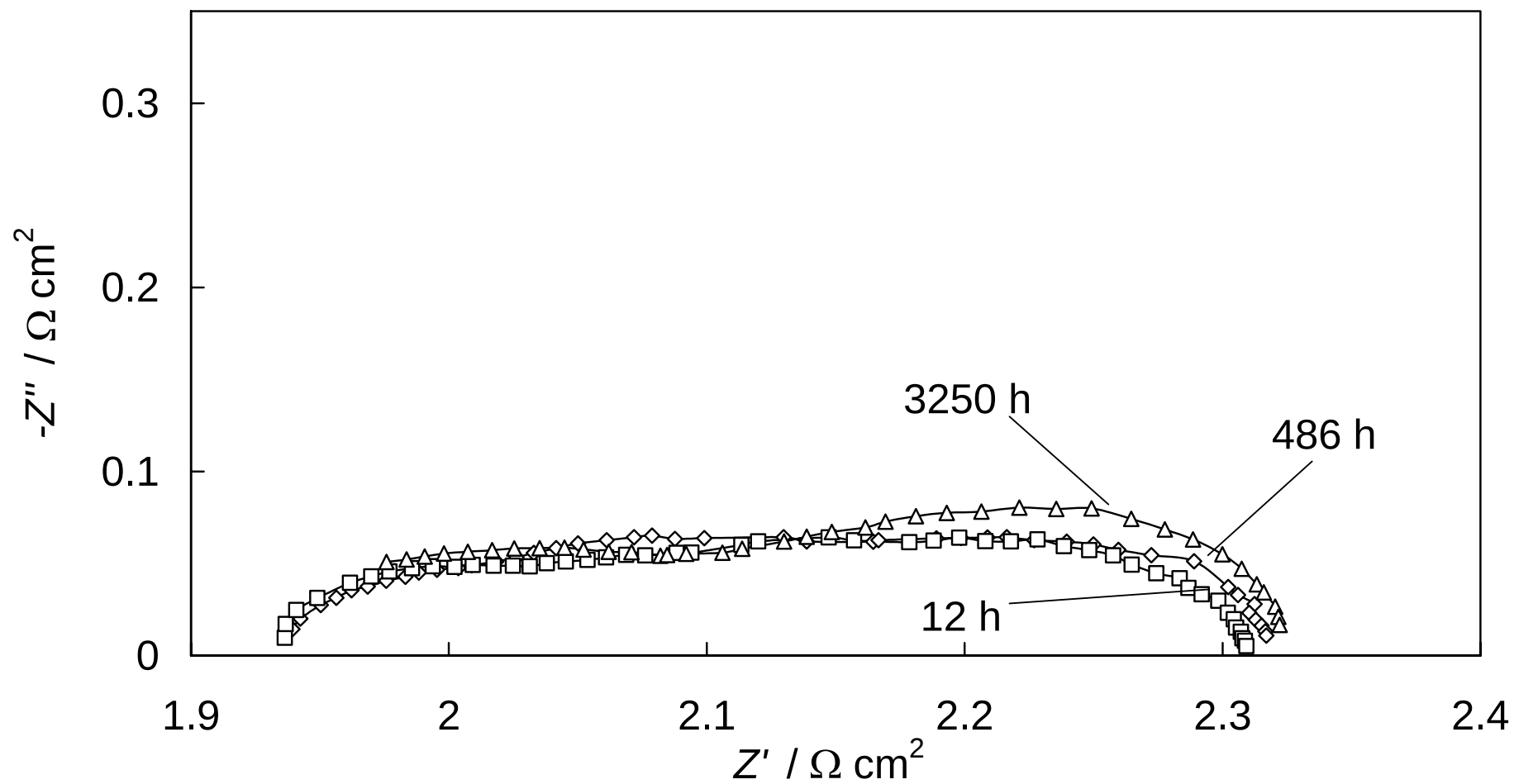
Joonis 29. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Tafeli sõltuvused.



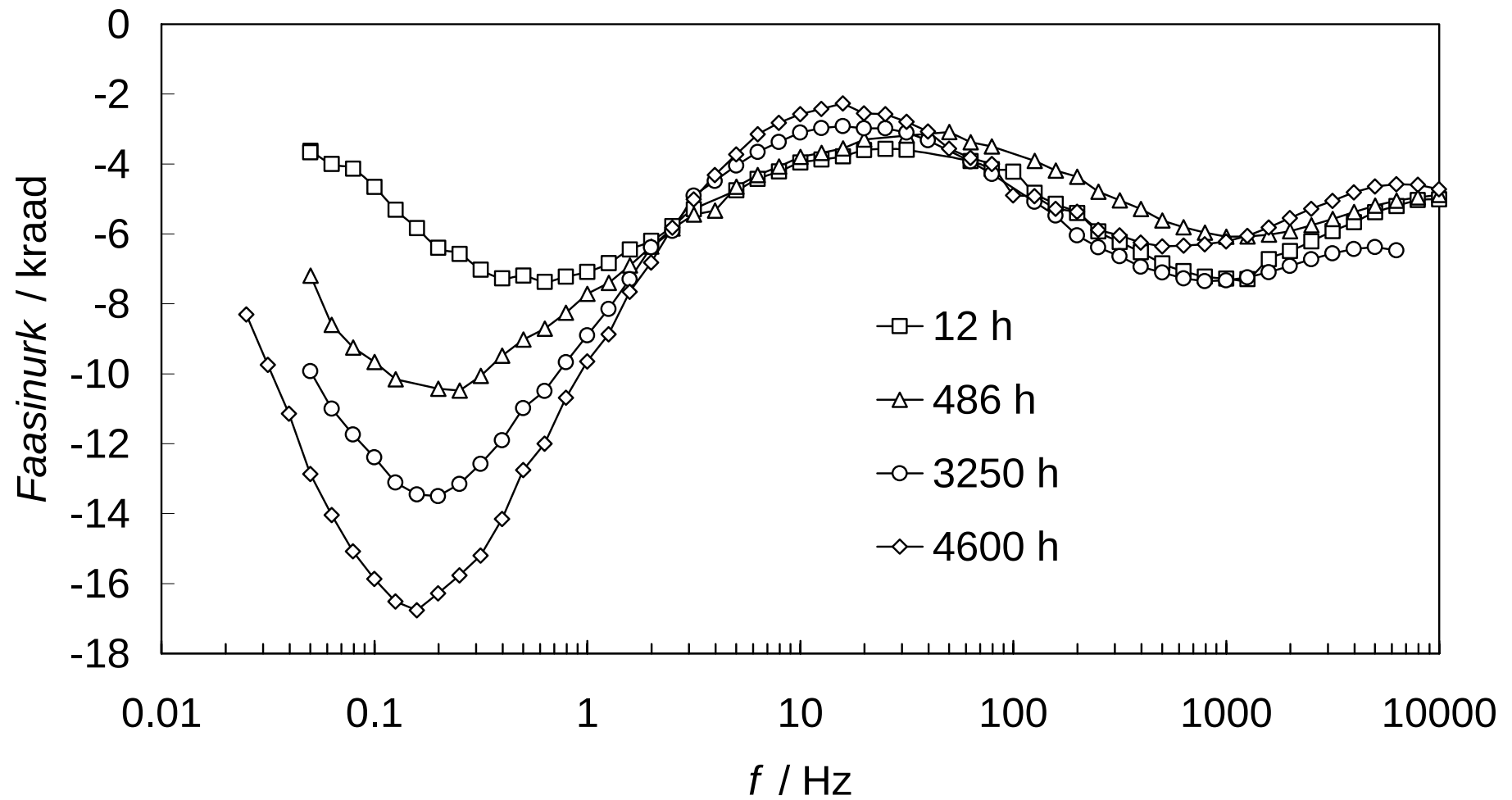
Joonis 30. I, II ja III poolelemendi formaalse laenguülekanne koefitsendi sõltuvused temperatuurist.



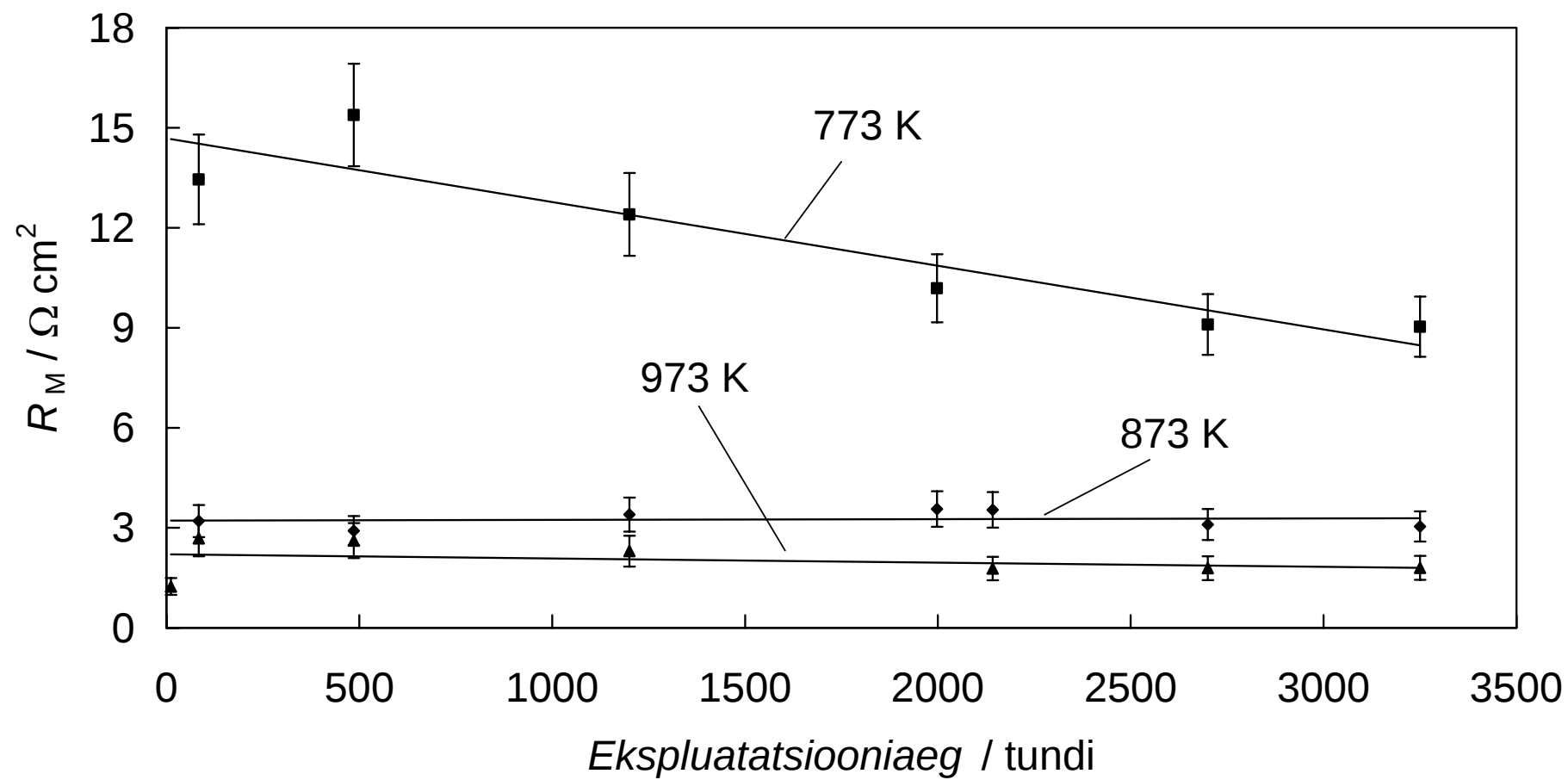
Joonis 31. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Nyquisti kõverate sõltuvus ekspluatatsiooniajast, temperatuuril $T = 773 \text{ K}$ ja potentsiaalil $\Delta E = -0.1 \text{ V}$.



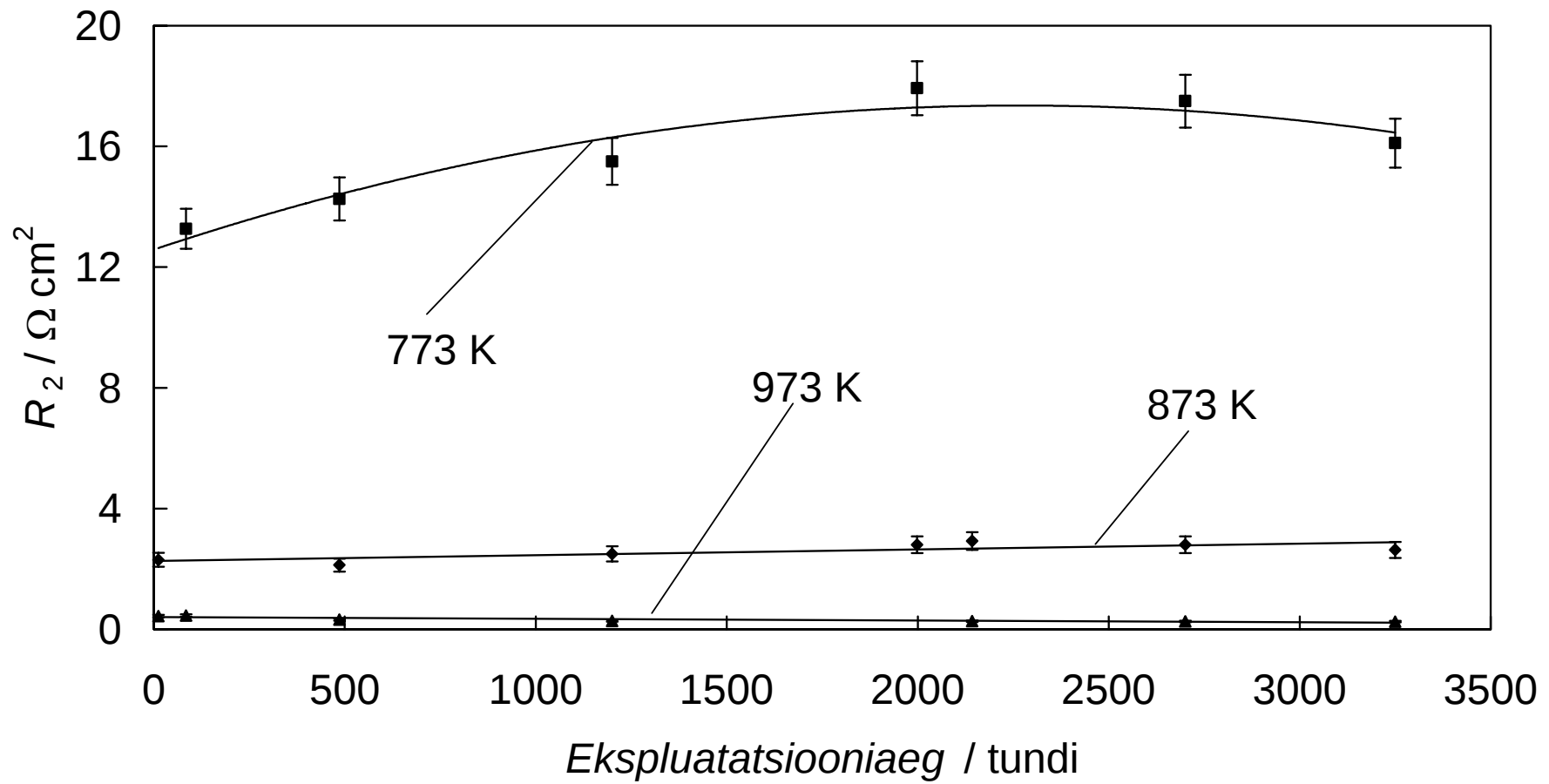
Joonis 32. $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ Nyquisti kõverad temperatuuril 973 K, joonisel toodud ekspluatatsiooniaegadel.



Joonis 33. $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta} | Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ faasinurga sõltuvus sagedusest, joonisel toodud ekspluatatsiooniaegadel.



Joonis 34. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ massiülekanne takistuse sõltuvus ekspluatatsiooniajast, joonisel toodud temperatuuridel.



Joonis 35. $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ madalsagedusliku laenguülekanne takistuse sõltuvus ekspluatatsiooniajast, joonisel toodud temperatuuridel.