

Tartu Ülikool
Füüsika-keemia teaduskond
Füüsikalise keemia instituut

**Kõrgtemperatuurse kütuselemendi katoodi
parameetrite määramine impedantspektroskoopia
ja tsüklilise voltamperomeetria meetoditega**

Magistritöö
füüsikalises ja elektrokeemias

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

Tartu 2004

Sisukord

1. Sissejuhatus	3
2. Kirjanduse ülevaade	5
2.1 Kõrgtemperatuurne tahkeoksiidkütuselement – TOKE	5
2.2 Elektrodiprotsesside üldiseloostus	7
2.3 Elektrokeemilise süsteemi modelleerimine.....	10
2.4 Katoodi- ja elektrolüüdimerjali struktuurianalüüs.....	12
3. Eksperimentaalne osa	16
3.1 Katoodi- ja elektrolüüdimerjalide valmistamine	16
3.2 Elektrokeemilise impedantsi sagedusest sõltuvused ja nende analüüs	19
3.3 Elektrokeemilise impedantsi sagedusest sõltuvuste modelleerimine.....	22
3.4 Aktvatsioonienergia	26
3.5 Kronoamperomeetrised sõltuvused ja laenguülekandekoeffitsiendid.....	27
3.6 TOKE poolelementide elektrokeemiliste karakteristikute ajaline sõltuvus	29
4. Kokkuvõte	31
Summary	33
Kasutatud kirjandus.....	35

1. Sissejuhatus

Kütuselemendi sünni ulatub tagasi aastasse 1839, kui Baseli ülikooli füüsika- ja keemia-professor C. F. Schoenbein sõnastas esmakordselt kütuselemendi tööpõhimõtte [1]. Samal aastal ilmus samasisuline kirjutis ka tegevjuristi ja harrastusfüüsiku Sir William Grove'i sulest, kes konstrueeris esimese nõndanimetatud „Gaas-Voltapatarei“ ehk kütuselemendi [1,2]. Kuna enne seda oli vaid Alessandro Volta loonud 1799 aastal galvaanielemendi (nn. Volta samm), siis võib kütuselementi lugeda üheks esimeseks inimese poolt loodud vooluallikaks.

Kütuselement on keemilise energia muundamise seade, mis toodab elektrit kütuse elektrokeemilisel reaktsioonil oksüdeerijaga. Kütuselementidel on mitmeid eeliseid võrreldes tavapäraste sise põlemismootoritega, nagu näiteks kõrge kasutegur ja keskkonnasõbralikkus. Kui kütusena kasutada puhast vesinikku, siis on protsessi ainsateks kõrvalproduktideks soojus ja puhas vesi. Ka teiste kütuste (maagaas, bensiin, metanool, etanool jne.) kasutamisel on jääkainete hulk kütuselementides saadava kasuliku energiaühiku kohta oluliselt väiksem kui tavalistes sise põlemissüsteemides, mis on tingitud kütuselementide oluliselt kõrgemast kütuse põlemise kasutegurist ja madalamast töötemperatuurist.

Tänapäevaks on enim tähelepanu pälvinud nelja tüüpi kütuselemendid: polümeerelektrolüüt-kütuselement (*polymer electrolyte fuel cell* – PEFC), fosforhappelektrolüüt-kütuselement (*phosphoric acid fuel cell* – PAFC), sulakarbonaat-kütuselement (*molten carbonate fuel cell* – MCFC) ja tahkeoksiid-kütuselement - TOKE (*solid oxide fuel cell* – SOFC). Tõenäoliselt enim uuritud kütuselemendid on fosforhappelektrolüüt-kütuselement ja polümeerelektrolüüt-kütuselement, kuid massiliseks laiatarbekasutuseks on praeguseks väljatöötatud tehnoloogiad liiga kallid.

Viimastel aastatel on olulist tähelepanu pälvinud kõrgetemperatuursete tahkeoksiid-kütuselementide (TOKE) arendustöö. TOKE eelisteks võib lugeda selle suurt kasutegurit (erinevatel hinnangutel kuni 80% koos soojuse kasutamisega), keskkonnasõbralikkust ja paindlikkust kütuste valikul [3-8]. Enamus tüüpilisi TOKE süsteeme kasutab elektrolüüdina ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidi (YSZ), mille töötemperatuur jääb vahemikku 1000 – 1300 K. Töötemperatuuri langetamine 800 – 1000 K-ni vähendaks tunduvalt kütuselemendi maksumust, kuna madalam töötemperatuur annab võimaluse kasutada kallite konstruktsioonimaterjalide (peamiselt keraamilised materjalid) asemel roostevaba terast [3-8] või mõningaid teisi odavamaid metallisulameid. Lisaks madalamale maksumusele on roostevaba terase töödeldavus oluliselt parem kui

keraamilistel materjalidel ja see annab võimaluse oluliselt keerukamateks konstruktsioonilisteks lahendusteks. Töötemperatuuri alandamisega väheneb ka kütuselemendi käivitamiseks kuluv aeg, mis omakorda suurendab erinevaid kütuselemendi kasutamise võimalusi. Eelpool toodud põhjustel on paljud uurimisgrupid suunanud oma tähelepanu võimaluste otsimisele TOKE töötemperatuuri alandamiseks [3-14].

Käesolevas töös käsitletakse $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (I poolelement), $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (II poolelement) ja $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}\text{-Ag}$ (III poolelement) poolelementide elektrokeemilist käitumist temperatuuride vahemikus 773 °C kuni 1073 K ja fikseeritud katoodsetel polarisatsioonidel $\Delta E = 0; -0.5; -0.1; -0.3; -0.5$ ja -1.0V Pt | poorne Pt | O₂ võrdluselektroodi suhtes.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Kõrgtemperatuurne tahkeoksiidkütuselement – TOKE

TOKE on oksiidmembraanis leiduvate oksiidioonide (O^{2-}) liikuvusel baseeruv kõrgtemperatuurne kütuselement. TOKEs juhitakse molekulaarne hapnik elektrokatalüütiliselt aktiivsele katoodile, kus hapniku molekul adsorbeerub, dissotseerub ja redutseeritakse ning tekivad oksiidioonid O^{2-} , mis liiguvad läbi tahke keraamilise elektrolüüdi anoodile, kus toimub oksüdeerumisreaktsioon. Kui kütuseks on vesinik, siis reaktsiooni tulemusena eraldub vesi ning soojus. Kui aga kütuseks pole puhas vesinik, vaid vesinikku sisaldav aine (näiteks alkaanid), siis eraldub lisaks ka süsinikdioksiid.

Traditsiooniliselt kasutatud ja põhjalikult uuritud ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidelektrolüüt (YSZ) võimaldab kütuselemendi töötemperatuure vahemikus 1000 – 1300 K [15,16]. Oluline on aga tuua töötemperatuur madalamale, et muuta kütuselement mehaaniliselt ja keemiliselt stabiilsemaks. Samuti annab madalam töötemperatuur võimaluse kasutada konstruktsioonimaterjalina roostevaba terast [3-8] ning väheneb ka kütuselemendi käivitamiseks kuluv aeg.

T. Ishihara [17,18] 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 paremaid ioonjuhtivusi kui YSZ [19], kuid pikemaajalistel mõõtmistel on täheldatud lantaangallaatide omaduste muutumist [20,21]. 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. Samuti viidatakse võimalusele, et plaatinaga kokkupuutel, võivad tekkida $PtGa_x$ -sulamid [20-23]. Sellest tulenevalt peab lantaangallaatide kasutamisel elektrolüüdina, kasutama mitmesuguseid vahekihte, et elektrolüüt ei puutuks kokku redutseeriva keskkonnaga, mis aga muudab süsteemi tehniliselt keeruliseks.

Viimasel ajal on elektrolüüdimaterjalidena huviorbiiti tõusnud $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (CGO) ja $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ (CSO), mis võimaldavad suhteliselt häid ioonjuhtivusi ka madalamatel temperatuuridel. Tseeriumoksiidelektrolüütide põhiliseks puuduseks tuleb pidada redutseerivas keskkonnas ilmnevat tseeriumi oksüdatsiooniastme ($Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$) muutumisest tingitud n-tüüpi pooljuhtomadusi, mis kutsuvad esile mõningase elektronjuhtivuse ja lühistumise anoodi ja katoodi vahel. Tseeriumoksiidil baseeruvate

elektrolüütide keemilise labiilsusega kaasnevad ka materjali mehaaniliste omaduste muutused. Nimetatud probleemide kõrvaldamiseks kasutatakse mõningaid menetlusi, alustades stabiliseerivate komponentide lisamisest ja lõpetades mehaaniliste oksiidisegude kasutamisega (näiteks YSZ osakeste segu CGO osakestega, kus YSZ elimineerib CGO-s elektronjuhtivuse).

Madalamatel töötemperatuuridel ei anna rahuldavaid tulemusi ka traditsioonilised katoodimaterjalid, nagu näiteks $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO) [9,12-14,24,25]. Paremaks TOKE katoodimaterjali kandidaadiks võib osutada perovskiit tüüpi kompleksoksiid $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3\pm d}$ (LSCO). LSCO-l on hea elektronjuhtivus, ioonjuhtivus ja katalüütiline aktiivsus laias temperatuuride vahemikus [12-14,24-28]. LSCO probleemiks on kõrge reaktsioonivõime tsirkooniumoksiidil põhinevate elektrolüütidega ($T > 1173$ K) ja väga suur termilise paisumise koefitsient (*thermal expansion coefficient* – TEC) [5,8,29]. Kui aga kasutada tseeriumoksiidil baseeruvaid elektrolüüte ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ või $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$), siis ei osutu keemiline sobivus probleemiks [30]. Arvatakse, et modifitseeritud LSCO katoodi kombineerituna tseeriumoksiidil baseeruva elektrolüüdiga võib kasutada temperatuuril alla 973 K.

Katoodimaterjali omaduste parandamiseks on perovskiitses struktuuris proovitud nii A kui ka B asendis mitmeid lisandeid [13,14,24-31]. Üpris palju on uuritud B asendi lisandina Fe^{3+} ioone (näiteks, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ kus $x = 0.2...0.4$ näitas väga kõrget juhtivust temperatuuril $T \geq 873$ K) [32]. On leitud, et Co^{3+} ionide osalisel asendamisel LSCO katoodimaterjalis Fe^{3+} ionidega saab vähendada termilise paisumise koefitsienti [33], kuid selle tagajärjel väheneb LSCO ioonjuhtivus [12,13]. Samuti on leitud, et tseeriumoksiidil baseeruvate elektrolüütide pulbri lisamine $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ katoodimaterjalile, vähendab termilise paisumise koefitsienti ja säilitab samas hea ioonjuhtivuse [34].

2.2 Elektrodiprotsesside üldiseloormustus

Üldistavalt võib TOKE elektroodidel toimuvaid reaktsioone väljendada järgnevate summarsete võrranditega:



Elektrokeemilist elementi läbiv summaarne vool on anoodvoolu ja katoodvoolu summa:

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

kus

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

A - elektroodi pindala,

F - Faraday konstant,

n – reaktsiooni elementaaraktis ülekantud elektronide arv,

$[X]_s$ – oksüdeerija või redutseerija kontsentratsioon elektroodi pinnal.

Reaktsiooni kiiruskonstandi ja elektrodipotentsiaali vahel on järgmine seos [35]:

$$k = A \exp(-\Delta G/RT) \exp(-\alpha n F (E - E_e)/RT) \quad (2.2.4.)$$

kus

ΔG – aktivatsiooniprotsessi vabaenergia,

R – gaasi universaalne konstant,

T – absoluutne temperatuur,

E – tööelektroodi potentsiaal,

E_e – avatud ahela potentsiaal ehk voolutapotentsiaal,

α – laenguülekandekoefitsient.

Suurus $(E - E_e)$ on esimeses lähenduses võrreldav protsessi ülepिंगega, kui oomilise pingelanguse väärtus on väikene.

Kui $\alpha = 1$, on tegemist energeetilise barjäärita laenguülekandega, kui $\alpha = 0$, toimub aktivatsioonienergiata laenguülekande [36]. Tavaliselt on α väärtus ligikaudu 0,5, kuid α väärtus sõltub reaktsiooni summaarset kiirust limiteeriva protsessi iseloomust. Kasutades

ülalmainitud lähendusi, on võimalik tuletada Butler-Volmeri võrrand, mis annab fundamentaalse seose voolu ja rakendatud potentsiaalierinevuse ehk ülepinge vahel [35-37]:

$$i = i_0 \left\{ \frac{[O]_s}{[O]} \exp\left(\frac{-\alpha n F (E - E_e)}{RT}\right) - \frac{[R]_s}{[R]} \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F (E - E_e)}{RT}\right) \right\} \quad (2.2.5.)$$

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

Seega võrrand (2.2.5.) kirjeldab, kuidas voolutugevus sõltub potentsiaalist, laenguülekandekoeffitsendist ja suurusest i_0 , mida nimetatakse vahetusvooluks (protsessi kiirus kui $E = E_e$). Elektrokeemilise tasakaalu tingimustes on pärisuunalise ja vastassuunalise protsessi kiirused võrdsed, seega:

$$\vec{i} = \vec{i} = i_0 \quad (2.2.6.)$$

SOFC-i töö seisukohalt pakub huvi potentsiaali ja voolu sõltuvus kontsentratsioonipolarisatsiooni puudumisel (so kui puuduvad massiülekandekastused 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 (2.2.5) lihtsustub:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{-\alpha n F (E - E_e)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F (E - E_e)}{RT}\right) \right\} \quad (2.2.7.)$$

Ilma kontsentratsiooni- ja sealhulgas ka massiülekandeefektideta juhul on võimalik leida seos voolutugevuse ja potentsiaali vahel, kus esimeses lähenduses kirjeldab suurus $(E - E_e)$ 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:

$$R_p = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right) = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha_a + \alpha_c} \right) \frac{1}{i_0} \quad (2.2.8.)$$

kus η on ülepinge ning sisuliselt on see võrdne $E - E_e$, kui oomiline pingelangus on väike ($\Delta U = IR = 0$) ja α_a on anoodprotsessi (oksüdeerumise) formaalne laenguülekandekoeffitsent ning α_c on katoodeprotsessi (redutseerumise) formaalne laenguülekandekoeffitsent.

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

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

Kõrgetel katoodsetel ülepingetel ($|\eta_c| \gg 0$) võib saadud võrrandit lihtsustada:

$$i = -i_0 \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta_c}{RT}\right) \quad (2.2.10.)$$

Ning

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

Võrrandist 2.2.8 ja 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 realselt süsteemi läbiv vool, siis sel juhul ei toimu potentsiaali märkimisväärset 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 redutseerumisel teatud tingimustel, kuid see analüüs ei anna informatsiooni reaktsiooni kohta detailsemalt. Detailsemaks analüüsiks on välja töötatud mitmeid mudeleid [3-12,39-44]. 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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ pinnal [38,39,44]. Osade autorite arvates (Adler [26] jt.) on redutseerumisprotsessi kiirus määratud adsorbeerunud ning seejärel absorbeerunud hapniku molekuli disproportsioneerumisreaktsiooni ja sellele järgneva pindkihis asetleidva difusiooniprotsessi summaarse kiirusega [26].

2.3 Elektrokeemilise süsteemi modelleerimine

Teoreetilise mudeli sobivust kontrollitakse ja ekvivalentskeemi parameetrid leitakse mudeli parameetrite väärtuste lähendamisel experimentaalsetele andmetele, kasutades mittelineaarset vähimruutude meetodit [45,46]. Eksperimentaalsete kõverate modelleerimiseks kasutatakse mitmesuguseid ekvivalentskeeme, mis koosnevad takistustest, kondensaatoritest ja nende omavahelistest kombinatsioonidest, nagu näiteks konstantse faasinihke element (CPE), Warburgi difusiooniline impedants jne. Modelleerimistulemuste hindamisel võrreldakse erinevate ekvivalentskeemidega saadud üksikparameetrite protsentuaalseid vigu ja χ^2 veafunktsiooni ja vähimruutudesumma Δ^2 väärtuseid [45,46].

Elektroodide reaalsed pinnad ei ole täiesti homogeenised ja seega ei saa kasutada ideaalset kondensaatorit, kui süsteemi mahtuvuslikku käitumist iseloomustavat parameetrit. Mittehomogeensete pindade modelleerimisel kasutatakse konstantse faasinihke elementi CPE [47,48], mis avaldub järgmiselt:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega C)^\alpha} \quad (2.3.1)$$

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 Levie ahel lõppeb lühistava takistusega (nn. suletud vooluringi mudel) [46], avaldub järgmiselt:

$$Z_w = \frac{R_D \tanh \sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{j\omega\tau}} \quad (2.3.2)$$

$$\tau = \frac{L^2}{D} \quad (2.3.3)$$

kus

R_D – difusiooniline takistus,

τ - difusiooni ajakonstant,

L – difusioonilise kihi efektiivne paksus,

D – efektiivne difusioonikoefitsent.

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:

$$Z_w = \frac{R_D \tanh[(j\omega\tau)^{\alpha_w}]}{(j\omega\tau)^{\alpha_w}} \quad (2.3.4)$$

kus

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

2.4 Katoodi- ja elektrolüüdimaterjali struktuurianalüüs

Materjali omadused on määratud tema keemilise koostise ning struktuuriga. Tahke elektrolüüdimaterjali korral on oluline perovskiitse struktuuri olemasolu, kuna sellises kristallvõres on oksiidioonide liikumise energia väiksem võrreldes teiste kristallvõre tüüpidega. Samas on oluline piisava hulga kristallvõre defektide olemasolu tahkises, kuna ideaalsel perovskiitsel struktuuril puudub ioonjuhtivus. Defektide saavutamiseks viiakse kristallvõresse sisse erinevate oksüdatsioonastmetega katioonseid lisandeid. Katoodimaterjali korral on oluline makropoorsuse ehk transportpooride ning mikropooride ja nanopooride olemasolu, mis tagaks molekulaarse hapniku ligipääsu kolme faasi kokkupuutepunktini ning suurendaks võimalust hapniku elektrokeemiliseks redutseerumiseks katood | õhk piirpinnal ruumiühiku kohta [25,26].

2.4.1 Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioon meetod põhineb röntgenkiirguse ja aine vastasmõjul, mis leiab aset, kui kiirguva elektromagnetkvandi energia on lähedane uuritavale ainele iseloomuliku energiaga või kui kiirguse lainepikkus on samas suurusjärgus materjali võreparameetritega. Röntgendifraktsioonmeetod jaguneb kaheks meetododiks. Bragg-Brentano meetodi korral saadakse difraktsioonipilt ainult hajunud kiirgusest [49] ja Fraunhoferi difraktsioonimeetodi korral saadakse vastav spekter objekti läbivast kiirgusest. Bragg-Brentano difraktsiooni puhul, kui naabertasanditelt hajunud kiirte käiguvahe võrdub täisarv-kordse lainepikkusega, siis sobiva langemisnurga Θ korral annavad vastavad kiired interferentsimaksimumi:

$$2 d \sin \Theta = n \lambda \quad (2.4.1.1)$$

kus

d – aatomtasandite vaheline kaugus,

Θ – langemisnurk,

n – täisarv,

λ – röntgenkiirguse lainepikkus.

Uuritavale objektile suunatakse kindla lainepikkusega elektromagnetkiirgus, mis erinevatelt aatomtasanditelt hajudes tekitab difraktsioonipildi (difrageerunud kiirguse intensiivsuse ruumiline jaotus). Difraktsioonipildi alusel koostatakse graafik teljestikus

intensiivsus vs. 2θ , millel avalduvate maksimumide asukohta järgi määratakse tahkise ühikraku mõõtmed ning difrakteerunud kiirguse intensiivsuse jaotust analüüsides saab määrata ühikrakus paiknevate aatomite koordinaadid.

2.4.2 Poorse materjali eripinna ja poorsuse määramine

Eripinna, pooride jaotuse ja teiste poorset materjali iseloomustavate suuruste leidmiseks kasutatakse Brunauer-Emmet-Teller meetodit (BET). Adsorbaadina kasutatakse lämmastikku, mis on segatud kindlas vahekorras heeliumiga. Adsorptsioon toimub vedela lämmastiku temperatuuril (heelium ei adsorbeeru) ning mõõdetakse adsorbeerunud gaasilise N_2 ruumala vastaval N_2 osarõhul (P/P_o):

$$\frac{P}{P_o} = \frac{P_{N_2}}{P_{N_2} + P_{He}} \quad (2.4.2.1)$$

kus

P – rõhk tasakaaluolekus,

P_o – küllastatud aururõhk,

P_{N_2} - N_2 osarõhk,

P_{He} – He osarõhk.

N_2 adsorptsioon tahkel ainel põhjustab gaasisegu kontsentratsiooni muutuse. Detekteerides gaasisegu kontsentratsiooni muutuse, leitakse adsorbeerunud N_2 hulk. Mõõtes adsorbeerunud N_2 ruumala erinevate N_2 kontsentratsioonide korral, saab koostatada adsorptsiooniisotermi, millest lähtudes on võimalik määrata mitmeid poorset ainet iseloomustavaid parameetreid: eripinna suurus, mikro- ja üldist poorsust, pooride jaotust nende ruumala või diameetri järgi jne.

Monomolekulaarse kihi ruumala V_{max} leitakse järgmise seose põhjal:

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_{max}C} + \frac{C-1}{V_{max}C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (2.4.2.2)$$

kus

V_a – adsorbeerunud N_2 ruumala,

V_{max} – maksimaalne N_2 ruumala, mis saab adsorbeeruda monomolekulaarse kihis,

C – on konstant, mis iseloomustab adsorptsiooni vabaenergiat.

Teades adsorbeerunud gaasimolekuli viriaalpindala saab suurusest V_{\max} lähtudes leida uuritud aine pindala ehk eripinna.

Pooride ruumala leidmiseks kasutatakse järgmist seost:

$$V_{tot} = \frac{V_{P/P_o=\max} \cdot d_{N_2^g}}{d_{N_2^{ved}}} \quad (2.4.2.3)$$

kus

V_{tot} – pooride üldine ruumala,

$V_{P/P_o=\max}$ - N_2 ruumala maksimaalsel N_2 osarõhul,

$d_{N_2^g}$ - gaasilise N_2 tihedus,

$d_{N_2^{ved}}$ - vedela N_2 tihedus.

2.4.3 Aatomjõumikroskoopia

Aatomjõumikroskoopia meetod - AJM (*atomic force microscope, AFM*) [50] võimaldab uurida materjali pinna topograafiat. AJM kombineerib uuritavat pinda Si_3N_4 teravikuga, mille pikkus on tavaliselt paar mikromeetrit ja diameeter 10 - 100Å. 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 põesoskaneeri abil põhjustavad teraviku ja objekti vahelised jõud vedrukonsooli üliväikese painde. See registreeritakse tavaliselt vedru tagaküljelt peegelduva laserkiire kõrvalekalde abil, mille registreerib positsioonitundlik fotodiod. 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 skaneeri z-telje suunalist pinget signaali allikana, saadakse objekti pinna topograafia kujutis konstantse jõu režiimis.

Pinnakaredus arvutatakse antud meetodi korral pinna topograafilistest andmetest:

$$R = \frac{S_{real}}{S_{geom}} \quad (2.4.3.1)$$

Kuna teravikmikroskoopias tegeldakse sageli suhteliselt siledate objektidega, siis erineb objekti reaalne pindala S_{real} tema geomeetrilisest pindalast S_{geom} tavaliselt suhteliselt vähe.

Seetõttu kasutatakse antud meetodi korral pinnakareduse iseloomustamiseks sagedamini pinna ruutkeskmistatud (R_{ms}) karedust.

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}} \quad (2.4.3.2)$$

kus

\bar{z} - andmepunktide keskmine kõrgus,

z_n - üksiku andmepunkti kõrgus vertikaalses skaalas,

N - andmepunktide koguarv.

3. Eksperimentaalne osa

3.1 Katoodi- ja elektrolüüdimerjalide valmistamine.

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): $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$

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

Katoodimaterjali $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ pulbri sünteesimiseks kasutati tahke faasi reaktsiooni meetodit [6,24,27-30,36,43,44,51]. Stõhhiomeetriselised kogused La_2O_3 (99.99% Alfa Aesar), SrCO_3 (99.9% Aldrich) ja Co_3O_4 (99.9% Aldrich) pulbreid homogeniseeriti ja peenestati kuulveskiga tsirkooniumoksiidist tiiglis vesikeskkonnas. Pärast 3 tundi [6] homogeniseerimist oksiidide segu kuivatati ja pressiti tablettideks, mida seejärel paagutati 1473 K juures 10 tundi, saavutamaks perovskiitset struktuuri. Paagutatud tabletid jahvatati uuesti ning korrati paagutustsükli. Kasutades röntgendifraktsioonanalüüsi meetodit veenduti perovskiitse struktuuri olemasolus sünteesitud komposiitoksiidides (joonis 1).

Elektrolüütide $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ja $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ sünteesimiseks kasutati samuti tahke faasi reaktsiooni meetodit [10,11,36,51], kasutades vastavaid okside: CeO_2 (99.9% Aldrich), Gd_2O_3 (99.9% Alfa Aesar) ja Sm_2O_3 (99.8% Fluka). Stõhhiomeetriselised kogused okside homogeniseeriti ja jahvatati 3 tundi ning paagutati 1473 K juures 10 tundi. Paagutatud elektrolüüditabletid jahvatati ning seejärel korrati paagutustsükli. Valmis elektrolüüdimerjali pulbrist pressiti rõhul $p = 20 \text{ kN cm}^{-2}$ tabletid läbimõõduga 2 cm ja paksusega 0.6 mm, mida seejärel paagutati 1473 K juures 10 tundi [36,51].

Kasutades sideainena etüülselluloosi ja solvendina tärpentiini, valmistati $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ pulbrist pasta. Saadud pasta kanti õhukese kihina 0.5 cm^2 suurusele alale $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ või $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ elektrolüüditableti ühel küljel [10,11,36,51]. Tablette kuumutati 1373 K juures 8 tundi sideaine eemaldamiseks ja vajaliku struktuuri tekitamiseks. I ja II poolelemendile teostati röntgendifraktsiooni struktuuranalüüs (Bragg-Brentano meetod) (joonis 1). Joonisel võime näha piike, mis annavad tunnistust LSCO perovskiitsest

struktuurist. Samuti on märgata Pt piigid, kuna katoodile oli kantud kontaktide võtmiseks õhuke Pt kiht. Röntgendifraktsioonuuringutest tuleb välja, et elektrolüüdimaterjalide puhul on tegemist toatemperatuuril kuubilise (Fm-3m) struktuuriga ja katoodimaterjali korral trigonaalse(R-3c) struktuuriga. Peale paagutamist 1373 K juures, lisandite piike ei täheldatud [36,51].

Poolelemetide komponentide (elektrolüüt, katood) eripinna, pooride suuruste jaotuse, mikropooride ruumala ja teiste poorsuskarakteristikute leidmiseks kasutati N₂ gaasi adsorptsioonil põhinevat BET-i (*Brunauer-Emmet-Teller*) meetodit, kasutades Gemini 2375 süsteemi (Micrometrics Inc.). BET-i meetodil saadud katoodimaterjalide eripinna väärtused on võrdlemisi suured (LSCO: $S_{\text{BET}} \geq 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ja LSCO-Ag: $S_{\text{BET}} \geq 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Enamus poore on läbimõõdus 15-18 Å (joonis 2). Lisaks uuriti materjale ka AJM meetodiga (joonis 3). Leiti, et elektrolüüdimaterjalides (Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} ja Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}) ei ole suurt karedust ning pind on suhteliselt homogeenne. Samuti näitas BET elektrolüüdimaterjalide korral väga madalaid eripinna väärtusi $S_{\text{BET}} \sim 0$. LSCO katoodimaterjal koosneb kerajatest osakestest diameetriga 1-2 µm (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 reaktsioonitsentrisse kolme faasi piirpinnal (kolmikpunkti). AJM meetodil saadud piirpinna profiilide analüüsist selgub, et elektrolüüdi (CGO) pind on suhteliselt sile võrreldes katoodi (LSCO) pinnaga. Sama järelduse võib teha niinimetatud AJM pinna karedusfaktorite väärtustest ($R = S_{\text{AJM}}/S_{\text{geom}}$) ning ka pinna ruutkeskmistatud kareduse R_{ms} väärtustest (S_{AJM} on AJM meetodil leitud materjali pindala ja S_{geom} on uuritava objekti geomeetiline pindala) [52-54].

III poolelemendi katoodimaterjali (La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-δ}) aktiveerimiseks kasutati Ag-osakesi [30]. Selleks immutati katoodimaterjali AgNO₃ vesilahusega ning seejärel kuumutati 1073 K juures 3 tundi [27] AgNO₃ lagundamiseks ja Ag-osakeste tekkimiseks. Lisaks eelpoolkirjeldatud röntgendifraktsioonuuringutel leitud piikidele esinesid III poolelemendi röntgendifraktsioonspektris ka Ag jooned, mis on heas kooskõlas kirjanduses olevate andmetega [36,51].

Elektrolüüditableti teisele küljele valmistati Pt abielektrood ja Luggin'i konstruktsiooniga sarnane Pt | poorne Pt | O₂ võrdluselektrood. Selleks kasutati spetsiaalset platinapastat, mida pärast pealekandmist kuumutati 1223 K juures 2 tundi. Pt | poorne Pt | O₂ võrdluselektrood valmistati elektrolüüditableti sees olevasse süvendisse, mis oli puuritud tableti valmistamise käigus. Vahemaa katoodi ja võrdluselektroodi vahel on väga väike (vähem kui $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$). Tänu õhukesele elektrolüüdi kihile ei ole potentsiaalihüppe väärtused

väga suured [36,51]. Poorse Pt abielektroodi pindala oli oluliselt suurem ($\geq 1.0 \text{ cm}^2$) kui katoodi pindala ($\approx 0.5 \text{ cm}^2$). Ühendamaks töö-, abi- ja võrdluselektroode mõõteaparatuuriga „liimiti“ platinapastaga neile platinatraadid. Elektrokeemilised mõõtmised teostati potentsiostaadil/galvanostaadil (tüüp 1287, SolartronTM) ja sagedusest sõltuvuse analüüsaatoril (tüüp 1260, SolartronTM). Vahelduvvoolusagedust muudeti vahemikus 500 kHz kuni 0.01 Hz ja vahelduvvoolu amplituud oli 5 mV. Sepkter mõõdeti 10 punkti sageduse dekaadi kohta.

3.2 Elektrokeemilise impedantsi sagedusest sõltuvused ja nende analüüs

Joonistel 4, 5 ja 6 on toodud I, II ja III poolelemendi Z', Z'' - ehk Nyquisti sõltuvused erinevatel temperatuuridel ja elektroodipotentsiaalil $\Delta E = 0$. Joonistelt on välja jäetud ülikõrgsageduslikku osasse jäävad induktsiooniefektid ($f > 50$ kHz), mis on tingitud kõrvalmõjudest ning elektrilistest häiretest. Keskmistel ja madalatel sagedustel (50 kHz – 0.01 Hz) on aga tegemist takistusliku ja mahtvusliku käitumisega, ning on märgata kahte poolkaart. Neile poolkaarte vastavad kaks karakterset ajakonstanti [36,45,46,51,55] ehk eksperimentaalset relaksatsiooniaega $\tau_{\text{exp}} = (2\pi f_{\text{max}})^{-1}$, mis on leitavad poolkaarte maksimumide sagedustest. Joonistelt 4, 5 ja 6 on näha, et nn. kõrgsageduslikud poolkaared on oluliselt väiksemad kui madalsageduslikud poolkaared. Kõrgsagedusliku poolkaare maksimumi sagedus sõltub ainult natuke temperatuurist ja ajakonstandid ($\tau_{\text{exp},1}$) vähenevad pisut temperatuuri tõustes. Kõrgsageduslik poolkaar iseloomustab tõenäoliselt makropoorse katoodimaterjali pinnal toimuvat adsorbeerunud hapniku O_{ads} ($O_2 \rightarrow 2O_{\text{ads}}$) ionisatsiooniprotsessi [36,51]. Lisaks sõltub $\tau_{\text{exp},1}$ ka teataval määral elektrolüüdi ning katoodi keemilisest koostisest, seega $\tau_{\text{exp},1}$ sõltub kolmikpunkti omadustest. Kõrgsagedusliku poolkaare algtõus sõltub samuti temperatuurist ning kõrgsageduslik polarisatsiooniline takistus R_{p1} (ehk kõrgsageduslik laenguülekanDETAKISTUS R_{p1}) väheneb oluliselt temperatuuri tõustes. Sellest võib järeldada, et madalamatel temperatuuridel viitab $\tau_{\text{exp},1}$ segakineetilisele protsessile. Hilisem detailne analüüs näitab, et lisaks aeglasele laenguülekanDESTAADIUMILE on aeglane ka massiülekanDESTAADIUM. Need tulemused on heas kooskõlas faasinurga sagedusest sõltuvustega (δ vs. $\log f$), kus I poolelemendil ja iseäranis II poolelemendil on miinimum kõrgsageduslikus osas ($100 < f < 1000$ Hz) (joonised 7 ja 8). III poolelemendi korral tundub see miinimum asuvat kõrgematel sagedustel $f > 1 \times 10^4$ Hz (joonis 9). Siledatel elektroodidel viitavad faasinurga väärtused -45° ja 0° vastavalt difusiooni ja laenguülekanDE poolt limiteeritud protsessidele [36,45,46,51,55]. Seega, mittehomoogeensetel pindadel faasinurga nõgusad poolkaared ($|\delta| < 45^\circ$) viitavad laenguülekanDE poolt limiteeritud protsessile [45,46,55]. Temperatuuri tõustes nn. kõrgsageduslikud poolkaared kaovad ning faasinurga negatiivsed väärtused vähenevad.

Z', Z'' - sõltuvuste madalsageduslike poolkaarte (joonis 4, 5 ja 6) kuju ja laius ning madalsageduslik polarisatsiooniline takistus R_{p2} sõltuvad märgatavalt temperatuurist ja elektrolüüdi koostisest. Temperatuuri alanemine põhjustab polarisatsioonilise takistuse R_{p2} suurenemise ning see on eriti märgatav III poolelemendi korral ehk elektroodi puhul, mille

LSCO pinnale on kantud Ag-osakesi. Madalsagedusliku protsessi eksperimentaalne relaksatsiooniaeg $\tau_{\text{exp},2}$ on mõnevõrra väiksem I poolelemendi korral, kui II poolelemendi puhul. $\tau_{\text{exp},2}$ sõltub katoodimaterjali omadustest ja omab mõnevõrra madalamaid väärtusi Ag-osakestega modifitseeritud katoodi korral. I poolelemendi märgatavalt väiksemad $|\delta|$ väärtused võrreldes II ja III poolelemendi vastavate väärtustega (joonised 7-9) näitab, et kõrvalekalle puhtast laenguülekande-mahhanismist on keskmistel töötemperatuuridel I poolelemendi korral väga väike. Võib öelda, et faasinurga absoluutväärtuste (I ja II poolelemendi korral on $\delta \geq -4^\circ$) vähenemine viitab sellele, et määravaks on „tõeline“ laenguülekande protsess. $\tau_{\text{exp},2}$ ja $|\delta|$ sõltuvuste võrdlemine lähtuvalt poolelementide koostisest näitab, et limiteeriva protsessi iseloom sõltub uuritavast süsteemist. Ainult väga kõrgetel temperatuuridel ($T > 973$ K) on Ag-osakeste katalüütiline efekt märgatav (ilmneb märgatav $|\delta|$ väärtuste vähenemine). Kui võrrelda δ väärtusi konstantsel temperatuuril, siis võib väita, et III poolelemendi korral on arvestatavam laenguülekandelimitatsiooni kõrvalekalle difusioonilimeeritud protsessi poole.

Z, Z' - sõltuvuste madalsagedusliku poolkaare kuju ja laius sõltuvad konstantsel temperatuuril elektroodi katoodsest polarisatsioonist ΔE (joonised 10-12). Madalsageduslik poolkaar muutub väiksemaks $|\Delta E|$ kasvades, mida võib seletada sellega, et katoodi ja tahke elektrolüüdi vahel massiülekandeprotsessi limitatsioon väheneb kõrgematel temperatuuridel ja elektroodipotentsiaalidel. Tõenäoliselt iseloomustab madalsageduslik poolkaar hapniku vahetusreaktsiooni gaasifaasist poorsesse katoodimaterjali ja aeglast transpordistaadiumit [25] (vakantside difusioon, O_{ads}^- difusioon pinnal, 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) [56] või O_{ads}^- migratsioon kolmikpunkti tahkes katoodimaterjalis). Katoodse polarisatsiooni suurenedes madalsageduslik polarisatsiooniline takistus R_{p2} väheneb, samas kui relaksatsiooniaja konstant $\tau_{\text{exp},2}$ on I ja II poolelemendi korral praktiliselt sõltumatu elektroodipotentsiaalst. III poolelemendi korral $\tau_{\text{exp},2}$ väheneb märgatavalt seoses negatiivse polarisatsiooniga, mis viitab aktiivse tsooni paksuse vähenemisele (ΔE) kasvamisel. Faasinurga absoluutväärtused vähenevad märgatavalt katoodse polarisatsiooni suurenedes (joonised 13 ja 14), mis viitab difusioonisarnase protsessi olemasolule väiksematel negatiivsetel polarisatsioonidel. Võimalik, et tegemist on laetud osakeste (O_{ads}^- anioonid) migratsiooniga. Kõrgematel temperatuuridel ($T > 973$ K) on elektroodipotentsiaali mõju Nyquisti kõverate ja faasinurga sagedusest sõltuvuste (joonis 15) kujule tühine. III poolelemendi korral konstantsel temperatuuril $\tau_{\text{exp},2}$ väheneb märgatavalt nii

negatiivse polarisatsiooni suurenedes kui ka temperatuuri suurenemisel konstantsel elektroodipotentsiaalil. Ag-osakeste lisamine katoodi pinnale suurendab eksperimentaalse relaksatsiooniaja väärtusi ning Ag-osakeste paiknemine transport (meso-) poorides, suurendab märgatavalt difusioonilist takistust. Ag-osakeste lisamine katoodi pinnale mõjub $\tau_{\text{exp},2}$ väärtustele ainult väga kõrgetel temperatuuridel, kus Ag-osakesed töötavad katalüsaatorina. I ja II poolelemendi korral on $\tau_{\text{exp},2}$ väärtused praktiliselt sõltumatud elektrolüüdi koostisest. $\tau_{\text{exp},2}$ iseloomustab põhiliselt protsesse LSCO pinnal ning LSCO pinna omadusi.

II ja III poolelemendi (joonis 11 ja 12) kõrgsageduslik järjestikune takistus Z' ($\omega \rightarrow \infty$) on praktiliselt sõltumatu elektroodi polarisatsioonist ΔE . Z' ($\omega \rightarrow \infty$) väärtustest leitakse elektrolüüdi takistus R_{ex} ($R_{\text{ex}} = Z'(\omega \rightarrow \infty)$). Väike Z' ($\omega \rightarrow \infty$) väärtuste vähenemine katoodi polarisatsiooni kasvades (joonis 10) I poolelemendi korral, viitab segajuhtivusmehhanismile katood | elektrolüüt piirpinnal kõrgematel sagedustel kui 5000 Hz ja madalamatel temperatuuridel. On kindlaks tehtud, et O^{2-} ülekandekiirus kolmikpunktist tahkesse elektrolüüti on limiteeritud elektronide defitsiidiga reaktsioonitsoonis ning seega negatiivse polarisatsiooni kasv tõenäoliselt soodustab O^{2-} ionide vahetusprotsessi (nn. surface exchange process) tahkesse elektrolüüti [34-38].

3.3 Elektrokeemilise impedantsi sagedusest sõltuvuste modelleerimine

Eksperimentaalsete andmete (joonised 4-15) modelleerimiseks kasutati mittelineaarse regressioonanalüüsi meetodit, hinnates veafunktsiooni χ^2 ja ruutkeskmine hälve Δ^2 väärtusi ning üksikute parameetrite väärtusi ja nende suhtelisi vigu (%). Modelleerimiseks kasutati Zview 2.2 nimelist tarkvara [45,46,55].

Esimeses lähenduses võib joonistel 4-15 esitatud sõltuvusi modelleerida joonisel 16a esitatud skeemiga, kus R_{ex} on ahela järjestikune aktiivtakistus ($R_{ex} \equiv Z'(\omega \rightarrow \infty)$; II ja III poolelemendi korral ei sõltu elektrodipotsiaalid); CPE_1 , R_1 , CPE_2 ja R_2 on vastavalt nn. kõrgsageduslikud ja madalsageduslikud konstantse faasinihke elemendid ja laenguülekanne takistused. Fraktsionaalse eksponendi väärtuste $\alpha_1 \approx 1.0$ korral võib CPE_1 elemendi asendada kaksikkihi mahtuvusega C_1 . Väga väikesed R_1 ja faasinurga väärtused kõrgsagedusliku poolkaare kohta näitavad, et määravaks protsessiks on laengu ülekandeprotsess ($f > 100$ Hz ja $T > 873$ K). Lähtuvalt Z' , Z'' - sõltuvuste kujust võib I ja III poolelemendi korral väita ($T > 873$ K; $f < 100$ Hz), et madalsageduslik protsess on segakineetilise käitumisega ja ekvivalentskeemi (joonis 16) võib lihtsustada. Impedantsi karakteristikutele avaldab elektrilise kaksikkihi mahtuvus C_1 märgatavat mõju ainult temperatuuridel $T \leq 823$ K. Määravaks protsessiks temperatuuridel üle 873 K ja kõrgematel sagedustel kui 100 Hz, on laenguülekandeprotsess ja I poolelemendi kõrvalekalle segakineetilisest käitumisest on väga väike. Temperatuuridel alla 823 K on tõenäoliselt tegemist segakineetiliste protsessidega.

Madalsagedusliku poolkaare fraktsionaalse eksponendi väärtused $\alpha_2 < 0.5$ viitavad sellele, et CPE_2 käitub kui Warburgi tüüpi difusiooniline impedants. Seetõttu võib madalatel sagedustel CPE_2 elemendi vahetada Warburgi elemendi vastu (joonis 16b). Ekvivalentskeemi (b) kasutamisel saadi väga väikesed χ^2 funktsiooni väärtused ($\chi^2 < 2 \times 10^{-5}$). Kuna fraktsionaalse eksponendi α_2 väärtused on madalamad kui 0.5 (joonis 17) siis tundub, et madalsageduslik poolkaar kirjeldab laenguülekanne ja difusiooni poolt limiteeritud segakineetilist protsessi, mille käigus leiab aset O^{2-} adsorptsioon. Tuleb märkida, et α väärtused, mis on madalamad kui 0.5, viitavad uuritud süsteemis kõrvalekaldele nn. anomaalse piirilise difusiooni mudeli suunas ja I, II ja III poolelemendi jaoks osutub nn. Warburgi üldistatud difusioonilise impedantsi mudel põhjendatuks [45,46,55,57-60]. I poolelemendil on temperatuuridel alla 873 K α_2 väärtused ligikaudu 0.5. Seetõttu on redutseerumis protsess I poolelemendi korral väga lähedane aeglase difusiooni poolt

limiteeritud redutseerumisprotsessi mehhanismile. Antud tulemus on heas kooskõlas faasinurga δ sageduse sõltuvustest saadud tulemustega.

Difusiooniline takistus R_D suureneb järjekorras I poolelement \leq II poolelement $<$ III poolelement (joonis 18). Kõikide uuritud poolelementide korral on suurimad R_D väärtused väikestel katoodsetel polarisatsioonidel ($|\Delta E| < 0.1V$). I ja II poolelemendi korral on konstantsel temperatuuril, kui temperatuur on üle 1023 K, ainult väike R_D sõltuvus elektrodipotsiaalst ning R_D pisut kasvab temperatuuri vähenedes. Kuid III poolelemendi korral difusiooniline takistus R_D suureneb märgatavalt temperatuuri alanedes. Madalamatel temperatuuridel ($T \leq 973$ K) R_D ja α_2 vähenevad negatiivse polarisatsiooni kasvades. 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 $III > II \geq I$ (joonis 19). 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 elektrodipotsiaalst konstantsel temperatuuril ja sellest tulenevalt väheneb märgatavalt negatiivse polarisatsiooni suurenemisega efektiivne rektsioonikihi paksus). Kõrgematel temperatuuridel sõltub τ suheliselt vähe elektrodipotentsiaalst. Tuleb märkida, et efektiivne difusioonikoefitsient D peaks vähenema temperatuuri vähenedes ja tavaliselt on $\log D$ temperatuurisõltuvus lineaarne [26,27]. Seetõttu R_D ja τ väärtused konstantsel temperatuuril ja erinevatel potentsiaalidel, viitavad sellele, et massiülekandepotsess on oma olemuselt väga komplitseeritud ja lisaks tavalisele difusioonile võib madalamatel temperatuuridel ilmned O_{ads}^- difusioon katodi pinnal, nn. Knudseni difusioon [56] või oksiidioonide migratsioon.

Massiülekandepotsessile (põhiliselt difusiooni sarnane protsess) vastav aktivatsioonienergia A_D (saadakse $\log(R_D^{-1})$, T^{-1} - sõltuvustest) sõltub poolelemendi koostisest (A_D kasvab poolelementide järjestuses vastavalt $II \leq I < III$; I ja II poolelemendi jaoks on A_D väärtused vastavalt 0.87 eV ja 0.7 eV ($\Delta E = 0$)) ning elektroodi polarisatsioonist, vähenedes mõnevõrra I ja II poolelemendi korral $|\Delta E|$ kasvades. III poolelemendi korral, aga väheneb A_D märkimisväärselt negatiivse polarisatsiooni kasvades ($A_D = 1.25$ eV ($\Delta E = 0V$) ja $A_D = 0.7$ eV ($\Delta E = -0.5V$)).

Modelleerimise andmetest lähtuvalt võib öelda, et II ja III poolelemendi korral on kõrgsageduslik järjestikune takistus R_{ex} peaaegu sõltumatu elektroodi polarisatsioonist, mis näitab, et kõikides uuritud temperatuuri- ja potentsiaalivahemikes on tahkes elektrolüüdis

valdavalt tegemistioonjuhtivusega ja katoodis elektronjuhtivusega [3-12,61]. I poolelemendi korral sõltub R_{ex} madalatel temperatuuridel mõnevõrra elektroodi polarisatsioonist, mis annab tunnistust sellest, et kõrgematel sagedustel on katoodimaterjal või katood | elektrolüüt piirpinnal tegemist segajuhtuvusega (elektron- jaioonjuhtivus). Joonisel 20 on toodud $\log \sigma_{ex}$, T^{-1} - sõltuvused (σ_{ex} on kõrgsageduslik juhtivus ja on leitav seosest $\sigma_{ex} = R_{ex}^{-1}$) potentsiaalil $\Delta E = 0$. Antud sirgete tõusust leitud aktivatsioonienerga väärtused $A_{ex} < 0.8$ eV kirjeldavad elektrolüüt | katood piirpinnal toimuvat laenguülekandeprotsessi. Aktivatsioonienerga A_{ex} väheneb poolelementide järjestuses $III > I > II$. A_{ex} kirjeldab tõenäoliselt elektrolüüt | katood piirpinnal toimuvat hapniku ülekandeprotsessi ja tema väärtusi ei tohiks esimeses lähenduses seostada piirpinnal toimuvate keemiliste või elektrokeemiliste reaktsioonidega [60,61]. Tuleb rõhutada, et siinkohal ei valitse aga erinevate autorite töödes üksmeel, kuna mõnede autorite arvates on hapniku ülekandekiirus tahkese elektrolüüti limiteeritud elektronide defitsiidiga kolmikpunktis ja seega negatiivne polarisatsioon võib hapniku ionide ülekandekiirust oluliselt mõjutada [62-64].

Kõrgsageduslik laenguülekandeaktiivsus R_1 sõltub nii temperatuurist kui ka elektroodi polarisatsioonist ΔE . Temperatuuri kasvades, konstantsel potentsiaalil, R_1 väheneb peaaegu eksponentsiaalselt. Efektive termilise aktivatsiooni olukorras ($T > 1000$ K) on R_1 praktiliselt sõltumatu elektroodi polarisatsioonist ΔE . Erinevalt II poolelemendist, on I ja II poolelemendil võimalik kõrgsageduslikku protsessi modelleerida ainult madalatel temperatuuridel ($T < 873$ K).

Kõrgsagedusliku kaksikkihi mahtuvuse C_1 väärtused muutuvad vastupidiselt temperatuuri muutusele, mis on heas kooskõlas klassikalise elektrokeemia arusaamadega füüsikalise adsorptsiooni kohta [37,45]. Madalamatel temperatuuridel ($T \leq 823$ K) I ja II poolelemendi korral C_1 väärtused kasvavad negatiivse polarisatsiooni kasvades, mida võib seletada negatiivselt laetud oksiidionide adsorptsiooniga elektroodi pinnal või absorptsiooniga elektroodimaterjalil. Kõrgematel temperatuuridel ($T > 923$ K) C_1 praktiliselt ei sõltu elektroodi polarisatsioonist ΔE . Madalsageduslik kaksikkihi mahtuvus C_2 omab mõnevõrra kõrgemaid väärtuseid kui C_1 , mida võib seletada vahelduvvoolu suuremast „läbitungimisulatuses“ nanopoorse materjali ja oksiidionide adsorptsiooniga nanopoorides ning ka katoodi pooljuhtivate omadustega [52]. Madalsageduslik kaksikkihi mahtuvus C_2 on väga tundlik katoodimaterjali pinna koostise suhtes ja väheneb poolelementide järjestuses: $II \geq I > III$ (joonis 21). I ja II poolelemendi väga suuri C_2 väärtusi võib seletada katoodimaterjali suurema eripinna ja poorsema struktuuriga, võrreldes Ag-

osakestega modifitseeritud katoodiga. I ja II poolelemendi korral sõltub C_2 suhteliselt vähe elektroodi polarisatsioonist ja tundub, et mõõdukalt negatiivsetel polarisatsioonidel on C_2 sõltuvustel väike miinimum. III poolelemendi korral C_2 väheneb süstemaatiliselt negatiivse polarisatsiooni kasvades, mis on tingitud oksiidioonide tõukumisest negatiivselt laetud pinnalt.

II ja III poolelemendi korral madalsageduslik paralleelne laenguülekanDETAKISTUS R_2 (joonis 22) sõltub elektroodi polarisatsioonist ΔE suhteliselt vähe ($T > 873$ K). Ag-osakestega modifitseeritud katoodimaterjali (III poolelement) puhul on R_2 väärtused oluliselt suuremad kui modifitseerimata LSCO katoodide puhul ($T \leq 873$ K). Kõrgematel temperatuuridel kui 1023 K on R_2 praktiliselt sõltumatu elektroodi katoodsest polarisatsioonist. Uuritud poolelementide väga madalad R_2 väärtused viitavad sellele, et katoodimaterjalis on laenguülekanDEPROTSESS kiirem kui massiülekanDEPROTSESS (ehk difusiooni-sarnane protsess, joonis 19). R_{ex} , R_1 , R_2 ja R_D väärtused sõltuvad madalamatel temperatuuridel märkimisväärselt katoodimaterjali koostisest ning ka pooride struktuurist, mida kinnitab BET andmete ja modelleerimisandmete paralleelne analüüs..

Võrreldes I ja II poolelemendi modelleerimise andmeid selgub, et temperatuuridel alla 873 K, sõltuvad R_1 ja R_2 mõnevõrra elektrolüüdi keemilisest koostisest (ehk kolmikpunkti mõju avaldub madalatel temperatuuridel), kuid C_1 ja C_2 praktiliselt ei sõltu elektrolüüdi keemilisest koostisest. III poolelemendi korral on madalsageduslikud parameetrid R_2 , Z_w ja R_D oluliselt suuremad kui I ja II poolelemendi korral, millest võib järeldada, et Ag-osakeste lisamine transport- ja mesopooridesse suurendab uuritavas süsteemis difusioonilist takistust.

3.4 Aktivatsioonienergia

Polarisatsioonilised takistused (R_p) määrati Z', Z'' - sõltuvuste mahuvuslikest osadest (joonised 4-6 ja 10-12), leides madal- ja kõrgsageduslike poolkaarte alla jäävate aktiivtakistuste väärtused. R_p võimaldab hinnata kogu katoode protsessi takistust, võttes arvesse nii oomilist takistust ja faradi protsessi aktivatsioonitakistust kui ka massitranspordi limitatsioone [46]. II poolelemendi puhul on R_p väärtused temperatuuril 973 K alla $0.2 \Omega \text{ cm}^2$ ja temperatuuril 773 K $25 \Omega \text{ cm}^2$. I poolelemendi korral on vastavad väärtused pisut suuremad. III poolelemendi korral on keskmistel temperatuuridel ($T \leq 973 \text{ K}$) R_p väärtused oluliselt suuremad teistest uuritud poolelementidest. Ainult temperatuuridel üle 973 K võib täheldada märkimisväärset R_p väärtuste vähenemist. Nagu varem märgitud, on see põhiliselt tingitud väga suurtest difusioonilistest takistustest III poolelemendis võrreldes teiste uuritud poolelementidega. Modelleerimise andmeid kasutades on võimalik leida polarisatsioonilise takistuse väärtusi nii kõrgsagedusliku (R_{p1}) kui ka madalsagedusliku protsessi (R_{p2}) jaoks. Kasutades R_p , R_{p1} ja R_{p2} väärtusi arvutati üldine katoode reaktsiooni juhtivus σ_t (leiti R_p väärtustest), kõrgsageduslik juhtivus σ_1 (leiti R_{p1} väärtustest) ja madalsageduslik juhtivus σ_2 (leiti R_{p2} väärtustest). Lineaarsetest $\log \sigma_i, T^{-1}$ - sõltuvustest (nn. Arrhenius' e sõltuvused; joonised 23 ja 24) (sarnased sõltuvused koostati ka σ_1 ja σ_2 kohta) leiti aktivatsioonienergia väärtused (joonis 25). I poolelemendil on vastavad aktivatsioonienergiad järgmised ($\Delta E = -0.1 \text{ V}$): $A_t = 1.10 \text{ eV}$, $A_1 = 1.18 \text{ eV}$ ja $A_2 = 1.03 \text{ eV}$ (A_t on kogu protsessi aktivatsioonienergia; A_1 ja A_2 on vastavalt kõrgsagedusliku- ja madalsagedusliku protsessi aktivatsioonienergia). Aktivatsioonienergiate väärtused vähenevad märgatavalt katoode polarisatsiooni suurenedes. III poolelemendi jaoks saadi mõnevõrra väiksemad A_t , A_1 ja A_2 väärtuste sõltuvused elektroodi polarisatsioonist. III poolelemendi korral saadud $A_t = 1.24 \text{ eV}$ väärtus on heas kooskõlas CGO | LSCFO + Ag poolelemendi kohta saadud andmetega ($A_t = 1.04 \text{ eV}$) [30]. Need aktivatsioonienergiad on heas kooskõlas $\log(R_D^{-1}), T^{-1}$ - sõltuvustelt saadud A_D väärtustega. Seega võib väita, et madalsageduslik poolkaar kirjeldab põhiliselt massiülekandeprotsessi, milleks on tõenäoliselt elektrokeemiliselt aktiivsete hapniku O_{ads}^- osakeste difusioon reaktsioonitsooni (st. põhiliselt kolmikpunkti).

3.5 Kronoamperomeetrilised sõltuvused ja laenguülekandekoeffitsiendid

Mõned tüüpilised kronoamperomeetrilised kõverad (ehk voolutihedus, aeg (i_c, t -) sõltuvused) on esitatud joonisel 26. Antud jooniselt võib näha, et i_c , t - sõltuvuste kuju sõltub temperatuurist. Madalatel temperatuuridel ($T < 823$ K) ja väikestel aja väärtustel ($t < 2.0$ s) i_c väheneb ajas, aga i_c suureneb ajas kui $T > 823$ K. Alates $t > 5.0$ s muutuvad i_c väärtused stabiilseks. i_c , t -sõltuvuste kuju sõltub mõnevõrra tahke elektrolüüdi keemilisest koostisest ning madalamatel temperatuuridel on CSO elektrolüüdil baseeruva poolelemendi voolutugevuse väärtused märgatavalt suuremad kui CGO elektrolüüdil baseeruva poolelemendi korral, mis viitab sellele, et kolmikpunkti omadused mõjutavad oluliselt i_c väärtusi.

Madalamatel temperatuuridel i_c väärtuste vähenemine ($t < 2.0$ s) viitab sellele, et hapniku redutseerumiskiirkond on seotud LSCO katoodimaterjali, CGO või CSO elektrolüüdimaterjali ning gaasifaasi kokkupuutepunkti (kolmikpunkti)omadustega ($T < 823$ K). Süsteemide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta} + \text{YSZ} \mid \text{YSZ}$ ja $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta} + \text{YSZ} \mid \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMO) korral [41] leiti samuti, et katodi- ja elektrolüüdimaterjali keemiline koostis avaldab olulist mõju i_c , t - sõltuvuste kujule. Need andmed viitavad sellele, et madalamatel temperatuuridel kui 873 K toimub redutseerumisreaktsioon põhiliselt kolmikpunktis ning katoodimaterjali pinnal toimuv redutseerumisreaktsioon avaldab suhteliselt väikest mõju üldisele katoodsele reaktsioonile.

Kõrgematel temperatuuridel, aga ei ole aktiivne piirkond tõenäoliselt limiteeritud kolmikpunktide omadustega. Hapniku vakantside kontsentratsiooni tõstmine katoodimaterjalis suurendades negatiivset polarisatsiooni ja temperatuuri, suurendab „laetud osakeste“ difusiooni (ehk massiülekannet), mis viib katalüütilise aktiivsuse suurenemisele. Sarnane mehhanism on tuvastatud ka $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3 + \text{YSZ} \mid \text{YSZ}$ poolelemendi korral [44] ja seda on seletatud katoodimaterjali segajuhtivusega.

Joonistel 23 – 26 esitatud andmed on heas kooskõlas laenguülekandekoeffitsiendi α_c väärtustega. α_c väärtused leiti Tafeli sõltuvuste (ehk $\eta_c, \log i_c$ - sõltuvused; η_c on ülepinge) (joonis 27) tõusust. Arvutatud α_c väärtused on esitatud joonisel 28. I ja II poolelemendi korral on α_c väärtused mõnevõrra kõrgemad kui 0.5, mis viitab segakineetilisele mehhanismile (limiteerivaks on nii difusioon kui ka laenguülekanne). III poolelemendi korral on $\alpha_c > 0.5$, kui $T < 873$ K ning α_c väärtused vähenevad temperatuuri kasvamisel ($\alpha_c \approx 0.5$, kui $T = 1023$ K). Kuna $\alpha_c = 0.5$ väärtus on omane metalsetele elektroodidele, siis võib väita, et hapniku

redutseerimine leiab aset põhiliselt Ag-osakestel. Kõigi uuritud poolelementide korral, kõrgematel temperatuuridel ($T > 823$ K), aset leidev α_c väärtuste vähenemine temperatuuri tõustes, viitab difusioonlimiteeritud protsessi nihkumisele laenguülekande poolt limiteeritud protsessi suunas temperatuuri kasvamisel ($\alpha_c = 1.0$ ja $\alpha_c = 0.5$ annavad tunnistust vastavalt difusiooni ja laenguülekande staadiumite poolt limiteeritud protsessidest [37,41,44]). Tafeli sõltuvustest saadud vahetusvoolu tihedus i_0 suureneb temperatuuri kasvuga ja on I ja II poolelemendi korral, konstantsel temperatuuril, suurem kui III poolelemendi korral.

3.6 TOKE poolelementide elektrokeemiliste karakteristikute ajaline sõltuvus

Joonistel 29 ja 30 on I poolelemendi erinevatele eksploatatsiooniaegadele vastavad Z', Z'' - sõltuvused madalatel katoodsetel polarisatsioonidel ($\Delta E = -0.1$ V). Sarnased sõltuvused konstantsel potentsiaalil leiti ka teiste poolelementide jaoks (joonis 31). Eksperimentaalsetest tulemustest lähtuvalt võib öelda, et kõrgemal temperatuuridel ($T \geq 873$ K) Z', Z'' - kõverate kuju (joonis 30) ei sõltu praktiliselt ajast (I ja III poolelementi kuumutati orienteeruvalt 4600 tunni vältel ja selle aja jooksul tehti vähemalt 30 termilist tsüklit). Samuti ei sõltu praktiliselt ajast kõikide uuritud poolelementide korral kõrgsageduslik järjestikune takistus R_{ex} (joonis 32).

Z', Z'' - kõverate mahtvuslikke osi, konstantsel potentsiaalil ja erinevatel eksploatatsiooniaegadel, kasutati üldise polarisatsioonilise takistuse R_p väärtuste leidmiseks (joonis 33). Madalamatel temperatuuridel ja katoodi polarisatsioonidel R_p väärtused suurenevad pisut eksploatatsiooniaja kasvades. Keskmistel negatiivsetel polarisatsioonidel ($\Delta E \leq -0.2$ V) ja keskmistel temperatuuridel ei sõltu R_p väärtused praktiliselt eksploatatsiooniajast. Kõrgemal temperatuuridel ($T \geq 873$ K) polarisatsiooniline takistus mõnevõrra väheneb eksploatatsiooniaja kasvades. Polarisatsioonilise takistuse R_p ajaline stabiilsus on mõnevõrra parem I ja II poolelemendi korral kui III poolelemendil. Tingitud on see ilmselt sellest, et III poolelemendi katoodimaterjali pinnal toimub pikemaajalisel eksploatatsioonil Ag-osakeste ümberstruktureerumine. Z', Z'' - kõverate modelleerimisest selgub, et kõrgemal temperatuuridel ($T \geq 823$ K) on difusiooniline takistus R_D (joonis 43) ja fraktsionaalne eksponent α_w praktiliselt sõltumatu eksploatatsiooniajast. Madalamatel temperatuuridel ($T \leq 773$ K) on I ja II poolelemendi puhul märgata väikest R_D ja α_w väärtuste vähenemist, kuid märgatavam R_D ja α_w väärtuste vähenemine leiab aset III poolelemendi korral. Kõrgemal temperatuuridel ($T \geq 823$ K) on paralleelne laenguülekanDETakistus R_2 praktiliselt sõltumatu eksploatatsiooniajast ja madalamatel temperatuuridel ($T \leq 773$ K) R_2 väärtused pisut suurenevad ajas (joonis 35).

Saadud andmete alusel konstrueeriti ka Arrheniuse ja Tafeli sõltuvused erinevatel eksploatatsiooniaegadel. Aktivatsioonienergia ainult natuke suureneb ajas (5%, kui $|\Delta E| < 0.1$ V). Madalamatel polarisatsioonidel vahetusvoolutihedus i_0 suureneb (~10%) ajas, kuid see sõltuvus on väike kõrgemal polarisatsioonidel ($|\Delta E| \geq 0.2$ V). Hapniku redutseerumise ülekanDEkoefitsient α_c on praktiliselt sõltumatu eksploatatsiooniajast. Detailsem võrdlus

näitab, et III poolelemendi korral sõltuvad üldise laenguülekandeprotsessi aktivatsioonienergia A_t , vahetusvoolutihedus i_0 ja ülekandekoefitsient α_c rohkem ajast, kui vastavad parameetrid teiste poolelementide korral.

4. Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti poolelementide $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (I), $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (II) ja $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}\text{-Ag}$ (III) elektrokeemilist käitumist impedantspektroskoopia, kronoamperomeetria ja tsüklilise voltamperomeetria meetoditega.

Röntgendifraktsioonmeetodiga tehti kindlaks vajalike kristallstruktuuride olemasolu elektrolüüdi- ja katoodimaterjalides. AJM ja BETi meetodeid kasutades leiti, et katoodimaterjali pind on tunduvalt suurema karedusega kui elektrolüüdimaterjali pind, sisaldades nii mikro- kui makropoore, samal ajal kui elektrolüüdimaterjal omab väga väikeseid poorsuse ja eripinna väärtusi ($S_{\text{BET}} \sim 0$) võrreldes katoodimaterjaliga ($S_{\text{BET}} \geq 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ LSCO ja $S_{\text{BET}} \geq 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ LSCO+Ag).

Poolelementide impedantspektroskoopia andmete analüüsimisel saadud tulemustest selgub, et madalamatel temperatuuridel ja elektroodi polarisatsioonidel on valdavalt tegemist segakineetiliste protsessidega. Z' , Z'' - sõltuvustel on märgatavad kaks poolkaart, mis viitavad nn. kõrgsageduslikule ja madalsageduslikule protsessile. Kõrgsageduslikule poolkaarele vastava relaksatsiooniaja $\tau_{\text{exp},1}$ väärtused vähenevad pisut temperatuuri tõustes ning lisaks sõltub $\tau_{\text{exp},1}$ ka teataval määral elektrolüüdi ning katoodi pinna koostisest, seega $\tau_{\text{exp},1}$ sõltub kolmikpunkti omadustest. Kõrgsageduslik polarisatsiooniline takistus R_{p1} (ehk kõrgsageduslik summaarne laenguülekandetakistus R_{p1}) väheneb oluliselt temperatuuri tõustes. Madalsageduslikule poolkaarele vastava summarse polarisatsioonilise takistuse R_{p2} väärtused suurenevad oluliselt temperatuuri alanemisel ja eriti märgatav on see III poolelemendi korral. $\tau_{\text{exp},2}$ sõltub katoodimaterjali omadustest ja omab mõnevõrra madalamaid väärtusi Ag-osakestega modifitseeritud katoodi korral, samuti on $\tau_{\text{exp},2}$ väärtused madalamad $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ elektrolüüdi puhul. Faasinurga suhteliselt madalad negatiivsed väärtused ($|\delta| < 45^\circ$) kõrgematel temperatuuridel ja $|\Delta E|$ kasvamisel, viitavad põhiliselt laenguülekande poolt limiteeritud protsessile. Faasinurga väärtuste oluline sõltuvus elektroodi polarisatsioonist viitab komplitseeritud massiülekandeprotsessi olemasolule, milleks on ilmselt laetud hapniku osakeste (O_{ads}^- anioonid) difusioon või migratsioon. Leiti, et kõrgsageduslik protsess katoodi ja tahke elektrolüüdi vahel (O^{2-} transport) sõltub nii temperatuurist kui ka mõnevõrra elektroodipotentsiaalidest. Summarset katoodset protsessi iseloomustavate polarisatsiooniliste takistuste R_p väärtused suurenesid reas II poolelement < I poolelement < III poolelement.

Z', Z'' - sõltuvuste modelleerimisest selgus, et kõrgsageduslik järjestikune takistus R_{ex} , kõrgsageduslik laenguülekanDETAKISTUS R_1 , madalsageduslik paralleelne laenguülekanDETAKISTUS R_2 ja difusiooniline takistus R_D sõltuvad märkimisväärselt madalamatel temperatuuridel katoodimaterjali koostisest, mis viitab sellele, et tahkeoksiidkütuselementide katoodimaterjalide puhul mängib väga olulist rolli pooride struktuur ja keemiline koostis. Samuti leiti, et temperatuuridel alla 873 K, R_1 ja R_2 sõltuvad mõnevõrra elektrolüüdi omadustest (ehk kolmikpunkti keemilise koostise mõju avaldub põhiliselt madalamatel temperatuuridel), kuid C_1 ja C_2 praktiliselt ei sõltu elektrolüüdi keemilisest koostisest.

Aktivatsioonienergia väärtuste vähenemine seoses negatiivse polarisatsiooni suurenemisega ja laenguülekanDE koeftsiendi väärtused $\alpha_c > 0.5$ viitavad sellele, et lisaks laenguülekanDE protsessile on limiteerivaks ka elektrokeemiliselt aktiivsete osakeste massiülekanDE protsess, mis on heas kooskõlas Z', Z'' - kõverate modelleerimisest saadud andmetega.

Leiti, et III poolelemendi korral Ag-osakeste paiknemine transportpoorides suurendab oluliselt difusioonilist takistust võrreldes teiste uuritud poolelementidega ning III poolelemendi korral on arvestatavam kõrvalekalle laenguülekanDE limitatsioonist difusioonilimeeritud protsessi suunas. Samas leiti, et Ag osakeste lisamine katoodimaterjali suurendas katoodi katalüütilist aktiivsust kõrgematel temperatuuridel.

Poolelementide elektrokeemiliste parameetrite ajalise sõltuvuse andmed näitavad, et erinevad parameetrid ei sõltu eksploatatsiooniajast või sõltuvad suhteliselt vähe. Mõnevõrra halvem elektrokeemiliste parameetrite stabiilsus tuvastati Ag-osakestega modifitseeritud katoodi korral, mis on ilmselt tingitud Ag-osakeste ümberstruktureerumisest katoodi pinnal pikaajalisel kuumutamisel. Lähtuvalt ajalise stabiilsuse uuringutest võib väita, et uuritud poolelemente võib kasutada keskmistel temperatuuridel töötavate tahkeoksiidkütuselementide edaspidisel väljatöötamisel.

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), $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Sys 2) and $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}\text{-Ag}$ clusters (Sys 3) have been studied by electrochemical impedance, cyclic voltammetry and chronoamperometric methods at various electrode polarisations ΔE and temperatures T .

The characteristics cathode and electrolyte materials were determined by X-ray diffraction method, which provided the perovskite and fluorite type structures for 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 material surface, and the cathode material contains micro- and macropores ($S_{\text{BET}} \geq 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $S_{\text{BET}} \geq 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for LSCO-Ag cathode). The surface structure of the solid electrolytes seems to be comparatively homogeneous and the very low values of specific surface area have been obtained ($S_{\text{BET}} \sim 0$).

The analysis of impedance characteristics shows that the kinetically mixed process (slow mass transport and electron transfer steps) seems to take place at the cathode | electrolyte interface in air at $773 \leq T \leq 1173 \text{ K}$. There are at least two arcs in the complex impedance plane (Z'' , Z' -) plots, indicating the possibility of two separate processes with different time constants. The time constant of the high-frequency arc ($\tau_{\text{exp},1}$) decreases very slightly with increasing temperature and $\tau_{\text{exp},1}$ depends somewhat on the electrolyte composition as well as on the surface composition of the cathode. Thus $\tau_{\text{exp},1}$ depends on the three-phase-boundary characteristics. The high-frequency polarisation resistance R_{p1} (i.e. total high-frequency charge transfer resistance) decreases noticeably with increasing temperature. The decrease in temperature causes the increase of the polarisation resistance R_{p2} of the low-frequency process and this phenomenon is more pronounced for Sys 3. $\tau_{\text{exp},2}$ depends on the cathode material composition and $\tau_{\text{exp},2}$ shifts toward lower values for the cathode modified with the Ag-clusters. $\tau_{\text{exp},2}$ value is somewhat lower for semicell based on $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte than for semicell based on $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte. The low absolute values of phase angle ($|\delta| < 45^\circ$) at $T > 823 \text{ K}$ indicate the charge transfer limited process. At $T < 773 \text{ K}$ the absolute values of the phase angle noticeably decrease with increasing the cathode polarisation, indicating that, in addition to the diffusion-like process, the slow faradaic charge transfer process is possible. The total cathode polarisation resistance R_p increases in the order Sys 2 < Sys 1 < Sys 3.

The remarkable dependence of the high-frequency series resistance R_{ex} , high-frequency charge transfer resistance R_1 , low-frequency parallel charge transfer resistance R_2 and diffusion resistance R_D on the composition of the cathode material at lower temperature indicates the noticeable influence of the pore structure (pore size distribution function) of the cathode on the solid oxide fuel cell characteristics. At $T < 873$ K, R_1 and R_2 somewhat depend on the electrolyte characteristics, i.e. three phase boundary is active at lower temperature, but C_1 and C_2 are practically independent of the chemical composition of the electrolyte.

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 deposition of Ag onto the cathode surface increases the relaxation time constant and catalytical activity (only at $T > 923$ K), but the addition of the Ag clusters into the transport (meso-) pores increases noticeably the total impedance, (i.e. mainly diffusion resistance) and the deviation of experimental system from the purely charge-transfer-limited step toward diffusion-limited process (i.e. mass transfer process).

The operation time stability test results show that electrochemical characteristics for half-cells have good stability during long operation times. More pronounced dependence of the electrochemical characteristics on operation time is possible for the Sys 3, where the restructuring of the Ag clusters takes probably place on the LSCO surface during the long-duration O_2 reduction process. 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

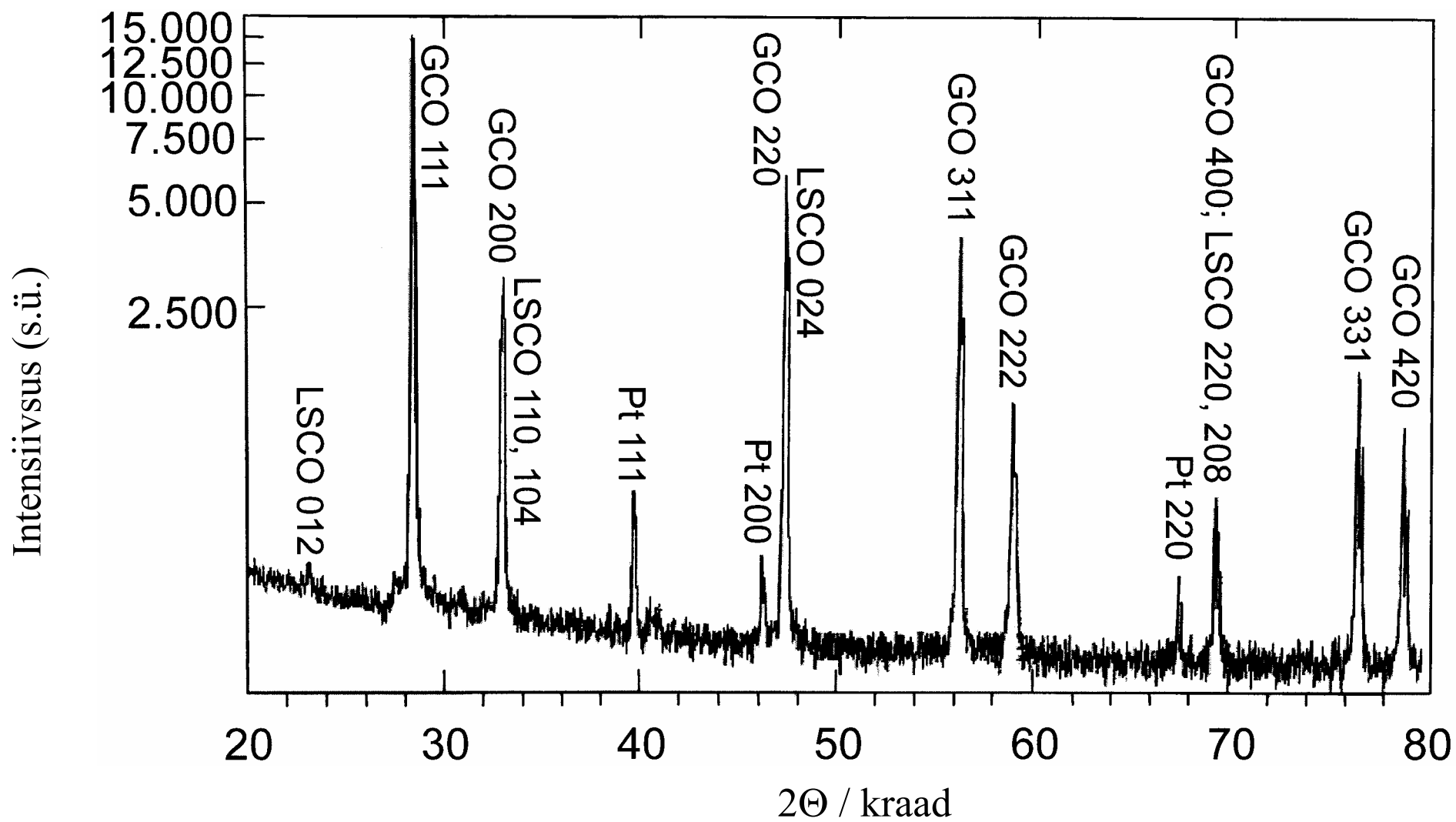
- [1] U. Bossel, *The Birth of the Fuel Cell*, Offset und Dissertations Durk Jürgen Kinrel, Göltingen, Germany (2000).
- [2] W. R. Grove, *Philos. Mag.* **14**, 127 (1839).
- [3] S. C. Singhal, *Solid State Ionics* **135**, 305 (2000).
- [4] S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics* **143**, 39 (2001).
- [5] N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 563 (1993).
- [6] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Solid State Ionics* **138**, 143 (2000).
- [7] T. Ishihara, S. Fukui, H. Nishiguchi, Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A 823 (2002).
- [8] G.O. Yamamoto, *Electrochimica Acta* **45**, 2423 (2000).
- [9] S. P. Jiang, *Solid State Ionics* **146**, 1 (2002).
- [10] M. Mongesen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* **129**, 63 (2000).
- [11] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **129**, 95 (2000).
- [12] M. Godickemeier, K. Sasaki, L. J. Gauckler, I. Riess, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1635 (1997).
- [13] M. Liu, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 142 (1998).
- [14] M. Sahibzada, B.C.H. Steele, D. Barth, R.A. Rudkin, I.S. Metcalfe, *Fuel* **78**, 639 (1999).
- [15] M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, G.Q. Shen, Y. Takeda, N. Imanishi, *Solid State Ionics* **123**, 113 (1999).
- [16] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, *Acta Materialia* **48**, 4709 (2000).
- [17] T. Ishihara, H. Matssuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3801 (1994).
- [18] T. Ishihara, H. Matssuda, Y. Takita, *Solid State Ionics* **79**, 147 (1995).
- [19] H. Ullmann, N. Trofimenko, *Solid State Ionics* **119**, 1-8 (1999).
- [20] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. sakai, H. Yokokawa, *Solid State Ionics* **121**, 217 (1999).
- [21] J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, L.R. Pederson, J. Li, C.A. Lewinsohn, S. Baskaran, *Solid State Ionics* **113-115**, 571 (1998).
- [22] S. Schmidt, F. Berckemeyer, W. Weppner, *Ionics* **6**, 139 (2000).
- [23] J. Weitkamp, H.-D Wiemhöfer, *Solid State Ionics* **154-155**, 597(2002).
- [24] Y. Ono, S. Nagata, H. Sato, *Solid State Ionics* **3-4**, 439 (1981).

- [25] A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* **127**, 273 (2004).
- [26] S. B. Adler, *Solid State Ionics* **111**, 125 (1998).
- [27] S. J. Skinner, *Int. J. Inorg. Matt.* **3**, 113 (2001).
- [28] S. Sekido, H. Tachibana, Y. Yamamura, T. Kambara, *Solid State Ionics* **37**, 253 (1990).
- [29] H. Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* **117**, 277 (1999).
- [30] S. Wang, T. Kato, S. Nagata, T. Honda, T. Kaneko, N. Iwashita, M. Dokiya, *Solid State Ionics* **146**, 203 (2002).
- [31] N. Naumovich, V.V. Kharton, A.A. Vecher, A.V. Nikolaev, A.A. Abugoffa, in *Proc. of IV Inter. Symp. on Solid Oxide Fuel Cell (SOFC-IV)*, M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal, Editors, p. 520, *Electrochem. Soc.*, NY (1995).
- [32] H.U. Anderson, L.W. Tai, C.C. Chen, M.M. Nasrallah, W. Huber, in *Proc. of IV Inter. Symp. on Solid Oxide Fuel Cell (SOFC-IV)*, M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal Editors, p. 375, *Electrochem. Soc.*, NY (1995).
- [33] L.-W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, S. R. Sehlin, *Solid State Ionics* **76**, 259 (1995).
- [34] V. Dusastre, A. Kilner, *Solid State Ionics* **126**, 163 (1999).
- [35] E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, J. Penciner, *International Electrochemistry An Experimental Approach*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. London, 1975.
- [36] 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).
- [37] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York, (1998).
- [38] D. Y. Wang, A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1155 (1979).
- [39] Y. Jiang, S. Wang, Y. Zang, J. Yan, W. Li, *Solid State Ionics* **110**, 111 (1998).
- [40] K. Wippermann, in *Materials and Mechanism*, K. Nisancioglu, Editor, p. 31, Proceedings of TEA Workshop, Wadahl, Norway (1999).
- [41] F. H. van Heuveln, H. H. M. Bouwmeester, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 134 (1997).
- [42] S. B. Adler, J. A. Lane, B. C. H. Steele, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3354 (1996).
- [43] S. Wang, T. Kato, S. Nagata, T. Honda, T. Kaneko, N. Iwashita, M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A 927 (2002).
- [44] S. Wang, X. Lu, M. Liu, *J. Solid State Electrochem.* **6**, 384 (2002).
- [45] J. R. MacDonald, ZPLOT for Windows (Version 2.2) fitting program, LEVM 6.0.

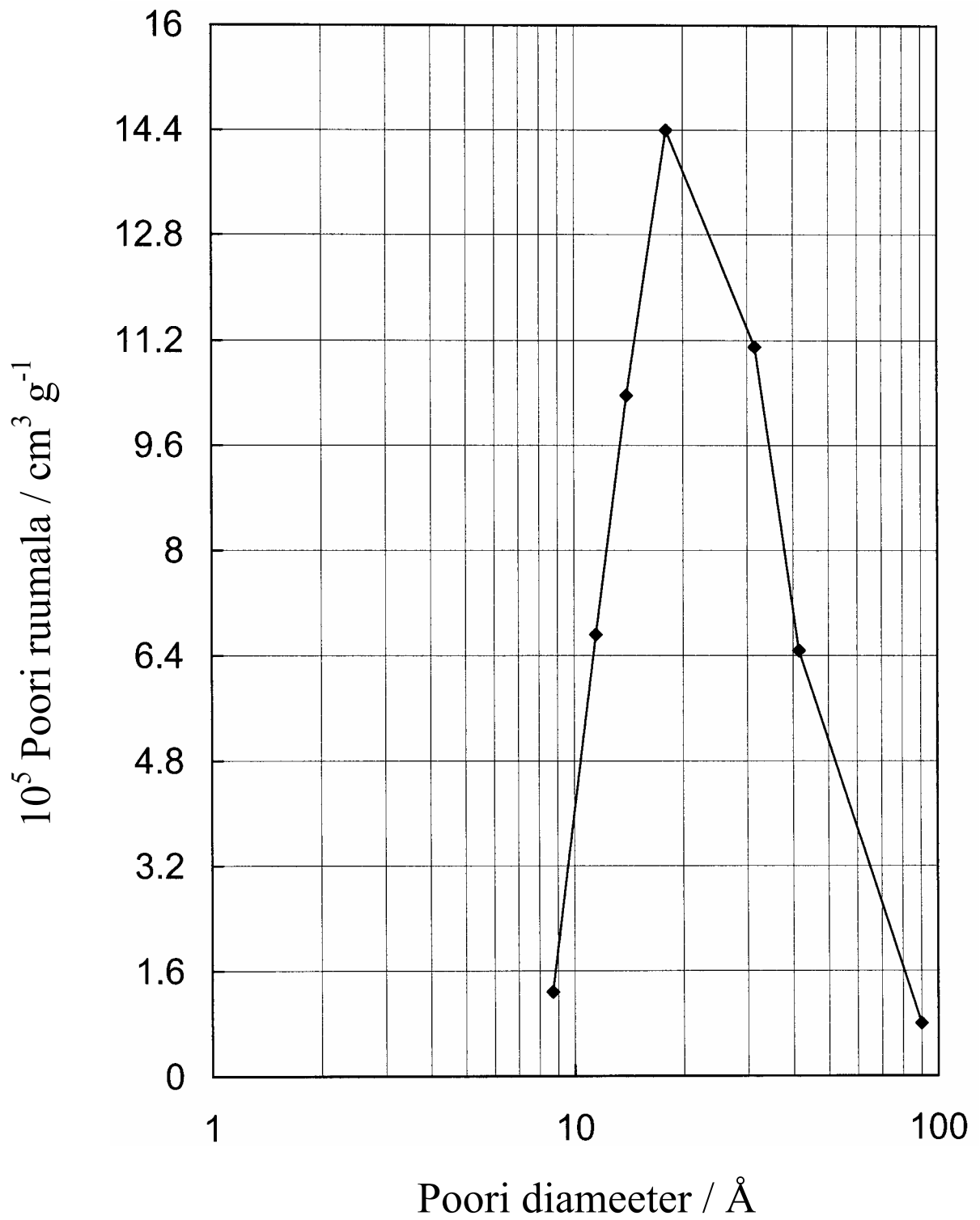
- [46] J. R. MacDonald, Editor, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley, New York, (1987).
- [47] G. Chiodelli, P. Lupotto, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 2703 (1991).
- [48] J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
- [49] Xiaoming Chen, Simon Bates, Kenneth R. Morris, *J. Of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **26** (2001)
- [50] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [51] G. Nurk, P. Möller, I. Kivi, S. Kallip, A. Jänes, E. Lust, *Abstr. of Fuel Cell Sem.*, p. 427, Florida (2003).
- [52] 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).
- [53] E. Lust, S. Kallip, P. Möller, A. Jänes, V. Sammelseg, P. Miidla, M. Väärtnõu, K. Lust, *J. Electrochem. Soc.* **150**, E175 (2003).
- [54] S. Kallip, P. Laukkanen, A. Jänes, V. Sammelseg, J. Väyrynen, P. Miidla, E. Lust, *Surf. Sci.* **532-535**, 1121 (2003).
- [55] J. R. MacDonald, *Ann. Biomed. Eng.* **20**, 289 (1992).
- [56] T. Ackmann, L.G.J. de Haart, W. Lehnert, D. Stolten, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A 783 (2003).
- [57] A. Compte, *Phys. Rev. E* **53**, 4191 (1996).
- [58] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P.R. Bueno, E. Longo, L.O.S. Bulhões, *J. Electroanal. Chem.* **452**, 229 (1998).
- [59] J. Bisquert, A. Compte, *J. Electroanal. Chem.* **499**, 112 (2001).
- [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] Y. Ji, J. A. Kilner, F. Carolan, *Journal of the European Ceramic Society* **xxx**, xxx (2004).

Tänuavaldus

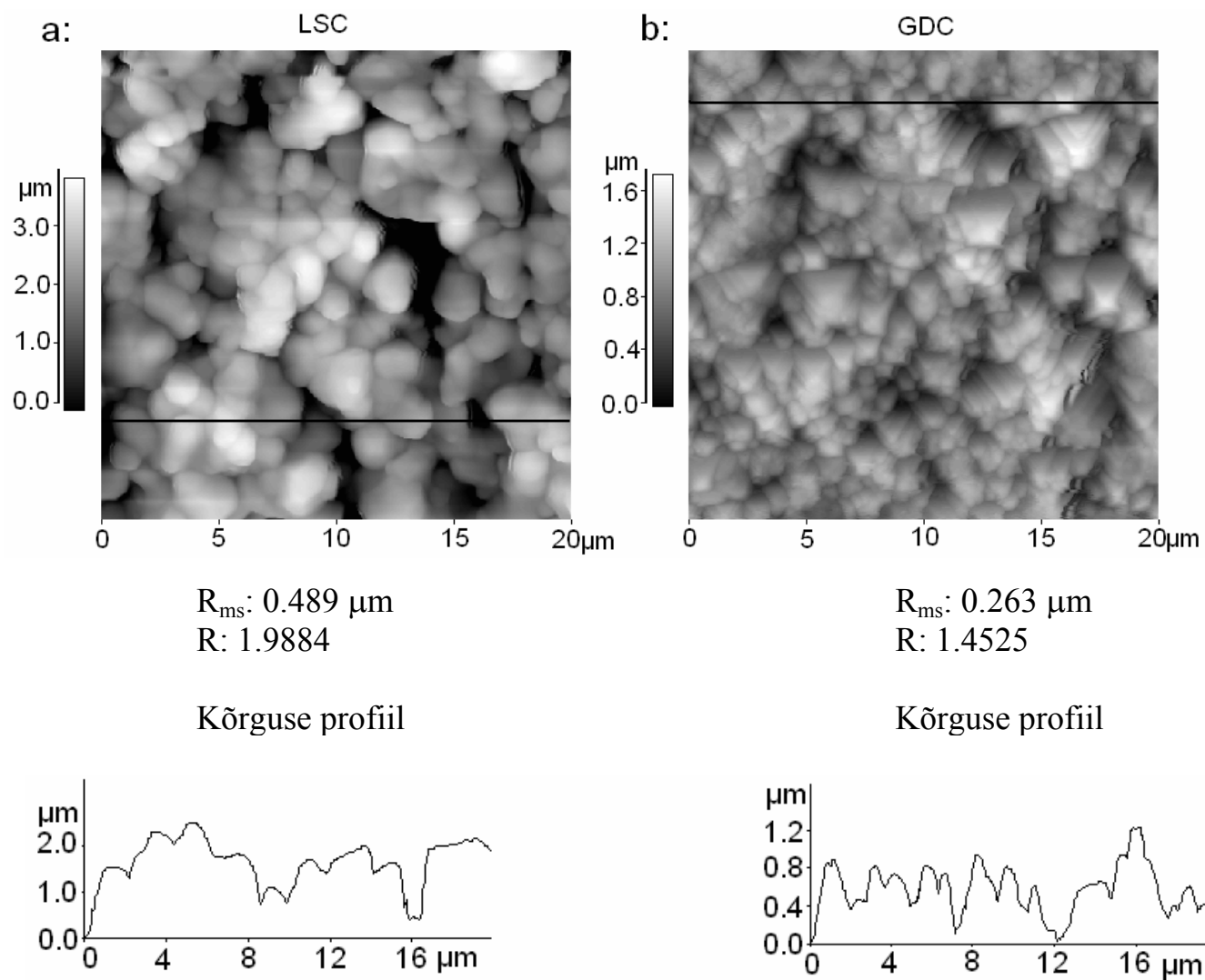
Avaldame tänu AS Elcogenile antud töö finantseerimise eest vastavalt lepingutele LFKFE 01081 ja LFKFE 03006.



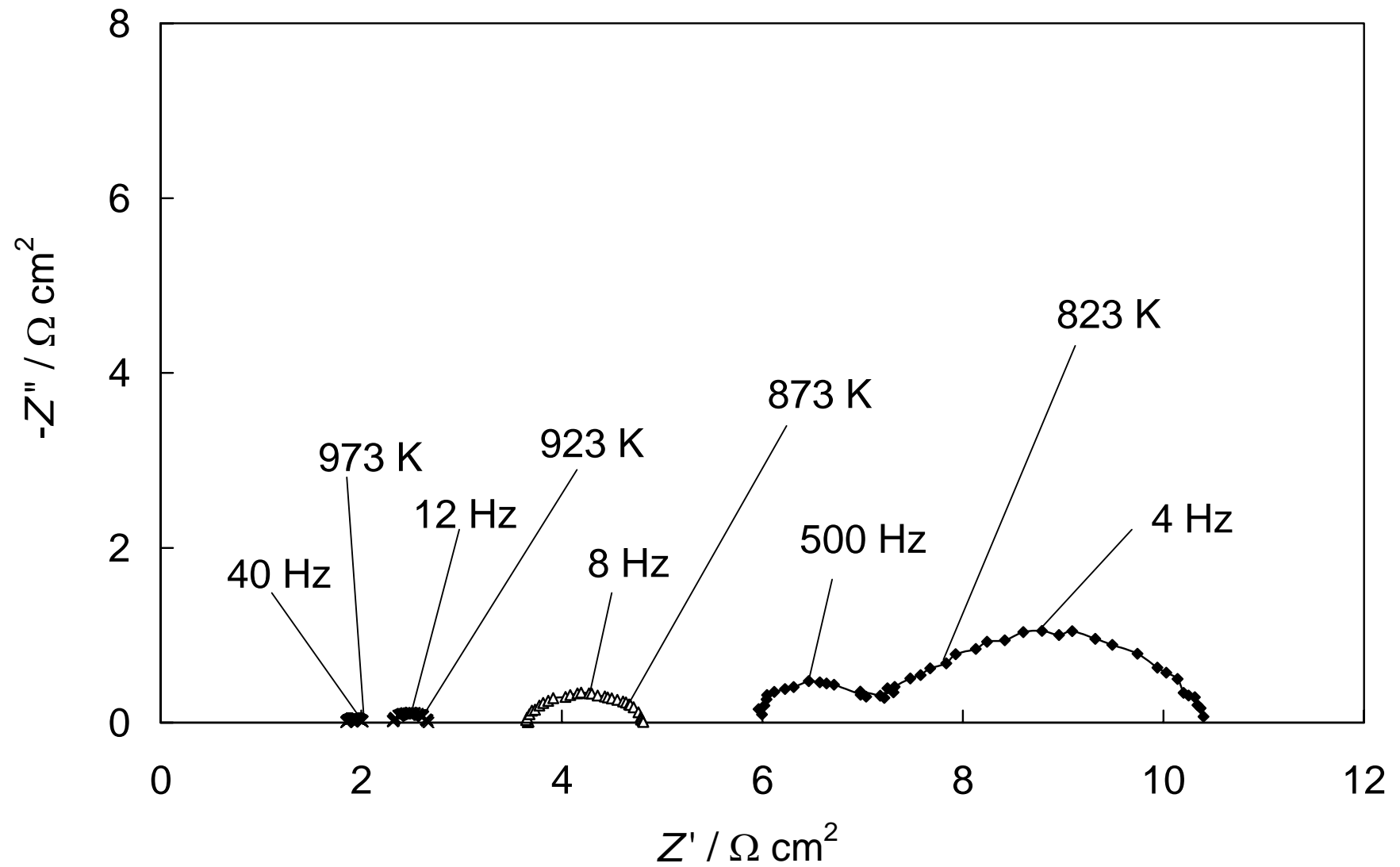
Joonis 1. I poolelemendi (poorne Pt | $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ | $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) röntgendifraktsioonipilt.



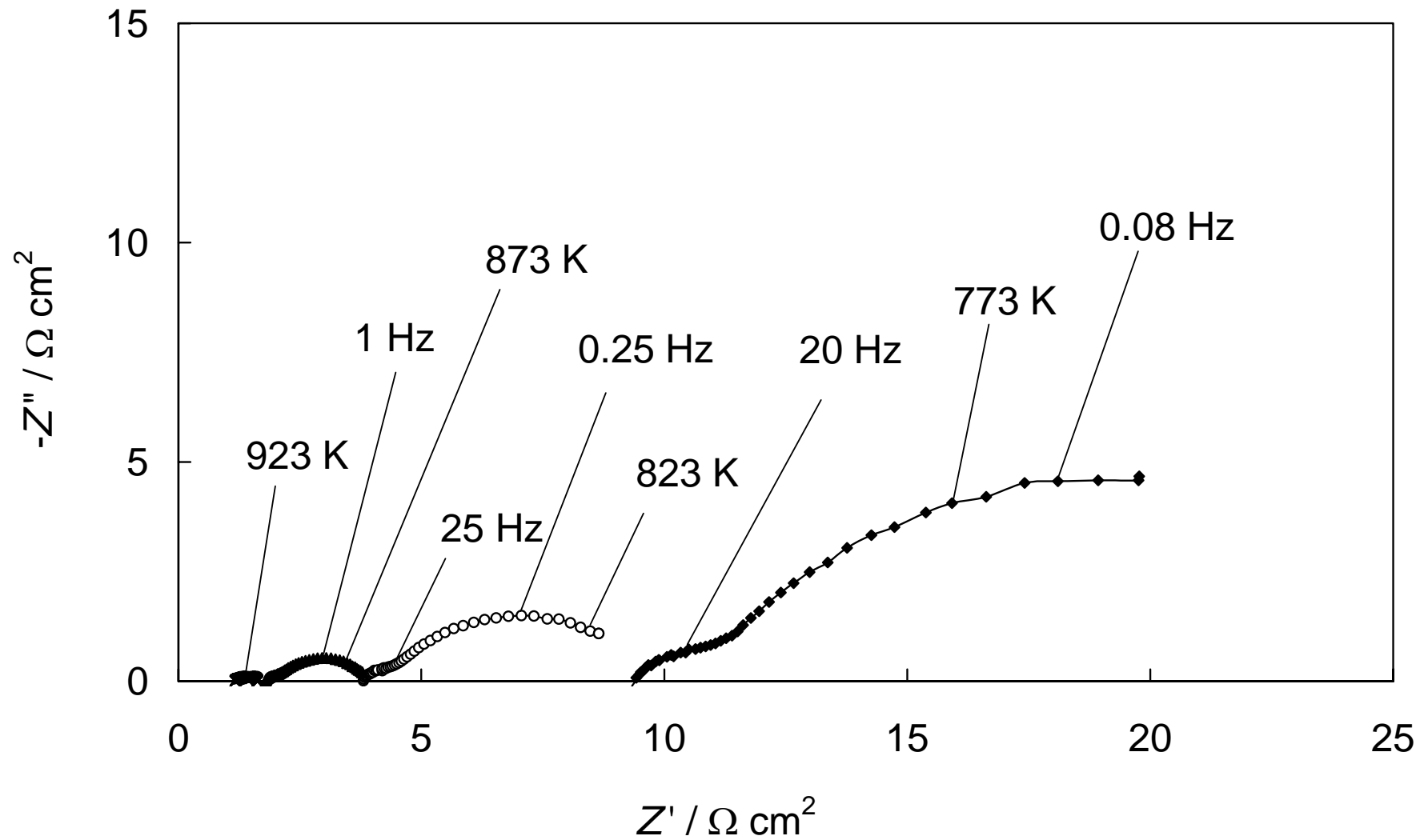
Joonis 2. Katoodimaterjali $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ poori ruumala sõltuvus poori diameetrist.



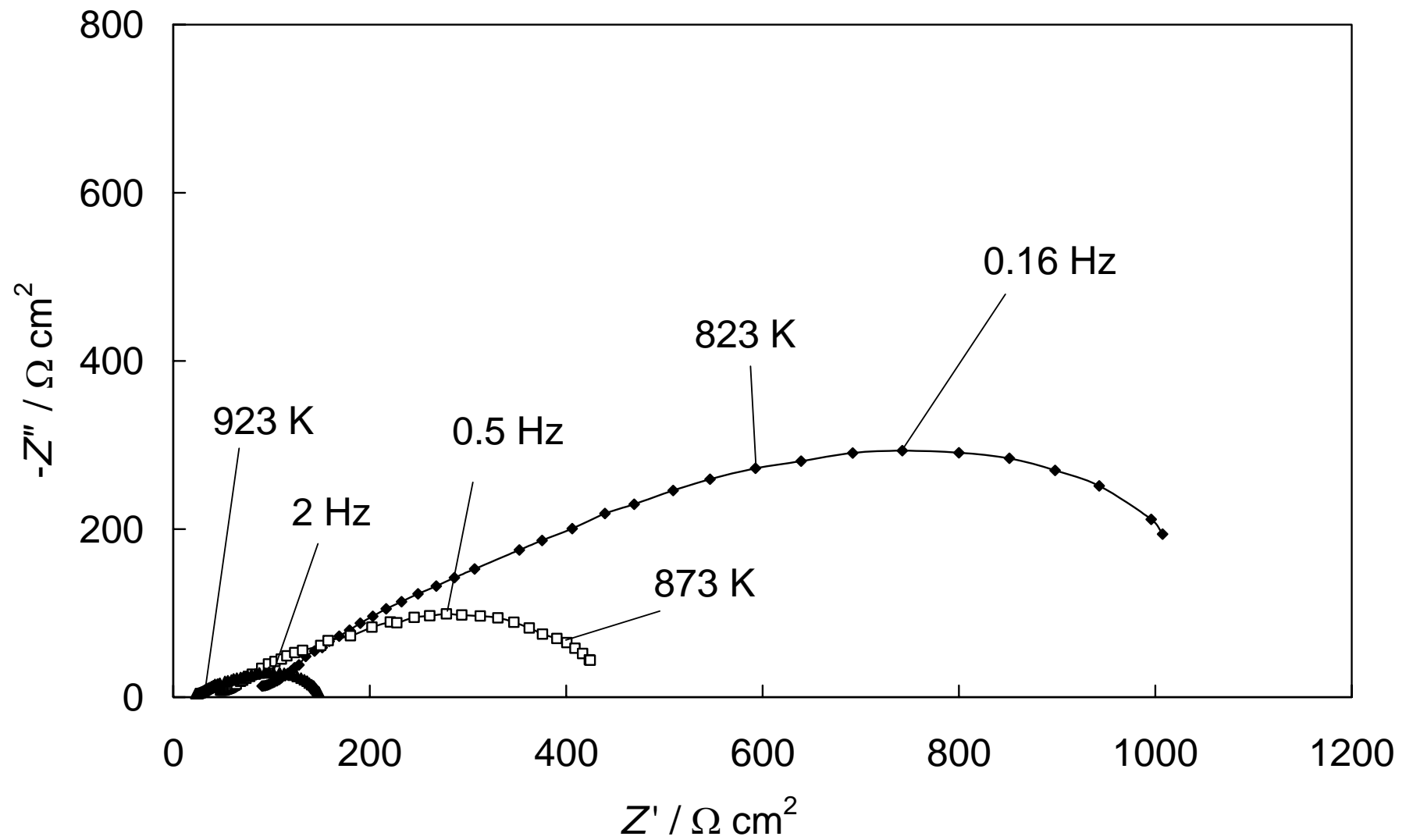
Joonis 3. Katoodimaterjali $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (a) ja elektrolüüdimerjali $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ AJM pildid, kõrguse profiilid ning pinnakareduse (R) ja pinna ruutkeskmistatud kareduse (R_{ms}) väärtused.



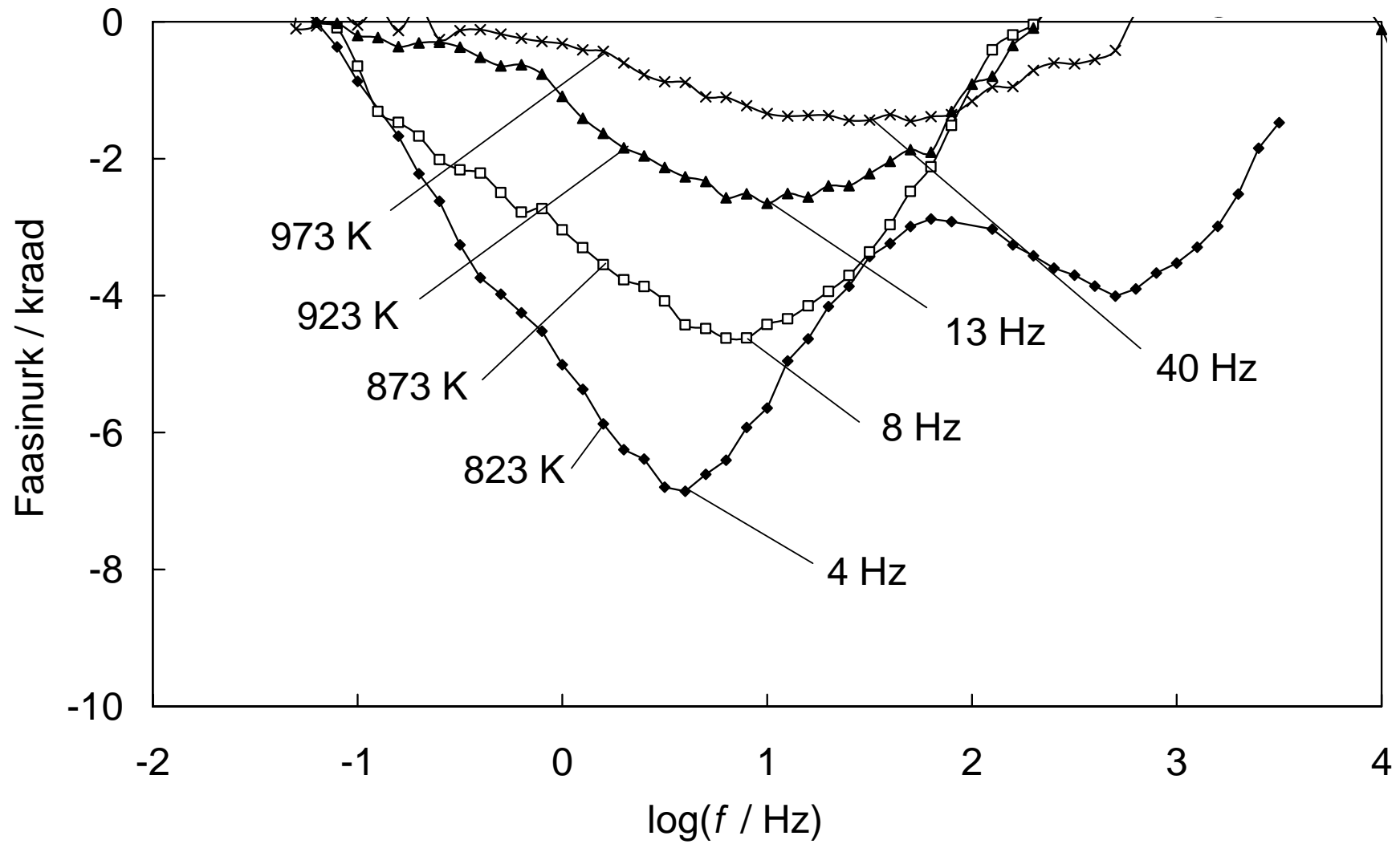
Joonis 4. I poolelemendi Nyquisti (Z' , Z'') sõltuvused erinevatel temperatuuridel T (K) ja elektroodipotentsiaalil $\Delta E = 0$.



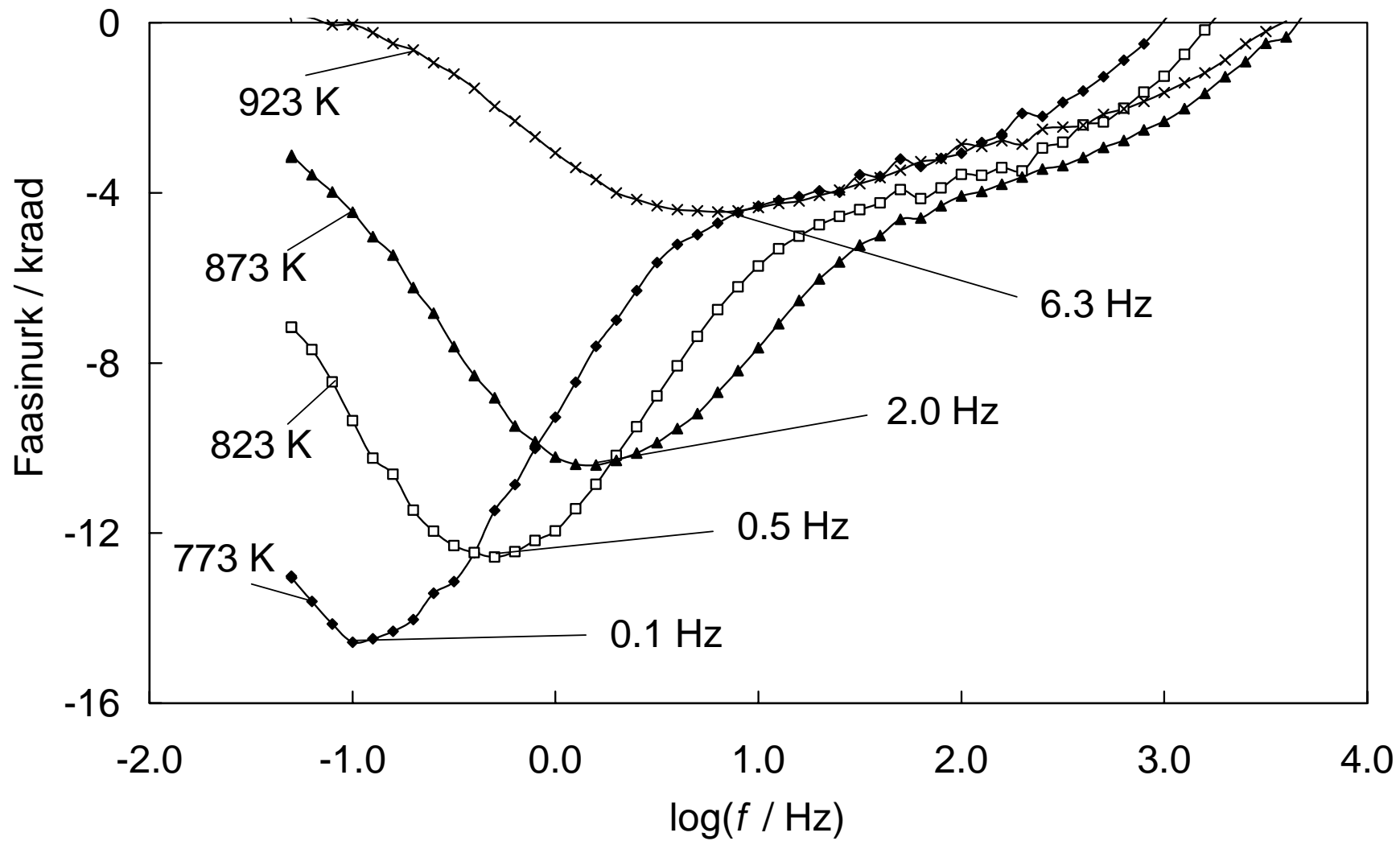
Joonis 5. II poolelemendi Nyquisti (Z' , Z'') sõltuvused erinevatel temperatuuridel T (K) ja elektroodipotentsiaalil $\Delta E = 0$.



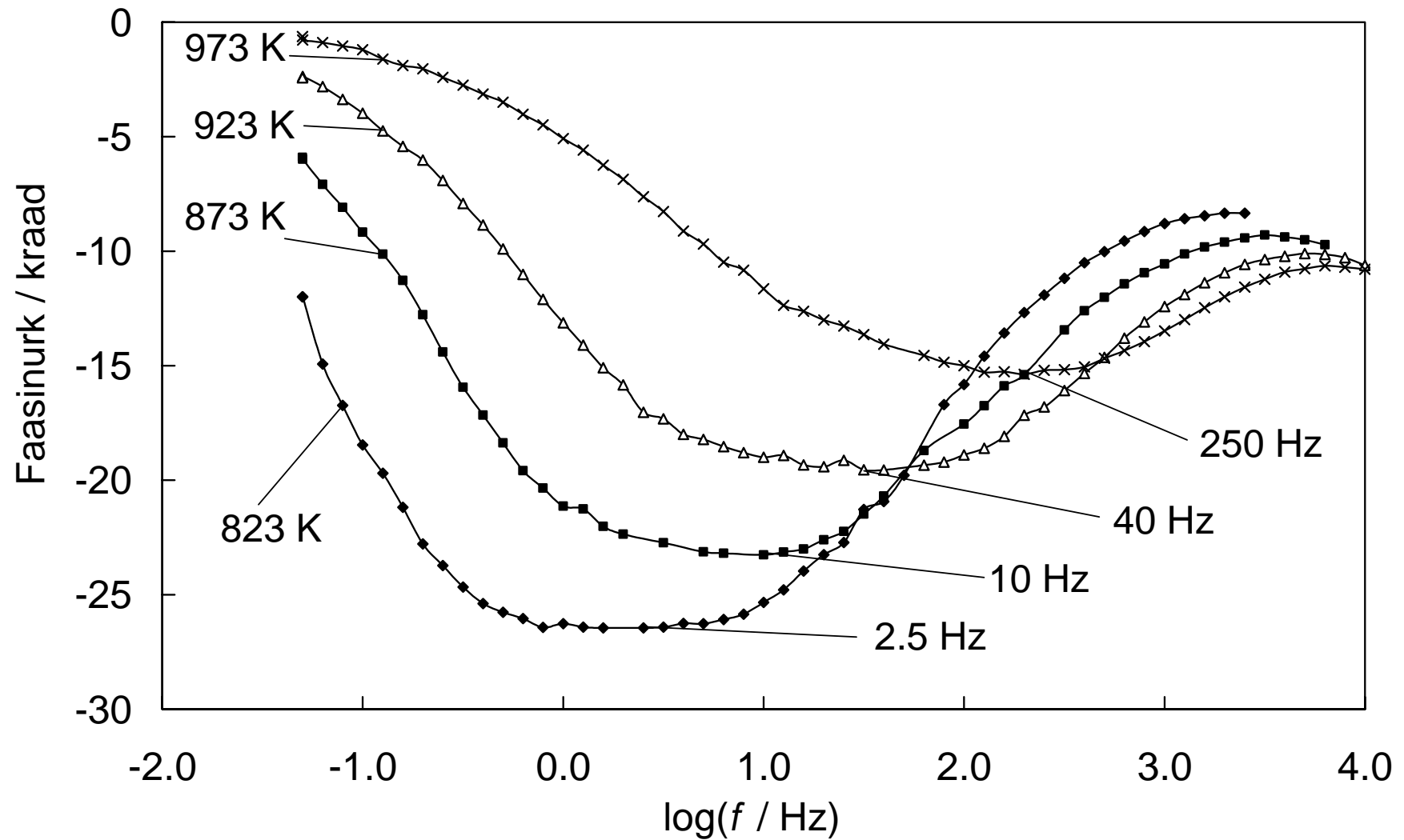
Joonis 6. III poolelemendi Nyquisti (Z' , Z'' -) sõltuvused erinevatel temperatuuridel T (K) ja elektroodipotentsiaalil $\Delta E = 0$.



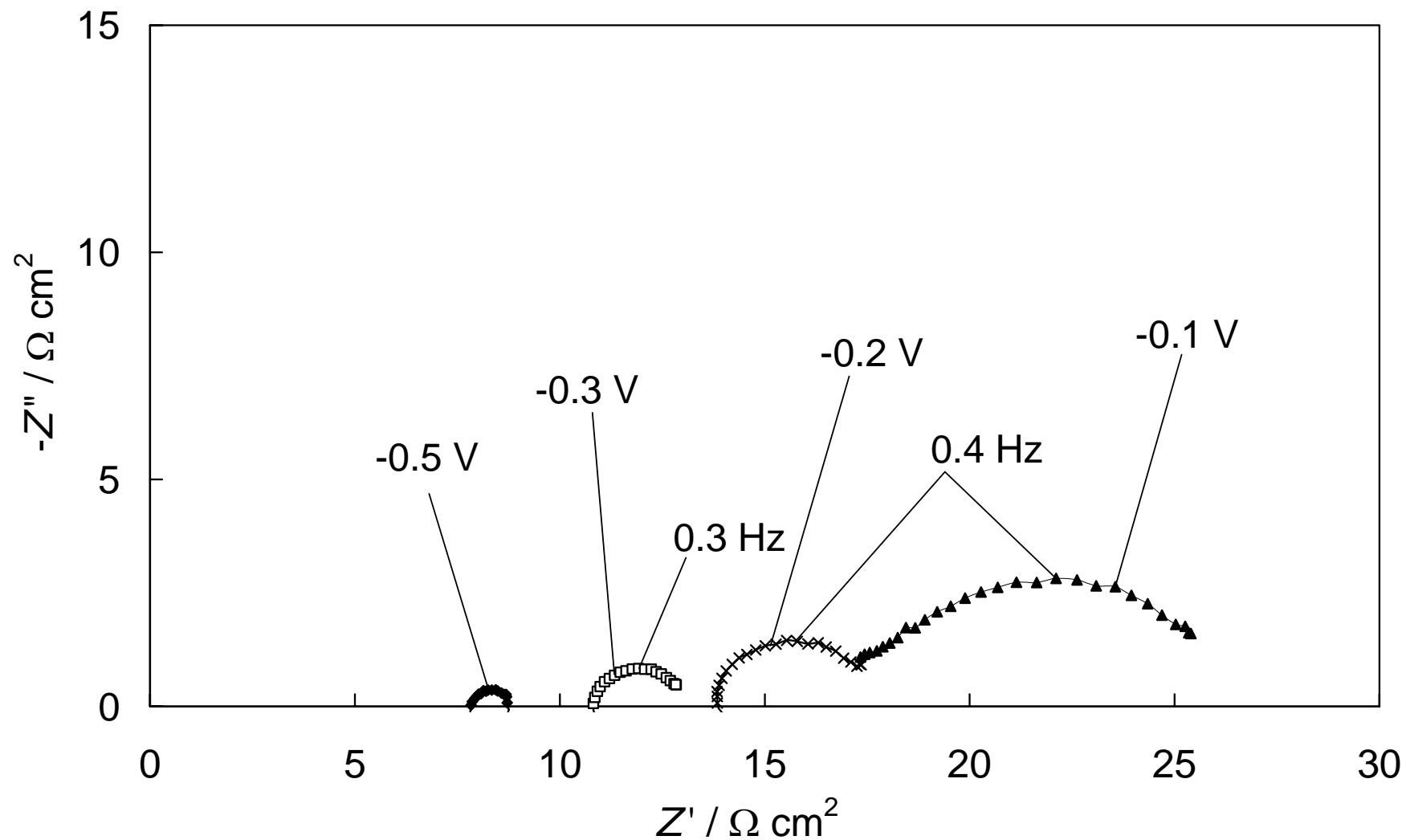
Joonis 7. I poolelemendi faasinurga sõltuvus sagedusest erinevatel temperatuuridel T (K) ja elektrodipotentsiaalil $\Delta E = 0$.



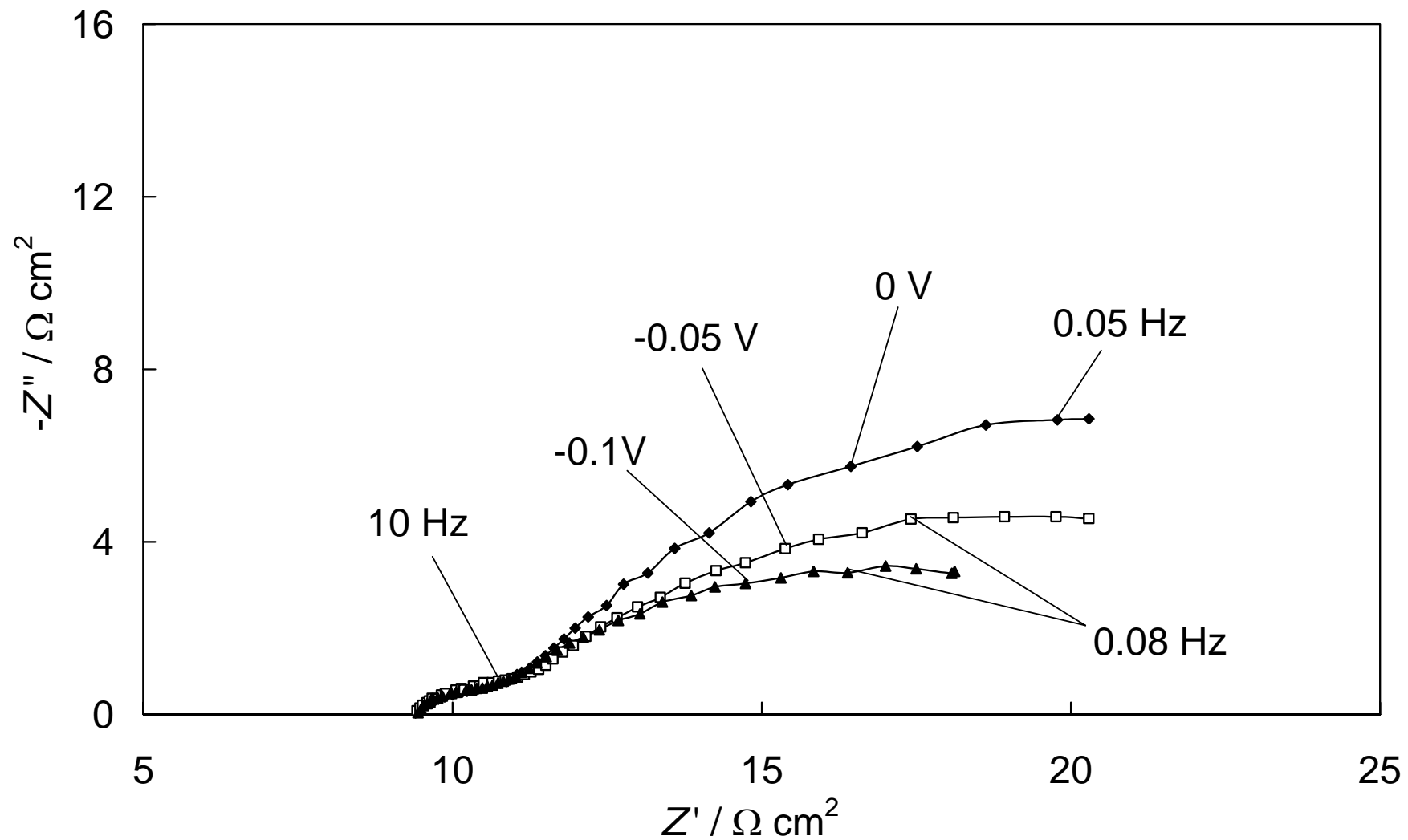
Joonis 8. II poolelemendi faasinurga sõltuvus sagedusest erinevatel temperatuuridel T (K) ja elektroodipotsiaalil $\Delta E = 0$.



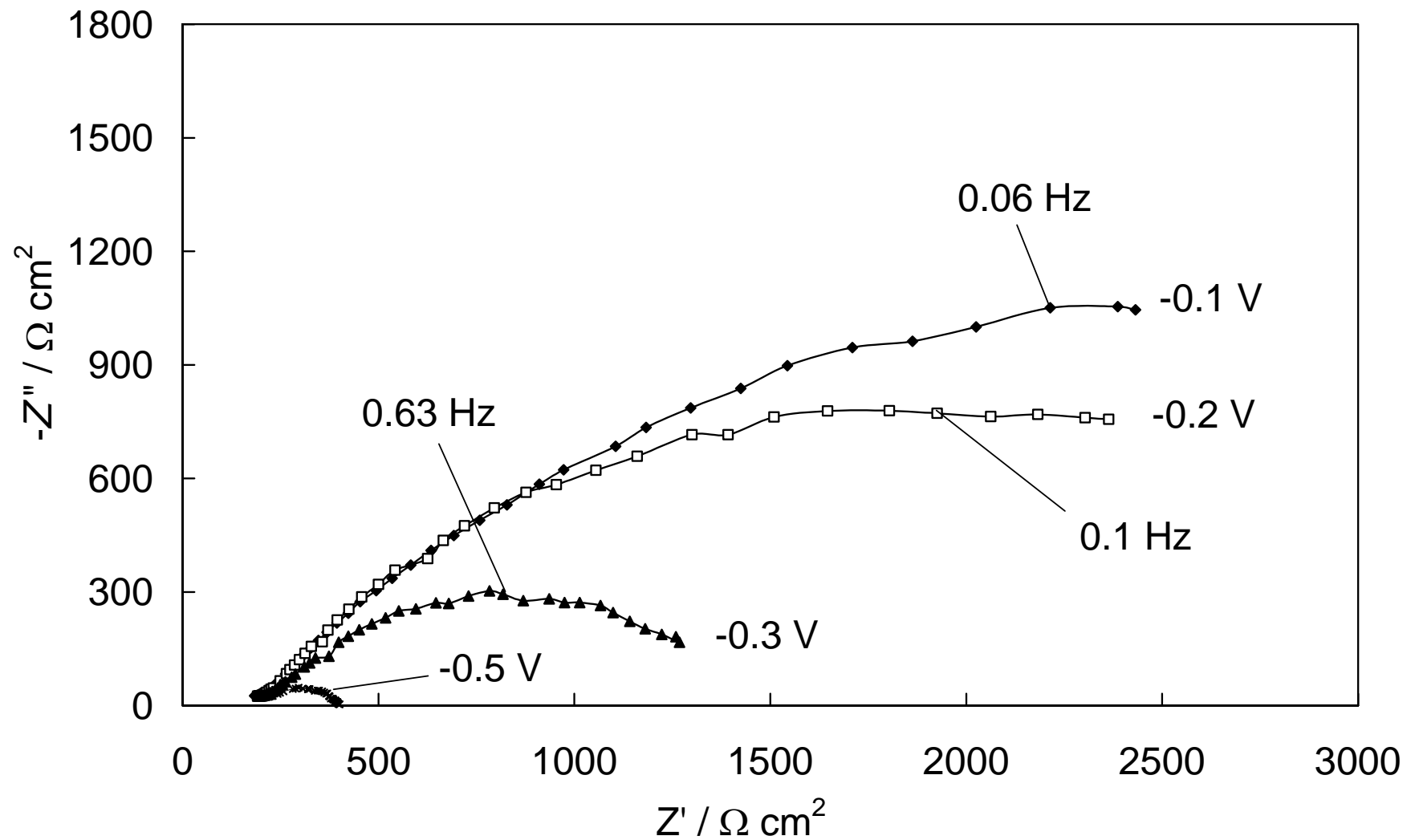
Joonis 9. III poolelemendi faasinurga sõltuvus sagedusest erinevatel temperatuuridel T (K) ja elektroodipotentsiaalil $\Delta E = 0$.



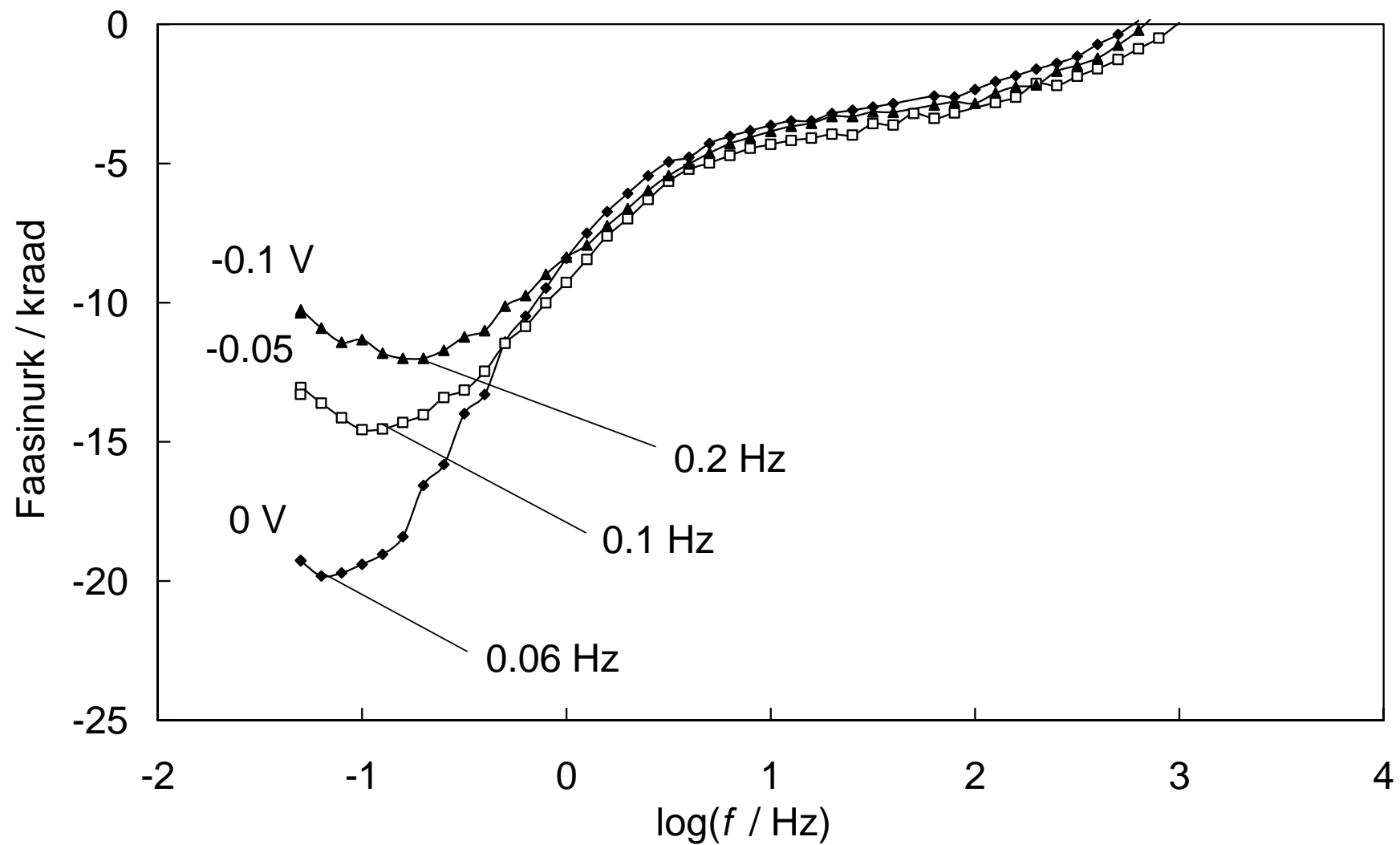
Joonis 10. I poolelemendi Nyquisti (Z' , Z'') sõltuvused erinevatel elektroodipotentsiaalidel ΔE (V) ja temperatuuril $T = 773$ K.



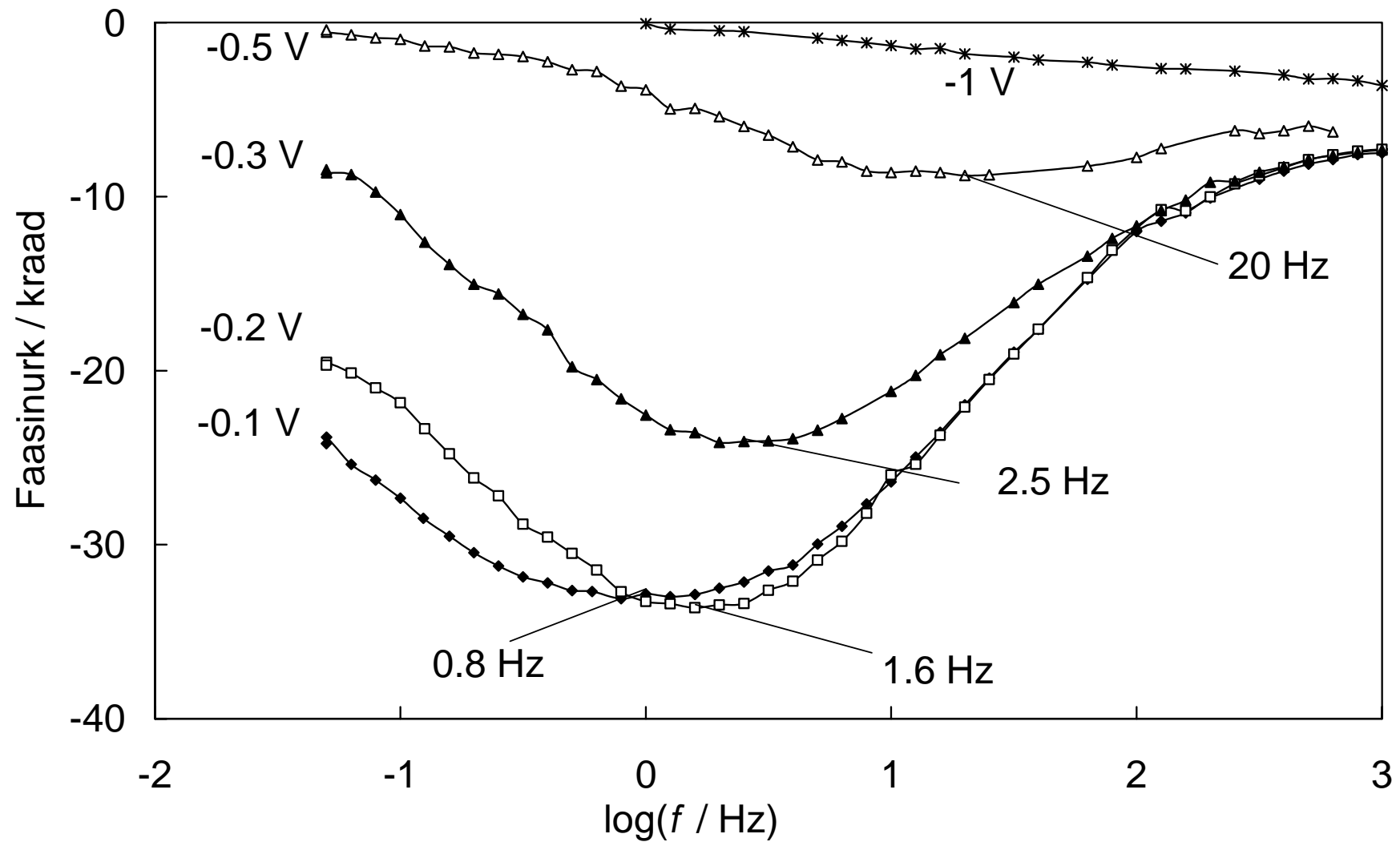
Joonis 11. II poolelemendi Nyquisti (Z'' , Z') sõltuvused erinevatel elektrodipotentsiaalidel ΔE (V) ja temperatuuril $T = 773$ K



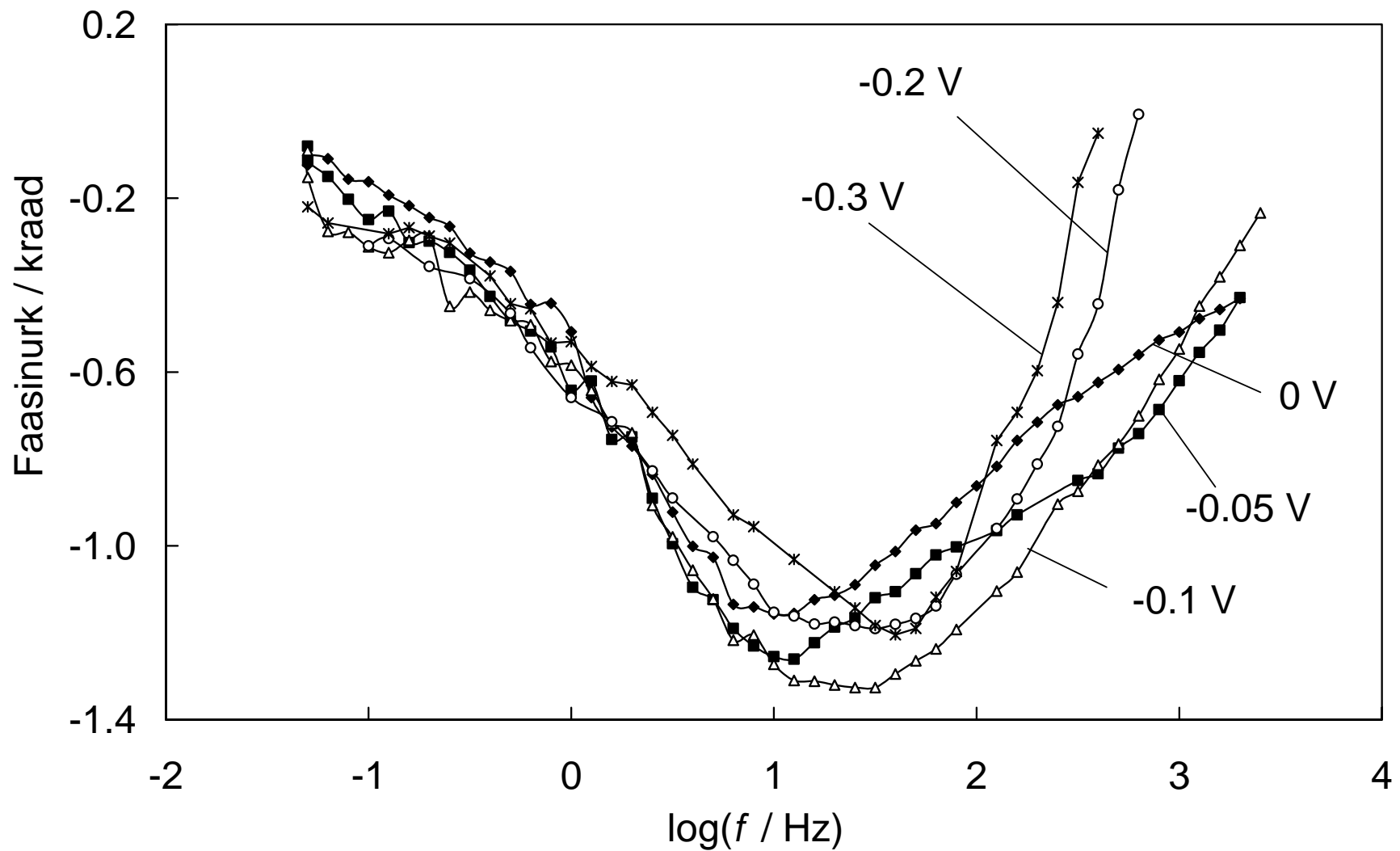
Joonis 12. III poolelemendi Nyquisti (Z'' , Z' -) sõltuvused erinevatel elektrodipotentsiaalidel ΔE (V) ja temperatuuril $T = 773 \text{ K}$.



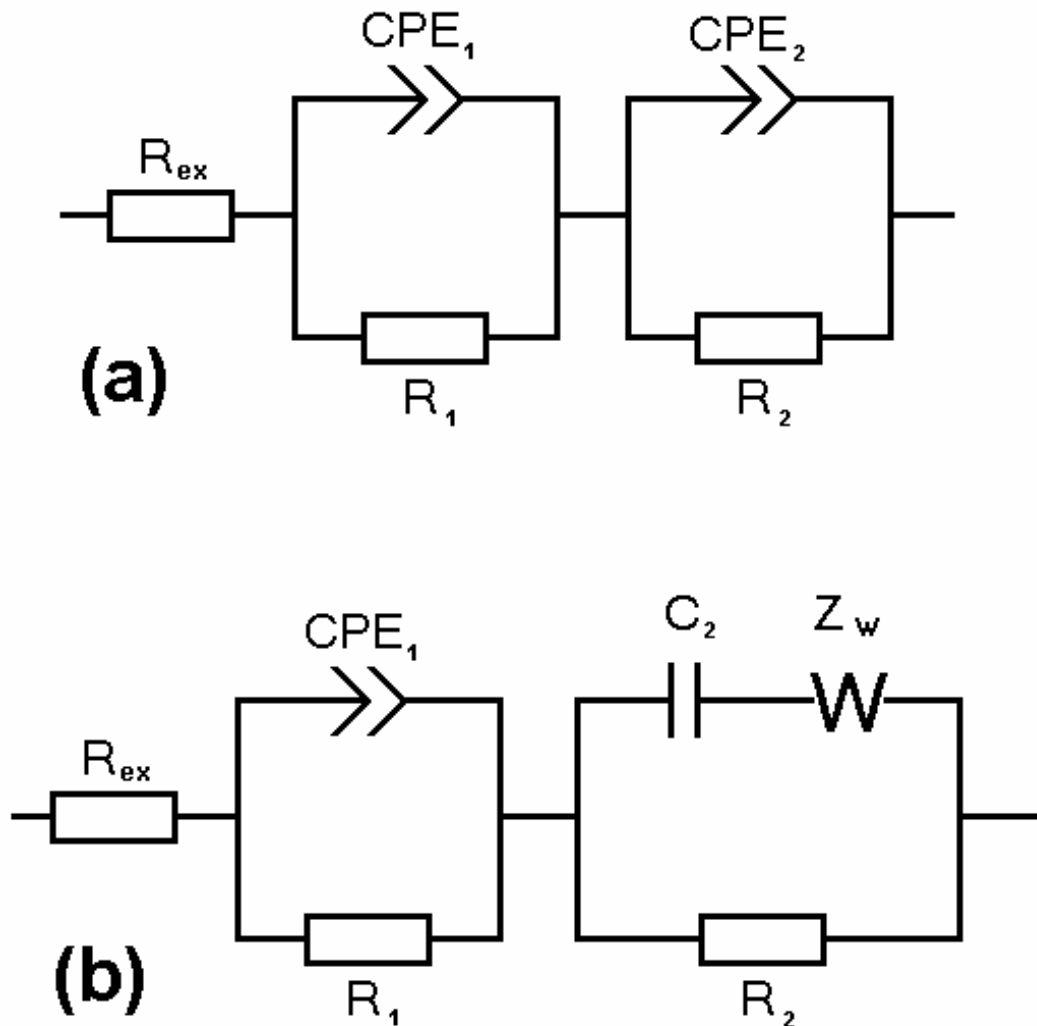
Joonis 13. II poolelemendi faasinurga sõltuvus sagedusest erinevatel elektrodipotentsiaalidel ΔE ja temperatuuril $T = 773$ K.



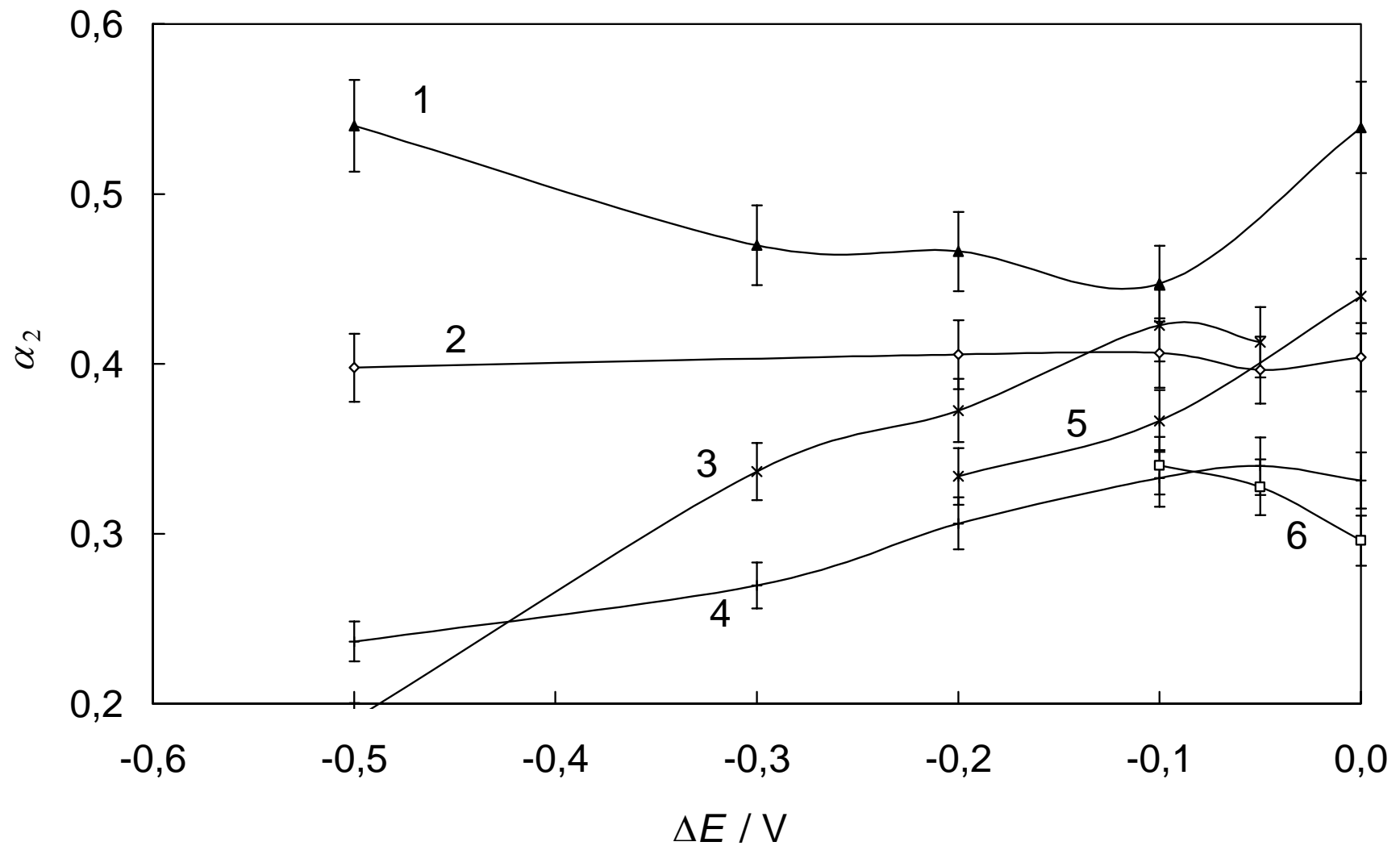
Joonis 14. III poolelemendi faasinurga sõltuvus sagedusest erinevatel elektroodipotentsiaalidel ΔE ja temperatuuril $T = 773$ K.



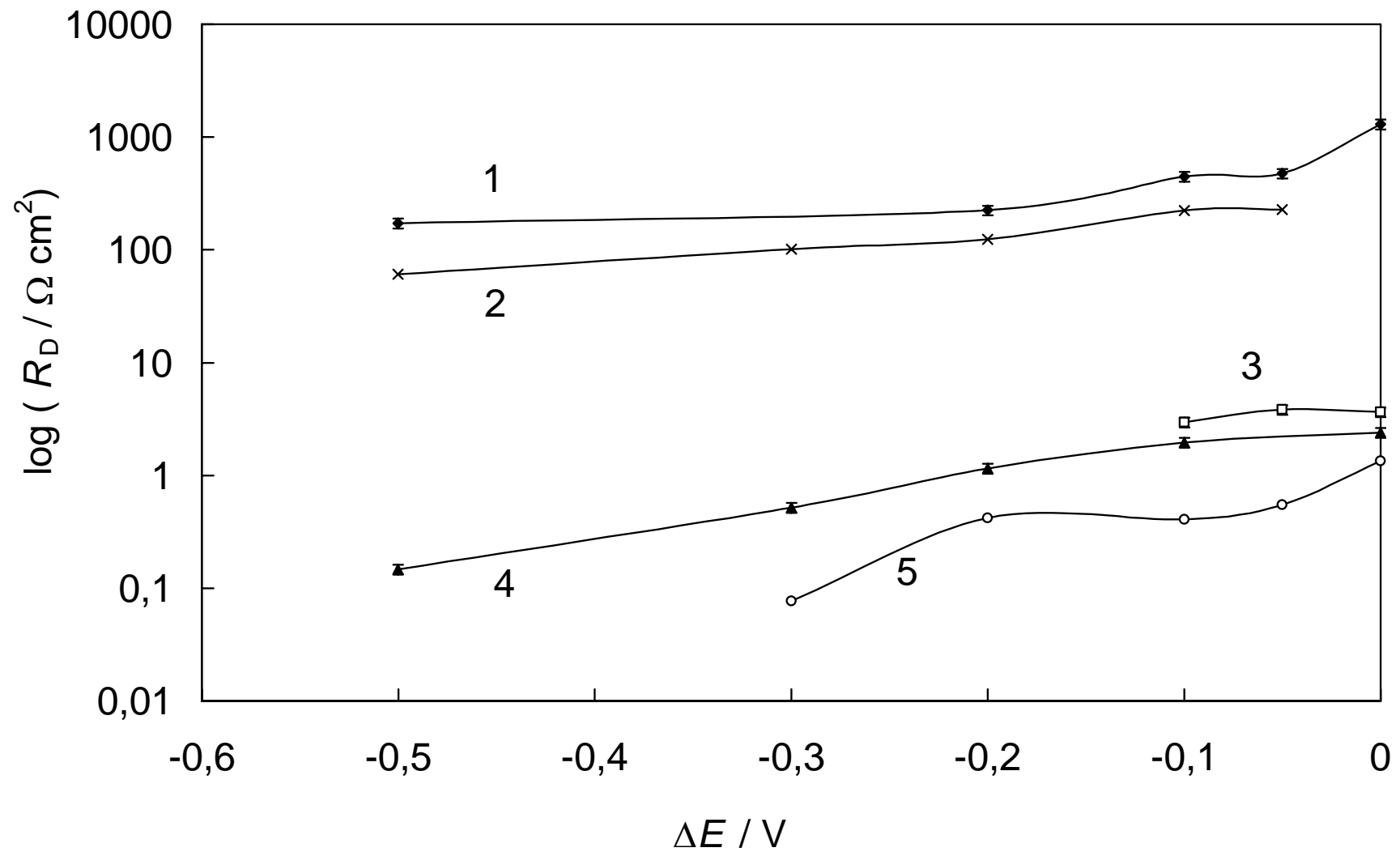
Joonis 15. II poolelemendi faasinurga sõltuvus sagedusest erinevatel elektrodipotentsiaalidel ΔE ja temperatuuril $T = 973$ K.



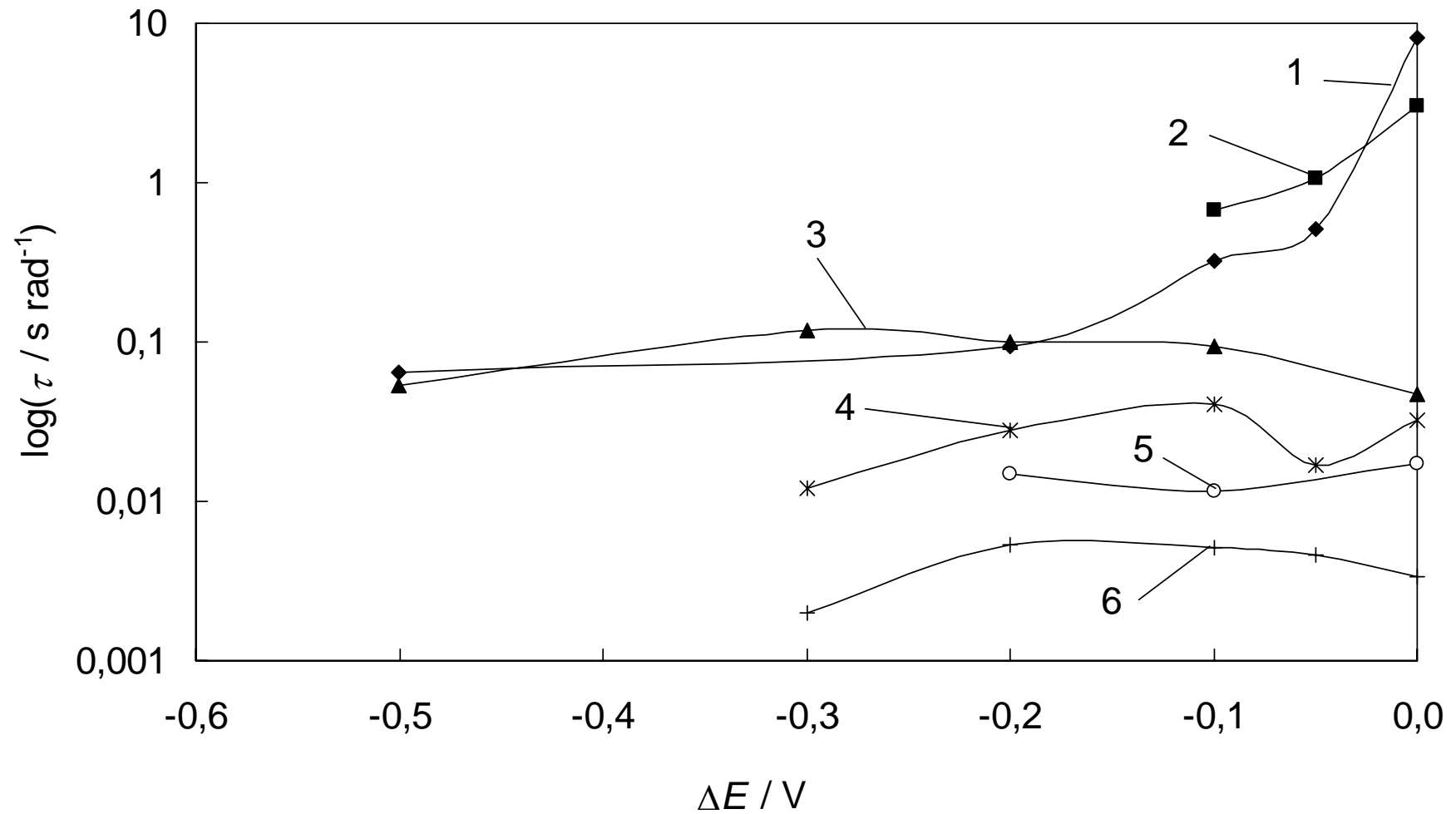
Joonis 16. Impedantsi kõverate modelleerimiseks kasutatud ekvivalentskeemid. R_{ex} on kõrgsageduslik ahela järjestikune takistus ($R_{\text{ex}} \rightarrow Z'$ kui $\omega \rightarrow \infty$), CPE_1 ja R_1 on kõrgsageduslikud konstantse faasinihke element ja takistus, CPE_2 ja R_2 on madalsageduslikud konstantse faasinihke element ja takistus, C_2 on adsorptsiooniline mahtuvus, Z_w on Warburgi difusiooniline impedants.



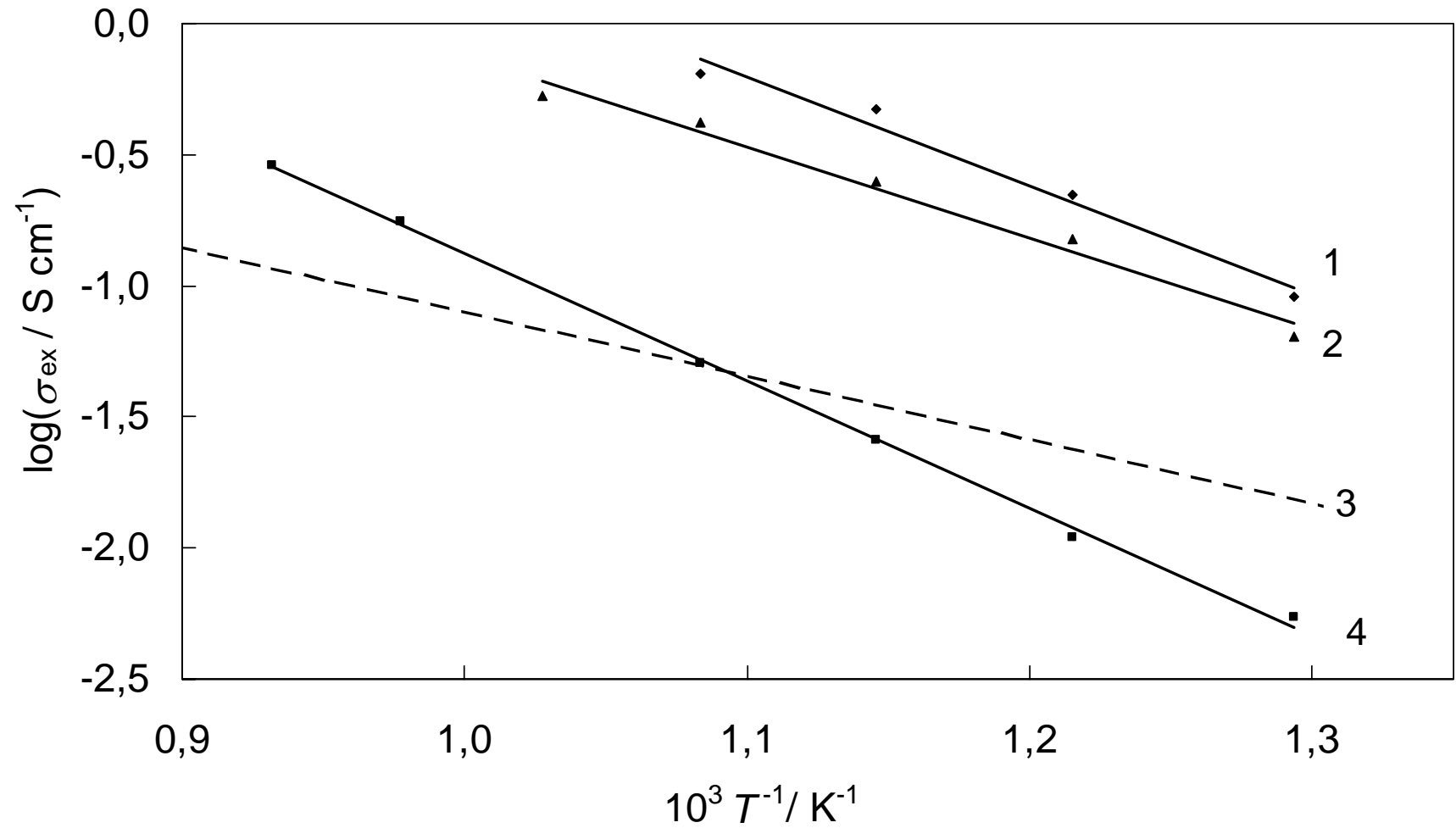
Joonis 17. Fraktsionaalse eksponendi α_2 sõltuvus elektroodipotentsiaalst ΔE . I poolelement (1; 5), II poolelement (6) ja III poolelement (2; 3; 4) erinevatel temperatuuridel T (K): 873 (1; 2), 973 (3; 5; 6) ja 1073 (4).



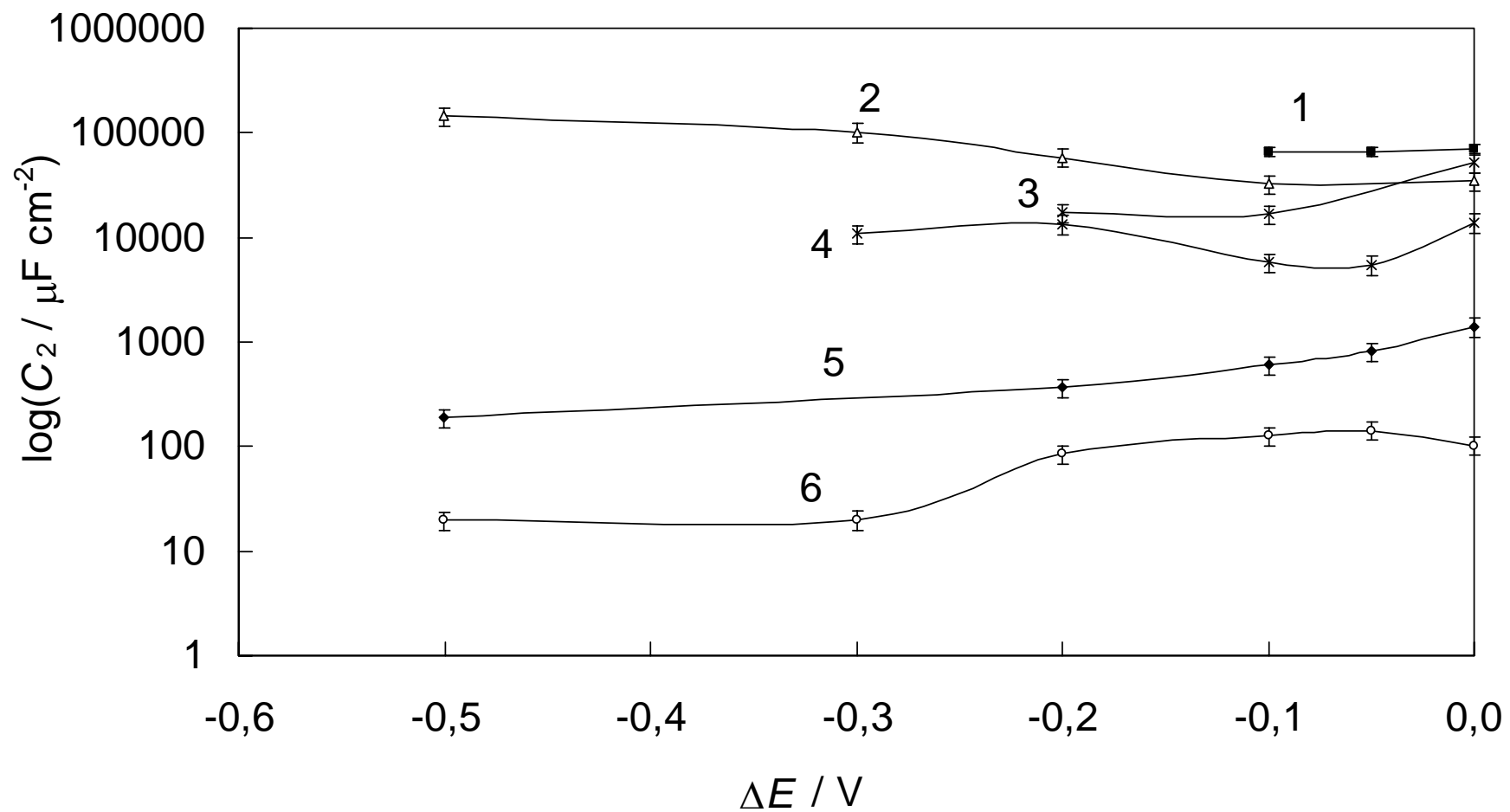
Joonis 18. Difusioonilise takistuse R_D sõltuvus elektroodipotentsiaalst ΔE . III poolelement (1; 2), II poolelement (3) ja I poolelement (4; 5) erinevatel temperatuuridel T (K): 873 (1; 3; 4) ja 973 (2; 5).



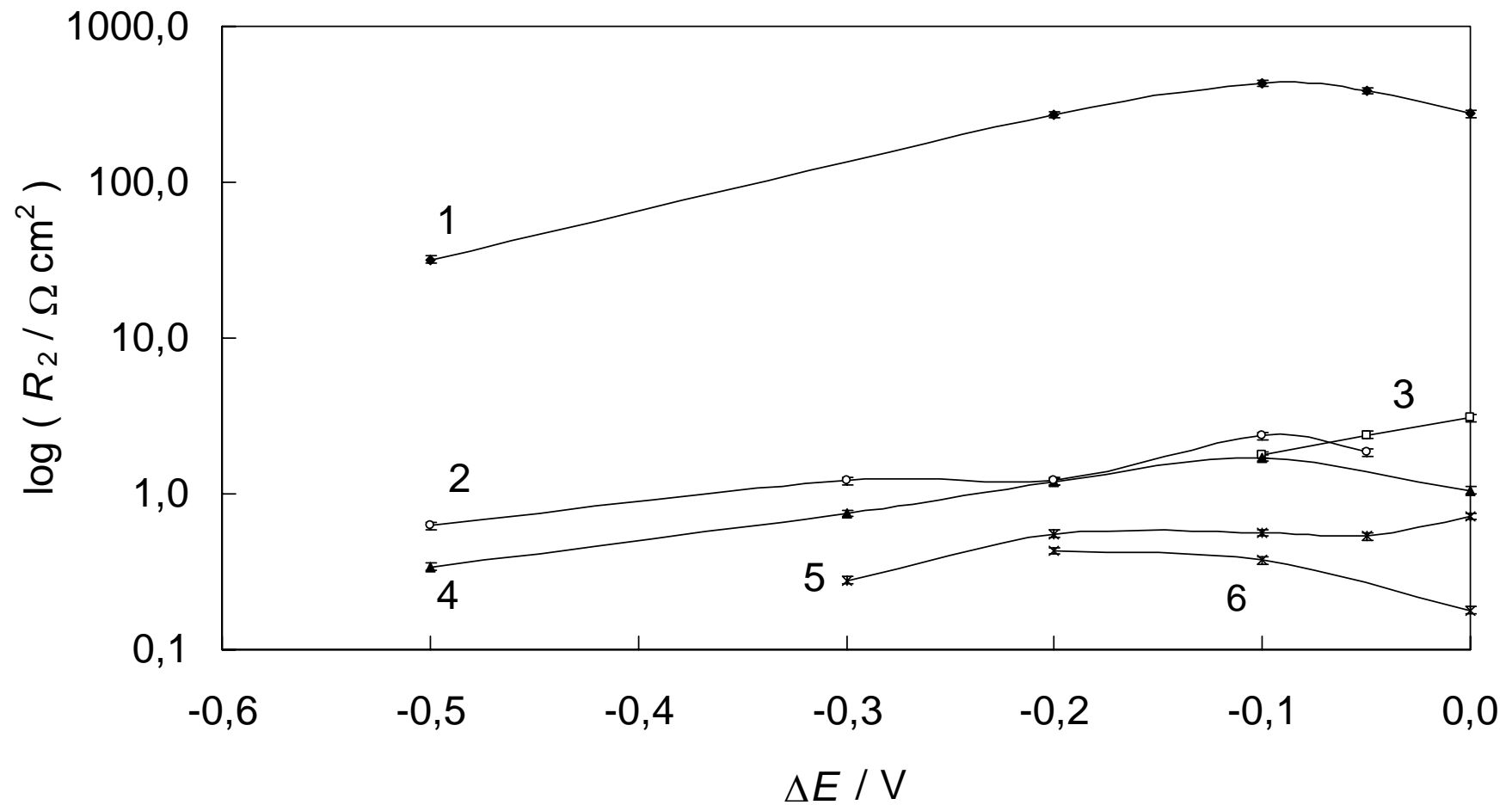
Joonis 19. Sagedusfaktori τ ($\tau = L^2/D$, kus L on difusioonikihi efektiivne paksus ja D on efektiivne difusioonikoefitsient) sõltuvus elektroodipotentsiaalilt ΔE . I poolelement (1; 4), II poolelement (2; 5) ja III poolelement (3; 6) erinevatel temperatuuridel T (K): 873 (1; 2; 3), 973 (4; 5) ja 1073 (6).



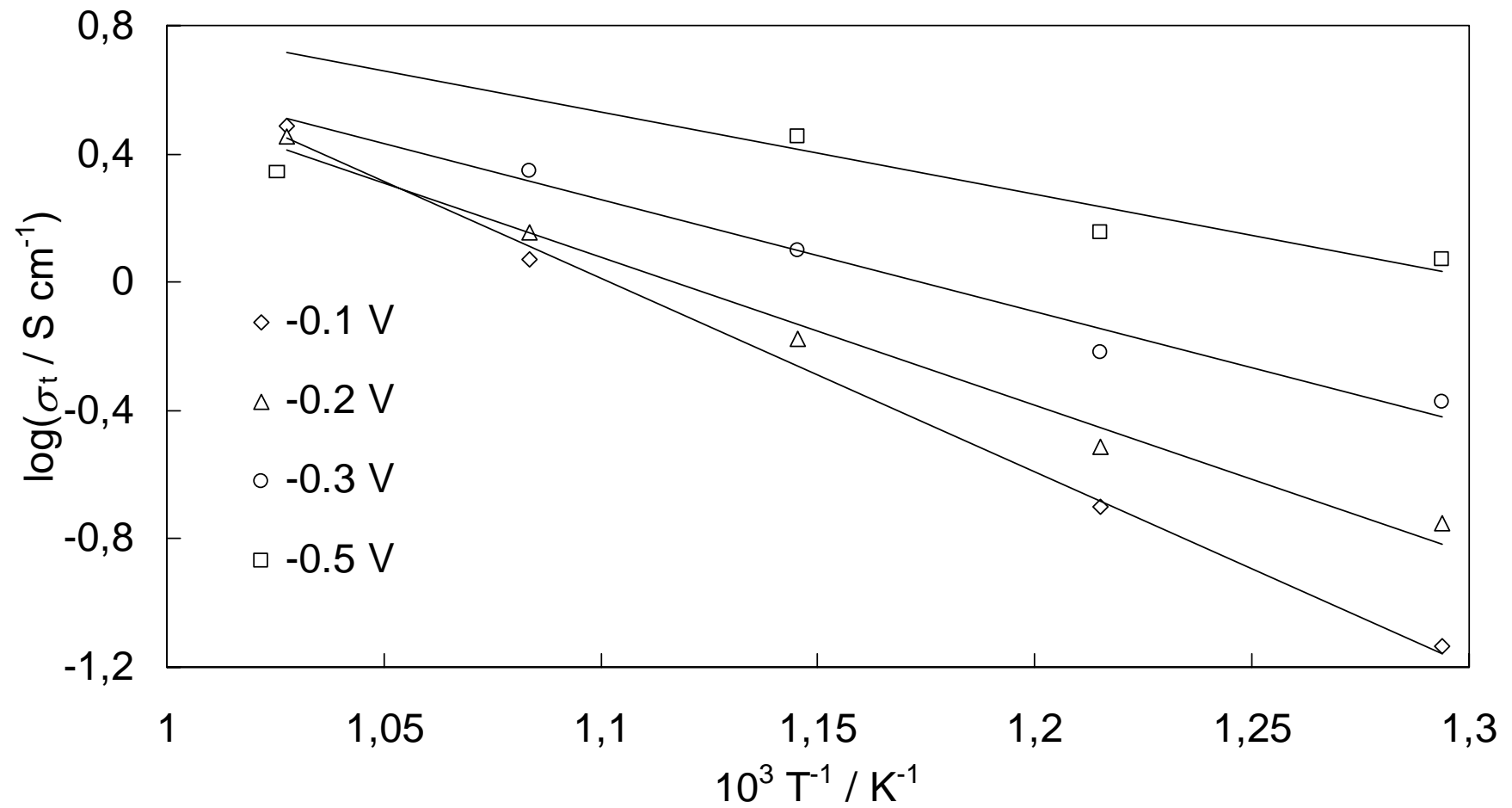
Joonis 20. Kõrgsagedusliku juhtivuse $\sigma_{ex}(\omega \rightarrow \infty)$ sõltuvus temperatuuri pöördväärtusest T^{-1} . II poolelement (1), I poolelement (2) ja III poolelement (4). Kõver 3 kirjeldab süsteemi $\text{Ce}_{0,8}(\text{GdO}_{0,5})_{0,2}$ vastavalt tööle [25].



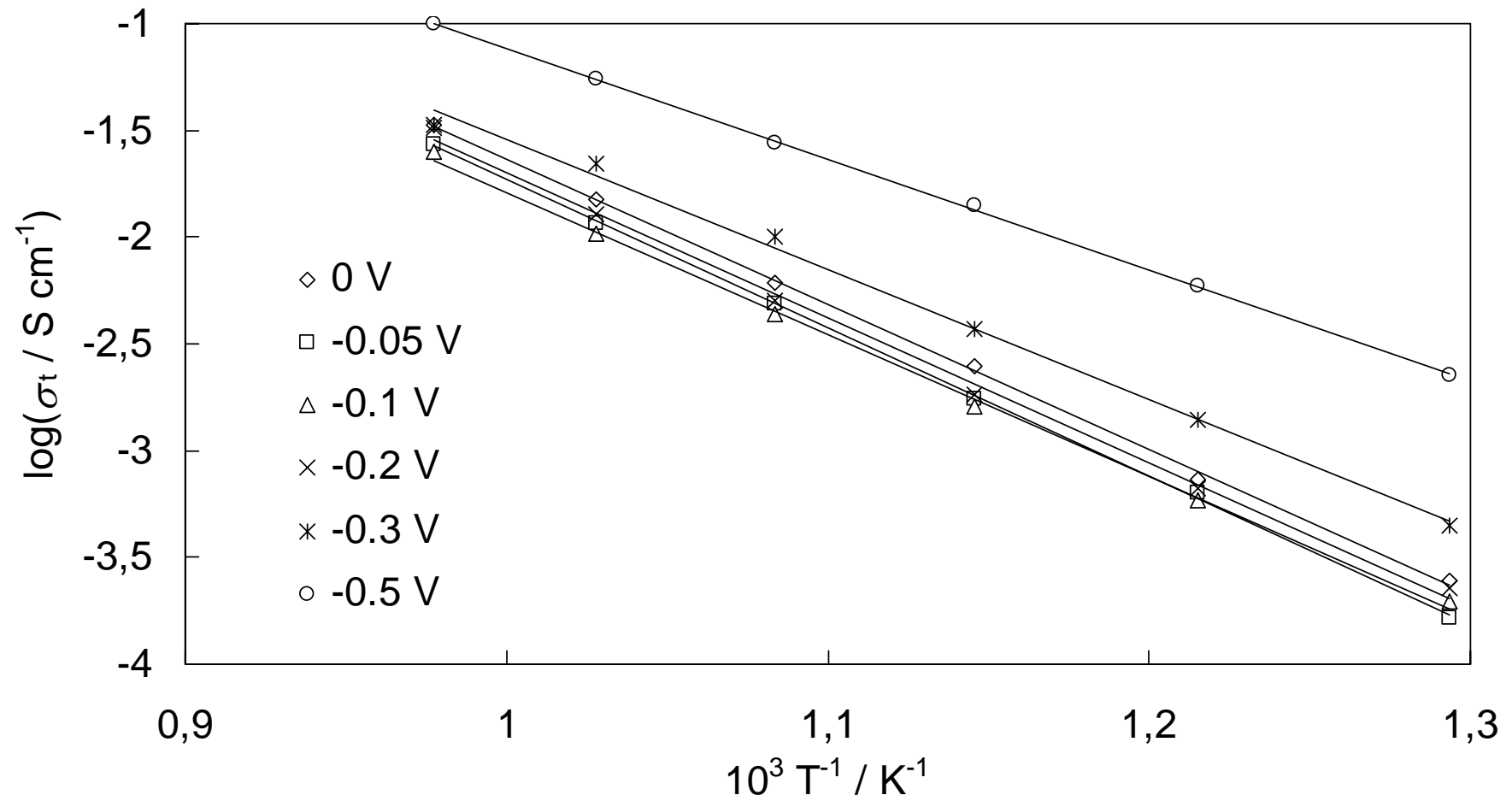
Joonis 21. Madalsagedusliku adsorptsioonilise mahtuvuse C_2 sõltuvus elektroodipotentsiaalilt ΔE . I poolelement (2; 4), II poolelement (1; 3) ja III poolelement (5; 6) erinevatel temperatuuridel T (K): 873 (1; 2; 5), 973 (3; 4) ja 1073 (6).



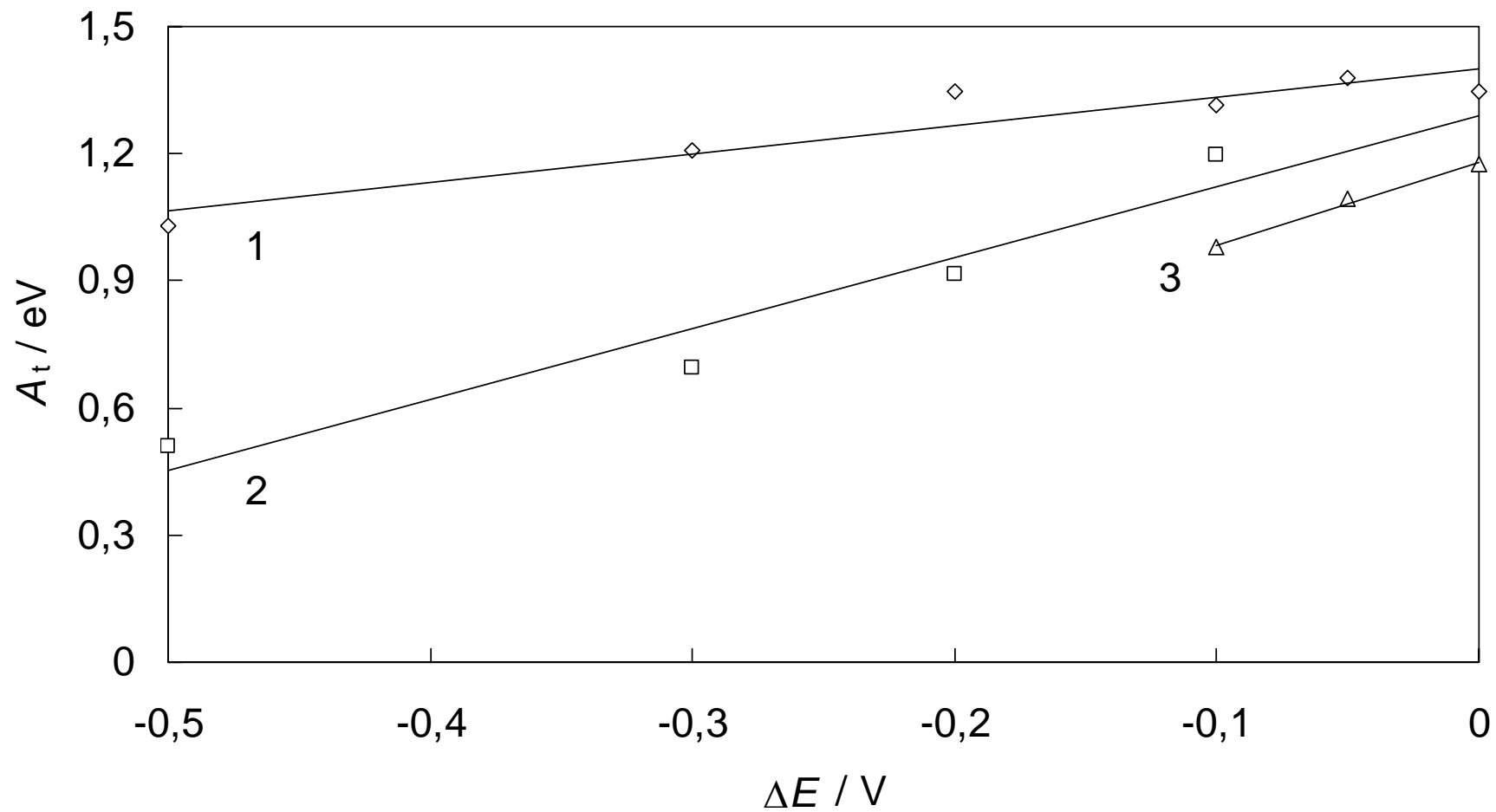
Joonis 22. Madalsagedusliku laenguülekande takistuse R_2 sõltuvus elektrodipotentsiaalst ΔE . III poolelement (1; 4), I poolelement (2; 6) ja II poolelement (3; 5) erinevatel temperatuuridel T (K): 873 (1; 3; 4), 973 (2; 5; 6).



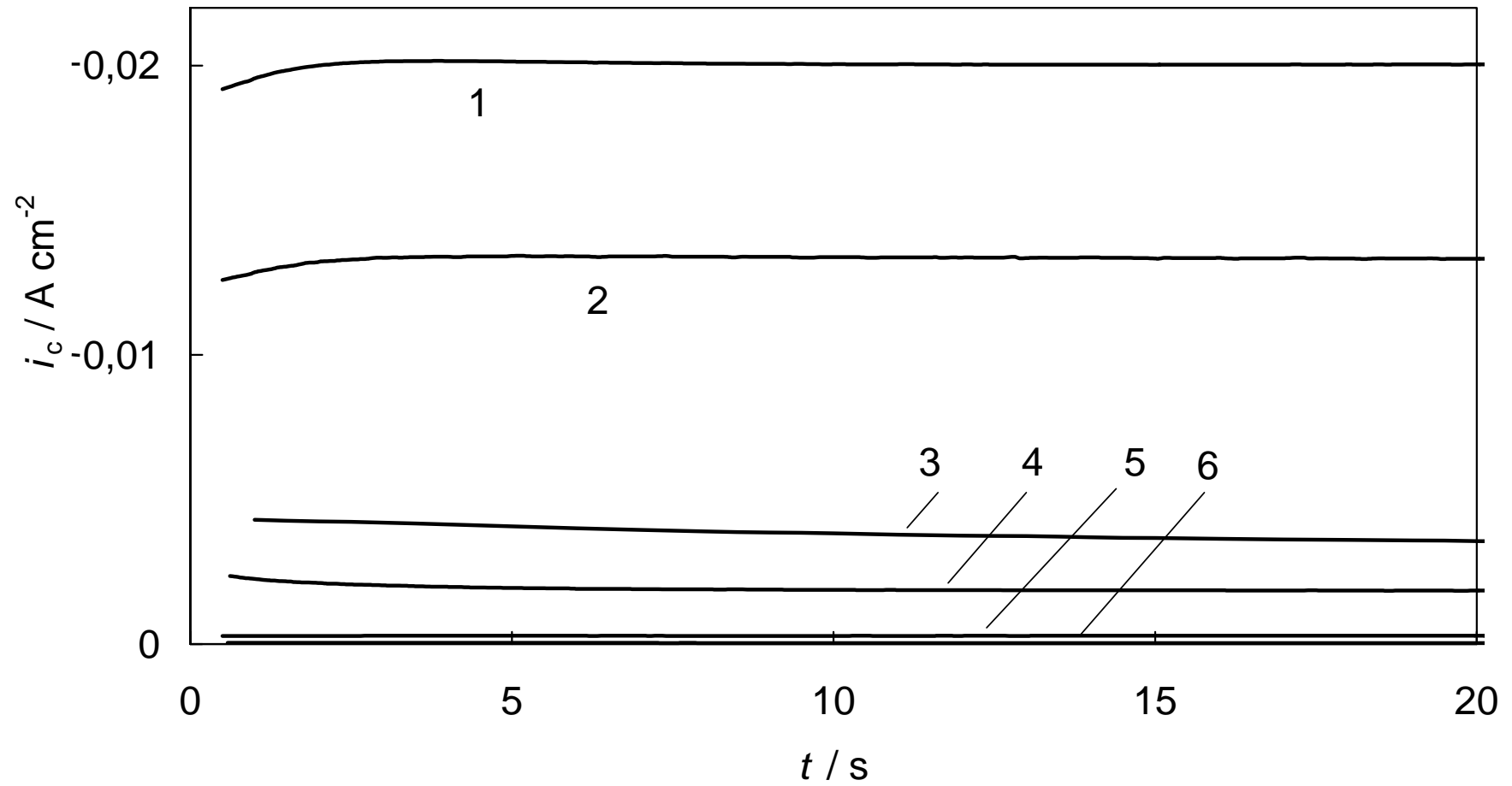
Joonis 23. I poolelemendi üldise laenguülekandejtiivuse σ_t sõltuvus temperatuuri pöördväärtusest T^{-1} erinevatel elektroodipotsiaalidel (märgitud joonisel).



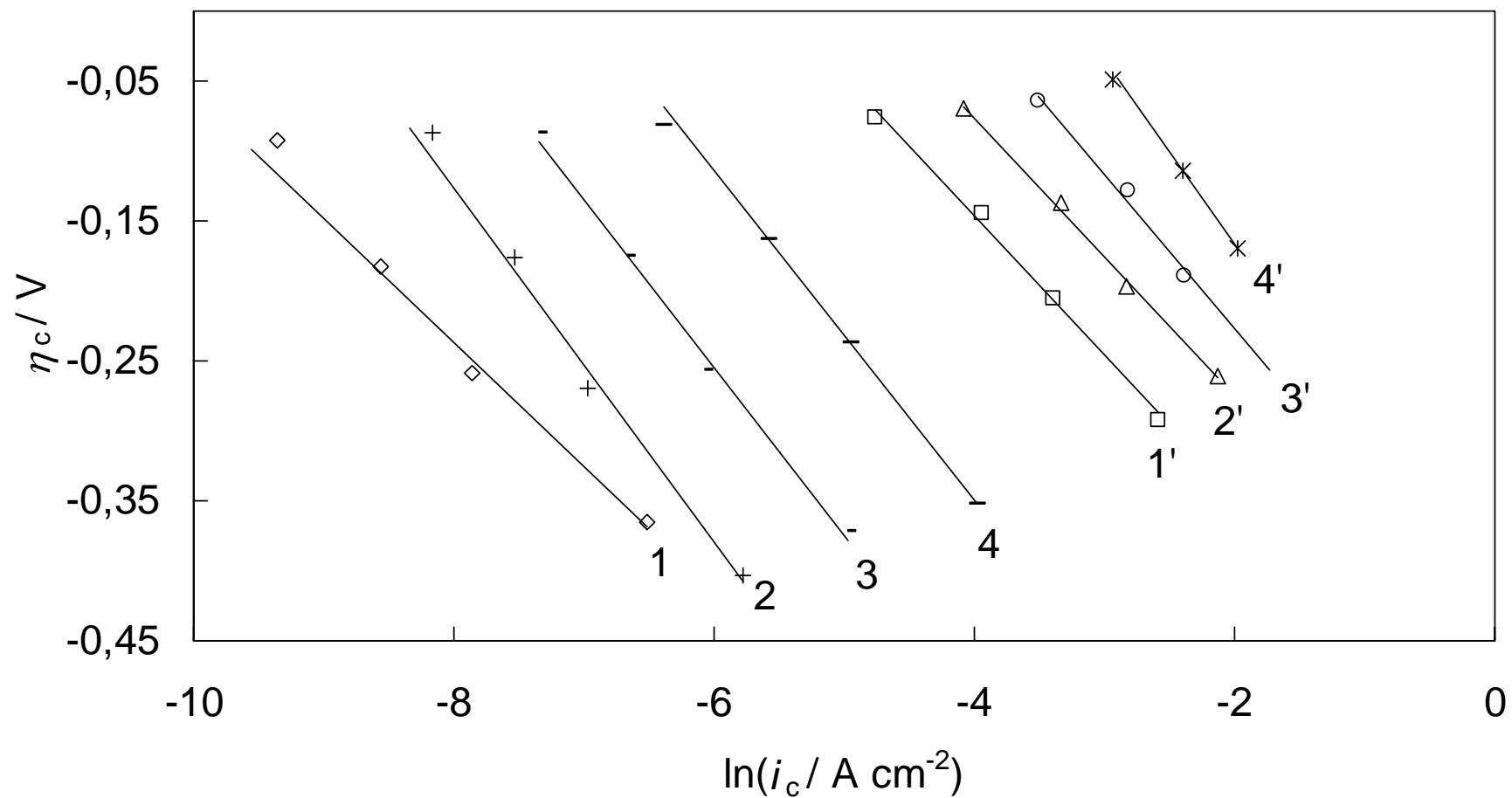
Joonis 24. III poolelemendi üldise laenguülekandejtiivuse σ_t sõltuvus temperatuuri pöördväärtusest T^{-1} erinevatel elektrodipotsiaalidel (märgitud joonisel).



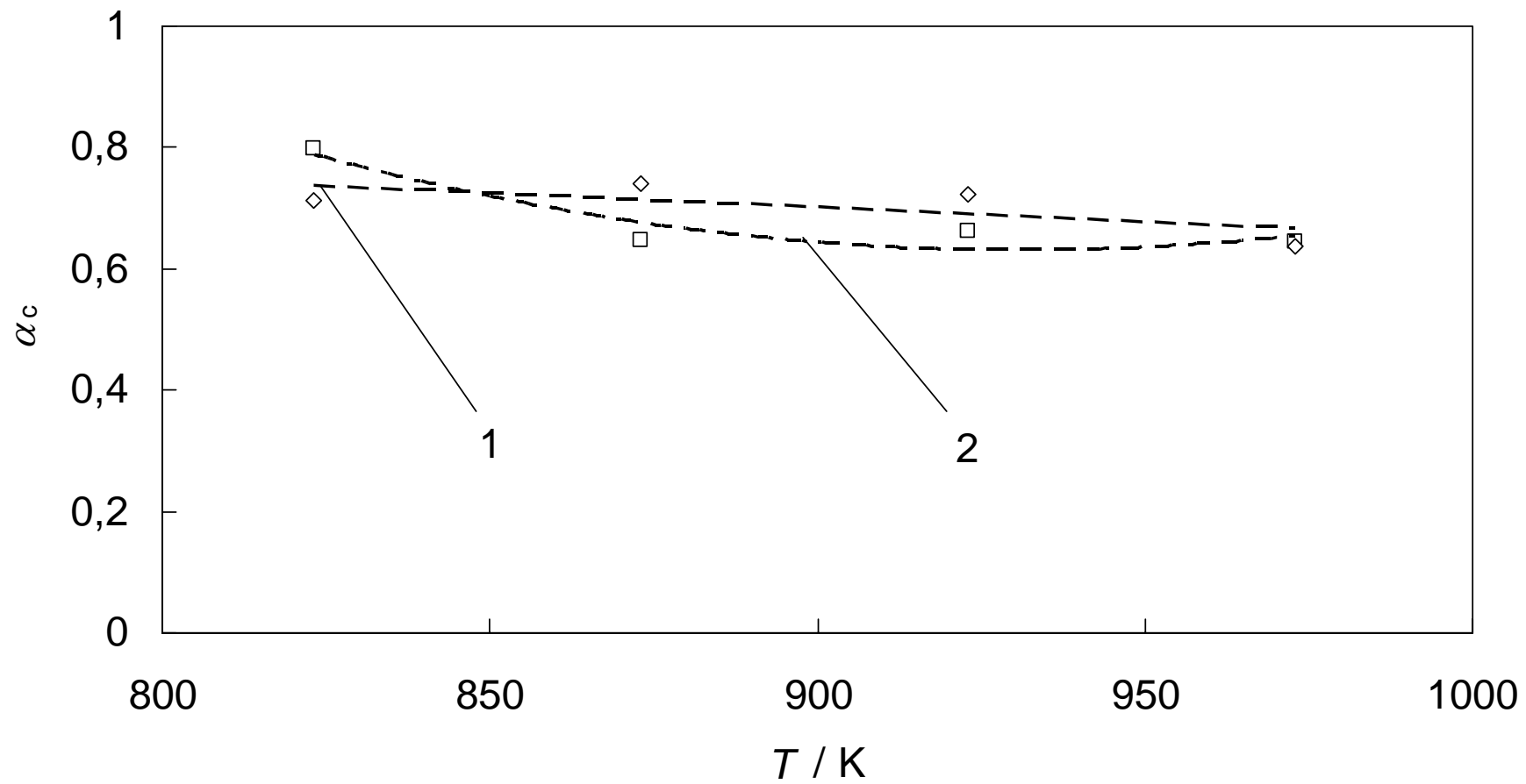
Joonis 25. III poolelemendi (1), I poolelemendi (2) ja II poolelemendi (3) summarse redutseerumisprotsessi aktivatsioonienergia A_t sõltuvus elektrodipotentsiaalilt ΔE .



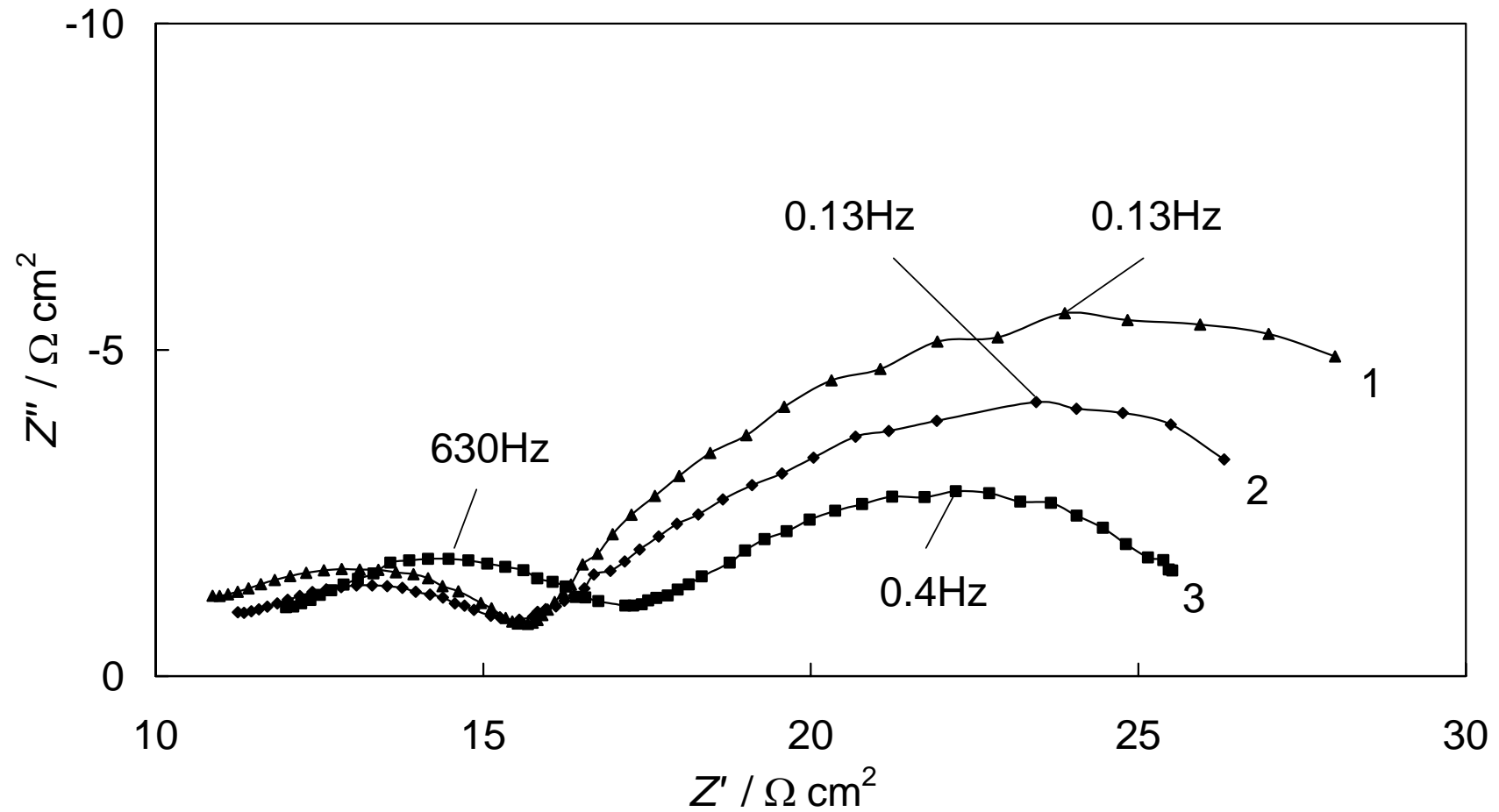
Joonis 26. II poolelemendi (1; 3), I poolelemendi (2; 4) ja III poolelemendi (5; 6) kronoamperomeetrised sõltuvused potentsiaalihüppe $\Delta E = -0.1 \text{ V}$ korral ja temperatuuridel 873 K (1; 2; 5) ning 773 K (3; 4; 6).



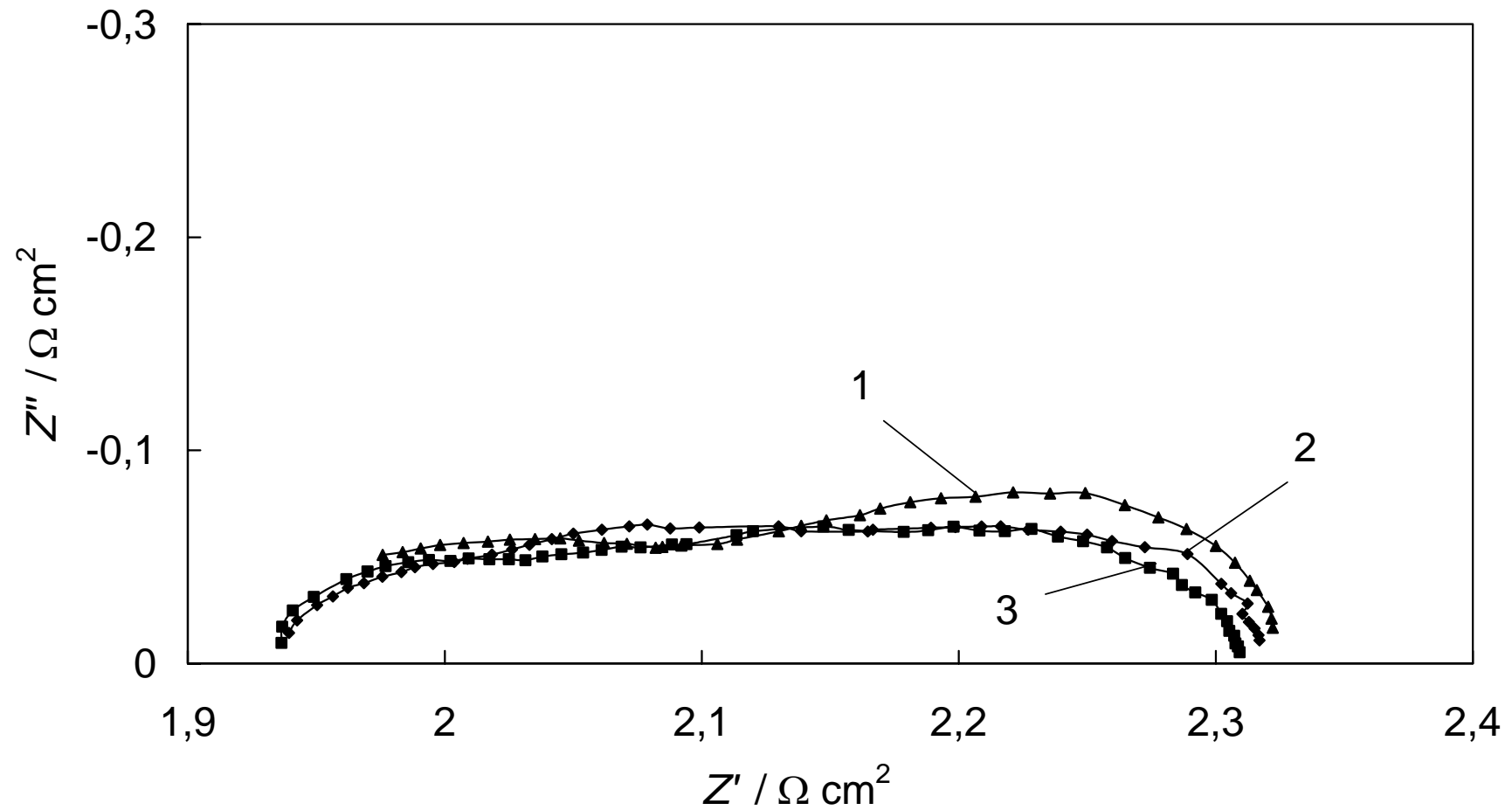
Joonis 27. III poolelemendi (1-4) ja I poolelemendi (1'-4') ülepinge voolutihedusest sõltuvused erinevatel temperatuuridel T (K): 823 (1; 1), 873 (2; 2'), 923 (3; 3'), ja 973 (4; 4').



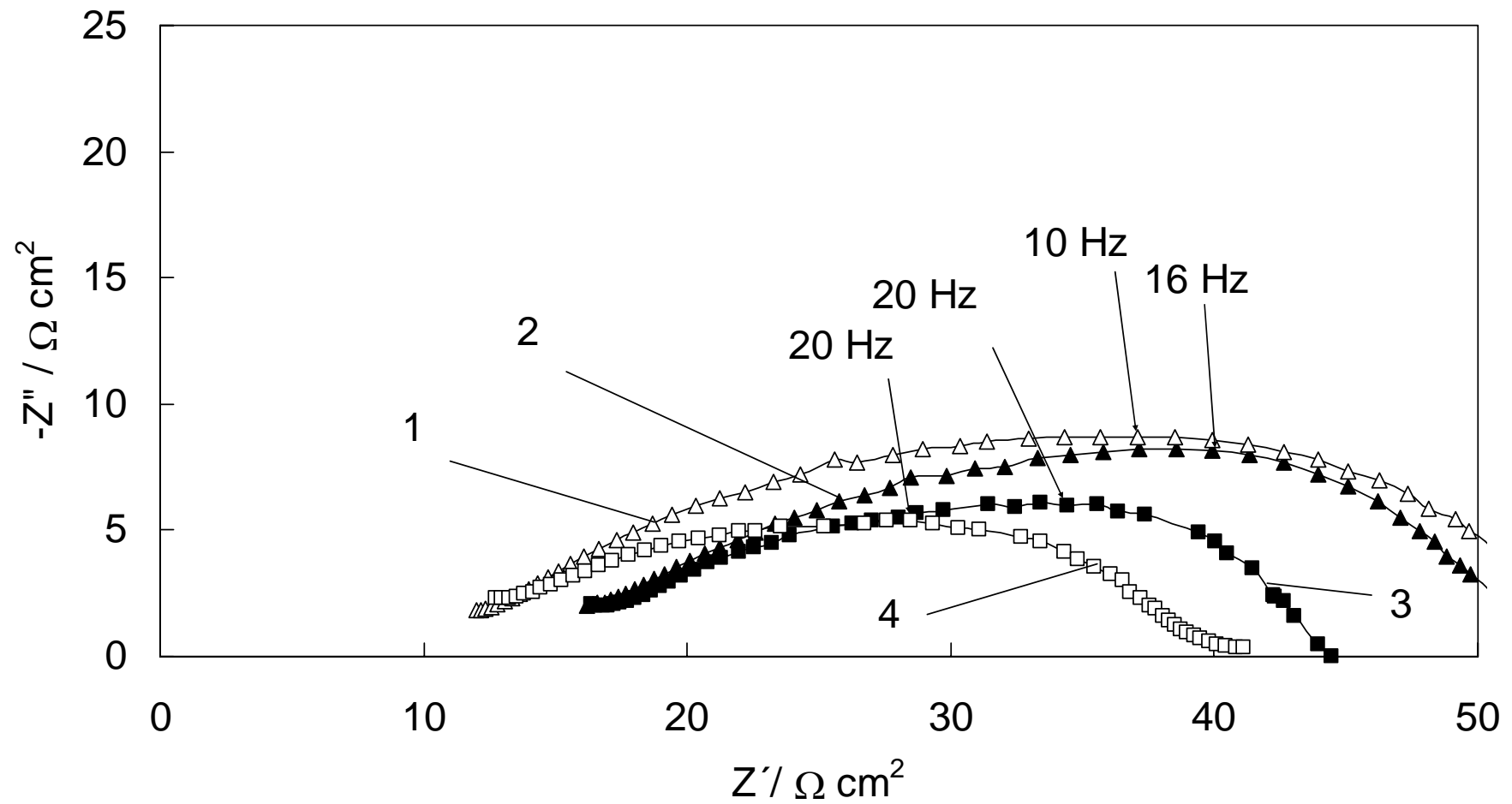
Joonis 28. I poolelemendi (1) ja III poolelemendi (2) formaalse laenguülekanne koefitsiendi sõltuvused temperatuurist.



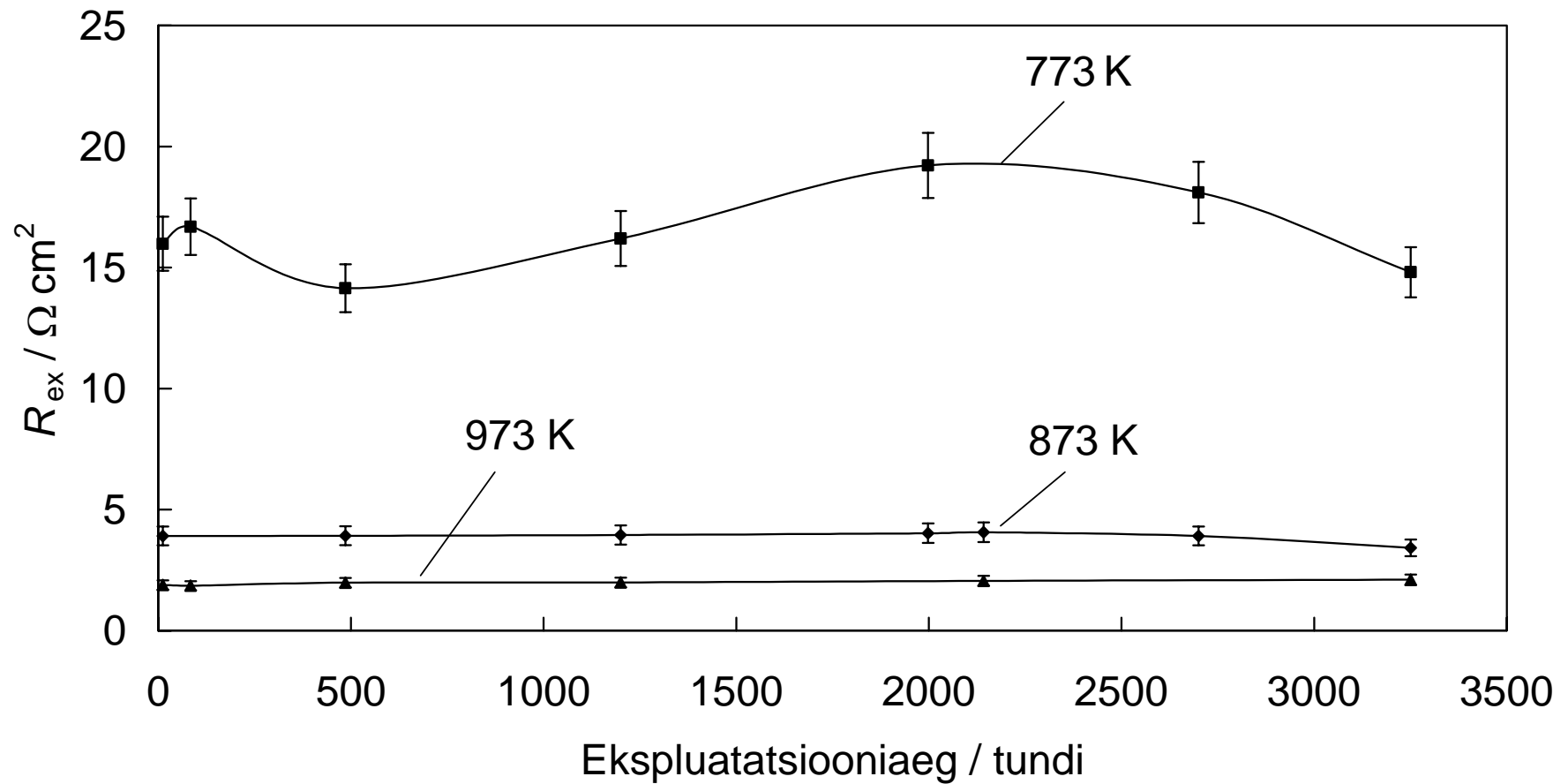
Joonis 29. I poolelemendi Nyquisti sõltuvused elektroodipotentsiaalil $\Delta E = -0.1 \text{ V}$ ja temperatuuril $T = 773 \text{ K}$ ning erinevatel eksploatatsiooniaegadel (tundi h): 3250 (1), 486 (2) ja 12 (3).



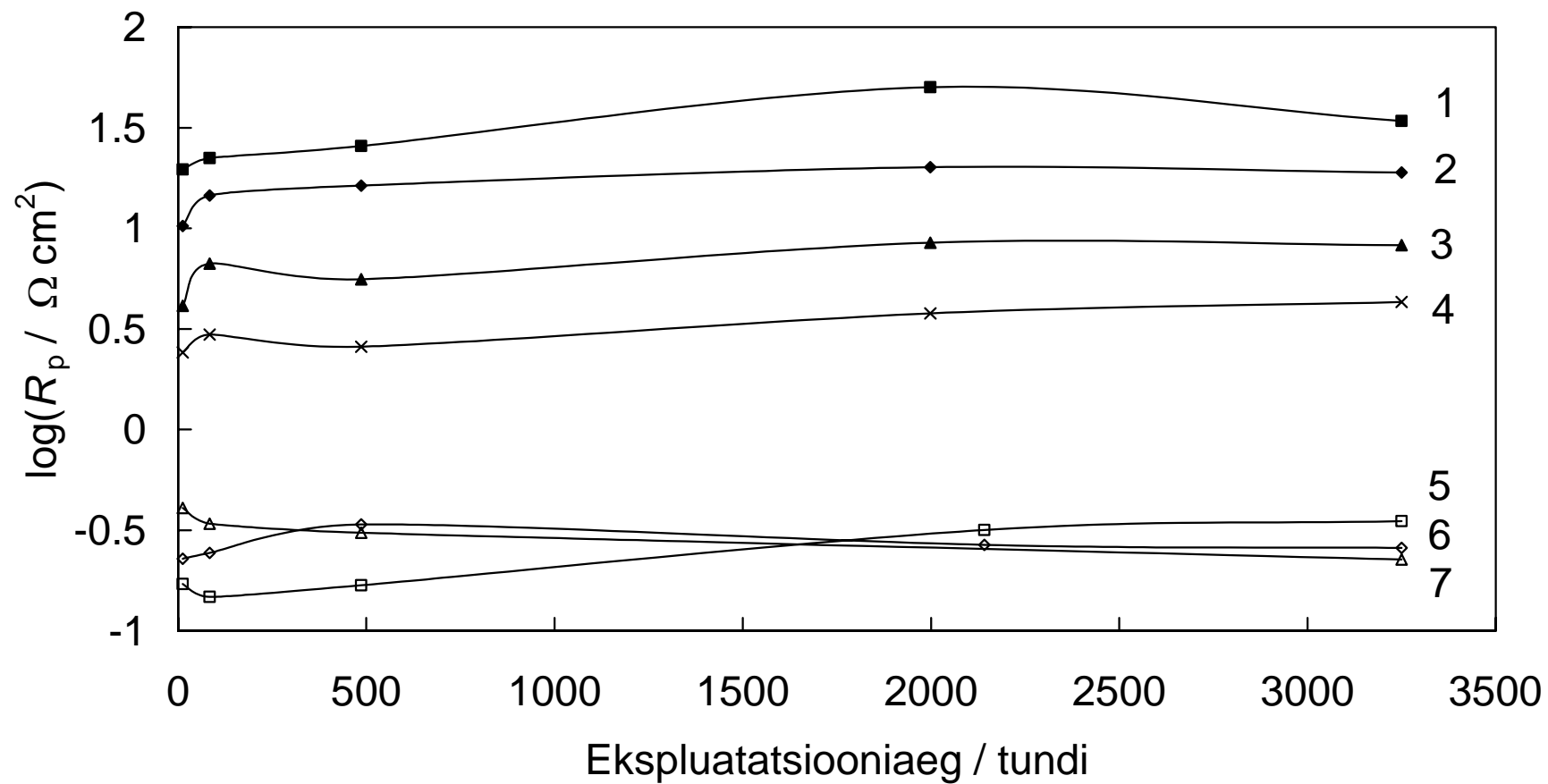
Joonis 30. I poolelemendi Nyquist sõltuvused elektroodipotentsiaalil $\Delta E = -0.1 \text{ V}$ ja temperatuuril $T = 973 \text{ K}$ ning erinevatel ekspluatatsiooniaegadel (tundi): 3250 (1), 486 (2) ja 12 (3).



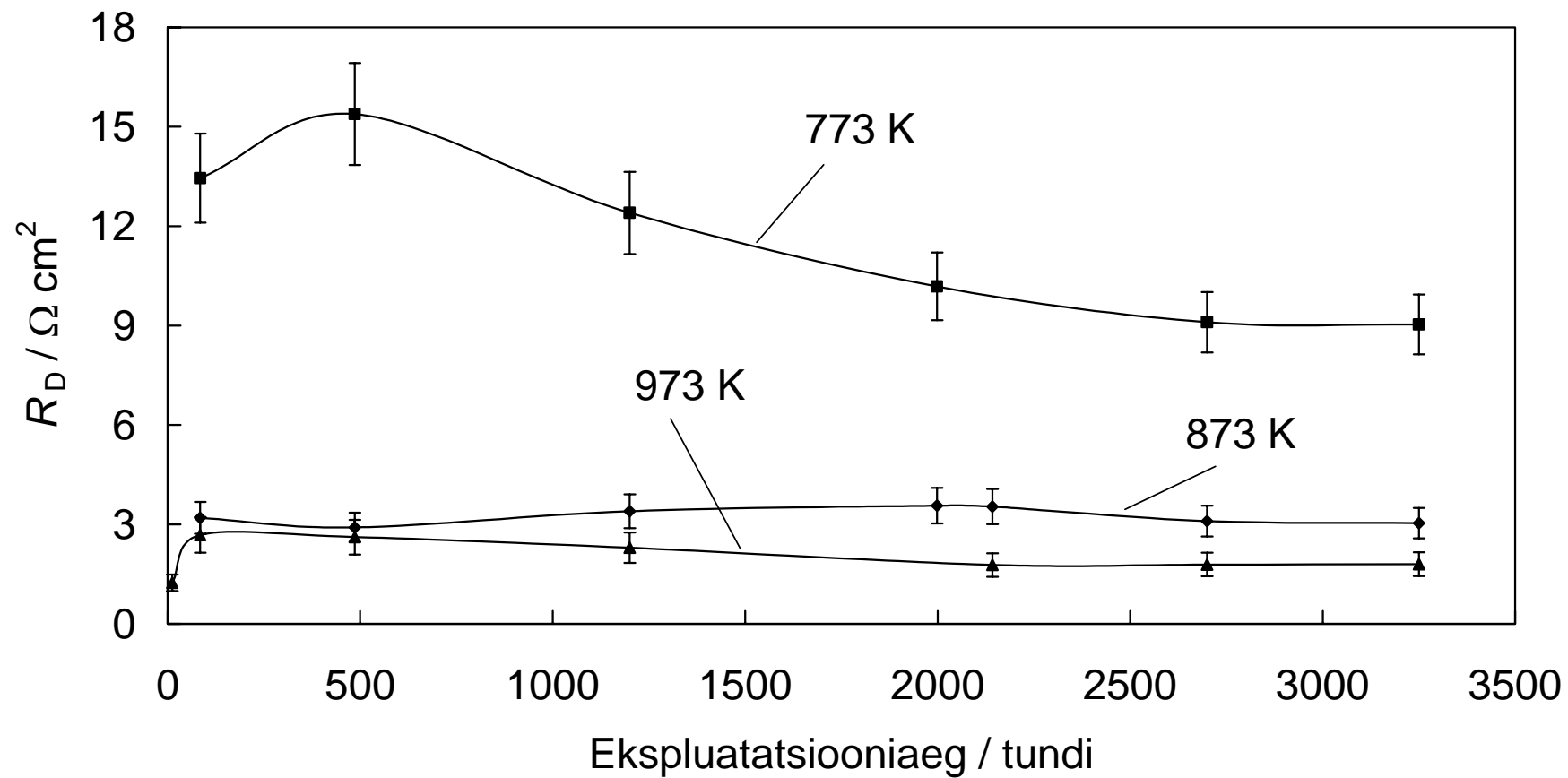
Joonis 31. III poolelemendi Nyquist sõltuvused elektroodipotentsiaalidel $\Delta E = 0$ V (1; 2) ja $\Delta E = -0.1$ V (3; 4) ning ekspluatatsiooniaegadel 10 t (1; 4) ja 200 t (2; 3).



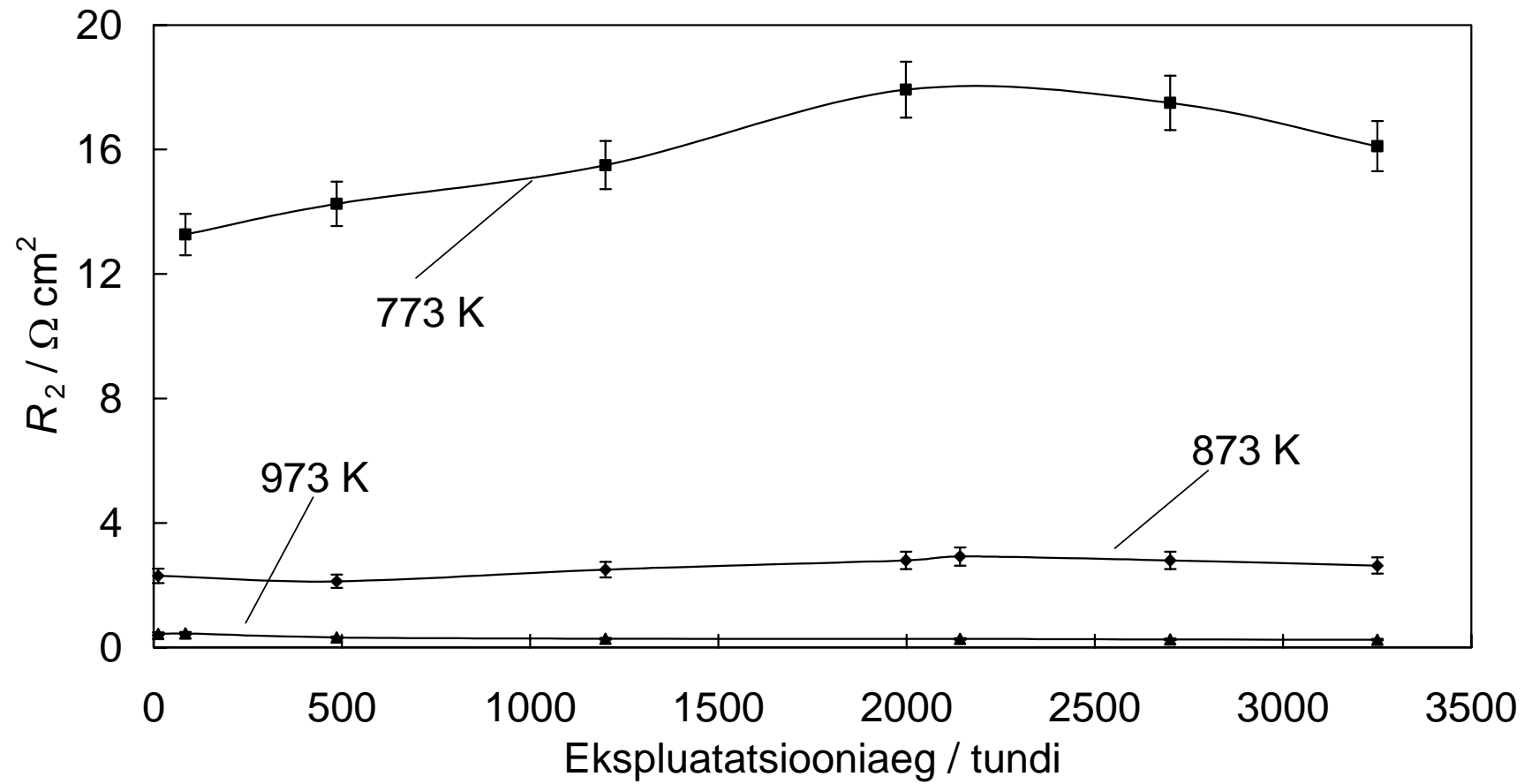
Joonis 32. I poolelemendi kõrgsagedusliku järjestikuse takistuse R_{ex} sõltuvus ekspluatatsiooniajast erinevatel temperatuuridel (märgitud joonisel).



Joonis 33. I poolelemendi üldise polarisatsioonilise takistuse R_p sõltuvus ekspluatatsiooniajast erinevatel temperatuuridel $T = 773$ K (1-4) ja $T = 973$ K (5-7) ning elektroodi polarisatsioonidel ΔE (V): -0.1 (1; 5), -0.2 (2; 6), -0.3 (3; 7) ja -0.5 (4).



Joonis 34. I poolelemendi difusioonilise takistuse R_D sõltuvus ekspluatatsiooniajast erinevatel temperatuuridel (märgitud joonisel).



Joonis 35. I poolelemendi laenguülekanetakistuse R_2 sõltuvus ekspluatsiooniajast erinevatel temperatuuridel (märgitud joonisel).