

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Aleksandar M. Radojković

**SVOJSTVA KERAMIKE NA BAZI
BARIJUM-CERIJUM-ITRIJUM-OKSIDA
KAO ELEKTROLITA ZA ČVRSTE
GORIVNE ĆELIJE**

doktorska disertacija

Beograd, 2014.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Aleksandar M. Radojković

**PROPERTIES OF YTTRIA DOPED
BARIUM CERIUM OXIDE CERAMICS AS
AN ELECTROLYTE FOR SOLID OXIDE
FUEL CELLS**

doctoral dissertation

Belgrade, 2014.

KOMENTORI:

prof. dr Jelena Miladinović, vanr. prof.

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Milan Žunić, Naučni saradnik

Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE:

prof. dr Rada Petrović, red. prof.

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

prof. dr Snežana Grujić, vanr.prof.

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija „Svojstva keramike na bazi barijum-cerijum-itrijum-oksida kao elektrolita za čvrste gorivne ćelije” je rezultat rada u Institutu za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu u okviru nacionalnih projekata P142040 i III45007 finansiranih od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su urađena pod vođstvom dr Milana Žunića, naučnog saradnika u Institutu za multidisciplinarna istraživanja i prof. dr Jelene Miladinović, vanredovnog profesora na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, kojima se ovom prilikom zahvaljujem.

Dr Milanu Žuniću dugujem veliku zahvalnost za pomoć prilikom definisanja teme i izrade disertacije, kao i na velikoj i nesebičnoj podršci, veoma korisnim savetima i diskusijama tokom mog istraživačkog rada. Takođe se zahvaljujem dr Goranu Brankoviću, naučnom savetniku i rukovodiocu projekata P142040 i III 45007, čijom je pomoći i zalaganjima omogućena izrada ove doktorske disertacije. Posebnu zahvalnost dugujem mentorki prof. Dr Jeleni Miladinović, dr Zorici Branković, kao i dr Slavici Savić, na korisnim savetima, svesrdnoj podršci i pomoći prilikom oblikovanja doktorske disertacije.

Jedan deo istraživanja nije bio moguć bez pomoći saradnika iz drugih naučno-istraživačkih institucija. Najiskrenije se zahvaljujem dr Dejanu Poletiju i dr Đorđu Janačkoviću, redovnim profesorima Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, kao i dr Branku Matoviću, naučnom savetniku u Institutu Vinča na pruženoj pomoći.

Dragim kolegicama i kolegama iz Instituta za multidisciplinarna istraživanja izražavam zahvalnost na stručnoj i prijateljskoj podršci, u lepoj i harmoničnoj radnoj atmosferi.

Na kraju, posebnu zahvalnost dugujem članovima svoje porodice, supruzi Ljupki i ćerki Nataliji na beskrajnoj podršci i razumevanju.

Beograd, 2014.

Aleksandar Radojković

Svojstva keramike na bazi barijum-cerijum-itrijum-oksida kao elektrolita za čvrste gorivne ćelije

Rezime

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje uticaja različitih količina Nb^{5+} i Ta^{5+} na hemijsku stabilnost, mikrostrukturna i električna svojstva $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskitne strukture, kao elektrolita za gorivne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju. Pored toga, izvršeno je poređenje dve različite metode sinteze keramičkih prahova kod uzoraka dopiranih sa Nb^{5+} .

Prahovi $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{M}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, pri čemu je $\text{M} = \{\text{Nb}; \text{Ta}\}$, a $x = \{0,01; 0,03; 0,05\}$, sintetisani su klasičnim postupkom *reakcije u čvrstom stanju*. Na osnovu rezultata diferencijalne skenirajuće kalorimetrije i termogravimetrijske analize utvrđeno je da se reakcija u čvrstom stanju odvija već na 1000 °C. To je potvrđeno rendgenskom difrakcijom na prahu uzoraka koji su dobijeni žarenjem na 1000 °C u toku 5 h, kada je uočeno samo prisustvo perovskitne faze. Uzorci $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Nb}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sa istim sadržajem Nb kao u prethodnom slučaju, sintetisani su i postupkom *reakcije samosagorevanja*.

Na osnovu izračunatih vrednosti kristalografskih parametara uočeno je da se zapremina jedinične kristalne ćelije smanjuje sa porastom koncentracije dopanata, kao i da je veličina kristalita veća kod uzoraka sintetisanih metodom reakcije u čvrstom stanju. Veći stepen aglomeracije prahova dobijenih metodom reakcije u čvrstom stanju je potvrđen i skenirajućom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije. Takođe, BET analizom se pokazalo da mnogo veću specifičnu površinu postižu prahovi sintetisani metodom reakcije samosagorevanja.

Neporozni elektroliti su dobijeni sinterovanjem uniaksijalno presovanih keramičkih prahova na 1550 °C u toku 5 h. Mikrostrukture elektrolita su ispitane skenirajućom elektronskom mikroskopijom, i uočeno je da veličina zrna blago opada sa povećanjem koncentracije dopanata. Osim toga, elektroliti sintetisani metodom reakcije samosagorevanja pokazuju nešto veću srednju veličinu zrna u odnosu na uzorke istog sastava sintetisanih metodom reakcije u čvrstom stanju.

Električna karakterizacija sinterovanih uzoraka je izvršena elektrohemijском impedansnom analizom u temperaturnom intervalu od 550–750 °C u atmosferama vlažnog

vodonika, vlažnog argona i suvog argona. U tom temperaturnom intervalu nije bilo moguće razdvojiti doprinose granice zrna i unutrašnjosti zrna ukupnoj provodljivosti elektrolita. Ukupna provodljivost u svim atmosferama je opadala sa snižavanjem temperature i sa porastom koncentracije dopanata, a najveća provodljivost u vlažnom vodoniku je posledica najveće koncentracije protona u toj sredini. Utvrđena je dobra korelacija između mikrostrukture i provodljivosti, jer se provodljivost smanjivala sa smanjenjem prosečne veličine zrna kod uzoraka istog sastava. Najniže provodljivosti su dobijene u atmosferi suvog argona, ali dovoljno visoke da se zaključi da dopirani $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ spada u klasu mešovitih jonskih provodnika, koji ispoljavaju kako protonsku, tako i provodljivost kiseoničnih jona i elektronskih šupljina.

Hemijska stabilnost elektrolita je ispitana izlaganjem uzoraka atmosferi CO_2 na $700\text{ }^\circ\text{C}$ u toku 5 h. Promene u strukturi praćene su rendgenskom difrakcionom analizom, pri čemu je utvrđeno da se postojanost elektrolita na uticaj CO_2 povećava sa koncentracijom dopanata.

Naelektrisanje, veličina katjona i elektronegativnost dopanata najviše utiču na svojstva $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. i ove vrednosti su približno iste za Ta i Nb. Stoga se ne primećuju značajne razlike u njihovom uticaju na svojstva elektrolita. Oni faktori koji povećavaju stabilnost elektrolita na uticaj CO_2 smanjuju njegovu provodljivost, tako da se koncentracija dopanata od 3 mol% može smatrati optimalnom, jer takvi elektroliti poseduju kako zadovoljavajuće provodljivosti, tako i značajnu stabilnost na uticaj CO_2 . Kada je reč o metodama sinteze, prednost postupka samosagorevanja je u tome što se dobijaju elektroliti boljih karakteristika, na šta pre svega ukazuje povećanje provodljivosti između 10% i 15% u odnosu na elektrolite istog sastava sintetisanih metodom reakcije u čvrstom stanju.

Ključne reči: perovskitna struktura, protonska provodljivost, gorivne ćelije, sinterovanje.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

UDK broj: 666.3:544.6.018

Properties of yttria doped barium cerium oxide ceramics as an electrolyte for solid oxide fuel cells

Abstract

The subject of this doctoral dissertation was to investigate the influence of various amounts of Nb^{5+} and Ta^{5+} on chemical stability, microstructure and electrical properties of perovskite-structured $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ as an electrolyte for solid oxide fuel cells. Besides, two different synthesis methods of ceramic powders were compared for samples doped with Nb^{5+} .

$\text{BaCe}_{0,9-x}\text{M}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ powders, where $\text{M} = \{\text{Nb}; \text{Ta}\}$, and $x = \{0,01; 0,03; 0,05\}$, were synthesized by the classical *solid state reaction method*. Based on the results of differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis it was found that the solid state reaction occurred already at 1000 °C. It was confirmed by X-ray powder diffraction analysis of the samples obtained by firing at 1000 °C for 5 h, when only the presence of the perovskite phase was observed. $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Nb}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ samples, with the same Nb content as in the previous case, were also synthesized by the method of *autocombustion reaction*.

Based on the calculated crystallographic parameters it was found that unit cell volume decreased with an increase in dopant concentration, as well as the crystallite size was larger for the samples synthesized by the solid state reaction method. A higher degree of agglomeration for powders obtained by the solid state reaction method was also confirmed by field emission scanning electron microscopy. In addition, BET analysis revealed that the samples synthesized by the method of autocombustion reaction acquired much higher specific surface area.

Non-porous electrolytes were obtained by sintering of uniaxially pressed ceramic powders at 1550 °C for 5 h. Microstructures of the electrolytes were investigated by scanning electron microscopy, and it was observed that the grain size slightly decreased with an increase in dopant concentration. Besides, the electrolytes synthesized by the autocombustion reaction method showed somewhat larger average grain size compared to the samples of the same composition synthesized by the method of solid state reaction.

The electrical characterization of the sintered samples was performed by electrochemical impedance spectroscopy in the temperature range of 550–750 °C in wet hydrogen, wet argon and dry argon atmospheres. At these temperatures it was not possible to distinguish between contributions of grain boundary and grain interior to the total conductivity of the electrolytes. The total conductivity in each atmosphere decreased with lowering the temperature and increase in concentration of the dopants, while the highest conductivities in wet hydrogen appeared as a consequence of the highest proton concentration in that medium. A good correlation between microstructure and conductivity was determined, since the conductivity decreased with a decrease in average grain size for the samples of the same composition. The lowest conductivities were obtained in dry argon atmosphere, yet high enough to conclude that doped $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ belongs to the type of mixed ionic conductors, exhibiting both proton, oxygen ion and electron hole conductivity.

Chemical stability of electrolytes was investigated by exposing the samples to CO_2 atmosphere at 700 °C for 5 h. The structural changes were tracked by X-ray diffraction analysis, where it was determined that electrolyte resistivity to the influence of CO_2 increased with dopant concentration.

Charge, cation size and electronegativity of dopants have the strongest influence on properties of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, and these values are approximately the same for Ta and Nb. Therefore, no significant difference in their influence on the electrolyte properties was observed. Those factors that increase stability of the electrolyte in CO_2 at the same time reduce its conductivity, so dopants concentration of 3 mol% can be considered optimal, since such electrolytes possess both satisfying conductivities and significant stability in CO_2 . When it comes to the synthesis methods, the advantage of the autocombustion method lies in the fact that electrolytes with better characteristics are obtained, which is first of all indicated by the increase in conductivity between 10% and 15 % compared to the electrolytes of same composition obtained by the solid state reaction method.

Keywords: perovskite structure, proton conduction, fuel cells, sintering.

Scientific field: Technological engineering

Field of Academic Expertise: Chemical engineering

UDC number: 666.3:544.6.018

SADRŽAJ:

1	Uvod	1
2	Teorijski aspekti materijala za čvrste gorivne ćelije	3
2.1	Gorivne ćelije - opšti aspekti.....	3
2.1.1	Jedinična gorivna ćelija - osnovna struktura i karakteristike.....	3
2.1.2	Slaganje jediničnih gorivnih ćelija.....	8
2.1.3	Uređaj za proizvodnju električne energije na bazi gorivnih ćelija	10
2.1.4	Vrste gorivnih ćelija.....	12
2.2	Gorivne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju (SOFC)	14
2.2.1	Karakteristike materijala za SOFC	15
2.3	Srednjetemperaturne gorivne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju	18
	(IT-SOFC).....	18
2.4	Struktura perovskita	20
2.5	Struktura BaCeO₃ i hemizam defekata	24
2.6	Protonska provodljivost	28
2.6.1	Protonska provodljivost u oksidima perovskitne strukture.....	29
2.6.2	Mehanizam transporta protona u perovskitnim oksidima.....	32
2.6.3	Uticaj granice zrna	35
2.7	Stabilnost BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-δ}	40
2.7.1	Hemijska stabilnost BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{3-δ}	40
2.7.2	Termička stabilnost BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{3-δ}	42
2.8	Metode sinteze keramičkih prahova	43
3	Eksperimentalni deo	45
3.1	Sinteza keramičkih prahova	45
3.1.1	Sinteza prahova reakcijom u čvrstom stanju	45
3.1.2	Sinteza prahova reakcijom samosagorevanja	46
3.2	Karakterizacija keramičkih prahova.....	47
3.3	Procesiranje keramičkih prahova	47
3.4	Karakterizacija sinterovanih uzoraka	48
3.5	Ispitivanje stabilnosti elektrolita na uticaj CO₂.....	49
4	Rezultati i diskusija.....	50
4.1	Optimizacija uslova sinteze i karakteristike dobijenih prahova	50

SADRŽAJ:

4.1.1	Rezultati DSC-TGA analize	50
4.1.2	Specifična površina sintetisanih prahova.....	52
4.1.3	XRD analiza keramičkih prahova.....	53
4.1.4	Mikrostruktura keramičkih prahova	57
4.2	Optimizacija postupka dobijanja čvrstih elektrolita.....	59
4.3	Mikrostruktura sinterovanih uzoraka.....	65
4.4	Električna provodljivost elektrolita	70
4.5	Hemijska stabilnost elektrolita	83
5	Zaključak.....	89
6	Literatura.....	92

1 Uvod

Tokom nekoliko proteklih decenija velika pažnja je posvećena razvoju tehnologija za proizvodnju gorivnih ćelija. Njihov značaj se prevashodno ogleda u tome što omogućuju pretvaranje hemijske energije u električnu bez negativnih posledica po životnu sredinu. Do sada je razvijeno nekoliko tipova gorivnih ćelija, među kojima se zbog efikasnosti i drugih karakteristika izdvajaju gorivne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju (SOFC), ili skraćeno čvrstih gorivnih ćelija. Glavna karakteristika ovog tipa gorivnih ćelija je visoka radna temperatura (oko 800 °C), i dalji razvoj u ovoj oblasti je usmeren ka njenom snižavanju. Na taj način bi se, pored uštede energije, postigla veća stabilnost i pouzdanost, kao i dužina trajanja gorivne ćelije i njenih komponenata.

S druge strane, dosadašnja dostignuća i istraživanja u oblasti nauke o materijalima mogu dati korisne smernice u pogledu izbora materijala za SOFC. Tu se, pre svega, misli na materijale za izradu anoda, katoda, elektrolita, kao i međuspojeva i zaptivača. Oksidi sa perovskitnom strukturom su posebno interesantni zbog dobre provodljivosti na visokim temperaturama. Barijum-cerijum-oksidi dopirani katjonima trovalentnih metala (Y^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} itd.) pokazuje dobru provodljivost na temperaturama već iznad 600°C. Dobra provodljivost je posledica prisustva defekata u mikrostrukтури koji omogućuju prenos naelektrisanih čestica, najčešće kiseoničnih jona ili protona. Za čvrste elektrolite je upravo poželjno da budu dobri provodnici jonskog tipa. Povećanje broja defekata se postiže, kako sa povišenjem temperature, tako i dodavanjem malih količina oksida (dopanata) u kojima su katjoni metala različite valence od onih koji ulaze u sastav perovskitne strukture.

Značaj metode sinteze keramičkih prahova ogleda se u tome što se postiže različita veličina čestica i raspodela veličina čestica u zavisnosti od korišćenog postupka, a to može uticati kako na temperaturu i brzinu reakcije u čvrstoj fazi, tako i na režim sinterovanja kao završne faze u izradi elektrolita. Elektrolit treba da se odlikuje izrazitom gustinom, bez ili sa minimalnom poroznošću koja potiče od zatvorenih pora. Na taj način ne može doći do mešanja gasova iz anodnog i katodnog prostora prilikom rada gorivne ćelije, što bi dovelo do pada potencijala, a time i do smanjenja efikasnosti gorivne ćelije.

Uticaj dopanata na osobine elektrolita je višestruk. Prvo, koeficijenti difuzije dopanata utiču na prenos mase između zrna u procesu sinterovanja, što određuje brzinu rasta zrna, i konačno, kvalitet mikrostrukture sinterovanog elektrolita. Drugo, u slučaju elektrolita na bazi itrijumom dopiranog barijum-cerijum-oksida perovskitne strukture, $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, uvođenje elektronegativnijih elemenata na mesta Ce i Y u perovskitnoj strukturi povećava kiselost kristalne rešetke a time i postojanost na uticaj CO_2 . Treće, od valentnog stanja dopanata zavisi hemizam nastanka defekata i njihova koncentracija, što se neposredno odražava na provodljivost elektrolita. Na kraju, veličina katjona dopanata, koji popunjavaju oktaedarske šupljine u kristalnoj rešetki, utiče na stepen deformacije oktaedara, tj. promenu zapremine jedinične kristalne ćelije, a od toga zavisi pokretljivost nosilaca naelektrisanja.

Atmosfera u kojoj se nalazi elektrolit na povišenim temperaturama utiče na pojavu odgovarajućih defekata i dominantnu ulogu određene vrste naelektrisanih čestica na provodljivost elektrolita. Ispitivanjem provodljivosti u različitim atmosferama dolazi se do zaključaka o osobinama elektrolita, tipu provodljivosti, efektima granice zrna i saglasnosti sa pretpostavljenim hemizmom nastanka defekata.

Imajući sve to u vidu, cilj ove doktorske disertacije je da ustanovi uticaj koncentracije Nb i Ta na provodljivost $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ u različitim atmosferama i hemijsku stabilnost u atmosferi CO_2 na povišenim temperaturama. Takođe, razmotriće se uticaj dva različita načina sinteze keramičkih prahova dopiranih niobijumom na mikrostrukturna i električna svojstva elektrolita.

2 Teorijski aspekti materijala za čvrste gorivne ćelije

2.1 Gorivne ćelije - opšti aspekti

Gorivna ćelija je elektrohemijski uređaj koji direktno pretvara hemijsku energiju goriva u električnu, proizvodeći električnu struju uz visok stepen iskorišćenja i minimalan uticaj na životnu sredinu [1]. Gorivne ćelije nemaju termodinamička ograničenja karakteristična za uređaje koji proizvode mehanički rad na račun toplote. Pored toga, ne dolazi do reakcije sagorevanja goriva, a time ni do stvaranja produkata sagorevanja štetnih po okolinu.

Uređaj za proizvodnju električne energije, zasnovan na gorivnim ćelijama, sastoji se iz sledećih komponenti:

- 1) **jediničnih gorivnih ćelija**, u kojima se odigrava elektrohemijska reakcija;
- 2) **steka¹ gorivnih ćelija**, u kojem su jedinične gorivne ćelije povezane na taj način da obrazuju jedinice sa željenim izlaznim kapacitetom;
- 3) **preostalog dela postrojenja**, tj. posebnih uređaja u kojima se vrši priprema goriva, dovod vazduha, kontrola temperature, dovod/odvod vode i regulacija izlasne struje, kao i uređaja za kontrolu nekih drugih parametara zavisno od tipa gorivne ćelije.

2.1.1 Jedinična gorivna ćelija - osnovna struktura i karakteristike

Jedinična gorivna ćelija predstavlja jezgro gorivne ćelije koja je u osnovi galvanski element. Sastoji se iz sloja elektrolita koji je u kontaktu sa katodom sa jedne i anodom sa druge strane. Gorivo, kao redukciono sredstvo u sistemu (npr. vodonik), se

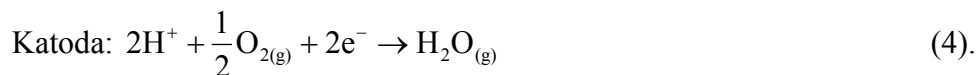
¹ Od engleske reči *stack* što u prevodu znači: gomila, hrpa, biblioteka, mnoštvo.

uvodi kontinualno na anodu (negativna elektroda), dok se na katodu kontinualno doprema oksidans (obično kiseonik iz vazduha). Na elektrodama se odvijaju elektrohemijske reakcije, pri čemu se između anode i katode uspostavlja razlika potencijala. Ukoliko su izvodi anode i katode međusobno povezani provodnikom dobija se zatvoreno električno kolo (spoljno kolo) kroz koje protiče struja. Nasuprot tome, u elektrolitu dolazi do difuzije jonskih vrsta od anode do katode, ili obratno, u zavisnosti od tipa elektrolita i goriva (unutrašnje kolo).

Ako provodnost elektrolita potiče od negativnih jona (npr. O^{2-}), na elektrodama se odvijaju sledeće polureakcije [2]:

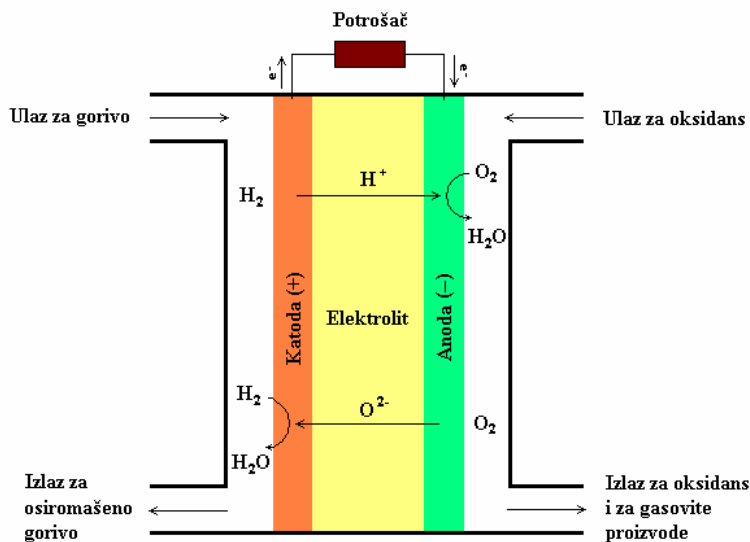


U slučaju protonске provodljivosti elektrolita (H^{+} joni), dolazi do sledećih polureakcija:



Nije teško primetiti da je u oba slučaja zbirna reakcija ista, tj. kao proizvod nastaje voda:





Slika 1. Šematski prikaz jedinične gorivne ćelije [2].

Na slici 1 je dat šematski prikaz jedinične gorivne ćelije. Glavna karakteristika gorivne ćelije je vrednost izlaznog napona u zavisnosti od jačine struje koju generiše. Ova karakteristika se najčešće prikazuje grafički u obliku zavisnosti $U - j$, gde j predstavlja gustinu struje, U izlazni napon, a kriva na grafiku predstavlja krivu gustine snage (slika 2). Izmereni napon ćelije, U , se može izraziti na sledeći način [2]:

$$U = E_{\text{rav.}} - U_{\text{gub.}} - \eta_{\text{akt.}} - \eta_{iR} - \eta_{\text{konc.}} \quad (6),$$

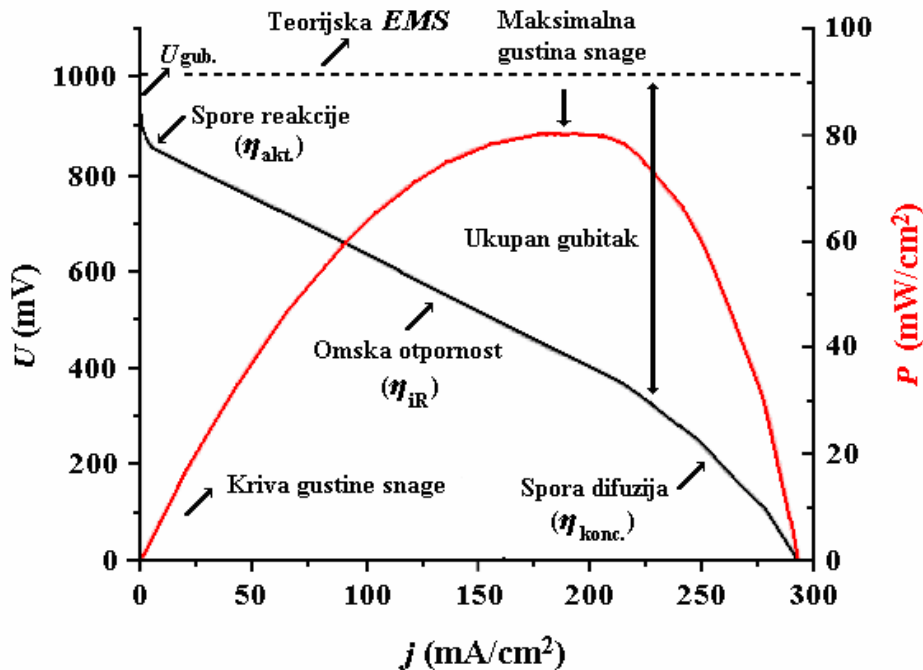
pri čemu $E_{\text{rav.}}$ predstavlja ravnotežni potencijal koji se izračunava iz Nernstove (*Nernst*) jednačine, $U_{\text{gub.}}$ pad potencijala usled gubitaka, $\eta_{\text{akt.}}$ aktivaciona prenapetost kao posledica sporih elektrodskih reakcija, η_{iR} prenapetost usled omske otpornosti čitave ćelije, $\eta_{\text{konc.}}$ prenapetost zbog spore difuzije gasova na elektrodama. $U_{\text{gub.}}$ je posledica prolaska gasovitog goriva kroz elektrolit, elektronske provodljivosti elektrolita, kao i odvijanja sporednih elektrohemijskih reakcija. Ravnotežni potencijal na osnovu Nernstove jednačine glasi [1-3]:

$$E_{\text{rav.}} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7),$$

gde je E° razlika standardnih potencijala za polureakcije na standardnom pritisku i temperaturi i iznosi $E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{K}} - E^{\circ}_{\text{A}} = 1,17 \text{ V}$ [3], dok su p_{O_2} , p_{H_2} i $p_{\text{H}_2\text{O}}$ parcijalni pritisci učesnika u elektrohemijskoj reakciji, R je univerzalna gasna konstanta, a F je Faradejeva konstanta. Promena slobodne energije hemijske reakcije je po definiciji najveći mogući rad po molu reaktanta ili proizvoda u uslovima izobarskog i izotermnog toka hemijske reakcije [3, 4], pa prema Gibsu sledi:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (8).$$

ΔG° u jednačini (8) predstavlja promenu standardne Gibsove energije, a n broj razmenjenih elektrona po jednoj reagujućoj čestici reaktanta ili proizvoda (u ovom slučaju $n = 2$).



Slika 2. Zavisnost $U - j$, kriva gustine snage gorivne ćelije [2].

Na slici 2 data je zavisnost $U - j$ na kojoj se vidi kriva gustine snage gorivne ćelije. Na osnovu izloženog je lako zaljučiti da se pažljivom kontrolom radnih uslova i izbora materijala za elektrolit, elektrode i međuspojeve može uticati na smanjenje gubitaka energije, koji potiču od otpornosti ćelije i prenapetosti, a time se ostvaruje veća efikasnost, tj. snaga gorivne ćelije.

Još jedna važna karakteristika gorivne ćelije je njena efikasnost, koja se može definisati na razne načine. Najpogodniji pristup bi bio porediti prozvedenu količinu električne energiju gorivne ćelije sa energijom dobijenom sagorevanjem iste količine goriva [4]. Tada, maksimalnu moguću efikasnost predstavlja odnos:

$$\eta = \frac{\Delta_f G}{\Delta_f H} \times 100\% \quad (9),$$

pri čemu $\Delta_f G$ predstavlja promenu Gibsove energije, a $\Delta_f H$ promenu entalpije stvaranja vode. Ova maksimalna moguća efikasnost se često izražava kao „termodinamička efikasnost“ gorivne ćelije. U tabeli 1 su date granične vrednosti efikasnosti za gorivne ćelije na bazi vodonika.

Tabela 1. Prikaz vrednosti za $\Delta_f G$, maksimalne elektromotorne sile (EMS)² i granične vrednosti efikasnosti za gorivne ćelije na bazi vodonika [4].

Agregatno stanje vode	Temperatura (°C)	$\Delta_f G$ (kJ mol ⁻¹)	Maksimalna EMS (V)	Granična efikasnost (%)
tečnost	25	-237,2	1,23	83
tečnost	80	-228,2	1,18	80
gas	100	-225,2	1,17	79
gas	200	-220,4	1,14	77
gas	400	-210,3	1,09	74
gas	600	-199,6	1,04	70
gas	800	-188,6	0,98	66
gas	1000	-177,4	0,92	62

² Maksimalna EMS se može definisati i kao reverzibilni potencijal otvorenog kola.

Efikasnost gorivne ćelije se još može definisati kao odnos stvarnog napona ćelije i teorijske vrednosti (maksimalna EMS), ukoliko bi se sva toplotna energija goriva pretvorila u električnu energiju ($\Delta_f G = \Delta_f H$). U slučaju tipa gorivnih ćelija na bazi vodonika, kod kojih se kao proizvod izdvaja vodena para, maksimalna EMS se može izračunati na osnovu sledećeg izraza:

$$EMS = \frac{-\Delta_f H}{2F} = 1,48V \quad (10),$$

a efikasnost je data kao količnik stvarnog napona ćelije, U_c , i ove vrednosti:

$$\eta = \frac{U_c}{1,48} \times 100\% \quad (11).$$

Međutim, u praksi se ne događa da gorivo u potpunosti bude iskorišćeno za proizvodnju električne energije. Tada treba uzeti u obzir stepen iskorišćenja goriva, μ_f , koji se definiše kao količnik mase proreagovalog goriva u ćeliji i mase goriva koje je prošlo kroz ćeliju. Tada se može izvesti konačan izraz za efikasnost gorivne ćelije:

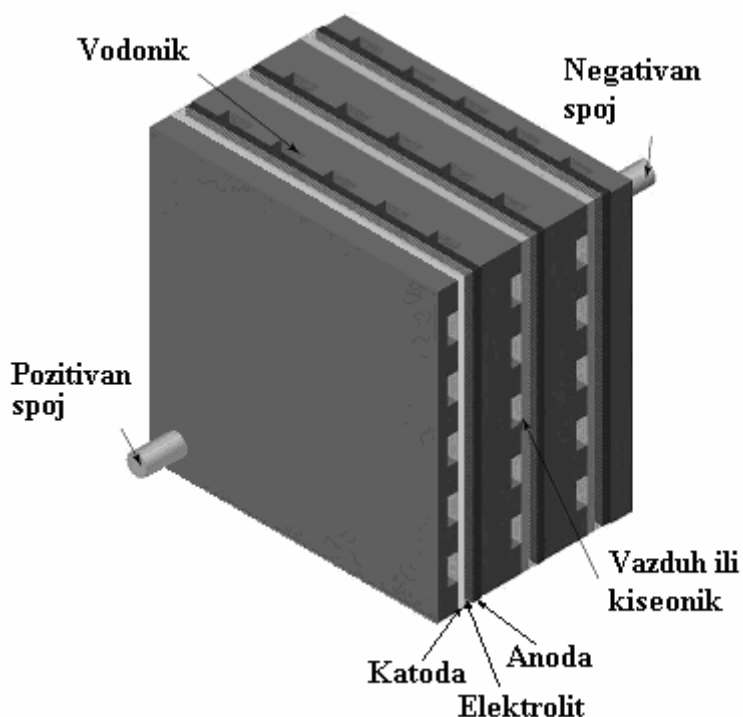
$$\eta = \mu_f \frac{U_c}{1,48} \times 100\% \quad (12).$$

Iz izloženog se može zaključiti da promena Gibsove energije, a time i napon gorivne ćelije, zavise od koncentracija, tj. parcijalnih pritisaka učesnika u elektrohemijskoj reakciji i temperature u sistemu.

2.1.2 *Slaganje jediničnih gorivnih ćelija*

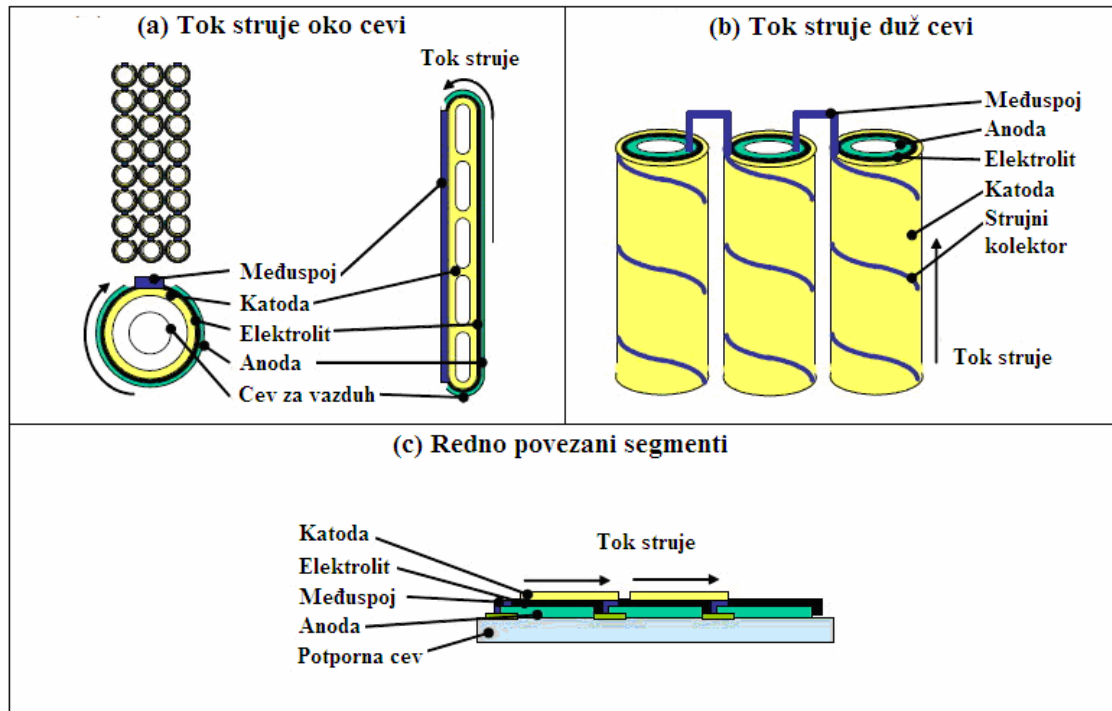
Slaganje više gorivnih ćelija u uređaju vrši se preko provodnih međuspojeva kako bi se obezbedili odgovarajući izlazni napon i struja steka. Najčešće se sreću dva načina rasporeda jediničnih ćelija: **planarni** i **cevni**.

Planarno-bipolarni raspored se obično projektuje tako da jedinične ćelije imaju oblik ravnih ploča, pri čemu međuspojevi i separacione ploče imaju dvojaku funkciju: da obezbede električni kontakt između susednih ćelija, kao i da spreče mešanje goriva i oksidansa. Separacione ploče mogu sadržati kanale za distribuciju gasova kroz ćelije. Ovaj tip slaganja je jednostavan i povoljan zbog kratkih putanja struje elektrona čime se smanjuje ukupna otpornost ćelija. Na slici 3 je dat izgled planarno-bipolarnog steka jediničnih ćelija.



Slika 3. Planarno-bipolarni raspored jediničnih ćelija [4].

Cevni raspored je posebno dizajniran za slučaj visokotemperaturnih gorivnih ćelija. Ovaj raspored pokazuje značajne prednosti kada je reč o zaptivanju i strukturnom integritetu ćelija. Na drugoj strani, izazov predstavlja postizanje visokih vrednosti gustina struje i skraćanja strujnih putanja. Na slici 4 je dat prikaz cevnog rasporeda gorivnih ćelija sa različitim rešenjima za strujne tokove. Ponekad se, uglavnom zbog uštede prostora, projektuje raspored gorivnih ćelija u obliku pljosnatih cevi.



Slika 4. Tipovi cevnog rasporeda sa različitim rešenjima za strujne tokove [1].

2.1.3 Uređaj za proizvodnju električne energije na bazi gorivnih ćelija

Uređaj za proizvodnju električne energije na bazi gorivnih ćelija sadrži još neke zasebne celine, tj. podsisteme koji zajedno sa stekom gorivnih ćelija čine jedinstven sistem. Tačan raspored ovih celina zavisi od tipa gorivnih ćelija, vrste goriva i primene. U većini slučajeva ovakavi sistemi se sastoje iz:

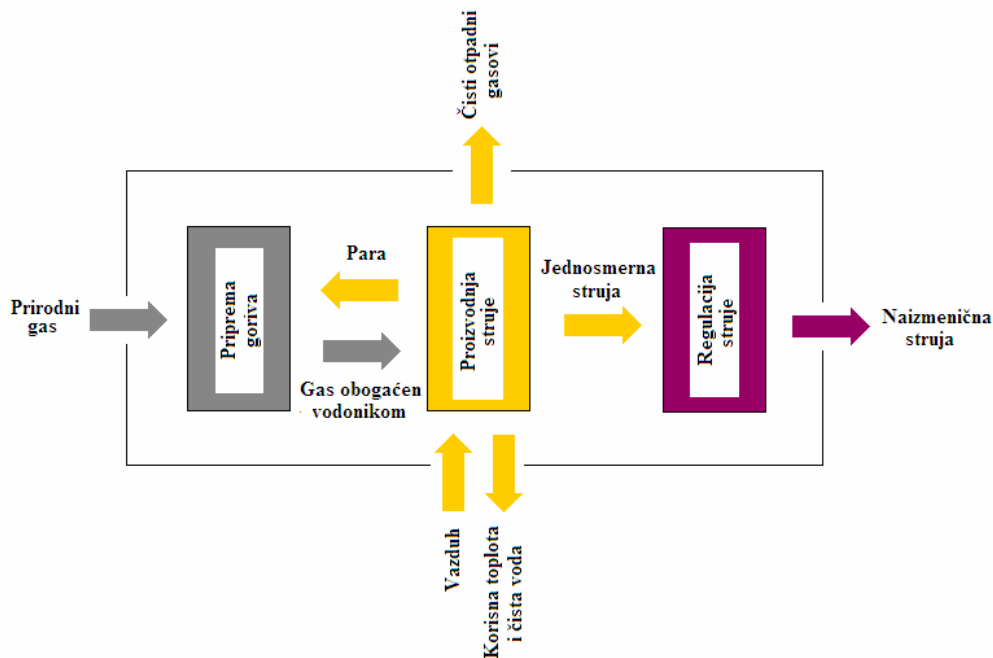
- 1) *Jedinice za pripremu goriva* - osim u slučaju kada se koriste čista goriva (npr. čist vodonik), priprema gasova je neophodna kako bi se uklonile nečistoće, zbog hemijskog tretmana (npr. oksidacija metana, uklanjanje nečistoća) ili zbog postizanja odgovarajuće temperature;
- 2) *Jedinice za dovod vazduha* - kod većine uređaja ona uključuje kompresore ili ventilatore, kao i filtere za vazduh;

3) *Jedinice za kontrolu temperature* - svi uređaji za proizvodnju električne energije na bazi gorivnih ćelija zahtevaju pažljivo kontrolisanje temperature, budući da od radne temperature zavisi izlazna snaga gorivne ćelije;

4) *Jedinice za odvod/dovod vode* - voda je krajnji proizvod elektrohemijske reakcije, ali u nekim delovima sistema je potrebna, tako da većina uređaja sadrži ovu jedinicu;

5) *Opreme za regulaciju izlazne struje* - budući da se u gorivnim ćelijama na izlazu dobija jednosmerna struja promenljivog napona što je nepoželjno, ova jedinica je neophodna radi dobijanja struje odgovarajućih karakteristika.

Na slici 5 je dat blok dijagram postrojenja za proizvodnju električne energije na bazi gorivnih ćelija. Počevši od pripreme goriva, kada se konvencionalna goriva (prirodni gas, gasoviti ugljovodonici, metanol i dr.) prečišćavaju, a zatim prevode u gas koji sadrži vodonik, konverzija energije nastupa kada se jednosmerna struja stvara u međusobno povezanim gorivnim ćelijama. Na kraju, u kondicioneru se pretvara u jednosmernu ili naizmeničnu struju poželjnih karakteristika.



Slika 5. Blok dijagram postrojenja za proizvodnju električne enrgije na bazi gorivnih ćelija [1].

2.1.4 Vrste gorivnih ćelija

Gorivne ćelije se obično razvrstavaju u zavisnosti od vrste elektrolita, pa se razlikuju sledeće vrste gorivnih ćelija [1]:

1) Gorivne ćelije sa polimernim elektrolitom (PEFC³)

Elektrolit u ovim gorivnim ćelijama je jonoizmenjivačka membrana (polimeri na bazi sulfonske kiseline) koja je odličan protonski provodnik. Elektrode se najčešće izrađuju od ugljenika sa platinom kao elektrokatalizatorom, dok su međuspojevi ili od ugljenika ili nekog metala. Kontrolisanje vode u sistemu je veoma važno jer treba voditi računa da voda ne isparava brže od njenog stvaranja kao proizvoda reakcije, jer membrana uvek treba da bude hidratizovana. Nedostaci ovog tipa ćelije su i vrlo uzak temperaturni opseg rada od 60-80 °C, degradacija membrane na višim temperaturama, kao i osetljivosti na tragove CO₂, sumpora i amonijaka. Ovaj tip gorivnih ćelija je našao primenu u automobilske industriji kod hibridnih motora, koji ove izvore energije koriste u kombinaciji sa motorom sa unutrašnjim sagorevanjem.

2) Alkalne gorivne ćelije (AFC⁴)

Ova vrsta gorivnih ćelija koristi KOH kao elektrolit, i od njegove koncentracije zavisi radna temperatura (npr. ~250 °C za 85% KOH, < 120 °C za 35-50% KOH). Najpogodnije gorivo za AFC je vodonik, ali nedostatak ovog tipa je osetljivost na CO₂ koji reaguje sa elektrolitom formirajući K₂CO₃.

3) Gorivne ćelije na bazi fosforne kiseline (PAFC⁵)

Stoprocentna fosforna kiselina se koristi kao elektrolit u ovom tipu gorivne ćelije, a radna temperatura je u intervalu od 150 do 220 °C. Prednost u odnosu na PEFC i AFC je manja osetljivost na CO, efikasnost od 37-42% i radna temperatura koja dozvoljava upotrebu

³ PEFC - Polymer Electrolyte Fuel Cell

⁴ AFC- Alkaline Fuel Cell

⁵ PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell

uobičajenih konstrukcionih materijala. Glavni nedostatak je agresivnost fosforne kiseline zbog čega se koriste skupi materijali (grafitne separacione ploče i matrica od SiC).

4) Gorivne ćelije na bazi rastopa karbonata (MCFC⁶)

Elektrolit kod ovog tipa gorivnih ćelija predstavlja kombinaciju karbonata alkalnih metala koji se čuva u keramičkoj matrici od LiAlO_2 . Radna temperatura je između 600 i 700 °C, pri čemu karbonati alkalni metala obrazuju visokoprovodne rastope, nikal se koristi za izradu anoda, nikal-oksidi za izradu katoda, dok se jednostavni ugljovodonici mogu konvertovati u vodonik u okviru samog sistema. Elektrokatalizatori ne moraju biti sačinjeni od plemenitih metala, tako da je to glavna prednost ovog tipa gorivnih ćelija. Glavni nedostaci su velika korozivnost rastopa i visoke radne temperature, što zahteva da se za njihovu izradu koriste veoma postojani materijali.

5) Gorivne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju (SOFC⁷)

Elektroliti u ovom tipu gorivne ćelije su oksidi metala u čvrstom agregatnom stanju. Oni moraju biti potpuno neporozni ili sa minimalnom poroznošću. Radna temperatura ovih gorivnih ćelija je u intervalu od 600 do 1000 °C, a za jonsku provodljivost elektrolita su zaslužni joni kiseonika ili vodonika. O ovom tipu gorivnih ćelija biće više reči u narednom poglavlju.

Uporedo sa klasifikacijom prema vrsti elektrolita, gorivne ćelije se mogu podeliti prema vrsti goriva koje koriste, i to najčešće na [1]:

1) **gorivne ćelije na bazi alkohola (DAFC⁸)**, koje direktno koriste alkohol (najčešće metanol), bez prethodne konverzije u vodonik;

2) **gorivne ćelije na bazi ugljenika (DCFC⁹)**, kod kojih se ugljenik u čvrstom stanju (ugalj, koks ili biomasa) direktno nanosi na anodu, bez prethodnog koraka koji uključuje

⁶ MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell

⁷ SOFC - Solid Oxide Fuel Cell

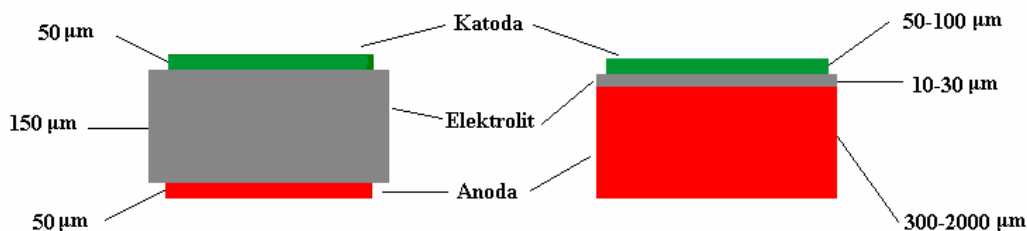
⁸ DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell

⁹ DCFC - Direct Carbon Fuel Cell

gasifikaciju. Termodinamika reakcija kod DCFC je takva da se može ostvariti visoka efikasnost konverzije energije. Dalji razvoj ovih tehnologija bi mogao da bude konkurentan proizvodnji električne energije u termoelektranama.

2.2 Gorivne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju (SOFC)

Ono što razlikuje SOFC od ostalih tipova gorivnih ćelija je to što elektrolit predstavlja gust, neporozan keramički materijal. Kod ovog tipa se primenjuju oba načina slaganja jediničnih gorivnih ćelija, i planarni i cevni. Zanimljivo je što kod planarnog tipa postoje još dva različita dizajna [2]. Kod jednog je elektrolit ujedno i potporni materijal, tj. elektrode se u tankom sloju nanose na mnogo deblji sloj elektrolita. U drugom slučaju anoda ima tu ulogu. Pokazalo se da je drugi dizajn pogodniji iz razloga što deblji elektrolit ima veću omsku otpornost usled otežane pokretljivosti jona kroz čvrst elektrolit. Provodljivost se može povećati smanjenjem debljine sloja elektrolita. S druge strane, anoda treba da ima poroznu strukturu kako bi se omogućila difuzija gasova. Na slici 6 je dat šematski prikaz ova dva dizajna.



Slika 6. Šematski prikaz dizajna sa potpornim elektrolitom (levo) i potpornom anodom (desno) [2].

2.2.1 Karakteristike materijala za SOFC

Glavni izazov u razvoju SOFC predstavlja trajnost elektrodnih materijala pri korišćenju različitih goriva, pre svih H_2 , CO i CH_4 . Materijali od kojih su sačinjene anode i katode treba da budu otporni na redukcionu, odnosno oksidacionu sredinu sa kojom su u kontaktu. Osim toga, elektrode moraju biti u hemijskom i termo-mehaničkom pogledu kompatibilne sa elektrolitom sa kojim su u dodiru. Drugim rečima, ne sme doći do hemijske reakcije između elektroda i elektrolita, a velike razlike u koeficijentima toplotnog širenja između elektroda i elektrolita mogu dovesti do stvaranja pukotina usled naprezanja duž granica faza u ciklusima zagrevanja i hlađenja. Zato je najčešći postupak pri izradi elektrode mešanje materijala od kojeg je sačinjen elektrolit (keramika) sa elektrokatalizatorom (metal). Pri tome treba voditi računa da smeša keramike i metala bude takva da vrednost njenog koeficijenta toplotnog širenja bude što bliža odgovarajućoj vrednosti za elektrolit.

Drugi problem koji se javlja je propustljivost elektrolita. Prodiranje reagujućih gasova kroz elektrolit dovodi do pada napona ćelije zbog mešanja goriva i oksidanta. Tada dolazi do njihove hemijske reakcije, tj. deo hemijske energije se pretvara u toplotu i ne može se prevesti u električnu energiju. Ovaj problem je izraženiji što su komponente koje čine ćeliju tanje.

Idealan elektrolit treba da ima sledeće osobine [2, 5-7]:

- da bude provodnik jonskog tipa;
- da bude nepropustan za gasove;
- da je stabilan u redukcionalnoj i oksidacionoj sredini na temperaturama do 1000 °C;
- da se odlikuje izrazitom tvrdoćom i otpornošću na lom i toplotni šok;
- da koeficijent toplotnog širenja bude blizak odgovarajućim koeficijentima za elektrode.

Cirkonijum(IV)-oksid stabilizovan itrijum-oksidom (YSZ) je do sada najčešće upotrebljavan kao materijal za elektrolit kod čvrstih gorivnih ćelija. Mehanizam provođenja naelektrisanja se zasniva na kretanju O^{2-} jona kroz materijal. YSZ je

komercijalno vrlo pristupačan materijal, hemijski stabilan i netoksičan, relativno otporan na lom. Glavni nedostaci su mu visoka temperatura potrebna za provođenje kiseoničnih jona ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) i koeficijent toplotnog širenja koji se dosta razlikuje od ostalih komponenti, što stvara teškoće prilikom spajanja i zaptivanja.

Katoda treba da ispunjava sledeće uslove [2, 5]:

- da materijal od kojeg je izrađena bude provodnik mešovitog tipa (provođenje i jonskog i elektronskog tipa);
- da elektronska provodljivost ne bude manja od $50\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$;
- da ima poroznost oko 30%;
- da bude hemijski stabilna u oksidacionoj sredini i na temperaturama do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- da ispoljava veliku aktivnost prilikom redukcije kiseonika;
- da koeficijent toplotnog širenja bude blizak ogovarajućim vrednostima za ostale komponente ćelije.

Većina metala nije postojana u oksidacionoj sredini na visokim temperaturama, dok su plemeniti metali skupi, tako da je za izradu katoda najpogodnije koristiti poluprovodničke materijale. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) je materijal perovskitne strukture koji se najčešće koristi u slučaju elektrolita na bazi YZS. Stabilan je u oksidacionoj sredini i do $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, i ima elektronsku provodljivost od oko $80\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ na toj temperaturi. Elektronska provodljivost se može povećati povećanjem koncentracije stroncijuma, ali pri tome treba voditi računa da se ne pogoršaju neke druge osobine koje su poželjne za katodne materijale (poroznost, koeficijent toplotnog širenja, hemijska stabilnosti i dr.). Dobru aktivnost na nižim temperaturama pokazuje $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) i on se kao katodni materijal primenjuje u gorivnim ćelijama koje rade u srednjem temperaturnom opsegu. Pored toga, kompatibilan je sa elektrolitima koji se odlikuju protonskom provodljivošću, kao što su dopirani BaCeO_3 i BaZrO_3 .

Optimalno rešenje za izbor anodnog materijala je nikal koji ispoljava dobru elektrokatalitičku aktivnost pri oksidaciji vodonika na visokim temperaturama, kao i zbog

toga što je znatno jeftiniji u odnosu na plemenite metale (npr. platinu). U ovom slučaju se radi o tzv. „kermet¹⁰“ anodama koje u svom sastavu sadrže elektrokatalizator (metal) i materijal od koga je sačinjen elektrolit (npr. neki keramički materijal). Idealni anodni materijal treba da ispuni sledeće zahteve [2, 5-8]:

- da bude mešoviti provodnik, ali da preovladava elektronski tip provođenja;
- da bude u hemijskom pogledu kompatibilan sa komponentama koje su u kontaktu sa njim;
- da razlika u koeficijentima toplotnog širenja anodnog materijala i kontaktnih komponentata bude što manja;
- da pokazuje što veću elektrokatalitičku aktivnost pri oksidaciji gasovitih goriva;
- da ima što veću sposobnost adsorpcije vlage u odnosu na elektrolitni supstrat;
- da poseduje kontinualne pore u obliku kanala koje obezbeđuju brz prenos goriva i reagujućih gasova;
- da ispoljava izuzetnu otpornost na procese karbonizacije i sulfidizacije;
- da pokazuje fleksibilnost u pogledu vrste goriva, da postupak izrade bude što jednostavniji a cena izrade što niža.

Ako se koristi Ni kao materijal za anodu, on treba da zauzima najmanje 30% zapremine anode kako bi se obezbedila zadovoljavajuća elektronska provodljivost. Poželjno je da ostatak anode čini materijal od koga je sačinjen elektrolit. Faza koju čine čestice nikla treba da bude što bolje dispergovana između finih i krupnih čestica elektrolita. Velike čestice elektrolita imaju ulogu da očuvaju mikroporoznu strukturu i sprečavaju da se stvore veći aglomerati od nikla. One su zaslužne i za blisku vrednost koeficijenta toplotnog širenja anode i elektrolita. Uloga finih čestica je u povezivanju faza kako bi se očuvala struktura anode. Veliki značaj, kako za anode tako i za katode, ima **granica između tri faze (TPB¹¹)**, tj. prostor gde se spajaju elektrolit (sastavni deo anode), elektrokatalizator (elektroda u užem smislu) i gas. U toj oblasti se odvija veoma složen mehanizam elektrodnih reakcija, koji se može opisati nizom sledećih fenomena:

¹⁰ Od eng. *cermet* (ceramic +metal)

¹¹ TPB – Triple Phase Boundary

- difuzija reaktanata do elektrode;
- adsorpcija reaktanata na elektrodi;
- oksidacija/redukcija adsorbovanih reaktanata;
- desorpcija proizvoda sa elektrode;
- difuzija proizvoda kroz elektrolit.

Ukupnu brzinu elektrodne reakcije određuje njen najsporiji stupanj. Zato je poželjno da se TPB prostire kontinualno kroz strukturu anode, tj. da faze elektrolita i elektrokatalizatora ne budu isprekidane, kako bi se elektroni preko elektrokatalizatora nesmetano preneli do izvoda, a joni do elektrolita. Iz tog razloga se velika pažnja posvećuje mikrostrukтури elektroda, jer ona ima ključni uticaj na brzinu odigravanja elektrodnih reakcija.

2.3 Srednjetemperaturne gorivne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju (IT-SOFC¹²)

SOFC koje su već u upotrebi i baziraju se na provodljivosti jona kiseonika zahtevaju radne temperature oko 1000 °C kako ne bi došlo do većih gubitaka energije usled omske otpornosti ćelije. Pored toga, na visokim temperaturama se moraju koristiti specijalni i skupi materijali za međuspojeve, a potrebno je dugo vreme i dosta energije da se ćelije zagreju do radne temperature.

Niže radne temperature gorivnih ćelija su poželjne zbog manjih troškova izrade, jednostavnijeg upravljanja toplotnim procesima, skraćanja vremena zagrevanja i uštede energije za postizanje radne temperature. Pored toga, niže temperature ne oštećuju u tolikoj meri samu ćeliju i njene komponente, tako da ona ima duži vek trajanja. Shodno tome, za međuspojeve se može koristiti jeftiniji materijal, kao na primer nerđajući čelik, koji ujedno može olakšati održavanje ćelije. Na nižim temperaturama su manja

¹² IT-SOFC - Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell

naprezanja uzrokovana razlikama u koeficijentima toplotnog širenja, što spečava da se dogodi degradacija sistema usled popuštanja zaptivaka.

Iz svih navedenih razloga, mnoga istraživanja su sprovedena kako bi se razvile čvrste gorivne ćelije sa radnim temperaturama od 400 do 700 °C (IT-SOFC). Međutim, snižavanje radne temperature donosi i teškoće koje treba savladati. Najveći problem predstavlja provodljivost elektrolita, tj. prenos jonskih vrsta, pojava koja u velikoj meri zavisi od temperature. Drugim rečima, sa smanjenjem temperature, otpornost elektrolita raste. Otpornost elektrolita se može smanjiti smanjenjem njegove debljine, ili se mogu koristiti materijali koji se odlikuju većom provodljivošću u ovoj temperaturnoj oblasti. Takođe, snižavanje radne temperature utiče na povećanje prenapetosti na granici elektroda/elektrolit. Posebno je ovaj fenomen karakterističan za katodu, jer je kinetika redukcije kiseonika nekoliko redova veličine sporiji proces od oksidacije goriva na anodi [6, 9-11].

IT-SOFC se mogu podeliti na dve grupe s obzirom na to koji joni su zaslužni za provodljivost elektrolita:

- IT-SOFC kod kojih provodljivost elektrolita potiče od jona kiseonika,
- IT-SOFC kod kojih provodljivost elektrolita potiče od jona vodonika (protona).

Snižavanjem temperature do srednjetemperaturne oblasti (400-700 °C), YZS postaje vrlo loš provodnik zbog visoke aktivacione energije za provođenje kiseoničnih jona. Mogućnost da se provodljivost pospeši dodavanjem dopanta (npr. Sc), nije dovela do značajnih rezultata zbog visoke cene skandijuma i njegove nestabilnosti [6].

Najbolji provodnici na bazi kretanja kiseoničnih jona u ovom temperaturnom opsegu su dopirani cerati, dopirani Bi_2O_3 i dopirani lantan-galat [6, 12]. Iako pokazuju zadovoljavajuću provodljivost, mane su im uglavnom hemijska i termička nestabilnost.

Alternativni pristup u snižavanju radne temperature gorivnih ćelija je korišćenje visokotemperaturnih protonskih provodnika (HTPC¹³) kao materijala za elektrolit. Glavnu prednost u njihovoj upotrebi predstavlja visoka provodljivost protona koja se može održati na nižim temperaturama (400-700 °C), kao i niska energija aktivacije za

¹³ HTPC – High Temperature Proton Conductor

protonsku provodljivost (0,3-0,6 eV) [13, 14]. Drugo, kada se vodonik koristi kao gorivo, a elektrolit je protonskog tipa, tada na katodnoj strani kao proizvod nastaje voda, pri čemu ne dolazi do razblaživanja goriva u toku rada ćelije [6, 15].

Barijum–cerijum(IV)–oksid dopiran itrijum–oksidom ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$) je jedan od najboljih protonskih provodnika, ali je njegova najveća mana nestabilnost u prisustvu CO_2 [7, 16-24]. Nedopirani barijum–cerijum(IV)–oksid se odlikuje perovskitnom strukturom i loš je jonski provodnik. Dopiranjem se u njegovu strukturu uvode defekti koji omogućuju uvođenje i transport protona kroz elektrolit, kao i značajnu provodljivost na povišenim temperaturama koja dostiže vrednost od $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ na 650°C [24, 25].

2.4 Struktura perovskita

Oksidne grupe koje se sastoje od dva ili više različita katjona nazivaju se složenim ili mešovitim oksidima. Njihove strukture se u celini razlikuju od struktura pojedinačnih oksida koji ulaze u njihov sastav. U posebnim slučajevima, oksidi koji sadrže samo jedan katjon ali različitog valentnog stanja, takođe se klasifikuju kao mešoviti oksidi. Takav je slučaj kod magnetita, Fe_3O_4 , koji se može smatrati mešavinom oksida FeO i Fe_2O_3 kod kojih su oksidaciona stanja gvožđa 2 i 3, respektivno. Međutim, najčešće se sreću mešoviti oksidi koji sadrže dva ili više različitih katjona različitih oksidacionih stanja, jonskih radijusa i koordinacionih brojeva. Ovakva raznovrsnost u sastavu rezultira u složenim strukturama i velikom broju drugačijih osobina u poređenju sa prostim oksidima. Među mešovitim oksidima, perovskiti pokazuju veliku raznolikost u pogledu struktura i osobina.

Mineral „perovskit“ je otkrio Gustav Roze (*Gustav Rose*) 1839. godine na osnovu uzoraka sa Urala i imenovao ih je prema ruskom mineralogu Levu A. Perovskom. Ime se prvobitno odnosilo na strukturu kalcijum-titan(IV)-oksida (CaTiO_3), a zatim je počelo da se koristi za opisivanje grupe oksida sa sličnom strukturom opšte formule ABO_3 , gde A i B označavaju dva različita katjona. Za razliku od ostalih mešovitih oksida, jedinjenja sa strukturom perovskita mogu nastati kombinacijom raznih hemijskih elemenata i to zbog:

- c) tolerantnosti strukture na stvaranje vakansija i intersticijskih mesta.

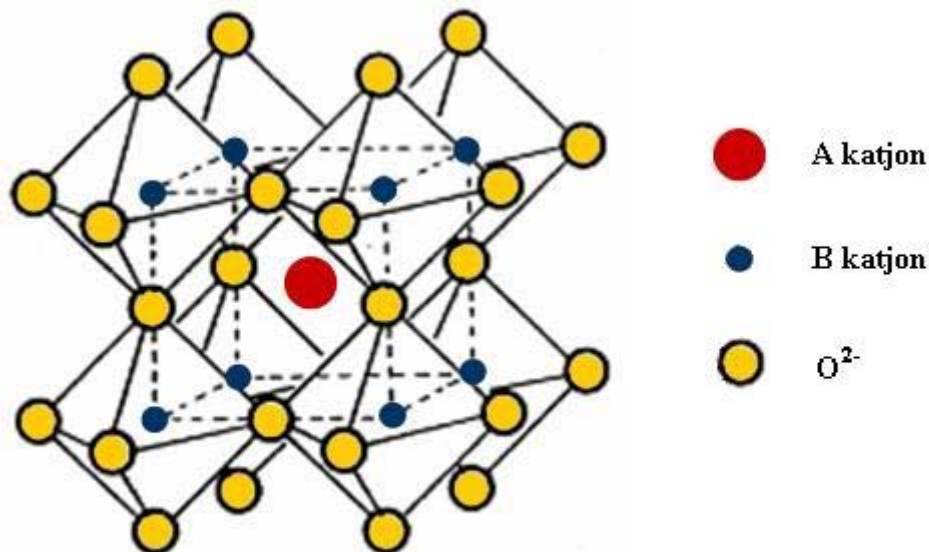
učestvovati u građenju perovskita [26].

IA																	0		
1	H																	He	
	IIA																		
2	Li	Be																	Ne
3	Na	Mg	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Slika 7. Hemijski elementi koji mogu zauzeti odgovarajuća mesta u strukturi perovskita [26].

Perovskiti dobijeni ovako velikim brojem kombinacija ispoljavaju veoma različita svojstva. Veliki broj ovih materijala su izolatori, dok drugi pokazuju osobine poluprovodnika i superprovodnika. Idealna struktura perovskita je prikazana na slici 8 i predstavlja kubnu strukturu koja se sastoji iz trodimenzionalne mreže BO_6 oktaedara spojenih preko rogljeva, dok se u centru šupljine koju okružuje 8 oktaedara nalazi mesto A sa koordinacionim brojem 12. Međutim, za dobijanje idealne strukture perovskita važe striktna ograničenja u pogledu veličine jona A, B i O.

Odstupanje od idealne strukture perovskita se može predstaviti Goldšmitovim (*Goldschmidt*) faktorom tolerancije, t , koji se zasniva na geometrijskom pakovanju naelektrisanih sfera.



Slika 8. Idealna struktura perovskita [27].

Faktor tolerancije, t , se određuje preko odgovarajućih jonskih radijusa r_A , r_B i r_O sledećim izrazom [2]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (13).$$

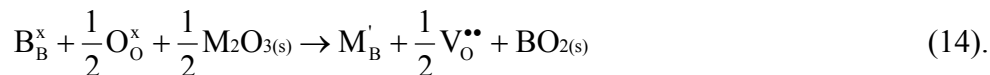
Idealno kubno pakovanje perovskitne strukture predstavlja slučaj kada je $t = 1$. Ipak, u većini slučajeva dolazi do deformacije strukture i težnji ka postizanju ortorombične,

romboedarske ili tetragonalne strukture, što se može izraziti odstupanjem vrednosti t od jedinice. U većini slučajeva, t varira između vrednosti 0,75 i 1. Postoji nekoliko mehanizama iskrivljenja perovskitne strukture [28]:

- 1) deformacija BO_6 oktaedara;
- 2) izmeštanje B katjona unutar oktaedra;
- 3) izmeštanje A katjona unutar oktaedra;
- 4) iskošenje susednih oktaedara.

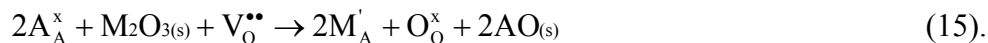
Drugi i treći mehanizam su karakteristični za odstupanja od idealne strukture kod BaTiO_3 koji zbog toga ispoljava feroelektrična svojstva. Četvrti mehanizam se javlja kada je katjon A suviše mali za koordinacioni broj 12, kao što je slučaj sa Ba^{2+} u BaCeO_3 .

Oksidi koji se odlikuju protonskom provodljivošću imaju perovskitnu strukturu opšte formule ABO_3 . Zamena četvorovalentnih katjona na položaju B trovalentnim katjonima izaziva pojavu vakansija na mestu jona kiseonika, što se shodno Kroger-Vinkovom (*Kröger–Vink*) označavanju može prikazati sledećom jednačinom:



Prema ovoj notaciji, oznake u supskriptu se odnose na mesta u kristalnoj rešetki koje zauzimaju atomi, vakansije (V), intersticije (i), elektroni (e) ili elektronske šupljine (h), dok oznake u superskriptu predstavljaju naelektrisanje defekata: neutralno (x), jednostruko pozitivno naelektrisanje ($\bullet$) i jednostruko negativno naelektrisanje ($'$) i analogno tome oznake za višestruko pozitivna ili negativna naelektrisanja.

Na drugoj strani, supstitucija katjona na mestu A trovalentnim dopantom smanjuje koncentraciju kiseoničnih vakansija:



Nastanak kiseoničnih vakansija, kao tačkastih defekata, igra veoma značajnu ulogu u protonskom provođenju, o čemu će biti više reči u narednim poglavljima.

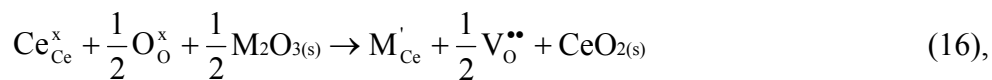
2.5 Struktura BaCeO₃ i hemizam defekata

Struktura i fazne transformacije BaCeO₃ se najčešće ispituju konvencionalnim metodama kao što je difrakcija X-zraka, neutronska difrakcija, infracrvena spektroskopija, ramanova spektroskopija itd. U tabeli 2 dat je prikaz faznih transformacija BaCeO₃ od sobne do visokih temperatura [28].

Tabela 2. Fazne transformacije BaCeO₃ od 473 do 1223 K [28].

<i>T</i> (K)	FAZA	PROSTORNA GRUPA	PARAMETRI REŠETKE		
			<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
473	ROMBIČNA	PMCN	8,79056(4)	6,25167(3)	6,22714(3)
573	ROMBIČNA	INCN	8,79532(4)	6,26224(3)	6,23342(3)
773	ROMBOEDARSKA	F-32/N	8,84150(4); $\alpha=90,156(1)^\circ$	/	/
1223	KUBNA	PM-3M	4,44467(2)	/	/

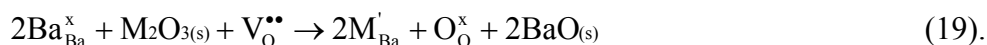
Unošenje defekata u perovskitnu strukturu i njihova raspodela unutar strukture su ključni faktori za pojavu protonske provodljivosti. U idealnom slučaju, ugrađivanjem trovalentnih dopanata dolazi do pojave tačkastih defekata u mikrostrukturi - kiseoničnih vakansija (jednačina 16), za kojom sledi i inkorporacija vode u vlažnim sredinama ili protona, što se može prikazati sledećim jednačinama [7, 24]:



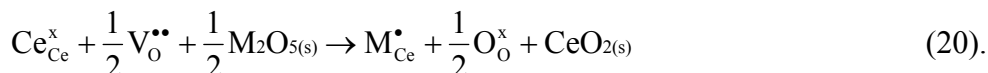
Reakcija opisana jednačinom (17) je egzotermna ($\Delta_r H < 0$) [24], što znači da se sa porastom temperature ravnoteža pomera u smeru stvaranja kiseoničnih vakansija. Zbog toga, na temperaturama iznad 800 °C koncentracija protonskih defekata ($\text{OH}_\text{O}^\bullet$) se u vlažnim sredinama značajno smanjuje, a time i protonska provodljivost, te na ovim temperaturama dominiraju drugi mehanizmi prenosa naelektrisanja.

Međutim, i drugi faktori kao što su nestehiometrijski odnos, atmosfera, veličina dopirajućeg katjona i njegova valenca komplikuju reakcije između defekata.

Prvo, moguća je supstitucija Ba^{2+} velikim katjonima kao što su La^{3+} i Sm^{3+} :

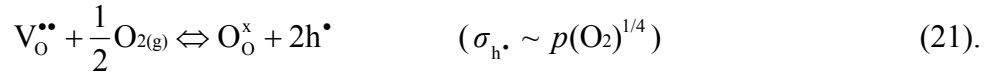


Ovom reakcijom se troše vakansije kiseonika, pa se time smanjuje protonska provodljivost. Koncentracija kiseoničnih vakansija se takođe može smanjiti dopiranjem oksidima elemenata veće valentnosti od Ce, kao što su Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , što se može predstaviti na sledeći način [29]:

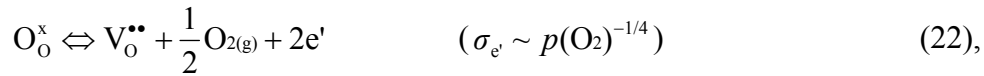


Drugo, nestehiometrija je neizbežna pojava prilikom sinteze. Postoji čitav niz posledica koje se javljaju usled viška barijuma u nedopiranom BaCeO_3 , kao što je veća konstanta rešetke, bolja sinterabilnost i loša stabilnost u vazduhu [2]. Još uvek nisu poznati mehanizmi reakcije defekata pomoću kojih se mogu opisati ove pojave. Isto važi i za slučaj kada ima nedovoljno barijuma u sistemu.

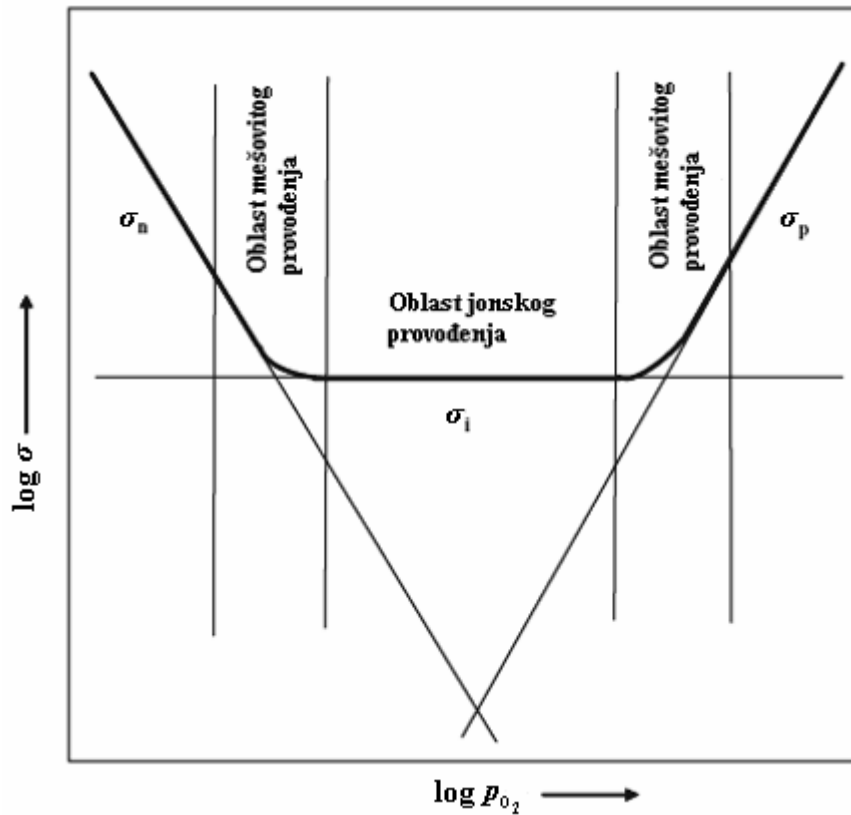
Osim toga, može doći do pojave drugih tačkastih defekata u strukturi BaCeO_3 kao što su elektronske šupljine, $\text{h}^\bullet$, ili slobodni elektroni, e' , i shodno njima provodljivosti p- i n-tipa. Elektronske šupljine nastaju pri većim parcijalnim pritiscima kiseonika u sistemu kada se uspostavlja ravnoteža [30]:



U izrazito redukcionim sredinama, tj. pri nižim parcijalnim pritiscima kiseonika, dolazi do otpuštanja elektrona [30]:



gde $\sigma_{h^{\bullet}}$ i $\sigma_{e'}$ u jednačinama (21) i (22) predstavljaju električne provodljivosti elektronskih šupljina i elektrona, redom. Na osnovu zavisnosti provodljivosti (σ) čvrstih elektrolita perovskitne strukture od parcijalnog pritiska kiseonika (p_{O_2}), mogu se definisati oblasti sa različitim tipom provodljivosti, što je prikazano na slici 9 [30]. Tako razlikujemo tri oblasti u kojima dominira: elektronska provodljivost (σ_n), jonska provodljivost (σ_i) i provodljivost koja potiče od elektronskih šupljina (σ_p).



Slika 9. Zavisnost provodljivosti od parcijalnog pritiska kiseonika [30].

U opštem slučaju, provodljivost mešovitih provodnika, σ_T , se može izraziti na sledeći način:

$$\sigma_T = \sum_{i=1}^n \sigma_i = \sum_{i=1}^n q_i C_i B_i \quad (23),$$

gde σ_i predstavlja provodljivost, q_i naelektrisanje, C_i koncentraciju, a B_i pokretljivost vrste i . U većini slučajeva, vrednosti C_i isključivo zavise od atmosfere i hemijskog sastava perovskita, a B_i od temperature. Na osnovu kinetike reakcija (17) i (21), mogu se odrediti koncentracije pojedinih nosioca naelektrisanja:

$$[H^\bullet] = K_1 [V_O^{\bullet\bullet}]^{1/2} p_{H_2O}^{1/2} \quad (24),$$

$$p = K_2 [V_O^{\bullet\bullet}]^{1/2} p_{O_2}^{1/4} \quad (25).$$

U jednačinama (24) i (25), p , $[V_O^{\bullet\bullet}]$ i $[H^\bullet]$ predstavljaju koncentracije elektronskih šupljina, kiseoničnih vakansija i protona, p_{O_2} i p_{H_2O} su parcijalni pritisci kiseonika i vodene pare, a K_1 i K_2 su konstante ravnoteža reakcija opisanih jednačinama (17) i (21). Da bi bio zadovoljen opšti uslov elektroneutralnosti u dopiranom $BaCeO_3$, mora da bude ispunjen uslov:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + p + [H^\bullet] = [M'_{Ce}] \quad (26),$$

gde $[M'_{Ce}]$ predstavlja koncentraciju trovalentnog dopanta na mestu cerijuma.

2.6 Protonska provodljivost

Proton, kao pozitivno naelektrisani jon je specifičan po tome što ne poseduje sopstveni elektronski omotač. Zbog toga je u stanju da u velikoj meri polarizuje svoje okruženje, što dovodi do velikih energija vezivanja.

U zavisnosti od Fermijeve (*Fermi*) energije elektrona datog metala, proton može privući njegove elektrone u provodnoj zoni ispoljavajući hidridni karakter. U ovakvom okruženju proton može imati velike koordinacione brojeve, 4 (zauzimajući tetraedarske položaje) i 6 (zauzimajući oktaedarske položaje).

Druga pojava koja je važna za razumevanje protonskog provođenja i drugih fizičkih i hemijskih osobina jedinjenja vodonika je mogućnost stvaranja posebne koordinativno-kovalentne veze vodonika sa najelektronegativnijim elementima periodnog sistema (fluor, kiseonik). Ako se posmatra molekul vode, pored hemijskih veza između 2 atoma vodonika i jednog atoma kiseonika, prisutne su i interakcije između vodonika i kiseonika sa susednih molekula. Ove vodonične veze su slabije od odgovarajućih hemijskih, ali su nekoliko puta jače od uobičajenih međumolekulskih veza (van der Valsovih veza) koje karakteriše interakcija „dipol-dipol“. Prisustvo vodoničnih veza u velikoj meri utiče na provodljivost i mehanizam provođenja protona, kako u vodenim rastvorima, tako i u čvrstom stanju.

Do sada je predloženo nekoliko mehanizama protonskog provođenja u vodenim rastvorima. Proton, kao katjon bez elektronskog omotača je veoma reaktivan, i kao takav ne postoji kao slobodna vrsta u vodenom rastvoru, već stupa u interakciju sa molekulima vode gradeći katjonske komplekse (H_3O^+ , H_5O_2^+ , H_9O_4^+ itd.). Takođe je dokazano da kretanje protona utiče na dinamiku njegovog okruženja, tj. prisutno je takozvano „proton-fonon sprezanje“ [31]. Ovo je zajednička pojava svih mehanizama protonskog provođenja u sasvim različitim vrstama medijuma, i reč je o tzv. „strukturnoj difuziji“ protona. Današnje shvatanje protonskog provođenja u vodenim rastvorima je u suštini zasnovano na simulaciji i eksperimentalnom radu Agmona (*Agmon*) [32], a potvrda je mnogo ranije ustanovljenog Grotusovog (*Grotthuss*) mehanizma. Za razliku od molekula vode, gde kiseonik uspostavlja 4 veze sa atomima vodonika, po dve hemijske i dve vodonične, kod hidronijum-jona (H_3O^+) kiseonik uspostavlja tri ekvivalentne veze sa

atomima vodonika koji su dalje povezani vodoničnim vezama sa molekulima vode, čineći primarnu solvatacionu sferu. Glavne pretpostavke ovog mehanizma su sledeće:

- međumolekulski prenos protona se dešava preko kratkih vodoničnih veza;
- ovaj proces uslovljava raskidanje postojećih i sastavljanje novih vodoničnih veza i to u sekundarnoj solvatacionoj sferi, gde su te interakcije slabije;
- raskidanje vodoničnih veza se dešava ispred protona u pokretu, a stvaranje novih veza iza njega;
- brzina kretanja protona je mnogo veća od brzine reorganizacije molekula rastvarača;
- pozicija naelektrisanja protona prati centar simetrije vodonične veze;

Drugim rečima, prelazak protona sa molekula na molekul i strukturna reorganizacija zajedno čine neisprekidanu putanju premeštanja protona i dešavaju se na različitim mestima u strukturi. Na taj način, kretanje protona i strukturna reorganizacija se odvijaju velikim brzinama, čime se objašnjava neočekivano velika pokretljivost protona u vodenim rastvorima.

Nasuprot iznetom mehanizmu provođenja protona u vodenim rastvorima, koji obuhvata interakcije velikog broja učesnika, u oksidima je mehanizam protonske provodljivosti uglavnom manje kompleksan. Razlog tome je što su protoni tada prisutni u mnogo manjim koncentracijama, uglavnom u sastavu nereaktivnih, pozitivno naelektrisanih tačkastih defekata ($\text{OH}_\text{o}^\bullet$). Ti defekti mogu stupiti u interakciju sa susednim jonima kiseonika u kristalnoj rešetki (putem raskidanja postojećih i stvaranja novih vodoničnih veza), i te interakcije predstavljaju ključ za razumevanje mehanizma protonskog provođenja u oksidima perovskitne strukture.

2.6.1 Protonska provodljivost u oksidima perovskitne strukture

Japanski fizičar Iwahara (*Iwahara*) je sa svojim saradnicima 1981. godine pronašao značajno visoku protonsku provodljivost kod nekih sinterovanih oksida koje je testirao u atmosferi koja sadrži vodonik na visokim temperaturama [33]. Testirani uzorci su bili opšte formule $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, u kojima je Ce bio delimično zamenjen katjonima M, čija

se valentnost razlikuje od valentnosti Ce. Koristeći te materijale za izradu elektrolita i elektroda od Pt, proučavali su *EMS* ćelije i direktnim putem dokazali postojanje protonske provodljivosti (tabela 3). Koristili su sledeće elemente kao dopante: Yb, Mg, Y, In, Zn, Nd, Sm i Dy.

Tabela 3. Poređenje *EMS* različitih ćelija: gas I, Pt || uzorak oksida || Pt, gas II [33].

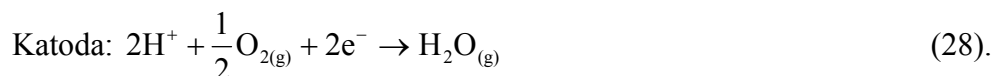
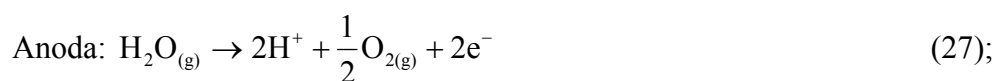
REDNI BROJ	TIP ĆELIJE* GAS I GAS II	<i>EMS</i> (mV)**			
		SrCe _{0,95} Yb _{0,05} O _{3-δ}		SrCe _{0,95} Mg _{0,05} O _{3-δ}	
		600 °C	800 °C	600 °C	800 °C
1	suv vazduh suv O ₂	0,50	1,0	0,10	-0,30
2	vlažan vazduh vlažan O ₂	25,0	14,0	16,0	12,0
3	vlažan vazduh suv vazduh	59,0	30,0	39,0	17,0
4	vlažan vazduh suv O ₂	69,5	30,5	46,8	19,5
5	suv vazduh vlažan O ₂	-43,5	13,0	-25,0	-10,5

* Suv gas: sušenje sa P₂O₅; vlažan gas: zasićen vodom na sobnoj temperaturi (21-22 °C).

** Negativan znak ukazuje da je elektroda sa gasom II negativna.

Kada su koristili nedopirani SrCeO₃ kao elektrolit, *EMS* je bila nestabilna i slaba. Dopiranjem elektrolita i njegovim izlaganjem atmosferama različite vlažnosti dobijene su stabilne i veće vrednosti za *EMS*. Ovo ponašanje se nije moglo objasniti fenomenom provođenja naelektrisanja kiseoničnim jonima ili elektronima. Ovu pojavu su objasnili na sledeći način:

1) Ako je elektrolit u ćeliji sa suvim i vlažnim vazduhom protonski provodnik, razlika u parcijalnim pritiscima vodene pare između elektroda biće pogonska sila za sledeće elektrodne reakcije:



2) U slučaju kada postoji razlika u parcijalnim pritiscima kiseonika (kao u ćeliji 2), elektroda sa većim parcijalnim pritiskom kiseonika će se ponašati kao katoda, jer će na njenoj strani biti manji parcijalni pritisak vodene pare.

3) U opštem slučaju, kada gas I i gas II sadrže kiseonik i vodenu paru pri različitim parcijalnim pritiscima, EMS ćelije se može izraziti na sledeći način:

$$EMS = E_K - E_A \quad (29).$$

Izrazi za E_K i E_A se dobijaju na osnovu Nernstove jednačine:

$$E_K = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{O_2}^{1/2}(II)}{p_{H_2O}(II)} \quad (30),$$

$$E_A = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{O_2}^{1/2}(I)}{p_{H_2O}(I)} \quad (31).$$

Kako su standardni elektrodni potencijali jednaki jer su i anoda i katoda od platine, dobija se konačan izraz za EMS :

$$EMS = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2O}(I)}{p_{H_2O}(II)} \cdot \left(\frac{p_{O_2}(II)}{p_{O_2}(I)} \right)^{1/2} \quad (32).$$

Drugi način da se direktno ustanovi protonsko provođenje je primenom gasne hromatografije. Smeša vodonika i argona se dovodi na obe strane ćelije i jednosmerna struja se propušta kroz elektrolit. Izlazni gas na katodi se analizira gasnom hromatografijom, a porast koncentracije vodonika na katodi je dokaz da joni vodonika difunduju kroz elektrolit.

Eksperimenti koji su usledili izvedeni su primenom naizmenečne struje, ali pri jednoj frekvenciji (10 kHz), tako da nije bilo moguće pod tim uslovima razdvojiti stvarnu provodljivost u zapremini elektrolita (ili u rešetki) od ostalih procesa (granica zrna). Šerban (*Scherban*) i saradnici [34] su izveli eksperimente u opsegu frekvencija od 20 Hz do 100 kHz i dobili su da vrednost energije aktivacije za $SrCe_{0,95}Y_{0,05}O_{3-\delta}$ iznosi 0,63 eV,

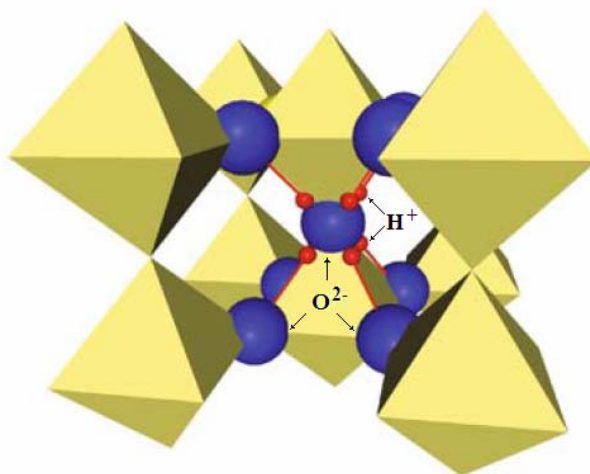
što je mnogo niže od 0,9 eV koliko je ranije objavio Ivahara [33]. Oni su takođe otkrili da je predeksponencijalni faktor A u Arenijusovoj (*Arrhenius*) jednačini dva reda veličine manji od teorijski izračunate vrednosti, pod pretpostavkom da je koncentracija protona jednaka koncentraciji Yb^{3+} . To znači da se samo mali deo atoma dopanta ($\leq 10\%$) kompenzuje protonima. Od tada je primena elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS) postala gotovo neizbežna metoda za ispitivanje električnih osobina elektrolita pružajući veoma korisne informacije o uticaju mikrostrukturnih i drugih pojava (granica zrna, poroznost, procesi na elektrodama) na provodljivost elektrolita.

Elementima retkih zemalja dopirani $BaCeO_3$ privlači pažnju zbog svoje niske vrednosti energije aktivacije i veoma dobre protonske provodljivosti u odnosu na ostale dopirane perovskite. Pokazalo se da je $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ najbolji protonski provodnik od većine testiranih uzoraka perovskitne strukture i njegova provodljivost iznosi oko 10^{-2} S/cm.

2.6.2 *Mehanizam transporta protona u perovskitnim oksidima*

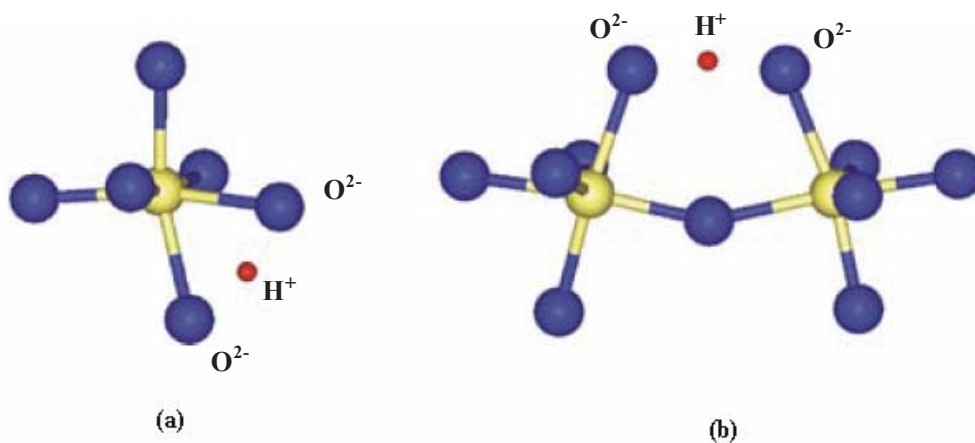
Moguće pozicije protona u perovskitnim oksidima su strogo ograničene jakim interakcijama između jona kiseonika i protona, pri čemu protoni reaguju sa elektronskom gustinom okoline koja delimično poprima $H1s$ karakter. Zato orijentacija nastalog hidroksidnog jona zavisi kako od vodoničnih veza koje proton uspostavlja sa susednim jonima kiseonika (privlačne interakcije), tako i od interakcija sa susednim katjonima koje su po prirodi odbojne.

Prva ispitivanja na osnovu kvantno-molekularnih simulacija za položaj protona u mikrostrukтури $BaCeO_3$ na 900 K [35] ukazuju na postojanje gustine verovatnoće nalaženja protona oko odgovarajućeg jona kiseonika, što je slikovito opisano oblikom „krofne“. Na taj način su definisani dozvoljeni položaji protona, koji se kod perovskita sa velikom konstantom rešetke ($BaCeO_3$ i $BaZrO_3$) nalaze duž ivica oktaedara kao što je prikazano na slici 10.



Slika 10. Dozvoljeni položaji protona u oksidima kubne perovskitne strukture sa velikom konstantom rešetke [36].

Kao što se vidi na slici 10, kod kubnih perovskita sa velikom konstantom rešetke moguće je uspostavljanje vodoničnih veza protona samo sa kiseoničnim jonima unutar datog oktaedra. Kod dopiranih perovskita, usled smanjenja simetrije, najčešće zbog prelaska iz kubne u rombičnu strukturu, moguće je vezivanje protona i kiseoničnih jona sa susednih oktaedara. Na slici 11 su prikazana oba načina prelaska protona: intra-oktaedarski prelaz, koji karakteriše izduženje B–O veza uz skraćivanje OH–O rastojanja (a), i inter-oktaedarski prelaz koji uslovljava izrazito izvijanje susednih oktaedara (b).



Slika 11. Konfiguracije intermedijarnih stanja za prelazak protona [36].

Elementarne reakcije koje opisuju protonsko provođenje su već detaljno ispitane eksperimentalno i putem numeričkih simulacija koristeći se različitim pristupima. Čak se razmatra i mogućnost pojave tunelovanja protona, ali pokazano je da se kod brzih protonskih provodnika može smatrati zanemarljivim [37-41]. Sadašnje razumevanje mehanizma protonskog provođenja kod perovskitnih oksida detaljno je opisano na osnovu međusobno nezavisnih eksperimenata kao što su kvantno-molekularne simulacije, kvazi-elastično neutronske rasejanje i difrakcija sinhrotronskim zračenjem. Oni jasno ukazuju na brzu rotacionu difuziju protona unutar „krofné“ oko jona kiseonika sa kojim proton gradi kovalentnu vezu. Ta kovalentna veza ostaje nepromenjena, dok se menja samo orijentacija hidroksidnog jona. Promena ove orijentacije podrazumeva raskidanje i stvaranje vodoničnih veza za šta je potrebna veoma mala energija aktivacije. Stupanj koji određuje brzinu protonskog provođenja je prelazak protona sa jednog kiseoničnog jona na drugi. Ovo je razumljivo budući da je srednje rastojanje između susednih jona kiseonika mnogo veće nego u vodenim rastvorima i kreće se između 290 pm i 320 pm. Eksperimenti su ipak pokazali prisustvo veoma jakih vodoničnih veza koje favorizuju prelazak protona pre nego što bi se to postiglo reorganizacijom strukture, tako da prisustvo protona utiče na smanjenje tog rastojanja, jer se energija koja se oslobodi za stvaranje vodonične veze kompenzuje energijom potrebnom za skraćivanje OH/O rastojanja. Međutim, tada bi energija aktivacije za prelazak protona, ukoliko se radi o linearnoj O–H...O konfiguraciji, iznosila samo oko 0,15 eV što nije u saglasnosti sa eksperimentalno određenim energijama aktivacije za kubne perovskite koje se kreću u intervalu od 0,4-0,6 eV. Ova razlika se objašnjava time što su vodonične veze u izvesnoj meri ispupčene usled odbijanja protona i katjona na mestu B. Dakle, da bi se ostvario prelazak protona potrebna je i dodatna energija za izduženje O–B veze kako bi se ublažila ova odbojna interakcija. Odbojne interakcije između katjona B i protona su utoliko veće (a time i energija aktivacije), ukoliko je valentno stanje katjona B veće. Veliki koordinacioni brojevi katjona (6 za katjon B i 12 za katjon A) u oksidima sa perovskitnom strukturom smanjuje efektivnu jačinu veza i uglove između njih što omogućuje veoma malu energetska barijeru za rotacionu difuziju protonskog defekta koji stupa u interakciju sa 8 ili 12 susednih jona kiseonika putem vodoničnih veza.

Ekvivalentnost položaja kiseoničnih jona garantuje odsustvo dodatnog doprinosa energiji aktivacije koji bi nastao ukoliko bi postojale razlike u energijama pojedinih položaja. To je veoma važno, jer se na taj način sprečava jače vezivanje protona za pojedina mesta, koja bi u tom slučaju „zarobila“ protone.

Smanjenje simetrije kristalne rešetke, kao i bilo kakvo narušavanje strukture usled pojave tačkastih defekata ili višedimenzionalnih defekata (dislokacije, granice zrna) može dovesti do smanjenja protonske provodljivosti. Prisustvo iskrivljenja ili izduženja BO_6 oktaedara je primećeno kod BaCeO_3 i SrCeO_3 dopiranih itrijumom pri čemu nastaju kraća i duža O/O rastojanja. Ekvivalentni položaji kiseoničnih jona iz kubne rešetke se dele na dve grupe sa verovatnoćama $1/3$ (O1) i $2/3$ (O2) i različitim hemijskim karakterom. Zbog različitih interakcija sa katjonima, joni kiseonika poseduju i različite elektronske gustine (baznost), tako da O1 joni ispoljavaju bazniji karakter kod SrCeO_3 , a O2 kod BaCeO_3 . Pošto su protoni jače vezani za jone kiseonika koji ispoljavaju bazniji karakter, putanje za protonsko provođenje će se u slučaju BaCeO_3 ostvariti preko dvostruko više zastupljenih O2 položaja, čime se objašnjava manja energija aktivacije za protonsko provođenje BaCeO_3 u odnosu na SrCeO_3 .

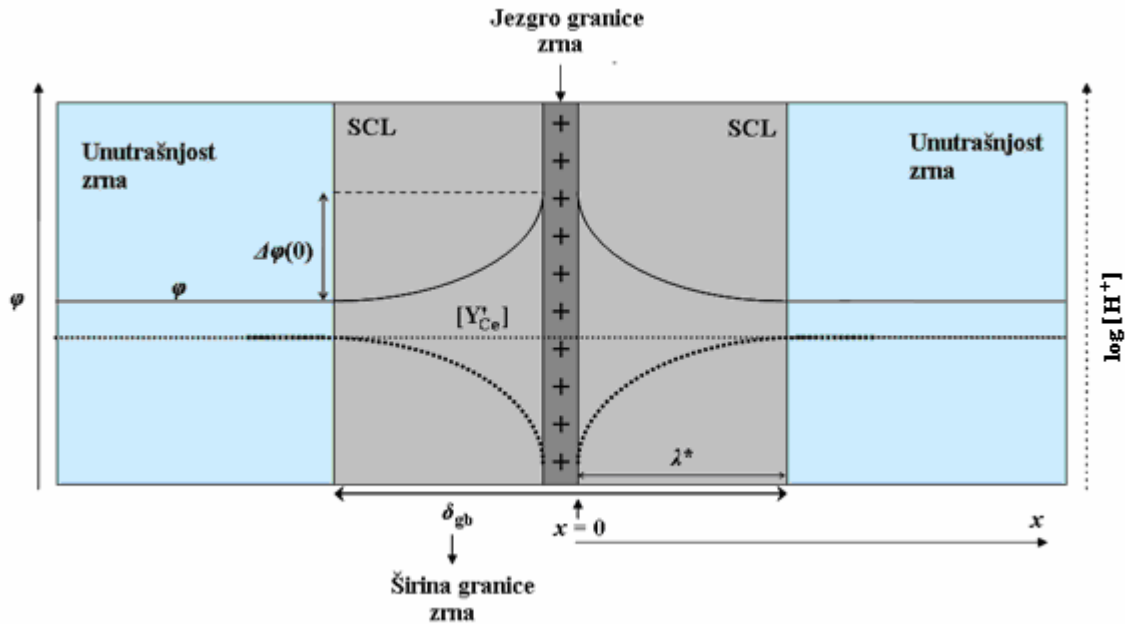
2.6.3 Uticaj granice zrna

Granice zrna predstavljaju mesta u kojima se javlja narušavanje strukture usled različitih orijentacija kristalnih rešetki susednih zrna i obično utiču na smanjenje električne provodljivosti. Višak specifične površinske energije koji postoji usled neuređenosti se kompenzuje nagomilavanjem tačkastih defekata (npr. kiseoničnih vakansija) u jezgru granice zrna. Kod protonskih provodnika dolazi do protonovanja tih vakansija i formiranja pozitivno naelektrisanog sloja u jezgru granice zrna. Ovaj višak naelektrisanja utiče na stvaranje gradijenta električnog potencijala u blizini jezgra granice zrna i odlikuje se smanjenjem koncentracije protona u njegovoj blizini. Na slici 12 je prikazan profil koncentracije protona ($[\text{H}^+]$) u funkciji gradijenta električnog potencijala ($\Delta\phi$) u oblasti granice zrna, uz aproksimaciju da koncentracija dopanata ($[\text{Y}_{\text{Ce}}']$) ostaje konstantna. U teoriji je ovaj model poznat pod nazivom „**space charge layer**“ (SCL)

model [24, 42-44] i njega karakteriše Šotkijeva (*Schottky*) energetska barijera koja je uzrok pojave velike otpornosti granice zrna i data je preko sledećeg izraza:

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_{gb}} = \frac{1}{\lambda^*} \int_0^{\lambda^*} \exp\left(\frac{zF\Delta\varphi(0)}{RT}\right) dx_0 \cong \frac{\exp\left(\frac{zF\Delta\varphi(0)}{RT}\right)}{\frac{2zF\Delta\varphi(0)}{RT}} \quad (33).$$

U jednačini (33) σ_i i σ_{gb} predstavljaju provodljivosti unutrašnjosti zrna i granice zrna, λ^* je širina sloja u kojoj se javlja gradijent naelektrisanja $\Delta\varphi(0)$, z je naelektrisanje jona, R je univerzalna gasna konstanta i T je temperatura.



Slika 12. Koncentracioni profil nosilaca naelektrisanja (H^+) u oblasti granice zrna kao funkcija gradijenta električnog potencijala [42].

Koncentracioni profil se može odrediti na osnovu jednakosti elektrohemijskih potencijala (η) nosilaca naelektrisanja u uslovima termodinamičke ravnoteže:

$$\eta_{H^+}(x) = \mu^\ominus(H^+) + RT \ln c_{H^+}(x) + F\varphi(x) \quad (34),$$

$$\eta_{H^+}(\infty) = \mu^\ominus(H^+) + RT \ln c_{H^+}(\infty) + F\varphi(\infty) \quad (35),$$

$$\eta_{H^+}(x) = \eta_{H^+}(\infty) \Rightarrow \frac{c_{H^+}(x)}{c_{H^+}(\infty)} = \exp\left(-\frac{F(\varphi(x) - \varphi(\infty))}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{F\Delta\varphi(x)}{RT}\right) \quad (36),$$

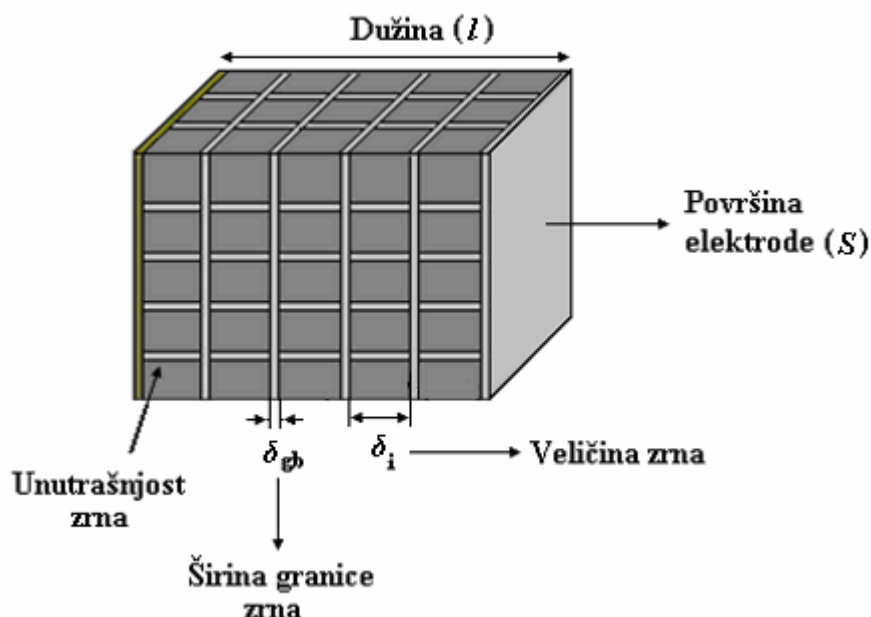
pri čemu u jednačinama (34)-(36) $\eta_{H^+}(x)$ i $\eta_{H^+}(\infty)$ predstavljaju elektrohemijske potencijale, a $c_{H^+}(x)$ i $c_{H^+}(\infty)$ odgovarajuće koncentracije protona u oblasti granice zrna i u unutrašnjosti zrna.

Kod protonskih provodnika, kao što su dopirani $BaCeO_3$ i $BaZrO_3$, granice zrna predstavljaju prepreku provođenju protona i odlikuju se izvesnom otpornošću koja utiče na ukupnu provodljivost elektrolita. Na osnovu jednačine (33), na otpornost granice zrna se može uticati promenom temperature ili primenom spoljnog električnog polja. Najadekvatniji model za prikazivanje električnih karakteristika elektrolita u funkciji od njegove mikrostrukture je tzv. „**brick layer model**“ (BLM) [42, 45], koji mikrostrukturu elektrolita aproksimira nizom kockastih zrna spojenih preko ravnih granica kao na slici 13. Na osnovu ovog modela, moguće su dve putanje naelektrisanih čestica: kroz granice zrna (kada je provodljivost unutrašnjosti zrna mnogo veća od provodljivosti granice zrna) i duž granice zrna. Prvi slučaj je karakterističan za keramiku na bazi $BaCeO_3$, tako da se u tom slučaju ukupna otpornost elektrolita može predstaviti sumom redno vezanih otpornosti unutrašnjosti zrna (R_i) i granica zrna (R_{gb}), a njima odgovarajuće provodljivosti (σ_i i σ_{gb}) se mogu definisati preko sledećih izraza:

$$\sigma_i = \frac{1}{R_i} \cdot \frac{n_i \delta_i}{S} \quad (37),$$

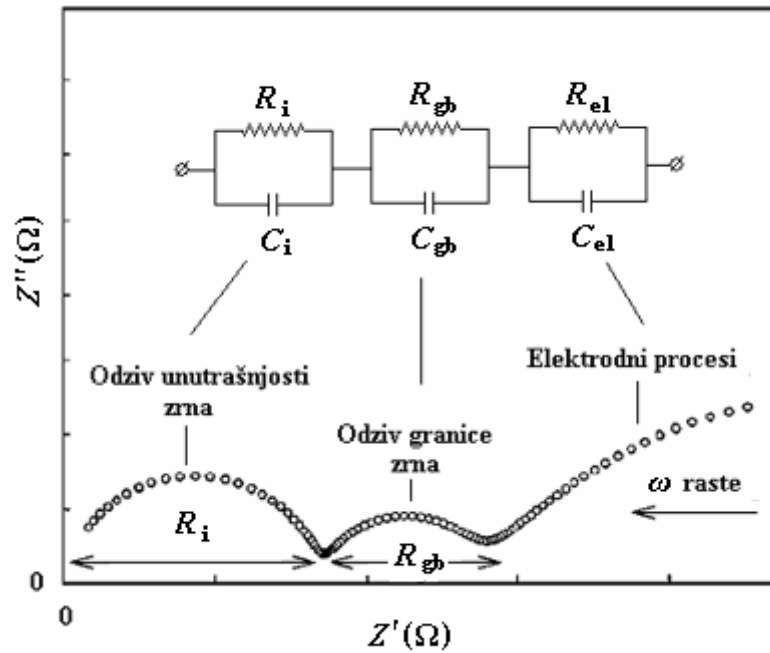
$$\sigma_{gb} = \frac{1}{R_{gb}} \cdot \frac{n_{gb} \delta_{gb}}{S} \quad (38).$$

U jednačinama (37) i (38) S predstavlja površinu elektrode, n_i je broj zrna, n_{gb} je broj granica zrna ($n_i \approx n_{gb}$), dok je δ_i veličina zrna, a δ_{gb} širina granice zrna ($\delta_i \gg \delta_{gb}$).



Slika 13. Aproksimacija mikrostrukture elektrolita „brick layer“ modelom.

Na slici 14 dat je klasičan prikaz impedansnog spektra za materijal čija se mikrostruktura može opisati pomoću BLM, i na osnovu ove metode je moguće odrediti doprinose ukupnoj otpornosti elektrolita koji potiču od granica zrna i unutrašnjosti zrna. Ovaj dijagram u koordinatama $Z'' = f(Z')$, pri čemu je Z'' imaginarni a Z' realni deo impedanse, naziva se Najkvistov (*Nyquist*) dijagram, i predstavlja samo jedan od načina prikazivanja impedansnih spektara [3]. Na spektru se uočavaju tri polukruga koji odgovaraju različitim procesima koji se javljaju u odgovarajućim oblastima frekvencije naizmenične struje ω . Svaki polukrug se može matematički predstaviti paralelnom vezom otpornika i kondenzatora ($R \parallel C$), pri čemu R_i , R_{gb} i R_{el} predstavljaju otpornosti a C_i , C_{gb} i C_{el} kapacitivnosti unutrašnjosti zrna, granice zrna i elektrodnih procesa, redom.



Slika 14. Primer impedansnog spektra sa karakterističnim polukrugovima.

Kapacitivnosti zrna i granice zrna se mogu izraziti na sledeći način:

$$C_i = \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot \frac{S}{\delta_i} \quad (39),$$

$$C_{gb} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot \frac{S}{\delta_{gb}} \quad (40).$$

Iz navedenih jednačina, pri čemu ε_0 predstavlja permitivnost vakuumu, lako se može zaključiti da je kapacitivnost granice zrna za nekoliko redova veličine veća od kapacitivnosti zrna, uz pretpostavku da su im dielektrične konstante (ε_r) približno jednake. Kombinacijom jednačina (37)-(40) dolazi se do konačnog izraza za provodljivost granice zrna:

$$\sigma_{gb} = \frac{1}{R_{gb}} \cdot \left(\frac{C_i}{C_{gb}} \right) \cdot \frac{l}{S} \quad (41),$$

uz uslov da je $n_i \delta_i$ približno jednako dužini l .

Međutim, impedansni odziv retko sledi ovako idealan model. Polukrugovi su često spuštteni tako da im se centar nalazi ispod realne ose u kompleksnoj impedansnoj ravni. To se događa usled mikrostrukturne nehomogenosti, međufaznih površina koje nisu idealno ravne i drugih neidealnosti. U tom slučaju se kapacitivnosti zamenjuju empirijskom funkcijom, poznatom pod nazivom **element konstantne faze (CPE¹⁴)**, čija se impedansa definiše izrazom [45, 46]:

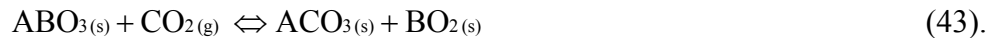
$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad (42),$$

gde Q i α predstavljaju parametre CPE, R_e je realni deo kompleksne funkcije, j je imaginarna jedinica, a ω je ugaona frekvencija. Kada je $\alpha=1$, CPE ima jedinicu kapacitivnosti i ekvivalentan je kondenzatoru, dok slučajevi kada je $0<\alpha<1$ predstavljaju meru odstupanja sistema od idealnosti.

2.7 Stabilnost BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-δ}

2.7.1 Hemijska stabilnost BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-δ}

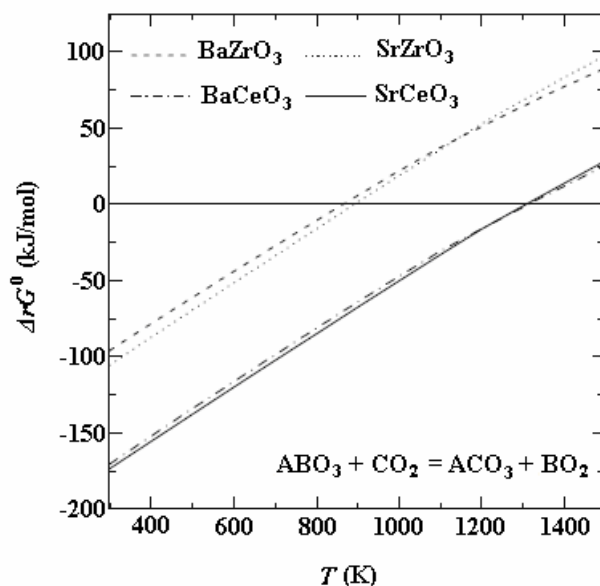
Uprkos dobroj protonskoj provodljivosti, dopirani BaCeO₃ se ne primenjuje komercijalno zbog loše hemijske stabilnosti u uslovima rada SOFC, tj. u atmosferi koja sadrži CO₂. Reakcija perovskita sa CO₂ se može predstaviti u opštem obliku:



Kako bi se obezbedio stabilan rad SOFC, radna temperatura ćelije treba da bude dovoljno visoka, a parcijalni pritisak CO₂ dovoljno nizak da ne bi došlo do

¹⁴ CPE – Constant phase element.

dekompozicije cerata. Na primer, u atmosferi sa parcijalnim pritiskom CO_2 od 10^5 Pa, ova reakcija se odvija sve do kritične temperature koja se određuje na osnovu termodinamičkih proračuna [47]. Na slici 15 je prikazana zavisnost promene standardne Gibsove slobodne energije za reakcije karbonizacije pojedinih cerata i cirkonata u odnosu na temperaturu. Kao što se vidi sa grafika, cerati su stabilni na temperaturama preko 1300 K, što je znatno više od radnih temperatura za čvrste gorivne ćelije. Ovo naročito treba imati u vidu kada se koriste ugljovodonična goriva, a elektrolit je na bazi BaCeO_3 . Jedan od načina da se poboljša stabilnost cerata ispod kritične temperature je dopiranje određenim elementima koji mogu da povećaju kiselost kristalne rešetke i time inhibiraju dejstvo CO_2 [7, 13, 16, 21-23]. Drugi pristup bi bio stvaranje čvrstih rastvora cerata i cirkonata [19, 20, 48]. Ipak, svi ovi postupci dovode do promene električnih svojstava cerata, najčešće smanjuju protonsku provodljivost i time mogu biti nepoželjni. Neka istraživanja ukazuju na to da do karbonizacije $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ dolazi samo na njegovoj površini i u tankom sloju ispod nje, te da u realnim uslovima rada gorivne ćelije kada je površina elektrolita prekrivena elektrodama i koncentracija oslobođenog CO_2 mnogo niža (10-15 %), karbonizacija elektrolita se ne javlja u većoj meri [6, 23, 49].



Slika 15. Temperaturna zavisnost promene standardne Gibsove energije za reakcije karbonizacije pojedinih cerata i cirkonata [47].

Ipak, hemijska stabilnost cerata ostaje ključni problem i izazov, i cilj ove doktorske teze će biti da se ustanovi na koji način se može postići zadovoljavajuća hemijska stabilnost $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, a da se to ipak ne odrazi negativno na njegovu provodljivost.

2.7.2 Termička stabilnost $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

Ranije je bilo reči o izuzetnoj stabilnosti perovskitne strukture na povišenim temperaturama. Kada je reč o BaCeO_3 , na temperaturama preko $1500\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do delimične dekompozicije usled izdvajanja gasovitog BaO prema sledećoj reakciji [50-52]:



Temperature sinterovanja BaCeO_3 , a time i $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ su veoma visoke, često se kreću i do $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Da bi se izbegla pojava dekompozicije $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, presovani uzorci (najčešće u obliku tablete određenog prečnika) se posipaju prahom od kojeg su sačinjeni, a sinterovanje se vrši u zatvorenoj posudi kako bi se ravnoteža reakcije (44) pomerila ulevo. Uzorci u obliku tablete istog sastava često se postavljaju jedan preko drugog u nosaču kako bi se površine tableta u unutrašnjosti sačuvale od ovog uticaja što je ilustrovano na slici 16.



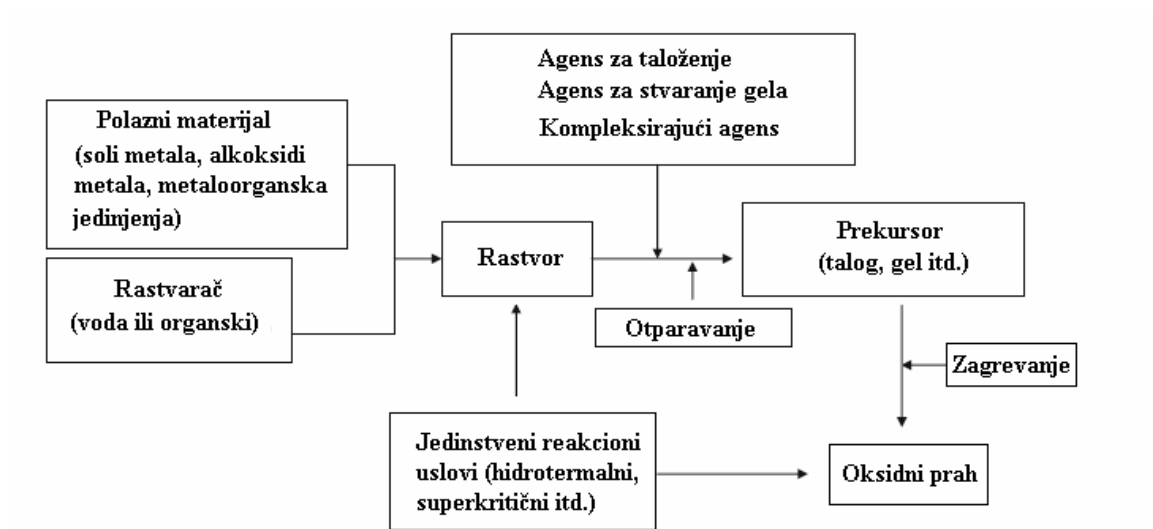
Slika 16. Postavljanje uzoraka u nosaču prilikom sinterovanja [2].

2.8 Metode sinteze keramičkih prahova

Svaka faza u procesu dobijanja elektrolita, počev od sinteze keramičkih prahova, preko presovanja i sinterovanja do dobijanja čvrste neporozne keramike, utiče na njene krajnje osobine, kako u pogledu mikrostrukture, tako i u pogledu drugih fizičko-hemijskih osobina. Sinteza keramičkih prahova, kao polazna faza, obično određuje načine izvođenja ostalih faza u procesiranju elektrolita za čvrste gorivne ćelije i stoga joj treba posvetiti posebnu pažnju.

Zbog stabilnosti perovskitne strukture na visokim temperaturama, perovskitni oksidi se mogu dobiti obično na temperaturama preko 1273 K. Najjednostavniji i najčešće korišćeni postupak sinteze perovskitnih oksida je **reakcija u čvrstom stanju** („suvi postupak“), kada se polazni materijali (oksidi i karbonati) kalcinišu na temperaturama preko 1273 K. Međutim, zbog visoke temperature kalcinacije specifična površina rezultujućih perovskitnih oksida je mala, obično manja od 10 m²/g [26]. U mnogim oblastima primene zahteva se mnogo veća specifična površina prahova jer od toga često zavise željene osobine keramike. Dobijanje finih prahova, sa česticama reda veličine nekoliko desetina nanometara, moguće je ostvariti unapređenim metodama sinteze, gde se obično polazi iz odgovarajućih rastvora („mokri postupak“) uz upotrebu organskih jedinjenja. Na slici 17 je dat opšti postupak sinteze iz tečne faze za dobijanje keramičkih prahova velike specifične površine.

U sintezi dopiranog BaCeO₃ **citratno-nitratnim postupkom (metodom samosagorevanja)**, polazi se od odgovarajućih metalnih nitrata i citratne kiseline koja ima dvostuku ulogu: kao kompleksirajući agens i kao gorivo prilikom sagorevanja reakcionog gela u završnoj fazi sinteze. Regulisanjem pH vrednosti pomoću amonijaka postiže se ravnomerna raspodela katjona metala na atomskom nivou, što nije slučaj kod postupka homogenizacije oksida koji prethodi reakciji u čvrstom stanju. Jedan od zadataka doktorske disertacije biće međusobno poređenje ovih metoda sinteze prahova BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-δ} dopiranih niobijumom, kako bi se utvrdio njihov uticaj na svojstva čvrstih elektrolita, pre svih na mikrostrukturu i električnu provodljivost.



Slika 17. Opšti postupak sinteze keramičkih prahova iz tečne faze [26].

Eksperimentalni deo

2.9 Sinteza keramičkih prahova

2.9.1 Sinteza prahova reakcijom u čvrstom stanju

Za sintezu prahova opšte formule $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Nb}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,01, 0,03$ i $0,05$) korišćeni su sledeći reagensi: barijum(II)-karbonat („Merck“, 99 %), cerijum(IV)-oksid („Carlo Erba“, 99,8 %), itrijum(III)-oksid („Merck“, 99,5 %) i niobijum(V)-oksid („Fluka“, 99,9 %). Na analitičkoj vagi su odmerene odgovarajuće količine ovih reagenasa ukupne mase 5 g i pomešane sa 7 cm^3 2–propanola („Lachner“). Dobijene smeše sa različitim sadržajem niobijuma su homogenizovane u planetarnom mlinu („Fritsch Pulverisette“) koristeći posudu i kuglice (oko 120 g) od volfram(IV)-karbida u toku 24 h pri minimalnom broju obrtaja. Posle homogenizacije, 2–propanol je uklonjen sušenjem na 50°C u toku 2 h. Dobijeni prahovi dodatno su usitnjeni mlevenjem u ahatnom avanu, a zatim žareni na 1000°C u toku 5 h u cevnoj peći („Lenton“) pri istom režimu grejanja i hlađenja od $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Isti postupak je primenjen za dobijanje prahova opšte formule $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Ta}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,01, 0,03$ i $0,05$), pri čemu se kao dopirajući reagens koristio tantal(V)-oksid („Alfa Aesar“, 99 %).

Prahovi sintetisani ovom metodom označeni su sledećim oznakama: BCNY1(SSR¹⁵), BCNY3(SSR), BCNY5(SSR), BCTY1(SSR), BCTY3(SSR) i BCTY5(SSR), tako da brojevi ukazuju na molски procenat Nb, odnosno Ta.

¹⁵ SSR – skraćenica za izraz „solid-state reaction“ što u prevodu znači reakcija u čvrstom stanju.

2.9.2 *Sinteza prahova reakcijom samosagorevanja*

Prahovi BCNY1, BCNY3 i BCNY5 su takođe sintetisani metodom samosagorevanja (ili citratno-nitratnim postupkom) iz rastvora odgovarajućih soli. Reagensi koji su korišćeni u sintezi su: barijum(II)-nitrat („Fluka“, min. 99.0 %), itrijum(III)-nitrat heksahidrat („Fluka“, 99.8 %), cerijum(III)-nitrat heksahidrat („Fluka“, min. 99.0 %), amonijum niobat(V)-oksalat hidrat („Aldrich“, 99.99 %) i limunska kiselina (2–hidroksipropan-1,2,3–trikarboksilna kiselina monohidrat, „Fluka“, 99 %).

Zbog izrazite higroskopnosti, amonijum niobat(V)-oksalat hidrat je pre merenja na analitičkoj vagi („Scaltec SBC 31“) zagrevan u sušnici („Sterimatic ST-11“) na 100 °C u toku 1h. Zatim su odmerene količine reagenasa (ukupno 5 g) prenete u trogrli balon gde su pomešane sa rastvorom limunske kiseline, koji je dobijen tako što se oko 6 g kiseline rastvori u 15 cm³ destilovane vode. Soli i kiselina su prvo mešane na magnetnoj mešalici („Tehtnica MM-500“) do potpunog rastvaranja, a zatim se dobijeni rastvor zagrevao uz konstantno mešanje na uljanom kupatilu do temperature 85-90 °C. U rastvor se postepeno dodavao amonijak („Superlab“, 25 %) do postizanja pH vrednosti oko 6. Posle izvesnog vremena došlo je do blagog zamućenja i povećanja viskoznosti rastvora, tj. formiranja bledožutog gela. Tada je temperatura povišena do 200 °C da sva preostala voda izađe iz sistema. Kada je na dnu balona ostala skoro suva tamnobraon smesa, balon je premešten u grejnu kalotu („Gerhardt KI2“) i temperatura je postepeno povišavana do izdvajanja braon gasa i početka tinjanja taloga (reakcija samosagorevanja), iz koga je sagorevanjem nastao voluminozni pepeo. Dobijeni pepeo je sprasen u ahatnom avanu, a zatim prenet u cevnu peć („Lenton“) na žarenje na 1000 °C u toku 5 h pri istom režimu zagrevanja i hlađenja (5 °C/min).

Prahovi sintetisani ovom metodom su označeni sledećim oznakama: BCNY1(ACR¹⁶), BCNY5(ACR) i BCNY5(ACR).

¹⁶ ACR - skraćenica za izraz „auto-combustion reaction“ što u prevodu znači reakcija samosagorevanja.

2.10 Karakterizacija keramičkih prahova

Za karakterizaciju dobijenih prahova primenjene su sledeće metode:

- 1 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija/termogravimetrijska analiza (DSC-TGA;** SDT Q600 V7.0 Build 84) urađena je na uzorcima BCNY3(SSR) i BCTY3(SSR) u temperaturnom intervalu od sobne temperature (22-23 °C) do 1400 °C, pri režimu zagrevanja od 10 °C/min, u cilju optimizacije temperature reakcije u čvrstom stanju.
- 2 BET analiza** (Gemini 2370 V5.0) za određivanje specifične površine kako bi se utvrdio uticaj različitih metoda sinteze (SSR i ACR) na kvalitet prahova BCNY1.
- 3 Rendgenska difrakciona analiza** (XRD; Philips PW 1710) za kvalitativnu analizu faznog sastava prahova i određivanje osnovnih kristalografskih parametara. Difraktogrami su dobijeni korišćenjem katodne cevi od bakra ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54178 \times 10^{-10} \text{ m}$) pri opsegu snimanja od 15 ° do 120 ° ugla 2θ , sa korakom od 0,025 ° i zadržavanjem od 5 s na svakom koraku. Uzorci prahova su pripremljeni tako što su prethodno samleveni u ahatnom avanu do finoće talka. Utačnjavanja difraktograma izvršena su u programima „Powdercell“ i „LSUCRI“ u cilju izračunavanja parametara kristalne rešetke.
- 4 Skenirajuća elektronska mikroskopija visoke rezolucije (FESEM; JEOL JSM-6700F)** za prikazivanje i poređenje morfologije keramičkih prahova.

2.11 Procesiranje keramičkih prahova

Svi sintetisani prahovi, za koje je utvrđena čistoća faze rendgenskom difrakcionom analizom, presovani su uniaksijalno u kalupu za presovanje prečnika 8 mm. Presovanjem su dobijene tablete debljine oko 1 mm, polaznih gustina oko 60 % od teorijske vrednosti, pri čemu su primenjivani pritisci od 200-600 MPa.

Uzorci u obliku tableta su preneti u posudice od alumine i sinterovani u komornoj peći („Elektron“) na 1550 °C u toku 5 h. Pri tome je dno posudice od alumine posuto odgovarajućim prahom, a tablete istog sastava poredane kao što je opisano u poglavlju 1.7.2 (slika 13). Prah je takođe posut preko tableta. Nakon sinterovanja, tabletama su izmerene dimenzije (prečnik i debljina) i masa radi određivanja gustine i poređenja sa teorijski izračunatim vrednostima.

2.12 Karakterizacija sinterovanih uzoraka

Za karakterizaciju sinterovanih uzoraka (elektrolita) primenjene su sledeće metode:

1 Rendgenska difrakciona analiza (XRD; RIGAKU® RINT 2000) za proveru faznog sastava elektrolita nakon faze sinterovanja. Difraktogrami su dobijeni korišćenjem katodne cevi od bakra ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54178 \times 10^{-10} \text{ m}$), pri opsegu snimanja od 15 ° do 90 ° ugla 2θ i brzinom od 1 °/min.

2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM; TESCAN Vega TS5130MM) za ispitivanje morfologije površine i poprečnog preseka sinterovanih uzoraka, pri čemu je korišćen detektor sekundarnih elektrona. Za ispitivanje čistoće uzoraka u pojedinim slučajevima korišćen je i detektor odbijenih elektrona. Srednja veličina zrna sinterovanih uzoraka je određena metodom isečka.

3 Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS; HIOKI 3532–50 LCR HiTESTER) za određivanje električnih karakteristika elektrolita izvedena je u opadajućem režimu frekvencija od 1 MHz do 42 Hz. Uzorci za električna merenja su pripremljeni tako što je na obe strane tableta nanet tanak sloj platinske paste („Metalor®“) da bi se formirale simetrične elektrohemijske ćelije Pt/elektrolit/Pt. One su zatim sušene na 100 °C u toku 2 h pre žarenja na 750 °C u trajanju od 30 min. Merenja su vršena u temperaturnom intervalu od 550-750 °C u atmosferama vlažnog vodonika, vlažnog

argona i suvog argona. Vlažne atmosfere (3 vol.% H₂O) su obezbeđene propuštanjem gasova kroz ispiralicu ispunjenu destilovanom vodom, dok je fosfor(V)-oksid korišćen kao sredstvo za sušenje gasa za postizanje atmosfere suvog argona. Protok gasova je održavan konstantnim na 50 cm³/min upotrebom digitalnog kontrolera za gas (MKS PR 4000B-F).

2.13 Ispitivanje stabilnosti elektrolita na uticaj CO₂

Sinterovani uzorci su izloženi uticaju atmosfere CO₂ na 700 °C u toku 5 h. Protok čistog CO₂ od 400 cm³/min je održavan konstantnim upotrebom digitalnog kontrolera za gas (MKS PR 4000B-F). Tretirani uzorci su potom ispitani rendgenskom difrakcionom analizom (XRD; RIGAKU[®] RINT 2000) kako bi se utvrdilo da li je i u kojoj meri došlo do degradacije elektrolita. Difraktogrami su dobijeni korišćenjem katodne cevi od bakra ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54178 \times 10^{-10}$ m), pri opsegu snimanja od 20 ° do 90 ° ugla 2θ i brzinom od 1 °/min.

Rezultati i diskusija

2.14 Optimizacija uslova sinteze i karakteristike dobijenih prahova

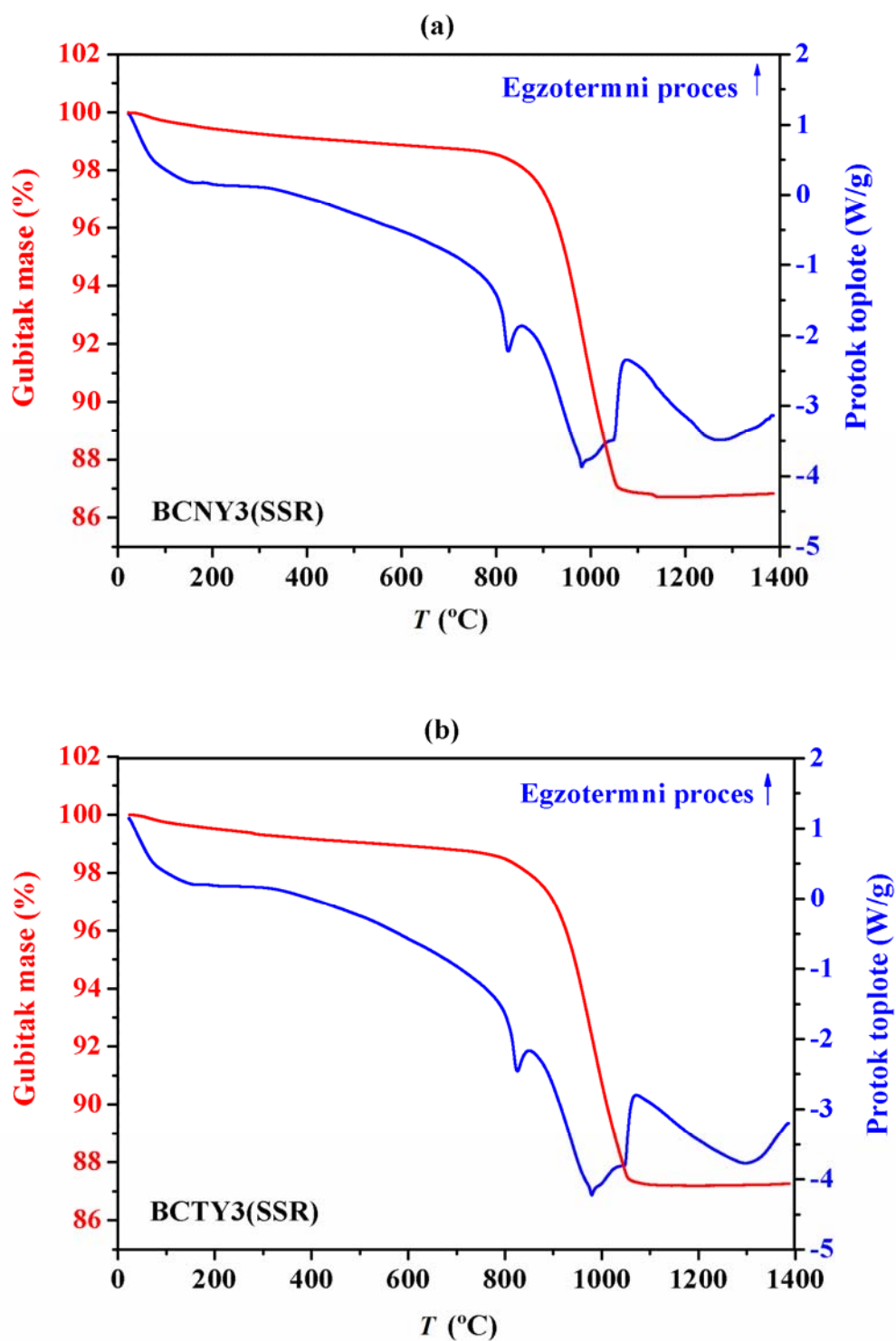
2.14.1 Rezultati DSC-TGA analize

Prilikom sinteze prahova metodom reakcije u čvrstom stanju, ključni momenat predstavlja određivanje najniže moguće temperature pri kojoj dolazi do dekompozicije barijum(II)-karbonata i stvaranje mešovitih perovskitnih oksida $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Nb}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ i $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Ta}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Kako bi se utvrdilo do kakvih promena dolazi u reakcionom sistemu sa povećanjem temperature, uzorci BCNY3(SSR) i BCTY3(SSR) su ispitani diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom u kombinaciji sa termogravimetrijskom analizom (DSC-TGA) od sobne temperature do 1400 °C.

Na slici 18 su prikazane DSC-TGA krive za oba uzorka. Može se uočiti da krive imaju skoro identičan izgled i da toplotni i hemijski procesi ne zavise od malih koncentracija Nb i Ta. Na krivama koje prikazuju toplotne promene tokom zagrevanja, primećuje se jedan manji endoterman pik koji ukazuje da je došlo do fazne transformacije iz rombičnog $\alpha\text{-BaCO}_3$ u trigonalni $\beta\text{-BaCO}_3$ na 811 °C [53]. Sledeći endotermni pik se javlja na temperaturi nešto ispod 1000 °C i lako se može pripisati odlasku CO_2 iz sistema zbog razlaganja BaCO_3 :



To se potvrđuje gubitkom mase od oko 10 % u istom temperaturnom intervalu od 900 °C do 1050 °C na krivama koje prikazuju promenu ukupne mase u sistemu. Međutim, zarubljenost vrha endoternog pika ukazuje i na postojanje jednog egzoternog efekta, koji se javlja u intervalu od 980 °C do 1050 °C, što odgovara stvaranju perovskitne strukture.

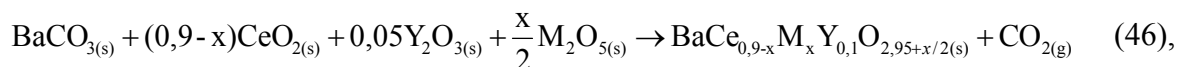


Slika 18. DSC-TGA spektri za uzorke: (a) BCNY3(SSR) i (b) BCTY3(SSR).

Na osnovu eksperimentalnih podataka se može pretpostaviti sledeći mehanizam sinteze keramičkih prahova metodom reakcije u čvrstom stanju:

- dekompozicija BaCO_3 (900-980 °C);
- formiranja perovskitne faze (980-1050 °C).

Ceo proces se može opisati sledećom hemijskom jednačinom:



pri čemu je $M = \{\text{Nb}; \text{Ta}\}$, a $x = \{0,01; 0,03; 0,05\}$. Ovi rezultati su bili polazna osnova za optimizaciju temperaturnog režima sinteze keramičkih prahova. Temperatura od 1000 °C je odabrana zbog toga što izgled krivih koje prikazuju promenu mase u sistemu na toj temperaturi imaju najveći nagib (najveća brzina reakcije dekompozicije), a sa druge strane je dovoljno visoka za formiranje perovskitne faze. Ovo je potvrđeno XRD analizom prahova dobijenih žarenjem na 1000 °C u toku 5 h, jer su detektovane samo čiste perovskitne faze za sve sastave (slika 20).

2.14.2 Specifična površina sintetisanih prahova

Uzorci dopirani niobijumom pokazuju znatne razlike u pogledu finoće čestica kada je reč o metodi njihove sinteze. BET analizom je određena specifična površina prahova BCNY1(ACR) i BCNY(SSR), pri čemu su dobijene vrednosti 12,49 m/g i 2,55 m/g, redom. Razlika u vrednostima za specifičnu površinu ukazuje na znatno veći stepen aglomeracije čestica dobijenih metodom reakcije u čvrstom stanju. Na slici 19 se može videti kako iste količine ovih prahova (0,25 g) zauzimaju različitu zapreminu.



Slika 19. Jednake mase uzoraka istog sastava dobijenih različitim metodama sinteze: BCNY1(ACR) - desno i BCNY1(SSR) - levo.

2.14.3 XRD analiza keramičkih prahova

Kao i u slučaju uzoraka dobijenih metodom reakcije u čvrstom stanju, XRD analizom prahova sintetisanih postupkom reakcije samosagorevanja utvrđeno je prisustvo samo perovskitne faze. Na slici 20a-i su prikazani difraktogrami svih uzorka od 15° do 120° ugla 2θ . Za uzorak BCNY1(ACR) označene su i kristalne ravni, definisane preko Milerovih indeksa, od kojih potiču glavne refleksije na difraktogramima (slika 20a). U tabeli 4 su dati osnovni kristalografski podaci: parametri kristalne rešetke (a , b i c), zapremina jedinične ćelije (V) i veličina kristalita (d). Položaji i intenziteti pikova na svim difraktogramima potvrđuju da je reč o rombičnoj perovskitnoj strukturi prostorne grupe $Pmcn$ (br. 62) [54-57]. Na osnovu dobijenih podataka o osnovnim kristalografskim parametrima (tabela 4), može se zaključiti da prisustvo Nb i Ta u $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ utiče na veličinu zapremine jedinične ćelije, tako što se sa povećanjem koncentracije dopanta zapremina jedinične ćelije smanjuje. To je i razumljivo, jer su jonski radijusi Nb^{5+} (0,64 Å) i Ta^{5+} (0,64 Å) dosta manji od odgovarajućih jonskih radijusa Ce^{4+} (0,87 Å) i Y^{3+} (0,90 Å), a zauzimaju iste položaje u oktaedarskim šupljinama perovskitne strukture. Veličina katjona koji dolazi na mesto B u perovskitnoj strukturi i njegova koncentracija imaju presudan uticaj na parametre kristalne rešetke. Zbog toga je i trend smanjenja zapremine jedinične ćelije isti u slučaju dopiranja niobijumom i tantalom. Takođe, može se zanemariti uticaj

metode sinteze (kod uzoraka dopiranih niobijumom) na trend promene parametara kristalne rešetke, iako su dobijene različite vrednosti.

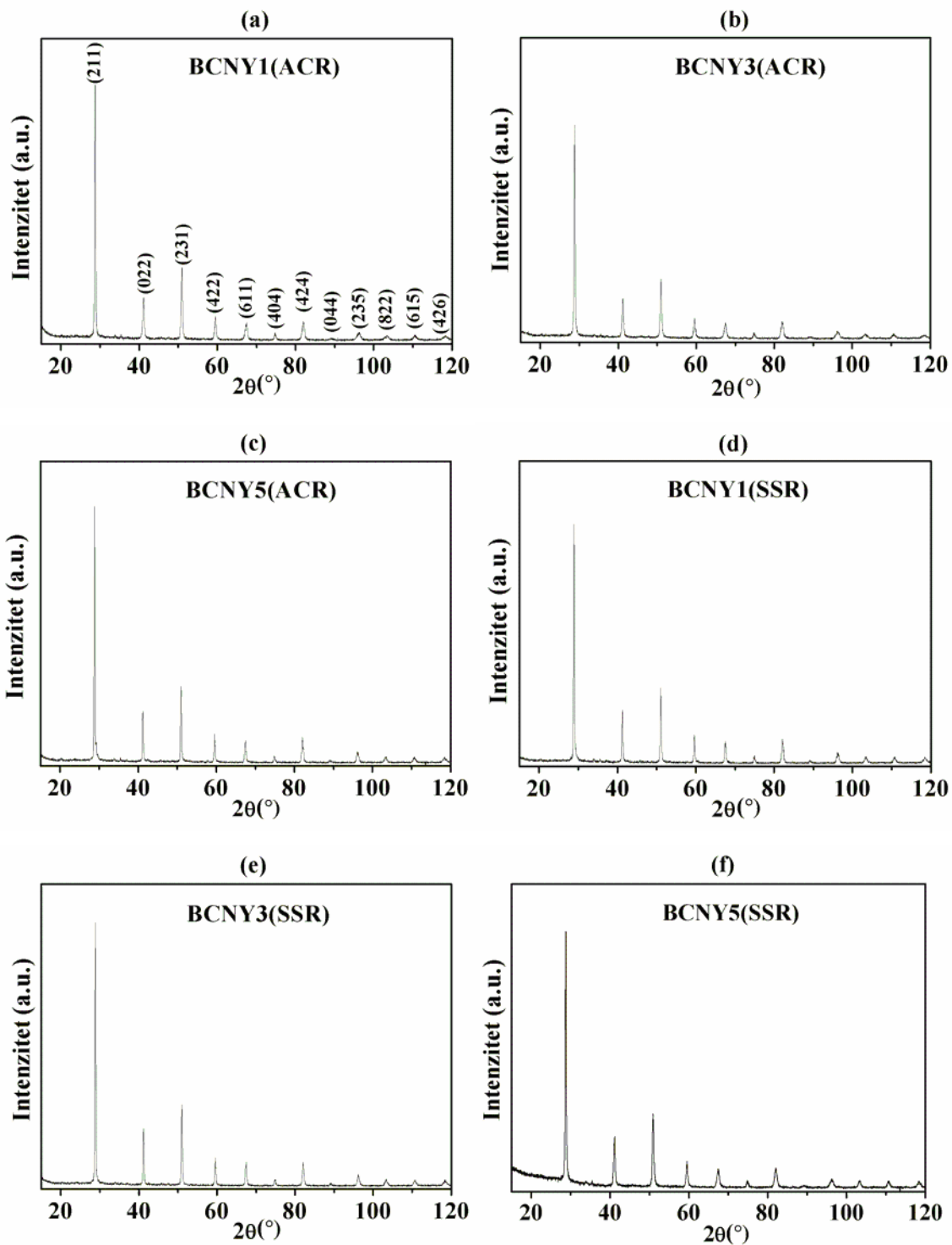
Tabela 4. Osnovni kristalografski podaci za uzorke različitog sastava i načina sinteze.

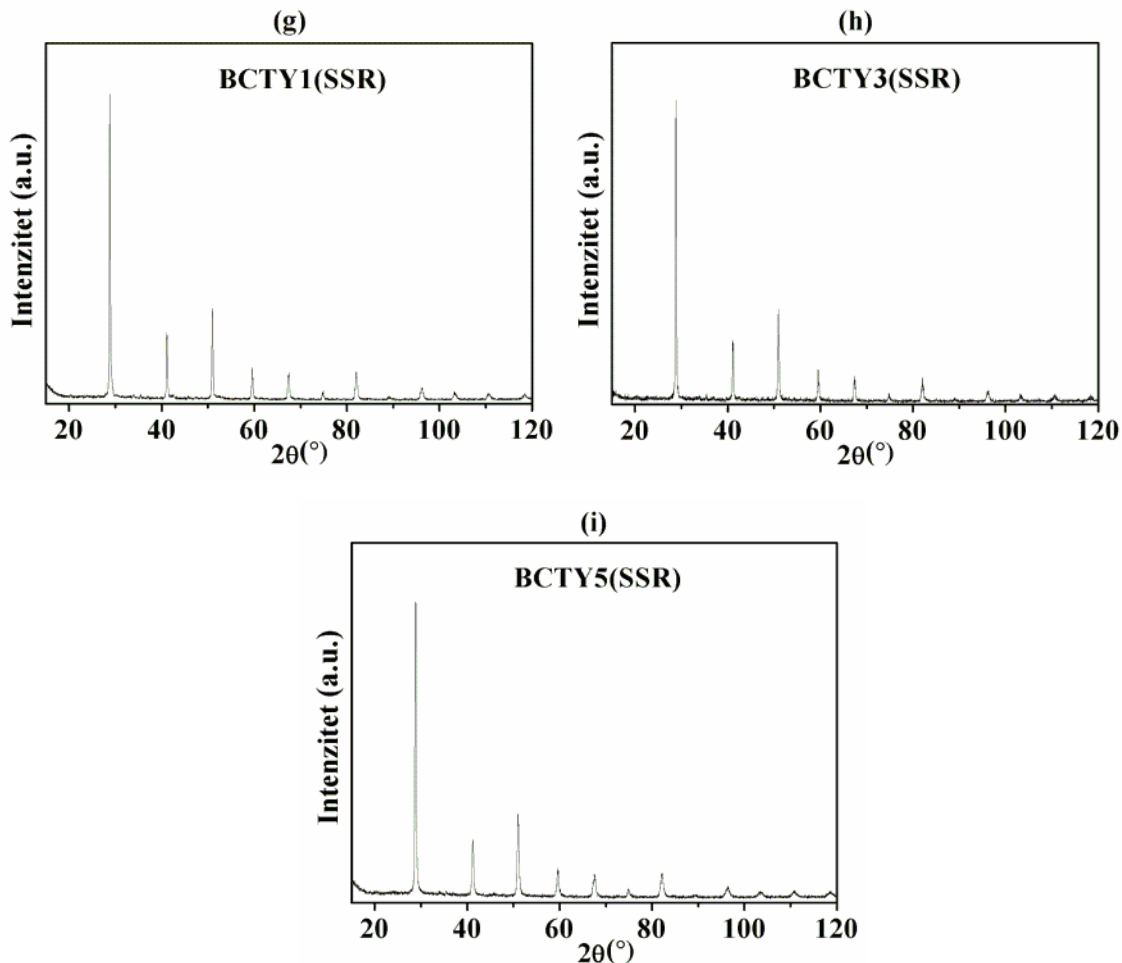
SASTAV	PARAMETRI REŠETKE*				<i>d</i> (nm)
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	
BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{3-δ} **	8.7705(4)	6.2393(3)	6.2233(3)	340.55(3)	/
BCNY1(ACR)	8.7673(3)	6.2453(3)	6.2196(4)	340.55(3)	33±1
BCNY3(ACR)	8.7674(2)	6.2401(2)	6.2185(2)	340.21(2)	29±1
BCNY5(ACR)	8.8057(2)	6.2146(5)	6.2114(5)	339.91(4)	30±1
BCNY1(SSR)	8.8095(2)	6.2175(4)	6.2138(4)	340.35(3)	51±1
BCNY3(SSR)	8.7793(7)	6.2351(5)	6.2158(5)	340.25(5)	45±1
BCNY5(SSR)	8.7575(3)	6.2301(3)	6.2104(3)	338.84(3)	58±1
BCTY1(SSR)	8.7790(1)	6.2325(2)	6.2165(2)	340.14(2)	34±1
BCTY3(SSR)	8.8063(2)	6.2139(4)	6.2117(5)	339.91(4)	50±1
BCTY5(SSR)	8.7572(2)	6.2363(2)	6.2124(3)	339.27(3)	49±1

* $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

** Podaci nađeni u literaturi [54].

Pojedini autori [23, 36, 51, 52] ukazuju na važnost zapremine jedinične ćelije, jer njena veličina utiče na pokretljivost protona, a time i na protonsku provodljivost. Sa smanjenjem zapremine jedinične ćelije dolaze do izražaja kako privlačne interakcije protona sa susednim jonima kiseonika, tako i odbojne interakcije sa jonima Nb⁵⁺ ili Ta⁵⁺. Odbojne interakcije su još izraženije zbog većeg pozitivnog naelektrisanja petovalentnih katjona. Osim toga, usled deformacije kristalne strukture, na nekim mestima veza između kiseonika i protona može biti izolovana od uticaja drugih jona kiseonika, tako da ta mesta predstavljaju u izvesnom smislu „klopku“ za protone [36, 58]. Kretanje protona u takvom okruženju je svedeno na manji broj energetski raspoloživih putanja, što rezultuje smanjenjem pokretljivosti protona, odnosno provodljivosti.





Slika 20. Difraktogrami keramičkih prahova: (a) BCNY1(ACR), (b) BCNY3(ACR), (c) BCNY5(ACR), (d) BCNY1(SSR), (e) BCNY3(SSR), (f) BCNY5(SSR), (g) BCTY1(SSR), (h) BCTY3(SSR) (i) BCTY5(SSR).

Veličina kristalita (d) je izračunata na osnovu Šererove (*Scherrer*) jednačine:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (47),$$

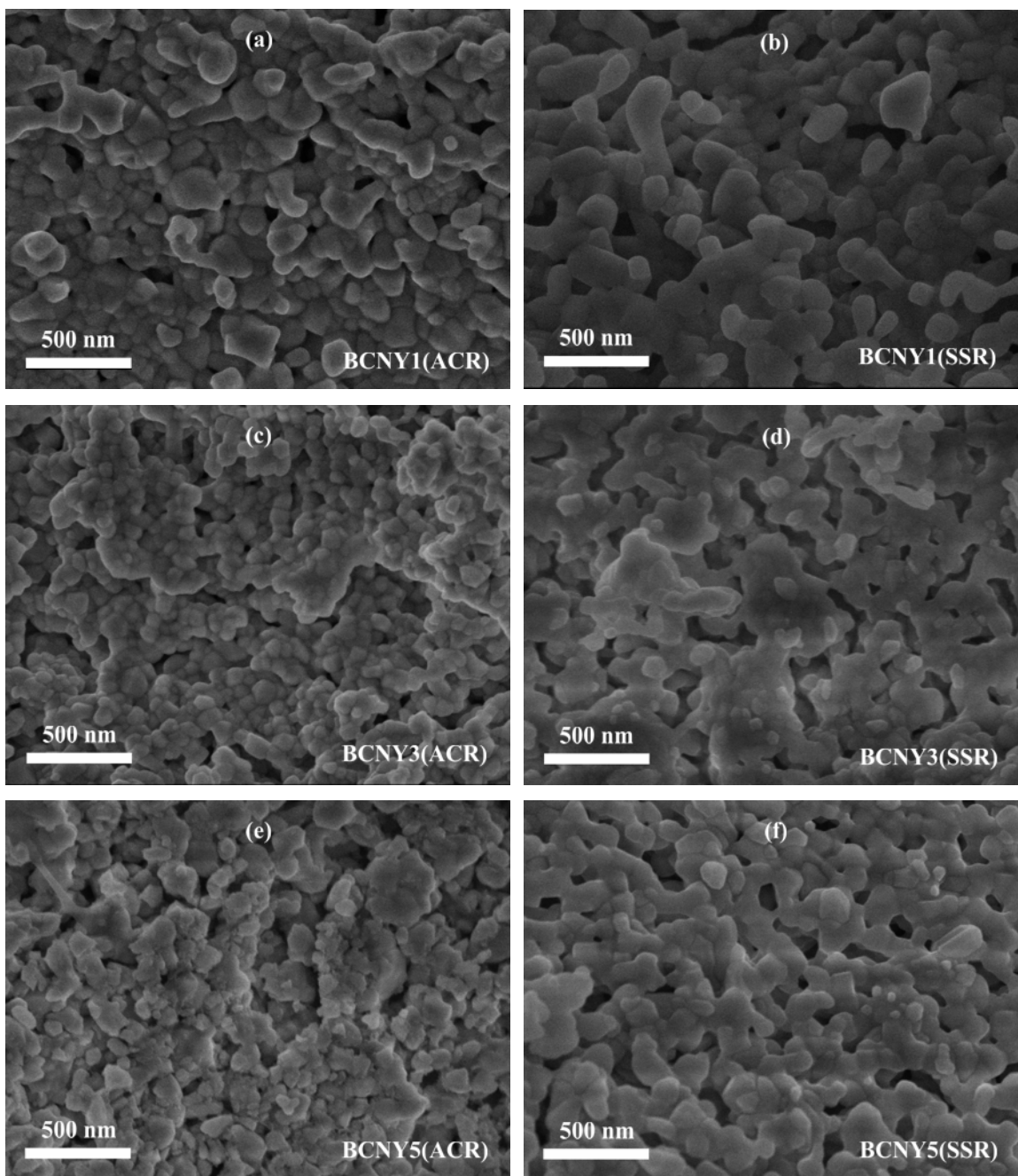
u kojoj K predstavlja bezdimenzioni faktor oblika (uzima vrednosti između 0.9 i 1), λ je talasna dužina rendgenskog zračenja, β širina na poluvisini datog pika, a θ Bragov (*Bragg*) ugao. Dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 4 i izračunate su na osnovu vrednosti širine pika koji potiče od refleksije (231). Vrednost bezdimenzionog faktora oblika od 0,9 je uzeta

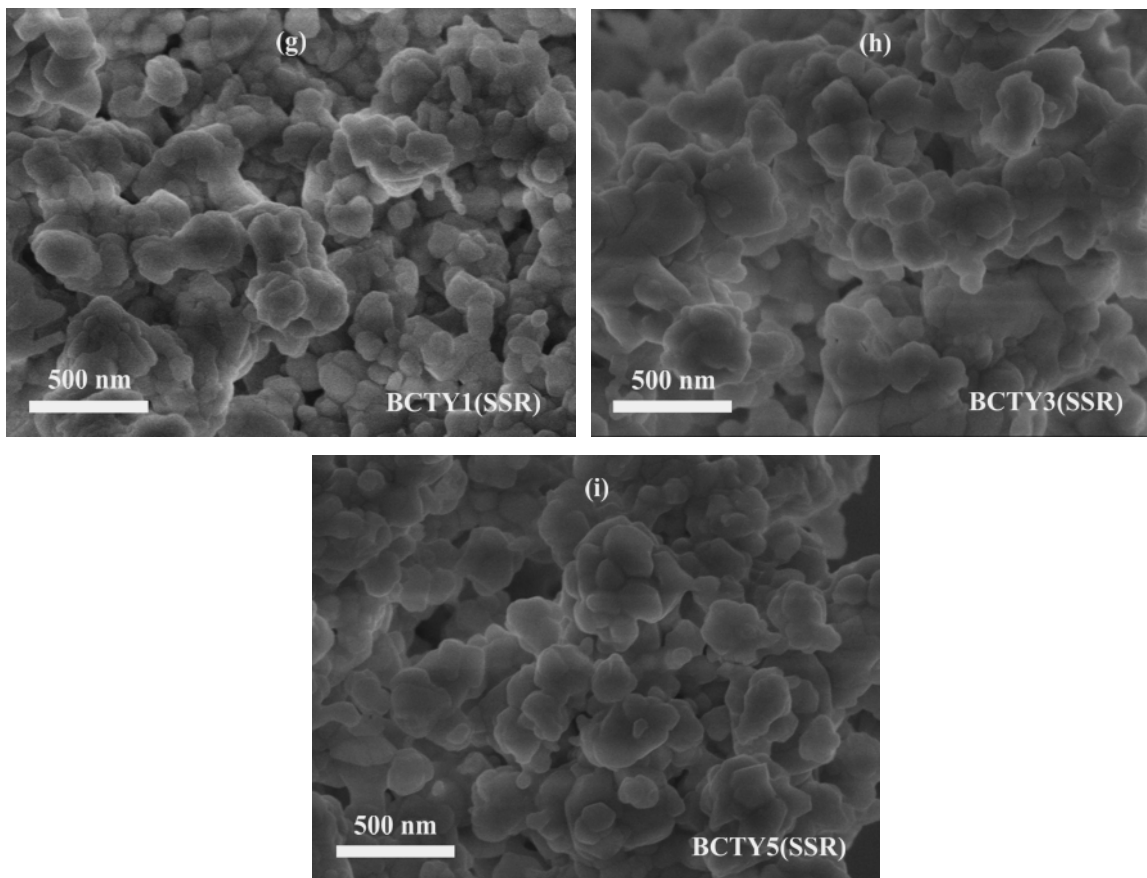
uz pretpostavku da se radi o sferičnim česticama. Treba imati u vidu da veličina ovako izračunatih kristalita nije pouzdana iz razloga što se moraju uključiti i doprinosi od mikronaprezanja i instrumentalnih faktora na širinu i oblik pikova. d predstavlja srednju vrednost uređenih (kristaliničnih) domena i može biti manji ili jednak veličini zrna. Sudeći po izračunatim vrednostima, ne može se ustanoviti bilo kakva korelacija između koncentracije i vrste dopanata na veličinu kristalita, dok se u proseku nešto manji kristaliti uočavaju kod uzoraka sintetisanih postupkom reakcije samosagorevanja.

2.14.4 Mikrostruktura keramičkih prahova

Mikrografije prahova, dobijene metodom skenirajuće elektronske mikroskopije visoke rezolucije, prikazane su na zbirnoj slici 21a-i. Isprva se može uočiti da je do najvećeg stepena aglomeracije čestica došlo kod uzoraka koji su dopirani tantalom. Veličina čestica kod ovih uzoraka je u proseku veća od 100 nm, što je mnogo veće od vrednosti veličine kristalita dobijenih primenom Šererove metode, što znači da je u sastavu jedne čestice ima više kristalita sa istom orijentacijom kristalnih ravni. Procenom veličine čestica na osnovu mikrostruktura i poređenjem sa izračunatim vrednostima veličine kristalita dolazi se do zaključka da je kod svih prahova došlo do izvesnog stepena aglomeracije čestica.

Očekivano, najsitnije čestice su dobijene kod uzoraka sintetisanih metodom samosagorevanja, ali se ne može definisati korelacija između koncentracije Nb i veličine čestica. Iako su izračunate vrednosti srednje veličine kristalita oko 30 nm, na slikama se uočavaju i čestice od nekoliko stotina nanometara, što ukazuje na pojavu stapanja manjih čestica u veće celine. Ovo isto važi i za prahove koji su sintetisani metodom reakcije u čvrstom stanju, s tim što je prosečna veličina aglomerata kod uzoraka sintetisanih SSR metodom veća za sve koncentracije niobijuma. Takođe, izračunate veličine kristalita uzoraka sintetisanih ovom metodom su u proseku veće od 45 nm. Kod svih uzoraka se može primetiti da su primarne čestice počele da se stapaju u veće grozdaste strukture, a u nekim delovima mikrostruktura se uočavaju granice zrna, tako da se može reći da je došlo do početne faze sinterovanja prahova na 1000 °C [59].





Slika 21. Mikrografije keramičkih prahova: (a) BCNY1(ACR), (b) BCNY1(SSR), (c) BCNY3(ACR), (d) BCNY3(SSR), (e) BCNY5(ACR), (f) BCNY5(SSR), (g) BCTY1(SSR), (h) BCTY3(SSR) (i) BCTY5(SSR).

2.15 Optimizacija postupka dobijanja čvrstih elektrolita

Dobijanje čvrstih elektrolita optimalnih karakteristika postupkom sinterovanja presovanih keramičkih prahova predstavlja jednu od ključnih faza u eksperimentalnom radu. Sinterovanje je postupak u kome se prah ili ispresak termički tretiraju na temperaturi ispod tačke topljenja glavnog konstituenta, u cilju povećanja čvrstoće sjedinjavanjem čestica [60]. Pri tome dolazi do uređenja zrna i promene njihove veličine i oblika što za rezultat ima eliminaciju pora iz materijala. Postupak koji prethodi sinterovanju je

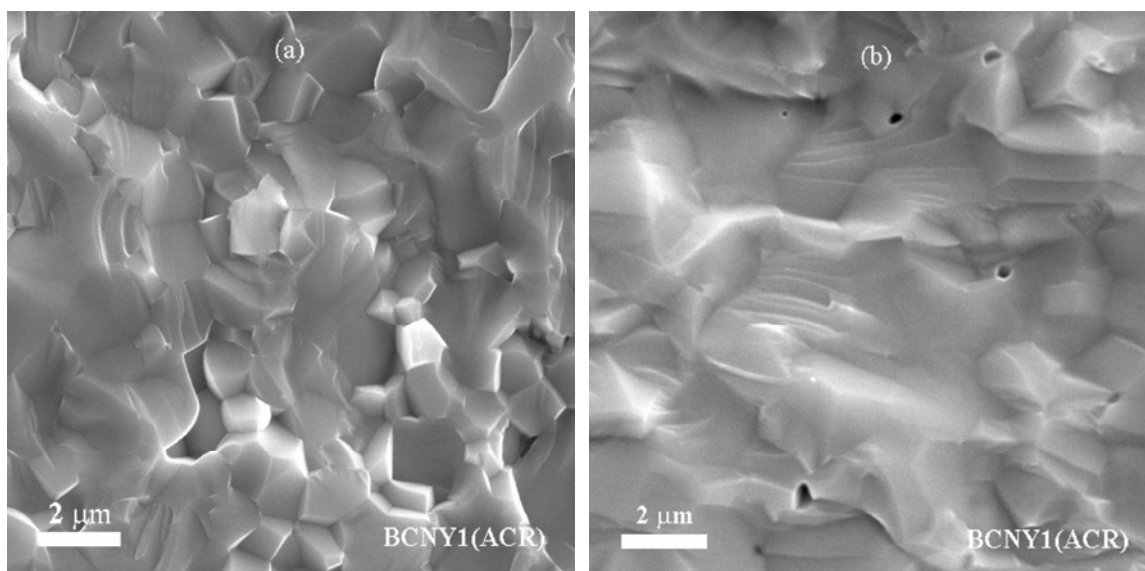
kompaktiranje prahova presovanjem u odgovarajućem kalupu radi dobijanja odgovarajućeg oblika uzoraka. Presovanje je vrlo važno zbog stvaranja što boljeg kontakta između čestica. Jedan od pokazatelja dobrog presovanja je početna gustina koju uzorci postižu nakon presovanja i izražava se u procentima u odnosu na teorijski izračunatu vrednost. Poželjno je da ta vrednost bude što veća. Keramički prahovi se obično uniaksijalno presuju pritiscima do 200 MPa [16, 19, 34, 61-65], međutim za postizanje dobre kompaktnosti i čvrstoće uzoraka na bazi BaCeO_3 , primenjivani su veći pritisci, tj. od 200 do 600 MPa. Najbolji rezultati (najveće početne gustine) dobijeni su kada su primenjivani sledeći pritisci:

- 500 MPa za prahove dobijene metodom samosagorevanja;
- 600 MPa za sve prahove dobijene metodom reakcije u čvrstom stanju.

Budući da se radi o velikim pritiscima, prahovi su pomešani sa polivinil-alkoholom (PVA) kao vezivom, kako bi se postigla bolja konzistentnost presovanih uzoraka nakon primene manjih pritisaka (do 200 MPa). Međutim, ovaj postupak nije dao dobre rezultate, tako da su primenjeni gore navedeni pritisci za presovanje uzoraka. Niži pritisci koji su primenjeni za presovanje uzoraka sintetisanih metodom samosagorevanja ukazuju na bolje kompaktiranje finijih čestica dobijenih ovom metodom nego u slučaju presovanja prahova dobijenih metodom reakcije u čvrstom stanju. Početne gustine svih uzoraka bile su u rasponu od 50 % do 60 % od teorijski izračunate gustine za nedopirani $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

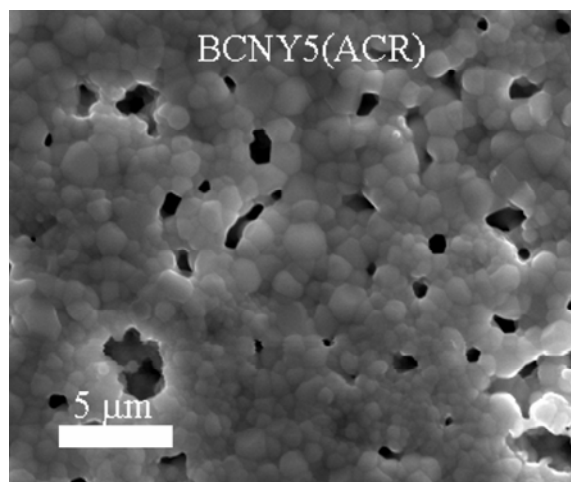
Režim zagrevanja, temperatura i vreme trajanja sinterovanja su faktori koji najviše utiču na mikrostrukturu (raspodelu veličina zrna i poroznost) i konačnu gustinu sinterovanih uzoraka. Temperatura sinterovanja treba da obezbedi intenziviranje procesa difuzije, kako bi došlo do zatvaranja pora između zrna i smanjenja ukupne poroznosti keramičkog materijala na kraju procesa sinterovanja. Temperature sinterovanja keramike na bazi dopiranog BaCeO_3 su veoma visoke i često prelaze 1500 °C [16, 20, 26, 66-68]. Pri izboru temperature sinterovanja treba voditi računa da ona ne bude preniska, jer usled sporije difuzije jona ne može doći do eliminacije pora, čime se dobija nedovoljno gusta, porozna keramika. Previsoka temperatura, nasuprot, može prouzrokovati druge nepoželjne efekte, kao što je razlaganje BaCeO_3 prema jednačini (44), što je opisano u poglavlju 1.72. Uzevši sve to u obzir, izvršeno je jednostepeno sinterovanje presovanih uzoraka na

1500 °C, 1550 °C i 1600 °C u toku 5 h pri istom režimu zagrevanja i hlađenja od 5 °C/min. Mikrografije poprečnih preseka uzorka BCNY1(ACR) sinterovanog na 1600 °C i 1550 °C prikazane su na slici 22. Maksimalno zgušnjavanje je postignuto kod uzorka sinterovanog na 1600 °C (slika 22a), dok se minimalna poroznost u obliku zatvorenih pora javlja kod uzorka sinterovanog na 1550 °C (slika 22b). Na osnovu prikazanih mikrografija može se zaključiti da je došlo do završne faze sinterovanja na ovim temperaturama.



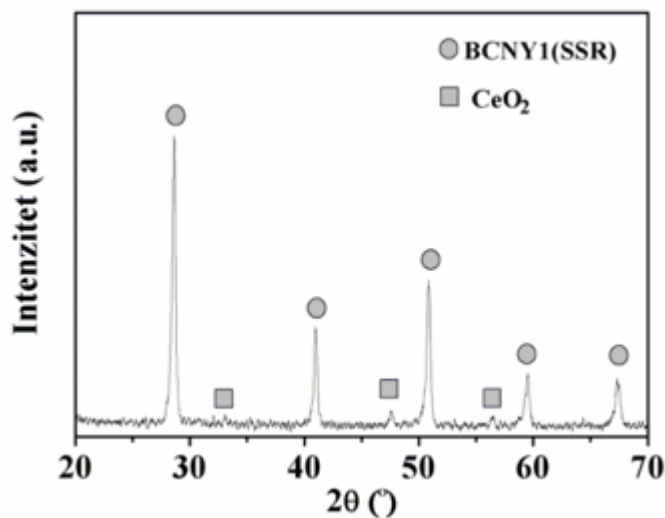
Slika 22. Mikrografije poprečnih preseka uzorka BCNY1(ACR) sinterovanog 5 h na: (a) 1600 °C, (b) 1550 °C.

Daljim smanjenjem temperature sinterovanja primećeno je jasno prisustvo otvorenih pora već prilikom analize površina uzoraka sinterovanih na 1500 °C. Kao primer, na slici 23 je prikazan izgled površine uzorka BCNY5(ACR) sinterovanog na toj temperaturi. To znači da nije došlo do završne faze sinterovanja i temperatura od 1500 °C nije dovoljno visoka za postizanje neporozne mikrostrukture, a to je osnovni zahtev koji elektrolit za IT-SOFC mora da ispunjava.



Slika 23. Izgled površine uzorka BCNY5(ACR) sinterovanog na 1500 °C 5 h.

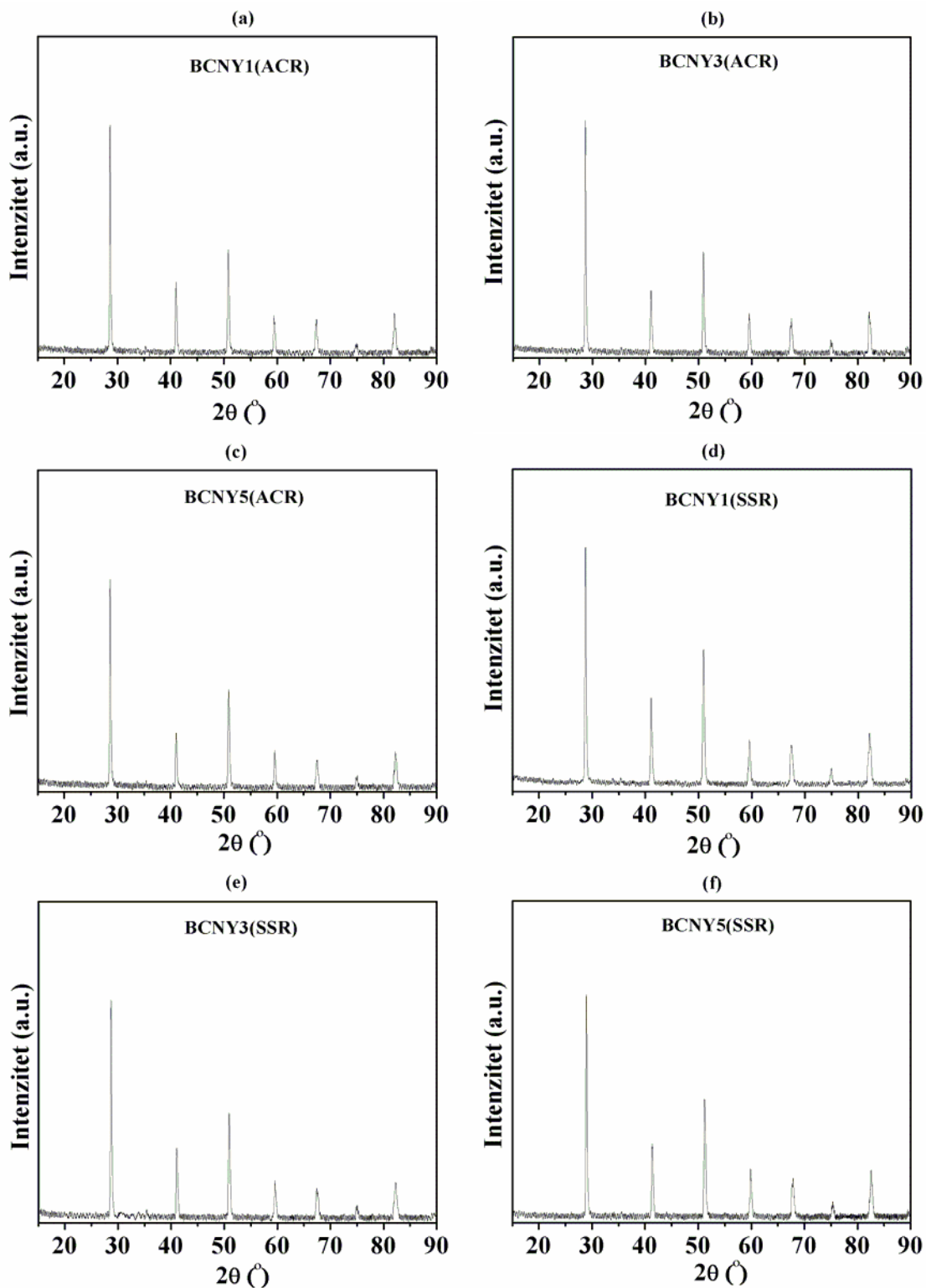
Na osnovu rezultata SEM analize, moglo bi se zaključiti da je 1600 °C najpogodnija temperatura na kojoj treba izvoditi sinterovanje. Međutim, na osnovu XRD analize pojedinih uzoraka sinterovanih na 1600 °C, uočava se prisustvo sekundarne faze kao što je prikazano na slici 24. Pikovi označeni kvadratićem potiču od nastalog cerijum(IV)-oksida

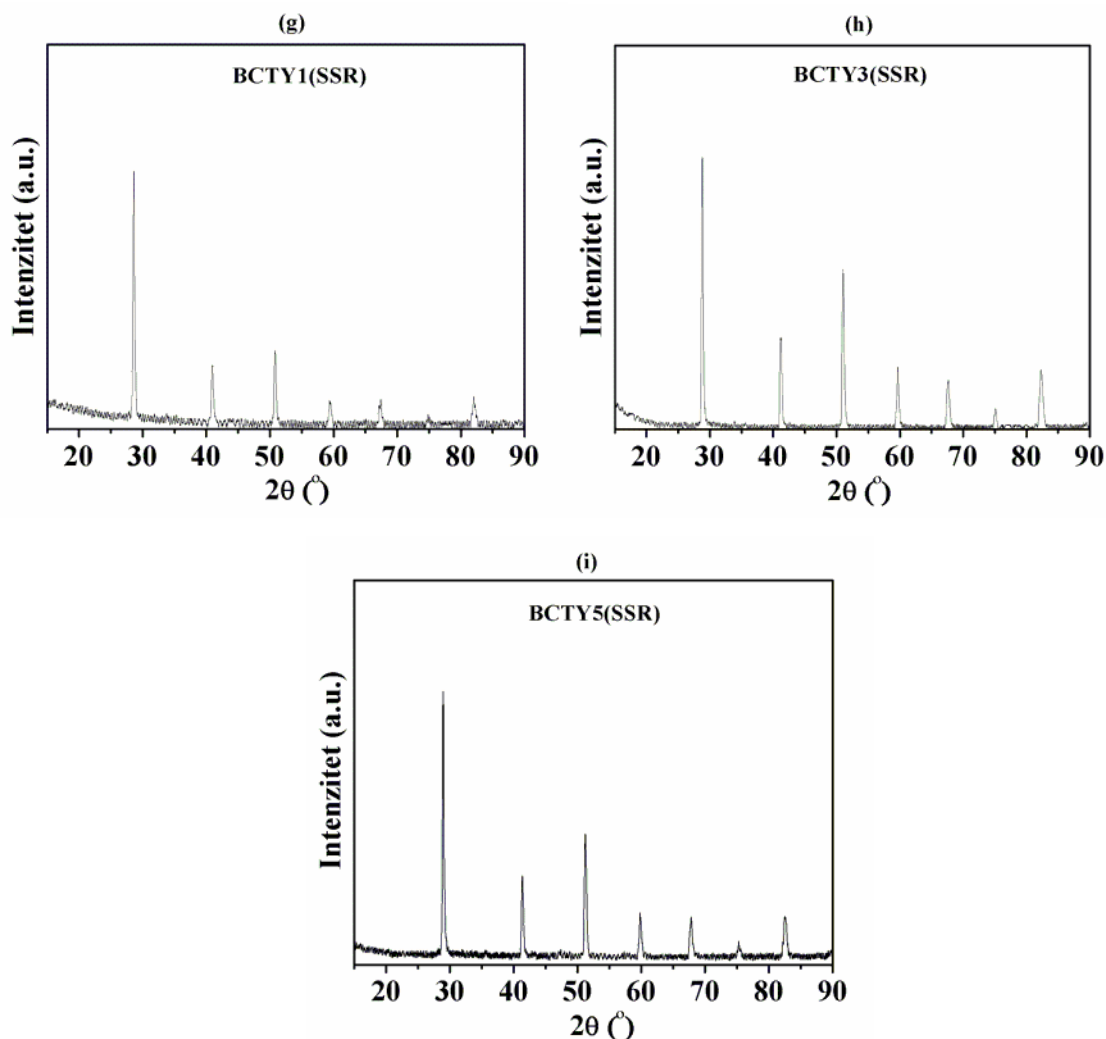


Slika 24. Difraktogram uzorka BCNY1(SSR) sinterovanog na 1600 °C u toku 5h.

prema jednačini (43). Prisustvo sekundarne faze nije poželjno jer se može negativno odraziti na električna svojstva elektrolita, tim pre što je protonska provodljivost kod CeO_2 zanemarljiva [69-71]. Rendgenskom difrakcionom analizom svih uzoraka sinterovanih na

1550 °C utvrđeno je da nije došlo do pojave sekundarnih faza. Rendgenogrami ovih uzoraka su prikazani na slici 25a-i.





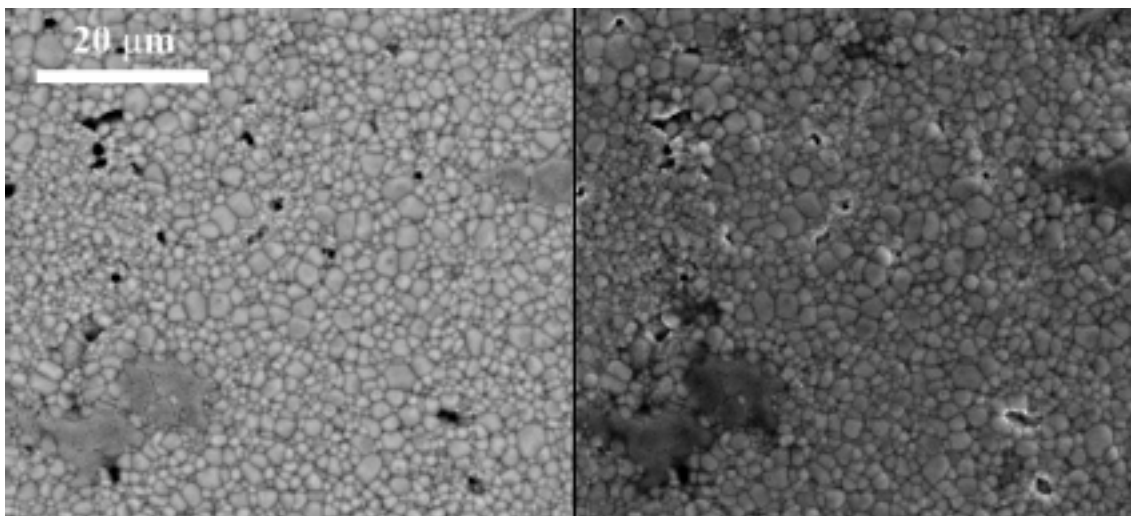
Slika 25. Difraktogrami sinterovanih uzoraka na 1550 °C u toku 5 h : (a) BCNY1(ACR), (b) BCNY3(ACR), (c) BCNY5(ACR), (d) BCNY1(SSR), (e) BCNY3(SSR), (f) BCNY5(SSR), (g) BCTY1(SSR), (h) BCTY3(SSR) (i) BCTY5(SSR).

Na osnovu SEM i XRD analiza sinterovanih uzoraka ustanovljeno je da se veoma gusti elektroliti bez prisustva sekundarnih faza mogu dobiti sinterovanjem na 1550 °C u toku 5 h. Gustina ovako sinterovanih uzoraka varira u rasponu od 92 % do 96 % od teorijski izračunate vrednosti, što ukazuje na postojanje izvesne poroznosti, koja potiče od zatvorenih pora kao što se vidi na slici 22b.

2.16 Mikrostruktura sinterovanih uzoraka

Električna svojstva materijala u velikoj meri zavise od njihove mikrostrukture. Defekti u mikrostrukтури, kao što su granice zrna i poroznost, utiču na mehanizam transporta naelektrisanih čestica kroz materijal [16, 42, 44, 52, 62, 63, 72-74], a mogu se detektovati snimanjem površine i poprečnog preseka sinterovanih uzoraka. Kao što je prikazano na slici 22b, i na osnovu vrednosti dobijenih gustina, uzorci sinterovani na 1550 °C sadrže nešto poroznosti koja potiče od zatvorenih pora. One, iako umanjuju kvalitet mikrostrukture, ne predstavljaju veliku opasnost za svojstva elektrolita kao otvorene pore (slika 22a), kada dolazi do difuzije gasovitih reaktanata i proizvoda kroz elektrolit što dovodi do pada potencijala gorivne ćelije prema jednačini (6).

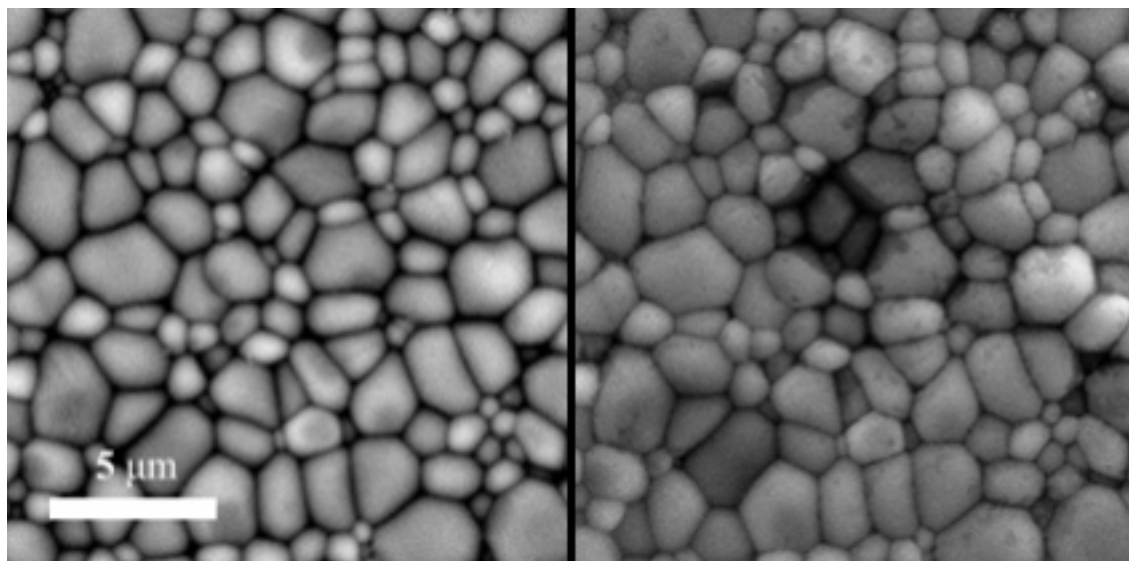
SEM analiza površine sinterovanih uzoraka korišćenjem detektora sekundarnih elektrona pruža korisne informacije o obliku granica zrna, procene srednje veličine i raspodele veličina zrna. Takođe, na osnovu morfologije se može ustanoviti prisustvo nepoželjne faze, koju često karakteriše drugačija morfologija. S druge strane, čistoća uzoraka se može potvrditi na osnovu izgleda mikrostrukture upotrebom detektora odbijenih elektrona. Energija elektrona koji se odbijaju od jezgra atoma skeniranog uzorka je funkcija atomskog broja datog elementa. Veći atomi jače odbijaju elektrone stvarajući intenzivniji signal što se uočava svetlijom slikom na mikrografiji. Na slici 26 je dat uporedni prikaz iste površine uzorka BCNY1(SSR) koji je dobijen detekcijom sekundarnih i odbijenih elektrona.



Slika 26. Izgled površine sinterovanog uzorka BCNY1(SSR) nastao: detekcijom odbijenih elektrona (levo) i detekcijom sekundarnih elektrona (desno).

Tamnije fleke na uzorku (slika 26 levo) jasno ukazuju na prisustvo nečistoća kod uzorka BCNY1(SSR) sinterovanog na 1550 °C 5 h, verovatno nastalih u toku procesiranja elektrolita. Prisustvo drugih faza nije potvrđeno rendgenskom difrakcionom analizom, što znači da je reč o veoma niskim koncentracijama. Na ovaj način je moguće proveriti čistoću sinterovanih uzoraka u slučajevima kada to nije moguće na osnovu rezultata XRD analize.

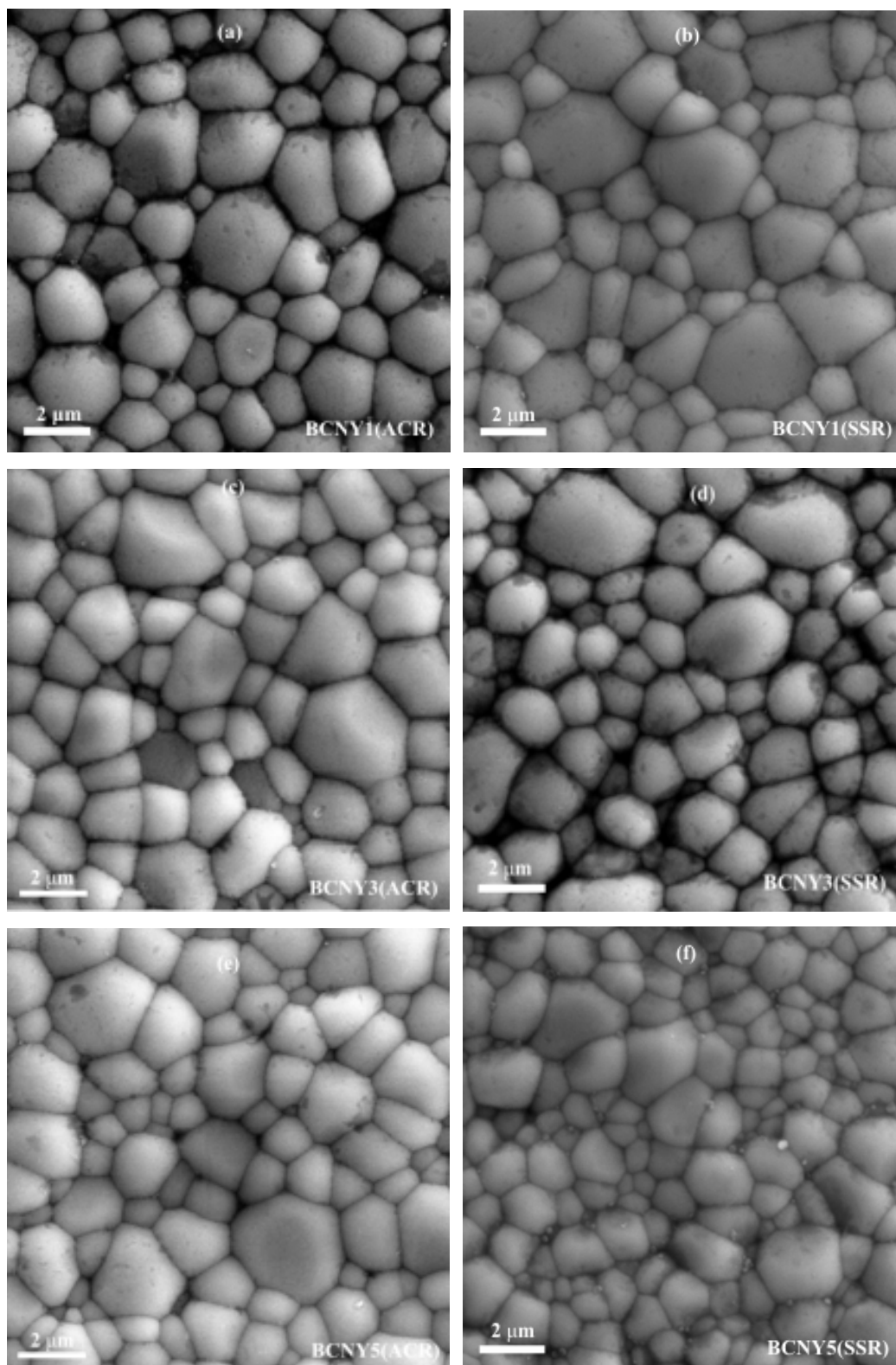
U nekim slučajevima, izgled površine nastao detekcijom sekundarnih elektrona može da zbuni u pogledu čistoće uzorka i nastale dileme se lako mogu otkloniti skeniranjem površine detekcijom odbijenih elektrona. Na slici 27 je dat uporedni snimak uzorka BCNY1(SSR) detekcijom sekundarnih elektrona (desno) i odbijenih elektrona (levo). Tamnija površina na slici desno mogla bi da ukaže na prisustvo neke druge faze, međutim to nije potvrđeno na snimku nastalom detekcijom odbijenih elektrona, a gde nema značajno različite raspodele atomskih vrsta koje bi ukazale na prisustvo neke druge faze.

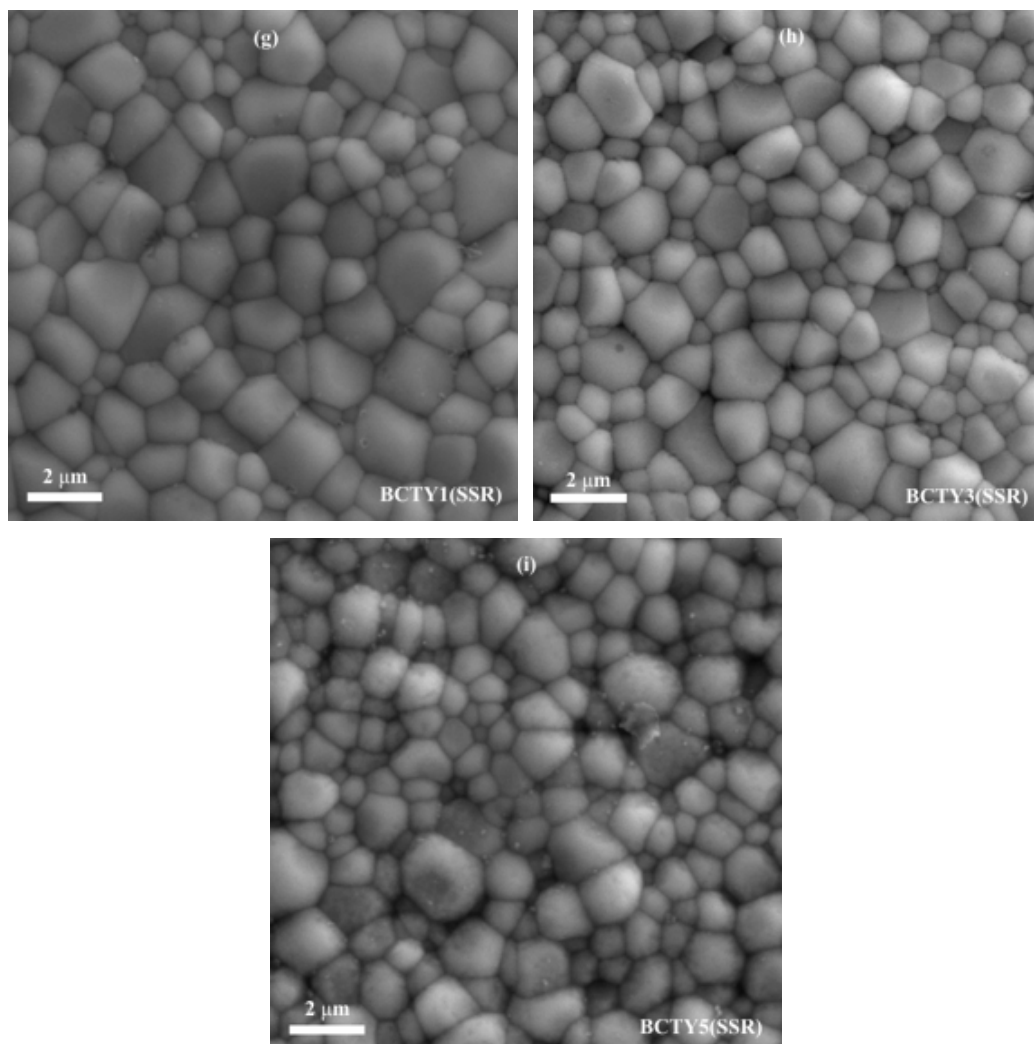


Slika 27. Izgled površine sinterovanog uzorka BCNY1(SSR) nastao: detekcijom odbijenih elektrona (levo) i detekcijom sekundarnih elektrona (desno).

Na slici 28a-i su prikazane mikrofografije površine svih uzoraka sinterovanih na 1550 °C u trajanju od 5 h. Na osnovu morfologije površine uzoraka, jasno se uočava da je kod svih uzoraka došlo do završne faze sinterovanja i da nije uočeno prisustvo neke druge faze. Metodom isečka je određena srednja veličina zrna i vrednosti za sve uzorke date su u tabeli 5. Postignute vrednosti od 1-2 μm su tipične za dopirani BaCeO_3 [51, 59, 63, 74-76], i opšti zaključak je da srednja veličina zrna blago opada sa povećanjem koncentracije dopanata. Takođe, sa mikrofografije se uočava široka raspodela veličine zrna koja je izraženija što je koncentracija dopanata veća.

Pri istim koncentracijama dopanata, srednja veličina zrna je najveća kod uzoraka koji su sintetisani metodom samosagorevanja, a najmanja kod uzoraka dopiranih tantalom. Uzorci sintetisani metodom samosagorevanja, pored najveće srednje veličine zrna, pokazuju i najpravnomerniju raspodelu veličine zrna u poređenju sa ostalim uzorcima. To se može objasniti time što se ovom metodom dobijaju finiji, manje aglomerisani prahovi koji se bolje kompaktiraju prilikom presovanja, tj. dolazi do uspostavljanja boljih kontakata između čestica.





Slika 27. Prikaz površina sinterovanih uzoraka: (a) BCNY1(ACR), (b) BCNY1(SSR), (c) BCNY3(ACR), (d) BCNY3(SSR), (e) BCNY5(ACR), (f) BCNY5(SSR), (g) BCTY1(SSR), (h) BCTY3(SSR) (i) BCTY5(SSR).

Ukoliko granice zrna predstavljaju energetska prepreku za protonsko provođenje, sa povećanjem koncentracije dopanata kod svih uzoraka se može očekivati pad provodljivosti, jer smanjenje veličine zrna podrazumeva i porast udela granica zrna po jedinici zapremine uzorka. Analogno, pri istim vrednostima koncentracije dopanata mogu se očekivati najveće provodljivosti kod uzoraka dopiranih niobijumom i sintetisanih metodom samosagorevanja, a najmanje kod uzoraka dopiranih tantalom.

Tabela 5. Srednja veličina zrna (δ_i) uzoraka sinterovanih 5 h na 1550 °C u funkciji koncentracije dopanata.

c (mol %)	δ_i (μm)		
	Nb (ACR)	Nb (SSR)	Ta
1	1,6	1,5	1,2
3	1,4	1,2	1,1
5	1,3	1,1	1,0

2.17 Električna provodljivost elektrolita

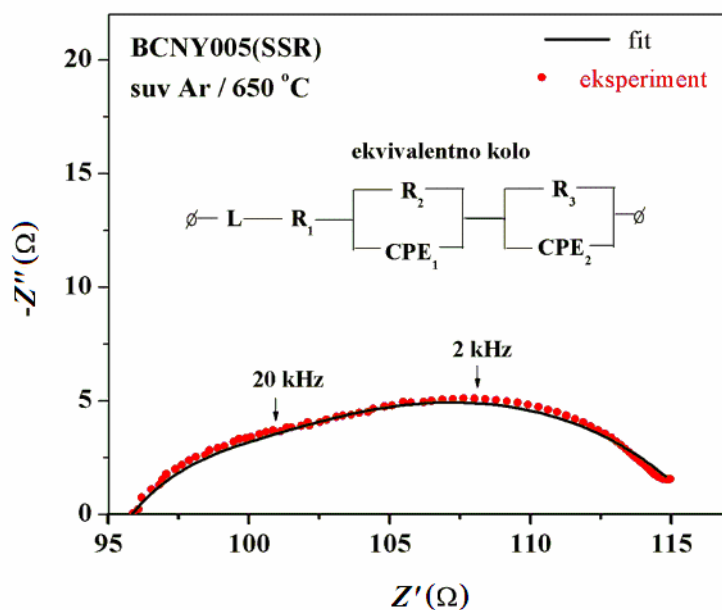
Imajući u vidu opseg radnih temperatura za srednjemetemperaturne čvrste gorivne ćelije, električna svojstva elektrolita ispitana su primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS) u temperaturnom intervalu od 550 °C do 750 °C i u uslovima različitih atmosfera. Eksperimentalni podaci su utačnjavani (fitovani) korišćenjem softvera „EIS Spectrum Analyzer” i na osnovu analize podataka utvrđen je odgovarajući model za utačnjavanje, tj. ekvivalentno električno koje opisuje električne karakteristike elektrolita.

Na slici 29 dat je primer Najkvistovog dijagrama za uzorak BCNY5(SSR) u atmosferi suvog argona na 650 °C. Kao model za utačnjavanje eksperimentalnih podataka korišćeno je ekvivalentno strujno kolo (vidi sliku 29) koje se sastoji iz kalema L, otpornika R_1 , R_2 i R_3 , kao i elemenata konstantne faze označenih sa CPE_1 i CPE_2 . „Parazitska“ induktivnost, koja najčešće potiče od metalnih provodnika kojima je aparatura sa uzorkom povezana sa uređajem za impedansna merenja, dolazi do izražaja na visokim frekvencijama [45]. Tada može doći do pogrešnog tumačenja eksperimentalnih rezultata, i iz tog razloga je uključena u ekvivalentno kolo. Takođe, kapacitivnost unutrašnjosti zrna je kod perovskita obično reda veličine 10^{-12} F/cm [16, 23], a takav odziv se javlja na veoma visokim frekvencijama (> 1 MHz), pa je član koji se odnosi na impedansu unutrašnjosti zrna predstavljen samo otpornikom R_1 . Kao što se vidi na slici 29, postoji dosta dobra saglasnost između eksperimentalnih i podataka nastalih utačnjavanjem na osnovu datog ekvivalentnog kola. EIS spektar se sastoji iz dva spuštenu i preklapljen polukruga, što

ukazuje na ispravnost modela za utajnjavanje u kojem se umesto kondenzatora koriste elementi konstantne faze. Efektivne kapacitivnosti, koje se odnose na ove elemente, mogu se izračunati prema sledećoj formuli [59, 63, 75, 78, 79]:

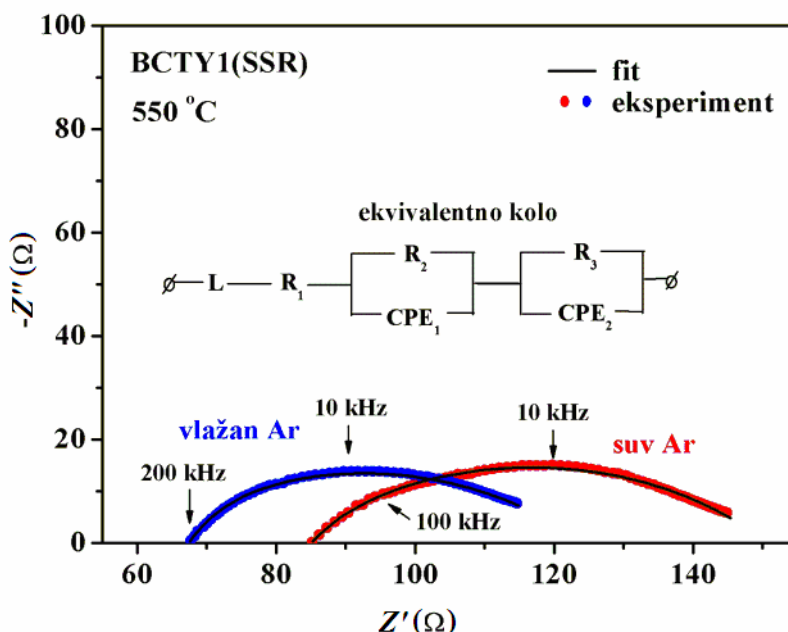
$$C = R^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} Q^{\frac{1}{\alpha}} \quad (48).$$

Kapacitivnost za prvi polukrug u oblasti frekvencija od 20 kHz, izračunata na osnovu jednačine (48), iznosi $9,6 \times 10^{-10}$ F/cm, a to je red veličine koji je tipičan za granicu zrna [16, 23, 59, 74]. Kapacitivnost od $1,3 \times 10^{-6}$ F/cm koja odgovara drugom polukrugu, u oblasti frekvencija od 2 kHz, odnosi se na procese na međupovršini elektroda/elektrolit.



Slika 29. Primer impedansnog spektra za uzorak BCNY5(SSR) [74].

Drugi primer impedansnog spektra za uzorak BCTY1(SSR) u atmosferama vlažnog i suvog argona na 550 °C je predstavljen na slici 30.



Slika 30. Impedansni spektar za uzorak BCTY1(SSR) na 550 °C u različitim atmosferama.

Kao i u prethodnom primeru, i ovde je korišćen isti model za utučnjavanje eksperimentalnih podataka, a njegova ispravnost je potvrđena dobrim slaganjem sa eksperimentalnim tačkama. Kapacitivnosti koje su izračunate na osnovu vrednosti parametara za CPE_1 iznosile su $4,8 \times 10^{-9}$ F/cm za vlažan argon i $5,5 \times 10^{-9}$ F/cm za suv argon, i ukazuju da su to kapacitivnosti koje potiču od granice zrna. Otpornosti granice zrna u suvom i vlažnom argonu na 550 °C su iznosile 16,6 Ω i 4,6 Ω , respektivno. Ove razlike u otpornosti granice zrna u različitim atmosferama se mogu objasniti na osnovu „**space charge layer**“ teorije. Kada je uzorak izložen suvom argonu, u jezgru granica zrna se gomilaju vakansije kiseonika čije je naelektrisanje +2. Šotkijeva barijera, na osnovu jednačine (33), je tada veća nego u slučaju izlaganja uzorka atmosferi vlažnog argona, kada dolazi do protonovanja vakansija i nastanka protonskih defekata (OH_o^+) sa naelektrisanjem +1. To znači da je potrebna veća energija za prolazak naelektrisanih čestica kroz granicu zrna u atmosferi suvog argona, a posledica toga je veća otpornost granice zrna.

Na osnovu datih primera može se zaključiti da u temperaturnom intervalu od 550 °C do 750 °C i opsegu frekvencija od 42 Hz do 1 MHz nije bilo moguće odrediti doprinose

unutrašnjosti zrna i granice zrna ukupnoj provodljivosti elektrolita. Iz dobijenih impedansnih spektara bilo je moguće odrediti ukupnu otpornost elektrolita, R , a iz nje izračunati ukupnu provodljivost, σ , prema formuli:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{S} \quad (49),$$

gde d predstavlja debljinu, a S površinu elektrolita. U tabeli 6 su prikazane ukupne provodljivosti elektrolita u atmosferi vlažnog vodonika na različitim temperaturama. Vlažan vodonik se koristi da bi se ublažilo redukciono dejstvo vodonika kako ne bi došlo do redukcije pojedinih elemenata. Na primer, moguć je prelazak Ce^{4+} u Ce^{3+} [50, 80], pri čemu dolazi do stvaranja elektrona i pojave elektronske provodljivosti koja je nepoželjna.

Tabela 6. Ukupne provodljivosti elektrolita u atmosferi vlažnog vodonika.

$T (^{\circ}C)$	$\sigma \times 10^2 (S\ cm^{-1})$								
	BCNY1 (ACR)	BCNY3 (ACR)	BCNY5 (ACR)	BCNY1 (SSR)	BCNY3 (SSR)	BCNY5 (SSR)	BCTY1 (SSR)	BCTY3 (SSR)	BCTY5 (SSR)
750	1,20	1,18	0,63	1,15	1,06	0,55	1,01	0,94	0,62
700	1,06	1,00	0,54	0,99	0,94	0,50	0,89	0,75	0,53
650	0,91	0,87	0,46	0,85	0,81	0,43	0,76	0,64	0,45
600	0,76	0,70	0,36	0,68	0,63	0,35	0,62	0,53	0,36
550	0,59	0,47	0,27	0,51	0,49	0,26	0,49	0,41	0,28

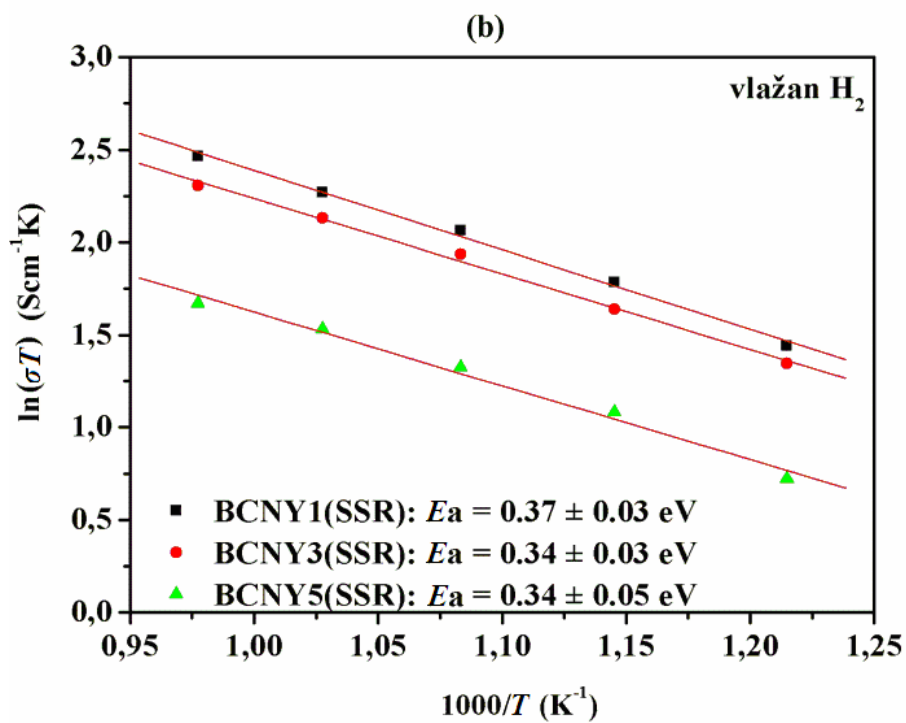
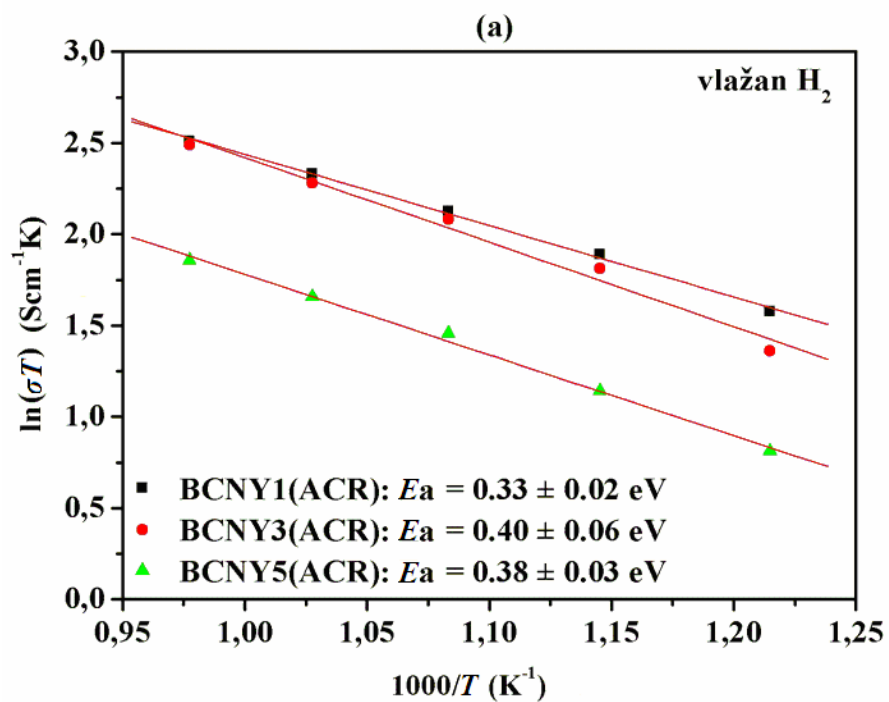
Prema vrednostima datim u tabeli 6, može se primetiti da su najveće provodljivosti zabeležene u slučaju uzoraka sintetisanih metodom samosagorevanja. Dobijeni rezultati se mogu tumačiti na osnovu zakonitosti iznetih u prethodnim poglavljima. Prvo, kod svih uzoraka provodljivost opada sa porastom koncentracije dopanata, što je u saglasnosti sa pretpostavkama koje porizlaze iz hemizma nastanka protonskih defekata. Najveće smanjenje koncentracije vakansija se dobija pri najvećoj koncentraciji petovalentnih dopanata prema jednačini (20), a na taj način i manji broj protonskih defekata prema jednačinama (17) i (18). Drugo, ovi rezultati su u skladu sa pretpostavkom u prethodnom poglavlju, da se sa smanjenjem veličine zrna mogu očekivati i manje provodljivosti zbog

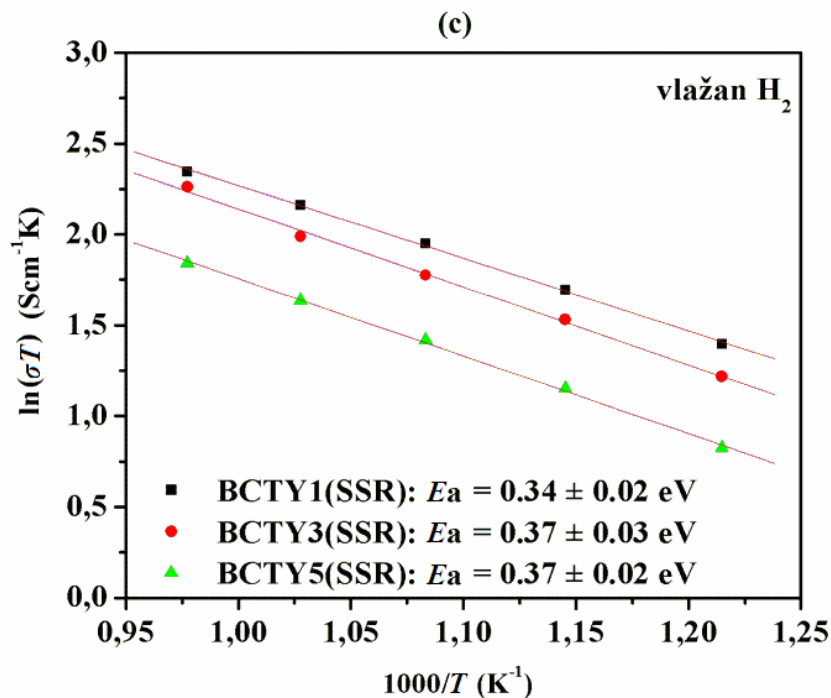
većeg udela granica zrna po jedinici zapremine elektrolita. Treće, smanjenje provodljivosti sa porastom koncentracije Nb^{5+} i Ta^{5+} posledica je smanjenja zapremine kristalne ćelije (tabela 4) i većih odbojnih interakcija između protona i petovalentnih katjona čime se smanjuje pokretljivost protona. Poređenjem kristalografskih podataka iz tabele 4 i vrednosti provodljivosti, uočava se veoma dobra korelacija. Iz jednačine (23) sledi da je provodljivost elektrolita direktno proporcionalna koncentraciji naelektrisanih čestica, i tada treba očekivati linearan pad provodljivosti sa povećanjem koncentracije dopanata. Međutim, pri koncentraciji Nb od 5 mol% primećuje se drastičniji pad provodljivosti, a to odgovara drastičnijem smanjenju zapremine kristalne ćelije. Stoga, rezultati ukazuju na jaču zavisnost protonske provodljivosti od konstante kristalne rešetke nego od koncentracije mikrostrukturnih defekata. Na kraju, provodljivost svih uzoraka raste sa povećanjem temperature, što je i odlika jonskih provodnika, jer se sa povećanjem temperature povećava pokretljivost jonskih vrsta.

Na osnovu vrednosti provodljivosti izračunate su energije aktivacije provođenja elektrolita u atmosferi vlažnog vodonika prema Arenijusovoj jednačini [59, 75, 81-84]:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (50),$$

u kojoj A figuriše kao predeksponencijalni faktor, a E_a je enrgija aktivacije. Ona se može odrediti kao vrednost nagiba zavisnosti koja se dobija korišćenjem jednačine (50), tj. na osnovu dijagrama $\ln(\sigma T) - 1/T$. Na slici 31a-c predstavljeni su ovi dijagrami i prikazane su vrednosti energije aktivacije za provođenje u atmosferi vlažnog vodonika u temperaturnom opsegu od 550-750 °C.





Slika 31. Vrednosti energije aktivacije za provođenje u atmosferi vlažnog vodonika dobijene na osnovu Arenijusove jednačine.

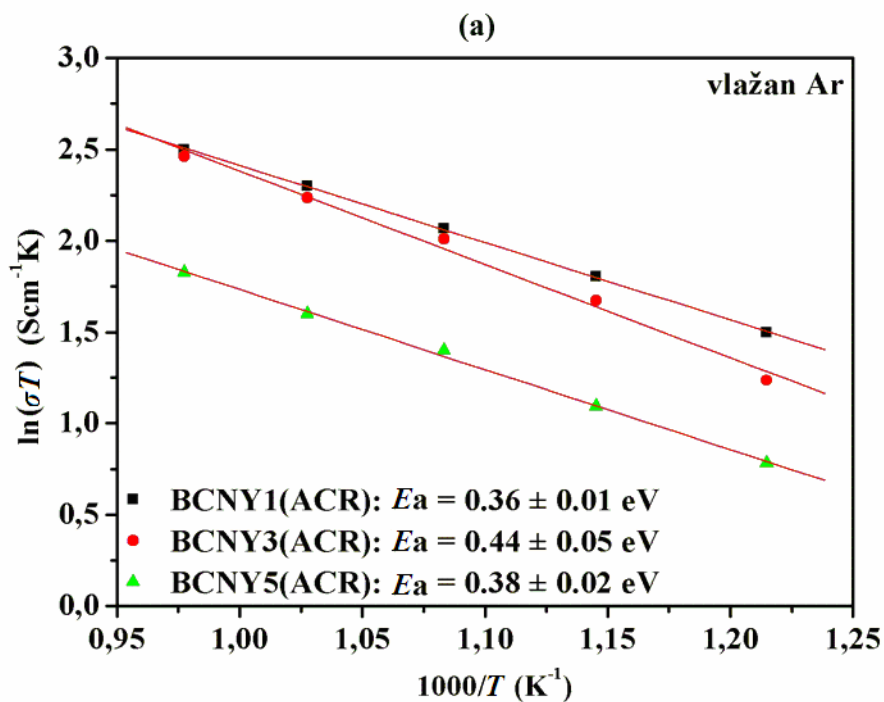
Iako su koeficijenti faktora linearne korelacije bliski jednici, kod uzoraka dopiranih niobijumom se može uočiti blago odstupanje od linearne zavisnosti, što se potvrđuje većim vrednostima za standardne devijacije. U tim slučajevima se može pretpostaviti da dolazi do promene energije aktivacije sa temperaturom kao rezultat promene mehanizma provođenja. Ujedno to može biti razlog što se iz dobijenih vrednosti ne može ukazati na jasne trendove u pogledu promene E_a sa vrstom i koncentracijom dopanata. Međutim, dobijene energije aktivacije koje variraju oko vrednosti nešto ispod 0,4 eV su u skladu sa podacima iz literature za protonsko provođenje.

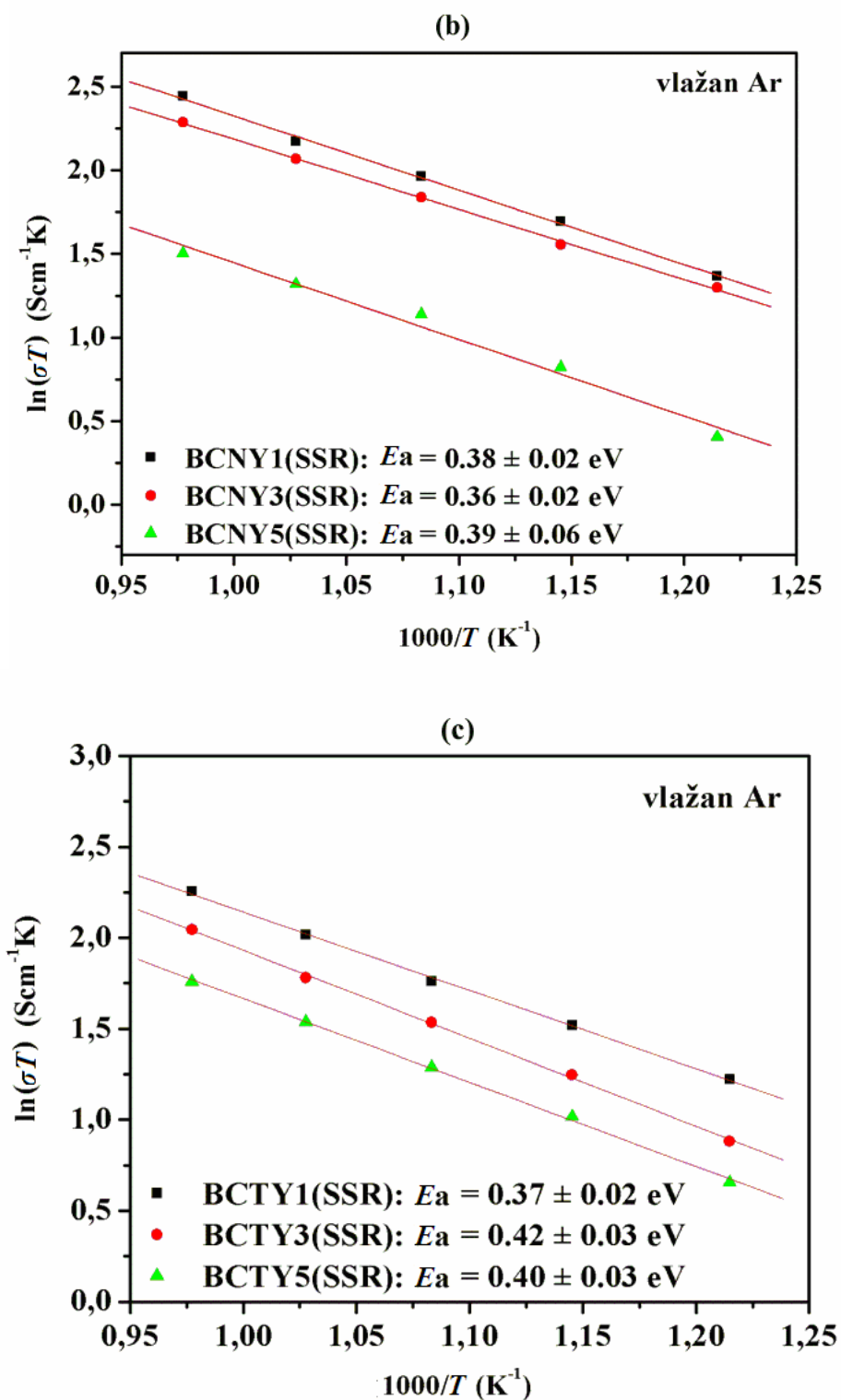
U tabeli 7 su prikazane ukupne provodljivosti elektrolita u atmosferi vlažnog argona u temperaturnom intervalu od 550 °C do 750 °C. Trend promene provodljivosti je u opštem slučaju isti kao u atmosferi vlažnog vodonika, s tim što su dobijene nešto niže vrednosti provodljivosti. Ovo se može objasniti time što je u atmosferi vlažnog argona inkorporacija protona u perovskitnu strukturu odvija samo preko molekula vode, a ne i vodonika.

Tabela 7. Ukupne provodljivosti elektrolita u atmosferi vlažnog argona.

$T (^{\circ}\text{C})$	$\sigma \times 10^2 (\text{S cm}^{-1})$								
	BCNY1 (ACR)	BCNY3 (ACR)	BCNY5 (ACR)	BCNY1 (SSR)	BCNY3 (SSR)	BCNY5 (SSR)	BCTY1 (SSR)	BCTY3 (SSR)	BCTY5 (SSR)
750	1,19	1,15	0,61	1,12	0,96	0,44	0,93	0,76	0,57
700	1,02	0,96	0,51	0,90	0,83	0,38	0,77	0,61	0,48
650	0,86	0,81	0,44	0,77	0,68	0,34	0,63	0,50	0,39
600	0,70	0,61	0,34	0,62	0,54	0,26	0,52	0,40	0,32
550	0,54	0,42	0,26	0,48	0,47	0,18	0,41	0,29	0,23

Na slici 32a-c su prikazani dijagrami zavisnosti $\ln\sigma T - 1/T$ sa vrednostima energije aktivacije za provođenje u atmosferi vlažnog argona u temperaturnom opsegu od 550-750 °C.





Slika 32. Vrednosti energije aktivacije za provođenje u atmosferi vlažnog argona dobijene na osnovu Arenijusove jednačine.

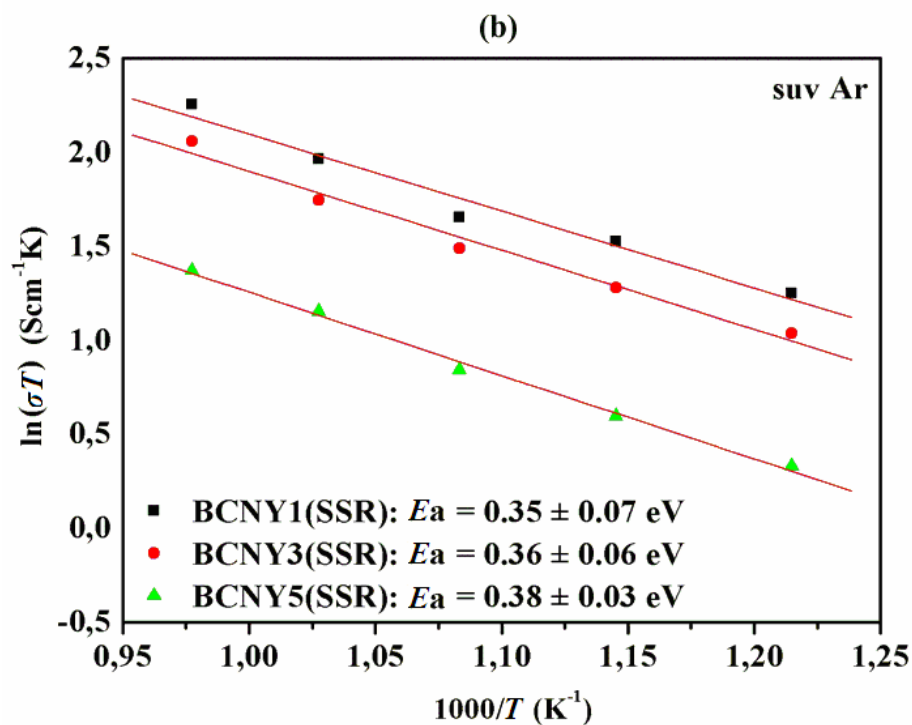
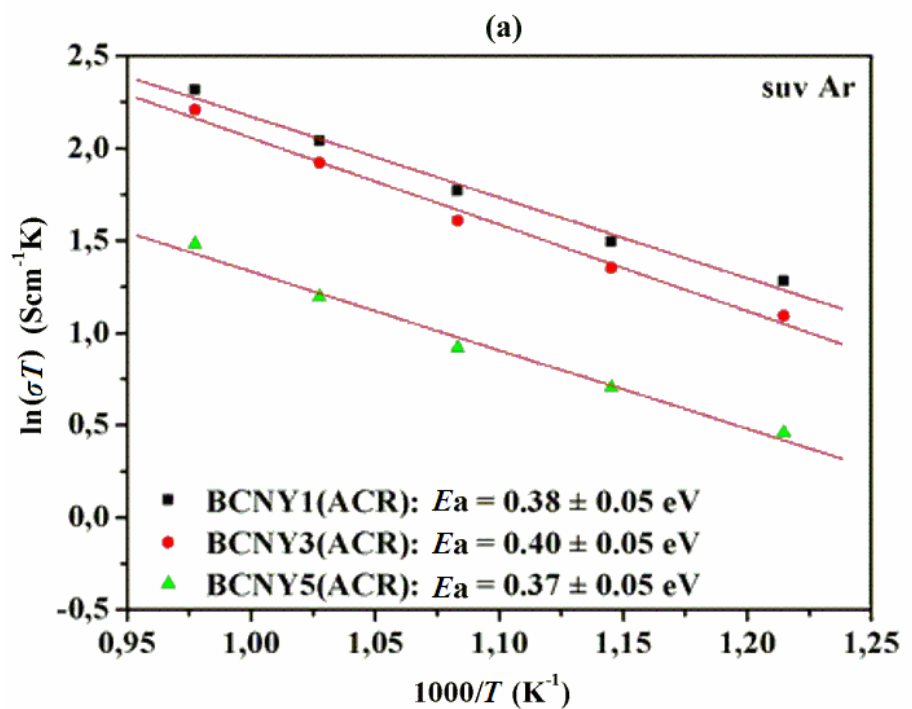
I u ovom slučaju se ne može uočiti jasan trend kada je reč o izračunatim vrednostima za energije aktivacije. Takođe, vrednosti oko 0,4 eV odgovaraju tipičnim vrednostima za protonsko provođenje.

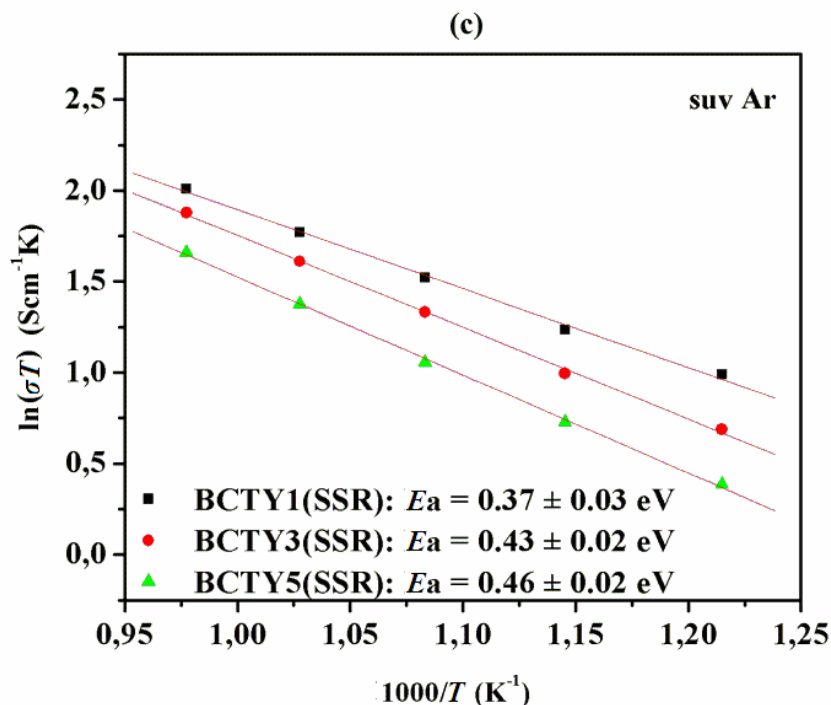
Konačno, u tabeli 8 date su vrednosti provodljivosti elektrolita u atmosferi suvog argona. Atmosfera suvog argona ne sadrži gasovite vrste koje mogu dovesti do stvaranja protonskih defekata u elektrolitu. Stoga je mehanizam provođenja drugačiji nego u prethodna dva slučaja. Može se očekivati da provodljivost elektrolita potiče od kiseoničnih jona ili elektronskih šupljina koje su nastale u fazi sinterovanja elektrolita na 1550 °C u vazduhu tokom 5 h prema jednačini (21). Trend promene provodljivosti je donekle isti kao u prethodna dva slučaja, samo što su sada provodljivosti osetno manje, ali ipak dovoljno visoke da se dopirani BaCeO₃ može smatrati mešovitim jonskim provodnikom [24, 85-87]. U zavisnosti od atmosfere i date temperature, ovi elektroliti pokazuju kako protonsku, tako i provodljivost koja potiče od kiseoničnih jona i elektronskih šupljina [34].

Tabela 8. Ukupne provodljivosti elektrolita u atmosferi suvog argona.

T (°C)	$\sigma \times 10^2 \text{ (S cm}^{-1}\text{)}$								
	BCNY1 (ACR)	BCNY3 (ACR)	BCNY5 (ACR)	BCNY1 (SSR)	BCNY3 (SSR)	BCNY5 (SSR)	BCTY1 (SSR)	BCTY3 (SSR)	BCTY5 (SSR)
750	0,99	0,89	0,43	0,93	0,77	0,38	0,73	0,64	0,51
700	0,79	0,70	0,34	0,73	0,59	0,33	0,60	0,51	0,41
650	0,64	0,54	0,27	0,57	0,48	0,25	0,50	0,41	0,31
600	0,51	0,44	0,23	0,53	0,41	0,21	0,39	0,31	0,24
550	0,44	0,36	0,19	0,42	0,34	0,17	0,33	0,24	0,18

Na slici 33a-c prikazani su dijagrami zavisnosti $\ln(\sigma T) - 1/T$ sa vrednostima energije aktivacije za provođenje u atmosferi suvog argona u temperaturnom opsegu od 550-750 °C.





Slika 33. Vrednosti energije aktivacije za provođenje u atmosferi suvog argona dobijene na osnovu Arenijusove jednačine.

Nešto veće vrednosti za standardne devijacije, posebno u slučaju uzoraka dopiranih niobijumom, ukazuju da su promene E_a u ovom temperaturnom intervalu posledica promene mehanizma provođenja. Međutim, kada se vrednosti energija aktivacije uporede za svaki uzorak pojedinačno, može se ustanoviti sledeći trend: energije aktivacije su najniže u atmosferi vlažnog vodonika, a najviše u atmosferi suvog argona. To se može objasniti ranije pomenutim efektom granice zrna, tj. usled veće Šotkijeve barijere koja nastaje u atmosferi suvog argona.

Relativna razlika između provodljivosti u vlažnom vodoniku i suvom argonu je izraženija kod uzoraka dopiranih niobijumom nego tantalom. Uzrok tome može biti razlika u elektronegativnosti između ova dva elementa (1,6 za Nb i 1,5 za Ta). Norbi (*Norby*) i saradnici [24, 88, 89] su ustanovili empirijsku povezanost između vrednosti entalpije reakcije protonovanja kiseoničnih vakansija prema jednačini (17) i razlike elektronegativnosti između katjona A i B (ΔX_{B-A}) u perovskitnoj strukturi za mnoga jedinjenja:

$$\Delta H = (-173(9) + 370(42)\Delta X_{B-A}) \text{ kJ/mol} \quad (51).$$

Što je ta razlika veća, smanjuje se egzotermni karakter reakcije protonovanja vakansija, a time se omogućuje veća koncentracija protonskih defekata na višim temperaturama, tj. veći udeo protonske provodljivosti. U tabeli 9 su prikazane vrednosti relativne razlike između ovih provodljivosti za uzorke BCNY1(SSR), BCNY3(SSR) i BCNY5(SSR) [75].

Tabela 9. Relativna razlika između ukupne provodljivosti datih uzoraka u atmosferi vlažnog vodonika i suvog argona [75].

$T (^{\circ}\text{C})$	$[\sigma(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}) - \sigma(\text{suv Ar})] / \sigma(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}) (\%)$		
	BCNY1(SSR)	BCNY3(SSR)	BCNY5(SSR)
750	20,2	22,8	26,9
700	28,8	33,5	32,4
650	36,2	37,5	39,3
600	24,2	31,4	39,3
550	18,0	27,4	33,5

Relativna razlika je najveća na 650 °C, što znači da je na toj temperaturi najveći udeo protonske provodljivosti i on raste sa povećanjem koncentracije Nb. Ovo se može objasniti time što je u atmosferi vlažnog vodonika protonska provodljivost dominantna na nižim temperaturama (do 650 °C), dok na višim temperaturama dominira provodljivost kiseoničnih jona. U vlažnim atmosferama se provodljivost elektronskih šupljina može smatrati zanemarljivom, posebno što može doći do sledeće reakcije:



Nasuprot tome, u atmosferi suvog argona provodljivost elektronskih šupljina se može javiti na nižim temperaturama, a provodljivost kiseoničnih jona dominira na višim temperaturama. Međutim, sa porastom koncentracije dopanata, opada koncentracija

kiseoničnih vakansija, a samim tim i elektronskih šupljina. Ova razlika nije u toj meri izražena kod uzoraka dopiranih tantalom.

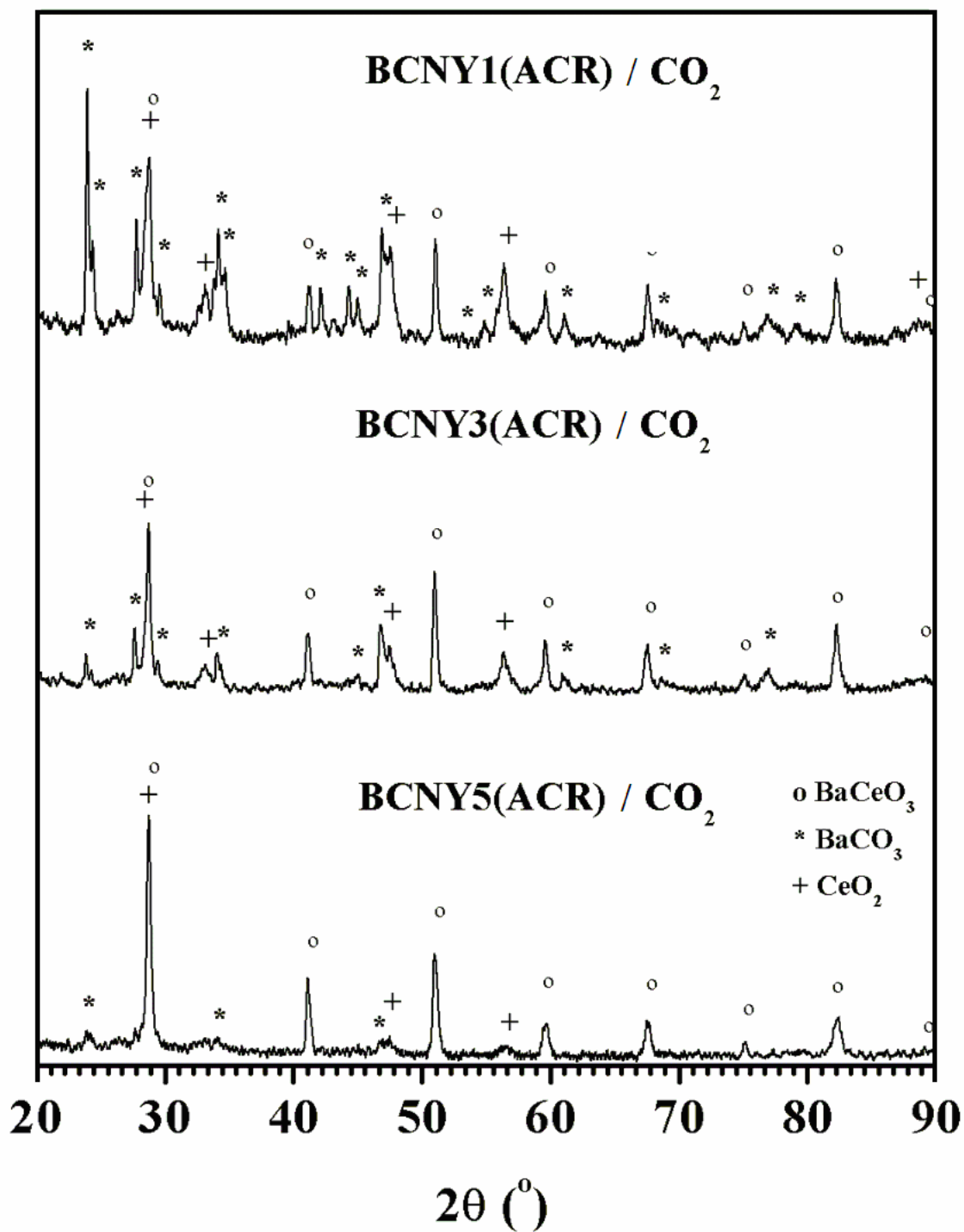
Sumiranjem svih prethodnih rezultata o električnim osobinama elektrolita, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- provodljivost svih elektrolita u svim atmosferama raste sa porastom temperature;
- provodljivost svih elektrolita je najveća u atmosferi vlažnog vodonika, a najmanja u atmosferi suvog argona;
- provodljivost u svim atmosferama opada sa porastom koncentracije dopanta;
- postoji dobra korelacija između vrednosti provodljivosti, parametara kristalne rešetke i mikrostrukture u slučaju protonske provodljivosti;
- na osnovu impedansnih spektara nije bilo moguće razgraničiti doprinose otpornosti zrna i granice zrna ukupnoj provodljivosti elektrolita u datom temperaturnom opsegu;
- energija aktivacije za provođenje za dati uzorak raste u sledećem nizu: E_a (vlažan vodonik) < E_a (vlažan argon) < E_a (suv argon);
- dopiranje niobijumom i tantalom pri koncentracijama do 3 mol% ne dovodi do velikih promena provodljivosti, koje su poredive sa provodljivošću nedopiranog $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$;
- Nb u većoj meri utiče na promenu entalpije protonovanja kiseoničnih vakansija od Ta zbog veće elektronegativnosti. To omogućuje veći udeo protonske provodljivosti na višim temperaturama i sa porastom koncentracije Nb.

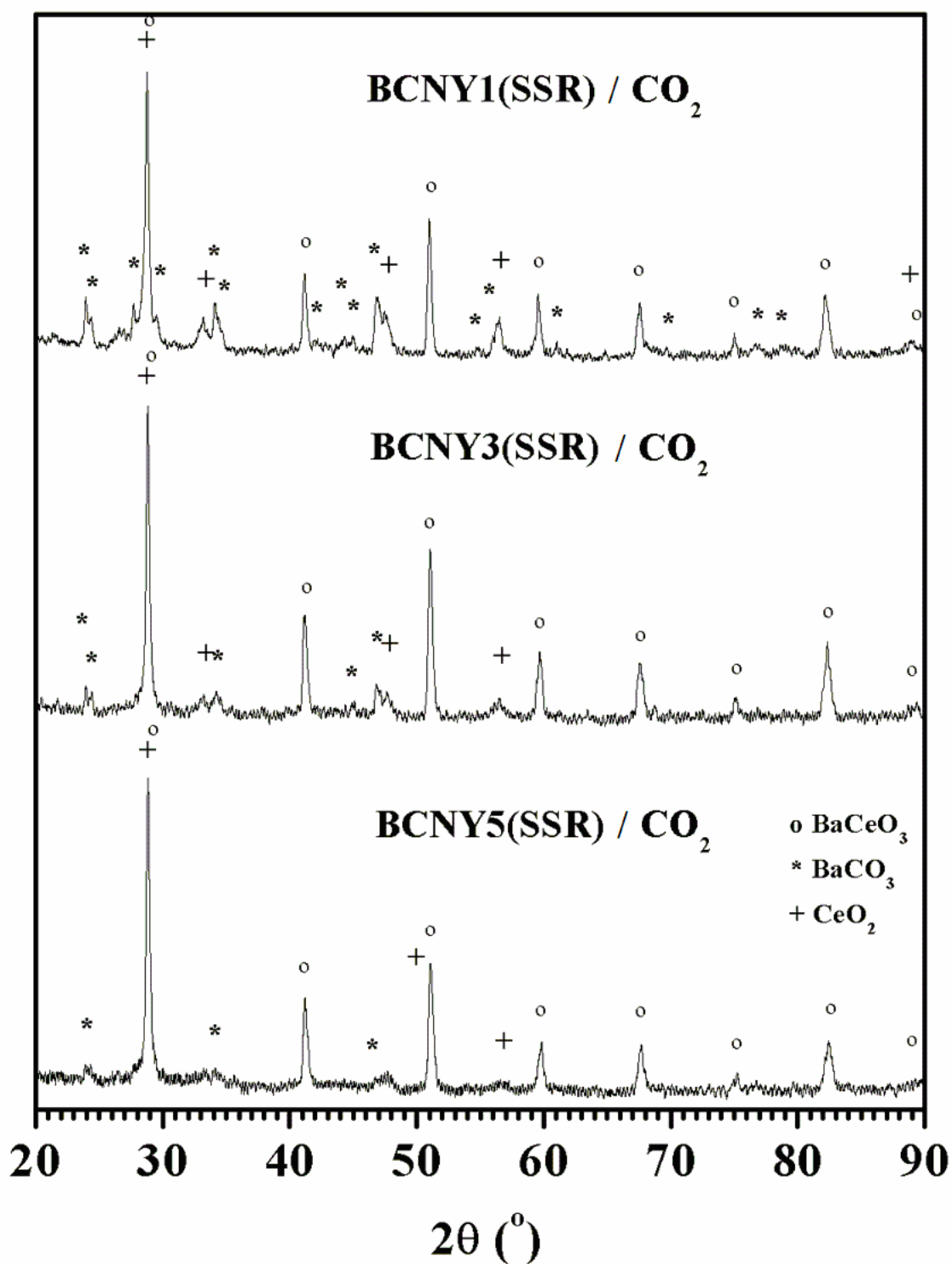
2.18 Hemijska stabilnost elektrolita

Dobra stabilnost elektrolita u atmosferi CO_2 je poželjna zbog njihove primene, posebno u slučaju kada se koriste goriva na bazi ugljovodonika [18, 47, 90, 91]. Poznato je da je glavni nedostatak $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ njegova nepostojanost u atmosferi CO_2 na

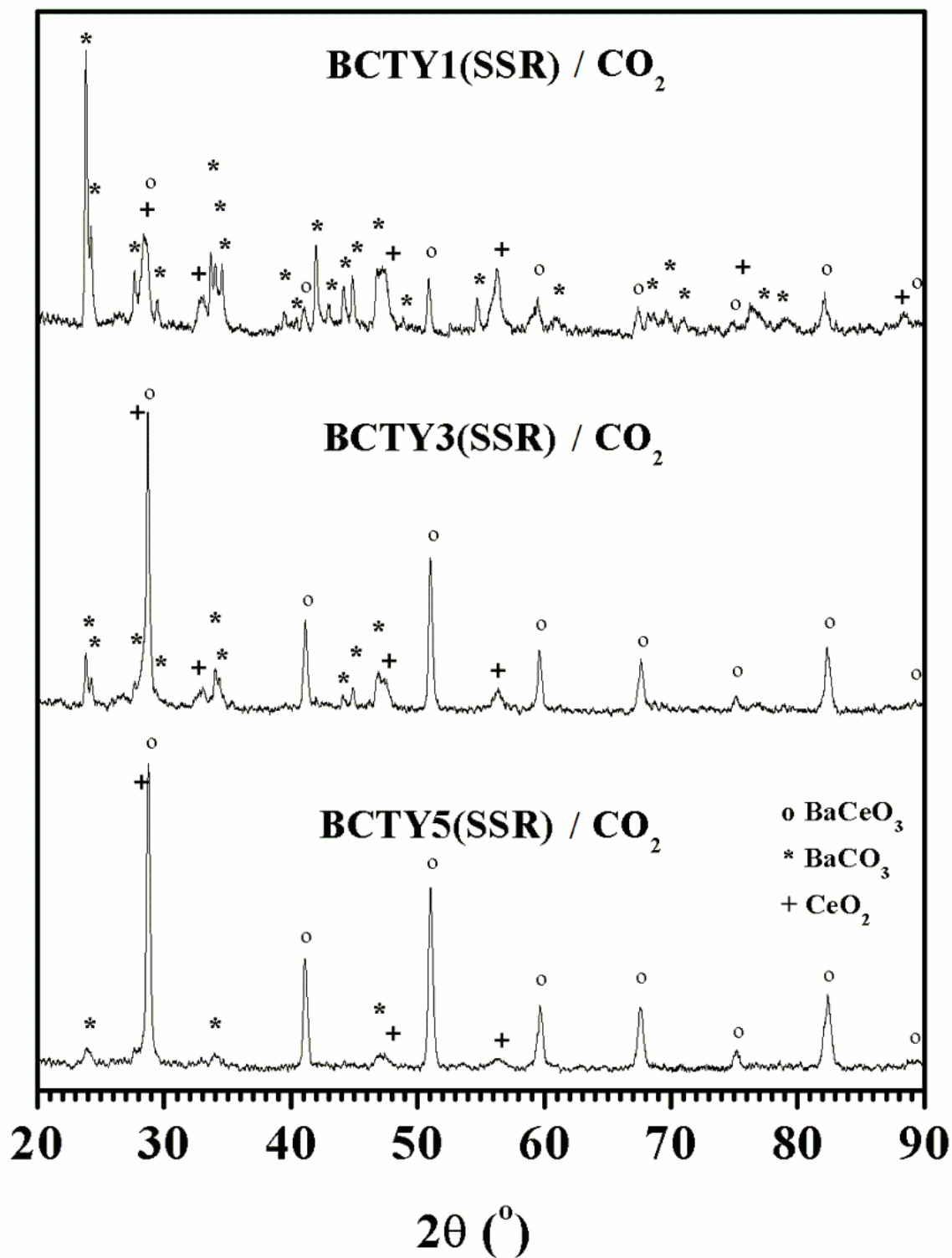
povišenim temperaturama. Na slici 34a-c prikazani su XRD spektri površina svih uzoraka nakon izlaganja atmosferi CO_2 (100 %) na 700°C u toku 5 h.



Slika 34a. XRD spektri uzoraka BCNY1(ACR), BCNY3(ACR) i BCNY5(ACR) nakon izlaganja atmosferi CO_2 na 700°C u toku 5 h.



Slika 34b. XRD spektri uzoraka BCNY1(SSR), BCNY3(SSR) i BCNY5(SSR) nakon izlaganja atmosferi CO_2 na 700°C u toku 5 h.



Slika 34c. XRD spektri uzoraka BCTY1(SSR), BCTY3(SSR) i BCTY5(SSR) nakon izlaganja atmosferi CO_2 na 700°C u toku 5 h.

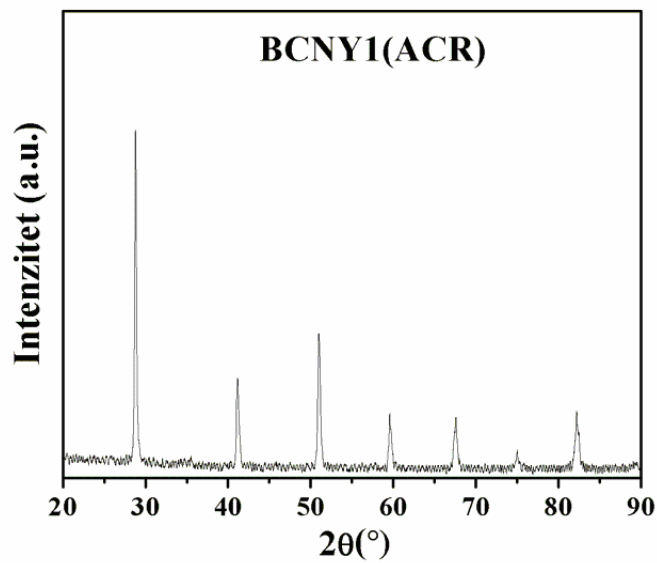
Prisustvo faza koje potiču od BaCO_3 , CeO_2 i BaCeO_3 je primećeno na svim spektrima, čime se potvrđuje da se razlaganje dopiranog $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ odvija prema jednačini (43). Kod svih uzoraka se stepen degradacije smanjuje sa povećanjem koncentracije dopanata, i može se smatrati da su uzorci koji sadrže 5 mol% Nb ili Ta stabilni u atmosferi CO_2 . Dosta dobra stabilnost se postiže i sa sadržajem dopanata od 3 mol%, jer se radi o ekstremnim eksperimentalnim uslovima. Koncentracije CO_2 koje se oslobađaju kao proizvod reakcije u gorivnim ćelijama koje koriste goriva na bazi ugljovodonika, su obično daleko ispod 100 % [90], tako da se ovi eksperimenti mogu smatrati vrstom ubrzanog testa na stabilnost.

Ovakvo ponašanje uzoraka se može na pogodan način objasniti primenom Luks-Flodove definicije kiselosti, prema kojoj se reakcija opisana jednačinom (43) može smatrati reakcijom neutralizacije [92]. Na osnovu ove teorije, koja je primenljiva u hemiji čvrstog stanja, baze (npr. BaO u BaCeO_3) predstavljaju donore, a kiseline (CO_2) akceptore O^{2-} jona. Način da se ova reakcija neutralizacije inhibira jeste uvođenje elemenata koji mogu povećati kiselost O^{2-} jona, pogotovo onih vezanih za Ba. To se može postići dopiranjem elementima čija je elektronegativnost veća od Ce ili Y, kao što su Nb i Ta.

Relativno bliske vrednosti elektronegativnosti za Nb i Ta utiču da ne dolazi do značajne razlike u pogledu trenda stabilnosti. Kada je reč o metodi sinteze uzoraka dopiranih niobijumom, razlika koja postoji između stabilnosti pri koncentraciji od 1 mol% se može pripisati drugačijom raspodelom koncentracije Nb na njihovim površinama. Međutim, kada se uporede sastavi sa 3 mol% i 5 mol% Nb ne uočavaju se značajne razlike u pogledu stabilnosti. Na osnovu toga, može se izvesti zaključak da stabilnost zavisi kako od koncentracije dopanata, tako i od njegove raspodele u strukturi elektrolita.

Neki autori upravo ukazuju da se reakcija degradacije elektrolita događa uglavnom na površini i tankom sloju elektrolita ispod površine [49]. To se može potvrditi snimanjem XRD spektra praha koji je dobijen mlevenjem sinterovanog uzorka nakon izlaganja atmosferi CO_2 . Na slici 35 je prikazan XRD spektar praha uzorka BCNY1(ACR) koji je dobijen na pomenuti način, dakle posle izlaganja uticaju CO_2 . Koncentracija sekundarnih faza je toliko niska da se nisu mogle detektovati na spektru. Takođe, može se očekivati da

će degradacija čvrstih elektrolita u atmosferi CO_2 biti još manja kada se na njihovu površinu nanese slojevi elektroda.



Slika 35. XRD spektar praha uzorka BCNY1(ACR) posle izlaganja uticaju CO_2 .

Zaključak

Nestabilnost $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ u atmosferi CO_2 , što je glavna mana ovog protonskog provodnika, još uvek ostavlja pod znakom pitanja njegovu primenu u gorivnim ćelijama koje koriste goriva na bazi ugljovodonika. Cilj ove doktorske disertacije je bio da se ustanovi da li se i u kojoj meri dopiranjem mogu poboljšati njegove karakteristike, pre svih stabilnost na uticaj CO_2 i provodljivost.

Izbor metode sinteze keramičkih prahova najviše utiče na mikrostrukturu, način dobijanja i električna svojstva elektrolita. Kod uzoraka dopiranih niobijumom, metodom sinteze prahova reakcijom samosagorevanja dobijeni su finiji, u manjoj meri aglomerisani prahovi u odnosu na one koji su sintetisani reakcijom u čvrstom stanju. DSC-TGA analizom je utvrđena minimalna temperatura od $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pri kojoj je moguće dobiti čiste perovskitne faze reakcijom u čvrstom stanju. Rendgenskom difrakcionom analizom prahova potvrđena je čistoća faza svih sintetisanih prahova i određeni su osnovni kristalografski parametri. Utvrđeno je da zapremina jedinične ćelije opada sa povećanjem koncentracije dopanata zbog relativno manje veličine katjona Nb^{5+} i Ta^{5+} u odnosu na Y^{3+} i Ce^{4+} .

Sinterovanje je uspešno izvedeno na temperaturi od $1550\text{ }^\circ\text{C}$ u toku 5 h. Dobijeni su gusti, neporozni elektroliti i nije došlo do narušavanja strukture sublimacijom BaO , što je potvrđeno rendgenskom difrakcionom analizom. Međutim, mikrostrukture elektrolita sa homogenijom raspodelom veličine zrna i većom srednjom veličinom zrna dobijene su za uzorke sintetisane metodom samosagorevanja. Srednja veličina zrna, određena metodom isečka, blago opada sa porastom koncentracije dopanata.

Električna karakterizacija uzoraka je izvršena elektrohemijском impedansnom spektroskopijom u temperaturnom intervalu od $550\text{ }^\circ\text{C}$ do $750\text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferama vlažnog vodonika, valžnog i suvog argona. Samo na nižim temperaturama za pojedine uzorke bilo je moguće odrediti otpornosti granice zrna. Ona je za uzorak BCTY1(SSR) na $550\text{ }^\circ\text{C}$ veća u atmosferi vlažnog argona nego u atmosferi suvog argona, što je objašnjeno većom Šotkijevom barijerom za prolazak naelektrisanih čestica kroz granicu zrna u atmosferi suvog argona.

Za ukupne provodljivosti elektrolita u atmosferama vlažnog vodonika i vlažnog argona važe iste zakonitosti koje se odnose na fenomen protonske provodljivosti. Veoma dobra korelacija se može uspostaviti sa vrednostima zapremine jedinične ćelije i provodljivostima u ovim atmosferama. Sa smanjenjem slobodne zapremine jedinične ćelije rastu odbojne interakcije između petovalentnih katjona dopanata i protona, što dovodi do manje pokretljivosti protona, a time i manje provodljivosti. Provodljivosti u ovim atmosferama su opadale sa snižavanjem temperature i sa porastom koncentracije dopanata, a nešto veće provodljivosti u vlažnom vodoniku su rezultat veće koncentracije protona u toj sredini. Takođe, pretpostavljeni hemizam nastanka mikrostrukturnih defekata je u skladu sa dobijenim provodljivostima. Sa povećanjem koncentracije dopanata opada koncentracija kiseoničnih vakansija, a time i koncentracija protonskih defekata od kojih potiče protonska provodljivost. Uticaj granice zrna, iako nije mogao da se ustanovi impedansnom analizom, procenjen je na osnovu morfologije površina sinterovanih uzoraka. I ovde je potvrđena dobra korelacija između mikrostrukture i provodljivosti. Na kraju, najniže vrednosti za provodljivosti su dobijene u atmosferi suvog argona, ali dovoljno visoke da se zaključi da dopirani $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ spada u klasu mešovitih jonskih provodnika, koji se odlikuju kako protonskom, tako i provodljivošću kiseoničnih jona i elektronskih šupljina. Pri nižim koncentracijama Nb i Ta (do 3 mol%), relativno visoke vrednosti provodljivosti su zabeležene u atmosferi vlažnog vodonika i mogu se porediti sa provodljivošću nedopiranog $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Najveća koncentracija dopanata dovodi do drastičnijeg pada provodljivosti, a to se može loše odraziti na izlaznu snagu gorivne ćelije sa takvim elektrolitom.

Ispitivanjem stabilnosti elektrolita na uticaj CO_2 došlo se do zaključka da se kod svih uzoraka stepen degradacije smanjuje sa povećanjem koncentracije dopanata, i može se smatrati da su uzorci koji sadrže 5 mol% Nb ili Ta stabilni u atmosferi CO_2 . Dobra stabilnost se postiže i sa sadržajem dopanata od 3 mol%, ako se ima u vidu da se radi o ekstremnim eksperimentalnim uslovima. Stabilnost je posledica povećanja kiselosti kristalne rešetke, a to se može postići dopiranjem elementima koji su elektronegativniji od Ce i Y.

Naelektrisanje, veličina katjona i elektronegativnost dopanata najviše utiču na svojstva $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. i ove vrednosti su približno iste za Ta i Nb, zbog čega se ne

primećuju značajne razlike u njihovom uticaju na svojstva elektrolita. U idealnom slučaju, mora se naći kompromis između stabilnosti i dobrih električnih osobina, jer upravo oni faktori koji povećavaju stabilnost elektrolita na uticaj CO₂ smanjuju njegovu provodljivost.

Elektroliti sa koncentracijom dopanata od 3 mol% još uvek poseduju zadovoljavajuće provodljivosti i značajnu stabilnost na uticaj CO₂, za razliku od ostalih slučajeva kada se postiže ili loša stabilnost (1 mol%), ili nedovoljna provodljivost (5 mol%) elektrolita. Zbog toga se sastav sa 3% Nb ili Ta preporučuje kao optimalan za željenu primenu, jer su osobine takvog elektrolita poredive sa najboljim do sada poznatim visokotemperaturnim protonskim provodnicima. Kada je reč o metodama sinteze, prednost postupka samosagorevanja je u tome što se dobijaju elektroliti boljih karakteristika, na šta pre svega ukazuje povećanje provodljivosti između 10% i 15% u odnosu na elektrolite istog sastava sintetisanih metodom reakcije u čvrstom stanju.

Literatura

- [1] A.J. Appleby, F.R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1989.
- [2] M. Žunić, *Anode supported IT-SOFCs based on proton conducting electrolyte films fabricated by electrophoretic deposition*, doktorska disertacija, Univerzitet u Rimu, 2010.
- [3] S. Mentus, *Elektrohemija*, drugo izdanje, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2001.
- [4] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, 2003.
- [5] B.C.H. Steele, *Materials for IT-SOFC stacks 35 years of R&D: the inevitability of gradualness?* Solid State Ionics, 134 (2000) 3.
- [6] S.M. Haile, *Fuel cell materials and components*, Acta Materialia 51 (2003) 5981.
- [7] K.D. Kreuer, *On the development of proton conducting materials for technological applications*, Solid State Ionics, 97 (1997) 1.
- [8] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, *A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells*, Materials Science and Engineering A362 (2003) 228.
- [9] B.C.H. Steele, K.M. Hori, S. Uchino, *Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes*, Solid State Ionics 135 (2000) 445.
- [10] H. Yamaura, T. Ikuta, H. Yahiro, G. Okada, *Cathodic polarization of strontium-doped lanthanum ferrite in proton-conducting solid oxide fuel cell*, Solid State Ionics 176 (2005) 269.
- [11] O. Yamamoto, *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*, Electrochimica Acta 45 (2000) 2423.
- [12] H. G. Bohn, T. Schober, *Electrical conductivity of the high-temperature proton conductor $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$* , Journal of American Ceramic Society 83 (2000) 768.
- [13] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, *Protonic conduction in Zr-substituted $BaCeO_3$* , Solid State Ionics 138 (2000) 91.
- [14] K.D. Kreuer, St. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, *Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications*, Solid State Ionics 145 (2001) 295.

- [15] H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, M. Tanaka, *Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics*, Solid State Ionics 168 (2004) 299.
- [16] L. Bi, E. Fabbri, Z. Sun, E. Traversa, *Sinteractivity, proton conductivity and chemical stability of $BaZr_{0.7}In_{0.3}O_{3-\delta}$ for solid oxide fuel cells (SOFCs)*, Solid State Ionics 196 (2011) 59.
- [17] M.J. Scholten, J. Schoonman, J.C. van Miltenburg, H.A.J. Oonk, *Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide*, Solid State Ionics 61 (1993) 83.
- [18] N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, *Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications*, Solid State Ionics 79 (1995) 161.
- [19] J. Lv, L. Wang, D. Lei, H. Guo, R.V. Kumar, *Sintering, chemical stability and electrical conductivity of the perovskite proton conductors $BaCe_{0.45}Zr_{0.45}M_{0.1}O_{3-\delta}$ ($M=In, Y, Gd, Sm$)*, Journal of Alloys and Compounds 467 (2009) 376.
- [20] S. Ricote, N. Bonanos, *Enhanced sintering and conductivity study of cobalt or nickel doped solid solution of barium cerate and zirconate*, Solid State Ionics 181 (2010) 694.
- [21] C. Zuo, T.H. Lee, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, *Composite Ni- $Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_3$ membrane for hydrogen separation*, Journal of Power Sources 159 (2006) 1291.
- [22] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, *Protonic conduction in Zr-substituted $BaCeO_3$* , Solid State Ionics 138 (2000) 91.
- [23] E. Di Bartolomeo, A. D'Epifanio, C. Pugnali, F. Giannici, A. Longo, A. Martorana, S. Licoccia, *Structural analysis, phase stability and electrochemical characterization of Nb doped $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-x}$ electrolyte for IT-SOFCs*, Journal of Power Sources 199 (2012) 201.
- [24] T. Norby, *Proton conductivity in perovskite oxides*, iz: T. Ishihara, *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 2009, pp. 217–238.
- [25] B. Zhu, B.-E. Mellander, *Proton conduction in salt-ceramic composite systems*, Solid State Ionics 77 (1995) 244.
- [26] T. Ishihara, *Structure and properties of perovskite oxides*, iz: T. Ishihara, *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 2009, pp. 1–16.

- [27] <http://www.iam.kit.edu/wpt/english/184.php> (provereno 15.07.2013.).
- [28] K. S. Knight, *Structural phase transitions in BaCeO₃*, Solid State Ionics 74 (1994) 109.
- [29] K. Xiea, J. Zhoua, G. Meng, *Pervoskite-type BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Ta_{0.1}O_{3-δ} cathode for proton conducting IT-SOFC*, Journal of Alloys and Compounds 506 (2010) L8.
- [30] H. Iwahara, *Ionic conduction in perovskite-type compounds*, iz: T. Ishihara, *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 2009, pp. 45–63.
- [31] S.F. Fischer, G.G. Hofacker, M.M. Ratner, *Spectral behavior of hydrogen-bonded systems: quasiparticle model*, Journal of Chemical Physics 52 (1970) 1934.
- [32] N. Agmon, *The Grotthuss mechanism*, Solid State Ionics 244 (1995) 456.
- [33] H. Iwahara, *Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production*, Solid State Ionics 3/4 (1981) 359.
- [34] T. Scherban, W.-K. Lee, A.S. Nowick, *Bulk protonic conduction in Yb-doped SrCeO₃ and BaCeO₃*, Solid State Ionics 28-30 (1988) 585.
- [35] W. Münch, G. Seifert, K.-D. Kreuer, and J. Maier, *A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in BaCeO₃*, Solid State Ionics 86–88 (1996) 647.
- [36] K.D. Kreuer, *Mechanisms of proton conduction in perovskite-type oxides*, iz: T. Ishihara, *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 2009, pp. 260–272.
- [37] K.D. Kreuer, *Proton conductivity: materials and applications*, Chemistry of Materials 8 (1996) 610.
- [38] E. Matsushita, *Tunneling mechanism on proton conduction in perovskite oxides*, Solid State Ionics 145 (2001) 445.
- [39] K.D. Kreuer, *On the complexity of proton conduction phenomena*, Solid State Ionics 136-137 (2000) 149.
- [40] A.L. Samgin, *Lattice-assisted proton motion in perovskite oxides*, Solid State Ionics 136-137 (2000) 291.
- [41] E. Matsushita, T. Sasaki, *Theoretical approach for protonic conduction in perovskite-type oxides*, Solid State Ionics 125 (1999) 31.

- [42] C. Kjølsestet et al, *Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of protonconducting $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$* , Solid State Ionics 181 (2010) 268.
- [43] D.-H. Kim, B.-K. Kim, Y.-C. Kim, *Energy barriers for proton migration in yttrium-doped barium zirconate super cell with $\Sigma 5$ (310)/[001] tilt grain boundary*, Solid State Ionics 213 (2012) 18.
- [44] X. Guo, R. Waser, *Space charge concept for acceptor-doped zirconia and ceria and experimental evidences*, Solid State Ionics 173 (2004) 63.
- [45] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [46] M.R. Shoar Abouzari, F. Berkemeier, G. Schmitz, D. Wilmer, *On the physical interpretation of constant phase elements*, Solid State Ionics 180 (2009) 922.
- [47] H. Matsumoto, *Proton conduction in cerium- and zirconium-based perovskite oxides*, iz: T. Ishihara, *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 2009, pp. 243–259.
- [48] K.H. Ryu, S.M. Haile, *Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO_3 – BaZrO_3 solid solutions*, Solid State Ionics 125 (1999) 355.
- [49] N. Zakowsky, S. Williamson, J.T.S. Irvine, *Elaboration of CO_2 tolerance limits of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolytes for fuel cells and other applications*, Solid State Ionics 176 (2005) 3019.
- [50] A. Kruth, J.T.S. Irvine, *Water incorporation studies on doped barium cerate perovskites*, Solid State Ionics 162–163 (2003) 83.
- [51] M. Amsia, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, S.N. Savvin, M. Gabás, P. Núñez, *Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors*, Journal of Power Sources 196 (2011) 3461.
- [52] M. Amsif, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, S.N. Savvin, P. Núñez, *Effect of sintering aids on the conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$* , Journal of Power Sources 196 (2011) 9154.
- [53] S. M. Antao, I. Hassan, *BaCO_3 : high-temperature crystal structures and the $\text{Pmcn} \rightarrow \text{R3m}$ phase transition at 811°C* , Physics and Chemistry of Minerals 34 (2007) 573.
- [54] K.S.Knight, M. Soar, N. Bonanos, *Crystal structures of gadolinium- and yttrium-doped barium cerate*, Journal of Materials Chemistry, 2 (1992) 709.

- [55] K. Takeuchi, C.-K. Loong, J.W. Richardson Jr., J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, *The crystal structures and phase transitions in Y-doped BaCeO₃ their dependence on Y concentration and hydrogen doping*, Solid State Ionics 138 (2000) 63.
- [56] K.S.Knight, *The crystal structures of some doped and undoped alkaline earth cerate perovskites*, Materials Research Bulletin 30 (1995) 347.
- [57] *International tables for crystallography, Vol. A, Space group 62*, Springer, Dordrecht, 2006, pp. 298–299.
- [58] W.Münch, K.-D. Kreuer, St. Adams, G.Seifert, and J.Maier, *The relation between crystal structure and the formation and mobility of protonic charge carriers in perovskite-type oxides: a case study of Y-doped BaCeO₃ and SrCeO₃*, Phase Transitions 68 (1999) 567.
- [59] A. Radojković, M. Žunić, S.M. Savić, Z. Branković, G.Branković, *Enhanced stability in CO₂ of Ta doped BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolyte for intermediate temperature SOFCs*, Ceramics International, 39 (2013) 2631.
- [60] <http://www.space-ctrl.de/de/2002/06/399.php> (provereno 10.10.2013.)
- [61] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki, *Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO₃*, Journal of Electrochemical Society 130 (1988) 529.
- [62] T. Yajima, H. Kazeoka, T. Yogo and H. Iwahara, *Proton conduction in sintered oxides based on CaZrO₃*, Solid State Ionics 47 (1991) 271.
- [63] R. Muccillo, E.N.S. Muccillo, M. Kleitz, *Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium-doped barium cerate by ultra fast flash grain welding*, Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 2311.
- [64] M. Khandelwal, A. Venkatasubramanian, T.R.S. Prasanna, P. Gopalan, *Correlation between microstructure and electrical conductivity in composite electrolytes containing Gd-doped ceria and Gd-doped barium cerate*, Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 559.
- [65] S.K. Rakshit, S.C. Parida, Mohini, Ziley Singh, B.K. Sen, *Thermodynamic stabilities of strontium and barium cerates using Knudsen effusion quadrupole mass spectrometry*, Journal of Alloys and Compounds 505 (2010) 302.

- [66] S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose, Y. Awakura, *Fabrication and electrical characterization of 15% yttrium-doped barium zirconate—nitrate freeze drying method combined with vacuum heating*, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 3872.
- [67] A. Chakroborty, A. Das Sharma, B. Maiti, H.S. Maiti, *Preparation of low-temperature sinterable $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_3$ powder by autoignition technique*, Materials Letters 57 (2002) 862.
- [68] A.V. Orlov, A.L. Vinokurov, O.A. Shlyakhtin, Y.D. Tretyakov, *Low-temperature sintering of $BaZrO_3$ and $BaCeO_3$ barrier materials*, MendeleevCommunications, 14 (2004) 163.
- [69] S. Hui et al, *A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes*, Journal of Power Sources 172 (2007) 493.
- [70] D. Bučevac, A.Radojković, M.Miljković, B.Babić, B. Matović, *Effect of preparation route on the microstructure and electrical conductivity of co-doped ceria*, Ceramics International, (2012), doi: 10.1016/j.ceramint.2012.10.188.
- [71] L. Fan, G. Zhang, M. Chen, C.Wang, J. Di, B. Zhu, *Proton and oxygen ionic conductivity of doped ceria carbonate composite by modified Wagner polarization*, International Journal of Electrochemical Science 7 (2012) 8420.
- [72] F. Iguchi, N. Sata, T. Tsurui, H. Yugami, *Microstructures and grain boundary conductivity of $BaZr_{1-x}Y_xO_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$) ceramics*, Solid State Ionics 178 (2007) 691.
- [73] S.B.C. Duval et al, *Electrical conductivity of the proton conductor $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ obtained by high temperature annealing*, Solid State Ionics 178 (2007) 1437.
- [74] X.-T. Su, Q.-Z. Yan, X.-H. Ma, W.-F. Zhang, C.-C. Ge, *Effect of co-dopant addition on the properties of yttrium and neodymium doped barium cerate electrolyte*, Solid State Ionics 177 (2006) 1041.
- [75] A. Radojković, M. Žunić, S.M. Savić, Z. Branković, G.Brancović, *Chemical stability and electrical properties of Nb doped $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ as a high temperature proton conducting electrolyte for IT-SOFC*, Ceramics International 39 (2013) 307.
- [76] S. Ricote, N. Bonanos, G. Caboche, *Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor $BaCe_{(0.9-x)}Zr_xY_{0.1}O_{(3-\delta)}$* , Solid State Ionics 180 (2009) 990.

- [77] T.S. Bjørheim, A. Kuwabara, I. Ahmed, R. Haugrud, S. Stølen, T. Norby, *A combined conductivity and DFT study of protons in PbZrO₃ and alkaline earth zirconate perovskites*, Solid State Ionics 181 (2010) 130.
- [78] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, *Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters*, Electrochimica Acta 55 (2010) 6218.
- [79] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2008.
- [80] U. Reichel, R.R. Arons, W. Schilling, *Investigation of n-type electronic defects in the protonic conductor SrCe_{1-x}Y_xO_{3-δ}*, Solid State Ionics 86–88 (1996) 639.
- [81] J.A. Kilner, B.C.H. Steele, *Nonstoichiometric oxides*, Academic Press, New York, 1981.
- [82] Y. Ling et al, *Temperature-independent activation energy for ionic conduction of zirconia based solid electrolytes*, Acta Physico-Chimica Sinica 17 (2001) 792.
- [83] T. Scherban, A.S. Nowick, *Bulk protonic conduction in Yb-doped SrCeO₃*, Solid State Ionics 35 (1989) 189.
- [84] A.S. Nowick, Y. Du, *High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures*, Solid State Ionics 77 (1995) 137.
- [85] W.G. Coors, *Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane*, Journal of Power Sources 118 (2003) 150.
- [86] K.D. Kreuer, *Proton-conducting oxides*. Annual Review of Materials. Research, 33 (2003) 333.
- [87] N. Ito, M. Iijima, K. Kimura, S. Iguchi, *New intermediate temperature fuel cell with ultra-thin proton conductor electrolyte*, Journal of Power Sources 152 (2005) 200.
- [88] C. Kjøseth, L.-Y. Wang, R. Haugrud, T. Norby, *Determination of the enthalpy of hydration of oxygen vacancies in Y-doped BaZrO₃ and BaCeO₃ by TG-DSC*, Solid State Ionics 181 (2010) 1740.
- [89] T. Tauer, R. O'Hayre, J.W. Medlin, *A theoretical study of the influence of dopant concentration on the hydration properties of yttrium-doped barium cerate*, Solid State Ionics 204-205 (2011) 27.

- [90] T. Norby, *Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects*, Solid State Ionics 125 (1999) 1.
- [91] L. Bi, S. Zhang, L. Zhang, Z. Tao, H. Wang, W. Liu, *Indium as an ideal functional dopant for a proton-conducting solid oxide fuel cell*, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 2421.
- [92] H. Flood, T. Förland, *The acidic and basic properties of oxides*, Acta Chemica Scandinavica 1 (1947) 592.

BIOGRAFIJA AUTORA

Kandidat Aleksandar Radojković je rođen 09. 09. 1976. godine u Beogradu. Osnovnu školu i gimnaziju završio je u Vršcu. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisao je 1995. godine i diplomirao je 2003. godine sa prosečnom ocenom 8,63. Filološki fakultet Univerziteta u Beogradu je upisao 1999. godine i diplomirao 2006. godine na Katedri za skandinavske jezike i književnosti. Doktorske studije na studijskom programu „Hemijsko inženjerstvo“ Tehnološko-metalurškog fakulteta upisao je školske 2008/2009. godine.

Od novembra 2008. godine zaposlen je u Institutu za multidisciplinarna istraživanja, na Odseku za materijale i konverziju energije, a 2010. godine je izabran u zvanje istraživač-saradnik. Odlukom Naučnog veća Instituta za multidisciplinarna istraživanja od 24.10.2013. reizabran je u zvanje istraživač-saradnik. Glavna oblast istraživanja kandidata je ispitivanje keramike na bazi barijum-cerijum-itrijum-oksida kao elektrolita za čvrste gorivne ćelije, dobijanje debeloslojnih anodnih filmova i ispitivanje drugih oksidnih elektrolita primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije. Jedan deo istraživanja je usmeren na ispitivanje feroelektričnih materijala na bazi bizmut-ferita (BiFeO_3).

Član je Srpskog keramičkog društva od 2010. godine. Do sada je u svojstvu autora ili koautora objavio osam radova u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja (M21) i jedan rad u međunarodnom časopisu (M23), dva rada su saopštena na međunarodnim konferencijama i štampana u izvodu (M34), a jedan na konferenciji od nacionalnog značaja štampan u izvodu (M64).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Александар М. Радојковић _____

број индекса _____ ДС – 4008/2008 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

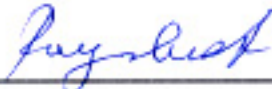
„Својства керамике на бази баријум-церијум-итријум-оксида као електролита за

чврсте горивне ћелије“

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____ 23.01.2014. _____

_____ 

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Александар М. Радојковић

Број индекса ДС-4008/2008

Студијски програм Хемијско инжењерство

Наслов рада „Својства керамике на бази баријум-церијум-итријум-оксида
као електролита за чврсте горивне ћелије“

Ментор др Јелена Миладиновић

Потписани/а Александар М. Радојковић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду. 23.01.2014.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Својства керамике на бази баријум-церијум-итријум-оксида као електролита за чврсте горивне ћелије“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

☒ 3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 23.01.2014.



1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.