



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET
INŽENJERSTVO MATERIJALA



Dobijanje lantan-galata za primenu u gorivnim ćelijama

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:
prof. dr Vladimir V. Srdić

Kandidat:
Ivan Stijepović

Novi Sad, 2012.

UNIVERZITET U NOVOM SADU

TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Ivan Stijepović
Mentor: MN	dr Vladimir V. Srđić, redovni profesor
Naslov rada: NR	Dobijanje lantan-galata za primenu u gorivnim ćelijama
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/Engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2012.
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1
Fizički opis rada: FO	7 poglavlja; 80 stranica; 86 referenci; 7 tabela; 58 slika
Naučna oblast: NO	Hemijsko-tehnološke nauke

Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Lantan-galat, Gorivne ćelije, Sinteza nanoprahova, CVS, Citratna sol-gel metoda, Impedansna spektroskopija, Provodljivost
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	

U ovom radu su sintetisani prahovi na bazi lantan-galata, citratnom sol-gel metodom i hemijskom sintezom u parnoj fazi (CVS), a njihovim presovanjem i sinterovanjem su dobijeni keramički uzorci kontrolisane mikrostrukture. Cilj disertacije je bio dobijanje guste keramike koja bi mogla da se primeni kao jonski provodni elektrolit u gorivnim ćelijama sa čvrstim elektrolitom (SOFC), a koje bi radile na srednjim temperaturama od 500–700 °C (IT-SOFC). Po prvi put su sintetisani nanoprahovi lantan-galata u gasnoj fazi i utvrđeno je da ovako dobijeni polazni prahovi, zbog svojih superiornih karakteristika omogućavaju snižavanje temperature sinterovanja za 150 °C, što je veoma povoljno kako sa stanovišta dizajniranja mikrostrukture, tako i zbog uštede energije u procesu proizvodnje gorivnih ćelija. Ipak, zbog nedovoljne kontrole hemijskog sastava i stehiometrije sintetisanih prahova, što je i najveći nedostatak CVS metode dobijanja perovskitnog LaGaO_3 , nije bilo moguće dobiti keramiku koja bi ispunjavala zahteve za primenu u SOFC. S druge strane, citratna sol-gel metoda pruža veliku kontrolu pomenutih parametara zbog čega je bila moguća sinteza čitavog niza čvrstih rastvora lantan-galata. Ovom metodom su tako sintetisani čist lantan-galat (LG) i dopirani prahovi kod kojih je deo lantana supstituisan stroncijumom, a deo galijuma magnezijumom: $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ i $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, gde je $x = 0,10, 0,15$ ili $0,20$ (LSGM). Svi ovako sintetisani prahovi su zahtevali naknadnu kalcinaciju na 900 °C, ali su potrebne gustine (>95 % teorijske gustine) postignute sinterovanjem na temperaturi od 1450 °C već nakon 2 h, što je izuzetno kratko imajući u vidu literaturne podatke. Takođe, sinterovani uzorci su po faznom sastavu bili čista LSGM keramika, a impedansna merenja su pokazala da je najveću provodljivost imao uzorak $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Ovaj sastav je dalje korišćen u cilju provere mogućnosti za dodatno povećanje provodljivosti te su pripremljeni i uzorci

kod kojih je izvršena parcijalna supstitucija magnezijuma sa niklom ili kobaltom: $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$, gde je $M = \text{Ni}$ ili Co , a $y = 0,03$ ili $0,05$ (LSGMN i LSGMC). Pokazano je da dodatak male količine prelaznih metala značajno utiče na mehanizam provođenja, ali da je na višim temperaturama jonska provodljivost i dalje dominantna. Konstatovano je da se dodavanjem male količine Ni ili Co u LSGM mogu dobiti materijali koji bi služili kao elektroliti u IT-SOFC, pri čemu je potencijal nikla kao dopanta nešto veći nego kobalta.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP	28.01.2011.
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: KO Predsednik:	dr Ljubica Nikolić, vanredni profesor Tehnološki fakultet, Novi Sad
Član/Mentor:	dr Vladimir Srdić, redovni profesor Tehnološki fakultet, Novi Sad
Član:	dr Goran Stojanović, vanredni profesor Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	Ph.D. thesis
Author: AU	Ivan Stijepović
Mentor: MN	Dr. Vladimir V. Srdić, full professor
Title: TI	Obtaining of lanthanum-gallate for fuel cells application
Language of text: LT	Serbian (Roman)
Language of abstract: LA	Serbian (Roman)/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2012
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21000 Novi Sad, Serbia Bulevar cara Lazara 1
Physical description: PD	7 chapters; 80 pages; 86 references; 7 tables; 58 figures
Scientific field: SF	Chemical-Technological Sciences

Scientific discipline: SD	Materials Engineering
Subject, key words: SKW	Lanthanum-gallate, Fuel Cells, Nanopowder synthesis, CVS Citrate sol-gel method, Impedance Spectroscopy, Conductivity
UC	
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia
Note: N	
Abstract: AB	

Powders based on lanthanum-gallate have been synthesised in this work by using citrate sol-gel method in the liquid phase and by chemical vapour synthesis (CVS). As-synthesised powders were calcined, pressed and finally sintered in order to produce ceramic samples with controlled microstructure. The main goal of this dissertation has been obtaining of dense ceramics for application in ion conducting electrolyte for solid oxide fuel cells working at 500–700 °C (IT-SOFC). Lanthanum-gallate nanopowders have been synthesised in the gas phase for the first time and it has been determined that these starting powders possess superior properties which could lower down the sintering temperature for about 150 °C. This is very significant considering microstructure design, but also high energy consumption during the manufacturing process of fuel cells. However, it has not been possible to obtain ceramics with exact properties needed for SOFC application using CVS due to the lack of control of chemical composition and stoichiometry of the as-synthesised powders, which are the main drawbacks of this method. On the other hand, citrate sol-gel method offered a possibility to precisely control aforementioned parameters which enabled synthesis of a whole range of lanthanum-gallate solid solutions. So, pure perovskite lanthanum-gallate (LG) has been synthesised by using this liquid phase method, but also doped powders where part of lanthanum and gallium was substituted with strontium and magnesium, respectively: $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, where $x = 0.10, 0.15$ or 0.20 (LSGM). Calcination at 900 °C was necessary step during the processing of these sol-gel powders but the sintering time at 1450 °C was only 2 h which is quite short in comparison with available literature data. Additionally, the sintered samples were phase pure LSGM ceramics and impedance measurement showed that the highest conductivity had sample $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Accordingly, this composition

has been used to check the possibility of further improvement of conductivity. A set of new samples has been prepared where one part of magnesium has been substituted with nickel or cobalt: $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$, where $M = \text{Ni}$ or Co and $y = 0.03$ or 0.05 (LSGMN i LSGMC). It has been shown that addition of small amount of transition metals significantly influences conduction mechanism, but at higher temperatures the ionic conductivity is still dominant. It has been found that electrolyte materials for IT-SOFCs could be obtained by incorporation of small quantities of Ni or Co into LSGM and that nickel is more promising for this purpose than cobalt.

Accepted on Scientific Board on: AS	28.01.2011.
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB President:	Dr. Ljubica Nikolić, associate professor Faculty of Technology, Novi Sad
Member/Mentor:	Dr. Vladimir Srđić, full professor Faculty of Technology, Novi Sad
Member:	Dr. Goran Stojanović, associate professor Faculty of Technical Sciences, Novi Sad

Mojoj devojčici!

Hvala ti na svakom tvom osmehu!

Želeo bih da se zahvalim mom mentoru prof. dr Vladimiru Srdiću, koji me je vodio kroz moj rad na ovom doktoratu i koji je uvek bio spreman i otvoren za pomoć i diskusiju kada mi je to bilo potrebno. Može se reći da je naša saradnja počela još tokom mojih diplomskih studija, u toku izrade diplomskog rada, a da je na neki način krunisana odbranom ove teze. Hvala što ste verovali u mene i dali mi podsticaj da se uopšte bavim istraživačkim radom!

Zahvalnost dugujem i prof. dr Ljubici Nikolić koja je imala dovoljno snage da me trpi prvih par godina dok sam još bio gost u njenoj kancelariji! Hvala na bezgraničnom strpljenju, diskusijama i savetima koje ste podelili sa mnom i uz koje sam mnogo lakše prošao kroz ovih pet godina našeg zajedničkog druženja. Nadam se da Vam nisam bio preterani teret i da sam i ja Vama barem malo olakšao i ulepšao vreme provedeno na Fakultetu.

Jedno veliko hvala dugujem i kolegini mr Nikolini Pavlović koja je prva započela rad na sintezi lantan-galata u našoj grupi i koja je imala dovoljno strpljena da me uputi u problematiku i pruži podstrek za istraživanje ovog sistema još dok sam bio na osnovnim studijama.

Mojim dragim kolegicama iz kancelarije dr Mariji Milanović i mr Milici Hadnađev-Kostić najlepeše se zahvaljujem što su me poslušale i izbegavale pevanje u mom prisustvu kad god je to bilo moguće. Ovde bih se zahvalio i njihovim muževima Mitru i Milanu jer su taj teret preuzeli na sebe! Drago mi je, ipak, što sam sa ove dve divne, sada već gospođe, provodio dosta vremena, najčešće uz smeh i šalu i što je vreme tako brže proletelo!

Ovde bih želeo da pomenem i moje mlade kolege, Bojanu Mojić i Stevana Ognjanovića koji su proteklih par godina bili "osuđeni" da me trpe i slušaju skoro svaki dan. Nadam se da sam vam makar malo pomogao u vašem radu i da ste možda naučili nešto od mene kao što sam ja od vas!

Profesoru Markusu Wintereru i njegovoj grupi dugujem veliku zahvalnost jer su mi omogućili da deo svojih istraživanja na ovoj disertaciji obavim u njihovim laboratorijama u Duizburgu i da se tamo osećam kao kod kuće. Posebno bih pomenuo dr Ružicu Đenadić koja je verovatno podnela najveći teret mog boravka u Nemačkoj i od koje sam zaista imao mnogo da naučim. Hvala ti Ružice za bezgranično strpljenje i pomoć!

Moram pomenuti i mog kolegu i velikog prijatelja dr Azada Darbandija sa Tehničkog univerziteta u Darmštatu sa kojim sam imao sjajnu saradnju i koji je uradio sva električna merenja bez kojih bi ova disertacija bila praktično nemoguća!

Hteo bih da pomenem još i Miloša Bokorova iz Univerzitetskog centra za elektronsku mikroskopiju zbog njegovog velikog strpljenja i truda svaki put kada je trebalo urediti SEM analize.

Hvala i kolegama sa Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu i prof. Đorđu Janačkoviću, koji su bili toliko ljubazni da nam urade adsorpciona merenja.

I na kraju, hvala mojoj porodici na bezrezervnoj podršci i strpljenju tokom svih godina mog školovanja, jer bez tog oslonca ništa od ovoga ne bih postigao!

*U Novom Sadu,
Decembar 2012.*

Ivan Stijepović

Sadržaj

Slike	iii
Tabele	vi
Izvod	vii
Abstract	ix
1 Uvod	1
2 Teorijski deo	5
2.1 Gorivne ćelije	5
2.1.1 Princip rada i podela gorivnih ćelija	6
2.1.2 Gorivne ćelije sa keramičkim elektrolitom (SOFC)	10
2.2 Perovskitni lantan-galat	14
2.2.1 SOFC uređaji koji koriste lantan-galat	16
2.2.2 Dobijanje lantan-galata	20
2.2.3 Hemijska sinteza u gasnoj fazi	21
3 Eksperimentalni deo	23
3.1 Citratna sol-gel sinteza	23
3.2 Hemijska sinteza u gasnoj fazi	24
3.3 Metode karakterizacije	27
4 Rezultati	33
4.1 Sinteza praha i dobijanje LaGaO ₃ keramike	33
4.1.1 Citratna sol-gel sinteza	33
4.1.2 Hemijska sinteza u gasnoj fazi	35
4.1.3 Sinteza praha i dobijanje LaGaO ₃ keramike — diskusija	42
4.2 Čvrsti rastvori lantan-galata — dobijanje i primena za gorivne ćelije . . .	49
4.2.1 Čvrsti rastvori LaGaO ₃ sa stroncijumom i magnezijumom (LSGM)	49
4.2.2 LSGM keramika sa dodatkom kobalta (LSGMC) i nikla (LSGMN)	57

5	Diskusija	63
5.1	Provodljivost keramike na bazi perovskitnog lantan-galata	63
6	Zaključci	70
7	Literatura	73

Slike

2.1.1	Šematski prikaz rada gorivne ćelije	7
2.1.2	Integrirani sistem sa pratećom opremom	7
2.1.3	Povezivanje gorivnih ćelija u stak	8
2.1.4	Izgled dve najčešće vrste stakova	9
2.1.5	Vrste gorivnih ćelija i odgovarajući procesi na elektrodama i kroz elektrolit	10
2.1.6	Princip rad gorivne ćelije sa čvrstim elektrolitom	11
2.1.7	Specifična provodljivost materijala koji bi mogli da zamene YSZ kao elektrolit u SOFC	12
2.2.1	KEPCO-MMC sistem snage 1 kW	17
2.2.2	KEPCO-MMC sistem snage 10 kW	18
2.2.3	Mikro-tubularne gorivne ćelije kompanije TOTO, Japan	19
2.2.4	Šematski prikaz procesa u CVD/CVS reaktoru	21
3.1.1	Šematski prikaz citratne sol-gel sinteze	24
3.2.1	CVS sistem sa dve peći za dobijanje lantan-galata	25
3.2.2	CVS sistem sa visokofrekventnim generatorom (HF) i SiC susceptorem umesto peći	26
3.2.3	Šematski prikaz označavanja uzoraka	27
4.1.1	DTA/TG analiza uzorka LG dobijenog citratnom sol-gel sintezom	34
4.1.2	FTIR spektar sintetisanog LG praha nakon kalcinacije na 900 °C/1 h	34
4.1.3	XRD rezultati LG praha kalcinisanog na 900 °C/1 h (* - kubna faza; o - ortorombična faza)	35
4.1.4	XRD rezultati uzorka LG nakon sinterovanja na dve temperature (o - ortorombični LaGaO ₃ , m - monoklinični La ₄ Ga ₂ O ₉)	36
4.1.5	XRD rezultati CVS prahova sintetisanih na različitim temperaturama	36
4.1.6	DSC/TG kriva sintetisanog praha LG800	37
4.1.7	XRD rezultati za uzorak LG900 u zavisnosti od temperature kalcinacije	38
4.1.8	Adsorpciono-desorpciona izoterma uzorka LG800 kalcinisanog na 700 °C/1 h i raspodela veličina pora dobijena iz desorpcione krive po metodi BJH	38
4.1.9	XRD rezultati sintetisanih CVS prahova nakon kalcinacije na 1000 °C/1 h	39

4.1.10	TEM/EDS snimak sintetisanog praha LG800	39
4.1.11	TEM/EDS snimak uzorka LG800 nakon kalcinacije na 1000 °C/1 h . . .	39
4.1.12	TEM/EDS snimci dva različita regiona prisutna u sintetisanom uzorku LG800	40
4.1.13	XRD rezultati uzorka LG800 sinterovanog na 1200 °C/1 h (o - ortorombična faza)	40
4.1.14	SEM snimci svežeg loma uzorka LG800 sinterovanog na različitim temperaturama	41
4.1.15	Uporedni prikaz XRD rezultata uzorka LG i LG900 nakon kalcinacije na 900, odnosno 700 °C	42
4.1.16	FTIR spektri lantan- i galijum-acetilacetonata (na slici je označena talasna dužina koja odgovara korišćenom laserskom zračenju)	43
4.1.17	XRD rezultati CVS prahova (LG1100) sintetisanih na temperaturi od 1100 °C sa različitim odnosom prekursora (m - La ₄ Ga ₂ O ₉ , t - La ₂ O ₃) .	44
4.1.18	XRD rezultati prahova sa slike 4.1.17 (LG1100) nakon kalcinacije na 1000 °C/1h i relativni udeli prisutnih faza sa odgovarajućim oznakama	44
4.1.19	Zavisnost termodinamičke konstante ravnoteže reakcija R 4.1 i R 4.2 od temperature	46
4.1.20	Uzorak LG sinterovan na 1450 °C/8 h	47
4.1.21	SEM snimak uzorka LG800 sinterovanog na 1400 °C/1 h	48
4.2.1	FTIR rezultati Sr i Mg dopiranog lantan-galata dobijenog citratnom sol-gel sintezom	50
4.2.2	XRD rezultati uzoraka L85G80 i L90G80 nakon kalcinacije na 900 °C/1 h (m - La ₄ Ga ₂ O ₉ , s - LaSrGa ₃ O ₇)	50
4.2.3	EDS spektri kalciniranih prahova dobijenih citratnom sol-gel sintezom	51
4.2.4	Adsorpciono-desorpciona izoterma uzorka L85G80 kalcinisanog na 900 °C/1 h i raspodela veličina pora dobijena iz desorpcione krive po metodi BJH	51
4.2.5	SEM mikrografi kalciniranih prahova dobijenih citratnom sol-gel metodom	52
4.2.6	Uvećani prikaz XRD rezultata za sinterovane uzorke sa Sr i Mg	53
4.2.7	SEM snimci različitih uvećanja za uzorak L90G80 i slike nakon analize pomoću programa Gwyddion	54
4.2.8	Rezultati dobijeni impedansnom spektroskopijom LSGM uzoraka . . .	55
4.2.9	Ekvivalentna kola korišćena za fitovanje IS spektara LSGM keramike .	56
4.2.10	Provodljivosti zrna i granice zrna izmerenih za LSGM keramiku u zavisnosti od temeprature	56
4.2.11	Ukupna provodljivost LSGM keramike u zavisnosti od temperature . .	57
4.2.12	XRD rezultati kalciniranih prahova sa kobaltom i niklom (o - ortorombična faza)	58

4.2.13 FTIR spektri kalciniranih uzoraka sa kobaltom	58
4.2.14 XRD rezultati sinterovanih uzoraka sa 3 i 5 at.% kobalta i nikla	59
4.2.15 SEM mikrografi sinterovanih uzoraka sa kobaltom i niklom	59
4.2.16 Uzorci sa 5 at.% Co i Ni pod uvećanjem od 5000x	60
4.2.17 IS spektri za uzorke L85G80C3 i L85G80N5 dobijeni na dve različite temperature	61
4.2.18 Ekvivalentno kolo korišćeno za fitovanje provodljivosti zrna kod uzoraka sa niklom	61
4.2.19 Provodljivost zrna u zavisnosti od temperature kod uzoraka sa Co i Ni	62
4.2.20 Provodljivost granice zrna u zavisnosti od temperature kod uzoraka sa Co i Ni	62
5.1.1 Ekvivalentno kolo kojim se mogu predstaviti IS spektri LSGM keramike	64
5.1.2 Izgled ekvivalentnog kola koje predstavlja IS spektar uzoraka sa niklom	66

Tabele

4.1.1	Prinos po sintezi i gubici mase nakon kalcinacije na 1000 °C/1 h izraženi u masenim procentima	37
4.1.2	Rezultati niskotemperaturne adsorpcije azota za prahove dobijene citratnom i CVS metodom nakon kalcinacije	42
4.2.1	Gustine tableta sinterovanih na 1450 °C/2 h	53
4.2.2	Rezultati analize slike pomoću programa Gwyddion za uzorke sa kobaltom i niklom	60
5.1.1	Izračunate energije aktivacije za provodljivost kroz zrno i granicu zrna dobijene LSGM keramike	64
5.1.2	Izračunate energije aktivacije za provodljivost kroz zrno za uzorke sa kobaltom i niklom	67
5.1.3	Izračunate energije aktivacije za provodljivost kroz granicu zrna za uzorke sa kobaltom i niklom	67

IZVOD

U ovom radu su sintetisani prahovi na bazi lantan-galata, citratnom sol-gel metodom i hemijskom sintezom u parnoj fazi (CVS), a njihovim presovanjem i sinterovanjem su dobijeni keramički uzorci kontrolisane mikrostrukture. Cilj disertacije je bio dobijanje guste keramike koja bi mogla da se primeni kao jonski provodni elektrolit u gorivnim ćelijama sa čvrstim elektrolitom (SOFC), a koje bi radile na srednjim temperaturama od 500–700 °C (IT-SOFC). Po prvi put su sintetisani nanoprahovi lantan-galata u gasnoj fazi i utvrđeno je da ovako dobijeni polazni prahovi, zbog svojih superiornih karakteristika, omogućavaju snižavanje temperature sinterovanja za ≈ 150 °C, što je veoma povoljno kako sa stanovišta dizajniranja mikrostrukture, tako i zbog uštede energije u procesu proizvodnje gorivnih ćelija. Ipak, zbog nedovoljne kontrole hemijskog sastava i stehiometrije sintetisanih prahova, što je i najveći nedostatak CVS metode dobijanja perovskitnog LaGaO_3 , nije bilo moguće dobiti keramiku koja bi ispunjavala zahteve za primenu u SOFC. S druge strane, citratna sol-gel metoda pruža veliku kontrolu pomenutih parametara zbog čega je bila moguća sinteza čitavog niza čvrstih rastvora lantan-galata. Ovom metodom su tako sintetisani čist LaGaO_3 (LG) i dopirani prahovi kod kojih je deo lantana supstituisan stroncijumom, a deo galijuma magnezijumom: $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ i $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, gde je $x = 0,10, 0,15$ ili $0,20$ (LSGM). Svi ovako sintetisani prahovi su zahtevali naknadnu kalcinaciju na 900 °C, ali su potrebne gustine ($>95\%$ teorijske gustine) postignute sinterovanjem na temperaturi od 1450 °C već nakon 2 h, što je izuzetno kratko imajući u vidu literaturne podatke. Takođe, sinterovani uzorci su po faznom sastavu bili čista LSGM keramika, a impedansna merenja su pokazala da je najveću provodljivost imao uzorak $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Ovaj sastav je dalje korišćen u cilju provere mogućnosti za dodatno povećanje provodljivosti te su pripremljeni i uzorci kod kojih je izvršena parcijalna supstitucija magnezijuma sa niklom ili kobaltom: $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$, gde je $M = \text{Ni}$ ili Co , a $y = 0,03$ ili $0,05$ (LSGMN i LSGMC). Pokazano je da dodatak male količine prelaznih metala značajno utiče na mehanizam provođenja, ali da je na višim temperaturama jonska provodljivost i dalje dominantna. Konstatovano je da se

odavanjem male količine Ni ili Co u LSGM mogu dobiti materijali koji bi služili kao elektroliti u IT-SOFC, pri čemu je potencijal nikla kao dopanta nešto veći nego kobalta.

ABSTRACT

Powders based on lanthanum-gallate have been synthesised in this work by using citrate sol-gel method in the liquid phase and by chemical vapour synthesis (CVS). As-synthesised powders were calcined, pressed and finally sintered in order to produce ceramic samples with controlled microstructure. The main goal of this dissertation has been obtaining of dense ceramics for application in ion conducting electrolyte for solid oxide fuel cells working at 500–700 °C (IT-SOFC). Lanthanum-gallate nanopowders have been synthesised in the gas phase for the first time. It has been determined that these starting powders possess superior properties which could lower down the sintering temperature for about 150 °C. This is very significant considering microstructure design, but also high energy consumption during the manufacturing process of fuel cells. However, it has not been possible to obtain ceramics with exact properties needed for SOFC application using CVS due to the lack of control of chemical composition and stoichiometry of the as-synthesised powders, which are the main drawbacks of this method. On the other hand, citrate sol-gel method offered a possibility to precisely control aforementioned parameters which enabled synthesis of a whole range of lanthanum-gallate solid solutions. So, pure perovskite lanthanum-gallate (LG) has been synthesised by using this liquid phase method, but also doped powders where part of lanthanum and gallium was substituted with strontium and magnesium, respectively: $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, where $x = 0.10, 0.15$ or 0.20 (LSGM). Calcination at 900 °C was necessary step during the processing of these sol-gel powders but the sintering time at 1450 °C, in order to get density higher than 95 % TD, was only 2 h which is quite short in comparison with available literature data. Additionally, the sintered samples were phase pure LSGM ceramics and impedance measurement showed that the highest conductivity had sample $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Accordingly, this composition has been used to check the possibility of further improvement of conductivity. A set of new samples has been prepared where one part of magnesium has been substituted with nickel or cobalt: $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$, where $M = \text{Ni}$ or Co and $y = 0.03$ or 0.05 (LSGMN i LSGMC). It has been shown that addition of

small amount of transition metals significantly influences conduction mechanism, but at higher temperatures the ionic conductivity is still dominant. It has been found that electrolyte materials for IT-SOFCs could be obtained by incorporation of small quantities of Ni or Co into LSGM and that nickel is more promising for this purpose than cobalt.

POGLAVLJE 1

UVOD

Tokom ljudske istorije, pokretačka sila za napredovanje u nauci i tehnologiji bila je želja za novim saznanjima i uvođenjem inovacija koje bi čoveku olakšale život i rad. Krajem XX i početkom XXI veka postalo je jasno da će ljudsko društvo dalje napredovati samo ako se nastavi i ubrza razvitak nauke, pri čemu bi se to postiglo isključivo udruživanjem napora i povezivanjem cele naučne zajednice koja bi trebala da radi na izučavanju određenog broja najvećih problema koji su se pojavili ili će se tek javiti u budućnosti. Tako je Evropska Unija u Deklaraciji iz Lunda 2009. godine definisala Velike društvene izazove (eng. *Grand Societal Challenges*), odnosno trenutne i buduće teme na koje treba da bude fokusirano istraživanje i gde se predviđaju najveći problemi u budućnosti [1]. Ovi izazovi su predstavljeni u okviru nekoliko širih tema:

- Globalno zagrevanje
- Nedostatak izvora energije, vode i hrane
- Starenje populacije
- Javno zdravlje
- Pandemije
- Bezbednost

Ako se posmatraju samo prve dve stavke, jasno je da se one direktno odnose na opstanak ljudi i da se moraju rešavati simultano, a sve u cilju postizanja ideala o održivom razvoju, odnosno osiguravanje opstanka kako sadašnje generacije tako i budućih naraštaja, kako su to definisale Ujedinjene nacije [2]. Neki naučnici već sada konstatuju da je pronalazak novih, čistih izvora energije ključ opstanka čoveka i da će u skorijoj budućnosti neminovno doći do promene u načinu na koji dobijamo i koristimo energetske resurse ove planete [3].

Zbog svega navedenog, obnovljivi izvori energije poprimaju sve veću pažnju naučne zajednice i sve više se ulaže u iznalaženje tehnologija koje bi mogle da predstavljaju rešenje energetskeg problema, a koje bi imale minimalan uticaj na životnu sredinu. U ovu grupu spadaju sledeće tehnologije:

- Energija Sunca
- Energija vetra
- Biomasa
- Biogoriva
- Geotermalna energija
- Gorivne ćelije
- Hidroenergija

Za sada se najviše koriste hidroenergija i donekle energija Sunca i vetra, dok su ostale tehnologije slabije zastupljene i predstoji im dug put dok ne budu detaljno istražene i u široj primeni. Najverovatnije je da će rešenje biti u primeni integrisanih sistema, koji će obuhvatiti više različitih tehnologija proizvodnje energije, a koji će moći da izađu u susret najrazličitijim zahtevima koji se postavljaju pred generatore budućnosti.

Ovde posebno treba izdvojiti gorivne ćelije, kao tehnologiju koja ima širok opseg moguće primene, od minijturnih i prenosnih uređaja, preko automobilskih motora i pomoćnih generatora, pa sve do električnih centrala velikih snaga za napajanje stambenih zgrada i naselja. Ovakva fleksibilnost gorivnih ćelija u pogledu snage i veličine, kao i vrste goriva, uz minimalno zagađivanje okoline, stavlja gorivne ćelije u sam vrh mogućih rešenja postojećeg energetskeg problema.

U poslednje vreme se dosta ulaže u izučavanje gorivnih ćelija sa čvrstim elektrolitom (eng. *Solid Oxide Fuel Cells* — SOFC) i ispitivanje njihove moguće primene u domaćinstvima i urbanim sredinama [4–6]. Ovaj tip gorivnih ćelija radi na povišenim temperaturama, može da koristi razna goriva (vodonik, prirodni gas, metanol, etanol), a u zavisnosti od dizajna i veličine sistema može se naći u opsegu snaga od 1 kW do 100 MW. U kombinaciji sa gasnom turbinom i iskorišćavanjem otpadne toplote SOFC sistemi mogu da dosegnu ukupnu efikasnost iskorišćenja goriva od 84 % [5, 6].

Komercijalni SOFC sistemi imaju itrijum stabilisanu cirkoniju (YSZ) kao elektrolit i zbog toga moraju da rade na visokim temperaturama, oko 1000 °C, što ograničava njihov vek trajanja, a dodatno povećava cenu samih uređaja i poskupljuje njihovo održavanje. Izračunato je da bi sa sadašnjom tehnologijom bilo moguće spustiti radnu temperaturu SOFC na 800 °C, što je i dalje dosta visoka temperatura koja onemogućava upotrebu jeftinijih materijala za ostale delove sistema. Da bi se ovo moglo izvesti, radna

temperatura gorivnih ćelija sa keramičkim elektrolitom mora da bude spuštена na 500–700 °C i za sada postoje dva pristupa rešavanju ovog problema. Prvi je smanjivanje debljine YSZ na 10–15 μm, primenom neke od tehnika nanošenja tankih filmova, što dosta poskupljuje izradu ćelija i može da ima loše posledice na performanse uređaja ako dođe do pojave pukotina u filmovima u toku rada na povišenim temperaturama. Drugi način je pronalazak alternativnih materijala elektrolita, gde se za sada najviše istražuju dopirana cerija (CeO₂) i dopirani lantan-galat (LaGaO₃). Problem sa materijalima na bazi cerije je što na povišenoj radnoj temperaturi može doći do pojave elektronske provodljivosti, odnosno kratkog spoja kroz elektrolit koji ima veoma negativne posledice na efikasnost same gorivne ćelije. Sa druge strane, dopirani lantan-galat je čist jonski provodnik u širokom opsegu temperatura, a jonska provodljivost mu je i do deset puta veća nego kod YSZ na istoj temperaturi, tako da ovaj materijal zaista obećava kada je reč o upotrebi u SOFC sistemima koji bi radili na sniženim temperaturama (eng. *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells* — IT-SOFC) [7–10].

Lantan-galat ima perovskitnu strukturu tipa ABO₃ sa lantanom na A i galijumom na B atomskom mestu, pri čemu je na sobnoj temperaturi najstabilnija ortorombična kristalna rešetka (prostorna grupa *Pnma*). Išihara i sar. [7] su 1994. godine objavili iznenađujuće visoke vrednosti jonske provodljivosti stroncijum i magnezijum dopiranog lantan-galata i od tada se čvrsti rastvori na bazi LaGaO₃ sve više pominju kao moguća zamena za YSZ u gorivnim ćelijama sa čvrstim elektrolitom.

Jedan od najvećih problema sa ovom vrstom materijala je optimizacija procesa sinteze i dobijanje jednofaznog lantan-galata bez sekundarnih faza. Do sada je ponuđeno više rešenja, ali sa polovičnim uspehom i bez krajnjeg zaključka o mogućnosti implementacije datih procesa u industrijskim uslovima i masovnoj proizvodnji. Cilj ove doktorske disertacije je bilo ispitivanje dva moguća procesa sinteze prahova perovskitnog lantan-galata koji bi dalje mogao da se koristi u IT-SOFC sistemima. Jedan od procesa je bila citratna sol-gel sinteza, široko primenjena metoda za dobijanje keramičkih prahova složene stehiometrije u tečnoj fazi. Ova metoda je relativno jednostavna i pruža veliku kontrolu hemijskog sastava dobijene keramike, što je veoma značajno kod primene dopiranih lantan-galata kao materijala za SOFC elektrolite. Međutim, mana ove metode je neophodnost kalcinacije sintetisanih gelova, čime se proces usložnjava, a dobijeni krajnji prahovi su u značajnoj meri aglomerisani i zahtevaju visoke temperature sinterovanja. Drugi proces koji je ispitivan je hemijska sinteza u gasnoj fazi (eng. *Chemical Vapour Synthesis* — CVS), koji nudi mogućnost direktne sinteze kristalnog praha u jednom koraku, pri čemu su veličine čestica na nanometarskoj skali, a prahovi su uglavnom vrlo slabo aglomerisani sa velikom specifičnom površinom. Takođe, budući da se radi o sintezi u gasnoj fazi, metoda nudi realnu mogućnost za *scale-up* i postavljanje kontinualnog procesa polu-industrijske ili industrijske veličine. Najveći problemi CVS-a su teška kontrola stehiometrije praha i nedostatak odgovarajućih prekursora.

U sledećem poglavlju dat je kratak teorijski opis rada gorivnih ćelija i pregled literature u vezi sa dobijanjem, osobinama i primenom materijala na bazi lantan-galata u SOFC sistemima, a opisani su i problemi koji se najčešće javljaju kod procesiranja ove vrste keramike. Treće poglavlje daje opis eksperimentalnih uslova i metoda koje su korišćene u ovoj doktorskoj disertaciji za sintezu i karakterizaciju prahova i keramike na bazi LaGaO_3 . U četvrtom poglavlju biće predstavljeni rezultati dobijeni tokom izrade ove teze, dok je peto poglavlje posvećeno diskusiji tih rezultata. Na kraju, u šestom poglavlju, ukratko su sumirani zaključci proizašli iz ove disertacije.

POGLAVLJE 2

TEORIJSKI DEO

2.1 Gorivne ćelije

Tehnologija i princip rada gorivnih ćelija su poznati još iz XIX veka, kada je 1839. Vilijam Robert Grouv (eng. *Sir William Robert Grove*, 1811–1896.) prvi put dao objašnjenje rada i skicu gorivne ćelije [11]. U sledećih stotinu godina ova tehnologija je slabo napredovala, sve do sredine XX veka kada Dženeral Električar (eng. *General Electric*, GE) počinje da razvija nove sisteme za NASA-u. Krajnji rezultat su bili uređaji koji su proizvodili električnu energiju i vodu za piće u svemirskim letelicama u projektima Džemini (eng. *Gemini*), Apolo (eng. *Apollo*) i Spejs Šatl (eng. *Space Shuttle*). Iako bi se moglo pretpostaviti da će se nakon primene gorivnih ćelija u svemiru ova tehnologija naći u široj primeni, ovo još uvek nije slučaj. I pored svih mogućnosti koje gorivne ćelije pružaju, još uvek nisu dovoljno zastupljene u većem broju i može se reći da su nezasluzeno zapostavljene u odnosu na druge generatore električne energije.

Po definiciji, gorivne ćelije su elektrohemijski uređaji koji direktno pretvaraju hemijsku energiju goriva u električnu energiju, pri čemu se postiže visoka efikasnost, a uticaj na životnu sredinu je praktično zanemarljiv [12]. Suštinski, princip rada gorivnih ćelija se zasniva na procesu obrnute elektrolize vode, odnosno, mogu se posmatrati kao obrnuti elektrolizeri. Iako imaju određenih sličnosti sa baterijama, kao i slične delove (anoda, katoda, elektrolit), razlikuju se po tome što kod gorivnih ćelija gorivo i oksidant moraju konstantno da se dovode da bi se omogućio kontinuiran rad uređaja i proizvodnja energije.

Gorivne ćelije uglavnom koriste vodonik kao gorivo, ali postoji mogućnost korišćenja i drugih goriva kao što su CO, CH₄, CH₃OH pa čak i dizel i sin-gas [13–15]. U slučaju upotrebe čistog vodonika, jedini produkt je voda što obećava nultu emisiju štetnih gasova. Čak i kod upotrebe ostalih vrsta goriva, emisija gasova kao što su NO_x, SO_x ili CO je u velikoj meri redukovana u odnosu na konvencionalne motore sa unutraš-

njim sagorevanjem. Ovome treba dodati da je nivo buke koju proizvode gorivne ćelije izuzetno mali, jer nemaju pokretnih delova, tako da je zagađenje okoline dodatno smanjeno.

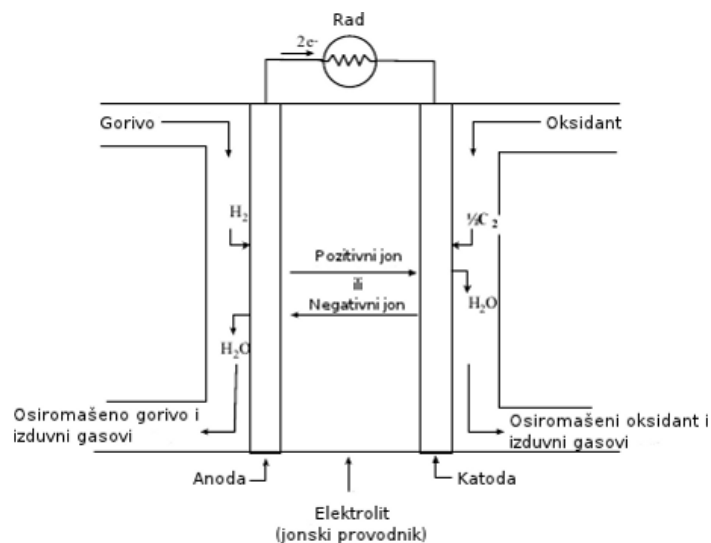
U zavisnosti od tipa, snaga gorivnih ćelija može biti reda veličine nekoliko vati, za upotrebu u malim uređajima kao što su mobilni telefoni ili prenosni računari, preko većih sistema snage ≈ 10 kW koji bi se koristili u domaćinstvima, pa sve do nekoliko stotina MW koliko bi mogle da imaju električne centrale koje bi bile povezane na električnu mrežu i tako napajale cela naselja.

I pored evidentnih prednosti i velikog potencijala koji poseduju, gorivne ćelije i dalje imaju veoma visoku cenu proizvodnje, što predstavlja najveću prepreku za širu primenu ove tehnologije. Ciljana cena sistema je oko 35 \$/kW, jer to predstavlja cenu proizvodnje konvencionalnog motora sa unutrašnjim sagorevanjem na nivou 500 000 jedinica godišnje [13]. Da bi se ovo postiglo neophodno je veće ulaganje u istraživanje i razvoj gorivnih ćelija od strane države po principu privatno-javnog partnerstva, što je već dalo dobre rezultate u SAD. Tamo je država preko svog Departmana za energiju (eng. *Department of Energy*, DoE) uložila desetine milijardi dolara u projekte kao što je SECA (eng. *Solid State Energy Conversion Alliance*), gde je u saradnji sa velikim korporacijama ostvarila izuzetan napredak i već ove 2012. godine je u planu testiranje modula snage 1 MW koji bi koristio ugalj kao gorivo uz efikasnost od 60 %. Krajnji cilj ovog programa je da se do 2025. godine stave u pogon sistemi snage 250–500 MW, koji bi zadržali isti nivo efikasnosti, a kojima bi se produžio radni vek iznad 40 000 radnih sati [14, 16]. Slični trendovi postoje i u Japanu i u Evropskoj uniji, kao i u Australiji i Kanadi, što sve zajedno potvrđuje da su gorivne ćelije zaista tehnologija budućnosti [13].

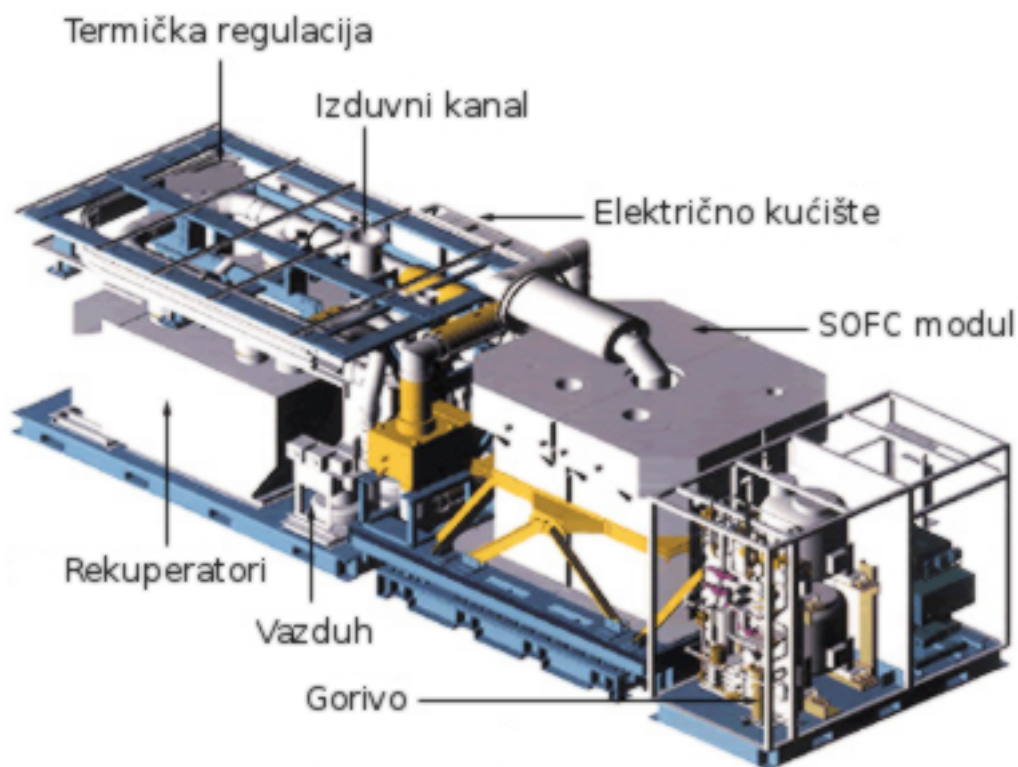
2.1.1 Princip rada i podela gorivnih ćelija

Svaki sistem koji koristi gorivne ćelije za proizvodnju energije ima tri osnovna nivoa strukture. Prvi i osnovni nivo je sama gorivna ćelija u užem smislu, koja se sastoji iz katode, anode i jonski provodnog elektrolita između njih (slika 2.1.1). Drugi nivo je ćelijski stak (eng. *stack*) koji predstavlja serijski povezane pojedinačne gorivne ćelije. Krajnji nivo je ceo sistem koji obuhvata ćelijske stakove i pomoćne elemente kao što su pumpe, kompresori, duvaljke, rezervoari goriva i oksidanta, sistemi za preradu goriva, regulatori pritiska, kontrolori protoka, sistemi za hlađenje, sistemi za predgrevanje i sl. (slika 2.1.2).

Pošto se na elektrodama odvijaju elektrohemijske reakcije oksidacije (anoda) i redukcije (katoda), osnovna uloga elektroda je da omoguće što više aktivnih mesta na kojima će se ove reakcije dešavati zadovoljavajućom brzinom. Ovo se postiže povećanjem udela takozvane tri-fazne granice (eng. *triple phase boundary*) na kojoj dolaze u kontakt elektroda, elektrolit i gasovito gorivo/oksidant, tako što se povećava kontaktna površina između elektrode i elektrolita i poboljšava difuzija gasova pravilnim projek-



Slika 2.1.1: Šematski prikaz rada gorivne ćelije



Slika 2.1.2: Integrisani sistem sa pratećom opremom

tovanjem elektroda. Još jedna važna funkcija elektroda je provođenje elektrona, tako da elektroda treba da bude i dobar elektronski provodnik. Ustanovljeno je da je najbolje i najefikasnije da elektroda bude mešoviti jonsko/elektronski provodnik kako bi se poboljšale karakteristike i broj aktivnih mesta za oksido-redukcione reakcije.

Sa druge strane, uloga elektrolita je da provodi jone između elektroda i time zatvara unutrašnje električno kolo gorivne ćelije. Vrlo je važno da materijal elektrolita bude

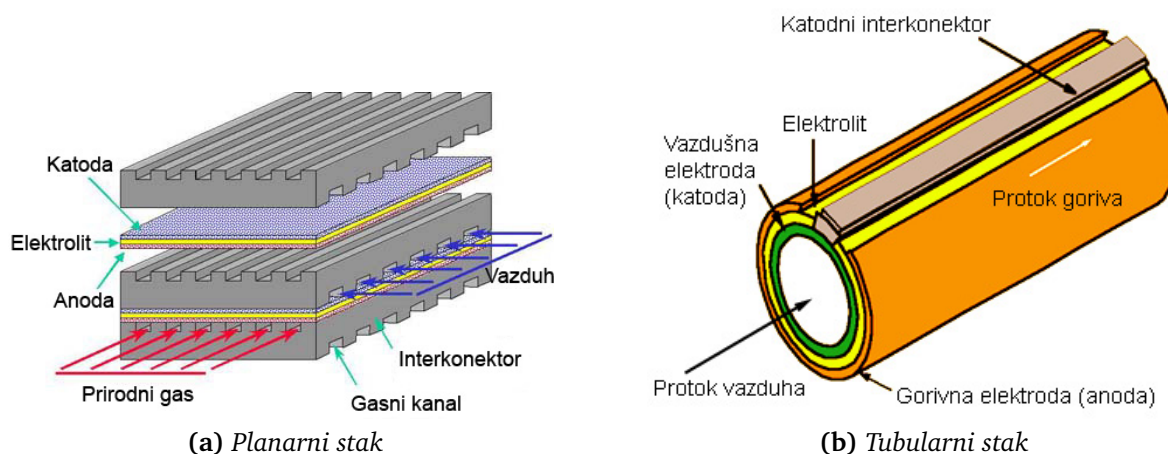


Slika 2.1.3: Povezivanje gorivnih ćelija u stak

čist jonski provodnik jer se time sprečava pojava kratkog spoja kroz elektrolit što ima negativan uticaj na osobine gorivne ćelije i smanjenje njene efikasnosti. Takođe, važno je da elektrolit bude neporozan i da onemogući difuziju gasova, odnosno mešanje goriva i oksidanta čime se sprečava njihova direktna reakcija.

Svaka pojedinačna gorivna ćelija ima ograničen napon koji može da daje, što zavisi od vrste i konstrukcije same ćelije, i taj napon se kreće oko 1 V. Da bi se postigao veći izlazni napon uređaja, pojedinačne gorivne ćelije se povezuju u stakove, slično kako je to prikazano na slici 2.1.3. Najčešće se za povezivanje koriste takozvane bipolarne ploče (interkonektori) koji povezuju katodu jedne ćelije sa anodom sledeće, pri čemu ploče zbog svog posebnog dizajna imaju i ulogu regulatora protoka goriva i oksidanta. Ovo je slučaj kod planarnih stakova gde su gorivne ćelije u obliku ploča (slika 2.1.4a). Kod tubularnog dizajna staka (slika 2.1.4b), zbog specifičnog oblika, potreba za interkonektorima je smanjena i njihova uloga se svodi na obezbeđivanje električnog kontakta sa spoljašnjim elementima staka.

Oba navedena tipa stakova imaju svoje prednosti i nedostatke. Glavna mana planarnih stakova je loše zaptivanje i potreba za usklađivanjem koeficijenata termičkog širenja različitih materijala kod visokotemperaturnih tipova gorivnih ćelija. Ipak, ovaj tip staka je najčešće u upotrebi zbog velike gustine energije koja se dobija po jedinici zapremine i relativne jednostavnosti dizajna i izrade. Tubularni stakovi se uglavnom primenjuju kod gorivnih ćelija koje rade na povišenoj temperaturi, jer nema potrebe za zaptivanjem, ali je gustina energije koja se dobija kod ovakvog dizajna manja u odnosu na planarni dizajn.



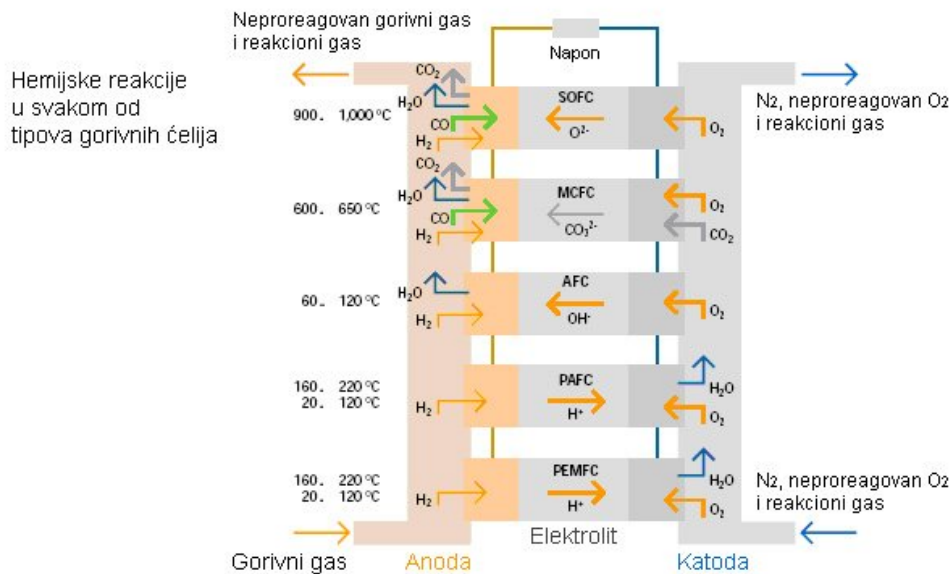
Slika 2.1.4: Izgled dve najčešće vrste stakova

Podela gorivnih ćelija se može izvršiti prema vrsti korišćenog goriva ili radnoj temperaturi, ali se najčešće koristi podela prema vrsti elektrolita u gorivnoj ćeliji. Prema tome, gorivne ćelije se dele na:

1. Gorivne ćelije sa polimernim elektrolitom (eng. *Polymer Electrolyte Fuel Cell* — PEFC);
2. Alkalne gorivne ćelije (eng. *Alkaline Fuel Cell* — AFC);
3. Gorivne ćelije sa fosfornom kiselinom (eng. *Phosphoric Acid Fuel Cell* — PAFC);
4. Gorivne ćelije sa istopljenim karbonatom (eng. *Molten Carbonate Fuel Cell* — MCFC);
5. Gorivne ćelije sa čvrstim elektrolitom (eng. *Solid Oxide Fuel Cell* — SOFC).

Upravo vrsta elektrolita diktira radnu temperaturu gorivnih ćelija i izbor goriva koje se može koristiti. Prema temperaturi se gorivne ćelije mogu podeliti na niskotemperaturne, kao što su PEFC kod kojih je radna temperatura oko 80 °C, zatim one sa srednjom radnom temperaturom od 100 – 200 °C (AFC i PAFC), i visokotemperaturne gorivne ćelije koje imaju radnu temperaturu 600 – 1000 °C (MCFC i SOFC). Na niskim temperaturama neohodno je koristiti katalizatore koji će omogućiti dovoljnu brzinu reakcija na elektrodama, za čega se najčešće koristi platina. Osim što u mnogome poskupljuje gorivne ćelije, ovo donosi i ograničenja u pogledu goriva, odnosno nameće ograničenje da gorivo mora biti čist vodonik kako ne bi dolazilo do trovanja katalizatora. Sa visokotemperaturnim sistemima ovo nije slučaj, jer su temperature dovoljno visoke da se proces reforminga¹ odvija zadovoljavajućom brzinom bez Pt-katalizatora

¹Reforming je reakcija u kojoj ugljovodonici reaguju sa vodenom parom dajući pri tome ugljenmonoksid i vodonik. U širem smislu, termin reforming se koristi i za reakcije dobijanja vodonika iz metanola, etanola, dizela itd.



Slika 2.1.5: Vrste gorivnih ćelija i odgovarajući procesi na elektrodama i kroz elektrolit

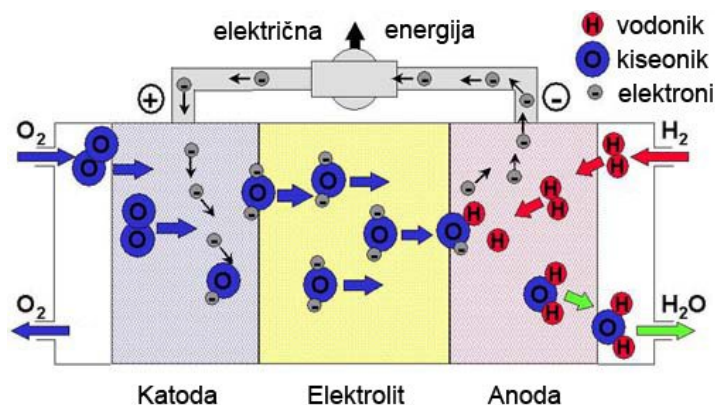
te se mogu koristiti i druga goriva, kao što su CO i CH₄. Na slici 2.1.5 su dati tipovi gorivnih ćelija, njihove radne temperature, odgovarajući procesi na elektrodama i vrsta jona koja se provodi kroz elektrolit, kao i gorivo koje može da se koristi.

Pored navedene podele i tipova gorivnih ćelija, neki autori odvajaju kao posebnu vrstu gorivne ćelije koje direktno koriste metanol kao gorivo (eng. *Direct Methanol Fuel Cell* — DMFC), iako su one ustvari gorivne ćelije sa polimernim elektrolitom. Međutim, svrha ovog izdvajanja se prvenstveno ogleda u isticanju važnosti koje ove gorivne ćelije imaju, jer se poslednjih godina dosta ulaže u njihovo istraživanje i komercijalizaciju, pre svega za napajanje malih mobilnih uređaja i u automobilske industriji [12].

2.1.2 Gorivne ćelije sa keramičkim elektrolitom (SOFC)

Sistemi koji imaju gorivne ćelije sa čvrstom, oksidnom keramikom kao elektrolitom privlače sve više pažnje kao alternativni način proizvodnje električne i toplotne energije korišćenjem već postojeće infrastrukture gde su glavna goriva fosilnog porekla (ugalj, prirodni gas, dizel), kao i tamo gde postoji mogućnost korišćenja obnovljivih energenata, kao što su bio-gas ili bio-masa [12–14, 17, 18].

Karakteristika ovih sistema je da su glavni delovi izrađeni od keramike i da im je zbog toga radna temperatura dosta visoka, između 800 i 1000 °C, što u osnovi diktira i dizajn samih uređaja i cenu. Prednosti ovakvog visokotemperaturnog načina rada su mogućnost internog reforminga ugljovodoničnih goriva i upotreba otpadne toplote i pare za kogeneraciju, što povećava iskorišćenje goriva i do 80 % gornje toplotne vrednosti (eng. *Higher Heating Value* — HHV). Mana SOFC-a je neophodnost korišćenja skupih keramičkih materijala koji su u stanju da izdrže ovako visoke temperature, a da u isto vreme zadrže tražena svojstva. Ovo je najočiglednije na primeru interkonek-



Slika 2.1.6: Princip rad gorivne ćelije sa čvrstim elektrolitom

tora, za koji se u komercijalnim sistemima koriste dopirani lantan-hromiti, čija cena učestvuje čak sa 60% u ukupnoj ceni uređaja po kilovatu generisane snage. Smanjenjem radne temperature na 500–700 °C omogućilo bi se korišćenje jeftinijih materijala za interkonektore, na primer čelika, što bi donelo veliku uštedu, pri čemu bi se cena uređaja smanjila i do sedam puta [16, 19].

Elektrolit kod SOFC je oksidna keramika velike gustine koja je čist jonski provodnik. Molekulski kiseonik koji se dovodi na katodu disocira na jone O^{2-} primanjem elektrona. Tako formirani joni difunduju kroz elektrolit do anode gde u reakciji sa gorivom daju elektrone (slika 2.1.6). Termodinamički gledano, pogonska sila za reakciju goriva i oksidanta je razlika hemijskih potencijala reaktanata u anodnom i katodnom prostoru. Maksimalna razlika potencijala kod gorivnih ćelija (eng. *open circuit potential*) data je Nernstovom jednačinom (jednačina 2.1.1), koja tako predstavlja gornju granicu performansi gorivne ćelije u idealnim uslovima. Na temperaturama i pritiscima koji se javljaju kod gorivnih ćelija, fugacitet reaktanata i produkata reakcije u jednačini 2.1.1 se najčešće može zameniti njihovim parcijalnim pritiscima.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod f_{react}}{\prod f_{prod}} \quad (2.1.1)$$

gde su

E - Nernstov potencijal,

E° - standardni potencijal reakcije oksido-redukcije,

R - gasna konstanta,

T - temperatura,

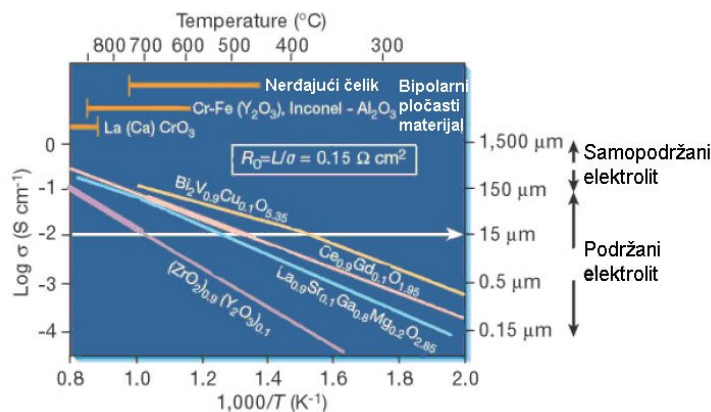
n - broj elektrona koji učestvuju u reakciji,

F - Faradejeva konstanta,

f_{react} - fugacitet reaktanata,

f_{prod} - fugacitet produkata.

Zbog činjenice da su i katoda i anoda kod keramičkih gorivnih ćelija porozne, materijal elektrolita je istovremeno izložen i oksidacionim i redukcionim uslovima na poviše-



Slika 2.1.7: Specifična provodljivost materijala koji bi mogli da zamene YSZ kao elektrolit u SOFC

noj temperaturi. Takođe, zbog očuvanja dobrog kontakta sa elektrodama, neohodno je uskladiti koeficijente termičkog širenja (eng. *Coefficient of Thermal Expansion* — CTE) materijala koji su u kontaktu da ne bi došlo do naprezanja i eventualnog oštećenja tokom termičkih ciklusa i rada gorivne ćelije. Zbog svega ovoga, izbor mogućih materijala za primenu je veoma sužen i u većini savremenih sistema se svodi na itrijum stabilisanu cirkoniju (YSZ) kao elektrolit, stroncijum dopirani lantan-manganat (LSM) za katodu, anoda je kompozit YSZ sa niklom i interkonektor je dopirani lantan-hromit. Ovde treba dodati i zaptivač, koji je uglavnom neka vrsta stakla ili staklo-keramike, ali su ovi materijali uglavnom vlasništvo proizvođača i zaštićeni su patentima pa se o njihovom tačnom sastavu može samo spekulirati [12, 18, 20, 21].

SOFC elektrolit

Kao što je već rečeno, pred materijal SOFC elektrolita se postavljaju veoma strogi zahtevi i on mora da poseduje veliku jonsku provodljivost uz potpuno odsustvo elektronske provodljivosti, hemijsku stabilnost u oštrim uslovima primene, ograničen koeficijent termičkog širenja, a sve navedene osobine moraju ostati konstantne u toku dužeg vremenskog perioda.

U komercijalnim sistemima sa itrijum stabilisanom cirkonijom, radna temperatura je oko 1000 °C jer tek na toj temperaturi YSZ ima zadovoljavajuću jonsku provodljivost i može da se koristi. Sa smanjenjem temperature povećava se otpornost ovog materijala i za sada je postavljena donja granična vrednost radne temperature od 800 °C sa klasičnim elektrolitom. Ovo je postignuto smanjenjem debljine sloja elektrolita na 10–15 μm čime je omogućeno da se vrednost specifične otpornosti YSZ sloja smanji. Međutim, daljim smanjenjem debljine elektrolita povećala bi se učestalost pojavljivanja pukotina na ovako tankim filmovima (koji bi morali biti oko 1 μm), a za samu izradu bi morale da se koriste komplikovane tehnike nanošenja prevlaka čime bi se dodatno poskupeo ceo proces izrade gorivne ćelije [20, 21].

Na slici 2.1.7 [20] prikazana je specifična provodljivost nekih materijala koji se koriste u izradi gorivnih ćelija sa keramičkim elektrolitom, kao i materijala koji su kandidati da zamene YSZ na mestu elektrolita. Kao granična vrednost specifične otpornosti elektrolita, koja bi bila prihvatljiva za upotrebu u gorivnim ćelijama, uzeta je vrednost od $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Takođe, pretpostavljeno je da film elektrolita treba da ima debljinu od $15 \mu\text{m}$, jer se to može postići konvencionalnim metodama nanošenja prevlaka pa bi i izrada gorivnih ćelija bila lakša, jeftinija i pouzdanija. Tako je dobijeno da materijal elektrolita mora imati specifičnu provodljivost iznad $0,01 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (slika 2.1.7). Može se videti da bi ovaj zahtev mogli da ispune YSZ na 700°C i još tri materijala na $\approx 500^\circ\text{C}$ — bizmut-oksidi, cerijum-oksidi i lantan-galati.

Materijali na bazi Bi_2O_3 imaju najveću jonsku provodljivost od svih keramičkih materijala zbog svoje ekstremno otvorene kristalne strukture. Međutim, problem ovih oksida je veoma laka i brza redukcija Bi^{3+} do metalnog bizmuta u uslovima primene, čime se praktično potpuno narušava funkcija ovog materijala kao elektrolita. Zbog toga je malo verovatno da će se materijali na bazi bizmut-oksida moći koristiti u gorivnim ćelijama.

Gadolinijum (GDC) i samarijum (SDC) supstituisana cerija (CeO_2) su dosta dobri jonski provodnici i poslednjih godina se veliki broj istraživača bavi ispitivanjem ovih materijala. Iako je mnogo stabilnija od bizmut-oksida, dopirana cerija ipak ima problem u redukcionim uslovima na povišenoj temperaturi, gde može doći do pojave elektronske provodljivosti zbog prelaska jona Ce^{4+} u Ce^{3+} . Sa sniženjem temperature ispod 700°C dolazi do stabilizovanja cerijuma u njegovom najvišem oksidacionom stanju, pri čemu ostaje očuvana visoka jonska provodljivost cerije te se ona može koristiti kao elektrolit u gorivnim ćelijama na srednjoj temperaturi (eng. *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell* — IT-SOFC) [20, 21].

Perovskitni lantan-galat predstavlja relativno nov materijal koji poseduje veoma veliku jonsku provodljivost u širokom opsegu temperatura i parcijalnih pritisaka kiseonika [7, 9, 10]. Ovaj materijal ima klasičnu perovskitnu ABO_3 strukturu sa lantanom na A i galijumom na B atomskom mestu. Najveća jonska provodljivost je izmerena kod lantan-galata u kome je deo La bio zamenjen sa Sr, a deo Ga sa Mg, pri čemu je utvrđeno da je vrednost provodljivosti skoro deset puta veća nego kod stabilisane cirkonije na istoj temperaturi [7]. Takođe, ispituje se i mogućnost dodavanja drugih dopanata, kao što su male količine prelaznih metala, što bi dalje povećalo jonsku provodljivost uz zadržavanje male vrednosti elektronske provodljivosti [22–25]. Pored dobrih električnih osobina, lantan-galat ima relativno mali koeficijent termičkog širenja, sličan kao kod YSZ, pa i sa te strane zadovoljava zahteve koji se postavljaju pred elektrolit u SOFC. Međutim, ostaje otvoreno pitanje pronalaženja odgovarajućih elektroda, jer je otpornost LSM, koji se koristi kao katoda sa YSZ, veoma velika ispod 800°C , a kompozitna anoda Ni/YSZ ima problem sa reaktivnošću nikla i lantana na tri-faznoj granici [18].

2.2 Perovskitni lantan-galat

Perovskitna struktura se predstavlja relativno jednostavnom formulom ABO_3 , pri čemu veći atom na A mestu ima koordinacioni broj 12, a na B mestu je manji, oktaedarski koordinisani atom. Takođe, poznate su i sve moguće kombinacije naelektrisanja katjona, odnosno 1+5, 2+4 i 3+3. Pored normalnih perovskita, postoji i veliki broj kompleksnijih, izvedenih struktura koje su nastale kao rezultat postojanja defekata u perovskitnoj ABO_3 strukturi. U najjednostavnijem slučaju, perovskitni oksidi imaju kubnu kristalnu rešetku, ali zbog naprezanja mogu formirati i tetragonalnu, romboedarsku ili ortorombičnu kristalnu strukturu. Usled ovako velikog broja mogućih struktura i varijacija u hemijskom sastavu, perovskitni oksidi ispoljavaju širok spektar osobina, kao što su feroelektričnost ili superprovodljivost, mogu biti i vrlo dobri elektronski, jonski ili mešoviti provodnici, a u poslednje vreme se ispituje i njihova katalitička aktivnost [25]. Zbog toga se često perovskitni materijali nazivaju i “neorganskim kameleonima” [26].

Za keramičke gorivne ćelije su najvažniji perovskitni materijali koji imaju dobru provodljivost ili katalitičku aktivnost. Tako se za SOFC katodu već standardno koristi dopirani $LaMnO_3$, a u poslednje vreme se predlaže korišćenje materijala baziranih na $LaCoO_3$ za katode IT-SOFC. Stroncijumom i magnezijumom dopirani $LaGaO_3$ je jedan od kandidata da zameni YSZ kao elektrolit u gorivnim ćelijama sa čvrstim elektrolitom, a u skorije vreme se ispituju i perovskitni $BaCeO_3$, $BaZrO_3$ i $SrZrO_3$ kao mogući keramički elektroliti koji bi provodili protone. Perovskiti zasnovani na hromu su moguće rešenje za anodu gorivnih ćelija, dok se kalcijumom dopirani $LaCrO_3$ već koristi kao interkonektor u visokotemperaturnim SOFC [25].

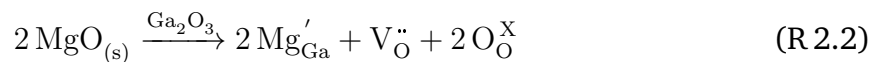
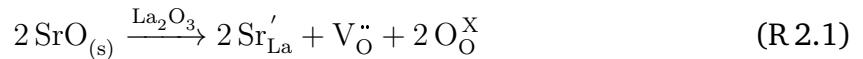
U literaturi se prvi put pominje velika jonska provodljivost perovskitnog lantan-galata 1994. godine, kada su Išihara i sar. [7] objavili da ovaj materijal, dopiran sa stroncijumom umesto lantana i magnezijumom umesto galijuma (LSGM), na $800\text{ }^\circ\text{C}$ ima jonsku provodljivost skoro deset puta veću nego YSZ. Od tada se nekoliko grupa istraživača bavilo izučavanjem ovog sistema i utvrdili su da se najveća provodljivost dobija u seriji čvrstih rastvora $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$, gde su $x, y = 0 \div 0,2$ i $\delta = \frac{x+y}{2}$ [7, 9, 10, 27–30]. Optimalan udeo stroncijuma i magnezijuma koji će dati najveću jonsku provodljivost u velikoj meri zavisi od načina dobijanja keramike, ali se kreće uglavnom u opsegu $x, y = 0,15 \div 0,2$ jer je to granica rastvorljivosti pomenutih zemnoalkalnih metala u kristalnoj rešetci $LaGaO_3$ [25].

Velika provodljivost oksidnog jona u LSGM keramici je posledica povećane koncentracije kiseoničnih vakansi koje predstavljaju nosioce naelektrisanja. Ako se provodljivost O^{2-} predstavi jednačinom 2.2.1:

$$\sigma_o = q_V \mu_V c_V \quad (2.2.1)$$

gde je q_V naelektrisanje vakansi, c_V koncentracija vakansi, a μ_V njihova mobilnost, može

se videti da je σ_o direktno proporcionalna koncentraciji nosilaca naelektrisanja, uz pretpostavku da je mobilnost vakansi konstantna. Vakanse kiseonika nastaju usled supstitucije dvovalentnih Sr i Mg na mesta trovalentnih La i Ga, a zarad održavanja elektroneutralnosti u materijalu [31]. Reakcije formiranja vakansi se u *Kröger-Vink* notaciji mogu predstaviti jednačinama R 2.1 i R 2.2:

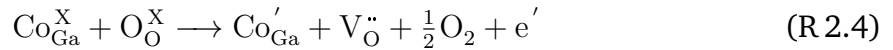
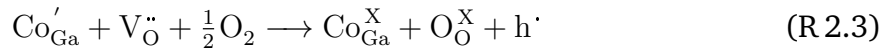


S obzirom da se reakcije R 2.1 i R 2.2 odvijaju u toku same sinteze i preraspodele jona u kristalnoj rešetci, nije potrebna energija aktivacije za ovaj proces, tako da je ukupna energija aktivacije za provođenje kiseoničnog jona jednaka energiji potrebnoj za kretanje nastalih defekata, odnosno vakansi [31]. Ipak, primećeno je da dodatak magnezijuma, za razliku od stroncijuma, povećava energiju aktivacije za provođenje kiseonika [8]. Ovo se može objasniti afinitetom jona Mg^{2+} za stvaranje klastera sa kiseoničnim vakansama, što je potvrđeno i računarskim simulacijama [26, 32]. U isto vreme, jon stroncijuma doprinosi samo stvaranju većeg broja vakansi, a jačina veze između Sr^{2+} i $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ je praktično zanemarljiva [32]. Sa druge strane, treba imati u vidu da se dodavanjem magnezijuma povećava rastvorljivost stroncijuma u LaGaO_3 i tako pozitivno utiče na provodljivost [9, 29, 33–35]. Ovaj dvostruki uticaj magnezijuma navodi na zaključak da postoji optimalan udeo ovog dopanta na B atomskom mestu i u literaturi se obično navodi da je to ≈ 20 at.% [25].

Pored toga što su došli do zaključka o uticaju magnezijuma na formiranje klastera katjon-vakansa, Kan i sar. [32] su pomoću računarskih simulacija nagovestili i da bi se zamenom jednog dela magnezijuma drugim jonima mogla smanjiti energija veze klastera, što bi za posledicu imalo i smanjenje energije aktivacije i povećanje jonske provodljivosti tako dopiranog lantan-galata. Išihara je predložio da se na mesto jednog malog dela magnezijuma dodaju prelazni metali kao što su Fe, Co ili Ni, sa akcentom na upotrebu poslednja dva [22–24, 36–38].

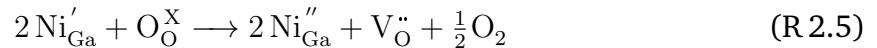
Za očekivati je da se dodavanjem jona prelaznih metala poveća i elektronska provodljivost LSGM materijala dopiranih Co i Ni, budući da ovi metali mogu da menjaju valentnost u zavisnosti od toga da li su u oksidacionim ili redukcionim uslovima. Promeenom valence jona, stvaraju se šupljine i elektroni što povećava koncentraciju ovih nosilaca naelektrisanja, odnosno elektronsku provodljivost, a to ima negativne posledice na osobine elektrolita.

Kobalt je prelazni metal koji može da ima valencu od 1+ do 5+, ali je najstabilniji u oksidacionim stanjima 2+ i 3+. Zbog toga se prilikom dodavanja Co^{2+} umesto Mg^{2+} može očekivati da jedan njegov deo pređe u Co^{3+} i time poveća broj elektrona i šupljina po reakcijama R 2.3 i R 2.4:



Ovakvo ponašanje kobalta dovodi do smanjenja transportnog broja kiseoničnog jona, koji je kod LSGM-a obično oko 1, čime dovodi to tzv. elektrohemijskog curenja kiseonika i posledičnog smanjenja električne efikasnosti gorivne ćelije koja bi koristila Co dopirani LSGM (LSGMC). Ipak, ako količina dodatog kobalta na B atomsko mesto ne prelazi 10 at.% pozitivan efekat smanjenja energije aktivacije za kretanje kiseoničnog jona će biti veći od negativnog uticaja na efikasnost gorivne ćelije i time se može opravdati korišćenje LSGMC-a kao elektrolita za IT-SOFC [22, 23, 37]. U literaturi se čak navodi da upravo postojanje Co^{3+} jona dovodi do povećane mobilnosti jona kiseonika usled smanjenja lokalnih naprežanja u kristalnoj rešetci, jer je njegova veličina mnogo bliža veličini Ga^{3+} u odnosu na Mg^{2+} jon [37].

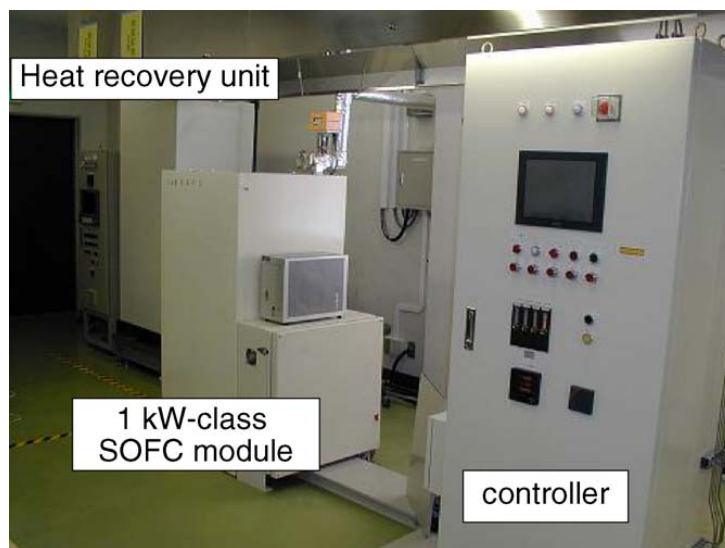
Kod nikla se može upotrebiti slična logika, s tim što je nikl ipak nešto stabilniji od kobalta u svom 2+ valentnom stanju, ali može da ima i 1+ i 3+ valence. Mehanizam nastanka šupljina u nikl dopiranom LSGM-u (LSGMN) je isti kao i kod kobalta, kada nikl prelazi iz Ni^{2+} u Ni^{3+} , i već je prikazan reakcijom R 2.3. Nasuprot tome, slobodni elektroni nastaju redukcijom Ni^{2+} u Ni^{1+} po mehanizmu koji je dat reakcijama R 2.5 i R 2.6:



Kao što se može videti, sami mehanizmi nastanka šupljina i elektrona su slični i kod kobalta i kod nikla, ali se zbog stabilnosti nikla u svom 2+ valentnom stanju smatra da je njegov potencijal kao dopanta mnogo veći jer nema tolikog uticaja na smanjenje električne efikasnosti i elektrolitičke oblasti LSGM-a, a ipak povećava mobilnost kiseoničnih jona [24, 36].

2.2.1 SOFC uređaji koji koriste lantan-galat

I pored dobrih osobina koje poseduje perovskitni lantan-galat, uređaji koji koriste ovaj materijal kao elektrolit su i dalje vrlo retki. Razlozi koji stoje iza toga su brojni i mogu se objasniti time što je ovo ipak relativno nov materijal, ako se poredi sa stabilisanom cirkonijom koja se koristi u komercijalnim sistemima, i što i dalje postoje mnoga neodgovorena pitanja u vezi sa širom implementacijom lantan-galata u SOFC sistemima. Tako su tu problemi sa dobijanjem jednofaznog LSGM-a i cenom neophodnih visokotemperaturnih kalcinacija i sinterovanja, odnosno pronalaskom metoda sinteze

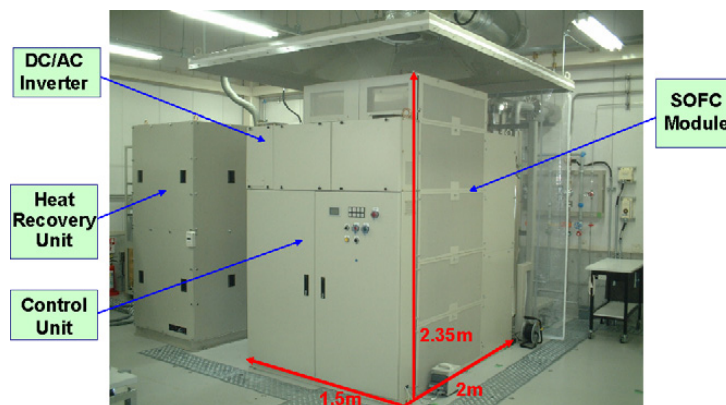


Slika 2.2.1: KEPCO-MMC sistem snage 1 kW

koje bi se mogle primeniti u industrijskim uslovima. Zatim, tu je i pitanje odgovarajućih elektroda, jer se još uvek traga za optimalnim materijalima za katodu i anodu, budući da se ne mogu direktno primeniti standardni materijali na bazi LaMnO_3 i Ni/YSZ kermeta koji se koriste u savremenim uređajima sa cirkonija elektrolitom. Svi nabrojani problemi su posledica nedovoljne istraženosti ovog keramičkog sistema i pratećih komponenata i s toga je u poslednje vreme ova oblast privukla veliki broj naučnika koji se bave gorivnim ćelijama sa čvrstim elektrolitom na univerzitetima i u industriji.

Početni naponi na realizaciji IT-SOFC modula sa LSGM elektrolitom su pre svega bili usmereni na pronalaženje odgovarajuće katode i anode i sastavljanje pojedinačnih gorivnih ćelija. Za anodu je najčešće korišćen kompozitni kermet nikla i samarijum dopirane cerije (SDC) uz prethodno postavljanje tankog međusloja čistog SDC-a da bi se sprečila reakcija LSGM sa metalnim niklom na granici. S druge strane, za materijal katode je korišćeno nekoliko perovskita, kao što su dopirani LaCoO_3 , LaFeO_3 , SmCoO_3 ili BaCoO_3 . Radne temperature koje su ispitivane su se kretale u opsegu od 600 do 800 °C, uglavnom sa vodonikom i vazduhom kao gorivom i oksidantom, mada je bilo i pokušaja da se koristi CH_4 . Dobijeni rezultati su ukazali na to da je električna efikasnost IT-SOFC-a koji bi koristili elektrolit na bazi lantan-galata negde oko 40–50 %, pri čemu debljina elektrolita može da bude oko 100–200 μm što je višestruko bolje od YSZ. Dodatno je zbog nižih radnih temperatura ispitivana i upotreba metalnih interkonektora i utvrđeno je da je zaista izvodljivo zameniti skupe keramičke interkonektore mnogo jeftinijim čeličnim legurama [4, 39–44].

Sledeći korak su načinili zajedničkim naporima *Kansai Electric Power Co.* (KEPCO) i *Mitsubishi Materials Corporation* (MMC) iz Japana. Ove dve firme su 2001. godine počele razvoj gorivnih ćelija u obliku diskova sa LSGM elektrolitom [4]. Njihov cilj je bio da naprave ćelijski stak koji bi davao 1 kW električne snage uz mogućnost iskorišćenja otpadne toplote za dobijanje vruće vode. Do 2004. godine su uspeali da di-



Slika 2.2.2: KEPCO-MMC sistem snage 10 kW

zajnriraju i sastave IT-SOFC modul koji je sadržao četvrtu generaciju njihovog ćelijskog staka i da počnu sa testiranjem. Gorivne ćelije su imale $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,15}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMC) elektrolit debljine $\approx 200 \mu\text{m}$, kao i $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC) katodu i kompozitnu $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (Ni/SDC) anodu, obe debljine između 30 i $50 \mu\text{m}$, a za gorivo je upotrebljen gas iz gradske mreže koji je sadržao oko 90 % metana i ostatak etan, propan i butan. Ceo sistem sastavljen iz SOFC modula snage 1 kW, jedinice za korišćenje otpadne toplote i kontrolne jedinice prikazan je na slici 2.2.1. Posle testiranja koje je trajalo 2 000 h, u toku kojih je izlazna snaga održavana na maksimalnih 1 kW snage naizmenične struje, dobijena je električna efikasnost od $\approx 45 \%$ u odnosu na donju toplotnu moć goriva (eng. *Lower Heating Value* — LHV) i ukupna efikasnost od $\approx 85 \%$ LHV kada je otpadna toplota iskorišćena za dobijanje vode temperature 60°C [5]. Za svo vreme ovog prvog testa, degradacija performansi je bila oko $0,5 \%/1000 \text{ h}$, a u kasnijim testovima koji su trajali do 10 000 h ova vrednost je porasla na $\approx 1 \%/1000 \text{ h}$. Posebno treba istaći da je srednja radna temperatura bila 750°C što je omogućilo upotrebu metalnih interkonektora, pri čemu je poseban dizajn samog staka isključivao upotrebu bilo kakvog zaptivača i time je dodatno smanjena složenost konstrukcije modula. Ovako uspešnim testiranjem dokazana je ispravnost koncepta upotrebe keramike na bazi perovskitnog lantan-galata za IT-SOFC sisteme.

Koristeći rezultate testova sa modulom od 1 kW, KEPCO i MMC su u sledećem razvojnom ciklusu krenuli sa realizacijom sistema snage 10 kW koji bi takođe kombinovao dobijanje toplote i naizmenične struje (eng. *Combined Heat and Power* — CHP). Jedan takav sistem korišćen u testovima je prikazan na slici 2.2.2. Cilj ovog testiranja je bila provera performansi samog sistema, ali i mogućnosti za upotrebu 10 kW modula u praksi, odnosno domaćinstvima, zbog čega je i korišćen gas iz gradske mreže. Da bi ovo bilo moguće ugrađen je unutrašnji reformer gasa direktno u samo kućište, između stakova, tako da je za reakcije reforminga korišćena otpadna toplota iz elektrohemijskih reakcija i toplota sagorevanja neutrošenog goriva, a time je dodatno pojednostavljena konstrukcija. Nakon 2 500 h rada, sa izlaznom snagom naizmenične struje 10,1 kW, električna efikasnost sistema je bila 41 % HHV, a ukupna efikasnost kada se uračuna i



(a) Mikro-tubularna gorivna ćelija



(b) Mikro-stak od 14 gorivnih ćelija

Slika 2.2.3: Mikro-tubularne gorivne ćelije kompanije TOTO, Japan

dobijena topla voda iznosila je 82 % HHV. Ovde treba napomenuti da je izlazna snaga samog SOFC staka 12,6 kW uz efikasnost od 50 % HHV, ali se radi o jednosmernoj struji koja mora da se prebaci u naizmjeničnu pomoću dc/ac konvertora i tu nastaju dodatni gubici. Takođe, treba ponoviti da je radna temperatura gorivnih ćelija bila ispod 800 °C, uz upotrebu metalnih interkonektora, a da je zacrtani pad performansi bio <0,25 %/1000 h [6].

Na kraju, treba navesti takođe i Japansku firmu TOTO, koja je veliki proizvođač svih vrsta keramičkih proizvoda, od sanitarne do superiorne inženjerske keramike, a između ostalog bavi se i razvojem i proizvodnjom tubularnih gorivnih ćelija na bazi YSZ elektrolita. Ono što je zanimljivo je da su za svoj program mikro-tubularnih gorivnih ćelija upotrebili LSGM kao elektrolit kako bi spustili radnu temperaturu staka ispod 700 °C i time smanjili vreme startovanja i osetljivost na termalne šokove. Cilj im je bio da proizvedu mikro-stak koji bi se koristio u prenosnim uređajima, trošeći razna goriva koja bi bila smeštena u ketridže. Jedna mikro-tubularna gorivna ćelija prečnika 5 mm sa LSGM elektrolitom je prikazana na slici 2.2.3, kao i stak od 14 pojedinačnih ćelija koje su zajedno imale samo 180 g. Prilikom testova sa vodoničnim gorivom dobijeno je 43 W na 700 °C, što daje 239 W/kg i predstavlja obećavajući rezultat u pogledu upotrebe mikro-SOFC sistema u prenosnim uređajima [25].

2.2.2 Dobijanje lantan-galata

Za dobijanje praha perovskitnog lantan-galata se koriste različite metode sinteze s obzirom na to da ga je vrlo teško dobiti kao jednofazni materijal, bez sekundarnih faza, a da se pri tome postigne i zadovoljavajuća gustina i projektovani hemijski sastav. Najčešće se za sintezu LSGM keramike upotrebljava klasična keramička metoda sinteze u čvrstoj fazi (eng. *Solid State Reaction* — SSR) [7, 9, 10, 22, 45]. Razlog za ovo treba tražiti u relativnoj jednostavnosti same metode i dostupnosti prekursora i ostalih materijala potrebnih za ovu sintezu. Međutim, ako se pogleda vreme potrebno za sintezu i energija koja se utroši u toku mlevenja i visokotemperaturnih kalcinacija, videće se da ovo i nije idealno rešenje za eventualnu proizvodnju veće količine praha. Takođe, u većini slučajeva krajnji proizvod sadrži znatnu količinu sekundarnih faza pri čemu su dobijene gustine sinterovane keramike relativno male s obzirom na neohodnost upotrebe visokih temperatura sinterovanja.

S druge strane, u literaturi se navodi veliki broj drugih metoda, uglavnom u tečnoj fazi, koje se mogu koristiti za dobijanje keramike na bazi lantan-galata. Neke od njih su varijacije *Pechini* metode [29, 30, 46], urea precipitacija [47], sinteze uz pomoć sagorevanja [48–50], plazma sprejing [43, 51, 52] i veliki broj drugih [28, 53, 54]. Sve navedene metode u tečnoj fazi nude poboljšanje u odnosu na SSR, pre svega zbog dobijanja prahova koji zahtevaju kraće vreme sinterovanja, manjeg utroška energije, ali i u pogledu udela prisutnih sekundarnih faza i krajnje gustine nakon sinterovanja.

Uprkos određenim poboljšanjima u odnosu na SSR, sve metode u tečnoj fazi imaju svojih nekih nedostataka, a najčešće se to svodi na otežanu kontrolu stehiometrije ako postoji korak ispiranja ili nemogućnost uklanjanja sekundarnih faza.

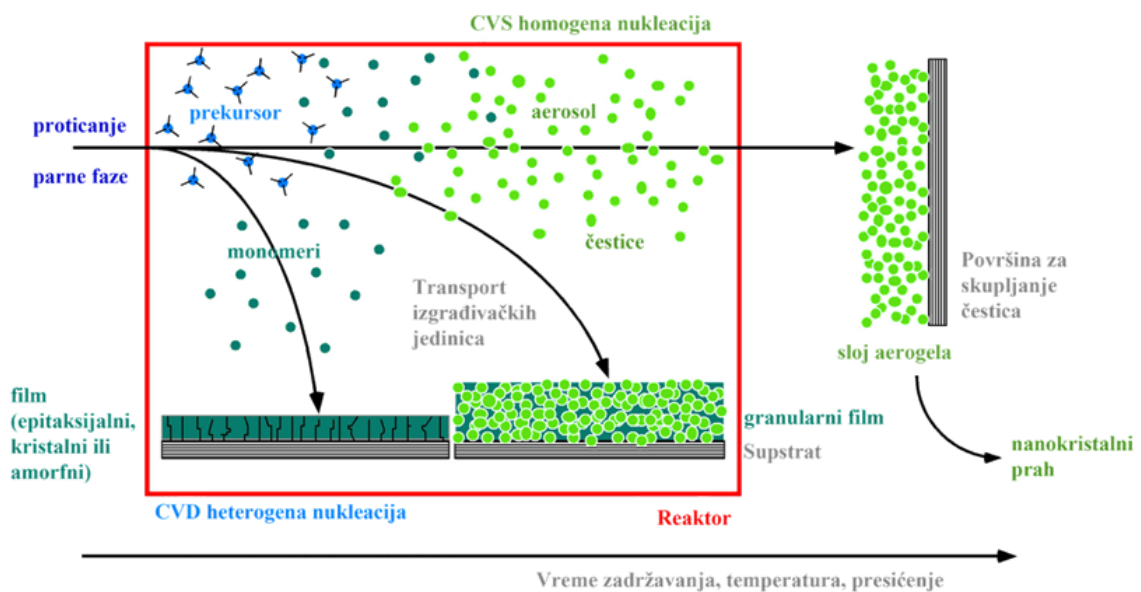
Treba napomenuti da je sinteza lantan-galata u gasnoj fazi praktično neistražena oblast, a u literaturi postoji veoma malo podataka o korišćenju ovih metoda i sve se svodi na par radova o nanošenju tankih filmova metodom *Atomic Layer Epitaxy* (ALE) [55–57]. Sinteza prahova u gasnoj fazi se generalno može podeliti na procese u kojima nema hemijske reakcije i na one u kojima do stvaranja čestica dolazi u hemijskoj reakciji dva reaktanta [58].

U prvom slučaju je reč o isparavanju prekursora i njegovom prevođenju u parnu fazu, nakon čega sledi kondenzacija, pri čemu se stvaraju čestice praha. Ova dva procesa isparavanja i kondenzacije ne uključuju hemijsku reakciju, već se tu radi isključivo o fizičkim procesima.

Drugi način podrazumeva reakciju dva ili više reaktanata koji se nalaze u gasnoj/parnoj fazi, usled čega dolazi do homogene nukleacije i nastajanja čestica sintetisanog praha. Kao jednu od industrijski najznačajnijih metoda dobijanja keramičkih prahova ovde treba navesti sintezu prahova sagorevanjem u plamenu, koja svoje korene vuče još iz daleke prošlosti i dobijanja crnog pigmenta od strane starih Kineza [58]. Veliki broj tehnika sinteze u gasnoj fazi je izveden iz metoda nanošenja filmova i prevlaka hemijskom depozicijom iz parne faze (eng. *Chemical Vapour Deposition* — CVD).

2.2.3 Hemijska sinteza u gasnoj fazi

Hemijska sinteza u gasnoj fazi (eng. *Chemical Vapour Synthesis* — CVS) je nastala kao modifikacija CVD metode za nanošenje tankih filmova. Za razliku od CVD metode, gde je veoma važno izbeći uslove u reaktoru koji mogu dovesti do pojave homogene nukleacije i nastajanja pojedinačnih čestica na površini filma (eng. “snowing”), kod CVS metode se favorizuju upravo suprotni uslovi, odnosno visoka temperatura, visoka koncentracija reaktanata i relativno mali protoci gasova [59].



Slika 2.2.4: Šematski prikaz procesa u CVD/ CVS reaktoru

Na slici 2.2.4 su šematski prikazani različiti procesi koji su mogući u CVD/ CVS reaktoru i režimi u kojima reaktor može da radi, a što se kontroliše pažljivim izborom procesnih parametara. Zbog ovako velikog broja reakcija koje mogu simultano da se odigravaju, kontrola procesa mora biti veoma precizna, a optimizacija je neohodna da bi se dobili prahovi željenih osobina.

Ono što je vrlo bitno kod CVS-a je kvalitet samih prahova koji se mogu dobiti ovom metodom. Uglavnom su to slabo aglomerisani nanoprahovi, velike specifične površine, visokog stepena čistoće i kristaličnosti. Ovom metodom je moguće sintetisati veliki broj različitih keramičkih prahova kao što su oksidi (Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2), karbidi (SiC , TiC), nitridi (Si_3N_4 , TiN), perovskiti (SrTiO_3 , SrZrO_3 , YCrO_3), kao i keramički kompoziti i dopirani nanokristalni prahovi [60–75].

Mane su svakako mali prinosi u odnosu na teorijski i vrlo teška kontrola hemijskog sastava i stehiometrije. U literaturi se kao moguće rešenje za ove probleme CVS metode navodi upotreba CO_2 -lasera pri isparavanju čvrstih prekursora [73, 74]. Prednost korišćenja ovog lasera je što je njegova talasna dužina $10,6\ \mu\text{m}$, a što odgovara vibracijama $\text{C}=\text{O}$ veze u većini organometalnih jedinjenja koja se koriste kao prekursori. Ovo

omugaćava dobru absorpciju energije laserskog zračenja i ujednačeno i simultano isparavanje svih čvrstih jedinjenja prisutnih u prekursorskoj smeši [73].

Za dobijanje perovskitnog lantan-galata je neophodno da odnos $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$ bude tačno 1:1 jer se u suprotnom može desiti da nastanu neke druge oksidne faze. Na osnovu ravnotežnih dijagrama dvokomponentnog sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dobijeno je da u slučaju da je odnos 2:1 u korist lantana, favorizovana će biti reakcija nastanka monokliničnog lantan-galata ($\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$), a ako je odnos manji od jedan ili negde između 1 i 2 nastajace čvrsti rastvori početnih oksida i lantan-galata [76, 77]. Sve navedeno ukazuje na to da je prilikom sinteze LaGaO_3 pomoću CVS metode neophodno voditi računa o količini oba prekursora u reaktoru kako bi se dobio željeni stehiometrijski odnos za sintezu perovskita, a to se može postići upotrebom laserskog isparivača.

POGLAVLJE 3

EKSPERIMENTALNI DEO

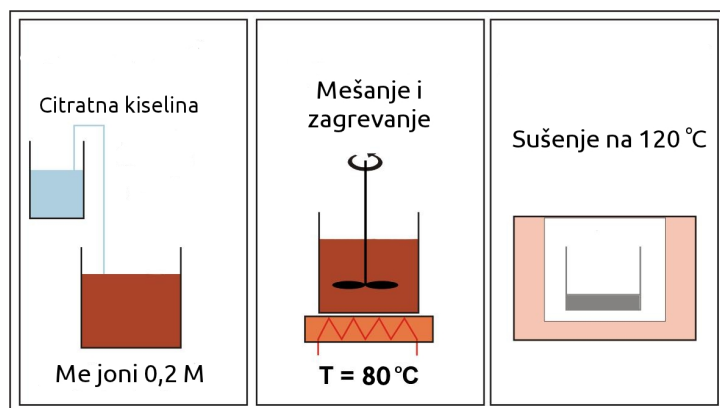
Za sintezu prahova lantan-galata u ovoj doktorskoj disertaciji primenjene su dve metode, jedna u tečnoj fazi — citratna sol-gel metoda, i druga u gasnoj fazi — hemijska sinteza u gasnoj fazi. Nakon sinteze, dobijeni prahovi su kalcinirani, a zatim oblikovani pomoću jednoosnog presovanja. Presovani uzorci su sinterovani u cilju dobijanja guste keramike sa svojstvima jonski provodnog elektrolita.

U daljem tekstu ovog poglavlja biće dat detaljan opis eksperimentalnih uslova koji su korišćeni prilikom izvođenja sinteza, kao i temperaturni režimi kalcinacija i sinterovanja. Takođe, biće ukratko opisane primenjene metode karakterizacije sintetisanih i kalciniranih prahova, kao i sinterovane keramike na bazi lantan-galata.

3.1 Citratna sol-gel sinteza

Citratna sol-gel metoda sinteze lantan-galata je u suštini modifikovana *Pechini* sinteza, gde se kao metalni prekursori koriste uglavnom hidratirani nitrati metala, a za želiranje se upotrebljava citratna (limunska) kiselina. Odstupanje od klasične *Pechini* metode je u tome što se ne dodaje etilen-glikol, čime se značajno smanjuje udeo organskih primesa nakon sinteze, a samim tim se poboljšavaju karakteristike nastalih prahova.

U ovom radu su korišćeni $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haen), $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Fluka), kao i limunska kiselina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZORKAPharma). Sintetisan je čist LaGaO_3 (LG), ali i prahovi kod kojih je deo lantana supstituisan stroncijumom, a deo galijuma magnezijumom: $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ i $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, gde je $x = 0,10, 0,15$ ili $0,20$ (uzorci L85G85, L90G80, L85G80 i L80G80, slika 3.2.3). Takođe, pripremljeni su i uzorci kod kojih je izvršena parcijalna supstitucija magnezijuma sa niklom ili kobaltom: $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$, gde je $M = \text{Ni}$ ili Co , a $y = 0,03$ ili $0,05$ (L85G80N3,



Slika 3.1.1: Šematski prikaz citratne sol-gel sinteze

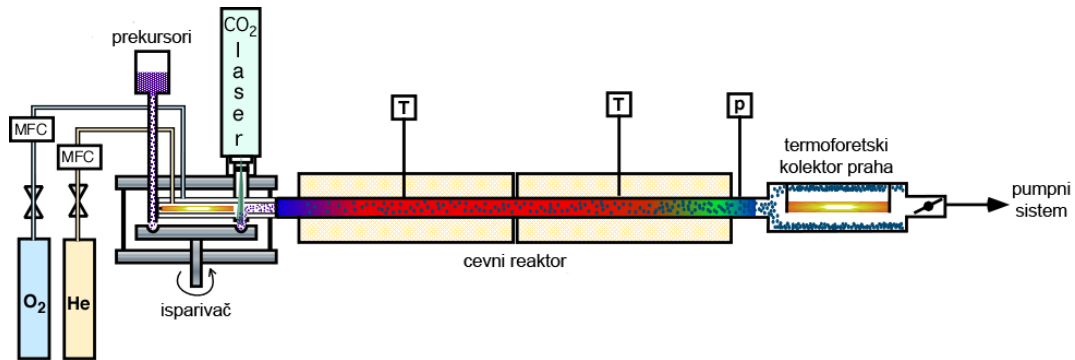
L85G80N5, L85G80C3, L85G80C5, slika 3.2.3). Nitrati su rastvarani u vodi u stehiometrijskom odnosu tako da je koncentracija jona u rastvoru bila 0,2 M, pri čemu je x kod sadržaja vode u Ga-nitratu iznosilo 9, što je određeno pomoću termogravimetrijske analize (BAHR Thermoanalyse STA503). Nakon toga je u rastvor dodavana limunska kiselina u prahu, u molskoj razmeri 2:1 u odnosu na metalne jone u rastvoru. Zatim je rastvor mešan na sobnoj temperaturi 1 čas, zagrevan do 80 °C i dodatno mešan još jedan čas na toj temperaturi. Posle toga je vršeno uparavanje do pojave žuto-braon smolaste mase, koja je sušena na 120 °C preko noći (slika 3.1.1). Na kraju je dobijena penasta supstanca koja je ručno usitnjena i kalcinisana. Kalcinacija je izvođena u cevnoj peći sa brzinom zagrevanja od 1 °C/min do 270 °C, a zatim sa 5 °C/min do 900 °C sa zadržkom od jednog sata.

Kalcinirani prahovi su ručno sitnjeni u ahatnom avanu da bi se razbili najveći i najtvrdi aglomerati, a zatim su uniaksijalno presovani u čeličnom kalupu prečnika Ø10 mm, pritiskom od 625 MPa u toku jednog minuta. Sinterovanje presovanih uzoraka je izvođeno sa nekoliko stupanja u visokotemperaturnoj peći (Nabertherm). Prvi stepen je bilo zagrevanje brzinom od 5 °C/min do 500 °C i zadržkom na ovoj temperaturi od sat vremena. Sledeći stepen je bilo zagrevanje sa 10 °C/min do temperature sinterovanja (od 1300 do 1450 °C) i zadržkom od dva časa, nakon čega je u poslednjem stepenu sledilo hlađenje brzinom od 10 °C/min do sobne temperature.

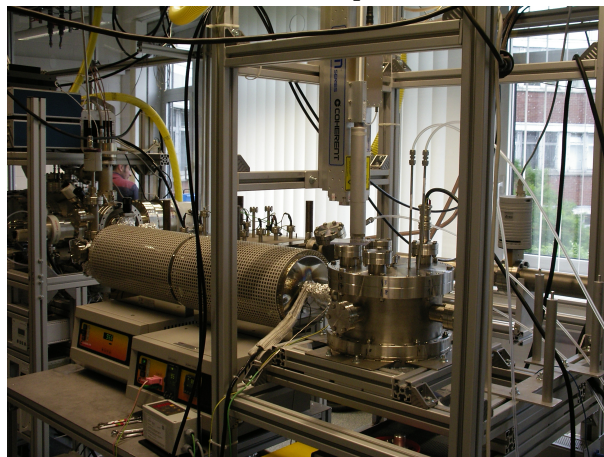
3.2 Hemijska sinteza u gasnoj fazi

U ovom radu za sintezu nanoprahova čistog lantan-galata u gasnoj fazi korišćena je metoda hemijske sinteze u parnoj fazi (eng. *Chemical Vapour Synthesis* - CVS). Ovo je, suštinski, modifikovana metoda hemijske depozicije iz parne faze (CVD), podešena tako da se umesto tankih filmova i heterogene nukleacije favorizuje homogena nukleacija i stvaranje čestica praha.

Kao prekursori su korišćeni acetil-acetonati lantana i galijuma ($\text{La}(\text{acac})_3$,



(a) Šematski prikaz



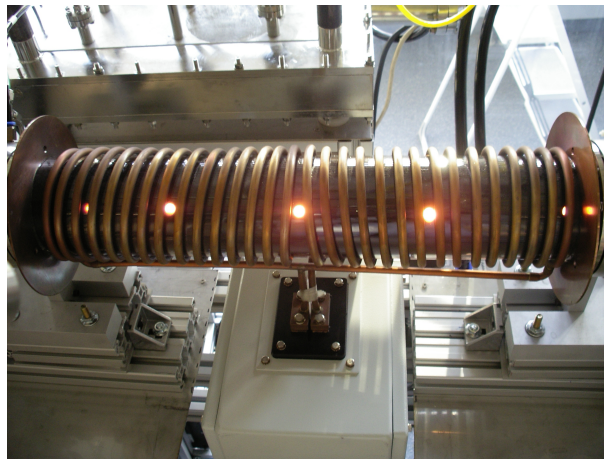
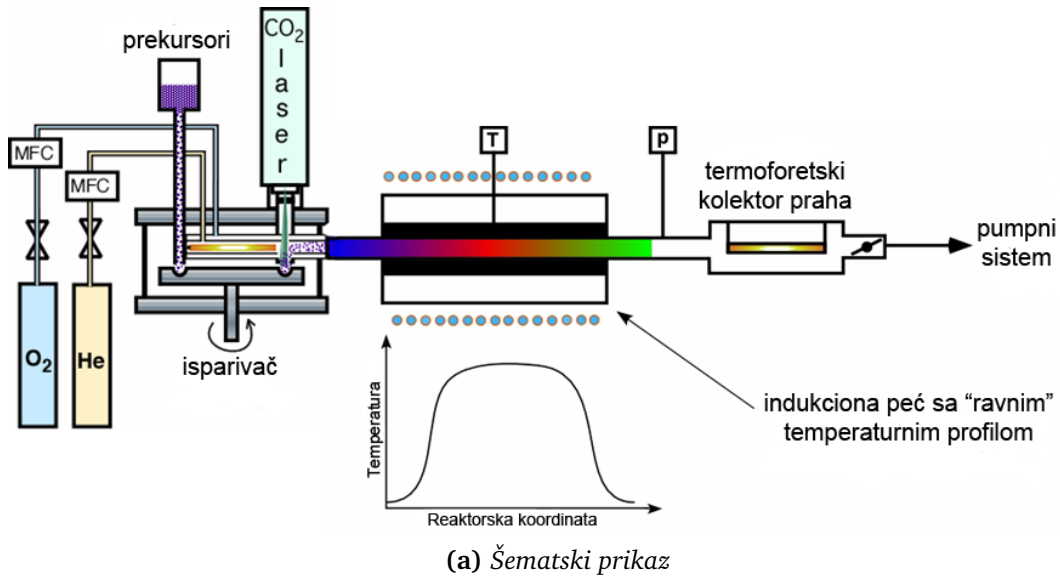
(b) Izgled korišćenog sistema u laboratoriji

Slika 3.2.1: CVS sistem sa dve peći za dobijanje lantan-galata

Ga(acac)₃; Sigma-Aldrich) čija se hemijska formula po nomenklaturi predstavlja kao Me(III)-2,4-pentandionat ($Me=La, Ga$). Pošto se radi o čvrstim prekursorima isparavanje je vršeno pomoću CO₂-lasera, noseći gas je bio helijum (1020 sccm¹), a kiseonik je korišćen kao reaktant (1000 sccm).

Prekursori su pre sinteze odmeravani u željenom odnosu La:Ga i homogenizovani u ahatnom avanu kako bi se postiglo što ujednačenije isparavanje reaktanata. Zatim je tako dobijena smeša ubacivana u sistem za fleš isparavanje pomoću lasera, a pare su dalje transportovane pomoću helijuma. Na ulazu u reaktor uveden je kiseonik, nakon čega je nastala reakciona smeša prolazila kroz vruću zonu cevnog reaktora. U cilju dobijanja LaGaO₃ praha željenih karakteristika ispitivane su različite temperature sinteze nanopraha (800, 900, 1100 i 1300 °C; uzorci LG800, LG900, LG1100 i LG1300, slika 3.2.3). Sintetisani prahovi nošeni strujom gasova su dalje išli u termoforetički kolektor gde su se zadržavali na zidovima, dok je ostatak gasne smeše nastavljao prema filterima i pumpi, odnosno napuštao reakcioni sistem. Apsolutni pritisak u sistemu je održavan pomoću automatskog leptir-ventila i iznosio je 20 mbar. Za zagrevanje reaktora korišćene su dve *Carbolite* peći sa ravnom grejnom zonom za temperature ≤ 1200 °C (slika 3.2.1), odnosno sistem za indukciono zagrevanje visokofrekventnom strujom sa

¹sccm - standardni kubni centimetar



Slika 3.2.2: CVS sistem sa visokofrekventnim generatorom (HF) i SiC susceptorom umesto peći

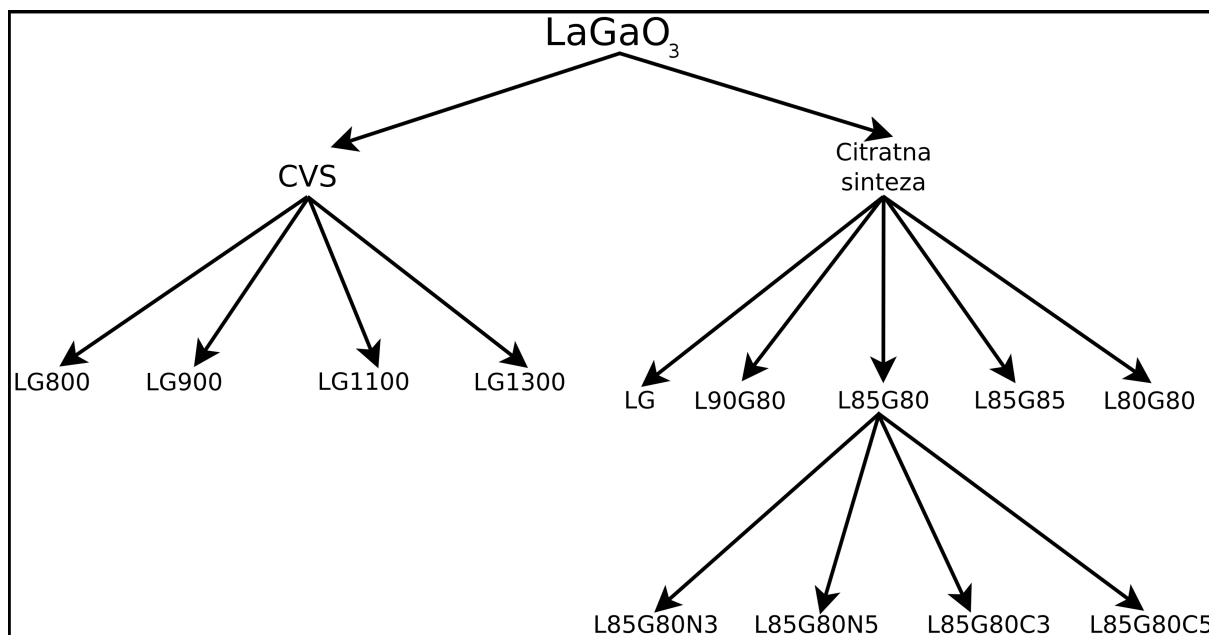
SiC susceptorom za temperaturu 1300 °C (slika 3.2.2).

Kalcinacija sintetisanih prahova je vršena u cevnim pećima sa brzinom od 5 °C/min do krajnje temperature (od 500 do 1000 °C) gde je zadržka bila sat vremena. Uzorak LG800 je korišćen za ispitivanje sinterabilnosti CVS prahova tako što je prethodno kalcinisan na 700 °C/1h, a zatim uniaksijalno presovan u čeličnom kalupu prečnika Ø10 mm, pritiskom od 500 MPa u toku pet minuta.

Presovani uzorci su predsinterovani na 1200 °C/1h, a režim zagrevanja je bio sledeći:

- do 500 °C brzinom zagrevanja od 5 °C/min sa zadržkom 1 sat;
- od 500 ° do 1200 °C brzinom zagrevanja od 10 °C/min sa zadržkom 1 sat;
- od 1200 °C do sobne temperature sa 10 °C/min.

Tako dobijeni keramički uzorci su dodatno sinterovani na višim temperaturama po 1 sat, a brzina zagrevanja od sobne do krajnje temperature je bila 10 °C/min.



Slika 3.2.3: Šematski prikaz označavanja uzoraka

Označavanje uzoraka

Način označavanja sintetisanih prahova koji je korišćen za obe metode sinteze prikazan je na slici 3.2.3. Prahovi su označavani prema udelu lantana i galijuma u odnosu na čist, perovskitni LaGaO_3 čija je oznaka bila LG, a dodatne oznake su objašnjene u nastavku.

Svi prahovi dobijeni CVS metodom su po svom sastavu bili čist lantan-galat, a broj pored oznake LG označava temperaturu reaktora u toku sinteze. Na primer, uzorak LG800 označava prah dobijen CVS metodom na temperaturi od 800°C .

Uzorcima sa stroncijumom i magnezijumom su označavani prema hemijskom sastavu u odnosu na LaGaO_3 tako što su dodati procentni udeli lantana i galijuma na A, odnosno B mestu u perovskitnoj strukturi. Tako je uzorak sa 10 at.% Sr (90 at.% lantana na A mestu) i 20 at.% Mg (80 at.% galijuma na B mestu) označen kao L90G80.

Kobalt i nikl su dodavani umesto odgovarajućeg dela magnezijuma u uzorku L85G80, a oznake daju količinu dodatog jona na B atomsko mesto. Na primer, uzorak u kome je 3 at.% magnezijuma zamenjeno sa isto toliko nikla je bio L85G80N3, a onaj kod koga je dodato 5 at.% kobalta označen je kao L85G80C5.

3.3 Metode karakterizacije

Za ispitivanje strukturnih i funkcionalnih karakteristika dobijenih prahova i sintrovane keramike u ovom radu su korišćene sledeće metode:

1. Rentgenostruktorna analiza, XRD;
2. *Fourier*-transformisana infracrvena spektroskopija, FTIR;
3. Termička analiza, DTA/TG i DSC/TG;
4. Skening elektronska mikroskopija, SEM;
5. Transmisiona elektronska mikroskopija, TEM;
6. Energetska disperziona spektroskopija, EDS;
7. Niskotemperaturna adsorpcija azota;
8. Impedansna spektroskopija, IS.

Rentgenostruktorna analiza

Difrakcija rentgenskog zračenja (eng. *X-Ray Diffraction*, XRD) je jedna od najzastupljenijih metoda u ispitivanju strukture materijala. To je neinvazivna metoda koja se zasniva na principu rasipanja elektromagnetnog zračenja prilikom interakcije sa objektima čije su dimenzije istog reda veličine kao i talasna dužina datog zračenja. Ako se pri kretanju elektromagnetnog talasa kroz materijal zadovolji *Bragg-ov zakon*:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

gde su:

n - red difrakcije;

λ - talasna dužina zračenja, [nm];

d - međuravansko rastojanje u kristalnoj rešetci, [nm];

θ - upadni ugao zraka;

dolazi do pojave pozitivne interferencije koja se naziva difrakcija. Talasna dužina rentgenskog zračenja je istog reda veličine kao i međuravanska rastojanja u kristalnoj rešetci materijala (oko 0,1 – 1 nm), tako da će X-zraci koji prolaze kroz kristal difraktovati, što se može pratiti na foto-osetljivom zaklonu ili, u novije vreme, pomoću odgovarajućeg detektora.

XRD je pre svega kvalitativna metoda, jer daje sliku o prisutnim fazama u materijalu, budući da svaka faza ima specifičan raspored i rastojanje kristalnih ravni, te tako i jedinstven difrakcioni "otisak". Međutim, korišćenjem određenih matematičkih modela, rezultati rentgenostrukturne analize mogu dati i informacije o udelima prisutnih faza i veličini kristalita u višefaznim i polikristalnim materijalima.

U ovom radu je korišćeno Cu-K α zračenje talasne dužine $\lambda = 0,15406$ nm na dva uređaja, Philips PW 1050 i PANalytical X'Pert PRO, sa korakom od 0,03°/s u rasponu 2θ od 20 do 80°.

Fourier-transformisana infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija je metoda koja se zasniva na činjenici da atomi osciluju oko ravnotežnog položaja u molekulima, a da se frekvencije ovih oscilacija, odnosno odgovarajući talasni brojevi, nalaze u opsegu $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, što odgovara dalekom i srednjem opsegu infracrvenog zračenja (eng. *infrared*, IR). Kada se frekvencija oscilacije atoma poklopi sa frekvencijom propuštenog infracrvenog zračenja koje prolazi kroz molekul, doći će do rezonancije i posledične apsorpcije tog zračenja. Propuštanjem IR zračenja u širem opsegu frekvencija i merenjem intenziteta propuštenog zračenja dobija se transmisioni spektar ispitivanog molekula sa koga se mogu identifikovati prisutne aktivne pojedinačne veze atoma.

Spektri se mogu dobiti merenjem transmisije svake pojedinačne frekvencije korišćenjem izvora monohromatskog zračenja ili monohromatora, što predstavlja metodu skenirajuće (disperzione) spektroskopije. U novije vreme se međutim sve više koristi *Fourier*-transformisana infracrvena spektroskopija (FTIR). Ona se zasniva na korišćenju Mikelsonovog (eng. *Michelson*) interferometra, koji omogućava simultano propuštanje celog opsega IR zračenja kroz uzorak, i računara, koji koristi *Fourier* transformacije da bi odredio prisutne frekvencije i intenzitet propuštenog zračenja. Prednosti FTIR metode su velika brzina i tačnost, kao i mala količina uzorka potrebna za merenje.

Za karakterizaciju sintetisanih i kalciniranih prahova, kao i prekursora $\text{La}(\text{acac})_3$ i $\text{Ga}(\text{acac})_3$, korišćen je uređaj Nicolet-Nexus 670 FTIR u opsegu talasnih brojeva od $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Uzorci su mešani sa prahom KBr i ručno presovani da bi se dobile tablete koje su zatim korišćene prilikom ispitivanja.

Termička analiza

Metode koje prate promenu neke karakteristike ispitivanog materijala sa promenom temperature nazivaju se termičke metode. U ovom radu korišćene su dve suštinski vrlo slične metode – diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna skening kalorimetrija (DSC).

DTA metoda meri promenu temperature ispitivanog i referentnog uzorka sa promenom temperature, dok DSC meri količinu energije potrebnu da se dovede/odvede ispitivanom i referentnom uzorku da bi im temperatura ostala ista. U oba slučaja može se izračunati promena entalpije nekog procesa iz površine ispod pika koji odgovara tom procesu, tako da su metode komplementarne i rezultati se mogu jednostavno upoređivati. Takođe, i kod DTA i kod DSC, može se simultano pratiti i promena mase ispitivanog uzorka sa temperaturom, a ta metoda se naziva termogravimetrija (TG).

DTA/TG uređaj korišćen u ovom radu bio je Bahr Termoanalyse STA503. Brzina zagrevanja je bila $10\text{ °C}/\text{min}$ u temperaturnom intervalu od 20 do 1000 °C u protočnoj vazdušnoj atmosferi. Za simultanu DSC/TG analizu korišćen je uređaj TA Instruments SDT Q600. Ispitivanje je rađeno u azotnoj atmosferi sa brzinom zagrevanja $20\text{ °C}/\text{min}$

od sobne temperature do 1000 °C.

Skening elektronska mikroskopija

U elektronskoj mikroskopiji koriste se visokoenergetski snopovi elektrona za ispitivanje uzoraka. Kod skening elektronske mikroskopije, prilikom interakcije ubrzanih elektrona iz izvora i atoma na površini uzorka, dolazi do izbijanja elektrona iz atomskih orbitala, tzv. sekundarnih elektrona, koji se zatim detektuju i daju sliku površine. Takođe, SEM može da radi i u *backscattered* režimu, pri čemu se detektuju visokoenergetski elektroni iz prvobitnog upadnog snopa koji su se elastično odbili od atoma površine. Ovaj režim može da posluži za ispitivanje hemijskog sastava površine jer je broj odbijenih elektrona proporcionalan atomskom broju atoma na površini uzorka i najčešće se koristi simultano sa EDS metodom o kojoj će više reči biti nešto kasnije. Tipično maksimalno uvećanje SEM-a može da ide od 100 000 do 500 000 puta, a noviji uređaji čak i do 750 000 puta, što daje približno rezoluciju od 1 do 2 nm.

Za ispitivanje mikrostrukture u ovom radu korišćen je JEOL JSM 6460LV skening elektronski mikroskop. Kalcinirani prahovi i sinterovani uzorci kod kojih je posmatran svež lom su samo zalepljeni za nosače posle čega su prevučeni zlatom. Za posmatranje površine, uzorci su prethodno brušeni i polirani, a zatim termički nagrizeni. Termičko nagrizenje je vršeno u peći brzinom zagrevanja od 10 °C/min do 1300 °C, gde je zadržka bila 30 minuta, posle čega je sledilo hlađenje sa 10 °C/min do sobne temperature. Izuzetak je samo sinterovani uzorak dobijen iz CVS praha koji nije termički nagrizen.

Transmisiona elektronska mikroskopija

Za razliku od skening mikroskopa, transmisioni mikroskop detektuje i koristi elektrone koji prođu kroz ispitivani uzorak, tako da je uzorak postavljen između izvora elektrona i detektora. Zbog toga se kod TEM-a koriste još veći naponi za ubrzavanje elektronskog snopa (200–300 kV) nego što je to slučaj kod SEM-a (oko 20 kV), ali uvećanja ovog mikroskopa mogu da budu i do nekoliko miliona puta, a rezolucija gotovo na atomskoj skali. Takođe, priprema uzorka za transmisionu mikroskopiju je mnogo komplikovanija jer uzorci moraju biti izuzetno tanki kako bi elektroni mogli da prođu. Kao i kod skening mikroskopije, TEM se može simultano koristiti sa EDS-om za ispitivanje hemijskog sastava uzoraka. Ono što je karakteristično za transmisioni mikroskop je što se može dobiti i informacija o kristalnoj strukturi materijala, budući da visokoenergetski snop elektrona može da difraktuje od kristalnih ravni, slično rentgenskoj difrakciji, i tako omogućiti kristalografska ispitivanja.

Transmisioni elektronski mikroskop Philips Tecnai F20, opremljen spektroskopom za energetski disperziono rentgensko zračenje (EDS), je korišćen za ispitivanje nanoprahova lantan-galata. Radni napon za ubrzanje elektrona bio je 200 kV. Prahovi za analizu su suspendovani u etanolu pomoću ultrazvučnog štapa u toku 30 s radi pravljenja

stabilne suspenzije. Zatim je suspenzija špricom prenetna na TEM mrežicu od nikla i ostavljena da se osuši.

Energetska disperziona spektroskopija

Princip na kome se zasniva EDS metoda je merenje intenziteta X-zraka koji se emituju kada elektroni prelaze sa više na nižu atomsku orbitalu. Naime, kada se atom izloži nekom visokoenergetskom zračenju, kao što su na primer snopovi elektrona u elektronskim mikroskopima, može doći do izbijanja elektrona iz unutrašnjih atomskih orbitala pri čemu nastaje šupljina. Prilikom popunjavanja ovih šupljina, elektroni iz viših orbitala prelaze na upražnjena mesta na nižim orbitalama pri čemu se emituje energija u vidu X-zraka. Pošto svaki atom ima jedinstven raspored atomskih orbitala, energija koja se emituje prilikom prelaska elektrona između dve orbitale biće karakteristična za taj atom, što omogućava razlikovanje pojedinačnih elemenata, odnosno, može se koristiti za elementarnu hemijsku analizu. Najčešće se ova metoda kombinuje sa elektronskom mikroskopijom tako što se u mikroskop doda EDS detektor. Mana ove metode je njena relativno velika greška, odnosno mala rezolucija i tačnost, pa se češće koristi kao kvalitativna nego kao kvantitativna metoda analize.

Niskotemperaturna adsorpcija azota

Adsorpcija je proces u kome se atomi, joni i molekuli gasa ili tečnosti (adsorbenta) vezuju za površinu čvrstog materijala (adsorbata). U zavisnosti koje sile su odgovorne za adheziju razlikuju se fizisorpcija (*van der Waals*-ove sile) i hemisorpcija (hemijska veza, najčešće kovalentna). Adsorpcione karakteristike nekog materijala su opisane adsorpcionom izotermom koja predstavlja matematički model procesa adsorpcije na konstantnoj temperaturi. U praksi se za ispitivanje površinskih karakteristika i poroznosti materijala najčešće koristi niskotemperaturna adsorpcija azota i *Brunauer-Emmett-Teller* teorija (BET).

U ovom radu su metodom niskotemperaturne adsorpcije azota karakterisani uzorci nanoprahova lantan-galata. Prahovi su degasirani u vakuumu na temperaturi 200 °C u trajanju od 10 časova i ispitivani na uređaju Micrometrics ASAP 2000. Ukupna zapremina pora određena je iz desorpcione izoterme pri $p/p_0 = 0,998$, raspodela pora na osnovu desorpcione izoterme po metodi BJH, dok je zapremina mikropora određena primenom *Dubinina*-ove metode.

Impedansna spektroskopija

Pojam impedanse (Z) je uveden krajem XIX veka i označavao je odnos električnog napona i struje u kolima sa naizmeničnom strujom. Impedansa, dakle, predstavlja električni otpor u kolima sa naizmeničnom strujom i pored intenziteta sadrži i fazu, odnosno fazni pomeraj električne struje u odnosu na napon. S obzirom da se najčešće predstavlja

kao kompleksan broj, impedansa se negde spominje i kao kompleksna otpornost mada je to dosta uprošćen prikaz, iako i otpor i impedansa imaju istu SI jedinicu - om [Ω].

Impedansna spektroskopija (IS) predstavlja metodu u kojoj se meri impedansa materijala kada se nađe u kolu naizmjenične struje, odnosno, meri se vrednost kompleksne impedanse u zavisnosti od frekvencije naizmjenične struje. Rezultati IS se predstavljaju u kompleksnom koordinatnom sistemu sa realnom vrednošću impedanse na apscisi i imaginarnom vrednošću na ordinati, što predstavlja tzv. *Cole-Cole* dijagram. Svaka tačka u ovom dijagramu se može predstaviti i vrednošću intenziteta impedanse (moduo kompleksne impedanse, $|Z|$) i faznog pomeraja (θ). Analiza impedansnih spektara se obično vrši pomoću ekvivalentnih kola, fitovanjem dobijenih spektara pomoću karakteristika pretpostavljenih ekvivalentnih kola. U ovom radu je za fitovanje korišćen program ZView 2.

Za merenje impedanse uzorci su prethodno brušeni, da bi se dobila što ravnija površina, na koju je zatim nanošen tanak sloj zlata spaterovanjem, a uslovi su podešeni da se dobije film debljine 50 nm. Sistem za merenje se sastojao iz uređaja Solartron 1260 Impedance Analyzer i peći za zagrevanje uzorka. Za elektrode su upotrebljavane platinske mrežice koje su mehanički bile povezane sa uzorkom u peći. Merenja su vršena u opsegu temperatura od 200 do 600 °C i frekvencija od 0,01 Hz do 1 MHz, pri čemu je upotrebljen napon od 30 mV.

Za izračunavanje provodljivosti korišćena je sledeća jednačina:

$$\sigma = \frac{l}{R_{re} \cdot A} \quad (3.3.1)$$

gde su:

σ – provodljivost u [$S \cdot cm^{-1}$];

R_{re} – realni deo impedanse u [Ω];

l – debljina merenog uzorka u [cm];

A – površina uzorka u [cm^2].

POGLAVLJE 4

REZULTATI

U ovom poglavlju će biti data većina eksperimentalno dobijenih rezultata nastalih tokom izrade ove doktorske disertacije. Prvo je predstavljena strukturna analiza sintetisanih prahova i sinterovane keramike, a veća pažnja će biti posvećena upoređivanju dve metode sinteze u pogledu njihovih mogućnosti za dizajniranje sastava i mikrostrukture keramike za upotrebu u IT-SOFC sistemima. U drugom delu poglavlja akcenat je stavljen na uslove dobijanja jonski provodnog elektrolita na bazi perovskitnog LaGaO_3 i njegove osobine, pre svega jonsku provodljivost.

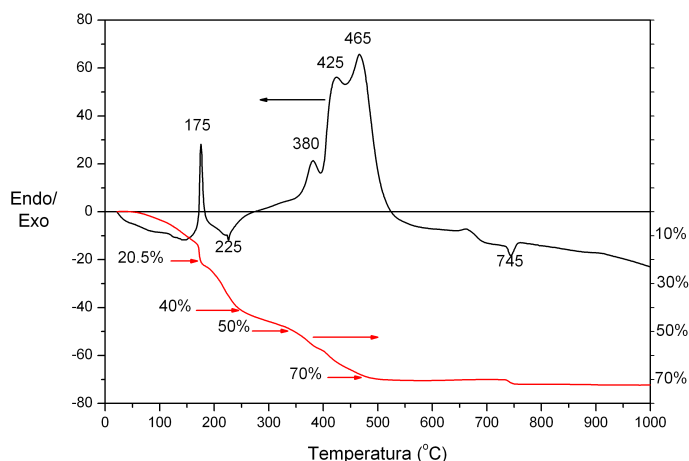
4.1 Sinteza praha i dobijanje LaGaO_3 keramike

4.1.1 Citratna sol-gel sinteza

Sintetisani i kalcinirani prahovi

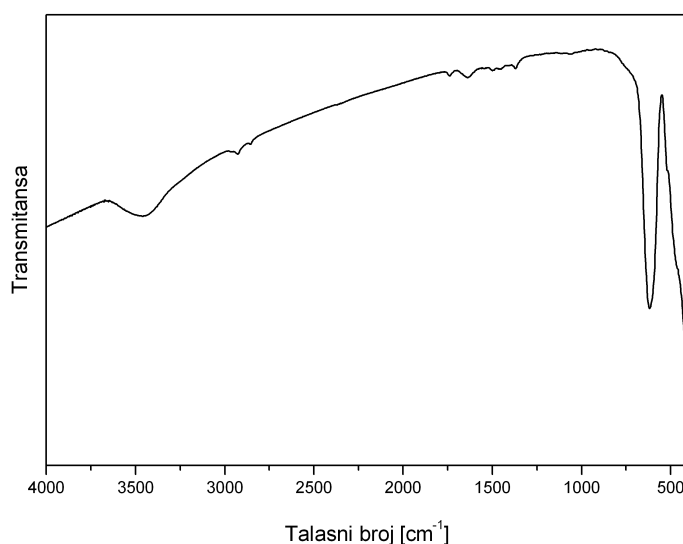
Na slici 4.1.1 su prikazani rezultati DTA/TG analize za sintetisan uzorak LG. Prvi pik na $175\text{ }^\circ\text{C}$ se može pripisati urušavanju strukture gela i sagorevanju organskih jedinjenja zaostalih posle sinteze. Sledeći termički efekat je vidljiv na $225\text{ }^\circ\text{C}$ i može se povezati sa izdvajanjem vezane vode pri čemu je gubitak mase oko 20 wt%. Tri egzotermna pika između 380 i $465\text{ }^\circ\text{C}$, koja su praćena gubitkom mase od oko 30 wt%, su najverovatnije posledica razgradnje nitrata i izlaska gasova iz praha, kao i blagi egzotermni pik vidljiv na $\approx 660\text{ }^\circ\text{C}$. Poslednji pik na $745\text{ }^\circ\text{C}$ praćen je vrlo malim gubitkom mase i verovatno je posledica kristalizacije, pri čemu dolazi do razgradnje karbonata i izlaska ugljen-dioksida. Između 745 i $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ne primećuju se dalje promene i može se zaključiti da je završena transformacija sintetisanog gela u prah.

Slika 4.1.2 prikazuje FTIR spektar kalcinisanog LG praha dobijenog citratnom sol-gel sintezom. Traka na 3455 cm^{-1} je karakteristična za OH^- jon, a kao posledica površinski adsorbovane vode. Traka na 1630 cm^{-1} je takođe karakteristična za vezanu vodu.



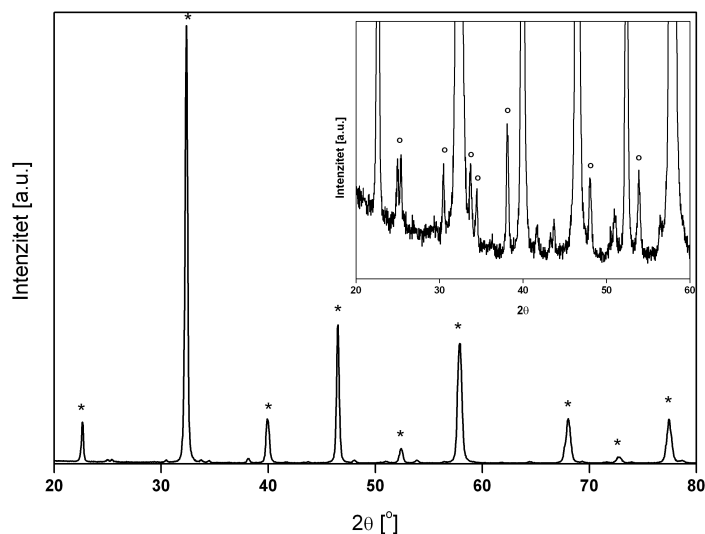
Slika 4.1.1: DTA/TG analiza uzorka LG dobijenog citratnom sol-gel sintezom

Međutim, budući da je prah kalcinisan ova traka je vrlo slaba, što može ukazivati na odstranjivanje vezane vode tokom kalcinacije, a što je u skladu sa ranijom DTA/TG analizom. Ono što je možda i najvažnije su trake u takozvanom *fingerprint* regionu između 400 i 800 cm^{-1} . Treba primetiti da je kod uzorka LG prisutna samo jedna uska traka na 622 cm^{-1} koja odgovara oktaedarski koordinisanom metalnom jonu MO_6 karakterističnom za perovskitnu strukturu.



Slika 4.1.2: FTIR spektar sintetisanog LG praha nakon kalcinacije na 900 °C/1 h

Rezultati rentgenostrukturne analize uzorka LG kalcinisanog na 900 °C/1 h su prikazani na slici 4.1.3. Može se uočiti da je nakon kalcinacije prah kristalan i da je po faznom sastavu kubni lantan-galat (JCPDS 89-4796). Na uvećanom delu slike 4.1.3 primećuje se da su prisutni i pikovi ortorombične faze slabog intenziteta što govori da je ovaj prah najverovatnije mešavina kubne (JCPDS 89-4796) i ortorombične faze (JCPDS 24-1102).



Slika 4.1.3: XRD rezultati LG praha kalcinisanog na 900 °C/1 h (* - kubna faza; o - ortorombična faza)

Sinterovani uzorci

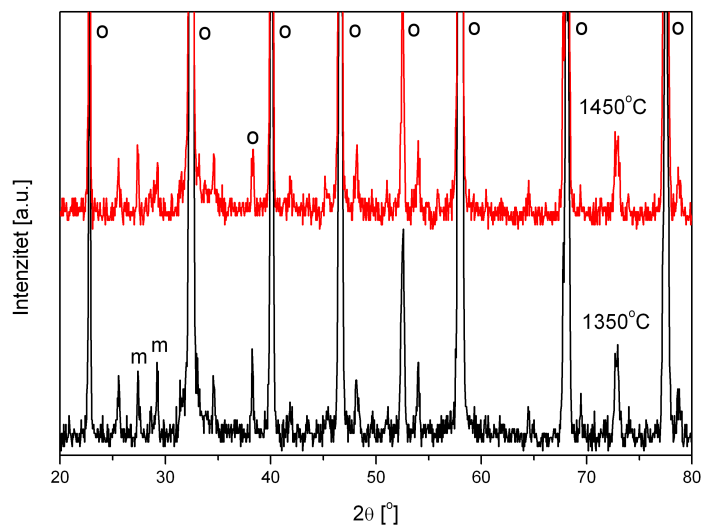
Na slici 4.1.4 dati su rentgenogrami uzorka LG sinterovanog dva sata na temperaturama 1350 i 1450 °C. Da bi se rezultati mogli ispravno tumačiti neophodno je bilo posmatrati rentgenograme samo u oblasti nižih intenziteta jer bi se u suprotnom mogla steći pogrešna slika da je u uzorcima nakon sinterovanja prisutna isključivo jedna faza, a na slici 4.1.4 se jasno mogu videti i pikovi sekundarnih faza nakon sinterovanja. Evidentno je da je dobijena keramika pretežno mešavina kubne i ortorombične faze, sa malim primesama monoklinične $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ faze (JCPDS 53-1108), pri čemu označeni pikovi na slici 4.1.4 predstavljaju refleksije onih ravni koje se poklapaju kod kubne i ortorombične strukture LaGaO_3 .

Jedan od najvažnijih zahteva koji se postavlja pred materijal SOFC elektrolita je mikrostruktura bez otvorene poroznosti ($\rho > 92\%$ teorijske gustine; eng. *theoretical density* — TD), koja onemogućava difuziju gasova kroz materijal. Gustina uzorka LG merena Arhimedovom metodom u vodi je tek 93,2% TD, što je veoma malo s obzirom na tako visoku temperaturu sinterovanja. Za teorijsku gustinu uzeta je vrednost iz odgovarajuće JCPDS kartice za ortorombični lantan-galat.

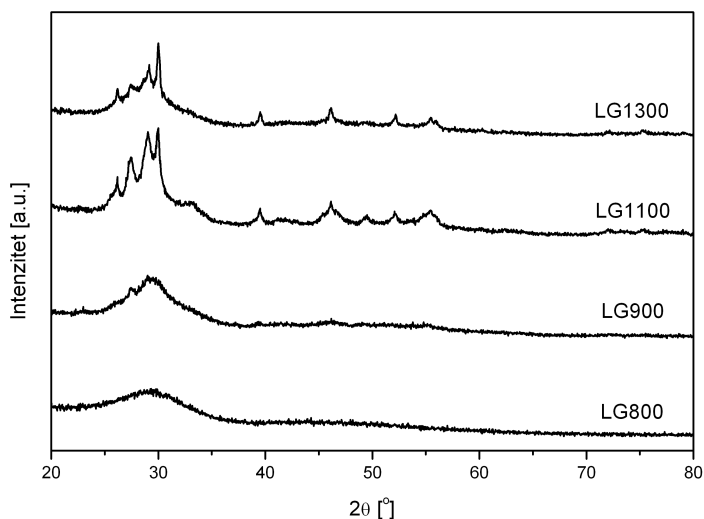
4.1.2 Hemijska sinteza u gasnoj fazi

Sintetisani i kalcinisani prahovi

Nanoprahovi lantan-galata (LaGaO_3) dobijeni su i metodom hemijske sinteze u gasnoj fazi (CVS), a sa ciljem snižavanja temperature sinterovanja u odnosu na prahove dobijene citratnom sol-gel metodom. Oznake ovih uzoraka su date na slici 3.2.3 u eksperimentalnom delu.



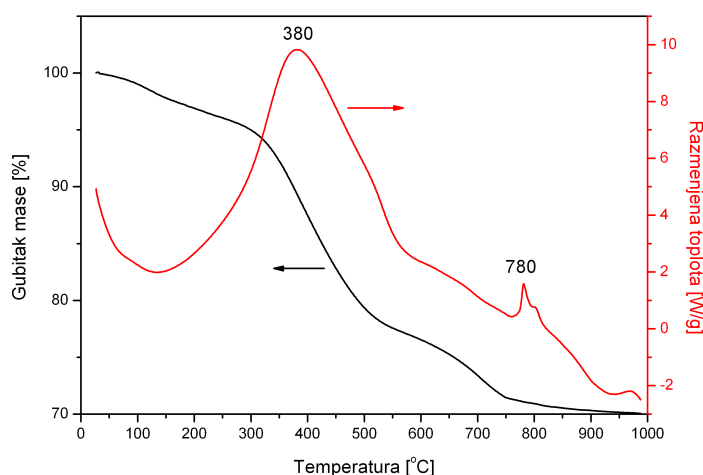
Slika 4.1.4: XRD rezultati uzorka LG nakon sinterovanja na dve temperature (o - ortorombični LaGaO_3 , m - monoklinični $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$)



Slika 4.1.5: XRD rezultati CVS prahova sintetisanih na različitim temperaturama

XRD rezultati CVS prahova sintetisanih na četiri različite temperature prikazani su na slici 4.1.5. Može se jasno primetiti da se kristaličnost povećava sa temperaturom, pri čemu je prah sintetisan na 800 °C nekristalan prema XRD-u. Ono što je takođe vrlo interesantno je da su po faznom sastavu kristalni prahovi (LG1100 i LG1300) smeša monokliničnog $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ (JCPDS 53-1108) i trigonalnog La_2O_3 (JCPDS 05-0602). Ovakav fazni sastav u mnogome odstupa od željenog ortorombičnog LaGaO_3 gde je atomski odnos La:Ga=1:1, što može ukazivati na problem reaktivnosti ili nedovoljne isparljivosti $\text{Ga}(\text{acac})_3$ prekursora.

Pored uticaja na kristaličnost, temperatura je značajno uticala i na prinos, kao i količinu neproreagovalog organskog dela u sintetisanim prahovima. Ovo se može jasno uočiti iz tabele 4.1.1, koja ukazuje da se smanjenjem temperature povećava prinos, ali



Slika 4.1.6: DSC/TG kriva sintetisanog praha LG800

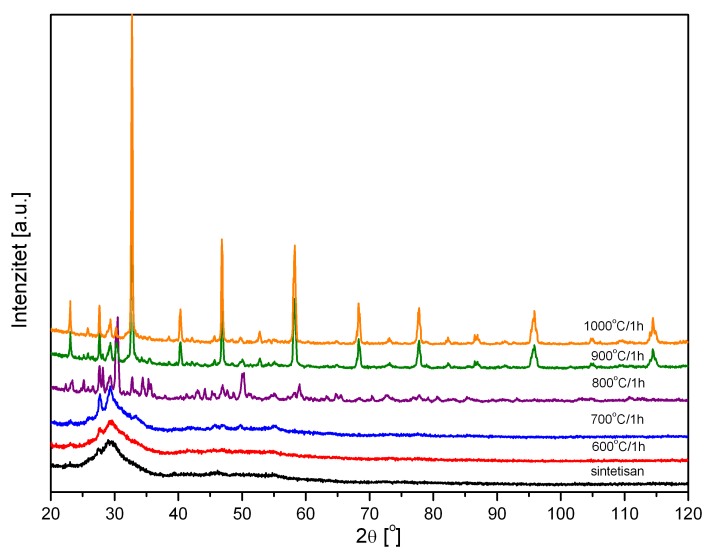
Tabela 4.1.1: Prinos po sintezi i gubici mase nakon kalcinacije na 1000 °C/1 h izraženi u masenim procentima.

Uzorak	Prinos [g/h]	Gubici [wt%]
LG800	5,556	28,04
LG900	5,503	17,51
LG1100	2,787	13,56
LG1300	1,589	-

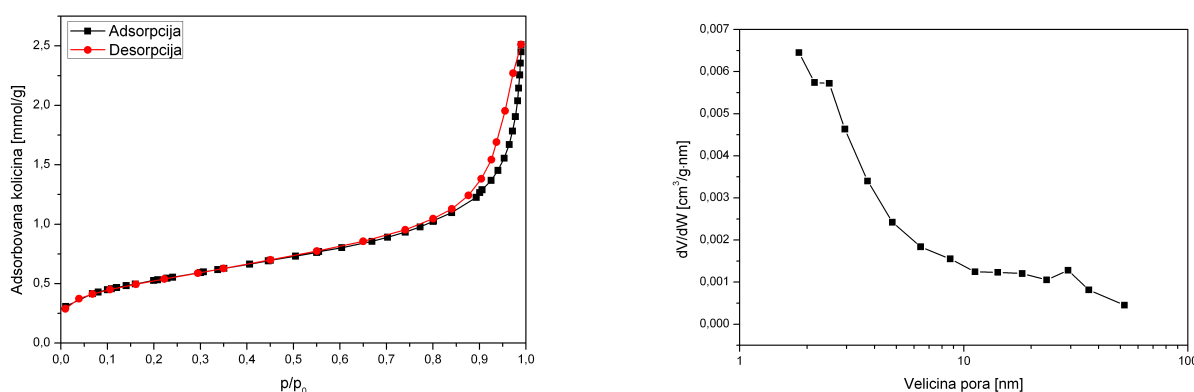
se takođe povećava i gubitak mase nakon kalcinacije, odnosno udeo neproreagovalog prekursora. Tako je gubitak mase kod uzorka sintetisanog na 800 °C skoro 30 wt% i pre sinterovanja je neohodno kalcinisati prah. Sa slike 4.1.6, na kojoj su rezultati DSC/TG analize uzorka LG800 može se zaključiti da je temperatura od 700 °C dovoljna da se ukloni većina organskih primesa u sintetisanom prahu.

Da bi se ispitaio uticaj temperature kalcinacije na kristaličnost praha i rast kristalita urađena je serija kalcinacija na temperaturama do 1000 °C, a kao model je korišćen uzorak LG900. XRD rezultati sintetisanog LG900 i kalciniranih prahova prikazani su na slici 4.1.7. Treba primetiti da je prah nakon kalcinacije na 700 °C/1 h još uvek samo delimično kristalan i da je i dalje prisutna nekristalna faza, dok je nakon kalcinacije na 800 °C/1 h prah skoro u potpunosti kristalan i višefazan. Ovo je u skladu sa rezultatima DSC/TG analize uzorka LG800 prikazanim na slici 4.1.6, jer je na ≈ 780 °C primetan egzotermni pik koji se može pripisati kristalizaciji nekristalne faze.

Na slici 4.1.8 je prikazana adsorpciona izoterma uzorka LG800 kalcinisanog na 700 °C koja po IUPAC klasifikaciji pripada IV tipu izoterme, pri čemu histerezis odgovara H3 tipu. Ovakve izoterme se obično povezuju sa mezoporoznim prahovima koji imaju slabo aglomerisane čestice i značajan udeo mikropora [78]. Specifična površina ovog praha određena BET metodom iznosi 42,7 m²/g, a srednja veličina pora je 8,6 nm. Ovo ukazuje da je temperatura kalcinacije od 700 °C optimalna za dobijanje nanopraha



Slika 4.1.7: XRD rezultati za uzorak LG900 u zavisnosti od temperature kalcinacije



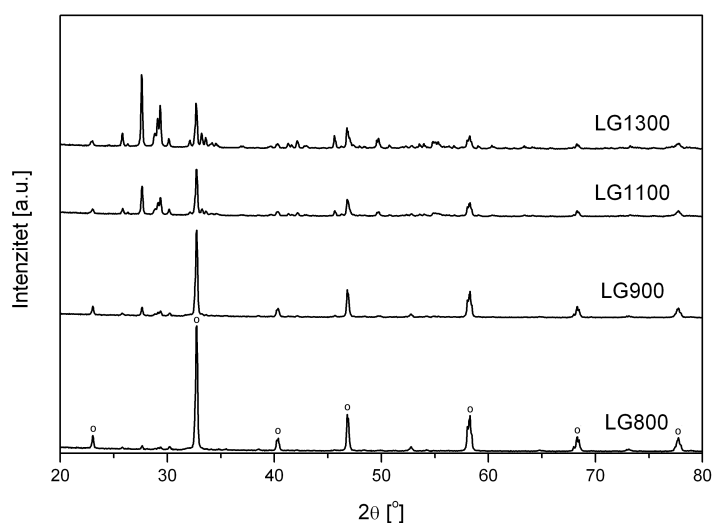
Slika 4.1.8: Adsorpciono-desorpciona izoterma uzorka LG800 kalcinisanog na 700 °C/1 h i raspodela veličina pora dobijena iz desorpcione krive po metodi BJH

uz istovremeno otklanjanje organskih primesa, što sve zajedno može pozitivno da se odrazi na sinterabilnost.

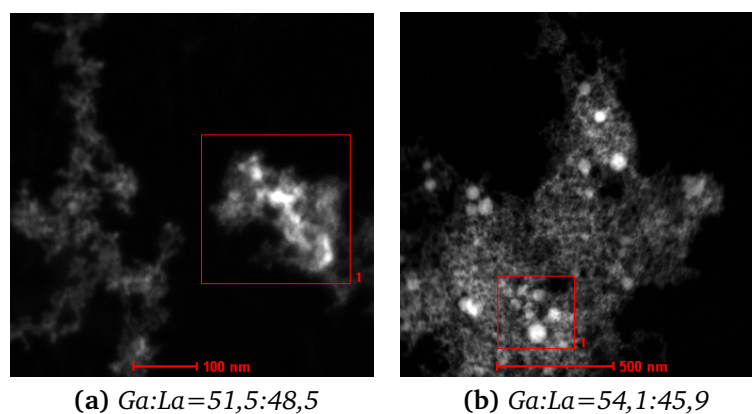
Što se tiče optimizacije faznog sastava, iznenađujući rezultati su dobijeni nakon kalcinacije svih sintetisanih prahova na 1000 °C u toku jednog časa. Kao što se može videti na slici 4.1.9, prah sintetisan na 800 °C nakon kalcinacije je skoro jednofazni ortorombični LaGaO_3 što je i bila željena faza. Ovo upućuje na to da je galijum prekursor pri sintezi na 800 °C izreagovao, ali da zbog brzine reakcije u gasnoj fazi nema dovoljno vremena da se galijum ugradi u kristalnu rešetku i umesto toga ostaje u nekristalnoj fazi. Međutim, posle kalcinacije na 1000 °C, kada se dovede dodatna energija i pruži dovoljno vremena, prisutni joni lantana i galijuma će izreagovati i dati ortorombičnu fazu.

U skladu sa rezultatima rentgenostrukturne analize su i TEM/EDS¹ rezultati na slika-

¹Priloženi snimci nisu transmisioni mikrofografi, već slike dobijene u skening modu TEM-a tokom dobijanja EDS spektra.

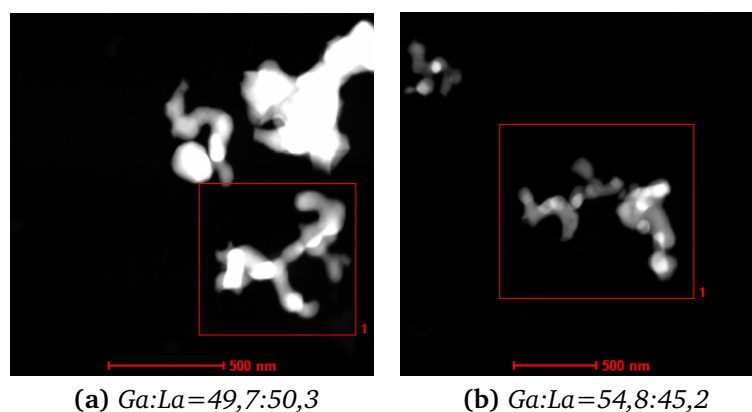


Slika 4.1.9: XRD rezultati sintetisanih CVS prahova nakon kalcinacije na 1000°C/1 h

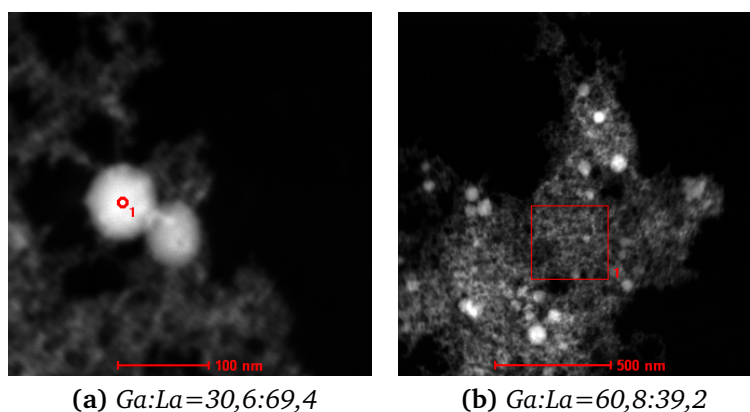


Slika 4.1.10: TEM/EDS snimak sintetisanog praha LG800

ma 4.1.10 i 4.1.11. Udeli jona lantana i galijuma dobijeni fitovanjem EDS spektara su dati ispod svake slike, a može se videti da je njihov odnos približno 1:1 u granicama



Slika 4.1.11: TEM/EDS snimak uzorka LG800 nakon kalcinacije na 1000°C/1 h

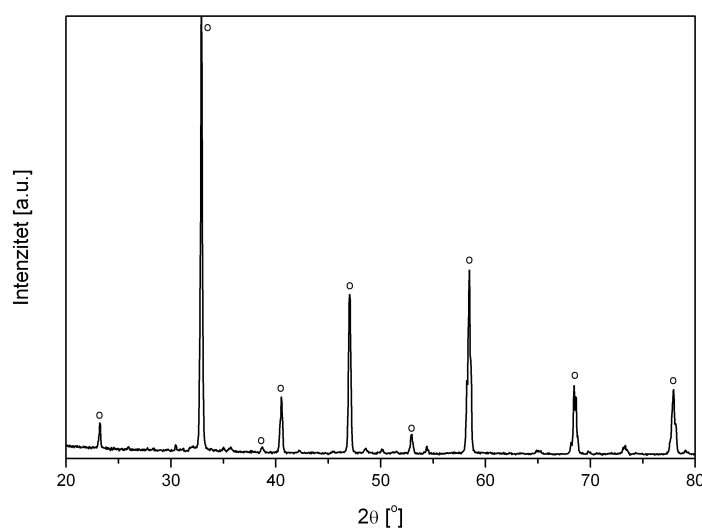


Slika 4.1.12: TEM/EDS snimci dva različita regiona prisutna u sintetisanom uzorku LG800

tačnosti korišćene EDS metode. Ovo samo dokazuje tvrdnju da je galijum prekursor izreagovao, ali da se sam Ga^{3+} jon nalazi u nekristalnoj fazi. Slika 4.1.12 bez sumnje potvrđuje prisustvo dva regiona u sintetisanom prahu, od kojih je jedan bogat galijumom (manje čestice, nekristalne), dok je drugi bogatiji lantanom (veće čestice, verovatno kristalne).

Sinterovani CVS prahovi

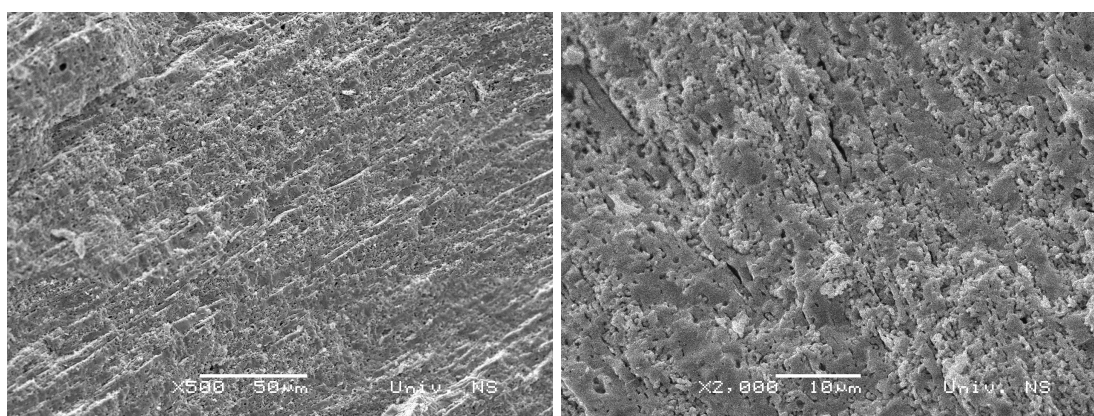
Nakon sinterovanja na $1200\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ urađena je XRD analiza dobijene keramike, a rezultati su prikazani na slici 4.1.13. Može se zaključiti da je primarna kristalna faza u sinterovanom uzorku ortorombični LaGaO_3 , ali da je prisutan i određeni mali udeo sekundarnih faza.



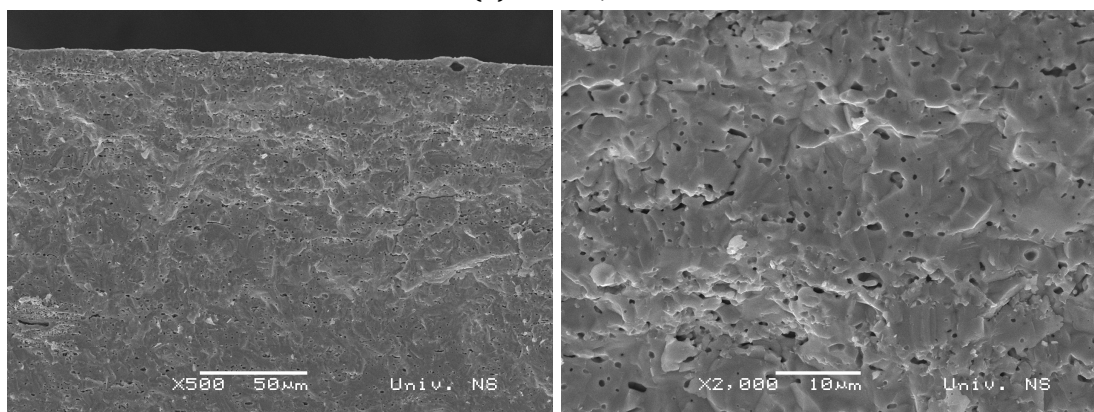
Slika 4.1.13: XRD rezultati uzorka LG800 sinterovanog na $1200\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ (o - ortorombična faza)

Uticaj temperature sinterovanja je vidljiv na SEM mikrografima prikazanim na slici

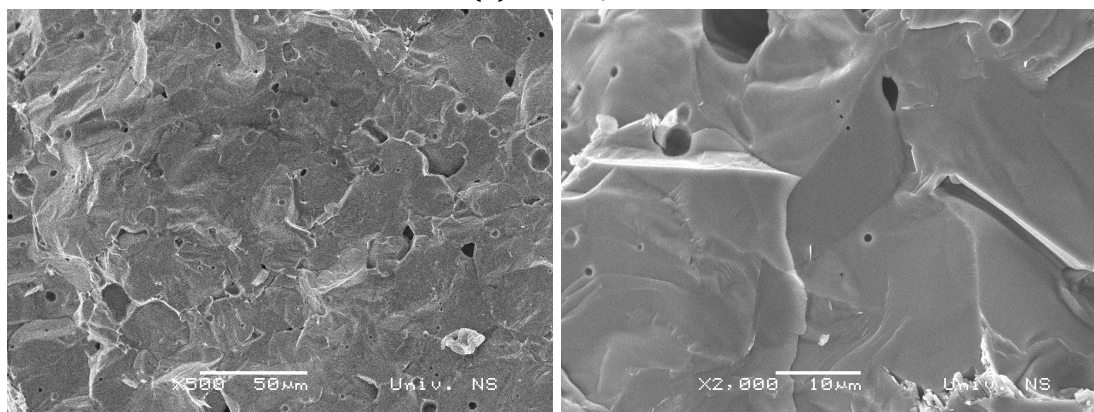
4.1.14. Ako se uporede oblici, udeli i veličina pora prisutnih na datim svežim lomovima, može se primetiti da su na 1300 °C pore zatvorene, što govori da je gustina na ovoj temperaturi iznad 92 % TD što je vrednost koja se obično uzima kao početak zatvaranja pora prilikom sinterovanja i ovde je taj proces evidentno počeo na nižim temperaturama. Ako se ovo uporedi sa temperaturom sinterovanja prahova dobijenih citratnom sol-gel sintezom (1450 °C) evidentna je prednost nanoprahova sintetisanih CVS metodom u pogledu sinterabilnosti i postoji mogućnost snižavanja maksimalne potrebne temperature za čak 100–150 °C.



(a) 1200 °C/1 h

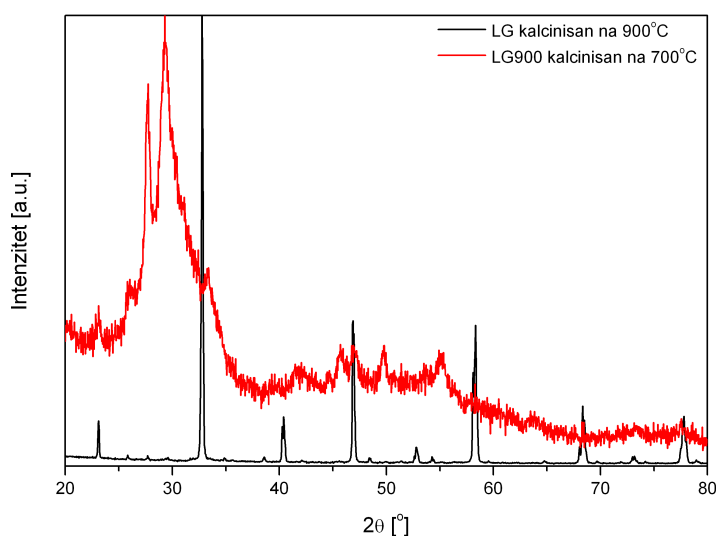


(b) 1300 °C/1 h



(c) 1400 °C/1 h

Slika 4.1.14: SEM snimci svežeg loma uzorka LG800 sinterovanog na različitim temperaturama



Slika 4.1.15: Usporedni prikaz XRD rezultata uzorka LG i LG900 nakon kalcinacije na 900, odnosno 700 °C

Tabela 4.1.2: Rezultati niskotemperaturne adsorpcije azota za prahove dobijene citratnom i CVS metodom nakon kalcinacije.

Uzorak	S_{BET} [m ² /g]	V_{ukupno} [cm ³ /g]	$V_{mikropora}$ [cm ³ /g]	D [nm]
LG800	42,7	0,0787	0,0473	8,6
L85G80	2,46	0,0104	0,003	20,9

4.1.3 Sinteza praha i dobijanje LaGaO₃ keramike — diskusija

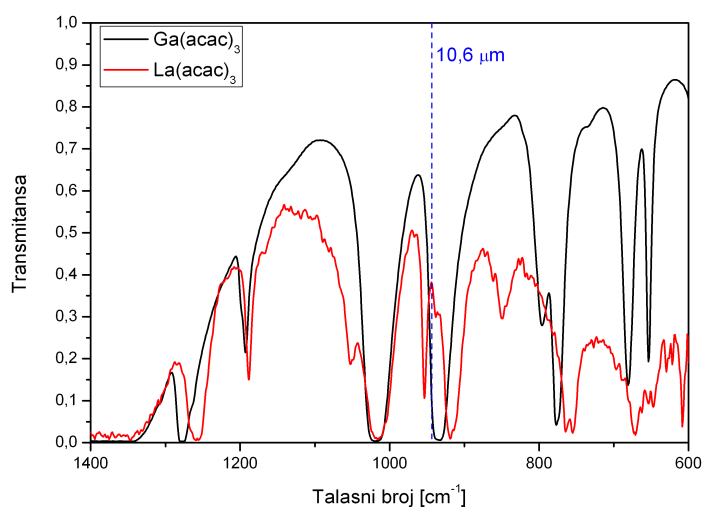
Za dobijanje prahova lantan-galata u ovoj doktorskoj disertaciji korišćene su dve suštinski različite metode. Ono što im je svakako zajedničko je neophodnost kalcinacije prahova nakon sinteze, a pre oblikovanja i sinterovanja. Kao što je prikazano na slikama 4.1.1 i 4.1.6, gubitak mase nakon kalcinacije je približno isti i iznosi ≈ 30 wt%. Ovako velik gubitak mase je posledica zaostalih organskih i neorganskih materija nakon sinteza, koje se moraju ukloniti pre početka sinterovanja, a sa ciljem dobijanja keramike velike gustine. Najveći problem kod ovakvog načina procesiranja sintetisanih prahova, osim očiglednog produžavanja procesa i usložnjavanja, jeste rast kristalita na povišenoj temperaturi. Posledica ovoga može biti smanjenje pogonske sile za sinterovanje usled povećanja veličine čestica, što iziskuje povećanje temperature sinterovanja i produžavanje vremena zadržke na maksimalnoj temperaturi.

Ako se pogledaju XRD rezultati na slici 4.1.15 može se zaključiti da i pored kalcinacije na 700 °C/1 h prah dobijen CVS metodom pokazuje sve karakteristike nanokristalnog praha, dok je prah dobijen citratnom sol-gel sintezom nakon kalcinacije na 900 °C/1 h izuzetno kristaličan i po širini pikova se može videti da su kristaliti relativno veliki. Ovo je i u skladu sa rezultatima niskotemperaturne adsorpcije azota (tabela

4.1.2), koji su pokazali da je specifična površina kalcinisanog CVS praha skoro 20 puta veća od kalcinisanog praha dobijenog citratnom sol-gel sintezom. Pri tome je srednja veličina pora CVS praha 8,6 nm uz veliki udeo mikropora, a kod onog dobijenog u tečnoj fazi srednja veličina pora je 20,9 nm uz veoma široku raspodelu, što dodatno dokazuje nanokristalni karakter praha dobijenog u gasnoj fazi i, s druge strane, prisustvo aglomeracije i velikih čestica kod sol-gel praha.

Još treba primetiti da se po faznom sastavu ova dva praha veoma razlikuju. Uzorak LG nakon kalcinacije je čist perovskitni LaGaO_3 dok je prah dobijen CVS metodom uglavnom monoklinični $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ sa primesama trigonalnog La_2O_3 . Ovo je bitno i sa stanovišta rasta kristalita tokom sinterovanja CVS prahova, jer se može očekivati da deo energije, koji bi inače bio utrošen za rast zrna, bude preusmeren na završetak faznih transformacija i reakcija u čvrstoj fazi, što kod uzorka LG nije slučaj. Prema tome, može se očekivati da kod praha dobijenog CVS metodom do sinterovanja dođe na znatno nižoj temperaturi od 1450°C koliko je neohodno za sinterovanje prahova dobijenih sol-gel sintezom.

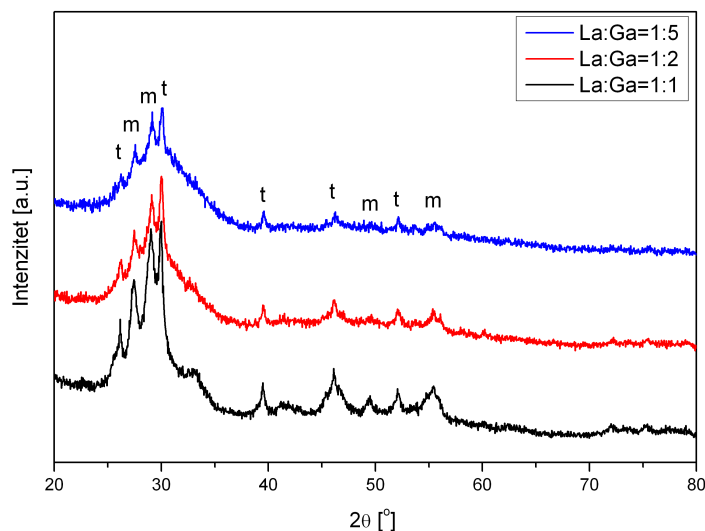
Dobijanje nanoprahova lantan-galata CVS metodom



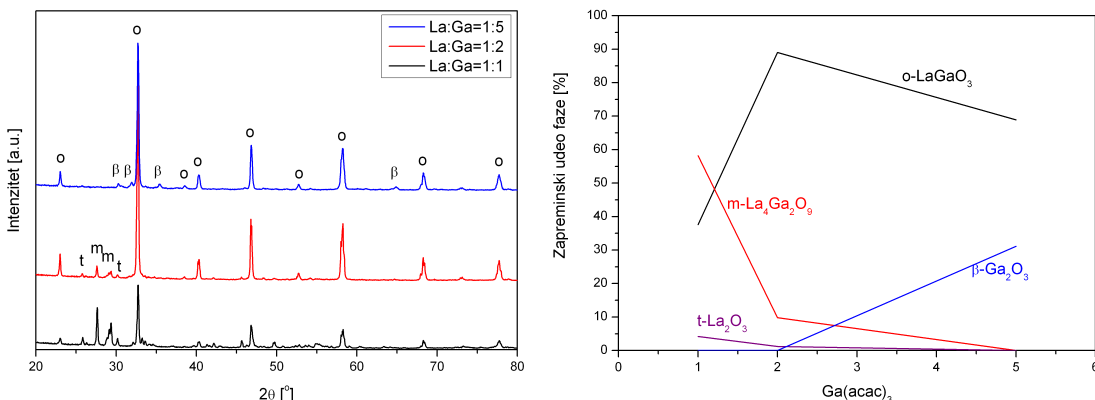
Slika 4.1.16: FTIR spektri lantan- i galijum-acetilacetona (na slici je označena talasna dužina koja odgovara korišćenom laserskom zračenju)

Kao prekursori za sintezu lantan-galata u ovom radu koristili smo acetilacetate odgovarajućih metala čija se opšta formula može predstaviti kao $\text{Me(III)-2,4-pentandionat}$ ($\text{Me}=\text{La}, \text{Ga}$), a skraćeno se označavaju kao La(acac)_3 i Ga(acac)_3 . Na slici 4.1.16 su prikazani FTIR spektri ovih jedinjenja i označena je talasna dužina korišćenog laserskog zračenja. Može se videti da poklapanje absorpcionih traka prekursora i laserskog zračenja nije idealno i da se može očekivati veća isparljivost Ga(acac)_3 . Međutim, kao što je već prikazano na slici 4.1.5, taj mogući višak galijuma se ne ugrađuje u strukturu

čestica, naprotiv, odnos se pomera u korist jona lantana. Menjanjem sastava prekursora, tj. dodavanjem $\text{Ga}(\text{acac})_3$ u višku u odnosu na stehiometrijski odnos (1:2; 1:5), dobijaju se prahovi čiji su rentgenogrami prikazani na slici 4.1.17. Kao što se može videti, fazni sastav ostaje nepromenjen, odnosno i dalje su prisutne kristalne faze sa manjom količinom galijuma od očekivane kao i kod praha sintetisanog iz stehiometrijskog odnosa prekursora. Takođe, primetno je da sa povećanjem udela Ga-prekursora u početnoj prekursorskoj smeši, dolazi do povećanja udela nekristalne faze u sintetisanim prahovima, što znači da se višak galijuma verovatno nalazi u sintetisanom prahu, ali u nekristalnoj fazi.



Slika 4.1.17: XRD rezultati CVS prahova (LG1100) sintetisanih na temperaturi od 1100°C sa različitim odnosom prekursora (m - $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, t - La_2O_3)



Slika 4.1.18: XRD rezultati prahova sa slike 4.1.17 (LG1100) nakon kalcinacije na $1000^\circ\text{C}/1\text{h}$ i relativni udeli prisutnih faza sa odgovarajućim oznakama

Nakon kalcinacije prahova dobijenih sintezom sa promenjenim odnosom prekursora, značajno se menja fazni sastav koji zavisi od korišćenog odnosa prekursora. Na slici

4.1.18 se mogu videti rentgenogrami ovih prahova nakon kalcinacije i odnos prisutnih faza u njima. Iako su im fazni sastavi i veličine čestica nakon sinteze približno isti (slika 4.1.17), posle kalcinacije na 1000 °C u toku jednog časa jasan je uticaj stehiometrije prekursorske smeše na krajnje osobine kalciniranih prahova. Kod odnosa La:Ga=1:5 čak se pojavljuje i veliki udeo monokliničnog β -Ga₂O₃ pored glavne ortorombične LaGaO₃ faze. Ovo sve navodi na zaključak da je problem manje količine galijuma u sintetisanim prahovima taj što se sam galijum slabo i sporo ugrađuje u strukturu nastalih čestica, pa je i tamo gde se očigledno nalazi u višku prividno prisutna veća količina lantana jer XRD metoda ne prepoznaje prisutne nekristalne faze. Ovo je i u skladu sa ranije prikazanim rezultatima TEM/EDS analize (slike 4.1.10 i 4.1.11) za prah sintetisan na 800 °C koji je nekristalan prema XRD-u (slika 4.1.5), a nakon kalcinacije prelazi u skoro čist LaGaO₃ (slika 4.1.9).

Objašnjenje za ovakvo ponašanje jona galijuma i ne dobijanje željenog ortorombičnog LaGaO₃ moguće je pronaći uzimajući u obzir sve specifične aspekte CVS metode, kao i osobine proučavanog dvokomponentnog sistema La₂O₃-Ga₂O₃.

Kao prvo, treba sagledati termodinamička ograničenja reakcionog sistema. Kato i sar. [60] su utvrdili da će se tokom CVS-a uvek odvijati reakcija čija je termodinamička konstanta ravnoteže veća, ukoliko su u sistemu moguća dva mehanizma reakcije ili ako se odigravaju dve simultane reakcije. Ovo praktično znači da, iako su uslovi u CVS reaktoru daleko od ravnotežnih i same reakcije veoma brze, odigravanje ili ne odigravanje neke reakcije zavisi od termodinamike reakcionog sistema u ravnoteži.

Ako se uzme da se prilikom sinteze lantan-galata mogu istovremeno odvijati reakcije R 4.1 i R 4.2:



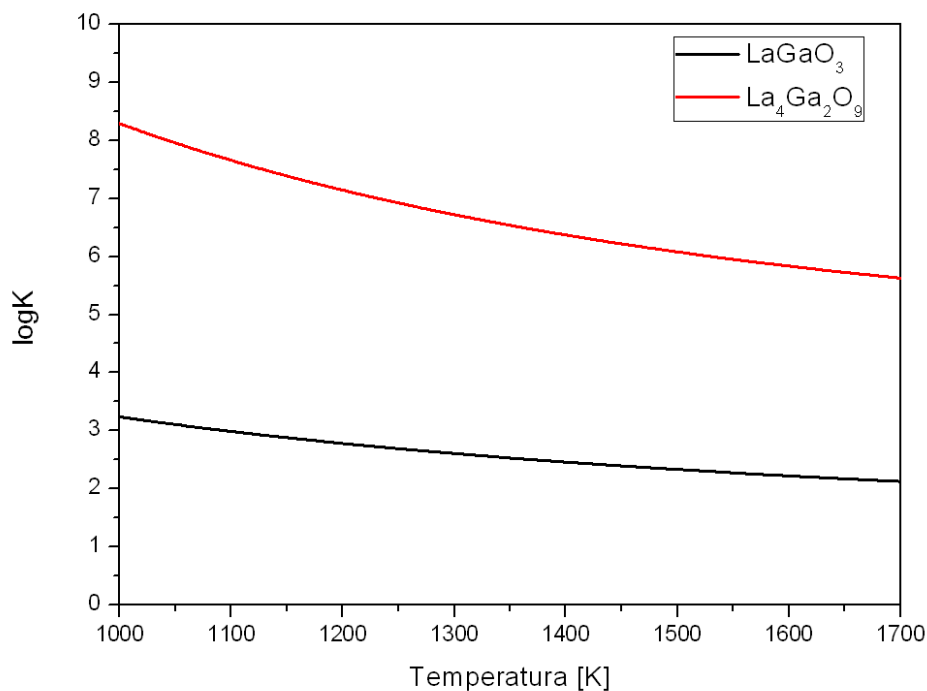
onda se mogu izračunati konstante ravnoteže iz promene *Gibbs*-ove energije ovih reakcija pomoću jednačina 4.1.1 i 4.1.2:

$$\Delta_r G = \sum G_{f,\text{produkti}} - \sum G_{f,\text{reaktanti}} \quad (4.1.1)$$

$$\log K = \frac{-\Delta_r G}{2.303 RT} \quad (4.1.2)$$

Za računanje *Gibbs*-ovih energija formiranja komponenti korišćeni su podaci iz dva rada Zinkeviča i sar. [76, 77] za navedeni reakcioni sistem. Kao što se može videti sa slike

4.1.19, konstanta ravnoteže reakcije u kojoj se dobija $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ (R 4.2) je višestruko veća od konstante reakcije dobijanja LaGaO_3 (R 4.1) i samim tim je, kao što je već navedeno, favorizovano dobijanje monokliničnog $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, a to je i potvrđeno XRD rezultatima (slika 4.1.5). Čak i ako se $\text{Ga}(\text{acac})_3$, odnosno Ga_2O_3 , dovodi u višku, reakciona ravnoteža se ne pomera dovoljno u smeru dobijanja ortorombičnog LaGaO_3 i on kao takav ne može da nastane u CVS reakciji, već se dodati višak jona galijuma nalazi kao nekristalna faza u sintetisanim prahovima (slika 4.1.17).



Slika 4.1.19: Zavisnost termodinamičke konstante ravnoteže reakcija R 4.1 i R 4.2 od temperature

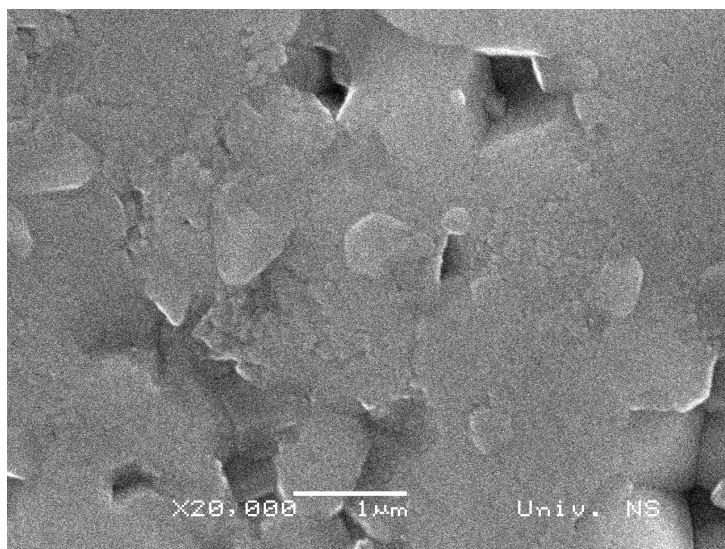
Kada se prahovi sintetisani iz stehiometrijske smeše prekursora na četiri različite temperature (800, 900, 1100 i 1300 °C) podvrgnu kalcinaciji na 1000 °C/1 h i dalje se primećuje odstupanje od predviđenog odnosa lantana i galijuma kod onih sintetisanih na višim temperaturama, a samo se kod praha sintetisanog na najnižoj temperaturi nakon kalcinacije dobija skoro čist LaGaO_3 (slika 4.1.9). Ovo takođe ukazuje da je i odnos ovih jona nakon sinteze na 800 °C stehiometrijski, tj. 1:1, bez obzira što je prah nekristalan, dok se sa povećanjem temperature odnos pomera u korist lantana. Takvo ponašanje se, s jedne strane, može pripisati visokom naponu pare Ga_2O_3 , odnosno isparavanju galijum-oksida na višim temperaturama u reaktoru, s obzirom da je poznato da je i na normalnom pritisku temperatura isparavanja ovog oksida oko 1500 °C, a da je u CVS reaktoru održavan pritisak od 20 mbar [79, 80]. S druge strane, tu je i činjenica da brzina gasa, a samim tim i nanočestica eventualno nastalog Ga_2O_3 , veoma zavisi od temperature i da se povećava sa povećanjem temperature, te se ne može odbaciti ni mogućnost lošeg skupljanja praha u korišćenom termoforetskom kolektoru. Naime,

moguće je da su nastale nanočestice galijum-oksida na višim temperaturama toliko male i brze da je pogonska sila termoforeze nedovoljna da ih zadrži i one jednostavno prolaze kroz kolektor.

Da bi se objasnio nastanak nekristalne faze, treba uzeti u obzir da su reakcije u gasnoj fazi veoma brze i da je logično pretpostaviti da će se joni ugrađivati u kristalnu rešetku sa manjom gustinom, što je u ovom slučaju monoklinična struktura lantan-galata i nekristalni Ga_2O_3 , a da će tek u toku kalcinacije, nakon dovođenja dodatne energije, joni imati vremena da difuzijom dođu na svoja ravnotežna mesta u gušćoj strukturi ortorombičnog LaGaO_3 . Ovo je takođe potvrđeno XRD (slike 4.1.5 i 4.1.9) i TEM/EDS rezultatima (slike 4.1.11 i 4.1.12) za prah sintetisan na 800°C i u skladu je sa predviđanjima u literaturi, gde se navodi da se u ravnotežnim reakcijama sa odnosom $\text{La}:\text{Ga}=1:1$ uvek dobija ortorombični (LaGaO_3), a kod odnosa $\text{La}:\text{Ga}=2:1$ monoklinični ($\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$) lantan-galat [76].

Sinterovanje lantan-galata

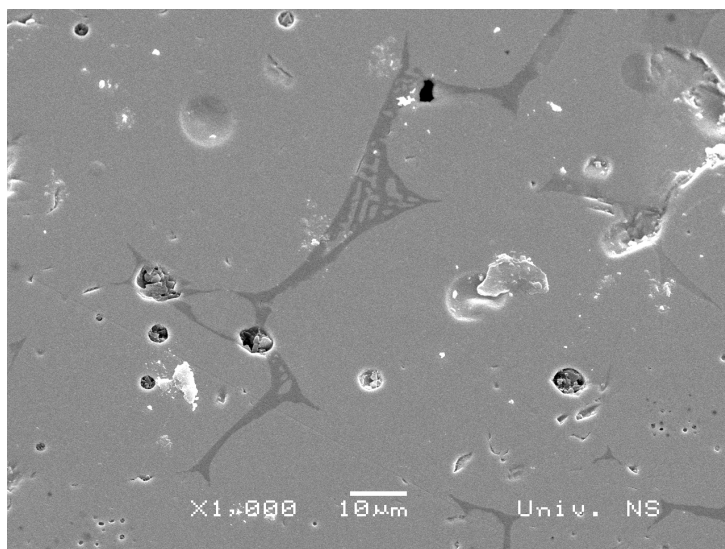
Kao što je već rečeno, isparavanje Ga_2O_3 je veoma intenzivno na temperaturama iznad 1500°C na normalnom pritisku i zbog toga temperatura sinterovanja ne bi trebala da prelazi $\approx 1470^\circ\text{C}$, pa se za dobijanje guste keramike na bazi lantan-galata mogu koristiti dva različita pristupa – produžavanje vremena sinterovanja i smanjenje veličine čestica praha koji se sinteruje.



Slika 4.1.20: Uzorak LG sinterovan na $1450^\circ\text{C}/8\text{h}$

Za prahove dobijene klasičnom metodom u čvrstoj fazi (SSR) ne može se očekivati mala veličina čestica, pa je uobičajeno da se vreme sinterovanja produži na nekih 6 do 8 h, pa čak i do 24 ili 48 h. Iako je pri ovim uslovima moguće dobiti gustu keramiku, energetski je vrlo nepovoljno jer se ulaže mnogo energije za zagrevanje. U ovoj doktorskoj disertaciji je korišćena sinteza prahova citratnom sol-gel metodom, koja je omo-

gućila skraćenje vremena sinterovanja na samo 2 h, što je izuzetno kratko u poređenju sa prahovima dobijenim pomoću SSR. Ovde je važno napomenuti da su ovi uslovi važili samo za dopirane uzorke, dok je za nedopiran LaGaO_3 (uzorak LG) bilo praktično nemoguće dobiti veliku gustinu čak i nakon dodatnog osmočasovnog sinterovanja (slika 4.1.20). Razloge za ovakvo ponašanje treba svakako tražiti u uticaju dodatnih dopanata, pre svega Sr i Mg, na sinterabilnost prahova, što je verovatno posledica stabilizacije kubne faze kao dominantne dodatkom ovih metala.



Slika 4.1.21: SEM snimak uzorka LG800 sinterovanog na $1400^\circ\text{C}/1\text{ h}$

Za razliku od prahova dobijenih sol-gel sintezom, oni dobijeni CVS metodom i nakon kalcinacije imaju sve karakteristike nanopraha, te je i sinterovanje intenzivnije. Na slici 4.1.21 dat je SEM mikrograf CVS praha sinterovanog na 1400°C i to samo jedan sat, na kome se jasno vidi da uzorak ima veliku gustinu iako je po faznom sastavu čist ortorombični LaGaO_3 . Analizom slike pomoću programa Gwyddion [81] dobijena je vrednost udela pora oko 1%, što je velika razlika u odnosu na uzorak LG. Dakle, i bez dodatka dopanata, prah dobijen CVS metodom ima mnogo bolju sinterabilnost od praha dobijenog sol-gel sintezom, te je otvorena mogućnost za dalje sniženje temperature sinterovanja lantan-galata upotrebom hemijske sinteze u gasnoj fazi.

Međutim, treba se podsetiti da je za upotrebu lantan-galata u gorivnim ćelijama neophodno dobiti čvrste rastvorenje LaGaO_3 sa Sr, Mg i/ili Co i Ni, što nije bilo moguće uraditi pomoću CVS metode. Jedan od razloga je nedostatak adekvatnih prekursora, jer je vrlo teško nabaviti stroncijum- i magnezijum-acetilacetate, već je moguće koristiti samo acetate ovih metala. Molekulska masa ovih prekursora je znatno manja od molekulske masa $\text{La}(\text{acac})_3$ i $\text{Ga}(\text{acac})_3$ i praktično je nemoguće dovoljno dobro napraviti prekursorsku smešu zbog male količine acetata u odnosu na acetilacetate. Takođe, postoji mogućnost korišćenja La i Ga acetata, ali je cena galijum-acetata izuzetno visoka, čak do deset puta veća od cene $\text{Ga}(\text{acac})_3$, i relativno teško bi bilo nabaviti dovoljne količine za potrebe sinteze.

Treba napomenuti da je najbolji prah dobijen CVS metodom bio nekristalni uzorak LG800 i nije moguće predvideti kako bi se ponašali stroncijum i magnezijum u takvoj situaciji i da li bi se i uolikoj meri ugradili u strukturu praha.

Iz svega navedenog jasno je da je najveća prednost citratne sol-gel sinteze upravo u mogućnosti veoma dobre kontrole stehiometrije dobijenih prahova, iako prahovi dobijeni CVS metodom nude eventualnu mogućnost snižavanja temperature i skraćenje vremena sinterovanja. Zbog toga su u daljem radu na razvoju materijala za IT-SOFC korišćeni samo uzorci dobijeni citratnom sol-gel metodom, a u cilju ispitivanja mogućnosti primene ovih materijala i citratne sol-gel sinteze u proizvodnji elektrolita za IT-SOFC.

4.2 Čvrsti rastvori lantan-galata — dobijanje i primena za gorivne ćelije

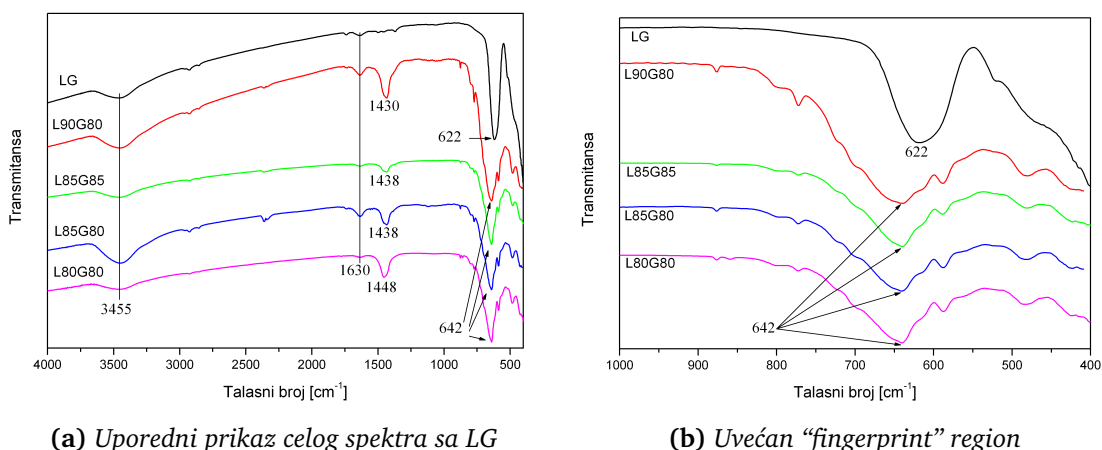
U ovoj doktorskoj disertaciji su za dobijanje jonski provodnog elektrolita na bazi lantan-galata korišćeni polazni prahovi sintetisani citratnom sol-gel metodom, koji su nakon sinteze kalcinirani, presovani i sinterovani. Da bi se proizvela keramika koja ispunjava uslove za upotrebu u IT-SOFC sistemima, neophodno je bilo dobiti čvrste rastvore LaGaO_3 sa stroncijumom i magnezijumom, odnosno kobaltom i niklom, koji poseduju tačno određenu mikrostrukturu i hemijski sastav. Citratna sol-gel metoda može da odgovori na sve ove zahteve, pa će u daljem tekstu ovog poglavlja biti predstavljeni i rezultati provodljivosti ovako dobijene keramike, sa akcentom na mogućnost primene ovih materijala u gorivnim ćelijama sa čvrstim elektrolitom.

4.2.1 Čvrsti rastvori LaGaO_3 sa stroncijumom i magnezijumom (LSGM)

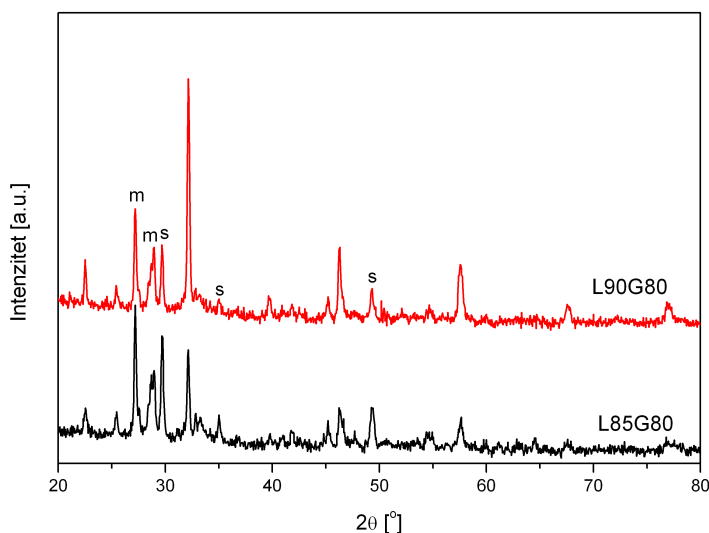
Sintetisani i kalcinirani prahovi

Na slici 4.2.1 su prikazani FTIR rezultati uzoraka sa stroncijumom i magnezijumom nakon kalcinacije na $900\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$. Kao što se može primetiti, većina traka se poklapa sa uzorkom LG (slika 4.1.2), ali se u *fingerprint* regionu mogu uočiti velike razlike (slika 4.2.1b). Dodatkom stroncijuma i magnezijuma traka na 622 cm^{-1} se pomera ka višim vrednostima talasnih brojeva i širi, te se čak javljaju nove, manje trake na 480 i 585 cm^{-1} . Ovo se sve može pripisati ulasku Sr i Mg u kristalnu strukturu i njihovom uticaju na vibracije postojećih veza oktaedarski koordinisanih jona. Takođe, traka oko $1430\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ je vidljiva samo kod uzoraka sa Sr i Mg i može se pripisati nastanku karbonata, verovatno SrCO_3 , jer stroncijum ima veliki afinitet prema vezivanju CO_2 iz vazduha.

XRD rezultati kalciniranih prahova L85G80 i L90G80 su dati na slici 4.2.2. Može se primetiti da su, za razliku od uzorka LG (slika 4.1.3), oba dopirana uzorka mešavina



Slika 4.2.1: FTIR rezultati Sr i Mg dopiranog lantan-galata dobijenog citratnom sol-gel sintezom

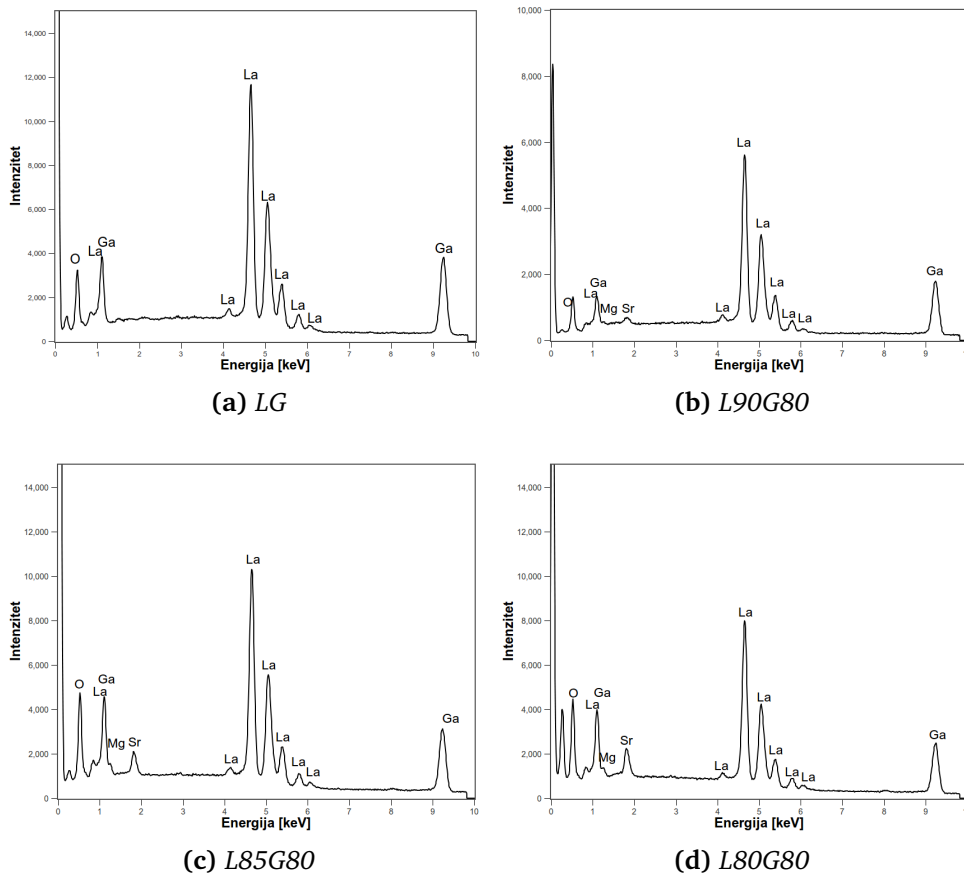


Slika 4.2.2: XRD rezultati uzoraka L85G80 i L90G80 nakon kalcinacije na 900 °C/1 h (*m* - $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, *s* - $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$)

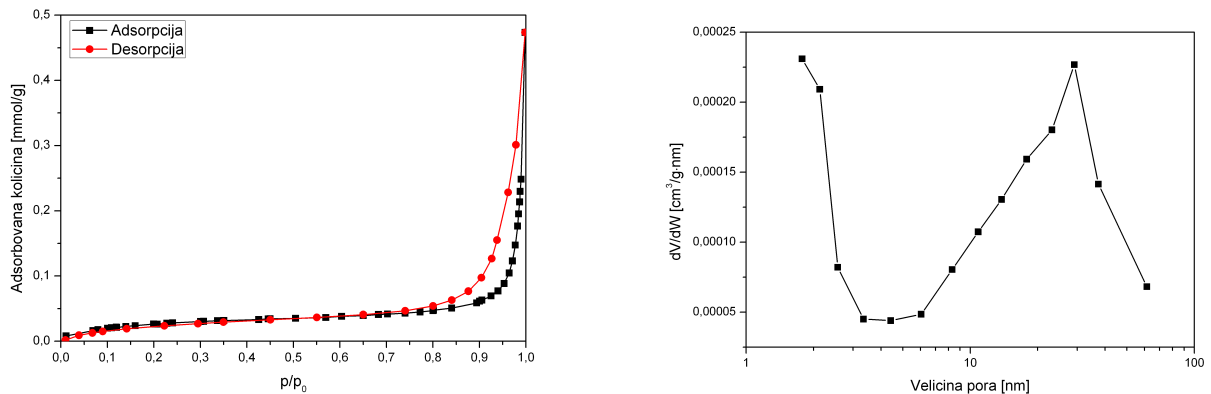
više različitih faza jer se pored prisutne kubne (JCPDS 89-6965) pojavljuju i druge sekundarne faze označene na slici.

Potvrda prisustva stroncijuma i magnezijuma u prahovima dobijena je i pomoću EDS metode, a rezultati su prikazani na slici 4.2.3. Dok se kod uzorka LG (slika 4.2.3a) primećuju samo pikovi koji odgovaraju lantanu, galijumu i kiseoniku, kod svih ostalih prahova je evidentno i prisustvo stroncijuma i magnezijuma. S obzirom da su ovo uzorci nakon kalcinacije, a imajući u vidu tačnost i ograničenja EDS metode, nije moguće napraviti odgovarajuću korelaciju između nominalnih sastava prahova i spektara.

Rezultati niskotemperaturne adsorpcije azota za uzorak L85G80 kalcinisan na 900 °C/1 h prikazani su na slici 4.2.4. Dobijena izoterma po IUPAC klasifikaciji pripada izotermama tipa V, dok je sam histerezis tip H4. Ovakve izoterme se dobijaju

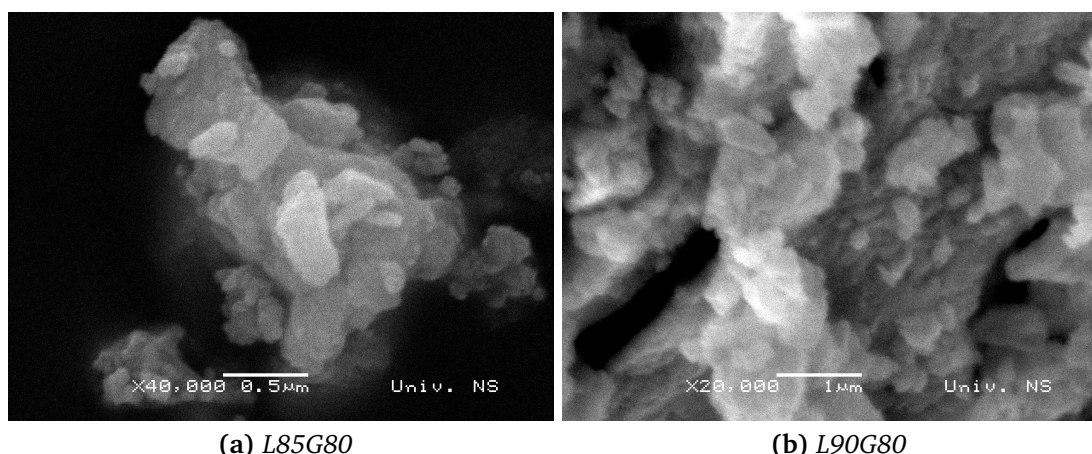


Slika 4.2.3: EDS spektri kalciniranih prahova dobijenih citratnom sol-gel sintezom



Slika 4.2.4: Adsorpciono-desorpciona izoterma uzorka L85G80 kalcinisanog na $900^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ i raspodela veličina pora dobijena iz desorpcione krive po metodi BJH

kod mezoporoznih materijala koji imaju lamelarne čestice i uske, paralelne pore, zbog čega je obično raspodela veličina čestica dosta široka [78]. U skladu sa ovim je i široka raspodela veličina pora prikazana na slici 4.2.4. Uzimajući u obzir i malu specifičnu površinu praha od samo $2,46\text{ m}^2/\text{g}$ može se zaključiti da kalcinirani L85G80 prah čine mikroporozne čestice u obliku platela koje su aglomerisane, pri čemu aglomerati sadrže uske, paralelne pore kao posledicu oblika čestica.



Slika 4.2.5: SEM mikrografi kalciniranih prahova dobijenih citratnom sol-gel metodom

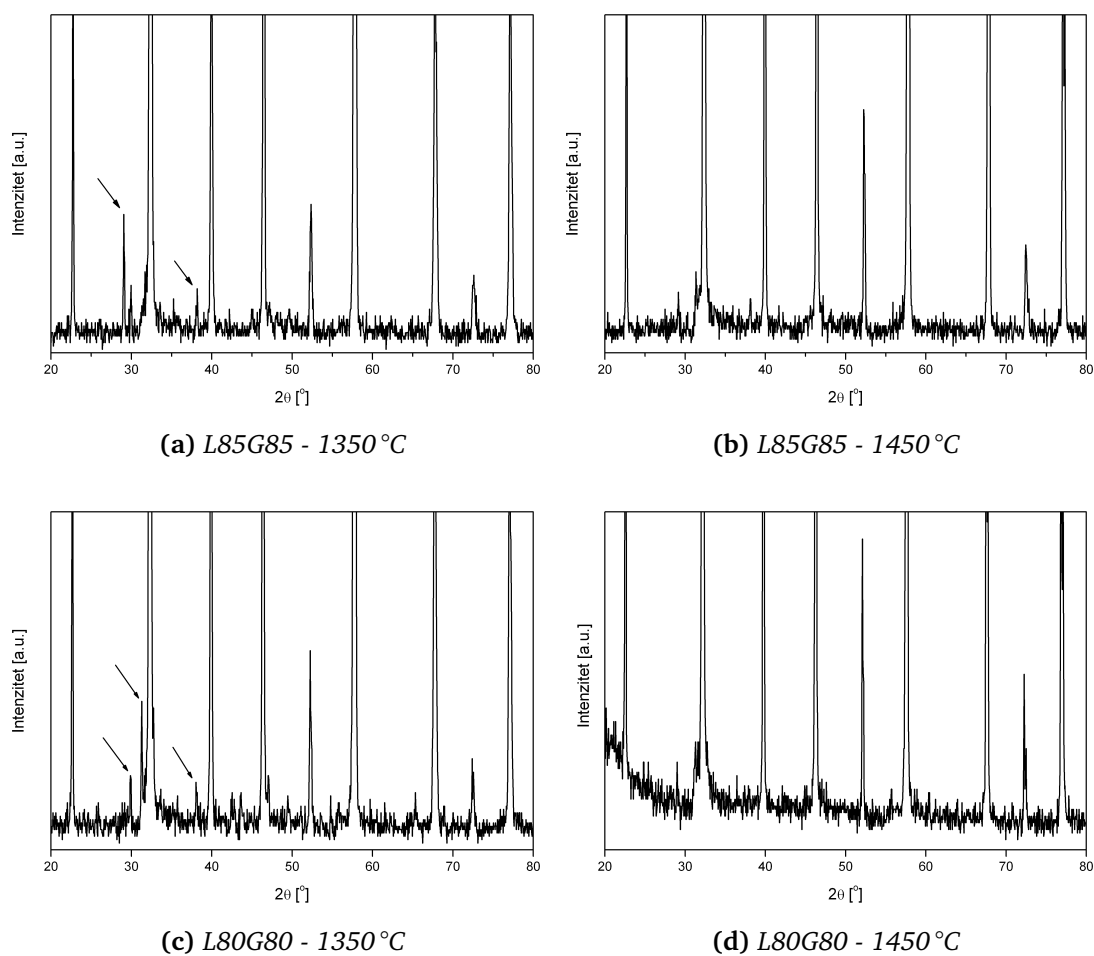
U skladu sa navedenim rezultatima su i SEM snimci prikazani na slici 4.2.5, gde je moguće primetiti da su prahovi veoma aglomerisani, pri čemu su primarne čestice prosečne veličine ispod 100 nm u prečniku. Aglomeracija i rast čestica su svakako posledica relativno visoke temperature kalcinacije od 900 °C, a koja je neophodna za dobijanje kristalnih prahova i uklanjanje primesa zaostalih nakon citratne sol-gel sinteze.

Sinterovani uzorci

Dodavanje Sr i Mg dovodi do formiranja male količine sekundarnih faza nakon sinterovanja kao što su $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ i LaSrGaO_4 (na slici 4.2.6 prikazane strelicama), što je veoma čest slučaj prilikom sinteze LSGM keramike i veoma je teško dobiti u potpunosti jednofazan materijal. Dakle, može se zaključiti da je kubna faza dominantno prisutna nakon sinterovanja kod uzoraka sa dodatkom stroncijuma i magnezijuma, ali da su prisutne i neke nepoželjne faze.

Međutim, uticaj stroncijuma i magnezijuma je najveći na gustinu sinterovane keramike. Kao što se može videti iz tabele 4.2.1, uzorak L90G80 poseduje skoro 99 % teorijske gustine nakon sinterovanja na 1450 °C u toku dva časa. Treba istaći da je sinterovanjem istog ovog uzorka na 1350 °C/2 h dobijena gustina od 6,15 g/cm³, što je tek 92 % TD. Ova vrednost teorijske gustine se obično uzima kao sam početak procesa zatvaranja pora, što znači da je nakon sinterovanja na 1350 °C još uvek prisutna otvorena poroznost i gasovi bi mogli da difunduju kroz materijal. Prema tome, prah dobijen citratnom sintezom neohodno je sinterovati na 1450 °C kako bi se dobio materijal pogodan za upotrebu u SOFC elektrolitima.

Potvrda rezultata merenja gustine Arhimedovom metodom dobijena je analizom slika sa skening elektronskog mikroskopa pomoću programa Gwyddion [81] na primeru uzorka L90G80 (slika 4.2.7). Programom je analizirano deset slika na različitim uvećanjima i dobijena je srednja vrednost za udeo pora na slici od 1,77 %, što bi odgovaralo

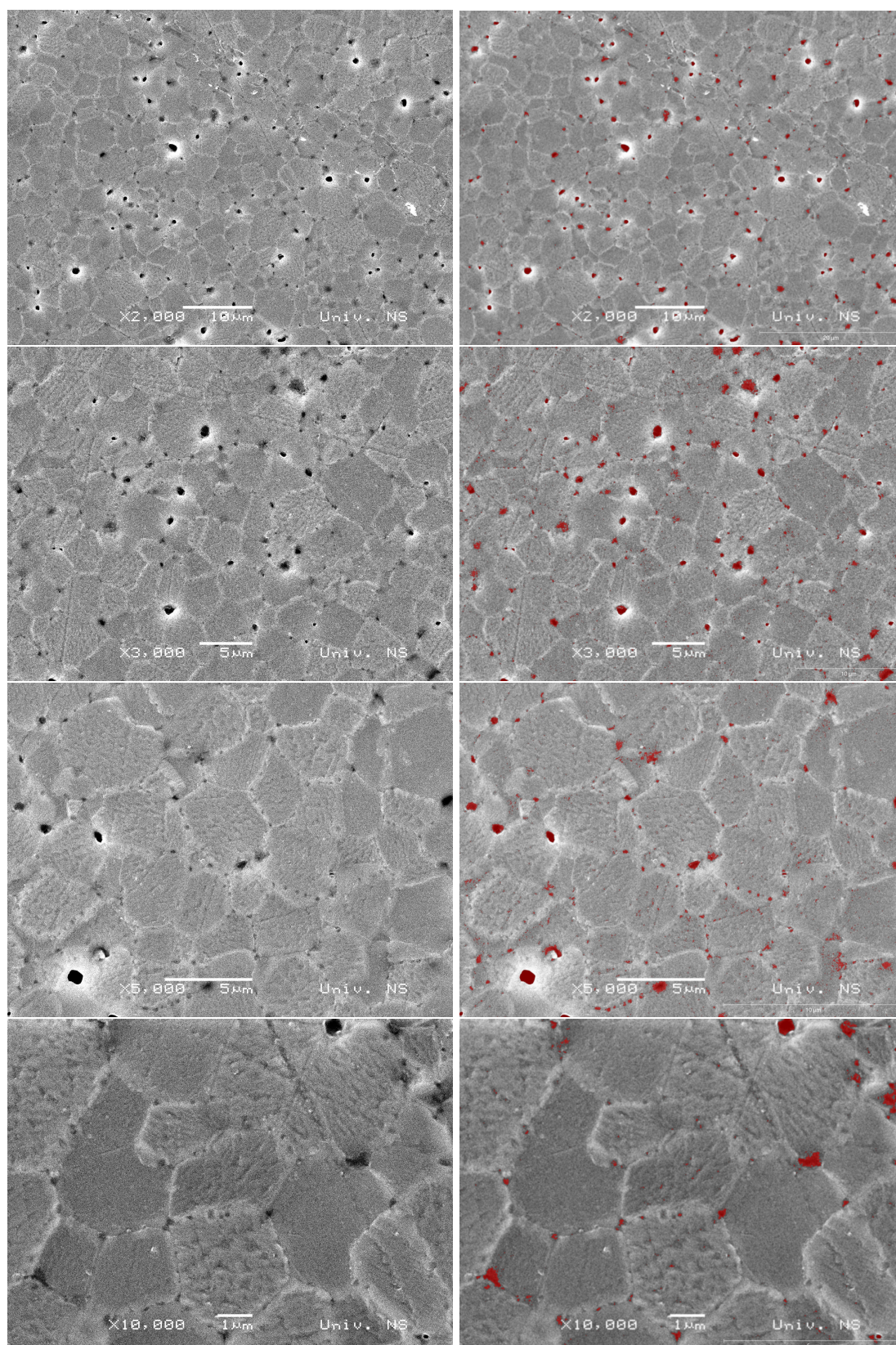


Slika 4.2.6: Uvećani prikaz XRD rezultata za sinterovane uzorke sa Sr i Mg

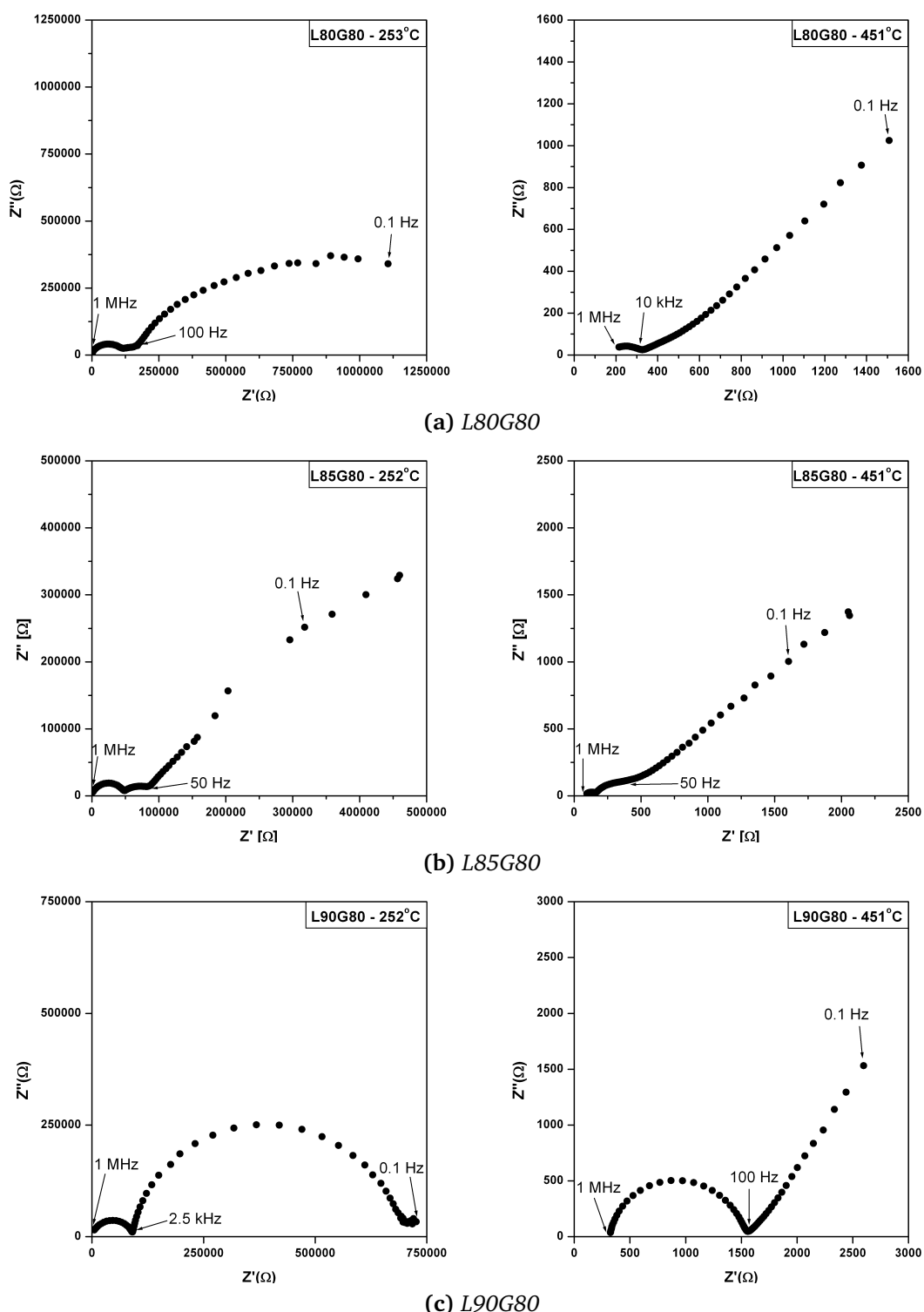
Tabela 4.2.1: Gustine tabletica sinterovanih na 1450 °C/2 h.

Oznaka uzorka	Gustina (% TD)
LG	6,77 (93,2%)
L90G80	6,6 (98,7%)
L85G85	6,6
L85G80	6,65
L80G80	6,39

gustini od 98,23 % i veoma je blisko izmerenoj vrednosti od 98,7 % TD (Tabela 4.2.1).



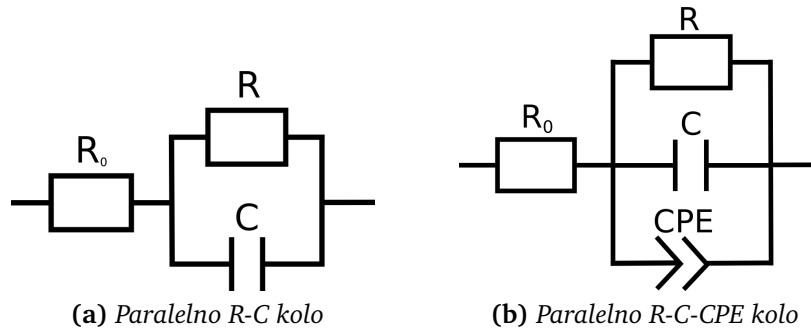
Slika 4.2.7: SEM snimci različitih uvećanja za uzorak L90G80 i slike nakon analize pomoću programa Gwyddion



Slika 4.2.8: Rezultati dobijeni impedansnom spektroskopijom LSGM uzoraka

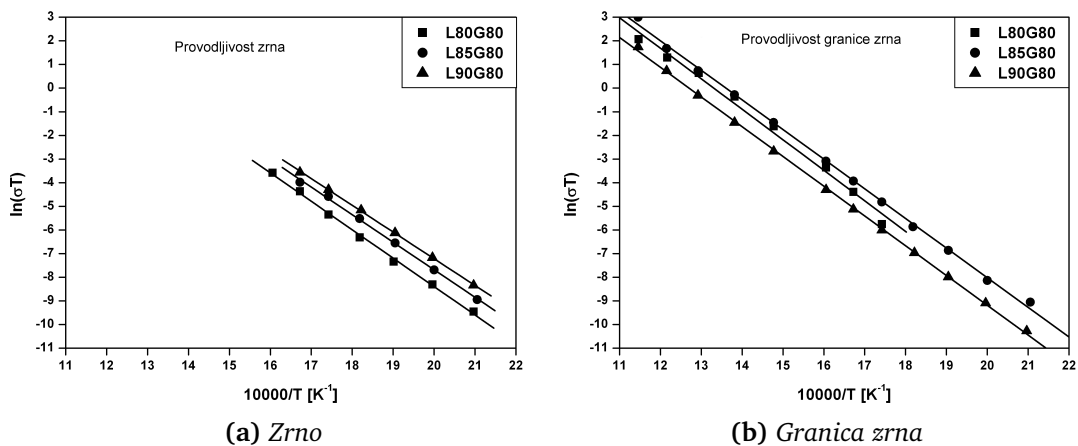
Provodljivost sinterovane LSGM keramike

Za merenje provodljivosti sinterovane LSGM keramike korišćena je metoda impedansne spektroskopije, a primeri dobijenih spektara su prikazani na slici 4.2.8. Kao što se može primetiti svi polukrugovi su depresirani, odnosno pravi centar polukruga



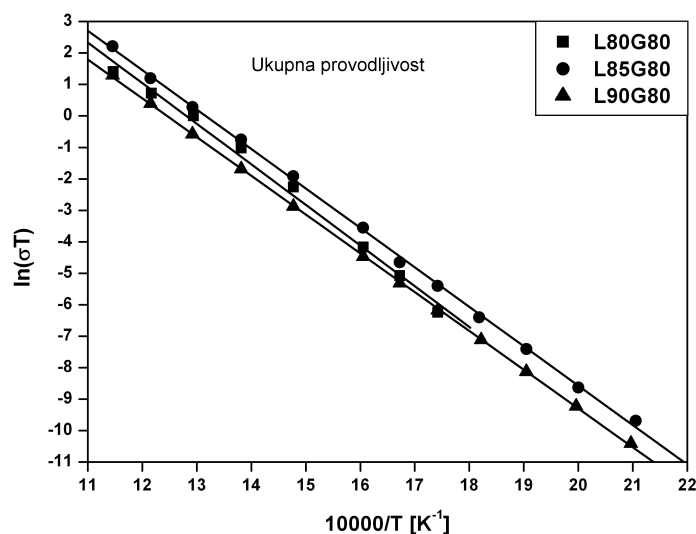
Slika 4.2.9: Ekvivalentna kola korišćena za fitovanje IS spektara LSGM keramike

se obično nalazi ispod realne ose. Da bi se dobili tačni rezultati provodljivosti ispitivane keramike, neophodno je bilo fitovati dobijene spektre odgovarajućim ekvivalentnim kolima. Uobičajeno je da se IS spektri kod keramičkih materijala fituju paralelnom vezom otpornika i kondenzatora kako je to prikazano na slici 4.2.9a. Međutim, zbog nepravilnog oblika polukrugova, najbolji rezultati fitovanja u našem slučaju su postignuti pomoću ekvivalentnog kola prikazanog na slici 4.2.9b, što je u skladu sa rešenjem predloženim u literaturi od strane Abram i sar. [82]. Treba dodati da prikazanim kolom nije fitovan ceo spektar odjednom nego je svaki polukrug na IS spektru fitovan posebnim ekvivalentnim kolom sa slike 4.2.9b.



Slika 4.2.10: Provodljivosti zrna i granice zrna izmerenih za LSGM keramiku u zavisnosti od temperature

Svaki polukrug dobijen na impedansnim spektrima (slika 4.2.8) odgovara određenom ekvivalentnom kolu koje predstavlja pojedinačni blok u tzv. “brick model”-u. “Brick model” pretpostavlja rednu vezu između zrna i granice zrna u mikrostrukturi i pojednostavljeno se može zamisliti kao zid od cigala (otuda i “brick model”), gde je “cigla” ustvari zrno, a “malter” je granica zrna. Impedansna spektroskopija ima tu prednost da može da razlikuje ove različite blokove i pogodna je za dobijanje pojedinačnih vrednosti provodljivosti za zrno i granicu zrna. Vrednosti provodljivosti za zrno i granicu zrna u zavisnosti od inverzne temperature izračunate po jednačini 3.3.1 date su na slici 4.2.10.



Slika 4.2.11: Ukupna provodljivost LSGM keramike u zavisnosti od temperature

Da bi se moglo govoriti o uzorku sa najvećom provodljivošću, bilo je neophodno da se izračuna i ukupna provodljivost za sva tri uzorka jer pojedinačne provodljivosti zrna (slika 4.2.10a) i granice zrna (slika 4.2.10b) nisu jednoznačno ukazivale na uzorak koji ima najveću provodljivost. Budući da smo pretpostavili rednu vezu zrna i granice zrna, vrednost provodljivosti smo dobili sabiranjem realnih delova impedanse dobijene fitovanjem i izračunavanjem pomoću jednačine 3.3.1. Rezultati su prikazani na slici 4.2.11. Može se videti da uzorak L85G80 ima najveću ukupnu provodljivost koja na 600 °C iznosi $\approx 0,01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a što se uzima kao zahtevana provodljivost za upotrebu u IT-SOFC [20].

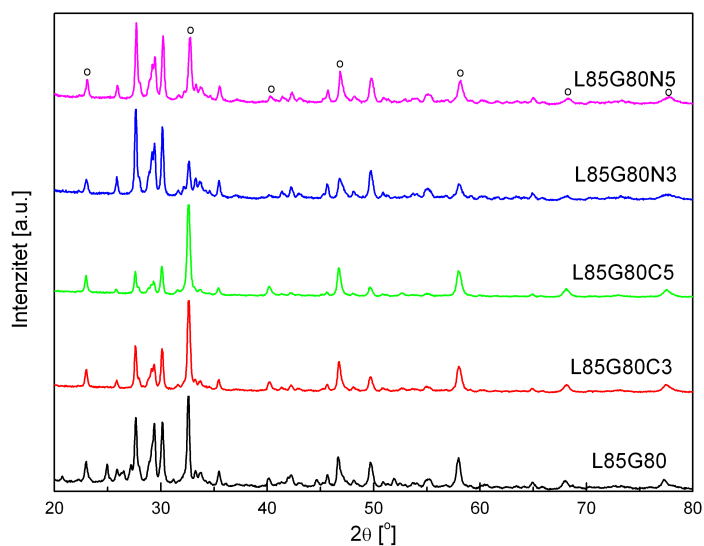
4.2.2 LSGM keramika sa dodatkom kobalta (LSGMC) i nikla (LSGMN)

Da bi se ispitala mogućnost povećanja provodljivosti uzorka L85G80, dodavani su prelazni metali kobalt i nikl umesto jednog dela magnezijuma na B-mesto u perovskitnoj strukturi lantan-galata i to u količini od 3 i 5 at.%.

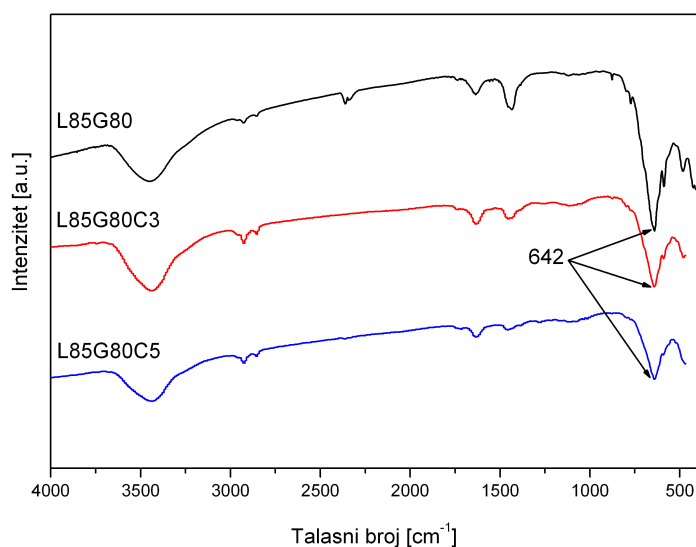
Sintetisani i kalcinirani prahovi

S obzirom da su količine prelaznih metala koje su dodate u LSGM bile relativno male, moglo se očekivati da će i njihov uticaj na fazni sastav biti mali. To se može videti upoređivanjem rezultata rentgenske difrakcije kalciniranih prahova sa kobaltom i niklom sa XRD rezultatima uzorka L85G80 (slika 4.2.12). Može se ustanoviti da su fazni sastavi praktično identični. I odgovarajući FTIR spektri su u velikoj meri slični i ne menjaju se značajnije (slika 4.2.13).

Ono što treba naglasiti je da su posle kalcinacije prahovi sa Co i Ni bili smeđe boje



Slika 4.2.12: XRD rezultati kalciniranih prahova sa kobaltom i niklom (o - ortorombična faza)

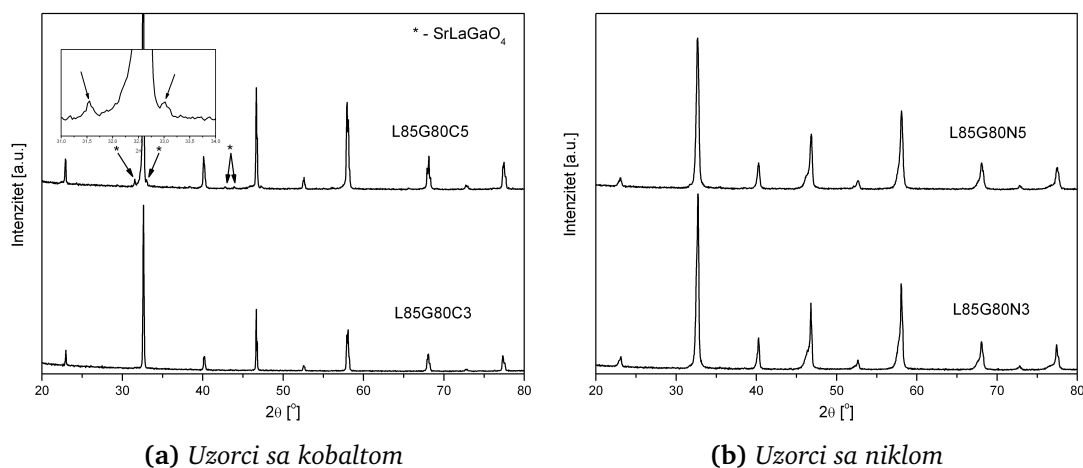


Slika 4.2.13: FTIR spektri kalciniranih uzoraka sa kobaltom

za razliku od LSGM prahova koji su bili beli. Ovo se svakako mora pripisati prisustvu jona prelaznih metala u strukturi koji dobijenom prahu daju boju.

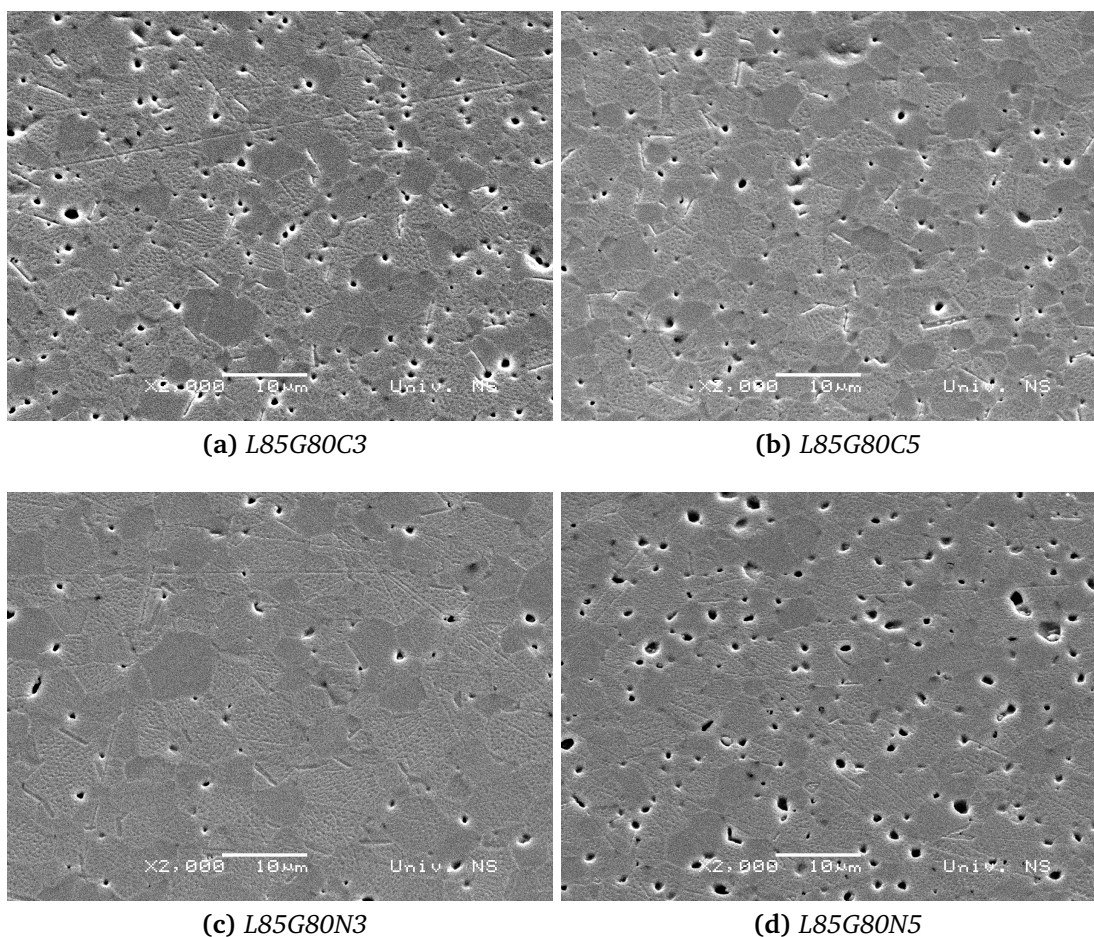
Sinterovani uzorci

Rezultati XRD analize za sinterovane uzorke sa dodatkom kobalta i nikla dati su na slici 4.2.14. Može se primetiti da je dodatak male količine Co i Ni uticao na kristalnu strukturu sinterovanih uzoraka. Na slici 4.2.14a je uvećan deo koji ukazuje na prisustvo male količine sekundarne faze SrLaGaO_4 u uzorku L85G80C5, tj. nakon dodavanja 5 at.% kobalta. S druge strane, na slici 4.2.14b za uzorke sa niklom, može se primetiti da su pikovi na difraktogramu asimetrični, što može biti posledica pojave sekundarne



Slika 4.2.14: XRD rezultati sinterovanih uzoraka sa 3 i 5 at.% kobalta i nikla

faze, međutim, nije moguće utvrditi tačno koje jer se pikovi preklapaju.



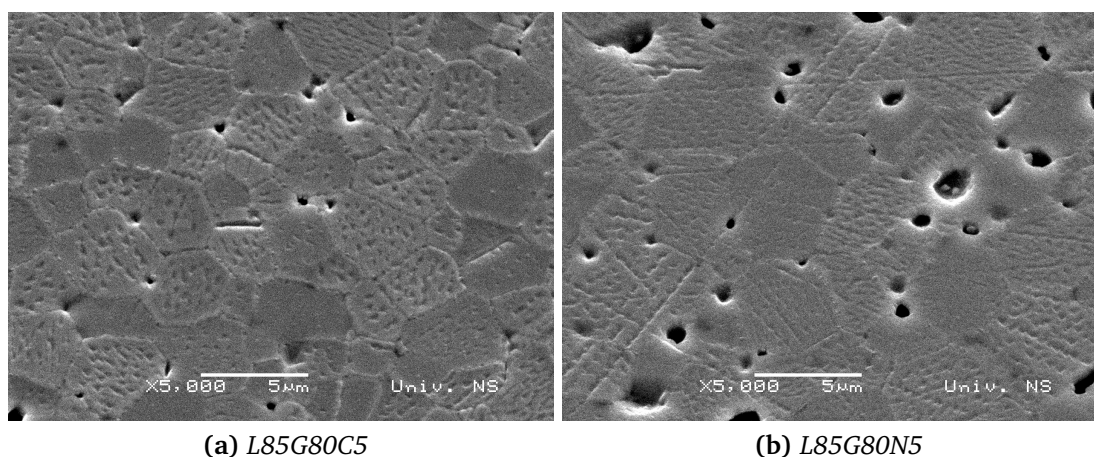
Slika 4.2.15: SEM mikrografi sinterovanih uzoraka sa kobaltom i niklom

Pored toga što utiču na kristalnu strukturu LSGM keramike, kobalt i nikel utiču i na sinterabilnost prahova, odnosno postignute gustine nakon sinterovanja. Na ovo ukazuju i SEM snimci sinterovanih uzoraka prikazanih na slici 4.2.15. U tabeli 4.2.2 su date gus-

tine sinterovanih uzoraka dobijene analizom slike pomoću programa Gwyddion [81]. Može se primetiti da uzorak sa 3 at.% nikla ima najveću gustinu od 97,6 % TD, dok već uzorak sa 5 at.% nikla ima gustinu ispod 95 % TD. Ovo je veoma značajno u pogledu moguće primene ovih materijala u gorivnim ćelijama. Osim toga, na SEM mikrografima (slika 4.2.16) se mogu uočiti i oblici duž granice zrna, međutim, oni se ne mogu direktno pripisati prisustvu sekundarne faze, već su najverovatnije posledica povećanja hrapavosti u toku termičkog nagrizanja poliranih površina.

Tabela 4.2.2: Rezultati analize slike pomoću programa Gwyddion za uzorke sa kobaltom i niklom.

Uzorak	Udeo pora [%]	Udeo zrna [%]
L85G80C3	4,3	95,7
L85G80C5	3	97
L85G80N3	2,4	97,6
L85G80N5	5,7	94,3

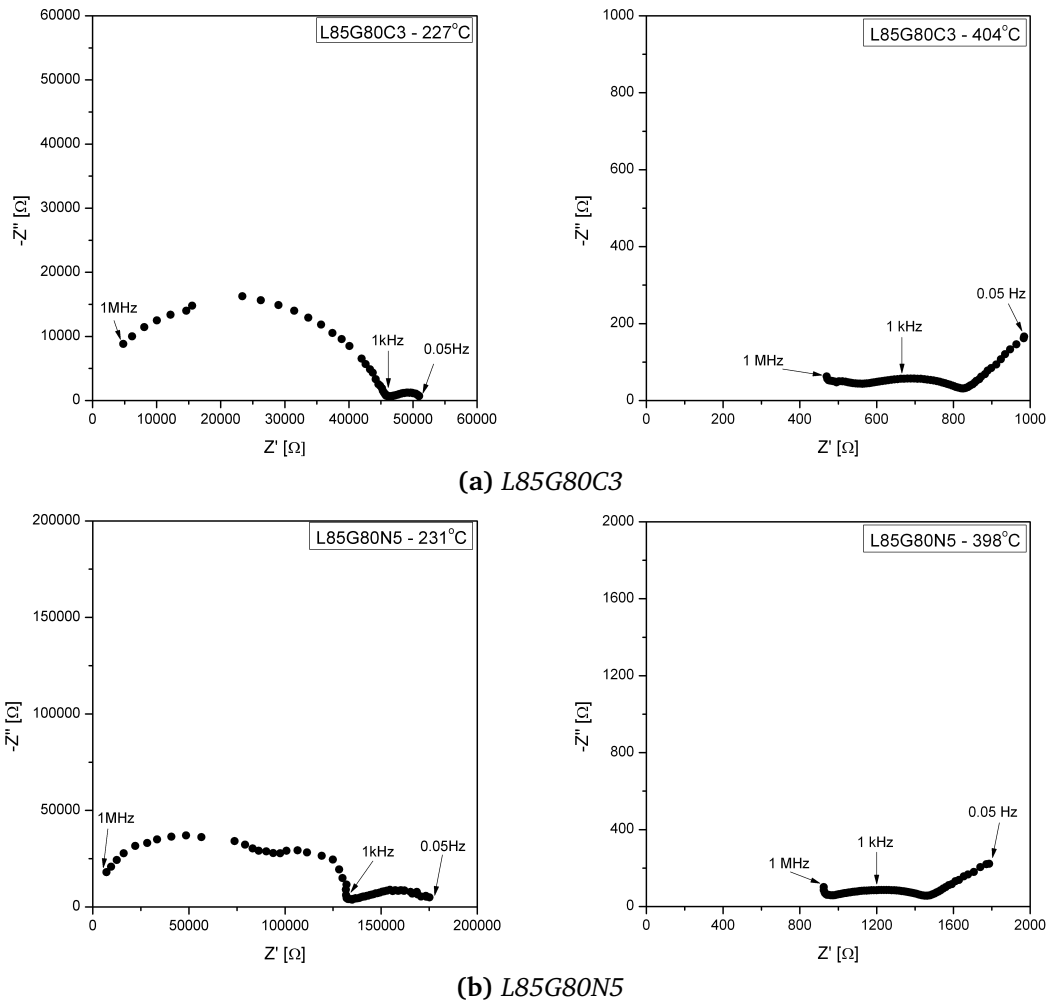


Slika 4.2.16: Uzorci sa 5 at.% Co i Ni pod uvećanjem od 5000x

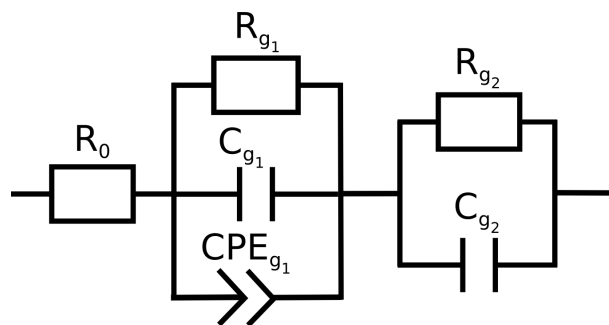
Provodljivost sinterovane LSGMC i LSGMN keramike

Najveći uticaj prelaznih metala je bio na provodljivost, odnosno na izgled impedansnih spektara i njihovo fitovanje, što se može videti na slici 4.2.17. Pored činjenice da su polukrugovi bili značajno depresirani i nepravilni, kod uzoraka sa niklom se pojavio i novi polukrug u srednjem opsegu frekvencija (slika 4.2.17b). Zbog ovoga je bilo nepohodno promeniti ekvivalentno kolo korišćeno za fitovanje polukruga koji odgovara provodljivosti zrna kod uzoraka sa niklom i to tako što je redno dodata paralelna R-C veza kao što je to prikazano na slici 4.2.18.

Izračunate vrednosti provodljivosti zrna i granice zrna su date na slikama 4.2.19 i 4.2.20 u zavisnosti od temperature. Provodljivost je značajno povećana dodatkom

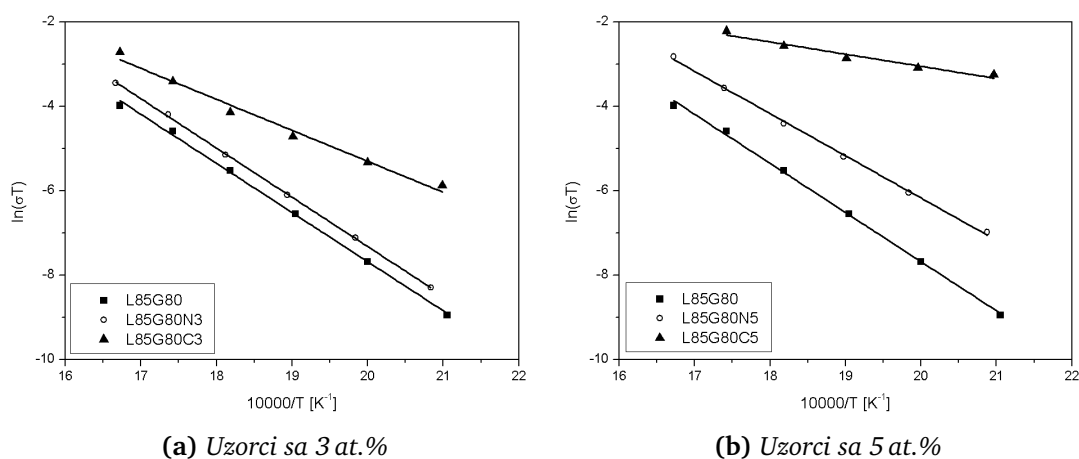


Slika 4.2.17: IS spektri za uzorke *L85G80C3* i *L85G80N5* dobijeni na dve različite temperature

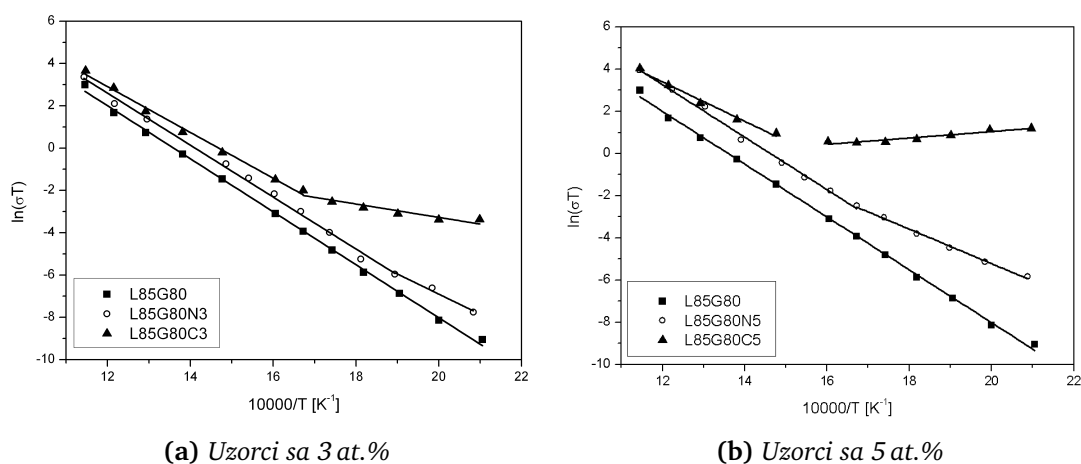


Slika 4.2.18: Ekvivalentno kolo korišćeno za fitovanje provodljivosti zrna kod uzoraka sa niklom

jona prelaznih metala u odnosu na početni uzorak *L85G80*. Ono što je donekle iznenađujuće je veliki uticaj prelaznih metala na odstupanje od linearne zavisnosti logaritma provodljivosti granice zrna od inverzne temperature. Kao što se može videti sa slike 4.2.20, dodatak malih količina kobalta i nikla menja energiju aktivacije za proces provođenja kroz granicu zrna i dovodi do pojave dve oblasti sa različitim nagibom



Slika 4.2.19: Provodljivost zrna u zavisnosti od temperature kod uzoraka sa Co i Ni



Slika 4.2.20: Provodljivost granice zrna u zavisnosti od temperature kod uzoraka sa Co i Ni

na krivama $\ln(\sigma T)$ vs. $10000/T$. Ovaj efekat je najizraženiji kod uzorka L85G80C5, sa 5 at.% kobalta (slika 4.2.20b), gde je energija aktivacije negativna za temperature niže od 350 °C.

POGLAVLJE 5

DISKUSIJA

S obzirom da je u prethodnom delu već data diskusija rezultata strukturne analize dobijene LaGaO₃ keramike, u nastavku će naglasak biti na ispitivanim električnim osobinama čvrstih rastvora lantan-galata, odnosno njihovoj provodljivosti.

5.1 Provodljivost keramike na bazi perovskitnog lantan-galata

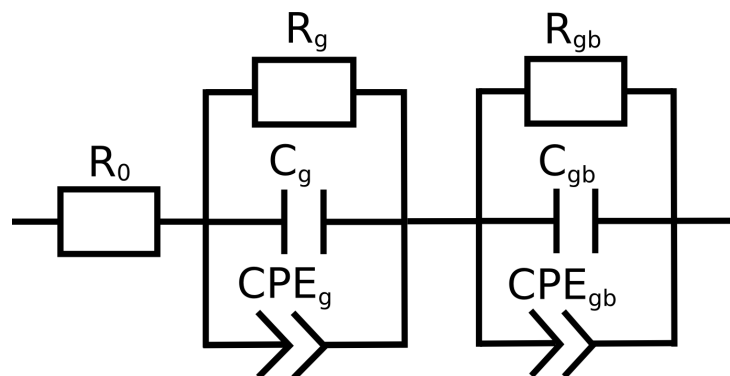
Kada se govori o provodljivosti materijala koji se koriste u gorivnim ćelijama treba napomenuti da se zahtevi koji se stavljaju pred njih razlikuju u zavisnosti od funkcije materijala koju on ima u samom uređaju. Naime, materijali koji se koriste za katode i anode SOFC trebali bi da poseduju mešovitu provodljivost, tj. i elektronsku i jonsku provodljivost, dok se od materijala elektrolita u idealnom slučaju očekuje da iskaže čistu jonsku provodljivost na radnim uslovima. Dakle, budući da perovskitni materijali na bazi lantan-galata imaju ulogu IT-SOFC elektrolita trebali bi da budu čisti jonski provodnici (O²⁻ jona) i u redukcionoj i u oksidacionoj atmosferi, na temperaturama u opsegu 500–700 °C.

Za ispitivanje provodljivosti dobijene keramike korišćena je impedansna spektroskopija (IS) u opsegu temperatura 200–600 °C na normalnom pritisku i u vazdušnoj atmosferi. Prednost ove metode je što može razlikovati različite mehanizme provođenja kroz materijal u zavisnosti od putanje kretanja nosilaca naelektrisanja, odnosno može ukazati na razlike u provodljivosti zrna i granice zrna. Takođe, predstavljanjem rezultata u Arenijusovom (*Arrhenius*) dijagramu i izračunavanjem energija aktivacije za različite procese može se doći do zaključka o vrsti nosilaca naelektrisanja i samim tim proveriti vrsta provodljivosti.

Na slikama 4.2.10a i 4.2.10b (strana 56) dati su Arenijusovi dijagrami za provodlji-

Tabela 5.1.1: Izračunate energije aktivacije za provodljivost kroz zrno i granicu zrna dobijene LSGM keramike.

Uzorak	E_a [eV]	
	Zrno	Granica zrna
L80G80	1,036	1,112
L85G80	1,004	1,079
L90G80	0,974	1,084



Slika 5.1.1: Ekvivalentno kolo kojim se mogu predstaviti IS spektri LSGM keramike

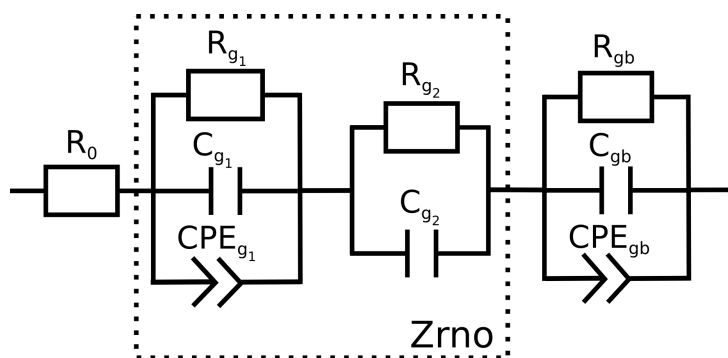
vosti dobijene LSGM keramike kroz zrno i granicu zrna sa kojih su izračunate vrednosti energija aktivacije, a koje su date u tabeli 5.1.1. Vrednosti E_a za sva tri uzorka iz tabele su približno jednake onima koje su objavili Kurumada i sar. [45] i za koje su potvrdili da se radi o čistoj jonskoj provodljivosti. Kako su naveli ovi autori, energija aktivacije je potrebna za stvaranje slobodnih kiseoničnih vakansi i njihovu migraciju, pri čemu je energija potrebna za kretanje vakansi mnogo veća od energije potrebne za nastajanje vakansi. Ovo je posledica razlike u jonskom radijusu Mg^{2+} i Ga^{3+} jona i velikog afiniteta kiseoničnih vakansi ka stvaranju klastera u blizini magnezijumovih jona. Može se pretpostaviti da je i u našem slučaju energija za nastanak slobodnih vakansi veoma mala i konstantna vrednost, pošto one nastaju u samoj sintezi zbog održavanja elektroneutralnosti prilikom dodavanja dvovalentnih katjona na mesto trovalentnih jona, a u skladu sa reakcijama R 2.1 i R 2.2. Povećanjem udela stroncijuma povećava se i broj nastalih vakansi, pri čemu raste i broj klastera vakansi, pa je prema tome potrebna i veća energija za njihovo raskidanje i kretanje vakansi, a što rezultuje i povećanjem E_a prikazanim u tabeli 5.1.1.

S obzirom da nema promene u nagibu krivih prikazanih na slici 4.2.10 (strana 56), a energije aktivacije su približno jednake i za zrno i za granicu zrna (tabela 5.1.1), može se zaključiti da je dobijena keramika čist jonski provodnik u ispitivanom temperaturnom opsegu [30]. Prema tome, svi dobijeni impedansni spektri se mogu predstaviti kao što je to prikazano na slici 5.1.1, gde otpornik R_0 odgovara otpornosti mernog sistema i približno je jednak odsečku realne ose impedanse sa visokofrekventnim delom luka koji

odgovara provodljivosti zrna. Treba ponoviti da za fitovanje spektara nije korišćeno kolo prikazano na slici 5.1.1, već je svaki polukrug fitovan posebnim ekvivalentnim kolom datim na slici 4.2.9b (strana 56). Iz dobijenih vrednosti za otpornosti zrna i granice zrna izračunata je ukupna otpornost, odnosno iz nje ukupna provodljivost keramike korišćenjem jednačine 3.3.1, što je prikazano na slici 4.2.11 (strana 57). Za računanje ukupne otpornosti na temperaturama iznad 350 °C umesto R_g korišćena je vrednost R_0 , odnosno vrednost odsečka na realnoj osi jer nije bilo moguće izmeriti impedansu zrna, a samim tim ni izračunati otpornost zrna. Ovo je opravdano s obzirom na to da je vrednost R_0 uvek bila zanemarljivo mala u odnosu na R_g i samim tim je realno pretpostaviti da vrednost odsečka realne ose na temperaturama iznad 350 °C približno odgovara otpornosti zrna. S obzirom da na dobijenim krivama ukupne provodljivosti prikazanim na slici 4.2.11 nema promene nagiba iznad 350 °C može se zaključiti da je korišćena pretpostavka tačna i da ne utiče značajno na tačnost izračunatih vrednosti.

Najveću ukupnu provodljivost od 0,0105 S·cm⁻¹ na 600 °C ima uzorak L85G80, što odgovara ciljanoj provodljivosti elektrolita koja je u literaturi navedena kao optimalna za korišćenje u niskotemperaturnim gorivnim ćelijama [20]. Može delovati iznenađujuće što se najveća ukupna provodljivost javlja kod uzorka sa 15 at.% stroncijuma (uzorak L85G80), a dalje povećanje udela Sr ne doprinosi i povećanju ukupne provodljivosti (uzorak L80G80), međutim, ovo je donekle bilo i očekivano iz dva razloga. Kao prvo, rastvorljivost stroncijuma u perovskitnoj strukturi lantan-galata je po literaturnim podacima oko 16 at.% [33] tako da povećanje udela stroncijuma preko ove granice može dovesti do pojave neprovodnih sekundarnih faza ili određenih naprezanja u kristalnoj rešetki što sve zajedno može dovesti do smanjenja provodljivosti. Iako XRD rezultati ne ukazuju na pojavu sekundarnih faza njihovo prisustvo nije moguće isključiti zbog ograničene osetljivosti same metode. S druge strane, mnogo je verovatnije da dodatak Sr povećava broj kiseoničnih vakansi, a već je objašnjeno da se time povećava i njihov afinitet ka stvaranju klastera kao i energija aktivacije provođenja (tabela 5.1.1), te se samim tim smanjuje jonska provodljivost. To takođe znači da bi na višim temperaturama, iznad 600 °C, uzorak sa više stroncijuma (L80G80) ipak trebao da ima najveću provodljivost, jer je dovedena termička energija dovoljna da spreči formiranje klastera vakansi, usled njihove veće pokretljivosti, tako da do izražaja može da dođe povećan broj nosilaca naelektrisanja, odnosno V_{O}^{\bullet} [30]. Ipak, budući da je cilj ove disertacije bio dobijanje elektrolita za niskotemperaturne gorivne ćelije (IT-SOFC), koje bi trebalo da rade na ≈ 600 °C, za proveru mogućnosti daljeg povećanja provodljivosti dodatkom prelaznih metala kobalta i nikla uzet je uzorak L85G80 koji je imao najveću provodljivost na datoj temperaturi.

Ako se pogledaju dobijeni impedansni spektri za uzorke sa kobaltom (slika 4.2.17a), odnosno niklom (slika 4.2.17b, str. 61), može se primetiti da se oni razlikuju po tome što se kod onih sa niklom pojavljuje i treći polukrug u srednjem opsegu frekvencija. Zbog toga je kod fitovanja IS spektara uzorka sa Ni bilo neophodno uvesti dodatne



Slika 5.1.2: Izgled ekvivalentnog kola koje predstavlja IS spektar uzoraka sa niklom

elemente u ekvivalentno kolo korišćeno za fitovanje provodljivosti zrna (slika 4.2.18, str. 61), pa se ceo spektar uzoraka sa niklom može prikazati ekvivalentnim kolom kao na slici 5.1.2. Jedno od objašnjenja za pojavu dodatnog polukruga na IS spektru je postojanje druge faze, sa različitom provodljivošću. Međutim, XRD metodom nije utvrđena bilo kakva sekundarna faza koja bi imala toliki udeo da značajnije utiče na provodljivost, odnosno, u ovom slučaju, na impedansu uzoraka sa niklom. Ipak, kod uzoraka sa niklom je XRD analiza (slika 4.2.14b, str. 59) pokazala da postoji mogućnost da se u uzorcima nalaze dve različite kristalne faze samog perovskitnog lantan-galata [83]. Naime, dopirani LaGaO_3 može postojati u tri različite kristalne modifikacije, i to ortorombičnoj, kubnoj i romboedarskoj, a njihov najstabilniji oblik u datom momentu zavisi od sastava i temperature. Škerin i sar. [84] su utvrdili u svom radu da je uzrok nesimetričnosti pikova na difraktogramima postojanje neuređenosti i nehomogenosti u hemijskom sastavu na samoj površini uzorka nakon sinterovanja i da se problem može rešiti uklanjanjem površine brušenjem. U literaturi su, takođe, objavljeni različiti uslovi pri kojima se dešavaju fazni prelazi jedne kristalne faze u drugu, pa se javljaju i različiti fazni dijagrami u ovom sistemu [9, 34, 85], a ne treba zanemariti ni moguć uticaj samog nikla na fazni sastav sinterovane keramike. Verovatno je najbliže realnoj slici tvrdnja da su sve ove faze metastabilne i da je zbog toga vrlo teško odrediti tačne temperature faznog prelaza, kao i razlikovati jednu kristalnu strukturu od druge, jer XRD metoda jednostavno nema dovoljnu tačnost za te potrebe [35].

Ono što još treba primetiti je da se dva polukruga javljaju preklapljeni u oblasti koja bi trebala da odražava impedansu zrna materijala, dok se u delu granice zrna ne pojavljuje novi polukrug. To znači da se zrna po nečemu razlikuju, u ovom slučaju verovatno u kristalnoj strukturi, a da je granica zrna nepromenjena, odnosno ima jednaku neuređenost i hemijski sastav za sva zrna koja okružuje [83].

Treba ponoviti da je za uzorke sa kobaltom korišćeno nepromenjeno ekvivalentno kolo, tj. isto kao i kod LSGM uzoraka (slika 4.2.9b, str. 56). Dakle, uticaj kobalta na strukturne promene nije toliko izražen kao kod nikla i nema pojave novog polukruga na spektrima, iako su XRD rezultati jasno ukazali na postojanje male količine sekundarne faze kod uzorka L85G80C5 (slika 4.2.14a, str. 59).

Tabela 5.1.2: Izračunate energije aktivacije za provodljivost kroz zrno za uzorke sa kobaltom i niklom.

Uzorak	E_a [eV]
L85G80	1,004
L85G80C3	0,633
L85G80C5	0,249
L85G80N3	1,006
L85G80N5	0,863

Tabela 5.1.3: Izračunate energije aktivacije za provodljivost kroz granicu zrna za uzorke sa kobaltom i niklom.

Uzorak	E_{a1} [eV]	E_{a2} [eV]
L85G80	1,079	
L85G80C3	0,211	0,932
L85G80C5	-0,130	0,806
L85G80N3	0,819	1,058
L85G80N5	0,706	1,073

Ono što se odmah uočava kod uzoraka sa kobaltom i niklom je da je najveći uticaj ovih prelaznih metala na energiju aktivacije za provođenje, što je evidentno na slikama 4.2.19 (strana 62) i 4.2.20 (strana 62) gde se primećuje promena nagiba krivih $\ln(\sigma T)$ vs. $10000/T$ u odnosu na uzorak L85G80. Kod provodljivosti kroz granicu zrna se čak primećuju dva nagiba, što može da ukaže na promenu mehanizma provođenja sa porastom temperature.

U tabelama 5.1.2 i 5.1.3 su date izračunate vrednosti za energije aktivacije. Dok je dodatak nikla imao umeren uticaj na promenu energije aktivacije, dodatkom kobalta drastično je smanjena vrednost E_a , a kod uzorka sa 5 at.% Co (L85G80C5) došlo je čak i do pojave negativne energije aktivacije na temperaturama do $\approx 350^\circ\text{C}$.

Relativno malo smanjenje aktivacione energije provođenja sa dodatkom nikla može se objasniti njegovim uticajem na stvaranje klastera vakansi. Naime, poznato je iz literature da Mg^{2+} jon u velikoj meri "zarobljava" vakanse kiseonika u svojoj blizini, smanjujući njihovu mobilnost čime povećava energiju aktivacije provođenja [9, 24]. Zamenom jednog dela magnezijuma jonima nikla, smanjuje se i broj klastera vakansi, povećava njihova pokretljivost, a samim tim smanjuje se aktivaciona energija [24, 40]. Ako se uporede vrednosti aktivacionih energija dobijenih u ovom radu sa onima koje su objavili Huang i sar. [40], a koja iznosi 0,77 eV za uzorak sa 7 at.% nikla, može se primetiti da su vrednosti dobijene u našim merenjima nešto više. Međutim, ovde treba naglasiti da se u pomenutom radu govori o energiji aktivacije za ukupno provođenje, a ne o pojedinačnim vrednostima za provodljivost kroz zrno i granicu zrna. Zbog toga literaturne vrednosti treba gledati samo kao orijentacione vrednosti, jer nisu uzete u obzir

specifičnosti ova dva posebna mehanizma koji su prisutni u keramičkim materijalima. U svakom slučaju, primećuje se da dodatak određene količine nikla pozitivno utiče na jonsku provodljivost, a da pri tome ne doprinosi značajno povećanju elektronske provodljivosti [83]. Ovo se objašnjava time da se nikl nalazi u svom najstabilnijem oksidacionom stanju (Ni^{2+}), tako da je mala verovatnoća njegove oksidacije ili redukcije u uslovima primene [24, 40].

U slučaju uzoraka sa kobaltom, situacija je značajno drugačija. Kobalt nije toliko stabilan u svom Co^{2+} obliku kao nikl i zbog toga je mnogo podložniji promeni valentnog stanja, kako u oksidacionim, tako i redukcionim uslovima, čime značajno povećava broj drugih nosilaca naelektrisanja, kao što su šupljine (h^{\cdot}) i elektroni (e^{\cdot}). Ovo je, naravno, negativno sa stanovišta primene lantan-galata kao elektrolita u gorivnim ćelijama, jer smanjuje efikasnost sistema. Ako se pogledaju literaturni podaci za energiju aktivacije LSGM materijala sa dodatkom kobalta primećuje se značajno rasipanje rezultata u zavisnosti od količine dodatog kobalta i metode sinteze. I u ovom slučaju je potrebno naglasiti da se literaturni podaci za E_a odnose na ukupnu provodljivost, što je znatno jednostavnije odrediti nego pojedinačne vrednosti energije aktivacije provodljivosti kroz zrno i granicu zrna, a koje su određene u ovom radu. Tako se mogu naći vrednosti od 0,45 eV za uzorak sa 15 at.% kobalta [22], 0,55 eV sa 8,5 at.% Co [23], dok su Huang i sar. istakli postojanje dve energije aktivacije za uzorak sa 7 at.% kobalta, 0,46 eV do temperature od 400 °C i 0,77 eV iznad ove temperature [40]. Ako se ove vrednosti uporede sa onima iz tabela 5.1.2 i 5.1.3 videće se da su one vrlo bliske srednjim vrednostima E_a koje su dobijene u ovom radu. Sve to ukazuje na činjenicu da je potrebno ispitati svaki mehanizam odvojeno, jer se može desiti situacija da se uslovno rečeno “zamaskira” dominantni mehanizam provođenja ako se posmatra samo ukupna provodljivost materijala.

Kod provodljivosti kroz zrno je evidentno sniženje energije aktivacije sa dodatkom kobalta, ali se zbog ograničenja korišćene metode i opreme ne može izvesti zaključak o provodljivosti iznad 350 °C, jer se iznad ove temperature gubi polukrug koji odgovara provodljivosti kroz zrno na impedansnom spektru.

Za provodljivost kroz granicu zrna ne postoji ovo ograničenje i mogu se dobiti vrednosti u celom mernom opsegu od 200 °C do 600 °C. Veoma zanimljiv rezultat je dobijen za uzorak sa 5 at.% kobalta gde se na nižim temperaturama dobija negativna energija aktivacije, što jasno ukazuje na to da jonska provodljivost nije dominantan mehanizam provođenja na ovim uslovima. Ipak, na temperaturi od ≈ 350 °C menja se nagib krive (slika 4.2.20b, str. 62), odnosno energija aktivacije (tabela 5.1.3), pa se može govoriti o promeni dominantnog mehanizma na ovoj temperaturi za uzorak L85G80C5, čime se ponovo javlja veća jonska provodljivost na višim temperaturama, što je u skladu i sa literaturnim podacima [22, 23, 86]. Ako se pogledaju temperature prelaza iz dominantno elektronske u dominantno jonsku provodljivost za uzorke L85G80C3 i L85G80C5 (slike 4.2.20a i 4.2.20b), može se primetiti pomeranje ka višim temperaturama sa povećanjem

udela kobalta. Iz ovoga se može pretpostaviti da bi dalje dodavanje kobalta iznad 5 at.% značilo i pojavu elektronske provodljivosti i iznad 350 °C, što bi praktično onemogućilo upotrebu ovakvih materijala kao elektrolita za IT-SOFC [83].

POGLAVLJE 6

ZAKLJUČCI

U ovoj doktorskoj disertaciji su procesirani materijali na bazi lantan-galata u cilju dobijanja keramike optimalne strukture i faznog sastava za upotrebu u niskotemperaturnim gorivnim ćelijama. Prahovi lantan-galata su sintetisani citratnom sol-gel metodom i hemijskom sintezom u gasnoj fazi. Na osnovu urađene strukturne karakterizacije ovako dobijenih prahova, kao i kalciniranih prahova i sinterovanih uzoraka, mogu se doneti sledeći zaključci:

- Korišćene metode sinteze u tečnoj i gasnoj fazi omogućavaju dobijanje prahova lantan-galata čija je veličina čestica nakon sinteze na nanometarskoj skali. Kalcinacijom sintetisanih nanoprahova dobijaju se kristalni prahovi različitog faznog sastava. Prahovi lantan-galata dobijeni citratnom sol-gel metodom nakon kalcinacije sastoje se uglavnom od perovskitnog LaGaO_3 , dok oni sintetisani u gasnoj fazi ni nakon kalcinacije ne pokazuju prisustvo ove faze.
- SEM ispitivanja i rezultati niskotemperaturne adsorpcije azota su pokazali da su prahovi dobijeni u tečnoj fazi nakon termičkog tretmana veoma aglomerisani uz prisustvo tvrdih aglomerata. S druge strane, kalcinirani prahovi nastali sintezom u gasnoj fazi i nakon termičkog tretmana su neaglomerisani, sa velikim udelom mikropora i srednjom veličinom pora ispod 10 nm. Svojim superiornim karakteristikama, prahovi sintetisani u gasnoj fazi omogućavaju kraće trajanje sinterovanja i snižavanje maksimalne temperature sinterovanja za $\approx 150^\circ\text{C}$ u odnosu na prahove dobijene u tečnoj fazi, pri čemu se i dalje dobija gusta keramika koja je po faznom sastavu čist perovskitni LaGaO_3 .

S obzirom na to da je po prvi put za dobijanje prahova lantan-galata upotrebljena metoda hemijske sinteze u gasnoj fazi (CVS), značajan deo ove disertacije je bio posvećen određivanju tačnog mehanizma sinteze i optimizaciji radnih parametara korišćenog sistema, te su doneti sledeći zaključci:

- Nije moguća direktna sinteza kristalnog, perovskitnog lantan-galata CVS metodom usled termodinamičkih ograničenja. Utvrđeno je da je u reakcionom sistemu favorizovana reakcija dobijanja monokliničnog $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, pri čemu kinetika reakcionog sistema dodatno dozvoljava formiranje samo energetski povoljnije nekristalne faze lantan-galata. Dodavanje galijuma u višku u reakcioni sistem ne utiče značajnije na promenu kinetike nastanka kristalnih faza, ali povećava udeo nastale nekristalne faze u koju se ugrađuje tako dodati višak Ga_2O_3 .
- Povećanje temperature u reaktoru povećava kristaličnost praha, ali smanjuje njegov prinos, dok istovremeno ne menja vrstu nastalih faza. Snižavanjem temperature sinteze na 800°C dobija se nekristalan prah sa odnosom Ga:La približno 1:1. Zaključeno je da dodatno vreme i energija u toku kalcinacije i sinterovanja omogućavaju dobru difuziju jona galijuma i lantana, a time i nastanak željene ortorombične faze lantan-galata.
- Utvrđeno je da je optimalna temperatura kalcinacije CVS nanoprahova 700°C , a nakon oblikovanja i sinterovanja moguće je dobiti gustu keramiku čija se mikrostruktura odlikuje zatvorenim poroznošću već na 1300°C .
- Zaključeno je da hemijska sinteza u gasnoj fazi trenutno ne pruža mogućnost za dobijanje čvrstih rastvora lantan-galata koji bi imali primenu u gorivnim ćelijama, kako zbog ograničenja reakcionog sistema, tako i usled nedostatka adekvatnih prekursora koji bi se koristili u sintezi.

U skladu sa postavljenim ciljem doktorske disertacije, koji je nalagao dobijanje lantan-galatne keramike sa karakteristikama jonski provodnog elektrolita, citratnom sol-gel metodom je sintetisana serija čvrstih rastvora lantan-galata sa stroncijumom i magnezijumom (LSGM) i kobaltom ili niklom (LSGMC i LSGMN). Na osnovu strukturnih analiza dobijenih prahova, kao i funkcionalne karakterizacije sinterovane keramike, doneti su sledeći zaključci:

- Dodatak stroncijuma i magnezijuma i njihov ulazak u strukturu lantan-galata uticali su na pojavu novih sekundarnih kristalnih faza u kalcinisanim prahovima i poboljšanje njihove sinterabilnosti. Za dobijanje guste keramike bilo je neophodno sinterovati uzorke na 1450°C . Pri ovim uslovima dobijena je keramika čija je gustina veća od 95 % od teorijske vrednosti i to nakon samo 2 sata sinterovanja, pri čemu je stabilisana kubna perovskitna struktura.
- Na osnovu električnih merenja, zaključeno je da su čvrsti rastvori lantan-galata sa stroncijumom i magnezijumom dobijeni citratnom sol-gel sintezom čisti jonski provodnici i da se kao takvi mogu koristiti kao elektroliti za gorivne ćelije. Takođe, utvrđeno je da u celoj seriji dobijenih uzoraka najveću provodljivost ima uzorak hemijskog sastava $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, a koji je imao provodljivost

od $0,0105 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Na osnovu izračunatih energija aktivacije može se zaključiti da je ovaj sastav optimalan kada je u pitanju korišćena metoda sinteze, jer dalji dodatak stroncijuma ne doprinosi i povećanju provodljivosti na datoj temperaturi.

- Dodatak malih količina kobalta i nikla ne utiče značajnije na karakteristike kalciniranih prahova, ali menja strukturu i fazni sastav sinterovane keramike. Takođe, primećeno je da dodatak prelaznih metala nepovoljno utiče na mikrostrukturu sinterovane keramike, jer već i male količine nikla i kobalta značajno smanjuju njenu gustinu.
- Na osnovu XRD rezultata zaključeno je da nikl menja stabilnost pojedinih kristalnih struktura LSGMN keramike koje zbog toga postaju metastabilne i koegzistiraju nakon sinterovanja. U skladu sa ovim su i rezultati impedansne spektroskopije koji pokazuju pojavu dodatnog polukruga na spektru u oblasti srednjih frekvencija, odnosno granice zrna. U tom pravcu, dato je i odgovarajuće ekvivalentno kolo koje je neophodno koristiti prilikom analize impedansnih spektara uzoraka sa niklom.
- Zamenom jednog dela magnezijuma niklom, energija aktivacije za provođenje se smanjuje, a provodljivost dobijene keramike se povećava. Zaključeno je da se uticaj nikla ogleda pre svega u smanjenju broja klastera vakansi sa magnezijumom i njihovom slabljenju, što ima za posledicu pozitivne efekte na E_a i jonsku provodljivost.
- Merenjem provodljivosti utvrđeno je da se dodatkom kobalta uglavnom povećava elektronska provodljivost, odnosno koncentracija slobodnih elektrona i šupljina, što ima veoma negativne posledice na jonsku provodljivost LSGMC keramike. Udeo kobalta od 5 at.% je maksimalna količina ovog prelaznog metala koja se može dodati LSGM keramici, a da ona zadrži sva potrebna svojstva za upotrebu u IT-SOFC. Svako dalje povećanje udela bi vodilo pojavi elektronske provodljivosti i na višim temperaturama i praktično bi bilo onemogućeno korišćenje takvih materijala kao jonski provodnih elektrolita.
- Strukturna i funkcionalna karakterizacija materijala na bazi lantan-galata, koji su ispitivani u ovoj doktorskoj disertaciji, pokazale su da je citratna sol-gel sinteza jeftina i jednostavna metoda kojom se mogu dobiti jonski provodni elektroliti za upotrebu u niskotemperaturnim gorivnim ćelijama. Kontrola stehiometrije koju omogućava ova metoda dozvoljava dobijanje superiorne LSGM keramike čije se osobine mogu dodatno poboljšati dodatkom malih količina prelaznih metala, pre svega nikla.

POGLAVLJE 7

LITERATURA

- [1] Lund Declaration, "Europe Must Focus on the Grand Challenges of our Time", The conference 'New Worlds New Solutions', Swedish EU Presidency (8 July 2009).
- [2] The United Nations Department of Economic and Social Affairs, Report of the World Commission on Environment and Development, 96th plenary meeting of the United Nations General Assembly (December 1987).
- [3] E. Traversa, Towards the Miniaturization of Solid Oxide Fuel Cells, in: The First COST MP0904 Training School, "Nanostructured oxides: from laboratory research to industrial applications", 2012.
- [4] J. Akikusa, K. Adachi, K. Hoshino, T. Ishihara, Y. Takita, Development of a Low Temperature Operation Solid Oxide Fuel Cell, *Journal of Electrochemical Society* 148 (2001) A1275–A1278.
- [5] F. Nishiwaki, T. Inagaki, J. Kano, J. Akikusa, N. Murakami, K. Hosoi, Development of disc-type intermediate-temperature solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 809–815.
- [6] T. Inagaki, F. Nishiwaki, S. Yamasaki, T. Akbay, K. Hosoi, Intermediate temperature solid oxide fuel cell based on lanthanum gallate electrolyte, *Journal of Power Sources* 181 (2008) 274–280.
- [7] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, Doped LaGaO₃ Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor, *Journal of the American Chemical Society* 116 (1994) 3801–3803.
- [8] P. Huang, A. Petric, Superior Oxygen Ion Conductivity of Lanthanum Gallate Doped with Strontium and Magnesium, *Journal of Electrochemical Society* 143 (1996) 1644–1648.

- [9] K. Huang, R. S. Tichy, J. B. Goodenough, Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO₃: I, Phase Relationships and Electrical Properties, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 2565–2575.
- [10] K. Huang, R. S. Tichy, J. B. Goodenough, Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO₃: II, ac Impedance Spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 2576–2580.
- [11] W. R. Grove, On voltaic series and the combination of gases by platinum, *Philosophical Magazine and Journal of Sciences* 14 (1839) 127–130.
- [12] EG&G Technical Services, Inc., U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Fuel Cell Handbook, Seventh Edition (November 2004).
- [13] D. K. Garman, The Fuel Cell Report to U.S. Congress, ESECS EE-1973 (February 2003).
- [14] E. Grol, J. DiPietro, J. Thijssen, W. A. Surdoval, H. Quedenfeld, The Benefits of SOFC for Coal-Based Power Generation, Tech. rep., National Energy Technology Laboratory (October 2007).
- [15] J. Thijssen, Natural Gas-Fueled Distributed Generation Solid Oxide Fuel Cell Systems, Tech. rep., National Energy Technology Laboratory (March 2009).
- [16] J. Thijssen, The Impact of Scale-Up and Production Volume on SOFC Manufacturing Cost, Tech. rep., National Energy Technology Laboratory (April 2007).
- [17] K. Kendall, C. Finnerty, J. Austin, T. Alston, Ceramic fuel cells to replace metal burners, *Journal of Materials Science* 36 (2001) 1119–1124.
- [18] N. Q. Minh, Solid oxide fuel cell technology-features and applications, *Solid State Ionics* 174 (2004) 271–277.
- [19] W. A. Surdoval, The Solid State Energy Conversion Alliance (SECA): A U.S. Department of Energy initiative to promote the development of mass customized solid oxide fuel cells for low-cost power, Tech. rep., U. S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory (2001).
- [20] B. C. Steele, A. Heinzl, Materials for fuel-cell technologies, *Nature* 414 (2001) 345–352.
- [21] B. C. Steele, Materials science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems, *Journal of Materials Science* 36 (2001) 1053–1068.

- [22] T. Ishihara, T. Akbay, H. Furutani, Y. Takita, Improved oxide ion conductivity of Co doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite type oxide, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 585–591.
- [23] T. Ishihara, H. Furutani, M. Honda, T. Yamada, T. Shibayama, T. Akbay, N. Sakai, H. Yokokawa, Y. Takita, Improved Oxide Ion Conductivity in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ by Doping Co, *Chemistry of Materials* 11 (8) (1999) 2081–2088.
- [24] T. Ishihara, S. Ishikawa, K. Hosoi, H. Nishiguchi, Y. Takita, Oxide ionic and electronic conduction in Ni-doped LaGaO_3 -based oxide, *Solid State Ionics* 175 (2004) 319–322.
- [25] T. Ishihara (Ed.), *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA, 2009.
- [26] M. S. Islam, Computer modelling of defects and transport in perovskite oxides, *Solid State Ionics* 154-155 (2002) 75–85.
- [27] P. Majewski, M. Rozumek, C. A. Tas, F. Aldinger, Processing of $(\text{LaSr})(\text{GaMg})\text{O}_3$ Solid Electrolyte, *Journal of Electroceramics* 8 (2002) 65–73.
- [28] R. Pelosato, I. N. Sora, V. Ferrari, G. Dotelli, C. Mari, Preparation and characterisation of supported $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.83}$ thick films for application in IT-SOFCs, *Solid State Ionics* 175 (2004) 87–92.
- [29] R. Polini, A. Pamio, E. Traversa, Effect of synthetic route on sintering behaviour, phase purity and conductivity of Sr- and Mg-doped LaGaO_3 perovskites, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1365–1370.
- [30] I. Stijepovic, A. J. Darbandi, V. V. Srdic, Conductivity of doped LaGaO_3 prepared by citrate sol-gel method, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 12 (5) (2010) 1098–1104.
- [31] P. Knauth, H. L. Tuller, Solid-State Ionics: Roots, Status, and Future Prospects, *Journal of the American Ceramic Society* 85 [7] (2002) 1654–1680.
- [32] M. Khan, M. Islam, D. Bates, Dopant Substitution and Ion Migration in the LaGaO_3 -Based Oxygen Ion Conductor, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 3099–3104.
- [33] V. Gorelov, D. Bronin, J. V. Sokolova, H. Näge, F. Aldinger, The effect of doping and processing conditions on properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\alpha}$, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 2311–2317.

- [34] M. Rozumek, P. Majewski, L. Sauter, F. Aldinger, Homogeneity Region of Strontium- and Magnesium-Containing LaGaO₃ at Temperatures between 1100° and 1500°C in Air, *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003) 1940–1946.
- [35] M. Rozumek, P. Majewski, F. Aldinger, Metastable Crystal Structure of Strontium- and Magnesium-Substituted LaGaO₃, *Journal of the American Ceramic Society* 87 [4] (2004) 656–661.
- [36] T. Ishihara, T. Shibayama, H. Nishiguchi, Y. Takita, Oxide ion conductivity in La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2-x}Ni_xO₃ perovskite oxide and application for the electrolyte of solid oxide fuel cell, *Journal of Materials Science* 36 (2001) 1125–1131.
- [37] T. Ishihara, S. Ishikawa, M. Ando, H. Nishiguchi, Y. Takita, P_{O₂} dependence of valence number of Co in LaGaO₃ and its influence on partial electronic and oxide ionic conductivity, *Solid State Ionics* 173 (2004) 9–15.
- [38] M. Enoki, J. Yan, H. Matsumoto, T. Ishihara, High oxide ion conductivity in Fe and Mg doped LaGaO₃ as the electrolyte of solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2053–2057.
- [39] K. Huang, J. B. Goodenough, A solid oxide fuel cell based on Sr- and Mg-doped LaGaO₃ electrolyte: the role of a rare-earth oxide buffer, *Journal of Alloys and Compounds* 303-304 (2000) 454–464.
- [40] K. Huang, J. Wan, J. Goodenough, Oxide-ion conducting ceramics for solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Science* 36 (2001) 1093–1098.
- [41] W. Gong, S. Gopalan, U. B. Pal, Performance of intermediate temperature (600–800°C) solid oxide fuel cell based on Sr and Mg doped lanthanum-gallate electrolyte, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 305–315.
- [42] A. S. Nesaraj, M. Kumar, I. A. Raj, I. Radhakrishna, R. Pattabiraman, Investigation on Chemical Interactions between Alternate Cathodes and Lanthanum Gallate Electrolyte for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (ITSOFC), *Journal of the Iranian Chemical Society* 4 (2007) 89–106.
- [43] C.-S. Hwang, C.-H. Tsai, J.-F. Yu, C.-L. Chang, J.-M. Lin, Y.-H. Shiu, S.-W. Cheng, High performance metal-supported intermediate temperature solid oxide fuel cells fabricated by atmospheric plasma spraying, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1932–1939.
- [44] W. Wang, Z. Yang, H. Wang, G. Ma, W. Gao, Z. Zhou, Desirable performance of intermediate-temperature solid oxide fuel cell with an anode-supported

- $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membrane, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 3539–3543.
- [45] M. Kurumada, H. Hara, F. Munakata, E. Iguchi, Electric conduction in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 176 (2005) 245–251.
- [46] M. Shi, Y. Xu, A. Liu, N. Liu, C. Wang, P. Majewski, F. Aldinger, Synthesis and characterization of Sr- and Mg-doped Lanthanum gallate electrolyte materials prepared via the Pechini method, *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 43–46.
- [47] T.-Y. Chen, K.-Z. Fung, Synthesis and densification of oxygen-conducting $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ nano powder prepared from a low temperature hydrothermal urea precipitation process, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 803–810.
- [48] M. Shi, N. Liu, Y. Xu, Y. Yuan, P. Majewski, F. Aldinger, Synthesis and characterization of Sr- and Mg-doped LaGaO_3 by using glycine-nitrate combustion method, *Journal of Alloys and Compounds* 425 (2006) 348–352.
- [49] A. Tarancón, G. Dezanneau, J. Arbiol, F. Peiró, J. Morante, Synthesis of nanocrystalline materials for SOFC applications by acrylamide polymerisation, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 256–264.
- [50] S. B. Ha, Y. H. Cho, H.-I. Ji, J.-H. Lee, Y. C. Kang, J.-H. Lee, Low-temperature sintering and electrical properties of strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate with V_2O_5 additive, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 2971–2978.
- [51] E. Djurado, M. Labeau, Second Phases in Doped Lanthanum Gallate Perovskites, *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998) 1397–1404.
- [52] T. Ishihara, J. Tabuchi, S. Ishikawa, J. Yan, M. Enoki, H. Matsumoto, Recent progress in LaGaO_3 based solid electrolyte for intermediate temperature SOFCs, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1949–1953.
- [53] C. Oncel, B. Ozkaya, M. A. Gulgun, X-ray single phase LSGM at 1350°C, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 599–604.
- [54] M. Kumar, S. Srikanth, B. Ravikumar, T. Alex, S. Das, Synthesis of pure and Sr-doped LaGaO_3 , LaFeO_3 and LaCoO_3 and Sr,Mg-doped LaGaO_3 for ITSOFC application using different wet chemical routes, *Materials Chemistry and Physics* 113 (2009) 803–815.
- [55] M. Nieminen, L. Niinisto, E. Rauhala, Growth of gallium oxide thin films from gallium acetylacetonate by atomic layer eiptaxy, *Journal of Materials Chemistry* 6 [1] (1996) 27–31.

- [56] M. Nieminen, M. Putkonen, L. Niinisto, Formation and stability of lanthanum oxide thin films deposited from β -diketonate precursor, *Applied Surface Science* 174 (2001) 155–165.
- [57] M. Nieminen, S. Lehto, L. Niinisto, Atomic layer epitaxy growth of LaGaO_3 thin films, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 3148–3153.
- [58] V. V. Srdić, *Procesiranje novih keramičkih materijala*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2004.
- [59] M. Winterer, *Nanocrystalline Ceramics - Synthesis and Structure*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2002.
- [60] A. Kato, J. Hojo, Y. Okabe, Formation of Ultrafine Powders of Refractory Nitrides and Carbides by Vapor Phase Reaction, *Memoirs of the Faculty of Engineering Kyushu University* 41 [4] (1981) 319–334.
- [61] J. Hojo, A. Kato, Direct Observation of the Formation Process of TiN Particles by CVD Method, *Yogyo-Kyokai-Shi* 89 [5] (1981) 277–279.
- [62] J. P. Dekker, P. J. van der Put, H. J. Veringa, J. Schoonman, Gas-to-Particle Conversion in the Particle Precipitation-Aided Chemical Vapor Deposition Process I. Synthesis of the Binary Compound Titanium Nitride, *Aerosol Science and Technology* 19 [4] (1993) 549–561.
- [63] V. E. J. van Dielen, J. P. Dekker, E. J. Hurkmans, J. Schoonman, Gas-to-Particle Conversion in the Particle Precipitation-Aided Chemical Vapor Deposition Process II. Synthesis of the Perovskite Oxide Yttrium Chromite, *Aerosol Science and Technology* 19 [4] (1993) 562–574.
- [64] J. P. Dekker, P. J. van der Put, H. J. V. an Joop Schoonman, Vapour-phase Synthesis of Titanium Nitride Powder, *Journal of Materials Chemistry* 4 [5] (1994) 689–694.
- [65] J. P. Dekker, P. J. van der Put, H. J. Veringa, J. Schoonman, Particle-Precipitation-Aided Chemical Vapor Deposition of Titanium Nitride, *Journal of the American Ceramic Society* 80 [3] (1997) 629–636.
- [66] S. Klein, M. Winterer, H. Hahn, Reduced-Pressure Chemical Vapor Synthesis of Nanocrystalline Silicon Carbide Powders, *Chemical Vapor Deposition* 4 [4] (1998) 143–149.
- [67] Q. H. Powell, T. T. Kodas, B. M. Anderson, Coating of TiO_2 Particles by Chemical Vapor Deposition of SiO_2 , *Chemical Vapor Deposition* 2 [5] (1996) 179–181.
- [68] S. Seifried, M. Winterer, H. Hahn, Nanocrystalline Titania Films and Particles by Chemical Vapor Synthesis, *Chemical Vapor Deposition* 6 [5] (2000) 239–244.

- [69] V. V. Srdic, M. Winterer, G. Miehe, H. Hahn, Different zirconia-alumina nanopowders by modifications of chemical vapor synthesis, *Nanostructured Materials* 12 (1999) 95–100.
- [70] V. V. Srdic, M. Winterer, H. Hahn, Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Prepared by Chemical Vapor Synthesis, *Journal of the American Ceramic Society* 83 [4] (2000) 729–736.
- [71] V. V. Srdic, M. Winterer, H. Hahn, Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Doped with Alumina Prepared by Chemical Vapor Synthesis, *Journal of the American Ceramic Society* 83 [8] (2000) 1853–1860.
- [72] V. V. Srdic, M. Winterer, A. Moller, G. Miehe, H. Hahn, Nanocrystalline Zirconia Surface-Doped with Alumina: Chemical Vapor Synthesis, Characterization, and Properties, *Journal of the American Ceramic Society* 84 [12] (2001) 2771–2776.
- [73] M. Winterer, V. V. Srdic, R. Djenadic, A. Kompch, T. E. Weirich, Chemical vapor synthesis of nanocrystalline perovskites using laser flash evaporation of low volatility solid precursors, *Review of Scientific Instruments* 78 (2007) 123903.
- [74] R. Djenadic, G. Akgul, K. Attenkofer, M. Winterer, Chemical Vapor Synthesis and Structural Characterization of Nanocrystalline $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0-0.50$) Particles by X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 9207–9215.
- [75] K. K. Akurati, S. S. Bhattacharya, M. Winterer, H. Hahn, Synthesis, characterization and sintering of nanocrystalline titania powders produced by chemical vapour synthesis, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006) 2248–2254.
- [76] M. Zinkevich, S. Geupel, H. Nitsche, M. Ahrens, F. Aldinger, Study of the La_2O_3 - Ga_2O_3 System by Experiment and Thermodynamic Calculations, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 25 [5] (2004) 437–447.
- [77] M. Zinkevich, S. Geupel, F. Aldinger, A. Durygin, S. Saxena, M. Yang, Z.-K. Liu, Phase diagram and thermodynamics of the La_2O_3 - Ga_2O_3 system revisited, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 1901–1907.
- [78] M. Kruk, M. Jaroniec, Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 3169–3183.
- [79] W. Kunczewicz-Kupczyk, D. Kobertz, M. Miller, C. Chatillon, L. Singheiser, K. Hilpert, Vaporization Studies of the La_2O_3 - Ga_2O_3 System, *Journal of the American Ceramic Society* 85 [9] (2002) 2299–2305.

- [80] M. Zinkevich, F. Aldinger, Thermodynamic Assessment of the Gallium-Oxygen System, *Journal of the American Ceramic Society* 87 [4] (2004) 683–691.
- [81] Gwyddion 2.25, <http://gwyddion.net>.
- [82] E. Abram, D. Sinclair, A. West, A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate, *Journal of Electroceramics* 10 (2003) 165–177.
- [83] I. Stijepovic, A. J. Darbandi, V. V. Srdic, Conductivity of Co and Ni doped lanthanum-gallate synthesized by citrate sol-gel method, *Ceramics International* 39 [2] (2013) 1495–1502.
- [84] S. Shkerin, D. Bronin, S. Kovyazina, V. Gorelov, A. Kuz'min, Z. Martem'yanova, S. Beresnev, Structure and electric conductivity of $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-\alpha}$ solid electrolyte, *Journal of Structural Chemistry* 44 [2] (2003) 216–221.
- [85] P. Datta, P. Majewski, F. Aldinger, Structural studies of Sr- and Mg-doped LaGaO_3 , *Journal of Alloys and Compounds* 438 (2007) 232–237.
- [86] H. Ullmann, N. Trofimenko, A. Naoumidis, D. Stöver, Ionic/electronic Mixed Conduction Relations in Perovskite-type Oxides by Defect Structure, *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 791–796.