

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

JOLITA SAKALIŪNIENĖ

**MEDŽIAGOS IR MIKROSTRUKTŪROS KIETOJO OKSIDO
KURO MIKROELEMENTAMS**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08T)

2017, Kaunas

Disertacija rengta 2012–2017 m. Kauno technologijos universitete, Medžiagų mokslo institute, remiant Valstybiniam studijų fondui ir Lietuvos mokslo tarybai.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Sigitas TAMULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Mokslinis konsultantas:

Doc. dr. Brigita ABAKEVIČIENĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T), nuo 2013 metų.

Redagavo: Aurelija Gražina Rukšaitė (Leidykla „Technologija“)

Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. habil. dr. Arvidas GALDIKAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T) – **pirmininkas**;

Doc. dr. Mindaugas ANDRULIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

Doc. dr. Piotr JASINSKI (Gdansko technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

Dr. Šarūnas MEŠKINIS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

Dr. Loreta TAMAŠAUSKAITĖ-TAMAŠIŪNAITĖ (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Disertacija bus ginama viešame medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2017 m. rugsėjo 22 d. 13 val. Kauno technologijos universiteto disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-(403), 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2017 m. liepos 26 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

ĮVADAS

Pastaruoju metu mažo dydžio elektroninių prietaisų, pvz., išmaniųjų telefonų, nešiojamųjų kompiuterių ar skaitmeninių prietaisų, vaizdo kamerų, medicinos prietaisų, pramoninių skenuoklių ar dronų gamyba yra intensyviai plėtojama, o jų pagrindinis maitinimo šaltinis – baterija. Kad tokie prietaisai būtų tinkamai eksploatuojami, būtina užtikrinti kuo ilgesnį veikimo laiką, o tai sunku pasiekti nedidinant baterijos dydžio [1–3].

Kadangi mobilios energijos poreikis visuomenėje nuolat didėja, tai nauji didelės galios ir ilgo naudojimo energijos šaltiniai yra būtini. Vieni iš perspektyviausių ir aplinkai draugiškų elektrocheminės energijos konversijos prietaisų yra kietojo oksido kuro elementai (KOKE) [4–6]. Šie elementai suprojektuoti taikyti stacionariai dideliu galios diapazonu, t. y. nuo 100 kW iki 1 MW. Tačiau šiuo metu didelis susidomėjimas yra mažų matmenų – miniatiūrinių KOKE, vadinamų μ -KOKE, gamyba. μ -KOKE naudojami žemesnės galios diapazonu (1–20 W [2]) ir gali būti pritaikyti kaip pagrindinė varomoji jėga naujoviškose mažo dydžio termofikacinėse elektrinėse, kurios naudojamos buityje [7]. μ -KOKE yra patrauklus elektrocheminės nešiojamųjų prietaisų energijos šaltinis dėl didelio efektyvumo ir energijos tankio, palyginti su tradicinėmis ličio jonų ar nikelio metalo hidridų baterijomis [2,4,8–10]. Be to, μ -KOKE yra patrauklūs rinkai dėl galimybės naudoti saugų kurą, pvz., metaną, etaną ar suspaustą butaną [11].

μ -KOKE gamyba – plačiai tyrinėjama sritis. Dažniausiai μ -KOKE kuriami taikant mikrogamybos ar mikroelektromechaninių sistemų (MEMS) gamybos technologijas [12]. Procesas apima paviršiaus mikroapdirbimo procesus: litografiją, sauso ir šlapio ėsdinimo technikas ir plonų sluoksnių formavimo technologijas [13]. MEMS technologijomis paremtų produktų masinė gamyba reikalauja išsamios analizės, užtikrinant kokybę ir proceso efektyvumą. μ -KOKE sudaro kuro elemento membrana, dažniausiai suformuota ant silicio padėklo. Anodo, elektrolito ir katodo daugiasluoksnės struktūros membranos storis yra apie vieną mikrometrą, vadinasi, reikia plonų sluoksnių gamybos metodų, kurie leidžia suformuoti reikiamomis savybėmis pasižyminčius sluoksnius iki kelių šimtų nanometrų storio [14]. Atsižvelgiant į tai, projektavimas ir geometriniai sprendimai μ -KOKE gamybos procese bei medžiagų savybės nanometriniu lygmeniu yra itin svarbūs.

Nepaisant μ -KOKE privalumų, technologijos komercializacija ir praktinis elementų taikymas vis dar nėra įgyvendintas [15]. Elementai pasižymi palyginti trumpa veikimo trukme, dažniausiai dėl nanoporėtų elektrodų nestabilumo elemento veikimo temperatūroje. Nėgana to, išlaisvintos membranos dažnai išlinksta ar sulūžta elemento gamybos ar netgi jo veikimo metu, todėl tikimybė membranai išlikti po kelių veikimo ciklų palyginti maža. Šios problemos dažniausiai yra susijusios su mažu silicio padėklo terminio plėtimosi koeficientu.

Todėl šiuo metu daug dėmesio yra skiriama elemento mechaninio stabilumo problemoms spręsti.

Mechaninio stabilumo kontrolei, dažniausiai silicio padėklo, palaikomos membranos (angl. k. *support-membrane*) dizainas yra pranašesnis, palyginti su kitais μ -KOKE formavimo būdais. Daug įvairių dizainų, geometrinių sprendimų ir medžiagų paruošimo metodų yra pasiūlyta, tačiau problemos, susijusios su mechaniniu, cheminiu ar terminiu stabilumu aukštose kuro elemento veikimo temperatūrose, vis dar išlieka. KOKE ir μ -KOKE sistemos egzistuoja prototipų forma dėl palyginti aukštos kainos, ilgos atsiperkamumo trukmės ir mažo konkurencingumo energijos šaltinių rinkoje [15]. Taigi, pagrindinis iššūkis – aukštos elemento veikimo temperatūros mažinimas, o tam reikalingos specialios ir brangios sandarinimo bei srovės kolektorių [15] medžiagos. Apibendrinant vertėtų pasakyti, kad dideli kaštai susidaro dėl nepakankamo gamybos technologijų išstbulinimo, brangių medžiagų, technologijų taikymo ir techninio aptarnavimo. Kadangi degradacijos mechanizmai yra aktyvinami aukštoje temperatūroje, todėl temperatūros ir kartu elemento matmenų mažinimas gali išspręsti tam tikras senėjimo problemas [11].

Naujų ir pigesnių medžiagų, pasižyminčių reikiamomis savybėmis, paieška ir jų sintezės būdai yra prioritetinės sritys. Nepaisant to, tradicinės cirkonio ir cerio oksidų keramikos, naudojamos kaip μ -KOKE elektrolitas, vis dar nepakeičiamos dėl jų stabilumo ir pakankamai didelio joninio laidumo redukuojančioje aplinkoje, palyginti su naujai kuriamomis medžiagomis [16]. Įvairūs šiuolaikiniai sintezės metodai yra taikomi elektrolito keraminiais milteliams sintetinti. Sintezės būdo pasirinkimas lemia gautų medžiagų savybes, kuro elemento eksploatacines savybes ir, žinoma, kainą. Šiame darbe reikiamų savybių elektrolito keramikoms formuoti buvo naudojamas bendrojo nusodinimo metodas. Keičiant priemaišų koncentraciją, buvo ištirtos elektrolito keramikų struktūrinės ir elektrinės savybės. Alternatyvus impregnavimo metodas taip pat buvo pritaikytas keramikoms gauti.

μ -KOKE gamyba reikalauja aukštos kokybės, plonų didelio joninio laidumo ir tankio elektrolito sluoksnių formavimo [17,18]. Dažniausiai ultraplonos ir tankios elektrolito membranos yra formuojamos ant Si padėklo ir, pašalinus Si litografijos bei cheminiais ir fizikiniais ėsdinimo būdais, toliau formuojami elektrodai [19]. Yra daug efektyvių nusodinimo būdų, tokių kaip: impulsinis nusodinimas lazeriu (angl. *Pulsed Laser Deposition*, PLD), magnetroninis dulkinimas (angl. *Magnetron Sputtering*), garinimas elektronų pluošteliu (angl. *Electron Beam Physical Vapour Deposition*, EB-PVD) ir kiti fizikiniai (arba cheminiai) nusodinimo metodai iš garų fazės, kurie gali būti pritaikyti ploniems (storis iki 1 mikrometro) elektrolito ir elektrodų sluoksniams formuoti. Nepaisant iššūkių, susijusių su kompozicinių medžiagų garinimu, disertacijoje naudojamas EB-PVD metodas pasižymi dideliu nusodinimo greičiu, paprastu proceso

valdymu ir galimybe suformuoti plonus, tankius ir kristalinius sluoksnius, augančius kolonine struktūra ant didelio paviršiaus ploto.

Kuro elementų technologijos vis dar brandinamos ir rengiamos didelio masto komercializacijai [16]. Šiuo metu itin didelis dėmesys skiriamas naujų elektrodų, elektrolitų ir padėklų, naudojamų μ -KOKE gamybos procese, medžiagų paieškai, tačiau būtina gerinti tradicinių, vis dar nepakeičiamų ir puikiomis savybėmis pasižyminčių medžiagų elektrinį ir joninį laidumą bei katalitinį aktyvumą. Disertacijoje pateikta elektrolito medžiagų sintezė ir taikymas formuojant plonus sluoksnius garinant elektronų pluošteliu, taip pat projektavimas ir μ -KOKE gamybos technologinis procesas.

Šioje disertacijoje nagrinėjamos μ -KOKE konstrukcinių elementų: elektrolito ir elektrodų medžiagos ir plonų sluoksnių formavimo ypatumai, atsižvelgiant į μ -KOKE membraninės struktūros reikalavimus. Darbe išsamiai išanalizuotos medžiagos ir ploni sluoksniai, jų mikrostruktūra, elektrinės savybės, cheminės sudėties kitimas.

Darbo tikslas

Kietojo oksido kuro mikroelemento (μ -KOKE) daugiasluoksnės membraninės struktūros formavimas, panaudojant plonų sluoksnių formavimo ir mikroelektromechaninių sistemų (MEMS) technologijas, medžiagų sintezė ir jų tyrimas.

Darbo uždaviniai

1. Pritaikyti bendrojo nusodinimo sintezę ir impregnavimo metodą keramikoms, atitinkančioms μ -KOKE elektrolitui keliamus reikalavimus, gauti ir panaudoti jas ploniems sluoksniams formuoti garinimu elektronų pluošteliu, keičiant procese naudojamo taikinio elementinę sudėtį.
2. Ištirti elektrolito keramikų ir plonų sluoksnių struktūrinės ir elektrinės savybes.
3. Pritaikyti magnetroninio dulkinimo procesą reikiamos struktūros ir morfologijos bei elektrinių savybių μ -KOKE elektrodų (anodo ir katodo) ploniems sluoksniams formuoti, keičiant proceso parametrus ir naudojant papildomą terminį apdirbimą.
4. Pritaikyti daugiasluoksnių membraninių struktūrų gamybos technologiją, pritaikant plonų sluoksnių formavimo ir mikroelektromechaninių sistemų (MEMS) technologijas.

Mokslinis naujumas

1. Garinimo elektronų spinduliu metodas buvo sėkmingai pritaikytas kokybiškiems valdomos cheminės sudėties ploniems sluoksniams (storis iki 1 mikrometro), naudojamiems kaip μ -KOKE elektrolitas, formuoti, keičiant taikinio elementinę sudėtį.

2. Atlikta lyginamoji plonų elektrolito sluoksnių tyrimo impedanso spektroskopijos metodu analizė plačiu dažnių intervalu.

3. Pasiūlyta μ -KOKE daugiasluoksnės membraninės struktūros gamybos technologija, pritaikant plonų sluoksnių formavimo ir mikroelektromechaninių sistemų technologijas.

Ginamieji teiginiai

1. Bendrojo nusodinimo sintezė ir impregnavimo metodai yra efektyvūs elektrolito medžiagų (cirkonio oksido, stabilizuoto itrio oksidu, cerio oksido, legiruoto gadolinio oksidu, ir cirkonio oksido, stabilizuoto itrio oksidu ir legiruoto cerio oksidu) gavimo būdai, kai reikia tikslios medžiagų stochiometrijos kontrolės. Naudojant šias susintetintas medžiagas taikinius, garinimo elektronų pluošteliumu metu galima suformuoti reikiamos elementinės sudėties plonus sluoksnius.

2. Plonų elektrolito sluoksnių impedanso matavimams atlikti svarbu parinkti tinkamą kontaktinių matavimo elektrodų konfigūraciją.

3. Nustatytos trisluoksnės teigiamo elektrodo-elektrolito-neigiamo elektrodo (PEN) struktūros formavimo magnetroniniu dulkinimu, garinimo elektronų pluošteliumu ir papildomo terminio apdirbimo sąlygos.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro keturi skyriai. Pirmajame skyriuje pateikta literatūros apžvalga, pristatant μ -KOKE veikimo principą, galimas konstrukcijas, medžiagas ir joms keliamus reikalavimus, sintezės būdus, plonų elektrolito ir elektrodų sluoksnių formavimą, taip pat apžvelgiamos elemento gamybos technologijos. Antrajame skyriuje aprašomos medžiagos, taikyti technologiniai ir analitiniai metodai, pateikiamos įrenginių charakteristikos. Trečiajame skyriuje išdėstyti eksperimentų rezultatai ir jų analizė. Ketvirtajame skyriuje pateikiamos darbą apibendrinančios išvados ir rekomendacijos tolimesniems tyrimams. Disertacijos pabaigoje pateiktas išsamus literatūros sąrašas, sudarytas iš 203 šaltinių.

Disertacijos apimtis 138 puslapiai, pateikti 73 paveiksai ir 17 lentelių.

Autoriaus indėlis

Didžioji dalis rezultatų, pateiktų disertacijoje, buvo gauti Kauno technologijos universitete. Autorė planavo eksperimentus, taikė technologinius ir analitinius metodus tyrimams atlikti, savarankiškai atliko bendrojo nusodinimo sintezę bei plonų dangų formavimą garinimu elektronų pluošteliumu. Tyrimai buvo atliekami vadovaujantis Lietuvos mokslo tarybos Nacionalinės mokslo programos „Ateities energetika“ projektu „Membraninių struktūrų technologijos kietųjų elektrolitų kuro mikroelementams“, kur autorė, eidama jaunesniojo mokslo darbuotojo pareigas, atliko eksperimentus.

Dr. María del Pilar Yeste Sigüenza (Kadiso universitetas, Ispanija) atliko medžiagų sintezę impregnavimo metodu. Dr. Tomas Šalkus (Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas) ir dr. Edvinas Navickas (Vienos technologijos universitetas, Austrija) atliko plonų elektrolito sluoksnių impedanso matavimus, naudodami skirtingus Agilent E5062A ir Alpha-A analizatorius. Medžiagų mokslo instituto darbuotojai, kurie prisidėjo prie darbo: Vitoldas Kopustinskas atliko struktūrų ėsdinimą argono jonų pluošteliais; dr. Kęstutis Šlapikas atliko plonų platinos elektrodų sluoksnių formavimą magnetroniniu dulkinimu; doc. dr. Mindaugas Andrulevičius atliko keramikų ir plonų sluoksnių rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos matavimus; dr. Igoris Prosyčėvas ir Valentinas Baltrušaitis konsultavo bendrojo nusodinimo sintezės klausimais. Gautų rezultatų analizė ir interpretacija atlikta disertacijos autorės. Rezultatai, jų analizė ir interpretacija buvo aptarti su moksliniu vadovu prof. habil. dr. Sigitu Tamulevičiumi ir moksline konsultante doc. dr. Brigita Abakevičiene (Kauno technologijos universitetas).

Darbo aprobacija

Disertacijoje pateikti rezultatai yra publikuoti recenzuojamuose moksliniuose leidiniuose, įrašytuose į Thomson Reuters duomenų bazę *Web of Science* (3 publikacijos). Taip pat 1 publikacija spausdinta konferencijos medžiagoje. Disertacijoje pateikti rezultatai pristatyti 13-oje tarptautinių konferencijų (asmeniškai autorė dalyvavo 7-iose, 6 stendiniai ir 1 žodinis pranešimai) ir 2-jose nacionalinėse (autorė dalyvavo 2-jose, 1 stendinis ir 1 žodinis pranešimai) konferencijose.

Publikacijos, susijusios su disertacijos tema

1. Abakevičienė, Brigita; Grigaliūnas, Viktoras; Sakaliūnienė, Jolita; Virganavičius, Dainius; Šlapikas, Kęstutis; Mikolajūnas, Marius; Tamulevičius, Sigitas. Modelling and fabrication of micro-SOFC membrane structure // *Materials science = Medžiagotyra / Kaunas University of Technology, Academy of Sciences of Lithuania*. Kaunas: KTU. ISSN 1392-1320. 2014, Vol. 20, no. 2, p. 223–227. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Inspec; Scopus]. [IF (E): 0,510 (2014)].

2. Sakaliūnienė, Jolita; Abakevičienė, Brigita; Šlapikas, Kęstutis; Tamulevičius, Sigitas. Influence of magnetron sputtering deposition conditions and thermal treatment on properties of platinum thin films for positive electrode–electrolyte–negative electrode structure // *Thin solid films*. Lausanne: Elsevier. ISSN 0040-6090. 2015, vol. 594, part A, p. 101–108. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Current Contents (Physical, Chemical & Earth Sciences); Current Contents (Engineering, Computing & Technology); Science Direct]. [IF (E): 1,761 (2015)].

3. Žarkov, Aleksej; Stanulis, Andrius; Sakaliūnienė, Jolita; Butkutė, Skirmantė; Abakevičienė, Brigita; Šalkus, Tomas; Tautkus, Stasys; Orliukas, Antanas Feliksas; Tamulevičius, Sigitas; Kareiva, Aivaras. On the synthesis of yttria-stabilized zirconia: a comparative study // Journal of sol-gel science and technology. New York: Springer Science+Business Media. ISSN 0928-0707. 2015, vol. 76, iss. 2, p. 309-319. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); SpringerLINK]. [IF (E): 1,473 (2015)].

4. Sakaliūnienė, Jolita; Abakevičienė, Brigita; Muñoz Fuentes, Miguel Ángel; Cauqui López, Miguel Ángel; Tamulevičius, Sigitas; del Pilar Yeste Sigüenza, María. Película delgada de CeO₂-YSZ depositadas mediante evaporación por haces de electrones: uso como interfase electrodo-electrolito en las μ -SOFC // Libro de comunicaciones: II congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible, 20-22 April 2016, Torremolinos (Málaga). Madrid: Asociación Española de Pilas de Combustible - APPICE, 2016, ISBN 9788460866145. p. 117-120.

Konferencijų, kuriose pristatyti disertacijos rezultatai, sąrašas

1. Sakaliūnienė, Jolita; Abakevičienė, Brigita; Šalkus, Tomas; Tamulevičius, Sigitas. Characterization of YSZ and GDC thin films evaporated by e-beam technique // E-MRS Spring Meeting 2013, May 27th-31st, Strasbourg, France. Strasbourg: European Materials Research Society, 2013. p. P.III-26.

2. Sakaliūnienė, Jolita; Rajackaitė, Erika; Šalkus, Tomas; Kazlauskas, Saulius; Kežionis, Algimantas; Abakevičienė, Brigita. Investigation of structural and electrical properties of YSZ nanopowders and ceramics synthesized by coprecipitation method // SSI-19: 19th international conference on solid state ionics, June 2-7, 2013, Kyoto, Japan: book of abstracts / Solid State Ionics Society of Japan. [S.l.: s.n, 2013]. p. Thu-D-107.

3. Sakaliūnienė, Jolita; Virganiavičius, Dainius; Abakevičienė, Brigita; Grigaliūnas, Viktoras; Šlapikas, Kęstutis; Mikolajūnas, Marius; Tamulevičius, Sigitas. Preparation and simulation of micro-solid oxide fuel cell // Advanced materials and technologies : book of abstracts of the 15-th international conference-school, 27-31 August 2013, Palanga, Lithuania. Kaunas: Technologija. ISSN 1822-7759. 2013, p. 175.

4. Sakaliūnienė, Jolita; Abakevičienė, Brigita; Grigaliūnas, Viktoras; Šlapikas, Kęstutis; Mikolajūnas, Marius; Tamulevičius, Sigitas. Production of positive electrode-electrolyte-negative electrode structure for micro solid oxide fuel cells application // 5th International conference on advanced nanomaterials, 2-4 July 2014, Aveiro, Portugal: abstract book / Center of Mechanical Technology and Automation. Department of Mechanical Engineering. University of Aveiro, Portugal. [S.l.: s.n, 2014]. p. [1].

5. Sakaliūnienė, Jolita; Abakevičienė, Brigita; Šlapikas, Kęstutis; Tamulevičius, Sigitas. Influence of magnetron sputtering deposition conditions and thermal treatment on properties of platinum thin films // E-MRS Spring Meeting 2014, from May 26th to 30th, Lille, France. Strasbourg: European Materials Research Society, 2014. p. C.C/P1.18.

6. Sakaliūnienė, Jolita; Rajackaitė, Erika; Abakevičienė, Brigita; Tamulevičius, Sigitas. Characterization of gadolinia doped ceria electrolyte prepared by co-precipitation synthesis method // Advanced materials and technologies : book of abstracts of the 16-th international conference-school, 27-31 August 2014, Palanga, Lithuania. Kaunas: Technologija. ISSN 1822-7759. 2014, p. 156.

7. Sakaliūnienė, Jolita; Abakevičienė, Brigita; Grigaliūnas, Viktoras; Šlapikas, Kęstutis; Mikolajūnas, Marius; Tamulevičius, Sigitas. Fabrication and characterization of a micro-SOFC membrane structure // Nanotechnology: research and development: conference book. Vilnius: Lithuanian Academy of Sciences, 2014, ISBN 9789955937142. p. 71.

8. Abakevičienė, Brigita; Sakaliūnienė, Jolita; Žarkov, Aleksej; Stanulis, Andrius; Butkutė, Skirmantė; Pilipavičius, Jurgis; Beganskienė, Aldona; Kareiva, Aivaras; Šalkus, Tomas; Kežionis, Algimantas; Orliukas, Antanas Feliksas; Tamulevičius, Sigitas. Deposition of synthesized YSZ and GDC thin films by electron beam evaporation technique // 13th European vacuum conference. 9th Iberian vacuum meeting. 7th European topical conference on hard coatings : 8-12 September, 2014, Aveiro, Portugal : book of abstracts. [S.l.: s.n, 2014]. p. 194.

9. Sakaliūnienė, Jolita; Abakevičienė, Brigita; Grigaliūnas, Viktoras; Tamulevičius, Sigitas. Kietojo oksido kuro mikroelemento kūrimas ir tyrimai // 41-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, 2015 m. birželio 17-19 d, Vilnius: programa ir pranešimų tezės / Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Kauno technologijos universitetas, Lietuvos fizikų draugija. Vilnius: Vilniaus universitetas, ISBN 9786099551128, p. 111.

10. Sakaliūnienė, Jolita; Grigaliūnas, Viktoras; Šalkus, Tomas; Abakevičienė, Brigita; Tamulevičius, Sigitas. Geometrical effects of Pt electrode on ionic conductivity of YSZ electrolyte thin films deposited using the electron beam evaporation technique // E-MRS Spring Meeting 2015, from May 11th to 15th, Lille, France. Strasbourg: European Materials Research Society, 2015. p. N.31. [Sc. fields: 08T]. [Contribution: 0,200]

11. Sakaliūnienė, Jolita; Abakevičienė, Brigita; Grigaliūnas, Viktoras; Šalkus, Tomas; Tamulevičius, Sigitas. Geometrical effects of Pt electrode on ionic conductivity of thin films deposited using electron beam evaporation technique // Advanced materials and technologies: book of abstracts of the 17-th international conference-school, 27-31 August 2015, Palanga, Lithuania. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 1822-7759. 2015, p. 150.

12. Muñoz Fuentes, Miguel Ángel; Sakaliūnienė, Jolita; Abakevičienė, Brigita; del Pilar Yeste Sigüenza, María; Cauqui López, Miguel Ángel; Tamulevičius, Sigitas. Ce_{0.13}Zr_{0.75}Y_{0.12}O_{1.94} thin film deposited by e-beam evaporation technique as interlayer between electrode/electrolyte // E-MRS Spring Meeting 2016, from May 2nd to 6th, Lille, France. Strasbourg: European Materials Research Society, 2016. p. D.P2.12.

13. Kazlauskas, Saulius; Šalkus, Tomas; Sakaliūnienė, Jolita; Butkutė, Skirmantė; Maciulevičius, Mindaugas; Abakevičienė, Brigita; Kežionis, Algimantas. YZS thin films deposited by e-beam technique // 12th international symposium on systems with fast ionic transport (ISSFIT-12), July 3-7, 2016, Kaunas, Lithuania : program and abstracts / Kaunas University of Technology. Kaunas: [s.n.], 2016. p. 130.

14. Abakevičienė, Brigita; Sakaliūnienė, Jolita; Rajackaitė, Erika; Tamulevičius, Sigitas. Synthesis of nanocrystalline gadolinia doped ceria by co-precipitation method // 12th international symposium on systems with fast ionic transport (ISSFIT-12), July 3-7, 2016, Kaunas, Lithuania : program and abstracts / Kaunas University of Technology. Kaunas: [s.n.], 2016. p. 132.

15. Rajackaitė, Erika; Sakaliūnienė, Jolita; Abakevičienė, Brigita; Muñoz Fuentes, Miguel Ángel; del Pilar Yeste Sigüenza, María; Cauqui López, Miguel Ángel; Tamulevičius, Sigitas. Preparation and characterization of Ce_{0.13}Zr_{0.75}Y_{0.12}O_{1.94} thin films deposited by electron beam evaporation technique for μ -SOFC // Advanced materials and technologies: book of abstracts of the 18th international conference-school, 27-31 August 2016, Palanga, Lithuania. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 1822-7759. 2016, p. 146.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Literatūros apžvalgoje pristatomas kietojo oksido kuro mikroelemento veikimo principas, naudojamos medžiagos, joms keliami reikalavimai, taikymo perspektyvos ir kt. Taip pat pateikti elektrolito medžiagų sintezės būdai [20] ir plonų sluoksnių formavimo ypatumai [21,22], stochiometrijos kitimo mechanizmai plonuose sluoksniuose [23–25], formuojant juos fizikiniais metodais iš garų fazės, platinos anodo / katodo formavimo ypatumai [16,26,27], taip pat μ -KOKE daugiasluoksnių membraninių struktūrų gamybos technologijos ir geometrijos sprendimai [28][29].

μ -KOKE, kaip ir KOKE, yra trijų pagrindinių elementų sistema: anodo (kuro elektrodo), kietojo oksido elektrolito, katodo (oro elektrodo), kuriuose vyksta elektrocheminės reakcijos, bet, skirtingai nuo klasikinių KOKE, elektrodai suformuojami ant silicio pagrindo. Darbo metu, esant pakankamai aukštai darbinei temperatūrai, dujinis kuras yra tiekiamas į anodo erdvę, o oksidatorius (dažniausiai deguonis iš oro) – į katodo erdvę. Kuro elementuose deguonies molekules katodo srityje yra redukuojamos ir gaunami deguonies jonai, kurie dėl susidariusio dalinio deguonies slėgio skirtumo tarp katodo (didelis pO_2) ir anodo (mažas pO_2) difunduoja per kietąjį joninio laidumo elektrolitą anodo link. Porėtame anode deguonies jonai reaguoja su kuro dujomis (vandenilis ar gamtinės dujos), ir susidaro vanduo, elektronai ir / arba anglies dioksidas.

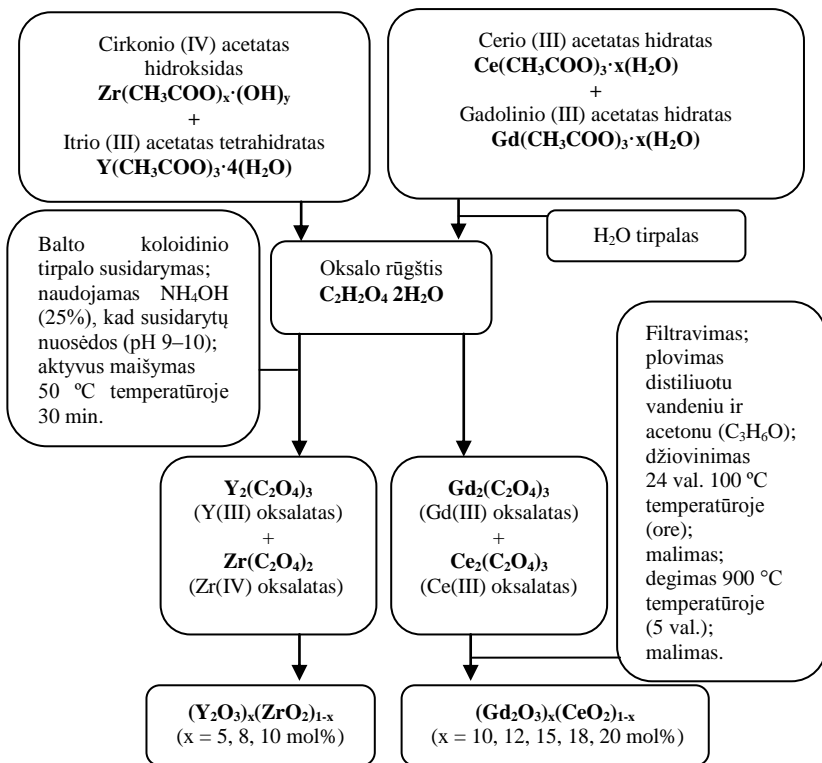
Norint užtikrinti tokių μ -KOKE efektyvų darbą, reikalingos membraninės silicio (ar su siliciu suderinamų medžiagų) struktūros, porėtas anodas, užtikrinantis stabilų mechaninį ir elektrinį kontaktą su elektrolitu, taip pat efektyvios elektrolito medžiagos, kurių pagrindiniai parametrai yra mikrostruktūra ir joninis laidumas. Dažniausiai ieškoma būdų, kaip pagerinti šių medžiagų savybes taikant inovatyvias sintezes, įterpiant papildomų priemaišų [20] ar naudojant įvairius apdirbimo metodus. Panaši situacija yra ir su anodo bei katodo medžiagomis. Platina – aktyvus katalizatorius, kurio savybes galima pakankamai lengvai valdyti, todėl ji yra plačiai naudojama kuro mikroelementų gamyboje [10,30]. Kadangi mikroelemento konstrukcinių elementų storis yra nuo kelių šimtų nanometrų iki vieno mikrometro, jų formavimas turi būti paremtas plonų sluoksnių gamybos technologijomis.

2. MEDŽIAGOS, EKSPERIMENTINĖ ĮRANGA IR TYRIMŲ METODIKA

2.1. Medžiagos

Norint gauti YSZ ir GDC elektrolitus bendrojo nusodinimo sintezei (angl. *co-precipitation*, CP) atlikti, buvo naudojamos šios medžiagos: cirkonio (IV) acetato hidroksidas ($Zr(CH_3COO)_x(OH)_y$, „Sigma-Aldrich“, 99,9 %), itrio (III) acetato tetrahidratas ($Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$, „Alfa Aesar“, 99,5 %), cerio (III)

acetatas hidratas ($\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, „Sigma-Aldrich“, 99,99 %), gadolinio (III) acetatas hidratas ($\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, „Alfa Aesar“, 99,9 %), oksalo rūgštis ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, „Sigma-Aldrich“, ≥ 99 %) ir koncentruotas amonio hidroksidas (NH_4OH , 25 %). Sintezės schema vaizduojama 1 paveiksle.



1 pav. Bendrojo nusodinimo (CP) sintezės schema

Impregnavimo metodu keramikos buvo gaunamos impregnuojant cirkonio oksidą, stabilizuotą 8 mol % itrio oksidu (8YSZ, „Sigma-Aldrich“), cerio (III) nitratu ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, „Sigma-Aldrich“, 99,999 %). Buvo atlikti trys impregnavimo ciklai, po kiekvieno etapo džiovinant miltelius 105 °C temperatūroje 24 val. Po malimo ir sijojimo per 0,075 mm tinklelio sieta keramikos buvo išdegtos 500 °C temperatūroje 1 val.

Darbe naudojamų keraminių miltelių sąrašas, kuriame nurodyta miltelių elementinė sudėtis, priemaišų kiekis ir molinė koncentracija, taip pat cheminė formulė ir prigimtis, pateiktas 1 lentelėje. Komerciniai keraminiai milteliai (8YSZ-45, „Tosoh“; GDC20-N, „Fuel cell materials“) buvo naudojami kaip

etalonas, atliekant sintetintų medžiagų ir garinimu elektronų pluoštelių suformuotų plonų sluoksnių cheminės sudėties ir savybių tyrimus.

1 lentelė. Disertacijoje naudojamų keraminių miltelių sąrašas

Žymėjimas	Priemaišų kiekis	Priemaišų molinė koncentracija	Bazė	Cheminė formulė	Prigimtis
8YSZ-45	$x_Y = 0,15$	8 mol % Y_2O_3	cirkonis	$(Y_2O_3)_{0,08}(ZrO_2)_{0,92}$	komerc.*
GDC20-N	$x_{Gd} = 0,20$	20 mol % $GdO_{1,5}$	ceris	$Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$	komerc.*
5-YSZ	$x_Y = 0,10$	5 mol % Y_2O_3	cirkonis	$Y_{0,10}Zr_{0,90}O_{2-\delta}$	CP sint.
8-YSZ	$x_Y = 0,15$	8 mol % Y_2O_3	cirkonis	$Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{2-\delta}$	CP sint.
10-YSZ	$x_Y = 0,18$	10 mol % Y_2O_3	cirkonis	$Y_{0,18}Zr_{0,82}O_{2-\delta}$	CP sint.
10-GDC	$x_{Gd} = 0,18$	10 mol % Gd_2O_3	ceris	$Gd_{0,18}Ce_{0,82}O_{2-\delta}$	CP sint.
12-GDC	$x_{Gd} = 0,21$	12 mol % Gd_2O_3	ceris	$Gd_{0,21}Ce_{0,79}O_{2-\delta}$	CP sint.
15-GDC	$x_{Gd} = 0,26$	15 mol % Gd_2O_3	ceris	$Gd_{0,26}Ce_{0,74}O_{2-\delta}$	CP sint.
18-GDC	$x_{Gd} = 0,31$	18 mol % Gd_2O_3	ceris	$Gd_{0,31}Ce_{0,69}O_{2-\delta}$	CP sint.
20-GDC	$x_{Gd} = 0,33$	20 mol % Gd_2O_3	ceris	$Gd_{0,33}Ce_{0,67}O_{2-\delta}$	CP sint.
CeO ₂ -YSZ	-	15 mol % CeO ₂ ; 8 mol % Y ₂ O ₃	cirkonis	$Ce_{0,13}Y_{0,12}Zr_{0,75}O_{2-\delta}$	IWI sint.

komerc.* – komerciniai keraminiai milteliai; IWI sint. – impregnavimo sintezės metodas; CP sint. – bendrojo nusodinimo sintezė.

Disertacijoje naudoti padėklai: 500 (vienpusio poliravimo, (100), p tipo, „Sigma-Aldrich“) ir 350 μm (dvipusio poliravimo, (100), p tipo, „Sigma-Aldrich“) storio komercinis silicis; silicis su 1 μm storio silicio oksido (SiO₂) sluoksniu (dvipusio poliravimo, (100), p tipo, „Sigma-Aldrich“); silicis su žemų įtempių terminio silicio nitrido (Si₃N₄, 500 nm, „University Wafer“) sluoksniu; dvipusio poliravimo α-Al₂O₃ padėklas (BK-100-1, „Kineshmo“, Rusija).

Padėklų paviršiui paruošti (valyti) naudotos medžiagos: dejonizuotas vanduo (H₂O), 99,8 % acetonas (C₃H₆O) („Reachem Slovakia s.r.o.“), 25 % amonio hidroksidas (NH₄OH) („Reachem Slovakia s.r.o.“), 30 % vandenilio peroksidas (H₂O₂) („Reachem Slovakia s.r.o.“), argono dujos („Aga Sia“, 99,996 % grynumo), deguonis („Aga Sia“, 99,996 %), ≥99 % N,N-dimetilformamidas (Sigma-Aldrich), azotas (N₂) (Aga Sia, 96 %).

Taip pat padėklams paruošti – valyti prieš plonų sluoksnių formavimą magnetroniniu dulkiniu ir garinimu elektronų pluošteliu buvo atliekamas plazminis apdorojimas. Procesas buvo vykdomas Plasma-600T (JSC „Kvartz“) įrenginyje (radijo dažnis: 13,56 MHz, $P = 0,3 \text{ W/cm}^2$), jonizuojant O₂ dujas, esant 133 Pa dujų slėgiui.

Al šėdiklis (Al-12S, „Sunchem“ AB) buvo naudotas apsauginiam Al sluoksniui šalinti po Boscho proceso.

2.2. Plonų sluoksnių ir struktūrų formavimo metodikos

Plonų YSZ, GDC ir CeO₂-YSZ elektrolito sluoksnių (storis nuo 500 iki 800 nm) formavimas buvo atliekamas garinimu elektronų spinduliu (EB-PVD)

UVN-71P3 įrenginyje. Proceso parametrams nustatyti buvo naudoti taikiniai, supresuoti iš komercinių keramikos miltelių (8YSZ-45 ir GDC20-N). Visi darbe naudoti taikiniai buvo supresuoti naudojant 13 mm diametro presformą ir taikant papildomą atkaitinimą aukštoje temperatūroje. Garinimas buvo atliekamas esant 0,7 Pa slėgiui kameroje. Elektronų pluoštelio galia – 10 kW. Plonų sluoksnių nusodinimo greitis buvo 1,2–2,0 nm/s. Atstumas nuo taikinio iki padėklo fiksuotas 250 mm. Garinimo metu padėklas buvo kaitinamas iki 200 °C, naudojant infraraudonųjų spindulių lempą. Plonų sluoksnių storis buvo kontroliuojamas kvarciniu matuokliu.

μ-KOKE elektrodai ir adhezinis titano pasluoksnis buvo nusodinami magnetroninio dulkinimo metodu. Magnetrono šaltinis (gamintojas Kurt J. Lesker kompanija) buvo integruotas į Leybold Heraeus-A-700-QE vakuuminę sistemą. Vakuumas kameroje buvo 2×10^{-4} Pa. Plonų sluoksnių formavimo procesas buvo atliekamas argono dujų atmosferoje. Siekiant suformuoti reikiamų savybių Pt elektrodus, buvo keičiamas argono dujų (99,996 %) slėgis kameroje, t. y. 4,9 Pa, 0,13 Pa, 0,6 Pa ir 0,065 Pa. Proceso metu naudoti 5,08 cm diametro platinos (grynumas 99,99 %, gamintojas Kurt J. Lesker kompanija) ir titano (grynumas 99,6 %, gamintojas Kurt J. Lesker kompanija) taikiniai, 16 cm atstumu nutolę nuo padėklo ir pakreipti 30° kampu. Plonų sluoksnių formavimo metu padėklas kaitintas iki 150 °C temperatūros naudojant infraraudonųjų spindulių lempą ir sukamas dangos formavimo proceso metu, siekiant gauti tolygias, homogeniškas dangas. Magnetrono įtampa proceso metu buvo 500 V, o srovė 0,4 A.

μ-KOKE struktūroms formuoti buvo taikoma ultravioletinė (UV) fotolitografija. Giliajam silicio ėsdinimui atlikti buvo naudojamas Boscho (angl. *Bosch*) procesas, kurio esmę sudaro pakaitiniai pasyvavimo C_4F_8 plazmoje ir ėsdinimo SF_6 plazmoje procesai. Platinos katodo ir elektrolito ėsdinimas Ar^+ jonų pluošteliu buvo atliekamas joninio ėsdinimo įrenginyje USI-IONIC, naudojant daugiapolį uždaro dreifo jonų šaltinį. Ar^+ dujų slėgis vakuumo kameroje buvo 7×10^{-2} Pa, jonų pluošto energija buvo 300 eV, o jonų srovės tankis – $0,25 \text{ mA/cm}^2$. Mikrozondais buvo kontroliuojamos nuotėkio srovės tarp gretimų membraninės struktūros aikštelių. Plonų elektrolito sluoksnių impedanso tyrimams atlikti taip pat buvo naudojamas ėsdinimas Ar^+ jonais, siekiant suformuoti 2, 4, 6, 8 ir 10 μm tarpus tarp Pt elektrodų. Platinos mikroelektrodų formavimo metu struktūrų ėsdinimas vidutiniškai truko 10 min., o, formuojant μ-KOKE membraninę struktūrą, – 16 min.

Presuotų elektrolito keramikų ir sluoksnių elektrinių savybių tyrimai buvo atliekami impedanso spektroskopijos (IS) metodu. Keramikų elektrinės savybės matuotos temperatūrų intervalu nuo 200 iki 800 °C (dažnių diapazonas: 1 Hz – 1 MHz) Alpha-AK („Novocontrol Technologies“) analizatoriumi. Presuotų bandinių (tablečių) matavimams atlikti buvo naudojama platinos pasta (cond.paste Lot. No. 13032810, „Mateck“). Keramikų tabletės buvo

džiovinamos 300 °C temperatūroje 2 val. Lyginamoji plonų elektrolito sluoksnių analizė buvo atlikta trimis skirtingais impedanso analizatoriais: Alpha-AK („Novocontrol Technologies“), Alpha-A („Novocontrol Technologies“) ir Agilent E5062A. Plonų sluoksnių elektrinių savybių tyrimams minėtais analizatoriais atlikti bandiniai buvo ruošiami skirtingai, t. y. elektrolito dangos buvo nusodintos ant aliuminio oksido padėklo, o elektrodai formuojami tepant platinos pastą; ant SiO₂/Si padėklo Ar⁺ jonų pluošteliu ėsdinant ant tiriamos dangos magnetroniniu dulkinimu suformuotą platinos elektrodą, taip paliekant skirtingus tarpus; ant Si padėklo formuojant aukso elektrodus. Gauti impedanso spektrai buvo apdoroti *Zview2* programine įranga, naudojant ekvivalentinių grandinių metodą.

2.3. Elektrolito keramikų ir sluoksnių tyrimo metodikos

Sintetintų elektrolito keramikų ir suformuotų plonų elektrolito ir elektrodų sluoksnių struktūrinėms savybėms tirti ir kontroliuoti buvo naudojamas rentgeno spindulių difraktometras D8 Discover (gamintojas „Bruker AXS GmbH“). Rentgeno spektrai buvo analizuojami *Diffrac.EVA* programine įranga. Matavimai atlikti 2θ diapazone nuo 5 iki 135°. Platinos elektrodo liekamiesiems įtempiams įvertinti buvo taikyta $\sin^2\psi$ metodika.

Elektrinės Pt sluoksnių savybės buvo įvertintos keturių zondų metodu.

Termogravimetrinės analizės ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (TG-DSC) matavimais (PerkinElmer STA 6000 Simultaneous Thermal Analyzer) ištirti įvairių sudėčių elektrolito keramikų, susintetintų bendrojo nusodinimo sinteze, pradinių Y-Zr ir Gd-Ce-oksalatinių nuosėdų terminio skilimo mechanizmai.

Pt elektrodų ir elektrolito sluoksnių paviršiaus morfologijai charakterizuoti buvo naudojamas atominių jėgų mikroskopas (AJM) (NT-206, „Microtestmashines Co.“). AJM topografiniai vaizdai buvo gauti panaudojus V formos silicio zondą (atgalinės eigos konstanta 3 N/m, kreivumo spindulys 10,0 nm, posvyrio kampas 20°), kuris dirbo kontaktiniu režimu. AJM vaizdai buvo apdorojami ir analizuojami naudojant programinę įrangą *Surface Explorer*, iš kurios buvo nustatyti pagrindiniai dangos paviršiaus šurkštumo parametrai: vidutinis kvadratinis šurkštumas (R_q), vidutinis struktūrų aukštis (Z_{mean}) paviršiaus asimetriškumas (R_{sk}), atsitiktinis struktūrų pasiskirstymas (R_{ku}).

Sintetintiems keraminiams milteliams, supresuotoms tabletėms, plonų elektrolito ir elektrodų sluoksnių paviršiaus bei struktūros morfologijos tyrimams atlikti buvo naudojamas skenuojamasis elektroninis mikroskopas (SEM) (Raith e-LiNE ir FEI Quanta 200 FEG). Platinos elektrodų porėtumui įvertinti buvo naudojama *ImageJ* programinė įranga.

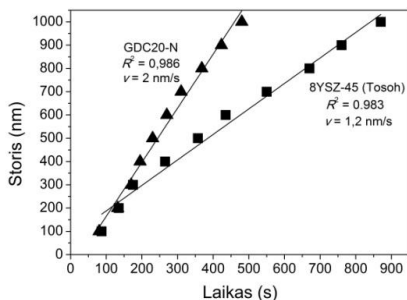
Kiekybinei ir kokybinei plonų platinos elektrodų ir elektrolito sluoksnių analizei atlikti buvo naudojamas rentgeno spindulių fotoelektronų spektrometras (Thermo Scientific ESCALAB 250Xi). Tyrimo metu naudotas aliuminio K_{α}

sužadinančių rentgeno spindulių šaltinis, o rentgeno spindulių energija buvo 1486,6 eV. Gauti spektrai buvo apdoroti ir atominės koncentracijos skaičiavimai atlikti *ESCALAB 250Xi* programine įranga.

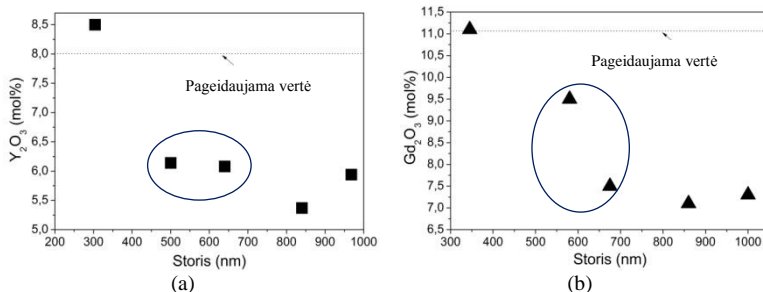
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. μ -KOKE elektrolito sluoksnio, suformuoto EB-PVD metodu, technologinių parametrų nustatymas

μ -KOKE elektrolitui suformuoti buvo atliekamas garinimas elektronų pluošteliais. Garinimo parametrus nustatyti ir garinimo laiko bei sluoksnio storio priklausomybei įvertinti buvo naudojami žinomos stochiometrinės sudėties komerciniai keraminiai milteliai etalonai: cirkonio oksidas, stabilizuotas 8 mol % Y_2O_3 (8YSZ-45), ir cerio oksidas, legiruotas 20 mol % $GdO_{1,5}$ (GDC20-N; atitinka 11,08 mol % Gd_2O_3). 2 pav. vaizduojamos nustatytos sluoksnio storio ir garinimo laiko priklausomybės. Rezultatuose pateiktos vertės yra vidutinės, gautos atlikus 3 matavimus.



2 pav. YSZ ir GDC plonų sluoksnių augimo greičio (v) nustatymas



3 pav. Itrio oksido (a) ir gadolinio oksido (b) molinio kiekio plonuose YSZ ir GDC sluoksniuose priklausomybė nuo sluoksnio storio

Gauti rezultatai parodė, kad plonų sluoksnių cheminė sudėtis priklauso nuo storio, kartu ir nuo garinimo laiko. Buvo patvirtinta, kad pradinė kompozicinė medžiaga, naudojama EB-PVD proceso metu kaip taikyns, neužtikrina

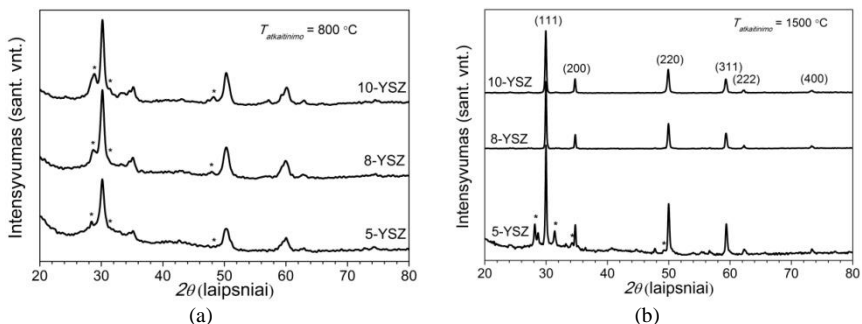
reikiamos cheminės sudėties plonuose sluoksniuose. Pastebėta, kad sluoksniuose priemaišų stygius gali siekti net 33 % (3 pav., a). Artimiausia priemaišų koncentracijos vertė YSZ ir GDC atveju buvo esant mažiausiam sluoksnio storiui (3 pav. a, b). Siekiant užtikrinti efektyvų plonų elektrolito sluoksnių (kai storis yra apie 600 nm), suformuotų EB-PVD metodu, pritaikymą gaminant μ -KOKE, bendrojo nusodinimo metodas buvo naudojamas įvairių koncentracijų elektrolito taikinių, pasižyminčių reikiamomis savybėmis (chemine sudėtimi, mikrostruktūra, joniniu laidumu, cheminiu ir terminiu stabilumu) ir naudojamų garinimo proceso metu, sintezei atlikti.

3.2. Elektrolito medžiagų sintezė ir plonų sluoksnių formavimas bei tyrimas

3.2.1. YSZ elektrolito keramikų tyrimai ir plonų sluoksnių formavimas

Atliekant šį tyrimą buvo analizuojami įvairių molinių koncentracijų YSZ keraminiai milteliai (cirkonio oksidas stabilizuotas 5, 8 ir 10 mol % itrio oksidu). Gavus rezultatus pastebėta, kad, bendrojo nusodinimo (CP) sintezės metu keičiant tirpalo pH, galima koreguoti gaunamų keraminių miltelių savybes. Nusodintų miltelių savybės buvo palygintos su etaloninių – komercinių miltelių savybėmis.

Sintetinant elektrolito medžiagas, vienas iš uždavinių yra atkaitinimo temperatūros, kurioje susiformuoja kubinė fluorito tipo kristalinė struktūra, mažinimas. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu buvo įvertinta atkaitintų įvairiose temperatūrose (800 ir 1500 °C) junginių fazinė sudėtis (4 pav. a ir b). Gauta, kad 800 °C temperatūra nėra pakankama, kad susiformuotų vienfazis YSZ. Pastebėta, kad Y-Zr-oksatai, susintetinti, kai pradinio tirpalo pH buvo 9, suformuoja kubinę struktūrą tik esant 1500 °C (8 ir 10-YSZ atveju).

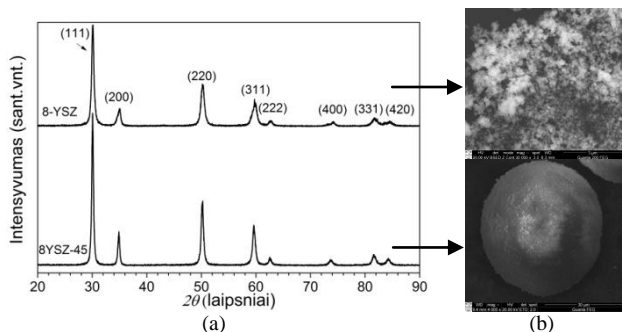


4 pav. 5, 8 ir 10-YSZ keraminių miltelių, gautų atlikus CP sintezę ir atkaitintų 800 ir 1500 °C temperatūrose, rentgenogramos (* – monoklininė ZrO₂ struktūra)

Skenuojamosios elektroninės spektroskopijos tyrimai parodė susintetintų miltelių nehomogeniškumą, t. y. aglomeratų susidarymą. Atitinkamai presuotų tablečių mikrostruktūros netolygumai nulėmė ir impedanso spektroskopijos

gautus rezultatus, kai praktiškai neįmanoma buvo įvertinti laidumo kristalitais ir tarpkristalinėmis ribomis.

Remiantis mokslininkų atliktais tyrimais [31], CP sintezės metu buvo keičiamas tirpalo pH (pasirinktos vertės 8, 7, 6 ir 6,5). Didžiausią teigiamą pokytį pavyko gauti ir elektrolito savybes pagerinti, kai tirpalo pH buvo 6,5. Gauti rezultatai buvo palyginti su etalonu – komerciniais 8YSZ-45 („Tosoh“) milteliais.

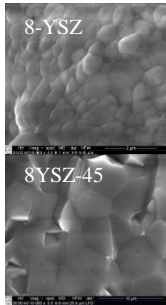


5 pav. Sintetintų CP sinteze (8-YSZ) ir komercinių (8YSZ-45) elektrolito miltelių palyginimas. (a) rentgenostruktūrinė analizė miltelių, atkaitintų 4 valandas 900 °C temperatūroje; (b) sintetintų ir etaloninių miltelių SEM vaizdai

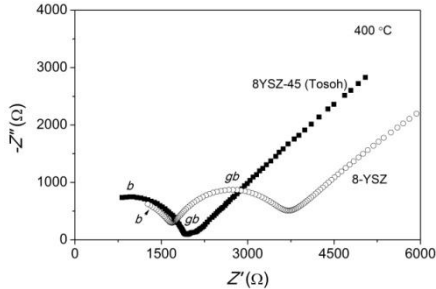
5 pav., a, matoma, kad tirpalo pH sumažinimas iki 6,5 leido suformuoti vienfazį kubinės struktūros YSZ, sumažinant proceso temperatūrą iki 900 °C. Be to, 5 pav., b, rodo, kad milteliai sudaryti iš homogeniškų nanodydžio dalelių.

Sintetintų ir etaloninių medžiagų elektrinėms savybėms įvertinti buvo suformuotos keramikų tabletės (8-YSZ ir 8YSZ-45), kurios buvo atkaitintos aukštoje temperatūroje (1500 °C). 6 pav. vaizduojama šių keramikų skerspjūvio mikrostruktūra ir impedanso spektroskopijos priklausomybės.

Gauti rezultatai (6 pav., a, b) papildo vienas kitą. Sintetintų miltelių laidumas tarpkristalinėmis ribomis (angl. *grain boundaries*, *gb*) yra didesnis, palyginti su etalonine keramika (6 pav., b). SEM skerspjūvio vaizduose taip pat matyti, kad 8-YSZ keramika sudaryta iš vienas su kitu suaugusių grūdelių, o 8YSZ-45 pasižymi vientisa struktūra, kurioje nėra atskirų grūdelių (6 pav., a).



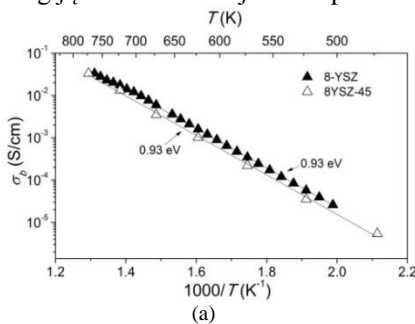
(a)



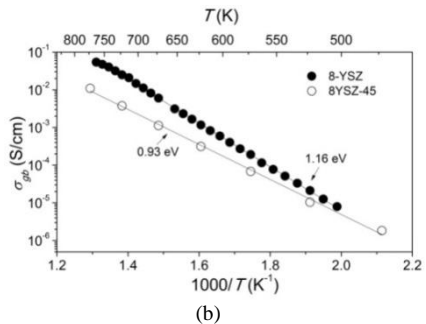
(b)

6 pav. 8-YSZ ir 8YSZ-45 („Tosoh“) keramikų, atkaitintų 1500 °C temperatūroje 5 val., skerspjūvio SEM vaizdai (a) ir keraminių miltelių impedanso menamos dalies priklausomybės nuo realios dalies, išmatuotos esant 400 °C (b)

Keramikų laidumų priklausomybės nuo temperatūros ir gautos aktyvacijos energijų vertės vaizduojamos 7 paveiksle.



(a)

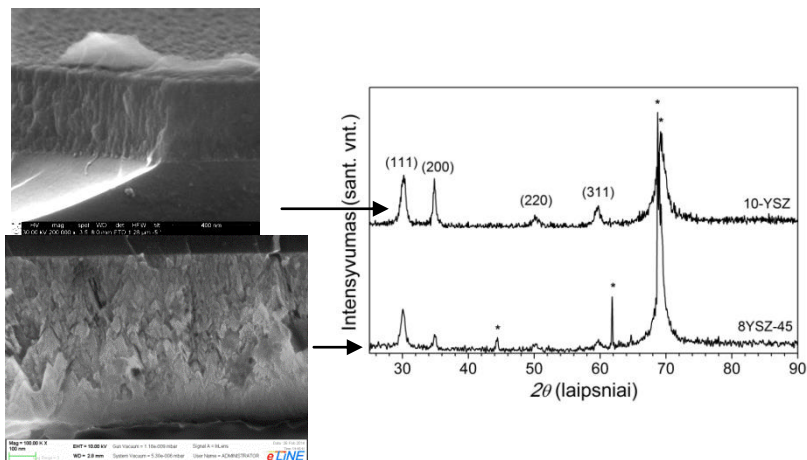


(b)

7 pav. 8-YSZ ir 8YSZ-45 („Tosoh“) keramikos laidumų priklausomybės nuo temperatūros: kristalitis (angl. *bulk*, *b*) (a) ir tarpkristalinėmis ribomis (b)

Apibendrinant YSZ keramikų tyrimo rezultatus pastebėta, kad tinkamai parinkta tirpalo pH vertė CP sintezės metu leidžia susintetinti geresnės kokybės ir savybių keraminius miltelius, tinkamus μ -KOKE elektrolitui formuoti. 5 ir 10-YSZ keraminiai milteliai taip pat buvo susintetinti sumažinus pH vertę, o gautos savybių tendencijos buvo panašios į 8-YSZ keramikų rezultatus. Šios keramikos toliau buvo naudojamos elektrolitui formuoti.

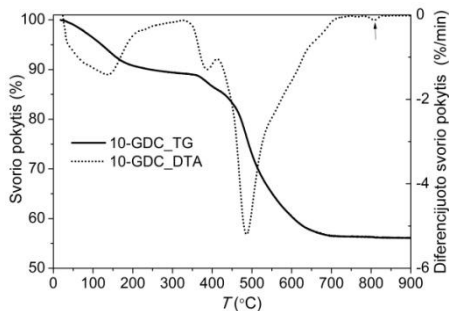
8 pav. matyti, kad sluoksniai, suformuoti garinimu elektronų pluošteliais, auga apie 140 nm pločio kolonomis, tačiau 10-YSZ sluoksniai pasižymėjo ypač tolygiu kolonų išsidėstymu ir tankia mikrostruktūra. Tiek 8YSZ-45, tiek ir 10-YSZ sluoksnių rentgenostruktūrinė analizė parodė vienfazės kubinės struktūros susiformavimą. Monoklininės ar tetragoninės fazės nebuvo pastebėtos. Sluoksnių mikrostruktūros tyrimai atitiko kitų mokslininkų tyrimus [32–35].



8 pav. 10-YSZ ir 8YSZ-45 plonų sluoksnių (atitinkamai 450 ir 650 nm), suformuotų ant SiO_2/Si padėklo, skerspjūvio SEM vaizdai ir rentgenogramos

3.2.2. GDC elektrolito keramikų tyrimai ir plonų sluoksnių formavimas

Šiame tyrime buvo analizuojami įvairių molinių koncentracijų GDC keraminiai milteliai (cerio oksidas, legiruotas 10, 12, 15, 18 ir 20 mol % gadolinio oksidu). Siekiant įvertinti įvairių sudėčių GDC keramikų, susintetintų bendrojo nusodinimo sinteze, pradinių Gd-Ce-oksalatinių nusėdų terminio skilimo mechanizmus skirtingose atkaitinimo temperatūrose, buvo atlikti pradinių medžiagų termogravimetrinės analizės ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (TG-DTA) matavimai (9 pav.).

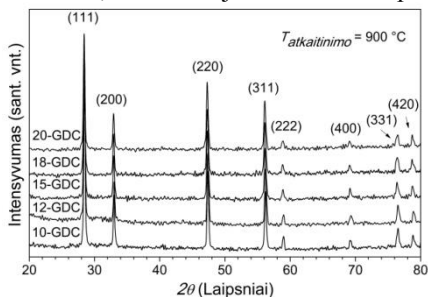


9 pav. 10-GDC pradinių medžiagų TG-DTA analizė

Gauti rezultatai parodė, kad GDC keraminių miltelių struktūrai stabilizuoti pradines sintezės medžiagas reikia atkaitinti mažiausiai 810 °C temperatūroje. Analogiški rezultatai buvo gauti matuojant kitų koncentracijų GDC.

TG-DTA matavimai koreliavo su miltelių mikrostruktūros nustatymu. Buvo pastebėta, kad milteliai, atkaitinti 800 °C temperatūroje, sudaro „kempinės“ struktūrą, o, juos apdorojus 900 °C ir aukštesnėje temperatūroje, susiformuoja „lazdelės“ – stabili miltelių struktūra. Remiantis atliktais tyrimais [36] pastebėta, kad „kempinės“ struktūra gali būti apdirbta, t. y. impregnuojant struktūrą metalo jonais, ir toliau naudojama kaip KOKE anodo / katodo medžiaga.

10 pav. vaizduojama įvairių koncentracijų GDC (nuo 10 iki 20 mol % Gd_2O_3) miltelių fazinė sudėtis, atkaitinus juos 900 °C temperatūroje.



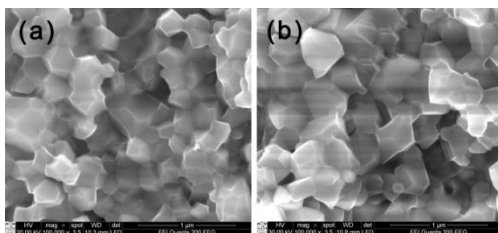
10 pav. Įvairių koncentracijų 10, 12, 15, 18 ir 20-GDC keraminių miltelių, atkaitintų 2 valandas 900 °C temperatūroje, rentgenogramos

Pastebėta, kad 900 °C temperatūra yra pakankama kubinei fluorito tipo kristalinei GDC gardelei susiformuoti. Miltelių, atkaitintų šioje temperatūroje, stochiometrijos tyrimai buvo atlikti dviem metodais: rentgeno spindulių dispersine analize (EDS) ir induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopija (ICP-OES). Gauti rezultatai susisteminti 2 lentelėje.

2 lentelė. Gd kiekio nustatymas GDC keramikoje

Žymėjimas	Teorinis Gd kiekis GDC keramikoje	Nustatytas Gd kiekis GDC keramikoje iš ICP-OES tyrimų	Nustatytas Gd kiekis GDC keramikoje iš EDS tyrimų
10-GDC	0,180	0,181	0,161
12-GDC	0,210	0,205	0,197
15-GDC	0,260	0,256	0,251
18-GDC	0,310	0,304	0,284
20-GDC	0,330	0,327	0,314

Atlikus GDC cheminės sudėties ir kitus struktūros matavimus, buvo įvertintos keramikų elektrinės savybės. Milteliai buvo supresuoti į tabletes ir atkaitinti 1200 °C temperatūroje 5 valandas. Mikrostruktūrai palyginti 11 pav. vaizduojami 10 ir 20-GDC keramikų skerspūviai (skerspūvio paviršius nebuvo papildomai apdorotas).

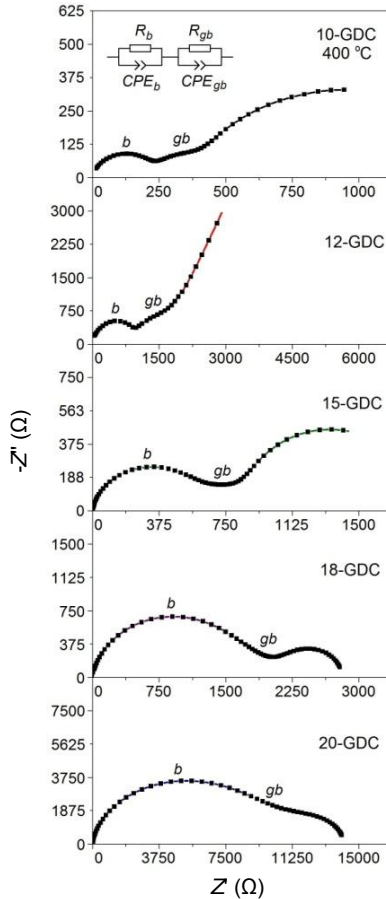


11 pav. 10-GDC (a) ir 20-GDC (b) presuotų keramikų skerspjūvis (atkaitinimo temperatūra 1200 °C)

Iš 11 pav. matyti, kad didžiausios Gd_2O_3 koncentracijos keramikos (20-GDC) pasižymi sukepusiomis dalelėmis, kurių vidutinis dydis yra 317 nm, o 10-GDC keramikoje vyravo 222 nm dalelės.

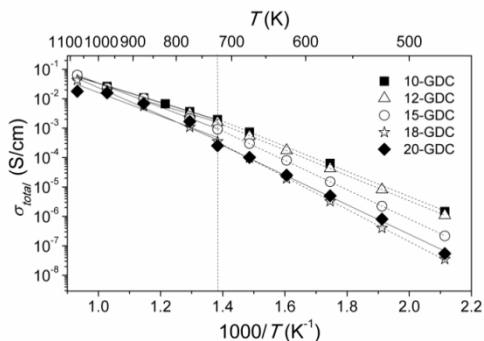
Įvairių koncentracijų GDC keramikų elektrinių savybių tyrimai atlikti impedanso spektroskopija, 1 Hz – 1 MHz elektriniuose laukuose, 200÷800 temperatūrų intervale. Toks temperatūrų intervalas buvo pasirinktas, kadangi buvo siekiama ištirti kietojo oksido kuro keramikas (elektrolitus), kurių darbinė temperatūra būtų palyginti žema ~ 600 °C. 12 pav. vaizduojami impedanso spektrai, gauti matavimus atlikus 400 °C temperatūroje.

Iš 12 pav. matyti, kad GDC keramikos su maža gadolinio oksido koncentracija (10-GDC) tarpkristalinių ribų nulemtas pusapskritimis spektre yra santykinai didelis, tai reiškia, kad tarpkristalinių ribų blokuojamasis efektas daro poveikį bendram elektrolito laidumui, kuris yra paaiškinimas erdvinio krūvio sluoksnių susidarymu. Tačiau erdvinio krūvio potencialas mažėja didėjant modifikuojančių priemaišų kiekiui, todėl tarpkristalinių ribų varža smarkiai mažėja, didėjant Gd kiekiui. Kai šios Gd_2O_3 koncentracijos artimos 20 mol %, tarpkristalinių ribų varža tampa labai maža, ir ją sunku aiškiai atskirti nuo kristalitų varžos. Taip pat svarbus rezultatas tai, kad, daugėjant priemaišų, didėja bendra keramikos varža. Apibendrinus galima sakyti, kad GDC keramikos laidumas priklauso nuo gadolinio kiekio.



12 pav. 400 °C temperatūroje išmatuoti impedanso spektrai skirtingos koncentracijos GDC tablečių su Pt elektrodais

IS tyrimų rezultatai parodė aiškią tendenciją – skirtingus elektrolito laidumus žemų (angl. *low temperature*, LT) ir aukštų (angl. *high temperature*, HT) temperatūrų ruožuose. Tai yra pastebėję ir kiti GDC keramikas tyrinėję mokslininkai [37–39].



13 pav. 10, 12, 15, 18 ir 20-GDC keramikos laidumų priklausomybės nuo temperatūros

Susisteminti įvairių koncentracijų GDC keramikų aktyvacijos minėtuose temperatūrų režimuose energijų verčių rezultatai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. GDC aktyvacijos energijos kristalituose (ΔE_b), tarpkristalinėmis ribomis (ΔE_{gb}) ir bendra aktyvacijos energija (ΔE_{total}) LT ir HT temperatūrų režimuose

Keramika	ΔE_b (eV)		ΔE_{gb} (eV)		ΔE_{total} (eV)	
	LT	HT	LT	HT	LT	HT
10-GDC	0,83	0,61	0,88	0,73	0,85	0,65
12-GDC	0,78	0,77	0,89	0,58	0,86	0,63
15-GDC	0,99	0,80	1,00	0,82	0,99	0,81
18-GDC	1,10	-	1,07	-	1,09	0,93
20-GDC	1,13	1,00	1,02	1,12	1,01	0,80

Ištirus įvairių koncentracijų GDC savybes, garinimu elektronų pluošteliai buvo suformuoti ir ištirti ploni 10, 15 ir 20-GDC elektrolito sluoksniai. Kadangi formuojant plonus sluoksnius šiuo metodu susiduriama su gautų sluoksnių stochiometrijos neatitikimu, buvo siekiama išsiaiškinti, kokių koncentracijų keramikų taikinius reikia naudoti procese, kad būtų užtikrinta reikiama cheminė sudėtis ir kartu geriausias elektrolito savybės.

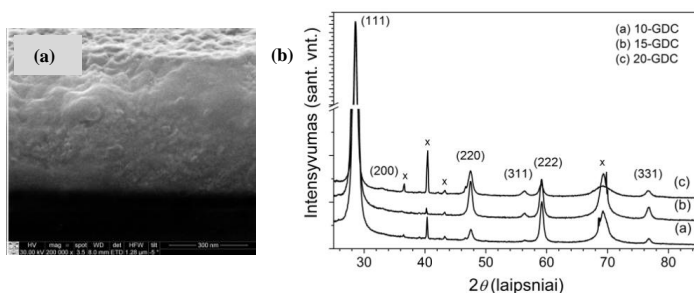
4 lentelė. 10, 15 ir 20-GDC plonų sluoksnių sudėties tyrimai

Žymėjimas	Nustatytas Gd kiekis keramikoje iš ICP-OES	Nustatytas Gd kiekis GDC sluoksnyje iš XPS	Nustatytas Gd kiekis GDC sluoksnyje iš ICP-OES	Gd ₂ O ₃ molinis kiekis dangose (mol %)	Gd ₂ O ₃ molinio kiekio sumažėjimas (%)
10-GDC	0,181	0,131	0,133	6,9	31,0
15-GDC	0,256	0,199	0,212	11,3	24,7
20-GDC	0,327	0,261	0,265	14,4	28,0

Apibendrinti rezultatai (4 lentelė) parodo, kad pageidaujama pradinės medžiagos stochiometrinė sudėtis neužtikrina tokios pat sudėties sluoksnio susiformavimo. Remiantis gautais duomenimis, Gd₂O₃ priemaišų kiekis dangoje,

palyginti su pradine taikinio sudėtimi, gali būti mažesnis daugiau kaip 30 %. Stechiometrijos sudėties kitimas pastebėtas visuose suformuotuose sluoksniuose, nepriklausomai nuo priemaišų koncentracijos. Galima teigti, kad, siekiant nusodinti geriausiomis savybėmis pasižyminčius elektrolito sluoksnius (10-GDC keramika turi didžiausią joninį laidumą), EB-PVD proceso metu reikia naudoti 15-GDC keramikos taikinį.

Suformuoto 10-GDC sluoksnio (naudojant 15-GDC taikinį) ant SiO₂/Si padėklo skerspjūvio SEM nuotrauka vaizduojama 14 pav., a. Iš paveikslėlio matyti, kad GDC sluoksnis, priešingai negu YSZ, pasižymi izotropine struktūra, pastebimas grūdelinis augimo mechanizmas. Iš 14 pav., b, matyti, kad GDC sluoksniai pasižymi kubine fluorito tipo kristaline struktūra ir yra orientuoti (1 1 1) kristalografine plokštuma.

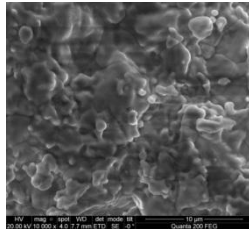


14 pav. 10-GDC sluoksnio skerspjūvio mikrostruktūra (a) ir 10, 15, ir 20-GDC sluoksnių, suformuotų ant SiO₂/Si padėklo, rentgenostruktūrinė analizė (x – bandinio laikiklio smailės)

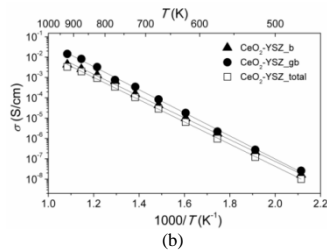
3.2.3. CeO₂-YSZ elektrolito keramikų tyrimai ir plonų sluoksnių formavimas

Šiame tyrime impregnavimo būdu buvo formuojamos CeO₂-YSZ keramikos, tiriamos jų savybės ir EB-PVD būdu formuojami sluoksniai, numatant tolesnį šių sluoksnių pritaikymą μ -KOKE gamybos procese.

CeO₂-YSZ keramikų elektrinių savybių tyrimo rezultatai pateikti 15 paveiksle. Iš priklausomybių nuo temperatūros buvo nustatyti laidumo proceso aktyvacijos energijos. Vidutinė nustatyta aktyvacijos energijos vertė yra 0,92 eV. Tačiau, palyginti su CP sinteze susintetinta YSZ keramika, impregnuojant YSZ CeO₂ priemaišomis joninis laidumas nebuvo pagerintas. Remiantis mikrostruktūros tyrimais (15 pav. a) pastebėta, kad susiformavę nanodydžio milteliai „suaugo“ į vientisą struktūrą, kas nulėmė didesnę laidumą tarpkristalinėmis ribomis.

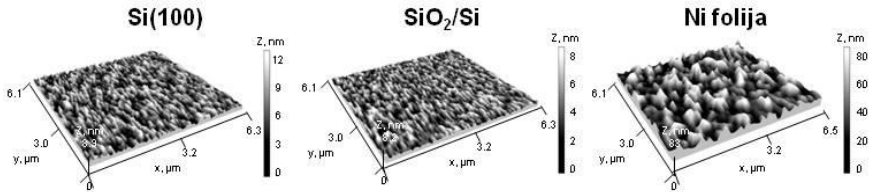


(a)



15 pav. CeO₂-YSZ presuotų keramikų ir atkaitintų 1500 °C temperatūroje skerspjūvio SEM vaizdas (a) ir laidumų priklausomybės nuo temperatūros (b)

Kaip ir YSZ bei GDC keramikos, CeO₂-YSZ buvo naudojamas ploniems elektrolito sluoksniams formuoti ant įvairių padėklų: Si(100), SiO₂/Si ir nikelio folijos.



16 pav. CeO₂-YSZ plonų sluoksnių paviršiaus, gautų atominių jėgų mikroskopu, vaizdai

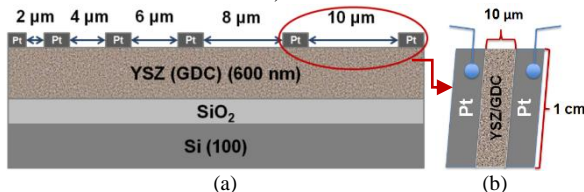
Remiantis plonų elektrolito sluoksnių paviršiaus parametru tyrimo rezultatais (16 pav.), tiek YSZ ar GDC, tiek ir CeO₂-YSZ sluoksniai pasižymėjo panašiais paviršiaus šiurkštumo parametrais, tačiau, priešingai negu YSZ ar GDC, CeO₂-YSZ sluoksniai išsiskyrė puikia adhezija su nikelio folija ir ilgaamžiškumu (kokybiškai buvo vertintas sluoksnio senėjimas 1 metų laikotarpiu – adhezijos prastėjimas, pūslių ar kitų defektų susidarymas ir t. t.), vadinasi, CeO₂-YSZ sluoksniai gali būti naudojami kaip tarp sluoksniai tarp anodo ir elektrolito.

3.3. Plonų sluoksnių elektrinių savybių nustatymas

Šiame tyrime atsižvelgiama į plonų elektrolito sluoksnių elektrinių savybių nustatymo ypatumus, matavimus atliekant skirtingais įrenginiais ir metodikomis (keičiant elektrodų geometrijas). Bandiniai buvo matuojami išilgai (*in-plane* konfigūracija) ir skersai (*across-plane* konfigūracija) sluoksnio. Pasirinkta matavimo konfigūracija suteikia informacijos ne tik apie medžiagą, iš kurios yra suformuotas matuojamasis sluoksnis, bet ir apie paties sluoksnio kokybę.

Plonų sluoksnių elektrinių savybių įvertinimas yra sudėtingas, kadangi jų storis yra apie 500-600 nm, ir geometrinis faktorius turi didelę įtaką. Šiuo atveju absoliuti matuojamo sluoksnio varža yra labai didelė, todėl praktiškai neišmatuojama esant temperatūroms, žemesnėms nei 600 K. Siekiant padidinti

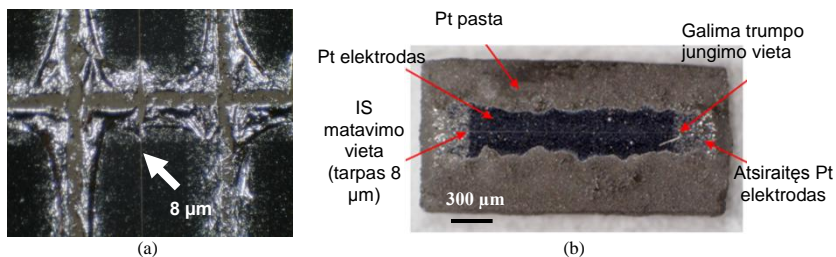
geometrinį faktorių, reikalingi įvairūs IS matavimo geometriniai sprendimai. 17 pav. vaizduojamas scheminis bandinys ant SiO_2/Si padėklo (matavimams atlikti Alpha-AK analizatoriumi). Pažymėtina, kad tokiu pat Pt elektrodų paruošimo būdu buvo suformuoti bandiniai ir ant Al_2O_3 padėklo (matavimams atlikti Agilent E5062A analizatoriumi).



17 pav. Paruoštų bandinių IS matavimams impedanso analizatoriumi Alpha-AK scheminis vaizdavimas (a); (b) – bandinio vaizdas iš viršaus (mastelis neišlaikytas)

Matavimams atlikti buvo suformuoti 2, 4, 6, 8 ir 10 μm tarpai tarp Pt elektrodų, nusodintų ant elektrolito paviršiaus. Matavimus atliekant Agilent E5062A analizatoriumi, bandiniai, suformuoti ant Al_2O_3 padėklo, buvo pjaustomi lazeriu į $1,5 \times 3$ mm dydžio mažesnius bandinius. Su pjaustymu lazeriu susijusios problemos vaizduojamos 17 paveiksle.

18 pav. (a) matyti, kad pjovimas lazeriu stipriai paveikia suformuotą platinos elektrodą. Sluoksnis susiraito, t. y. pjovimo vietose nebelieka elektrodo. Be to, atšokę platinos sluoksniai gali užtrumpinti patį sluoksnį. Elektrodiu koreguoti iš bandinio galų papildomai užtepama platinos pasta, tačiau matuojamas mikrometrinių matmenų sluoksnis tarp elektrodų lieka nepalietas.

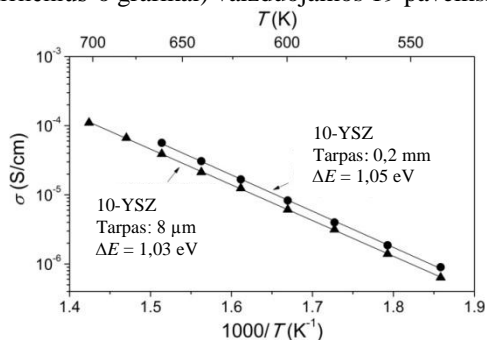


18 pav. Pjovimo lazeriu poveikis Pt elektrodai (bandinys ant Al_2O_3 padėklo) (a), matavimams atlikti paruoštas 10-YSZ sluoksnis (b)

Kitas bandinių paruošimas buvo atliekamas, kai ant supjaustytų $1,5 \times 3$ mm dydžio bandinių (ant Al_2O_3 padėklo), užtepant Pt pasta, formuojamas apie 0,2 mm tarpas tarp elektrodų.

Alpha-A analizatoriumi tiriamų dangų paruošimo metodika ir geometriniai sprendimai aprašyti straipsniuose [40][41].

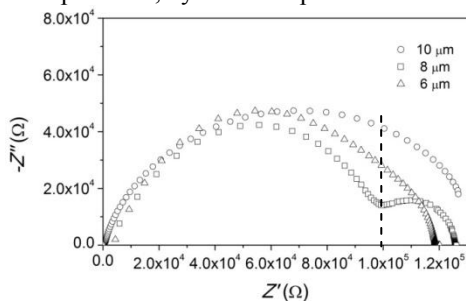
10-YSZ dangų, suformuotų ant SiO_2/Si ir Al_2O_3 padėklų, atitinkamai matuotų Alpha-AK ir Agilent E5062A analizatoriais, laidumo priklausomybės nuo temperatūros (Arrhenius'o grafikai) vaizduojamos 19 paveiksle.



19 pav. 10-YSZ plonų sluoksnių laidumų priklausomybės nuo temperatūros, esant skirtingiems tarpams tarp Pt elektrodų (8 μm ir 0,2 mm)

Iš nustatytų priklausomybių (19 pav.) matoma, kad gautos laidumo, aktyvacijos energijų vertės ir tendencijos, atliekant IS matavimus, kai tarpas tarp Pt elektrodų yra 0,2 mm ar 8 μm , yra panašios ir didelių pokyčių nėra. Tačiau gauti laidumai yra keliomis eilėmis mažesni, palyginti su keramikų laidumo rezultatais. Šią tendenciją pastebi ir kiti mokslininkai [42].

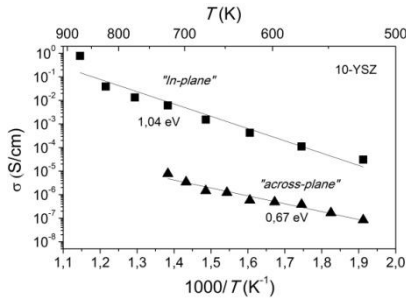
20 pav. vaizduojamos Nyquisto grafikų priklausomybės ir stebimos 10-YSZ sluoksniuose vykstančių laidumo procesų atskyrimo galimybės, priklausomai nuo to, koks tarpas tarp elektrodų yra suformuotas: 6, 8 ar 10 μm . Pastebėta, kad 8 μm tarpas *in-plane* matavimo konfigūracijos metu leidžia tiksliau išskirti laidumo procesus, vykstančius plonuose sluoksniuose.



20 pav. 10-YSZ sluoksnių impedanso menamos dalies priklausomybės nuo realios dalies (Nyquisto grafikai), esant 650 $^{\circ}\text{C}$ temperatūrai ir skirtingiems tarpams tarp Pt elektrodų: 6, 8 ir 10 μm

Siekiant nustatyti 10-YSZ sluoksnių laidumą, kartu ir kokybę, matavimai buvo atlikti išilgai sluoksnių (atliekant paviršinius matavimus) ir skersai

sluoksnio, naudojant skirtingas metodikas ir skirtingai formuojant matavimo elektrodus (iš aukso) [40][41]. 21 pav. vaizduojamos Arrheniuso kreivės, atspindinčios laidumo sumažėjimą išilgai sluoksnio.

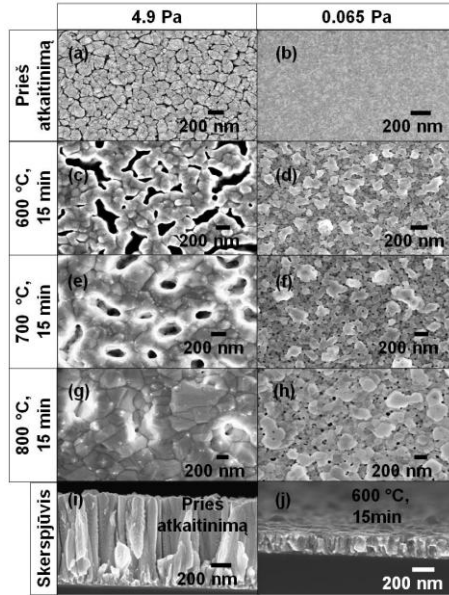


21 pav. 10-YSZ plonų elektrolito sluoksnių Arrheniuso kreivės, matuojant išilgai (*in-plane*) ir skersai (*across-plane*) konfigūracijose

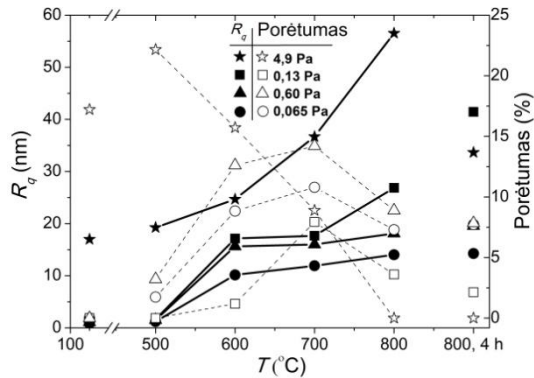
3.4. Pt elektrodų formavimas

Norint suformuoti kuo stabilesnę μ -KOKE daugiasluoksnę membraninę struktūrą, būtina labai gerai žinoti elektrodų savybių pokyčius, atsižvelgiant į formavimo metu parinktus technologinius parametrus, taip pat elgseną aukštoje elemento veikimo temperatūrose.

Tyrimo metu išsamiai išnagrinėtos Pt elektrodų savybės. Nustatyta, kad, magnetroninio dulkinimo proceso metu keičiant argono dujų slėgį, galima koreguoti platinos elektrodų porėtumą. 22 ir 23 pav. pateikiami mikrostruktūros, sluoksnių paviršiaus šiurkštumo ir porėtumo tyrimai (SEM, AJM tyrimų rezultatai).



22 pav. SEM platinos elektrodų, suformuotų esant dideliam (4,9 Pa) ir mažam (0,065 Pa) argono dujų slėgiui magnetroninio dulkinimo proceso metu, paviršiaus vaizdai prieš atkaitinimą (a) ir (b); (c-j) po atkaitinimo 15 min. 600 °C, 700 °C, 800 °C temperatūrose; (i) Pt elektrodo skerspjūvis formuojant dangą prie 4,9 Pa Ar+ dujų slėgio be papildomo terminio apdirbimo; (j) Pt elektrodas suformuotas esant 0,065 Pa Ar+ dujų slėgiui kameroje ir po papildomo terminio apdirbimo 15 min. 600 °C temperatūroje



23 pav. Pt elektrodų porėtumo – šiurkštumo (R_q) priklausomybės nuo sluokšnių atkaitinimo temperatūros

Pastebėta, kad, 15 min. 600 °C temperatūroje atkaitinus Pt elektrodus, suformuotus esant 0,065 Pa argono dujų slėgiui, susidaro nanoporos, kurios „neužsidaro“ po poveikio 800 °C temperatūroje, netgi ilgėjant atkaitinimo trukmei.





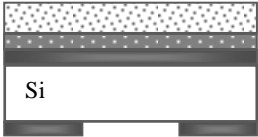
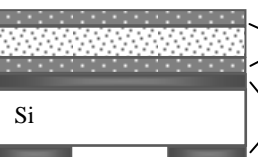
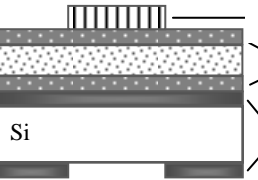
3.5. Kietojo oksido kuro mikroelementų (μ-KOKE) daugiasluoksnių membraninių struktūrų technologinio proceso taikymas

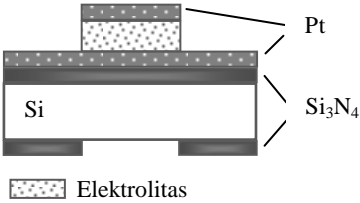
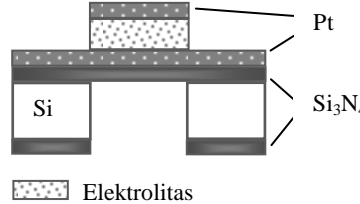
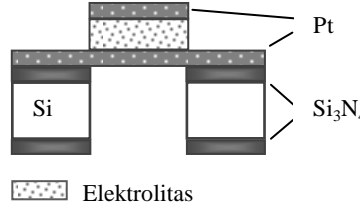
Vienas iš disertacijos uždavinių buvo sukurti kietojo oksido kuro mikroelementų (μ-KOKE) daugiasluoksnių membraninių struktūrų technologinį procesą. Šiam uždaviniui įgyvendinti buvo suprojektuoti ir pagaminti μ-KOKE matricos fotošablonai ir bandomieji kuro mikroelemento pavyzdžiai.

Disertacijoje pasiūlyta μ-KOKE formavimo technologija apėmė dvipusę fotolitografiją, magnetroninį μ-KOKE platinos elektrodų nusodinimo procesą, elektrolito formavimą garinimu elektronų pluošteliu, tiesioginio platinos katodo ir elektrolito ėsdinimo Ar^+ jonų pluošteliu technologiją, gilųjį reaktyvųjį silicio joninį ėsdinimo procesą bei membraninės struktūros atskyrimą. Technologijos vizualizacija ir gamybos etapai pateikti 5 lentelėje. Taikant šią technologiją, buvo sukurti bandomieji μ-KOKE pavyzdžiai.

Pirmasis μ-KOKE formavimo technologijos etapas yra dvipusio poliravimo silicio plokštelės su žemų įtampių Si_3N_4 (galimas ir SiO_2) sluoksniu apatinio sluoksnio fotolitografija, išėsdinant silicio nitridą ir atidarant langus giliajam silicio ėsdinimui. Po to, taikant magnetroninį dulkinimą, viršutinėje silicio plokštelės pusėje formuojamas platinos anodo (teigiamo elektrodo) sluoksnis. Vėliau iš karto termiškai garinamas itrio oksidu stabilizuoto cirkonio oksido (YSZ) elektrolito sluoksnis (analogiškai GDC) ir magnetroniniu dulkinimu formuojamas platinos katodo (neigiamo elektrodo) sluoksnis. Tada naudojama tiesioginė fotolitografija (suformuojama fotorezisto kaukė, atspari Ar^+ jonų pluoštelio poveikiui) ir atliekamas platinos katodo ir elektrolito ėsdinimas iki platinos anodo, kontroliuojant ėsdinimo trukmę pagal medžiagų dulkėjimo spartą. Toliau atliekamas gilusis silicio ėsdinimas apatinėje plokštelės pusėje iki Si_3N_4 sluoksnio ir elektrodų membrana atskiriama, išėsdintose srityse pašalinant viršutinį Si_3N_4 sluoksnį CF_4/O_2 plazmoje. Visi kietojo oksido kuro mikroelemento formavimo etapai buvo atlikti ir su cerio oksido, legiruoto gadolinio oksidu, elektrolitu.

5 lentelė. μ -KOKE gamybos technologiniai etapai

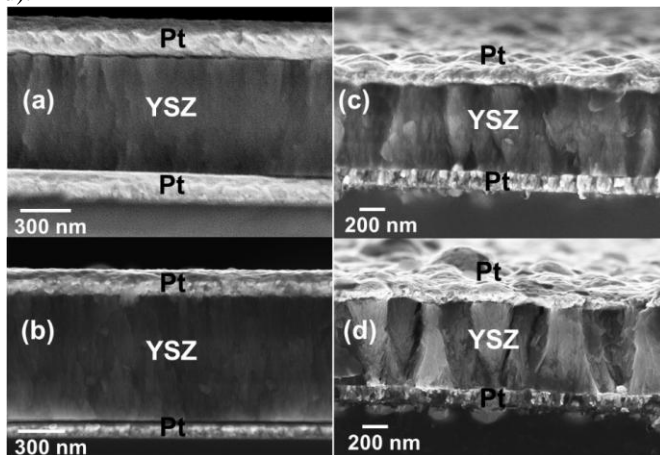
Nr.	Technologiniai etapai	Medžiaga / procesas
1		Dvipusio poliravimo Si <100> (n tipo) padėklas
2		Mažų įtampių Si_3N_4 (arba SiO_2)
3		Apatinio sluoksnio fotolitografija ir Si_3N_4 (arba SiO_2) plazmocheminis ėsdinimas CF_4/O_2 dujų plazmoje
4		Pt elektrodo (anodo) formavimas magnetroniniu dulkinimu
5	 <p>Elekترولitas</p>	Elektrolito plono sluoksnio formavimas garinimu elektronų pluošteliu
6	 <p>Elekترولitas</p>	Pt elektrodo (katodo) formavimas magnetroniniu dulkinimu
7	 <p>Rezistas</p> <p>Elekترولitas</p>	Fotolitografija (fotorezisto (ma-P 1205) kaukės formavimas)

8		Tiesioginis platinos katodo ir elektrolito plonų sluoksnių ėsdinimas Ar^+ jonų pluošteliu
9		Silicio ėsdinimas, naudojant gilų reaktyvųjų joninių ėsdinimą (Boscho procesas)
10		Plazmocheminis Si_3N_4 sluoksnių ėsdinimas CF_4/O_2 dujų plazmoje (membraninės elektrodų struktūros atskyrimas)

3.6. PEN trisluoksnės membraninės struktūros formavimas

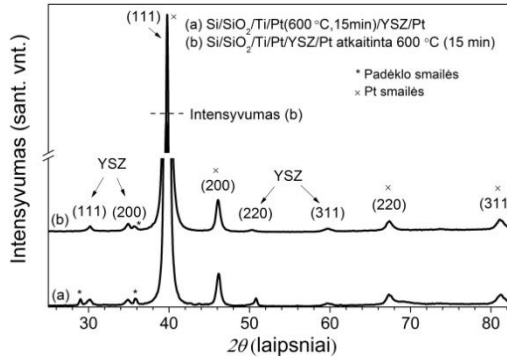
Formuojamos μ -KOKE bandomojo pavyzdžio trisluoksnės Pt/YSZ (arba GDC)/Pt struktūros supaprastintai vadinamos PEN (angl. *Positive electrode / Electrolyte / Negative electrode*). Siekiant suformuoti reikiamų savybių PEN struktūras, būtina išsiaiškinti, kokią įtaką ant Pt elektrodo paviršiaus augančiam elektrolito sluoksniui (YSZ ar GDC) turi jo porėtumas ir temperatūros, kurioms esant elementas veikia. Šiam tikslui trisluoksnės membraninės Pt/YSZ/Pt/Ti/SiO₂/Si struktūros buvo formuojamos ir termiškai apdorojamos skirtingai. Pirmiausia YSZ elektrolitas EB-PVD metodu buvo formuojamas ant tankaus (be porų) teigiamo platinos elektrodo paviršiaus (Pt/Ti/SiO₂/Si) (24 pav., a) ir po neigiamo Pt elektrodo suformavimo visa membraninė struktūra buvo atkaitinta 600 °C temperatūroje 15 min. (temperatūra parinkta remiantis anksčiau aprašytais platinos porėtumo tyrimais) (24 pav., b). Antru atveju YSZ elektrolitas formuojamas jau ant porėtos ir 15 min. termiškai apdorotos 600 °C temperatūroje Pt/Ti/SiO₂/Si elektrodo struktūros. Neigiamas Pt elektrodas buvo suformuotas magnetroniniu dulkinimu, esant mažiausiam argono dujų slėgiui kameroje be papildomo terminio apdoravimo. Tokios trisluoksnės struktūros skerspjūvio mikrostruktūra vaizduojama 24 pav., c. Ši struktūra dar kartą buvo atkaitinama 600 °C temperatūroje 15 min. (24 pav., d).

Gauti rezultatai parodė, kad apatinio elektrodo porėtumas nulemia augančio YSZ elektrolito tankį, o tankis yra vienas iš svarbiausių parametru, užtikrinančių reikiamą joninį laidumą elektrolituose. Nustatyta, kad YSZ elektrolitas, suformuotas ant porėto Pt sluoksnio, auga struktūrinėmis kolonomis, kurios po terminio apdorojimo dar labiau išryškėja, susidaro tarpai ir defektai (24 pav., d).



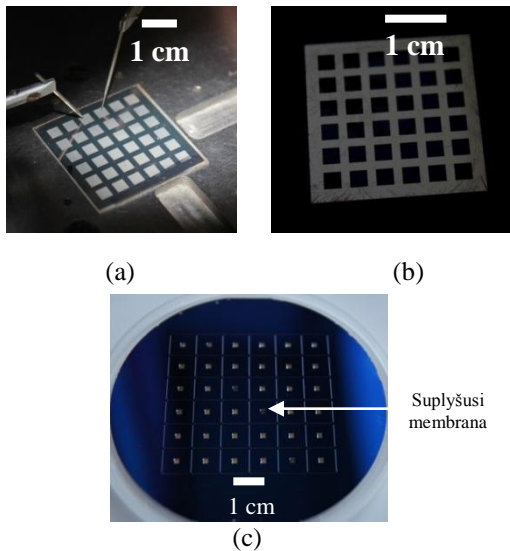
24 pav. Trijų elektrodo PEN struktūros skerspjūvio nuotraukos: (a) PEN struktūra be papildomo terminio apdorojimo; (b) PEN struktūra, atkaitinta 600 °C temperatūroje 15 min.; (c) PEN struktūra be terminio apdirbimo, tačiau YSZ elektrolitas formuojamas jau ant porėto 600 °C temperatūroje 15 min. atkaitinto Pt elektrodo; (d) struktūra, aprašyta (c), papildomai atkaitinta 600 °C temperatūroje 15 min.

Buvo prieita prie išvados, kad μ -KOKE supaprastinta trislusknė PEN struktūra turi būti formuojama ant tankaus platinos sluoksnio ir tik paskutiniame gamybos etape struktūra turi būti atkaitinta 600 °C temperatūroje 15 min., taip užtikrinant reikiamą elektrolito tankį, platinos porėtumą bei tolygų viršutinio kontaktinio neigiamo platinos sluoksnio pasiskirstymą ant elektrolito paviršiaus. Suformuotų PEN membranų struktūrinė analizė pateikta 25 paveiksle.



25 pav. Skirtingai suformuotų PEN struktūrų rentgenogramos: (a) elektrolitą formuojant ant teigiamo Pt elektrodo, atkaitinto 15 min. 600 °C temperatūroje, (b) „sumuštinio“ principu suformuota struktūra ir tik po to atkaitinta 15 min. 600 °C temperatūroje

Atlikus išsamius tyrimus, buvo sukurtas / patobulintas ir patikrintas technologinis maršrutas ir suformuoti bandomieji μ -KOKE pavyzdžiai (26 pav.).



26 pav. μ -KOKE bandomojo pavyzdžio viršutinės (a) ir apatinės pusės (b) fotografija (vienos μ -KOKE elemento membranos dydis (2,4 x 2,4) mm), (c) atskirtų μ -KOKE membranų tinklas

IŠVADOS

1. Įvairių koncentracijų YSZ ir GDC elektrolito keramikos ($x\text{Y}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{ZrO}_2$), $x = 5, 8$ ir 10 mol %: 5, 8, 10-YSZ; ($x\text{Gd}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{CeO}_2$), $x = 10, 12, 15, 18$ ir 20 mol %: 10, 12, 15, 18, 20-GDC) buvo suformuotos naudojant bendrojo nusodinimo (CP) sintezę ir impregnavimo metodus. Susintetinti keraminiai milteliai buvo supresuoti ir naudoti kaip taikiniai formuojant plonus elektrolito sluoksnius garinimu elektronų pluošteliais. Atlikti tyrimai parodė, kad, CP sintezės metu sumažinant tirpalo pH nuo 9 iki 6,5, temperatūra, reikalinga kubinei 8 ir 10-YSZ keramikos fazinei struktūrai stabilizuoti, gali būti sumažinta nuo 1500 iki 900 °C.
2. Tikslingai parinkti technologiniai sintezės parametrai (tirpalo pH vertė, proceso temperatūra ir kt.) ir pradinio produkto išdegimo temperatūra leidžia suformuoti YSZ ir GDC elektrolito keramikas, pasižyminčias fluorito tipo struktūra ir atitinkamai didesniu joniniu laidumu. Be to, taikant CP sintezę elektrolito keramikoms formuoti, galima susintetinti YSZ ir GDC keraminius miltelius, sudarytus iš nanodidžio kristalų, t. y. YSZ ir GDC keramikos atitinkamai pasižymėjo 6–20 nm ir 20–30 nm kristalų dydžiu.
3. YSZ keraminių miltelių prisotinimas CeO_2 priemaišų (impregnavimo būdu) nepadidino elektrolito joninio laidumo. 10-YSZ, 10-GDC keramikų, susintetintų CP sinteze, ir CeO_2 -YSZ keramikų, suformuotų impregnavimo būdu, nustatytas joninis laidumas 750 K temperatūroje buvo $5,5 \cdot 10^{-2}$, $1,1 \cdot 10^{-2}$ ir $3,4 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Tačiau, priešingai negu YSZ ar GDC, ploni CeO_2 -YSZ sluoksniai, suformuoti ant Ni folijos padėklo garinimu elektronų pluošteliais, pasižymėjo puikia adhezija ir ilgaamžiškumu. Remiantis gautais rezultatais, ši struktūra gali būti naudojama kaip tarp sluoksnis tarp anodo ir elektrolito.
4. Plonų sluoksnių (storis 500–800 nm), atitinkančių μ -KOKE elektrolitui keliamus reikalavimus, nusodinimas EB-PVD metodu yra tinkamas, kadangi leidžia suformuoti kokybiškus, tankius, mechaniškai stabilus, homogeniškus ir joniniu laidumu pasižyminčius sluoksnius. Tą galima pasiekti parenkant tinkamą taikinio medžiagų kompozicinę sudėtį. Nustatyta, kad priemaišų koncentracijos pokytis suformuotame sluoksnyje gali skirtis net 30 %, palyginti su pradine taikinio medžiagos sudėtimi, ypač jeigu formuojamos dangos storis yra ~ 600 nm.
5. Deguonies jonų laidumo procesai plonuose elektrolito sluoksniuose įvertinti keliais impedanso spektroskopijos matavimo įrenginiais plačiu dažnių intervalu nuo 1 Hz iki 1 MHz. Pastebėta, kad matavimo rezultatai labai priklauso nuo IS įrangos parinkimo, plonų sluoksnių kokybės, padėklo parinkimo, naudojamos Pt elektrodų konfigūracijos, atstumo tarp jų (*in-plane* konfigūracija) ir kitų veiksnių. Nustatyta, kad, norint įvertinti (išskirti) joninio laidumo mechanizmus kristalitais ir tarpkristalinėmis ribomis plonuose 10-YSZ elektrolito sluoksniuose, reikalingas 8 μm tarpas tarp Pt elektrodų (matuojant *in-plane* konfigūracija).

6. IS tyrimai parodė vienodus arba panašius deguonies jonų laidumo mechanizmus ir aktyvacijos energijų vertes YSZ keramikose ir plonuose sluoksniuose, tačiau pastebėta, kad pastarųjų joninis laidumas labai priklauso nuo sluoksnio struktūros (paviršiaus šiurkštumo, sluoksnio augimo mechanizmo, defektų susidarymo ir t. t.). Atlikus plonų sluoksnių IS matavimus naudojant *in-plane* ir *across-plane* konfigūracijas, pastebėta, kad plonų sluoksnių laidumas skersai dangos yra trimis eilėmis mažesnis, t. y. 700 K temperatūroje 10-YSZ plono sluoksnio joninio laidumo vertės matuojant *in-plane* konfigūracija yra $1,5 \times 10^{-2}$, o *across-plane* – $0,5 \times 10^{-5}$ S/cm.
7. Supaprastintos trisluksnės μ -SOFC struktūros formavimas buvo patobulintas ir iširtas. Parodyta, kad teigiamo / neigiamo Pt elektrodo, pasižyminčio reikiamomis savybėmis – porėtumu, mikrostruktūra, elektrinėmis savybėmis, formavimas galimas kontroliuojant argono dujų slėgį kameroje magnetroninio dulkinimo proceso metu ir taikant papildomą terminį apdirbimą 400–800 °C temperatūroje. Nustatyta, kad 0,065 Pa Ar+dujų slėgis kameroje Pt elektrodo (storis 170–200 nm) formavimo metu bei papildomas terminis apdorojimas 600 °C temperatūroje 15 min. leidžia sumažinti liekamuosius įtempius iki minimalios ribos, t. y. megapaskalių eilės (~420 MPa). Nustatyta, kad, norint užtikrinti reikiamą sukibimą tarp Pt elektrodo ir padėklo bei suformuoti mechaniškai stabilią trisluksnę PEN struktūrą, būtina ant padėklo nusodinti adhezinį Ti pasluoksnį (storis apie 20 nm).
8. Buvo sukurtas ir patobulintas μ -KOKE gamybos technologinis maršrutas pritaikant plonų sluoksnių formavimo ir mikroelektromechaninių sistemų (MEMS) technologijas. Siekiant padidinti efektyvų μ -KOKE membranų tinklo plotą iki (2,4×2,4) cm (vienos membranos matmenys 2,4×2,4 mm) ir mechaninį stabilumą, gamybos procesas tyrimo metu buvo modifikuotas ir vietoj nukėlimo (angl. *lift-off*) litografijos buvo naudojamas viršutinio Pt elektrodo (neigiamo elektrodo) ir elektrolito išdėlinimas Ar^+ jonų pluošteliais iki apatinio Pt elektrodo. Pagrindinius gamybos proceso etapus sudaro dvipusė fotolitografija, Pt elektrodų formavimas magnetroniniu dulkinimu, YSZ ar GDC elektrolito formavimas elektronų spindulio pluošteliais, gilusis reaktyvusis silicio joninis išdėlinimas bei membraninės struktūros atskyrimas – išlaisvinimas.

Rekomendacijos

Tęsiant plonų elektrolito sluoksnių joninio laidumo matavimus, rekomenduojama pasirinkti tinkamą matavimo geometriją ir plonų sluoksnių paruošimo būdus IS matavimams atlikti.

Kadangi buvo nustatyta, kad joninis laidumas labai priklauso nuo sluoksnio kokybės, kuriai įtakos gali turėti suformuoto bandinio paviršiaus

šiurkštumas, sluoksnio tankis, koloninis augimas ir t. t., rekomenduojama elektrolito sluoksnius papildomai kaitinti mažiausiai 700 °C temperatūroje prieš Pt elektrodų formavimą.

Norint tiksliau įvertinti IS matavimo geometrijos parinkimo įtaką plonų elektrolito sluoksnių joninio laidumo matavimo rezultatams, rekomenduojama atlikti papildomus tyrimus, keičiant tarpą tarp Pt elektrodų nuo 10 iki 150 μm.

Siekiant išvengti Pt elektrodų pažeidimų po pjaustymo lazeriu proceso, ruošiant bandinius IS matavimams rekomenduojama padėklus įpjauti prieš elektrolito sluoksnio formavimą.

LITERATURA

- [1] MUECKE, U. P., et al. Micro Solid Oxide Fuel Cells on Glass Ceramic Substrates. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 3158–3168. doi:10.1002/adfm.200700505.
- [2] BIEBERLE-HÜTTER, A., et al. A micro-solid oxide fuel cell system as battery replacement. *J. Power Sources.* 2008, 177, 123–130. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.10.092.
- [3] TRAVERSA, E. Toward the miniaturization of solid oxide fuel cells. *Electrochem. Soc. Interface.* 2009, 49–52. [viewed 19/06/2016]. Available from: https://www.electrochem.org/dl/interface/fal/fal09/fal09_p049-052.pdf.
- [4] EVANS, A., et al. Micro-solid oxide fuel cells: status, challenges, and chances. *Monatshefte Für Chemie - Chem. Mon.* 2009, 140, 975–983. doi:10.1007/s00706-009-0107-9.
- [5] EVANS, A., et al. Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes. *J. Power Sources.* 2009, 194, 119–129. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.03.048.
- [6] ZARKOV, A., et al. Synthesis of nanocrystalline gadolinium doped ceria via sol-gel combustion and sol-gel synthesis routes. *Ceram. Int.* 2015, 42, 3972–3988. doi:10.1016/j.ceramint.2015.11.066.
- [7] ANTONUCCI, V., et al. Integration of μ -SOFC Generator and ZEBRA Batteries for Domestic Application and Comparison with other μ -CHP Technologies. *Energy Procedia.* 2015, 75, 999–1004. doi:10.1016/j.egypro.2015.07.335.
- [8] PANTHI, D. and A. TSUTSUMI. Micro-tubular solid oxide fuel cell based on a porous yttria-stabilized zirconia support. *Sci. Rep.* 2014, 4, 5754. doi:10.1038/srep05754.
- [9] PATIL, T. C. and S. P. DUTTAGUPTA. Micro-Solid Oxide Fuel Cell: A multi-fuel approach for portable applications. *Appl. Energy.* 2016, 168, 534–543. doi:10.1016/j.apenergy.2016.01.111.
- [10] KERMAN, K., LAI, B. K., RAMANATHAN, S. Pt/Y_{0.16}Zr_{0.84}O_{1.92}/Pt thin film solid oxide fuel cells: Electrode microstructure and stability considerations. *J. Power Sources.* 2011, 196, 2608–2614. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.10.068.
- [11] REY-MERMET, S., 2008. *Microfabricated Solid Oxide Fuel Cells*. Doctoral dissertation, Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne. [viewed 15/07/2016]. Available from: https://infoscience.epfl.ch/record/125690/files/EPFL_TH4175.pdf.
- [12] BAE, J., et al. Three-dimensional hexagonal GDC interlayer for area enhancement of low-temperature solid oxide fuel cells. *Surf. Coatings Technol.* 2015, 279, 54–59. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.07.066.
- [13] KROGSTAD, H. N., 2012. *Deposition of Thin Film Electrolyte by Pulsed Laser Deposition (PLD) for micro-SOFC Development*. Master thesis, Norwegian University of Science and Technology. [viewed 14/10/2016].

- [14] MUECKE, U. P., et al. Electrochemical performance of nanocrystalline nickel/gadolinia-doped ceria thin film anodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 2008, 178, 1762–1768. doi:10.1016/j.ssi.2007.10.002.
- [15] TIMURKUTLUK, B., et al. A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 56, 1101–1121. doi:10.1016/j.rser.2015.12.034.
- [16] CHANDRAN, P. R. and T. V ARJUNAN. A Review of Materials used for Solid Oxide Fuel Cell. *International Journal of ChemTech Research*. 2015, 7(1), 488–497. ISSN:0974-4290.
- [17] PAEK, J. Y. A study on properties of yttrium-stabilized zirconia thin films fabricated by different deposition techniques. *Renew. Energy*. 2014, 65, 202–206. doi:10.1016/j.renene.2013.08.043.
- [18] FLEIG, J., et al. Electrodes and electrolytes in micro-SOFCs: a discussion of geometrical constraints. *Solid State Ionics*. 2004, 174, 261–270. doi:10.1016/j.ssi.2004.07.035.
- [19] HUANG, H., et al. High-Performance Ultrathin Solid Oxide Fuel Cells for Low-Temperature Operation. *J. Electrochem. Soc.* 2007, 154, B20-B24. doi:10.1149/1.2372592.
- [20] SHAO, Z., ZHOU, W. and Z. ZHU. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Prog. Mater. Sci.* 2012, 57, 804–874. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.08.002.
- [21] CESIULIS R. G. H., TSYNTSARU, N. and A. RAMANAVICIUS. The study of thin films by electrochemical impedance spectroscopy. In: *Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications*. Switzerland: Springer, 2016, pp. 3–35 [2016-07-14]. ISBN 978-3-319-30198-3. doi:10.1007/978-3-319-30198-3.
- [22] BECKEL, D., et al. Thin films for micro solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*. 2007, 173, 325–345. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.04.070.
- [23] DUDONIS, J. *Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos* [online]. Šiauliai: VšĮ Šiaulių universiteto leidykla. 2007. [viewed 11/11/2015]. e-ISBN 978-609-02-0382-8. Available from: https://www.ebooks.ktu.lt/eb/387/plonu_dangu_fizika_ir_nanotechnologijos/.
- [24] HERRING, D., 2015. *Vapor Pressure and Evaporation in Vacuum Furnaces*. In: Vak Aero International Inc. [online]. [viewed 12/10/2016]. Available from: <https://vacaero.com/information-resources/the-heat-treat-doctor/1407-vapor-pressure-and-evaporation-in-vacuum-furnaces.html>
- [25] MACKAY, D. and I. VAN WESENBEECK. Correlation of chemical evaporation rate with vapor pressure. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 10259–10263. doi:10.1021/es5029074.
- [26] TSIPIIS, E. V. and V. V. KHARTON. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: A brief review : I Electrochemical behavior vs. materials science aspects. *J. Solid State Electrochem.* 2008, 12, 1367–1391.

doi:10.1007/s10008-008-0611-6.

[27] SAKALIŪNIENĖ, J., et al. Investigation of structural and optical properties of GDC thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Acta Phys. Pol. A*. 2011, 120(1), 63–65. doi:10.12693/APhysPolA.120.63

[28] KIM, K.J., et al. Micro solid oxide fuel cell fabricated on porous stainless steel: a new strategy for enhanced thermal cycling ability *Sci. Rep.* 2016, 6, 22443. doi:10.1038/srep22443.

[29] ABAKEVIČIENĖ, B., et al. Modelling and Fabrication of Micro-SOFC Membrane Structure. *Materials Science*. 2014, 20(2), 223–227. ISSN:1392-1320.

[30] CHANG, I., et al. Characterization of porous Pt films deposited via sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 2013, 282, 463–466. doi:10.1016/j.apsusc.2013.05.153.

[31] TADOKORO, S. K., et al. Synthesis, sintering and impedance spectroscopy of 8 mol % yttria-doped ceria solid electrolyte. *J. Power Sources*. 2004, 130, 15–21. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.11.073.

[32] HUANG, K., FENG, M. and J. B. GOODENOUGH. Synthesis and Electrical Properties of Dense $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, 81(2), 357–362. 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02341.x/pdf

[33] HARTMANOVA, M., et al. Thin Film Electrolytes: Yttria Stabilized Zirconia and Ceria. *Russ. J. Electrochem.* 2003, 39, 478–486. doi:10.1023/A:1023864524128.

[34] KUNDRACIK, F., et al. Ohmic resistance of thin yttria stabilized zirconia film and electrode-electrolyte contact area. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 2001, 84, 167–175. doi:10.1016/S0921-5107(01)00515-3.

[35] WU, S. G., et al. Y_2O_3 stabilized ZrO_2 thin films deposited by electron beam evaporation: Structural, morphological characterization and laser induced damage threshold. *Appl. Surf. Sci.* 2006, 253, 1561–1565. doi:10.1016/j.apsusc.2006.02.044.

[36] ZHA, S., et al. GDC-Based Low-Temperature SOFCs Powered by Hydrocarbon Fuels. *J. Electrochem. Soc.* 2004, 151, A1128–A1133. doi:10.1149/1.1764566.

[37] HSIEH T. H., RAY, D. T. and Y.P. FU. Co-precipitation synthesis and AC conductivity behavior of gadolinium-doped ceria. *Ceram. Int.* 2013, 39, 7967–7973. doi:10.1016/j.ceramint.2013.03.061.

[38] MURALIDHARAN, P., JO, S. H. and D. K. KIM. Electrical conductivity of submicrometer gadolinia-doped ceria sintered at 1000 °C using precipitation-synthesized nanocrystalline powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008, 91, 3267–3274. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02644.x.

[39] ZHA, S., XIA, C. and G. MENG. Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*. 2003, 115, 44–48. doi:10.1016/S0378-7753(02)00625-0.

[40] GERSTL, M., et al. The separation of grain and grain boundary impedance in thin yttria stabilized zirconia (YSZ) layers. *Solid State Ionics*. 2011, 185, 32–41. doi:10.1016/j.ssi.2011.01.008.

[41] NAVICKAS, E., et al. Measurement of the across-plane conductivity of YSZ thin films on silicon. *Solid State Ionics*. 2012, 211, 58–64. doi:10.1016/j.ssi.2012.01.007.

[42] PEREDNIS, D. and L. J. GAUCKLER. Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis. *Solid State Ionics*. 2004, 166, 229–239. doi:10.1016/j.ssi.2003.11.011.

ŽINIOS APIE AUTORIŲ

Vardas ir pavardė: Jolita Sakaliūnienė

Gimimo data: 1986 m. birželio 30 d., Trakai, Lietuva

Išsilavinimas

2009–2011 m. fizikos magistro kvalifikacinis laipsnis

2005–2009 m. medžiagų mokslo bakalauro kvalifikacinis laipsnis

Įvykdyti moksliniai projektai, kuriuose dalyvauta

2015 m. KTU mokslinių grupių projekto „Aplinkai draugiška plonų termostabilių špinelių $Mg_xAl_yO_z$ sluoksnių technologija“ dalyvė (jaunesniosios mokslo darbuotojos pareigos).

2014 m. Europos socialinio fondo agentūros projekto „Paviršiaus reljefo ir molekulinų jėgų įtakos nanodalelių saviorganizacijos procesams fundamentiniai moksliniai tyrimai ir šioje srityje dirbančių mokslininkų ir kitų tyrėjų tarptautinio konkurencingumo ugdymas“ (PARMO) dalyvė (projekto specialistės pareigos).

2012–2014 m. LMT finansuojamos Nacionalinės mokslo programos „Ateities energetika“ projekto „Membraninių struktūrų technologijos kietųjų elektrolitų kuro mikroelementams (MIKROKOKE-2)“ dalyvė (jaunesniosios mokslo darbuotojos pareigos).

MATERIALS AND MICROSTRUCTURES FOR MICRO SOLID OXIDE FUEL CELLS

Abstract

The aim of this work is to develop a manufacturing process for the multi-layered membrane of micro-solid oxide fuel cell (μ -SOFC) with respect to the synthesis of metal oxide materials, formation of thin films, and application of microelectromechanical system processing.

Tasks of the dissertation:

1. To apply the co-precipitation synthesis and impregnation technique in order to synthesize ceramics with appropriate properties necessary for μ -SOFC electrolyte material, and to use these electrolytes in the thin film manufacturing by electron beam evaporation technique with respect to the chemical composition of the ceramics (target).
2. To characterize the structural and electrical properties of synthesized electrolyte materials and electron beam evaporated thin films.
3. To adjust the magnetron sputtering process for the formation of μ -SOFC electrode (anode and cathode) thin films with the required structure, morphology and electrical properties by varying the magnetron sputtering process parameters and applying additional thermal processing.
4. To contribute to the development of the technological route for the production of μ -SOFC multi-layered membrane structure by using thin film deposition and microelectromechanical system (MEMS) processing techniques.

The key statements of the dissertation:

1. The co-precipitation and incipient wetness impregnation for the synthesis of electrolyte materials (yttria stabilized zirconia, gadolinia doped ceria, and yttria stabilized zirconia doped ceria) are suitable methods which ensure the precise control of elemental composition. The synthesized ceramics may be further used as target materials in the electron beam evaporation technique.
2. In the application of impedance spectroscopy measurements for electrolyte thin film analysis it is necessary to correctly select the configuration of electrodes.
3. Magnetron sputtering deposition, electron beam evaporation and following thermal annealing conditions to produce three-layered positive electrode-electrolyte-negative electrode structure were identified.

The co-precipitation synthesis and incipient wetness impregnation methods were tailored for the synthesis of YSZ and GDC micro- and nanostructures (ceramics), further used as a target in the electron beam evaporation technique for the deposition of μ -SOFC electrolyte thin films. A comprehensive study of ceramics and thin films was performed and presented.

The deviation of stoichiometry in the evaporated thin films, compared to the original target (ceramics) composition, was observed. It was shown that stoichiometry deviations in thin films may reach more than 30 %. Synthesized oxygen vacancy conducting ceramics and thin films evaporated on Al_2O_3 and SiO_2/Si substrates have been studied by impedance spectroscopy. In order to investigate electrical properties of electrolyte thin films, several configurations of Pt electrode were applied.

The photomasks were designed and produced. Also the design of geometry and technological route of μ -SOFC manufacturing process was developed and tested. The photomasks were fabricated from chromium and soda lime glass. The manufacturing process involved back-side photolithography, magnetron sputtering of platinum thin films, electron beam evaporation of YSZ or GDC electrolyte, deep reactive ion etching of silicon, and, finally, release of free-standing membrane. The technological route of the micro solid oxide fuel cell was modified during an investigation using direct Ar^+ ion beam etching of platinum and YSZ or GDC electrolyte thin films instead of lift-off lithography technique. Test samples of the μ -SOFC three-layered structure, sometimes called PEN (Positive electrode-Electrolyte-Negative electrode) membrane structures, were fabricated. The cell diameter was about 2.4 mm with the electrolyte and total cell thickness of about 600 and 1000 nm, respectively.

Suitable conditions and technological parameters for the manufacturing of μ -SOFC test sample were chosen. It was determined that the formation of positive/negative Pt electrode with appropriate properties such as structure, morphology and porosity is possible through controlling both deposition conditions (argon gas pressure in the chamber) during the magnetron sputtering process and by applying additional thermal treatment. It was found that Pt electrodes sputtered at 0.065 Pa argon gas pressure in the chamber and thermally treated at 600 °C for 15 min reveal nanopores, which remain open after exposure at 800 °C, even with increasing annealing duration. Thus, optimal conditions and extra thermal treatment were employed in order to create PEN structure exhibiting required mechanical, thermal stability, structural and electrical properties.

UDK 539.23+544.6](043.3)

SL344. 2017-06-22, 2,75 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas