



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Išdeginimo sintezės metodu suformuotų cerio oksido
keramikų, modifikuotų samario oksidu, elektrinių savybių
tyrimas**

Magistro baigiamasis projektas

Algita Stankevičiūtė
Projekto autorė

Doc. dr. Brigita Abakevičienė
Vadovė

Kaunas, 2018



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Išdeginimo sintezės metodu suformuotų cerio oksido
keramikų, modifikuotų samario oksidu, elektrinių savybių
tyrimas**

Magistro baigiamasis projektas
Taikomoji fizika (621F30005)

Algita Stankevičiūtė
Projekto autorė

Doc. dr. Brigita Abakevičienė
Vadovė

Dr. Mantas Sriubas
Recenzentas

Kaunas, 2018



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas
Algita Stankevičiūtė

**Išdeginimo sintezės metodu suformuotų cerio oksido
keramikų, modifikuotų samario oksidu, elektrinių savybių
tyrimas**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Algitos Stankevičiūtės, baigiamasis projektas tema „Išdeginimo sintezės metodu suformuotų cerio oksido keramikų, modifikuotų samario oksidu, elektrinių savybių tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Turinys

Santrumpos	11
Įvadas.....	12
1. Kuro elementų technologijos	13
1.1. Kuro elementų technologijų apžvalga	13
1.2. Kuro elementų rūšys	14
1.3. Kietojo oksido kuro elementų sudedamosios dalys	20
1.3.1. Katodas	20
1.3.2. Anodas	21
1.3.3. Barjeriniai sluoksniai	22
1.3.4. Elektrolitas	23
1.4. Cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, fizikinių savybių nagrinėjimas	25
1.4.1. Kristalinių savybių nagrinėjimas	25
1.4.2. Elektrinės savybės	27
1.5. Cerio oksido elektrolito, modifikuoto samario oksidu, formavimo būdai	28
1.6. Cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, taikymo sritys.....	31
1.7. Baigiamojo projekto temos ir uždavinių pagrindimas	33
2. Tyrimo medžiagos ir metodai.....	34
2.1. Cerio oksido miltelių, modifikuotų samario oksidu, paruošimas, naudojant glicino nitrato išdeginimo sintezę	34
2.1.1. Cheminių reagentų kiekio nustatymas	34
2.1.2. Elektrolito miltelių formavimas išdeginimo būdu	37
2.2. Rentgeno spindulių difrakcija	38
2.2.1. Veikimo principas	38
2.2.2. Eksperimentinė prietaiso veikimo schema bei naudota goniometro veikseną.....	41
2.2.3. Naudotas įrenginys.....	42
2.3. Skenuojanti elektronų mikroskopija	42
2.3.1. Veikimo principas	42
2.3.2. Rentgeno spindulių energijos dispersinė spektroskopija	43
2.3.3. Eksperimentinė prietaiso veikimo schema.....	44
2.3.4. Naudotas prietaisas.....	45
2.4. Impedanso spektroskopija.....	45
2.4.1. Veikimo principas	46
2.4.2. Bandinių paruošimas.....	48

2.4.3. Naudotas prietaisas.....	51
2.5. Termogravimetrinė analizė	52
2.5.1. Veikimo principas	52
2.5.2. Eksperimentinė prietaiso schema	53
2.5.3. Naudotas prietaisas.....	54
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	55
3.1. Kristalinių savybių tyrimas	55
3.2. Topografinių savybių ir cheminės kompozicijos tyrimas	59
3.3. Termogravimetrinės analizės tyrimas.....	63
3.4. Elektrinių savybių tyrimas	64
Išvados	72
Rekomendacijos	73
Projekto rezultatų pristatymas konferencijose.....	73
Padėkos	74
Literatūros sąrašas	75

Paveikslų sąrašas

1.1.1 pav. Kuro elementų modulis.....	13
1.2.1 pav. Polimero elektrolito kuro elemento veikimo schema	15
1.2.2 pav. Šarminio elektrolito kuro elemento veikimo schema	16
1.2.3 pav. Fosforo rūgšties kuro elemento veikimo schema	16
1.2.4 pav. Lydyto karbonato kuro elemento veikimo schema.....	17
1.2.5 pav. Kietojo oksido kuro elemento veikimo schema.....	18
1.2.6 pav. Metanolio pagrindu suformuoto kuro elemento veikimo schema	20
1.3.1.1 pav. LaMnO ₃ katodo topografinis vaizdas, gautas skenuojančia elektronų mikroskopija ...	21
1.3.2.1 pav. Kompleksinio (Ni, Cu) cerio oksido pagrindu suformuoto anodo topografinis vaizdas, gautas skenuojančia elektronų mikroskopija	22
1.3.3.1 pav. Barjerinis chromo sluoksnis.....	23
1.3.4.1 pav. Cerio oksido elektrolito, modifikuoto samario oksidu, struktūrinis vaizdas	24
1.3.4.2 pav. Itrio oksidu stabilizuoto cirkonio oksido elektrolito struktūrinis vaizdas	24
1.3.4.3 pav. Perovskito elektrolito struktūrinis vaizdas, gautas skenuojančia elektronų mikroskopija	25
1.4.1.1 pav. Cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, kristalinė gardelė	26
1.4.1.2 pav. Cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, kristalinės struktūros komponentės	27
1.5.1 pav. Išdeginimo sintezės schema.....	28
1.5.2 pav. Pechini metodo schema	29
1.5.3 pav. Zolio-gelio sintezės schema.....	30
1.5.4 pav. Bendrojo nusodinimo metodo principinė schema	30
1.5.5 pav. Cheminiai reagentai, naudojami poliolio sintezėje.....	31
1.6.1 pav. Cerio oksido elektrolito, modifikuoto samario oksidu, taikymo sritys.....	32
2.1.2.1 pav. Cerio oksido miltelių, modifikuotų samario oksidu, formavimo glicino nitrato išdeginimo būdu schema	38
2.2.1.1 pav. Brego difrakcijos schema	39
2.2.1.2 pav. Schematinis skaliarinės sandaugos vaizdas tarp banginio bei koordinatės vektorių.....	40
2.2.1.3 pav. Rentgeno spindulių difrakcijos mechanizmas, aiškinamas Laujė teoremos.....	40
2.2.2.1 pav. Rentgeno spindulių difraktometro optinė schema	41
2.2.2.2 pav. $\theta/2\theta$ goniometro veikseną.....	42
2.2.3.1 pav. Rentgeno spindulių difraktometras „Empyrean“	42
2.3.1.1 pav. Antrinių ir atgal išsklaidytų elektronų sukūrimas.....	43
2.3.2.1 pav. Rentgeno spinduliuotės sukūrimas bandinyje.....	44
2.3.3.1 pav. Naudoto įrenginio optinė schema	44

2.3.4.1 pav. Skenuojantis elektronų mikroskopas su rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru	45
2.4.1.1 pav. Niquist kreivės cerio oksido milteliams, modifikuotiems samario oksidu	48
2.4.2.1 pav. Mechaninis tablečių presavimo įrenginys	49
2.4.2.2 pav. Izostatinis tablečių presavimo įrenginys	49
2.4.2.3 pav. „MTI KLS1700X“ krosnis	50
2.4.2.4 pav. Pjovimo įrenginys su deimantiniu disku.....	50
2.4.2.5 pav. Poliravimo prietaisas „LaboPol-5“	50
2.4.2.6 pav. Schematinis bandinio vaizdas	51
2.4.3.1 pav. Electrocheminės impedanso spektroskopijos įrenginys „Solartron 1255B“	52
2.5.1.1 pav. Galimos termogravimetrinės analizės kreivių rūšys	53
2.5.2.1 pav. Termogravimetrinės analizės veikimo schema.....	54
2.5.3.1 pav. Termogravimetrinės analizės prietaisas „Perkin Elmer“	54
3.1.1 pav. 10, 20 ir 30 SDC bandinių rentgenogramos po išdeginimo sintezės	55
3.1.2 pav. 10, 20 ir 30 SDC bandinių rentgenogramos, juos pakaitinus 800 °C temperatūroje.....	56
3.1.3 pav. 10, 20 ir 30 SDC bandinių rentgenogramos, juos pakaitinus 1200 °C temperatūroje	57
3.2.1 pav. 20 SDC miltelių topografiniai vaizdai, gauti iš karto po sintezės	60
3.2.2 pav. 20 SDC miltelių topografiniai vaizdai, juos pakaitinus 800 °C temperatūroje	61
3.2.3 pav. 20 SDC miltelių topografinis vaizdai, juos pakaitinus 1200 °C temperatūroje.....	62
3.2.4 pav. 20 SDC tabletės topografiniai vaizdai, ją pakaitinus 1200 °C temperatūroje	62
3.3.1 pav. 20 SDC bandinio masės pokyčio (TG) bei šilumos srauto (DSC) priklausomybė nuo temperatūros	64
3.4.1 pav. 10 SDC impedanso spektrai, esant 273 °C, 409 °C, 681 °C ir 815 °C temperatūroms	66
3.4.2 pav. Elektrinė grandinė.....	67
3.4.3 pav. 20 SDC impedanso spektrai, esant 232 °C, 405 °C, 638 °C ir 789 °C temperatūroms	68
3.4.4 pav. 30 SDC impedanso spektrai, esant 230 °C, 400 °C, 615 °C ir 770 °C temperatūroms	69
3.4.5 pav. 10, 20, 30 SDC bandinių Arenijaus kreivės.....	70

Lentelių sąrašas

2.1.1.1 lentelė. Cerio bei samario oksidų masės vertės skirtingoms elektrolito miltelių koncentracijoms.....	35
2.1.1.2 lentelė. Cerio bei samario nitratų heksahidratų masės vertės skirtingoms elektrolito miltelių koncentracijoms.....	35
2.1.1.3 lentelė. Glicino kiekio vertės cerio bei samario nitratų heksahidratuose	35
2.1.1.4 lentelė. Glicino kiekio vertės visame mišinyje.....	36
2.1.1.5 lentelė. Cerio bei samario oksidų vertės visame mišinyje.....	36
2.1.1.6 lentelė. Įvertintų santykių vertės.....	36
2.1.1.7 lentelė. Viso junginio kiekio vertės, įvertinus paklaidą.....	36
2.1.1.8 lentelė. Kiekvieno reagento kiekiai	37
2.4.2.1 lentelė. Charakteristikos, naudotos vienam elektrodui padengti	51
2.4.2.2 lentelė. Bandinių geometrinės charakteristikos	51
3.1.1 lentelė. Gardelės konstantos	58
3.1.2 lentelė. Kristalitų dydžiai ir jų standartiniai nuokrypiai (S_n).....	59
3.2.1 lentelė. Samario ir cerio kiekiai 10, 20 ir 30 SDC milteliuose ir jų standartiniai nuokrypiai (S_n)	63
3.2.2 lentelė. Samario ir cerio kiekiai 10, 20 ir 30 SDC tabletėse ir jų standartiniai nuokrypiai (S_n).....	63
3.2.3 lentelė. Stechiometriniai samario ir cerio kiekiai 10, 20 ir 30 SDC junginiuose	64
3.4.1 lentelė. Geometrinio faktoriaus išraiškos	70
3.4.2 lentelė. Bendrosios aktyvacijos energijos ir laidžio išraiškos	71

Stankevičiūtė, Algita. Išdeginimo sintezės metodu suformuotų cerio oksido keramikų, modifikuotų samario oksidu, elektrinių savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Brigita Abakevičienė; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Fiziniai mokslai, Fizika (02P)

Reikšminiai žodžiai: cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu, elektrolitas, glicino nitrato išdeginimo sintezė, impedanso spektroskopija, joninis laidumas, kuro elementai.

Kaunas, 2018. 82 p.

Santrauka

Didėjant alternatyvios energijos poreikiui, įvairių tipų kuro elementai tapo neatsiejama dalis ekologiškam energijos panaudojimui šiomis dienomis. Vieni iš plačiausiai naudojamų elektrocheminių šaltinių yra kietojo oksido kuro elementai, kurie geba našiai veikti įvairių temperatūrų diapazone.

Šiame baigiamajame projekte yra apžvelgiama literatūra apie kuro elementų technologijas, jų rūšis, formavimo būdus, sandarą, taip pat yra pateikiama cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, kristalinių bei elektrinių savybių apžvalga. Darbe yra parodoma tiriamosios medžiagos formavimo sintezė, panaudojant glicino nitrato išdeginimo metodą bei tablečių formavimo ypatumai.

Pritaikius impedanso spektroskopiją, buvo gauta, jog skirtingos koncentracijos cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, bandiniai turėjo keturias skirtingas Nyquist kreives, o bendroji aktyvacijos energija buvo didžiausia, daugiausiai samario turinčiam bandiniui. Panaudojus analitinius medžiagų analizės metodus, buvo nustatyta, jog bandiniai įgauna pilnai susiformavusią kubinę fluorito tipo gardelę, esant 800 °C temperatūrai. 1200 °C temperatūra yra kritinis taškas, kuriame pilnai pašalinama organinės priemaišos iš struktūrų, o supresavus, elektrolitas tampa vienalyčiu.

Stankevičiūtė, Algita. Investigation of electrical properties of samarium doped ceria prepared by combustion synthesis method. Master's Final Degree Project / supervisor Assoc. Prof. Dr. Brigita Abakevičienė; Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Physical sciences, Physics (02P)

Keywords: electrolyte, fuel cells, glycine nitrate combustion synthesis, impedance spectroscopy, ionic conductivity, samarium doped ceria.

Kaunas, 2018. 82 pages.

Summary

With the growing demand for alternative energy usage, these days various types of fuel cells have become an integral part of the green energy applications. The most widely used electrochemical sources are known as solid oxide fuel cells, which are capable of operating in a wide range of temperatures.

This Master's thesis deals with a literature review of fuel cell technologies, their types, methods of formation, structural elements, likewise, it shows the overview of samarium doped ceria crystalline and electrical properties. The paper presents the formation technology of samarium doped ceria by using glycine nitrate combustion method and demonstrates peculiarities of pellets formation.

By applying electrochemical impedance spectroscopy, samples with different concentration of samarium possessed four different Nyquist plots and total activation energy increased with increasing amount of samarium in the compound. By using various analytical methods for material analysis, it was found that samarium doped ceria powders has completely formed cubic fluorite structure at 800 °C. The critical point of the temperature is 1200 °C because all organic remnants are completely removed from the structures and electrolyte becomes homogeneous when pellets are pressed.

Santrumpos

DSC – diferencialinė skenavimo kalorimetrija;
FRKE – fosforo rūgšties kuro elementas;
HT – aukštų temperatūrų ruožas;
KOKE – kietojo oksido kuro elementas;
LKKE – lydyto karbonato kuro elementas;
LT – žemų temperatūrų ruožas;
PEKE – polimero elektrolito kuro elementas;
SDC – cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu;
ŠEKE – šarminio elektrolito kuro elementas;
TG – termogravimetrinė analizė.

Ivadas

Pastaraisiais metais didžiausias dėmesys yra vis labiau sutelkiamas atsinaujinančios energetikos elementams. Įvairaus tipo šiuolaikiniai automobiliai, išmanieji kompiuteriai, telefonai, įvairūs jutikliai, namų šildymo įrenginiai, net kosminiai zondai ima naudoti kuro elementus, kurie sumažina bendruosius kaštus, užkerta kelią aplinkos taršai, geba veikti įvairių temperatūrų diapazone, atlaiko įvairių spinduliuočių poveikį bei yra pakankamai mažų matmenų.

Cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu, yra bene plačiausiai naudojama elektrolito medžiaga kietojo oksido kuro elementuose. Lyginant su kitomis, tokia medžiaga yra puikus joninis laidininkas, tad būtent šis junginys ir yra patrauklus kuro elementų technologijų vystymui.

Šiame darbe yra pateikiama cerio oksido, modifikuoto samario oksidu sintezė, naudojant glicino nitrato išdeginimo metodą, taipogi, tokių struktūrų formavimo į tabletes metodologija, elektrinių, struktūrinių, kristalinių bei terminių savybių analizė. Baigiamasis projektas nagrinėja, kaip kinta elektrinės savybės, esant skirtingam samario kiekiui bendrajame junginyje.

Šio projekto **tikslas**: iširti cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, elektrines savybes, taikant elektrocheminę impedanso spektroskopiją.

Projekto **hipotezės**:

1. pasirinkus optimalią 1200 °C tablečių kaitinimo temperatūrą, susiformuoja mechaniškai stabilios struktūros elektrocheminei impedanso spektroskopijai atlikti;
2. cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu, turi pasižymėti keturiais skirtingais impedanso spektrų pavidalais, priklausomai nuo temperatūros;
3. bendroji aktyvacijos energija turi pasižymėti didesnėmis vertėmis žemų temperatūrų ruože, kadangi deguonies molekulių migracija yra pakankamai maža.

Projekto tikslui įgyvendinti keliami šie **uždaviniai**:

1. pasirinkti tinkamiausią elektrolito medžiagą;
2. pasirinkti optimaliausią sintezės būdą jam suformuoti;
3. pritaikyti išdeginimo sintezės būdą skirtingoms cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, koncentracijoms;
4. suformuoti mechaniškai stabilias elektrolito medžiagos struktūras;
5. iširti elektrolito bandinių elektrines, kristalines bei struktūrines savybes.

1. Kuro elementų technologijos

Kuro elementas yra apibūdinamas kaip elektrocheminis energijos šaltinis, kurio paskirtis yra paversti cheminės reakcijos metu išsiskyrusią energiją į elektros. Tokie įrenginiai skiriasi nuo įprastinių elektrocheminių energijos šaltinių tuo, kad pirminiai galvaniniai elementai yra vadinami baterijomis, o kuro elementai yra priskiriami prie antrinių galvaninių elementų grupės, kurie kaupia energiją [1]. Šiame skyriuje yra apžvelgiamos kuro elementų rūšys, jų taikymo tendencijos, pagrindinės struktūrinės dalys bei formavimo būdai. Skyriaus pabaigoje yra pateikiama informacija apie tiriamo objekto (cerio oksido, modifikuoto samario oksidu) fizikines savybes bei baigiamojo darbo tikslo ir uždavinių pagrindimą.

1.1. Kuro elementų technologijų apžvalga

Kuro elementai naudoja tiek skystus, tiek dujinius bei kietojo pavidalo reagentus, kurie yra įmontuojami į paties įrenginio modulį, kadangi nuolatinis medžiagų tiekimas ir pastovus reakcijos produktų pašalinimas yra numatytas taip, kad kuro elementą būtų galima eksploatuoti palyginti ilgą laiką be periodinio pakeitimo ir papildymo [1].



1.1.1 pav. Kuro elementų modulis [2]

Kuro elementų gamyba yra labai svarbi ekonominiu požiūriu dėl to, jog tokie įrenginiai padidina gamtinių degalų panaudojimo efektyvumą didelio masto elektros energijos gamyboje, taip sumažindami degimo produktų ir teršalų išmetimą į atmosferą, lyginant su tradiciniais šiluminiais prietaisais. Mažos galios kuro elementų moduliai, kurių galia svyruoja nuo dešimčių vatų iki milivatų, puikiai užtikrina energijos kaupimą nešiojamuose prietaisuose, kaip antai asmeniniai kompiuteriai, vaizdo kameros, įvairūs mobiliojo ryšio įrenginiai, taip nereikalaudami papildomo dalių keitimo ar jų pildymo. Verta paminėti, jog tokie moduliai, kurių galia siekia dešimtis kilovatų, yra neretai pritaikomi didelio masto elektra varomų automobilių gamyboje, dėl kurių sparčiai sumažėja ekologinė tarša dideliuose ir tankiai apgyvendintuose miestuose [1].

Dėl išvardintų priežasčių, kuro elementų plėtrai buvo skiriamas didelis dėmesys nuo XIX amžiaus pabaigos iki pat šių dienų. XX amžiaus viduryje susidomėjimas kuro elementais tapo bendresnis bei visuotinis, kadangi sparčiai mažėjo pasaulio naftos išteklių ir išryškėjo ekologinės problemos dideliuose miestuose, todėl mokslinės organizacijos bei institutai turėjo rimtą iššūkį, sukurti kuo mažiau energijos sunaudojantį elementą. Pirmieji alternatyviosios energetikos moduliai pasirodė 1950 metais įvairiose kosminėse misijose bei zonuose. Dar didesnis technologinis proveržis energetikoje buvo pastebėtas XX amžiaus pabaigoje, kai atsirado įvairūs nešiojamieji prietaisai, kurie reikalavo autonominio maitinimo šaltinio, kad veiktų pakankamai ilgą laiką [1].

Šiomis dienomis kuro elementų pagrindu veikiančios jėgainės gali sėkmingai eksploatuoti tiek dešimčių megavatų, tiek šimtų kilovatų skalėje veikiančius įrenginius, naudodami daug mažo galimumo mazgų, kurių diapazonas yra nuo kelių milivatų iki kelių vatų. Tokie prietaisai puikiai išsprendžia ekonomines ir ekologines žmonijos problemas [1].

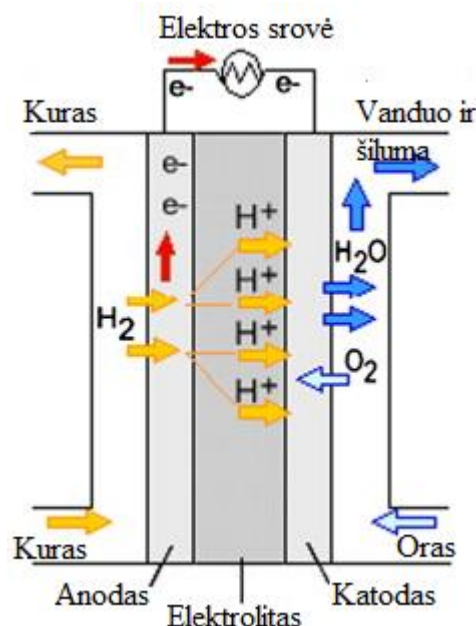
1.2. Kuro elementų rūšys

Priklausomai nuo medžiagos būsenos, kuro elementai yra skirstomi į kietuosius, skystuosius ir dujinius. Kietieji dažniausiai yra klasifikuojami, pagal elektrolito tipą. Pastarieji yra skirstomi į polimero elektrolito kuro elementus (PEKE), šarminio elektrolito (ŠEKE), fosforo rūgšties (FRKE), lydymo karbonato (LKKE) ir kietojo oksido kuro elementus (KOKE). Priklausomai nuo bendrojo veikimo temperatūros, KOKE yra išskirstomi į vidutinės, aukštos bei žemos darbinės temperatūros kuro elementus. Skystieji kuro elementai neturi konkrečių grupių, todėl yra vadinami tiesioginiais alkoholio pagrindu arba kitos grupės junginių pagrindu suformuotais kuro elementais. Dujiniai kuro elementai apima pačią mažiausią alternatyvios energetikos sritį, kadangi juose pagrindinis cheminis reagentas yra gamtinės dujos [3].

Paprastai elektrolito pasirinkimas nusprendžia kokia bus kuro elemento darbinė temperatūra. Tokio įrenginio eksploatavimo temperatūra bei trukmė lemia viso prietaiso dalių, tai yra elektrodų, elektrolito, barjerinių sluoksnių, srovės šaltinio, fizikines, chemines bei termomechanines savybes. Skystųjų elektrolitų darbinė temperatūra yra ribojama iki 200 °C, kadangi paties elemento efektyvumas ima sparčiai mažėti dėl aukštų garų slėgio bei aukštos temperatūros poveikio [3].

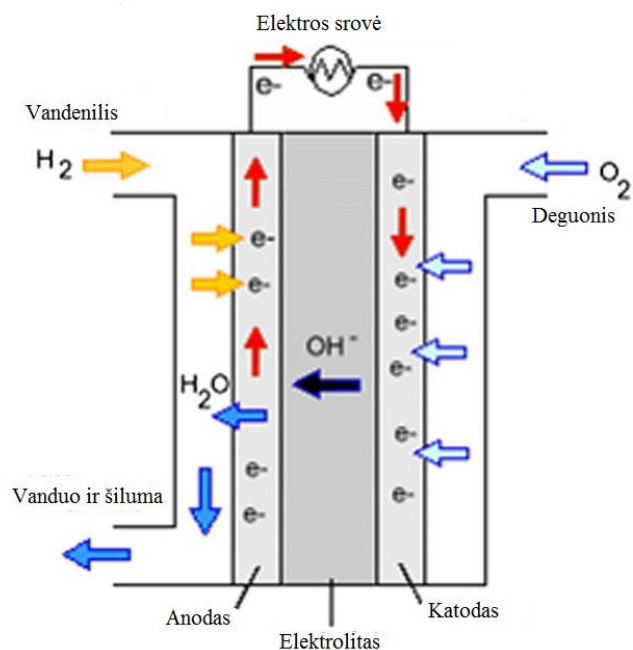
Polimero elektrolito arba protonų kaitos kuro elementai naudoja kietąją polimero membraną, kuri praleidžia protonus. Šie įtaisai veikia žemoje temperatūroje (iki 100 °C), kurių efektyvumas siekia 40–50 %. Viso modulio darbinė galia svyruoja nuo 50 iki 250 kW. Verta paminėti, jog tokie prietaisai pasižymi tvirtu, lanksčiu elektrolitu, kuris geba išvengti trūkimo bei įvairių deformacijų poveikio, todėl pastarasis yra puikiai pritaikomas namų įrenginiuose bei automobiliuose. Tačiau

tokių kuro elementų kuras turi būti išgrynintas, todėl abiejose membranų pusėse yra neretai naudojamas platinos katalizatorius, dėl kurio padidėja bendrosios prietaiso sąnaudos [4].



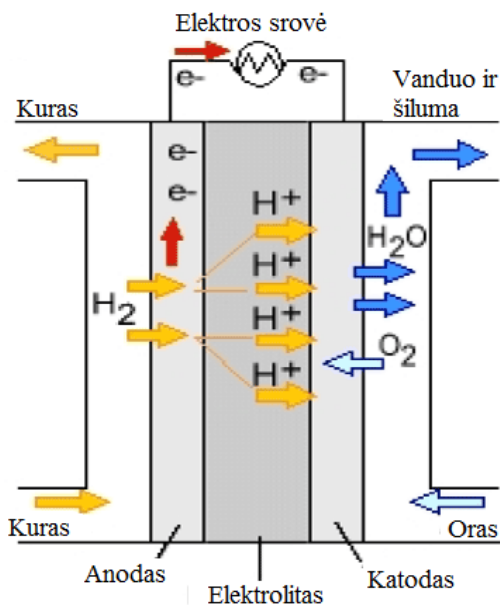
1.2.1 pav. Polimero elektrolito kuro elemento veikimo schema [5]

Šarminio elektrolito kuro elementai naudoja kalio hidroksido (KOH) arba kitus šarminius vandeninius tirpalus, kaip jonų oksidatorių. Ankstyvoje tyrimų stadijoje, vandeninis natrio hidroksido tirpalas buvo labiausiai naudojama elektrolito medžiaga, tačiau buvo pastebėta, jog vandeninis kalio hidroksido tirpalas pasižymi geresnėmis elektrinėmis savybėmis, todėl buvo atsisakyta natrio pagrindu suformuotų tirpalų. Tokie kuro elementai paprastai veikia, esant žemesnei temperatūrai nei, kad 100 °C. Elektrodo reakcijos vyksta, kai patalpinus elektros srovę, vandenilis ima tekėti į kuro elektrodą, o deguonis į oro elektrodą. Naudojamas kuras turi būti grynas vandenilis, o oksidatorius – grynas deguonis arba oras. Reagento dujos neturėtų turėti anglies dioksido pėdsakų, kadangi jo buvimas blogina vandeninio elektrolito efektyvumą. Norint palengvinti reakciją, reikia pasiekti kuo didesnę elektrolito koncentracijos vertę ir taip sumažinti vandens aktyvumą. Tačiau dėl šios priežasties, vandens garų slėgis taip pat sumažėja, todėl sunku pašalinti reakcijos metu gautą vandenį, taigi tikroji elektrolito koncentracijos vertė yra nustatoma pagal eksploataavimo sąlygas ir kuro elemento fizikines savybes [6].



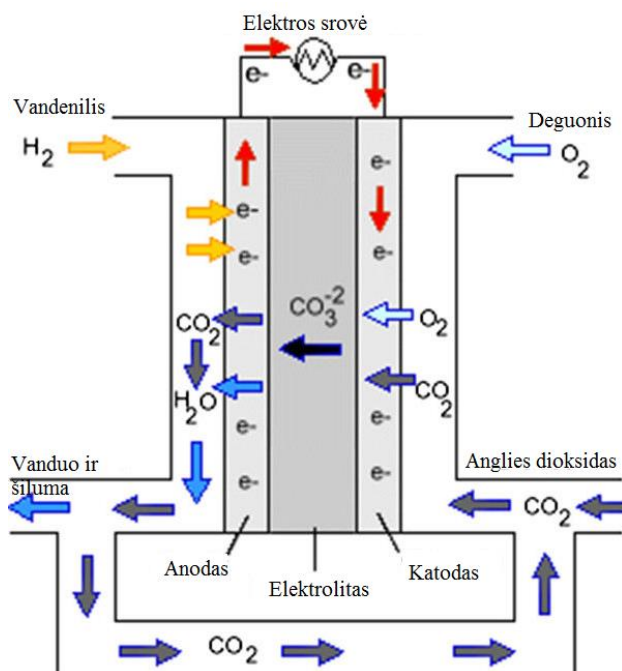
1.2.2 pav. Šarminio elektrolito kuro elemento veikimo schema [7]

Fosforo rūgšties kuro elementų elektrolitą sudaro koncentruotos fosforo rūgštis ir silicio karbido junginys, kuris yra panaudojamas tam, kad neleistų rūgščiai ištekėti, tuo tarpu abu elektrodai (katalizatoriai) yra pagaminti iš platinos ar jos lydinių. Šių įrenginių darbinė temperatūra siekia nuo 150 °C iki 220 °C, kadangi esant žemesnei temperatūrai, fosforo rūgštis blogai praleidžia jonus, o CO užteršia platinos elektrokatalizatorių, tad anodas tampa trūkus. Tokie prietaisai geba veikti 50–200 kW galios diapazone, tačiau šiuo metu yra statomi didesnės galios įrenginiai, kurių vertės siekia 1–5 MW. Skirtingai nei, kad kietojo oksido kuro elementuose, elektrolitu juda ne deguonies jonai, bet reakcijos metu išsiskyrę vandenilio jonai. Platinos elektrodai-katalizatoriai yra neatsiejama dalis šiose struktūrose, kadangi vidinės įtaiso sritys turi būti atsparios rūgštis sukeltai korozijai [8].



1.2.3 pav. Fosforo rūgšties kuro elemento veikimo schema [9]

Lydyto karbonato kuro elementai skiriasi nuo vandenilio-deguonies kuro elementų tuo, jog jų elektrolitas yra suformuotas iš išlydytos druskos. Aukšta darbinė temperatūra (650 °C) turi aiškų privalumą, jog elektrocheminės reakcijos vyksta kur kas greičiau, dėl to paspartėja redukcijos reakcijos ir oksidacijos kinetika. Tokiu būdu yra eliminuojama brangiųjų metalų katalizacijos būtinybė. Tai reiškia, kad be sąnaudų mažinimo, anglies monoksidas nesukelia kenksmingo poveikio patiems prietaisams ir taip pastarasis yra panaudojamas kaip papildomas kuras. Aukšta temperatūra taip pat puikiai tinka angliavandenilinių junginių pertvarkymo reakcijoms, kurios gali vykti paties elemento viduje. Tokiuose įrenginiuose yra naudojami nikelio elektrodai, kurie palyginti su platina, yra nebrangūs, tačiau aukšta veikimo temperatūra pernelyg riboja medžiagų atsparumą ir saugų panaudojimą. Be to, elektrolitu keliauja anglies trioksido jonai, kuriems suvaldyti reikalingos papildomos anglies dioksido injekcijos [10].



1.2.4 pav. Lydyto karbonato kuro elemento veikimo schema [7]

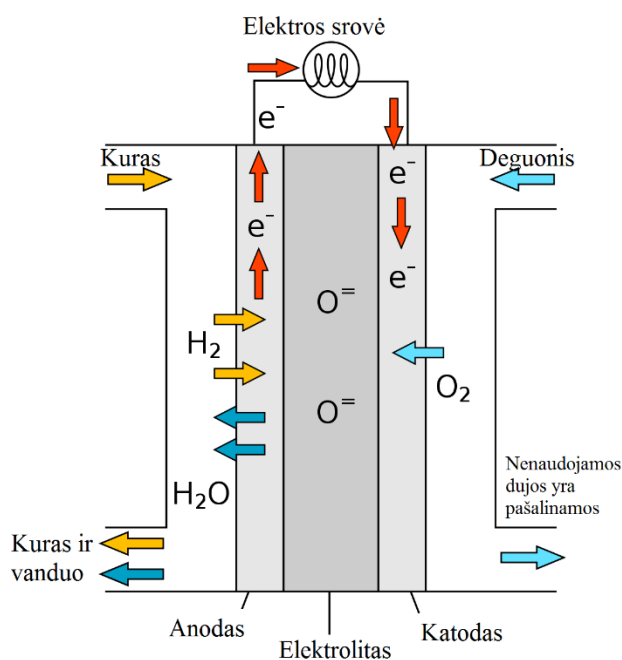
Labiausiai paplitusi ir patraukliausia kuro elementų rūšis yra kietojo oksido kuro elementai, kadangi jie gali veikti įvairių temperatūrų diapazone. Tokia technologija tampa itin perspektyvia švariosios energijos gamyboje, kadangi šie įrenginiai pasižymi įterpiamų degalų lankstumu, nes aukšta temperatūra (1073 K) leidžia lengvai pertvarkyti angliavandenilio degalus bei išvengti terminės amoniako deformacijos viduje porėto anodo. Taigi iš esmės įvairios degaus kuro rūšys gali būti įterpiamos į tokius elementus, kaip antai glicinas, vandenilis, metanas, metanolis, etanolis, amoniakas, dimetilo eteris. Elektrolito medžiagos gali būti kuo įvairiausios, pavyzdžiui kompleksiniai cerio oksido, bismuto, cirkonio oksido, stroncio, lantano bei magnio pagrindu suformuoti junginiai. Tokių elementų maitinimo galia siekia iki 100 kW, o esant aukštai temperatūrai, pertvarkymo reakcijose dalyvaujantys medžiagai nereikia išgauti vandenilio iš

degalų, o šiuo atveju į pagalba atkeliauja atliekos, kurios perdirbtos, išskiria šiluminę energiją, kuri efektyviai paverčiama į elektros energiją [11].

Tokių kuro elementų veikimo principas yra aprašomas, pradedant nuo deguonies molekulės judėjimo link neigiamą krūvį turinčio elektrodo (katodo). Pasiekusi oro elektrodą, ji difunduoja ir taip reaguoja su elektronais, atkeliavusiais iš elektrinės grandinės. Reakcijos metu susidaro deguonies jonai. Tą parodo (1.2.1) formulė [11]:



Susidarę deguonies jonai yra transportuojami link teigiamą krūvį turinčio elektrodo (anodo) per joniniu laidžiu pasižymintį tankų kietąjį elektrolitą. Kuro elektrodo pusėje H_2 ir CO molekulės reaguoja su atkeliavusiais deguonies jonais, taip suformuodamos vandenį ir CO_2 . Po šios reakcijos, elektronai toliau keliauja uždara grandine kol atkeliauja link katodo. Šie procesai yra aprašomi (1.2.2), (1.2.3) formulėmis [11]:



1.2.5 pav. Kietojo oksido kuro elemento veikimo schema [12]

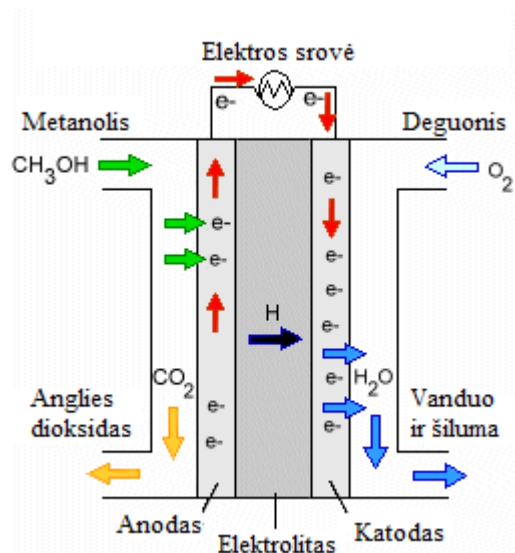
Kietojo oksido kuro elementai, galintys veikti nuo 400 °C iki 650 °C temperatūroje, yra vadinami žemosios temperatūros kuro elementai. Šie prietaisai gali būti pritaikomi įprastomis operacijomis, kaip antai stacionarus energijos generavimas, tačiau tokie įrenginiai vis labiau yra panaudojami nešiojamuose bei energijos transportavimo šaltiniuose, kadangi veikimo temperatūra leidžia sumažinti sąnaudas, mažinant šilumokaičio dydį bei šilumos izoliacijos reikalavimus. Tokie kuro

elementai gali panaudoti jungiamąsias sandarinimo medžiagas, kadangi paleidimo laikas yra pakankamai trumpas ir šie įtaisai turi geresnį terminio ciklo patvarumą [13].

Vidutinės temperatūros kietojo oksido kuro elementų darbinė veikimo temperatūra siekia 500–700 °C. Tai praplečia medžiagų ir prietaisų geometrijos pasirinkimo galimybes, kadangi mažėja prietaiso sąnaudos bei sistemos sudedamųjų dalių korozija ir terminė deformacija. Sumažinus eksploatacijos temperatūrą iki vidutinės, pagerėja prietaiso paleidimas, taipogi ilgaamžiškumas, kadangi sudedamųjų dalių difuzija paspartėja tik labai aukštoje temperatūroje. Skirtingai nuo žemoje temperatūroje veikiančių elementų, tokie įrenginiai yra patvaresni, kadangi pakėlus temperatūrą iki vidutinės, į sistemą galima įdiegti suspaudimo tarpiklius bei metalinius sujungimus, kurie pagerina paties prietaiso mechaninį stabilumą. Sumažinus elektrolito matmenų storį, deguonies jonai greičiau pasiekia anodo sritį nei esant kur kas didesniems matmenims [14].

Aukštoje temperatūroje veikiančys kietojo oksido kuro elementai yra pagrindinis elektros energijos gamybos elementas įvairiuose įrenginiuose, pradedant nuo bendrųjų energijos sistemų, pramoninių generacijos sistemų ir komunalinių centrinių stočių. Tokie įtaisai dažniausiai veikia aukštesnėje nei 1000 °C temperatūroje bei naudoja įvairaus tipo kūrą, tačiau jiems pagaminti reikia pernelyg didelių sąnaudų, kadangi matmenys yra pakankamai dideli, kad elementas sugebėtų atlaikyti tokią aukštą temperatūrą [15].

Tiesioginiai skystieji kuro elementai susideda iš dviejų tipų, tai yra alkoholio ir kitų rūšių pagrindu suformuotų skysčių. Alkoholiniams yra priskiriami metanolis, etanolis, etenas, glicerolis bei propanolis. Kitas rūšis sudaro skruzdžių rūgštis, dimetilo eteris, hidrazinas, borazanas bei natrio borhidridas. Manoma, kad didžiausia energetinio tankio vertė yra pasiekama, kai kuro procentinė koncentracija yra 100 %. Vienas iš pagrindinių iššūkių tokiuose elementuose yra pernelyg didelė katalizatoriaus kaina bei jo apkrova, kadangi šie veiksniai neleidžia tokiems įtaisams konkuruoti su kitais alternatyvios energetikos šaltiniais, kaip kietojo oksido kuro elementai, ličio jonų baterijos. Tokiems įrenginiams reikia taikyti itin brangius katalizatorius, kad palengvintų viso modulio veikimo reakciją bei apkrauti didele išorine apkrova, todėl pastarieji nėra patvarūs. Kita itin svarbi problema yra skysčio cirkuliacija nuo anodo iki katodo per membranių elektrolitą. Kuro koncentracijos skirtumas tarp teigiamą krūvį ir neigiamą krūvį turinčių elektrodų pasireiškia tuo, jog atsiranda elektro-osmoso reakcija, susijusi su protonų migracija per membraną. Dėl šios priežasties, kuro maišymas sąlygoja degalų sumažėjimą bei prastesnį katodo veikimą, taip pat papildomos šiluminės energijos susidarymą, kuri nevirsta į elektros energiją. Taip pats kuro elementas praranda dalį savo našumo [16].



1.2.6 pav. Metanolio pagrindu suformuoto kuro elemento veikimo schema [17]

Pati primityviausia kuro elementų grupė yra dujiniai kuro elementai, kurie naudoja tik tai gamtines dujas. Gamtinės dujos gali būti randamos naftos telkiniuose arba kituose rezervuaruose. Labiausiai paplitusios dujos susideda iš etano, propano, butano, pentano bei sunkesniųjų angliavandenilių. Prieš gamtinių dujų transportavimą taip pat reikia pašalinti ne angliavandenilinius junginius, tokius kaip anglies dioksidas, azotas, helis bei vandenilio sulfidas [18].

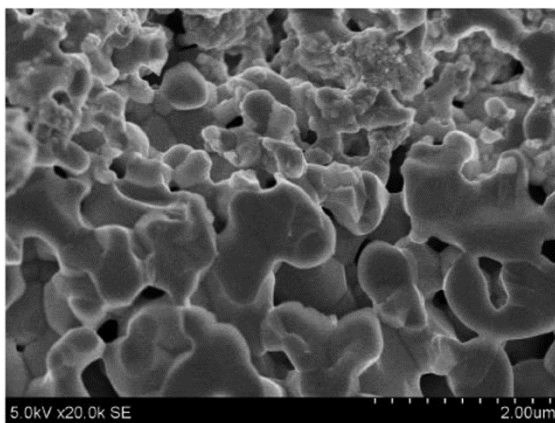
1.3. Kietojo oksido kuro elementų sudedamosios dalys

Bendruoju atveju, kietojo oksido kuro elementas susideda iš dviejų elektrodų (anodo ir katodo) bei tarp jų įsiterpusio joninį laidumą turinčio elektrolito. Tokiuose įrenginiuose papildomai įterpiami barjeriniai sluoksniai, kurie užtikrina prietaiso veikimo stabilumą bei našumą.

1.3.1. Katodas

Dažniausiai tarp cirkonio oksidu veikiančios sistemos ir LaMnO_3 oro elektrodų yra pakankamai stabilūs sąlytis. Tačiau yra žinoma, kad įvairių tipų elektrolitai taip pat puikiai veikia, kai į LaMnO_3 yra papildomai įterpiamas stroncis. Tai yra dažniausiai naudojama katodo medžiaga kietojo oksido kuro elementuose. Verta pažymėti, jog toks sudėtinis cheminis junginys gali veikti tik temperatūroje, kuri yra aukštesnė nei $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Esant šiai temperatūrai, susidaro dvi skirtingos naujų produktų fazės, tai yra $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ bei SrZrO_3 . Tai priklauso nuo Sr/Zr santykio A srities vakansijose. Abi šios rūšys turi mažą laidumą, tad jų egzistavimas tarp katodo ir elektrolito sąsajos, padidina viso prietaiso atsparumą, tačiau neišvengia didelių elektrinio potencialo sukeltų nuostolių, taigi tai lemia prastą kietojo oksido kuro elemento veikimą. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pirochloro fazė lengvai suformuoja stochiometriją $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ cheminiame junginyje arba La_2O_3 . Paprastai A srities vakansija slopina pirochloro fazės susidarymą ir padidina elektrodo sąlytį su elektrolitu. SrZrO_3

fazės susidarymo varomoji jėga didėja, didėjant Sr/La santykiui. Mn pasiskirstymas išilgai grūdelių ribų yra kur kas didesnis pačiame cirkonio okside, negu pirocholoro fazėje. Esant žemesnei veikimo temperatūrai, elektrodai, kurių sudėtyje yra LaMnO_3 , yra legiruojami Co arba Fe, kuris užima Mn vietas. Šie katodai turi kur kas didesnius deguonies jonų difuzijos koeficientus ir yra elektrochemiškai pranašesni, kadangi vyksta greitesnis deguonies perdavimas esant elektrodo-elektrolito sąsajai, palyginus su į LaMnO_3 įterptais Sr arba Ca. Tačiau tokie cheminiai junginiai dar intensyviau reaguoja su cirkonio dioksidu, kur reaktyvumas didėja tokia tvarka: $\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co}$. Be to, LaMnO_3 , legiruoto stronciu, šiluminio plėtimosi koeficientas didėja, kai didėja Fe arba Co koncentracija B srities vakansijose. Cerio oksido pagrindu suformuotiems elektrolitams yra pritaikomi $(\text{LaSr})\text{CoO}_3$ arba $(\text{LaSr})\text{CoFeO}_3$ katodai, kadangi jie sukuria dar labiau našesnę prietaisą, nes plonas legiruoto cerio oksido sluoksnis gana efektyviai sukuria tarpinę fazę tarp $\text{La}(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ elektrodų, taip pašalindamas su cirkonio oksidu susijusią terminę reakciją [19].

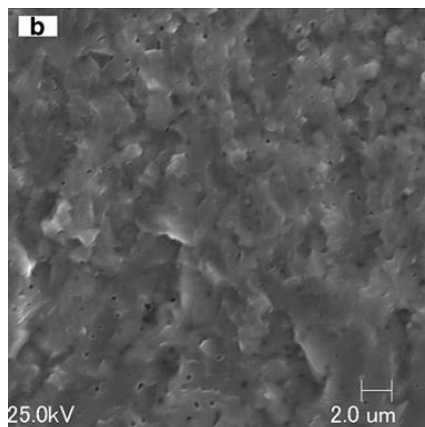


1.3.1.1 pav. LaMnO_3 katodo topografinis vaizdas, gautas skenuojančia elektronų mikroskopija [20]

1.3.2. Anodas

Dažniausiai anodas privalo pasižymėti dideliu joniniu bei elektroniniu laidumu. Terminis plėtimosi koeficientas turi būti suderintas, jog užkirstų kelią papildomų produktų susidarymui, vykstant elektrodo reakcijai su iš elektrolito atkeliavusiais deguonies jonais. Dar viena svarbi kuro elektrodo ypatybė yra didelė trigubos fazės riba, kuri sąlygoja viso prietaiso bendrąjį našumą. Per pastaruosius metus buvo tobulintos anodo medžiagų tendencijos, kadangi geležies pagrindu pagaminti kuro elektrodai tapo kenksmingi, nes reakcijos metu išsiskirdavo Fe oksidai. Šiuo atveju buvo pereita prie kobalto pagrindu formuojamų elektrodų gamybos dėl jų mechaninio stabilumo, tačiau ši cheminė medžiaga buvo pernelyg brangi, todėl jos teko atsisakyti dėl pernelyg didelių kaštų. Didžiausias atradimas įvyko 1995 m., kai buvo imta naudoti nikelio-cirkonio kermetų anodus. Tai itin plačiai pritaikoma medžiaga, kadangi tokie kermetai puikiai veikia įvairiame temperatūrų diapazone, tačiau nikelio dalelės pernelyg kaupiasi grūdelių ribose, taip sumažindamos anodo poringumą bei pašalindamos trigubos fazės ribą. Iš to seka, jog tokie anodai sumažina viso

kuro elemento našumą. Šiuo atveju, buvo pereita prie Cu-CeO₂ kermetinių medžiagų, kadangi į cerio oksido kristalinę gardelę įsiterpęs varis ženkliai padidina medžiagos elektroninį laidumą, o kubinę fluorito tipo kristalinę gardelę turintis cerio oksidas vaidina svarbų vaidmenį, mažindamas darbinę kuro elemento temperatūrą. Tokie kermeto anodai elgiasi kaip mišrų laidumą turintys elektrodai, nes Ce⁴⁺ oksidacijos laipsnis yra sumažinamas iki Ce³⁺. Toks sumažėjimas sukelia negrįžtamą deguonies jonų laisvos formos susidarymą, taip pagerindamas pačių jonų judėjimą. Taip CeO₂ yra paverčiamas į Ce₂O₃. Dar viena alternatyvi anodinė medžiaga yra į cerio oksido, modifikuoto gadolinio oksidu, kristalinę gardelę įterptas nikelis. Legiravus nikeliumi, kompleksinis cerio oksido junginys generuoja elektroninį laidumą, kad būtų išvengta energijos nuostolių. Viso junginio gardelėje deguonies jonus tiekia cerio oksido, modifikuoto gadolinio oksidu, dalelės, taip užkirsdamos kelią nikeliumi išdegti. Tokio kermeto elektrinis veikimas priklauso nuo paties kuro elemento, kadangi nikelio dalelės turi sudaryti ryšį su kompleksinio cerio oksido dalelėmis, tad visą elektrodą reikia paveikti H₂ dujomis. Norint pasiekti dar didesnę kuro elemento efektyvumą, reikia panaudoti varį kartu su kompleksiniais cerio oksido junginiais. Tokie anodai nepadedą susiformuoti papildomiems anglies junginiams, taip pat nekatalizuoja, esant C-C ryšiui. Galima išskirti, jog šie elektrodai pasižymi tiek cheminiu, tiek fizikiniu stabilumu, stipriu O₂ molekulių mobilumu bei gera sąveika su metalų katijonais. Daugelio oksidų šiluminio stabilumo problema buvo didžiausias uždavinys, formuojant patvarius kuro elektrodus, tačiau metalo kermetų anodų pasirinkimas parodė papildomą redokso reakcijos stabilumo pranašumą paleidimo ir uždarymo ciklų metu [21].



1.3.2.1 pav. Kompleksinio (Ni, Cu) cerio oksido pagrindu suformuoto anodo topografinis vaizdas, gautas skenuojančia elektronų mikroskopija [22]

1.3.3. Barjeriniai sluoksniai

Barjeriniai sluoksniai užtikrina elektrinį sujungimą tarp atskirų kuro elemento sričių ir veikia kaip fizinė jungtis, kuri atskiria kurą (anodo srityje) nuo oksiduojančių dujų (katodo srityje). Užtikrinant patikimą prietaiso veikimą, tokiems sluoksniams yra iškeliami griežti reikalavimai, kaip antai puikus atsparumas oksidacijai ore ir H₂/H₂O aplinkoje, taip pat elektrinis laidumas (mažiausia

laidžio vertė turi siekti 1 Sm^{-1}), geras šiluminis laidumas (minimali vertė $5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Palyginti su keramikiniais sluoksniais, metaliniai barjeriniai sluoksniai yra kur kas patikimesni, kadangi juos galima greičiau nusodinti, yra pigūs, pasižymi geresnėmis mechaninėmis savybėmis bei šiluminiu ir elektriniu laidumu. Galimos metalinės jungtys paprastai susideda iš aliuminio oksido (Al_2O_3) ar chromo oksido (Cr_2O_3) mišinio, kadangi toks junginys užtikrina oksidacijos atsparumą visame kuro elemente. Chromo lydiniai yra įterpiami kartu su aliuminio oksidu dėl šio izoliacinių savybių. Dažniausiai sutinkami tokių metalų barjeriniai sluoksniai, kaip antai chromas, geležis ir chromas bei nikelis ir chromas [23].



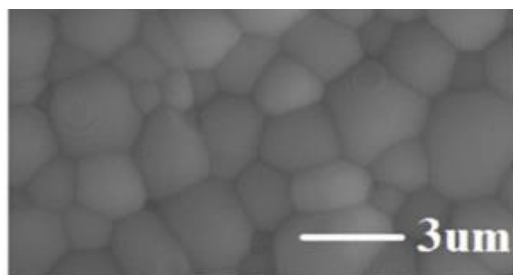
1.3.3.1 pav. Barjerinis chromo sluoksnis [24]

1.3.4. Elektrolitas

Norint suformuoti patikimą elektrolitą kietojo oksido kuro elementams, reikia turėti didelį joninį laidumą bei mažą elektroninį laidumą, kad sumažėtų nuotėkio srovės, todėl yra itin svarbu kontroliuoti jonų bei elektronų koncentraciją, taip pat jų mobilumą. Elektrolito medžiaga taip pat turi būti mechaniškai bei chemiškai suderinta su kitomis sudėtinėmis prietaiso dalimis. Šis suderinamumas turi apimti temperatūros diapazoną (elektrodų veikimo temperatūra neturi skirtis, lyginant su elektrolito), taip pat slėgį ir formavimo būdą, kadangi skirtingais metodais pagamintos kuro elementų dalys gali lengvai išsiderinti ir tai sąlygos blogą pačio prietaiso veikimą [25].

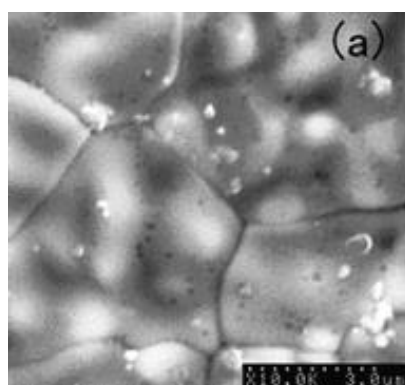
Cerio oksido pagrindu suformuoti kompleksiniai elektrolitai yra neatsiejami vidutinių temperatūrų diapazone nuo $500 \text{ }^\circ\text{C}$ iki $700 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros. Kai darbinė elektrolito temperatūra yra mažinama, medžiagos yra mažiau linkusios termiškai bei mechaniškai deformuotis, galima pasirinkti daugybę skirtingų medžiagų, paleidimo laikas tampa kur kas trumpesnis, supaprastėja techninė priežiūra bei pagerėja šiluminis valdymas. Labiausiai paplitę įterpiamieji oksidai yra samario, gadolinio, itrio, kalcio bei stroncio. Yra pastebima, jog į cerio oksidą papildomai įterpus Sm^{3+} bei Ca^{2+} katijonus, joninis laidumas padidėja net keliomis eilėmis, kadangi tokios medžiagos veikia, esant vidutinėmis temperatūromis, todėl yra mažinamas elektroninis laidumas bei mechaninis trūkimas tarp elektrolito bei anodo. Iškyla tik viena problema, kaip cerio oksido pagrindu suformuotą elektrolitą paversti mechaniškai stabiliu. Mokslininkai teigia, jog paprasčiausias būdas yra sutvirtinti formuojamą

elektrolitą, jį sumaišant su kelių tipo alkoholiais bei pakaitinti aukštoje temperatūroje nuo 1150 °C iki 1200 °C, kad pasišalintų alkoholio grupės liekamieji pėdsakai. Antras galimas būdas yra įterpti papildomą barjerinį lantano sluoksnį. Šiuo atveju, elektrolitas veiks žemesnėje temperatūroje bei turės tokį patį ar net didesnį mechaninį stabilumą nei, kad itrio oksidu, stabilizuotas cirkonio oksidas. Esant mažesnei veikimo temperatūrai, bendra kuro elemento įtampa bus mažesnė dėl elektrodų poliarizacijos [26].



1.3.4.1 pav. Cerio oksido elektrolito, modifikuoto samario oksidu, struktūrinis vaizdas [27]

Kietieji elektrolitai, pasižymintys aukšta darbine temperatūra, yra dažniausiai formuojami, naudojant stabilizuoto cirkonio junginius. Kai kurie retieji žemės metalai, šarminių junginių grupės, lantanoidų oksidai greitai stabilizuoja monoklininę cirkonio oksido gardelę ir kambario temperatūroje ją paverčia į kubinę fluorito tipo. Be to, šios priemaišos padidina joninį laidumą, kai deguonies dalinis slėgis yra nuo 1 iki 10–18 atmosferų. Dažniausiai į cirkonio oksidą yra įterpiami itrio, kalcio, magnio bei skandžio oksidai, tačiau tokių elektrolitų našumas ženkliai sumažėja, kai kuro elementas veikia mažomis arba vidutinėmis darbinėmis temperatūromis. Taip pat itrio oksidu stabilizuotas cirkonio oksidas dažnai pasižymi ir elektroniniu laidumu, esant 10–30 atmosferų daliniam slėgiui, tad ši medžiaga nėra itin patikima, lyginant su prieš tai aptartais cerio oksido pagrindu suformuotais elektrolitais [26].

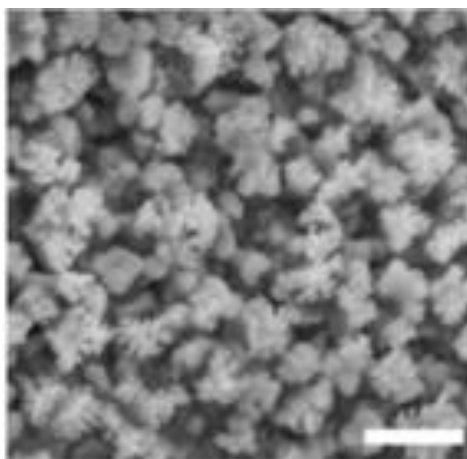


1.3.4.2 pav. Itrio oksidu stabilizuoto cirkonio oksido elektrolito struktūrinis vaizdas [28]

Mažiau populiarios, bet taip pat naudojamos elektrolito medžiagos, yra perovskitai. Aliuminium ar magnium legiruotas kalcio titanatas parodo labai didelę joninio laidžio vertę. $\text{CaTi}_{0,95}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_3$ bei aliuminio oksidas, modifikuotas kalcium, turi aukštą pernašos skaičių (0,9) be jokio elektroninio

laidumo. Tačiau tokie junginiai nėra pilnai tinkami kuro elementų taikyme, kadangi greitai sutrupa, joninis laidumas nėra toks didelis, lyginant su cerio ar cirkonio oksidų pagrindu suformuotais elektrolitais. Mažesnė laidžio vertė atsiranda dėl šių oksidų itin greito tirpumo [26].

Kita naudojama cheminių junginių grupė yra milerito struktūrą turintys oksidai. Bendroji tokios medžiagos cheminė formulė užsirašo $A_2BB'O_5$ arba $A_2B_2O_5$. Tokia grupė pasižymi perovskito struktūra, kur viena šeštoji deguonies molekules sritis yra laisva. Plačiausiai paplitęs cheminis junginys yra $Ba_2Ln_2O_5$. Milerito struktūrą turintys elektrolitai pasižymi geresniu laidumu negu fluorito tipo oksidai, kadangi skylės vaidina didžiausią vaidmenį, esant 3–10 atmosferų daliniam deguonies slėgiui. Tokie junginiai rodo ženklų laidžio padidėjimą, esant aukštomis veikimo temperatūroms (nuo 900 °C), kadangi toks reiškinys yra siejamas su deguonies molekules judėjimu, kadangi perovskito struktūra yra iškraipoma, taip suformuojant milerito tipą. Esant 400 °C temperatūrai, $Ba_2Ln_2O_5$ tampa protonų laidumą turinti medžiaga [26].



1.3.4.3 pav. Perovskito elektrolito struktūrinis vaizdas, gautas skenuojančia elektronų mikroskopija [29]

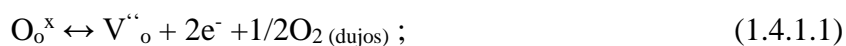
1.4. Cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, fizikinių savybių nagrinėjimas

Šiame poskyryje yra aptartos tiriamojo objekto kristalinės bei elektrinės savybės, kadangi jų analizė yra svarbi, norint išsiaiškinti bendrą elektrolito efektyvumą.

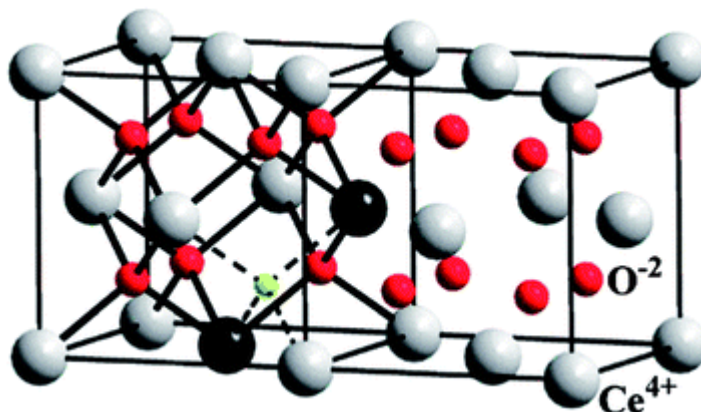
1.4.1. Kristalinių savybių nagrinėjimas

Cerio oksidas (CeO_2) dažniausiai kristalizuojasi į fluorito tipo struktūrą, turėdamas $Fm-3m$ erdvinę grupę intervale nuo kambario iki lydymosi temperatūrų. Tokia rūšis susideda iš paviršiuje centruotos kubinės gardelės, kurioje yra išsidėsčiusios katijonų bei anijonų kolonos. Pastarieji įsiterpia į oktaedro tarpines vietas. Yra pastebima, jog katijonai (Ce^{4+}), turintys gardelės konstantą a , lengvai palieka tuščias vietas gardelėje, kai į oksidą yra įterpiamos papildomos priemaišos (šiuo atveju cerio katijonų oksidacijos laipsnis sumažėja nuo 4+ iki 3+ vykstant cheminei reakcijai ir juos

pakeičia tokį patį oksidacijos laipsnį turintys samario katijonai). Įterpus samario oksidą, kristalinėje gardelėje anijonais išlieka tie patys O^{2-} , kurių gardelės konstanta yra $a/2$. Kiekvieną cerio katijoną koordinuoja 8 artimiausi deguonies anijonai, o kiekvieną deguonies anijoną – 4 cerio katijonai. Dėl Ce(IV)–O(II) krūvio pernašos, pats oksidas įgauna šviesiai geltoną spalvą, tačiau nestechiometrinis $CeO_{2-\delta}$, kur $0 < \delta < 0,5$, yra mėlynos spalvos ir dažniausiai pavirsta į juodos spalvos cheminį junginį. Cerio oksido fluorito tipo struktūroje yra keletas defektų, priklausančių nuo dalinio deguonies slėgio, kuris būdingas jo potencialų skirtumui katalizės reakcijoje, taip pat nuo energijos virsmų. Kaip buvo anksčiau minėta, jog pakeitus cerio katijonų oksidacijos laipsnį į žemesnį, galima gauti puikų joninį laidumą dėl įvykusios redukcijos su deguonies jonais. Tokie junginiai puikiai išlaiko deguonies trūkumą, todėl kompleksinis cerio oksidas yra puiki medžiaga kietojo oksido kuro elementų elektrolitams. Redukcijos reakcija cerio oksidui yra aprašyta Kröger – Vink dėsnium [30].



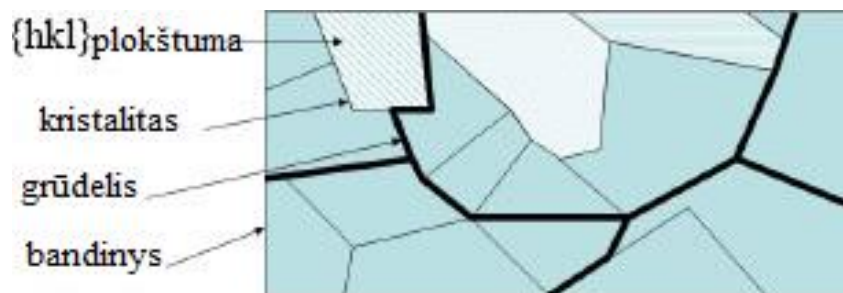
čia O_o^x , V''_o ir e^- yra oksido jonai, dvigubai įkrautos deguonies vakansijos bei elektronai. Redukcijos metu susidarę elektronai dažnai yra lokalizuoti ant paties cerio, taip pakeisdami oksidacijos laipsnį iš $4+$ į $3+$. Tą įrodyti galima, naudojant poliaronų sąvoką. Elektronų judėjimas per visą kristalinę gardelę yra galimas tik tada, kai pats cheminis junginys yra termiškai aktyvuojamas. Norint suformuoti cerio oksido junginį, modifikuotą samario oksidu, reikia šiuos abėjus elementus kaitinti. Pakaitinus, atsiranda deguonies vakansijos, kurios apsprendžia viso mišinio elektrines bei chemines savybes. Stechiometrinė vakansijų koncentracija yra nustatoma pagal tirpalo elektro-neutrales sąlygas, tačiau pernašos atveju, tik tai laisvos deguonies vakansijos tampa judriomis, prisidėdamos prie deguonies jonų pernašos kietuose tirpaluose [30].



1.4.1.1 pav. Cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, kristalinė gardelė [30]

Iš 1.4.1.1 paveikslo, galima pastebėti, jog sumažinus cerio oksidacijos laipsnį iki 3+, į kristalinę gardelę galima puikiai įterpti Sm^{3+} katijonus. Tą parodo paveiksle esanti juodos dalelės, tuo tarp Ce^{4+} katijonai yra pažymėti pilkai, deguonies anijonai – raudonai.

Dažnai miltelių ar kietojo pavidalo cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu, susideda iš nedidelių kristalinių, kurie besiorientuodami įvairiomis kryptimis sudaro grūdėlį. Jeigu milteliai yra presuojami, iš chaotiškos orientacijos, grūdeliai susitelkia į tvarkingą struktūrą, o juos skiria taip vadinamos grūdelių ribos. Schematinis vaizdas yra pavaizduotas 1.4.1.2 paveiksle.



1.4.1.2 pav. Cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, kristalinės struktūros komponentės [31]

1.4.2. Elektrinės savybės

Cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu, yra neatsiejama medžiaga elektrolitų gamyboje, todėl, kad pasižymi didele joninio laidumo verte. Priklausomai nuo temperatūros intervalo, Sm^{3+} katijonais legiruotame junginyje, laidumą galima nustatyti, pasinaudojus šias formules [32].

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_a}{kT}\right) \text{ (žemų temperatūrų ruože).} \quad (1.4.2.1)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \text{ (aukštų temperatūrų ruože);} \quad (1.4.2.2)$$

čia T – temperatūra, σ_0 – pradinis laidis, ΔH_m – deguonies jonų judėjimo entalpija, ΔH_a – deguonies vakansijas apsprendžianti entalpija.

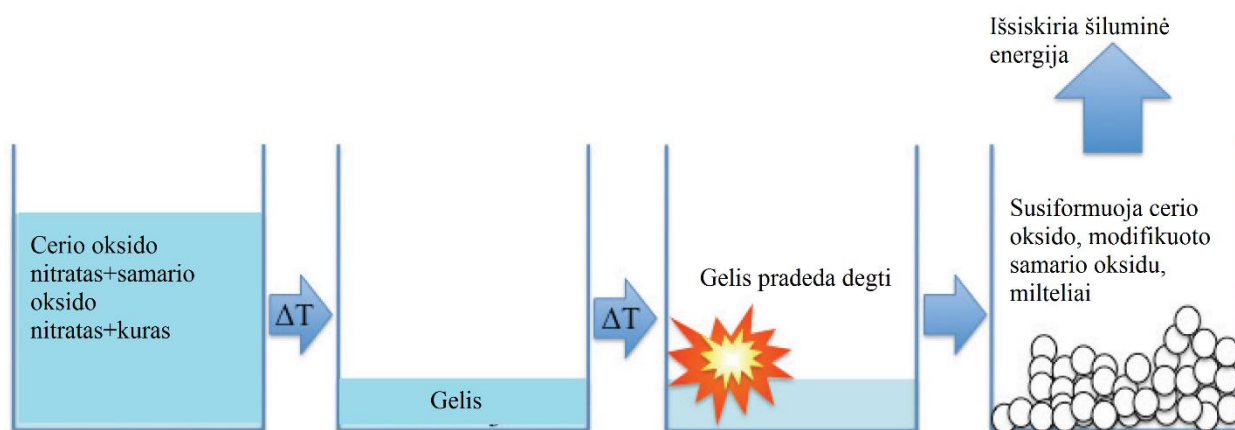
Grūdelių ribos ne tik mechaniškai paveikia suformuotą kompleksinį oksidą, bet ir daro įtaką jo elektrinėms savybėms. Metalų oksiduose, grūdelių ribos panaikina izoliacines junginio savybes, taip pagerindamos joninį laidumą, tačiau jeigu pačius grūdelius impedanso spektroskopijoje atvaizduojantis pusapskritimis yra pernelyg platus, galima teigti, jog elektrolitas pasižymi didele savitąja varža, o jo laidumas yra minimalus. Jeigu tokiaime junginyje, grūdelių ribose yra pernelyg plačios, tas pats atsitinka ir su paties junginio laidumu. Jis ženkliai sumažėja, tad norint gauti optimalų joninį laidumą, reikia suformuoti neperdidelių grūdelių struktūrą bei puikiai supresuoti miltelius, kad būtų kuo mažiau oro tarpų [33].

Pagal Kaur [34] atliktus teorinius bei eksperimentinius matavimus, cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu, pasižymi dideliu joniniu laidžiu, esant vidutinėms darbinėms temperatūroms, tai yra 750 °C. Jo vertė siekia $6,1 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Tokių miltelių netiesioginis draustinės juostos plotis siekia iki 3 eV [35].

1.5. Cerio oksido elektrolito, modifikuoto samario oksidu, formavimo būdai

Norint suformuoti kompleksinius cerio oksido elektrolito miltelius, galima panaudoti įvairius cheminius sintetavimo metodus. Dažniausiai yra pasirenkami būdai, kurie nereikalauja pernelyg didelių kaštų, yra greitai bei paprasti savo formavimo technika.

Vienas iš dažniausiai naudojamų metodų yra išdeginimo sintezės metodas. Toks formavimo būdas gali būti apibrėžiamas, kaip redokso reakcija (redukcijos ir oksidacijos reakcijos) arba elektronų pernašos procesas, kuriame pasirinktas kuras yra oksiduojamas, o oksidatorius yra mažinamas egzoterminės reakcijos metu. Oksidacija yra susijusi su oksidacijos laipsnio padidėjimu, o redukcija yra atvirkštinis procesas. Formuojant kietojo oksido elektrolitą, yra pasirenkamas kietos būsenos kuras. Pakaitinus kompleksinį oksidų mišinį su kuru (nitrato pagrindu), reakcijos produktams reaguojant su kuru pirmiausia susiformuoja gelis. Pastarasis po tam tikro laiko pradeda degti, taip išsiskirdamas šiluminę energiją, todėl toks procesas pasižymi aukšta temperatūra, maža trukme (iki kelių valandų) bei dideliu slėgiu. Išdeginimas yra puikus būdas sintetinti keraminius junginius, nano-miltelius bei katalizatorius, kadangi pakaitinus, susiformavęs junginys pasižymi homogeniška, stabilia struktūra [36].

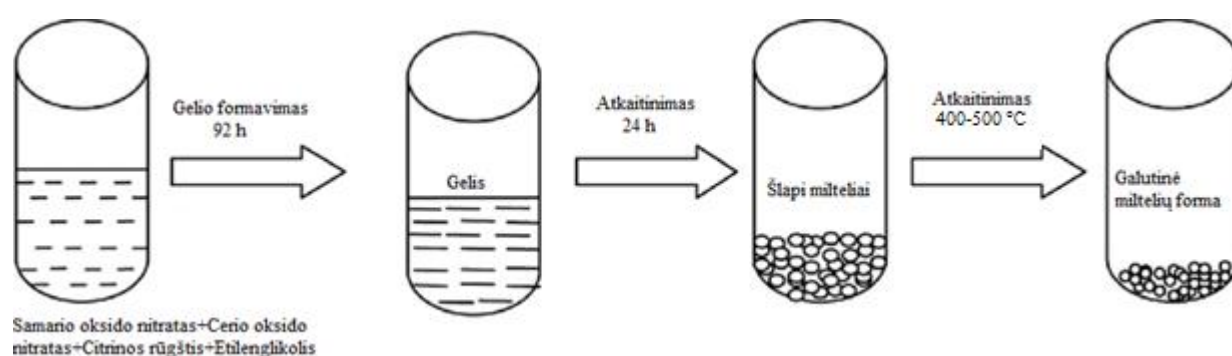


1.5.1 pav. Išdeginimo sintezės schema [37]

Šioje reakcijoje galima naudoti įvairaus tipo kura, kaip glicino nitrata, citrinos rūgštį bei karbamidą. Plačiausiai naudojamas kuras yra glicinas, kadangi jis nebrangus, į pastarąjį nereikia įterpti papildomų priemaišų, kaip antai į citrinos rūgštį. Į šį cheminį junginį reikia papildomai įmaišyti tam

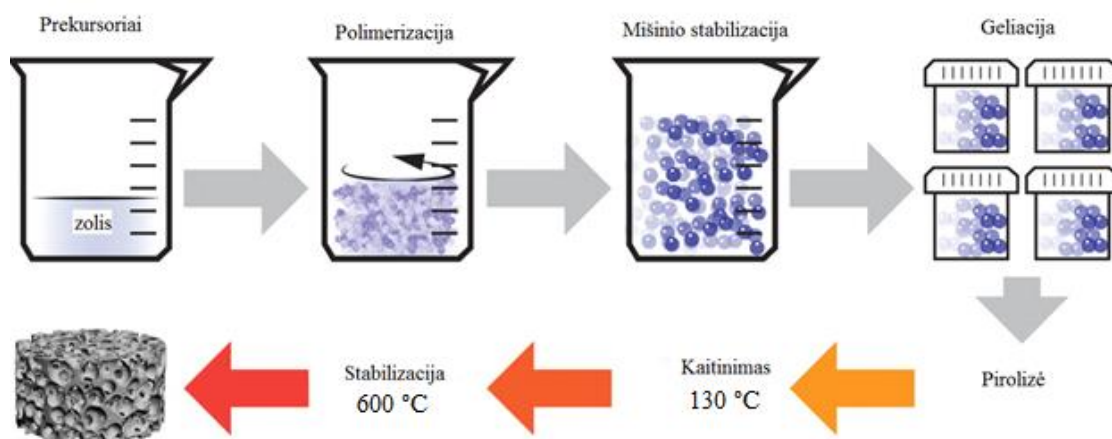
tikrą kiekį celiuliozės, cukrozės, kitų komponentų, tad metodas pasidaro neefektyvus ir reikalauja daugiau cheminių žinių. Karbamidas yra brangi medžiaga, todėl šiuo metu nebėra naudojama [38].

Kitas plačiai naudojamas elektrolitų formavimo būdas yra Pechini metodas. Tokio proceso veikimo principas susideda iš pirminių reagentų (nitrataų pavidale) tirpinimo citrinos rūgšties tirpale, kuriame papildomai yra įmaišomas etilenglikolis, praskiestas su azoto rūgštimi. Verta paminėti, jog tiek samario, tiek cerio oksidų nitratai turi turėti stechiometriją. Procesas vyksta ilgai (maždaug 92 h), kol susiformuoja gelis. Tada mišinys turi būti džiovinamas neaukštoje temperatūroje (iki 120 °C) visą parą. Po džiovinimo, junginys yra pakaitinamas 400–500°C temperatūroje, kol yra gaunami reikalingi milteliai. Lyginant su išdeginimo sinteze, Pechini metodas yra brangus, sudėtingas, reikalaujantis daug laiko [39].



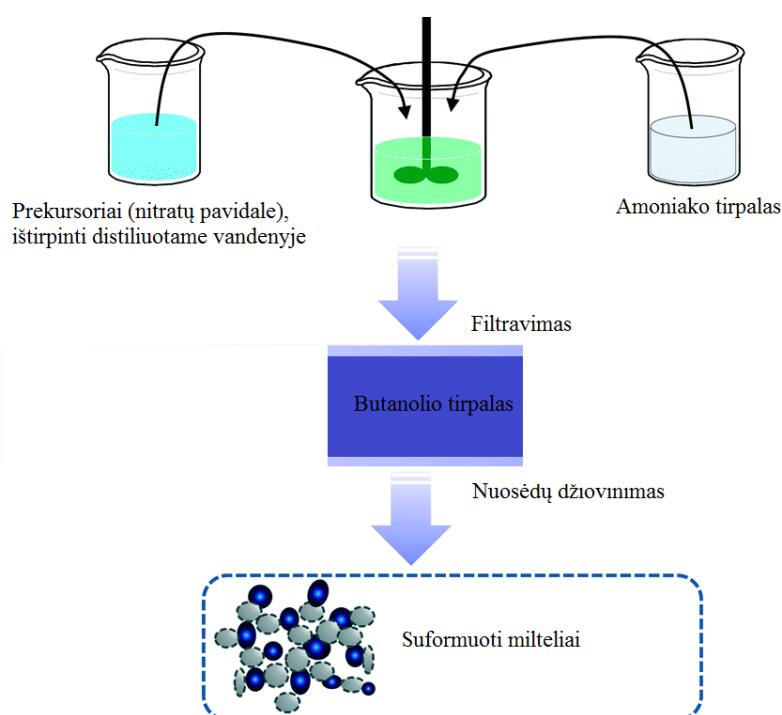
1.5.2 pav. Pechini metodo schema [40]

Panaudojus zolio-gelio metodą, taip pat galima suformuoti stechiometrinės formos kompleksinio cerio oksido elektrolito miltelius, tačiau šis procesas reikalauja atlikti daugybę žingsnių. Pirmiausia, zolis yra vadinamas kietųjų dalelių dispersija tirpale, kuriame Brauno judėjimas keičia šių dalelių judėjimo trajektoriją. Tuo tarpu gelis susidaro tada, kai tiek skystis, tiek kietosios dalelės vienas kitą išsklaido. Pirmasis sintezės veiksmas yra suformuoti zolį, tai yra koloidines daleles sumaišyti tirpale. Vėliau seka zolio dalelių polimerizacijos procesas, kuriame yra pašalinami stabilizuojantys komponentai ir taip įvyksta geliacija. Susiformavus geliui, šis junginys yra pakaitinamas, kad pirolizės metu pasišalintų nereikalingi organiniai bei neorganiniai junginiai. Taip susiformuoja galutinio pavidalo milteliai. Kaip ir Pechini metodas, zolio-gelio sintezė reikalauja ilgo laukimo, kadangi toks junginys susiformuoja po 3 parų ar net daugiau, taipogi jis yra brangus, reikalaujantis papildomų cheminių junginių net 5 reakcijoms atlikti [41].



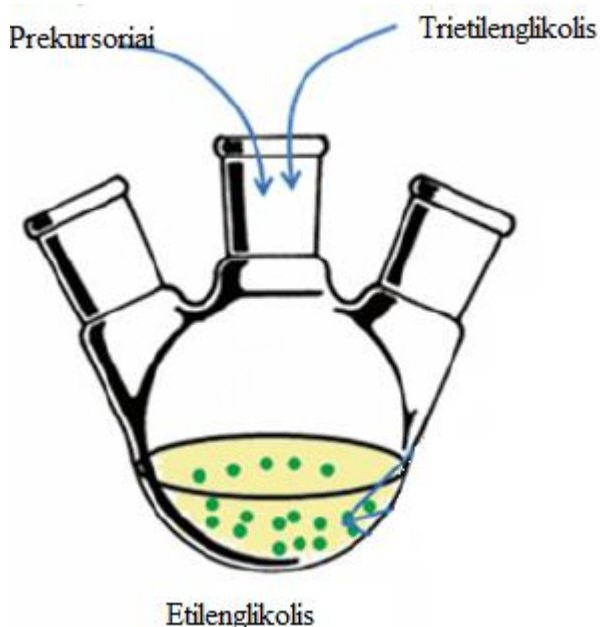
1.5.3 pav. Zolio-gelio sintezės schema [42]

Kietieji $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-1/x}$ milteliai gali būti sintetinami, taikant bendrojo nusodinimo metodą, kuriame yra panaudojami stechiometriniai cerio bei samario nitratų kiekiai. Šie reagentai turi būti ištirpinti dejonizuotame arba distiliuotame vandenyje, vėliau amoniako (NH_4OH) tirpalas yra papildomai įmaišomas į turimą mišinį. Tokio cheminio junginio pH turi būti 9,5. Gautas tirpalas yra filtruojamas vakuume ir tris kartus išplaunamas vandeniu bei etanolium. Pabaigoje, mišinys yra sumaišomas su butanolio tirpalu ir pakaitinamas $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje maždaug 4 valandas. Šiame etape vanduo yra pakeičiamas į butanolį, kadangi jo virimo taškas yra didesnis ($118\text{ }^\circ\text{C}$). Toks procesas padeda pašalinti cheminiame tirpale esančias kietąsias aglomeracijas. Galiausiai nuosėdos džiovinamos $125\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, sumaišius hidrato miltelius į polikristalinį oksidą. Tada įvyksta oksidacijos procesas ir suformuojami reikalingi milteliai. Bendrojo nusodinimo reakcija nėra tokia sudėtinga, lyginant su Pechini ir zolio-gelio sintezės būdais, tačiau ši technika reikalauja daug laiko, kadangi visas procesas gali užtrukti net kelias savaites [43].



1.5.4 pav. Bendrojo nusodinimo metodo principinė schema [44]

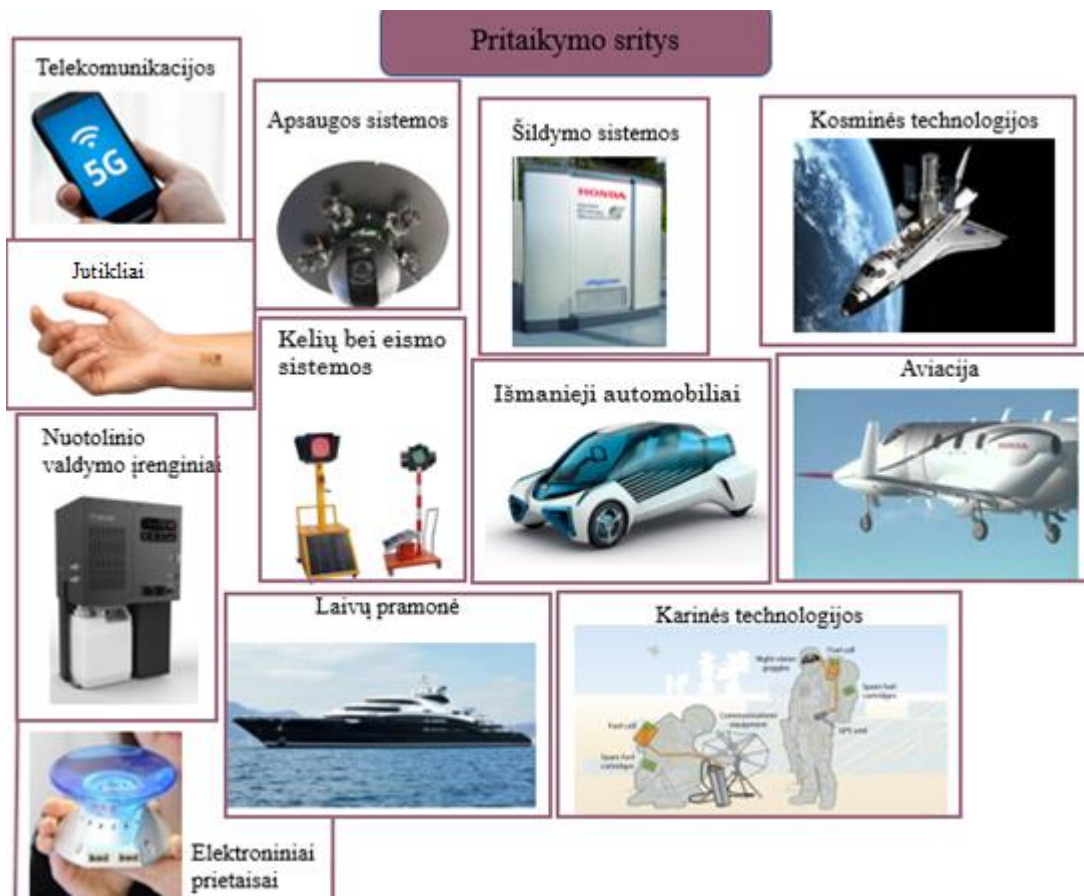
Kitas, tačiau retai sutinkamas, formavimo būdas yra poliolio sintezė. Skirtingai nuo anksčiau paminėtų metodų, poliolio sintezė reikalauja naudoti acetatų pagrindu suformuotus prekursorius. Šiuo atveju trietilenglikolis yra tirpiklis bei reduktorius. Visas mišinys turi būti perkeltas į trijų kaklelių sferinę stiklinę kolbą su grįžtamuju rutuliniu kondensatoriumi bei termometru. Tada cheminis indas yra pastatomas ant magnetinės maišyklės ir kaitinamas tik 200 °C temperatūroje maždaug 3 valandas. Per tokį laiką mišinio spalva turi pasikeisti iš baltos į geltoną, galiausiai į tamsiai rudą. Vėliau reakcijos metu susiformavęs tirpalas turi būti atšaldytas kambario temperatūroje, o milteliai turi būti atskiriami, centrifuguojant ir plaunant etanolu bei dejonizuotu vandeniu. Tokia reakcija yra panaši į išdeginimo sintezę, tačiau trietilenglikolis yra itin toksiška bei sprogi medžiaga, tad ši sintezė nėra plačiai naudojama [45].



1.5.5 pav. Cheminiai reagentai, naudojami poliolio sintezėje [46]

1.6. Cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, taikymo sritys

Pagrindinė cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, pritaikymo sritis yra kietojo oksido kuro elementų elektrolito gamyba, kadangi toks oksidas, legiruotas trivalenčiu samariu, ženkliai padidina viso prietaiso joninį laidumą bei elektrines savybės ir taip paverčia įrenginį patraukliu rinkoje. Pagal Coles-Aldridge [47] atliktą tyrimą, toks cheminis mišinys išplečia panaudojimo galimybes, kadangi tai mažina energijos sunaudojimą, paties elektrolito mechaninį stabilumą, atsparumą bei tarpsluoksinę difuziją tarp kuro elemento sudėtinių dalių.



1.6.1 pav. Cerio oksido elektrolito, modifikuoto samario oksidu, taikymo sritys

1.6.1 paveiksle yra parodytos galimybės, kur gali būti taikomas šis kompleksinis cerio oksido pagrindu suformuotas elektrolitas. Iš to seka, jog patys kuro elementai yra itin patrauklūs alternatyvios energetikos įrenginiai, kurie gali būti naudojami kaip jutikliai, atmintį saugantys elementai, baterijos, išmaniosiose mobiliojo ryšio technologijose, taipogi, kosminiuose zonuose, lėktuvuose, laivuose, automobiliuose, karinėje pramonėje, šildymo sistemose bei įvairiuose elektroniniuose prietaisuose dėl gebėjimo, be žalingo poveikio aplinkai, versti cheminės reakcijos metu išsiskyrusią energiją į elektros.

Kita taikymo sritis, nesusijusi su kuro elementais, yra dujų jutiklių gamyba. Mokslininkai mano, kad toks junginys gali puikiai aptikti CO ir H₂ prisotintas dujas įvairiose terpėse, tiek pat ir kosmose, kadangi cerio oksidas, legiruotas samario oksidu, pasižymi itin geru deguonies jonų laidumu bei stipriomis adsorbcijos savybėmis ultravioletiniame regione [48].

Dar kita panaudojimo sritis apima automobilių išmetamųjų dujų sistemas, kuriuose cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu, veikia kaip trijų kryptinių katalizatorius. Pagal Biesuz [49] atliktą tyrimą, panaudojus itin aukštą kaitinimo temperatūrą, pastaroji tampa atsakinga už pastebimą energijos sunaudojimą pačioje išmetamųjų dujų sistemoje bei įrenginio cheminę darną su kitomis automobilio dalimis. Tokioms kompozitinėms medžiagoms, kaip kompleksinis cerio oksidas

aukštos temperatūros riba yra susijusi su lydymosi bei fazinėmis transformacijomis, todėl nanomiltelių gamyba yra itin perspektyvus būdas pagerinti įrenginio termines savybės bei jo paties elgseną [49].

1.7. Baigiamojo projekto temos ir uždavinių pagrindimas

Kuro elementų gamyba yra neatsiejama šios dienos išmaniųjų technologijų dalis, kadangi alternatyvioji ekologiška energetika pradeda keisti žmonijos įpročius, siekdama tausoti gamtinius išteklius bei aplinką, taip pat ieškoti būdų kaip pagaminti įrenginius, naudojančius kuo mažiau kaštų, bet veikiančius efektyviau. Šiuo aspektu galima pagrįsti baigiamojo projekto temą. Gebėjimas formuoti bei ištirti kompleksines cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, struktūras, leistų pagaminti prietaisus, kurie ne tik pagerintų mokslinių tiriamųjų darbų kokybę, žmonijos poreikius, bet ir praplėstų inovatyviųjų technologijų galimybes.

Siekdama ištirti tokius elektrolitus, pirmiausia apžvelgiau mokslinę literatūrą ir pasirinkau patį optimaliausią metodą, tai yra išdeginimo sintezę, panaudojant glicino nitrata kaip kurą. Sintezę buvo paprasta atlikti, ji nereikalavo ilgo laiko bei sąnaudų. Pereinant prie pasirinktos tiriamosios medžiagos, cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu, yra bene plačiausiai naudojama elektrolito medžiaga kietojo oksido kuro elementuose, kadangi apžvelgus mokslinę literatūrą, buvo pastebėti, jog pastaroji pasižymi dideliu joniniu laidžiu, skirtingai nuo kitų medžiagų kaip cirkonio oksidas, modifikuotas itrio oksidu.

Impedanso spektroskopija buvo labiausiai akcentuojamas tyrimo metodas, kadangi jis leido išanalizuoti elektrines savybes bei nustatyti kokiu laidžiu pasižymi tiriamosios medžiagos. Rentgeno spindulių difrakcija, skenuojanti elektronų mikroskopija, rentgeno spindulių energijos dispersinė spektroskopija bei termogravimetrinė analizė papildė turimus rezultatus, kadangi buvo ištirtos kristalinės, morfologinės, cheminės kompozicijos bei masės pokyčio savybės.

2. Tyrimo medžiagos ir metodai

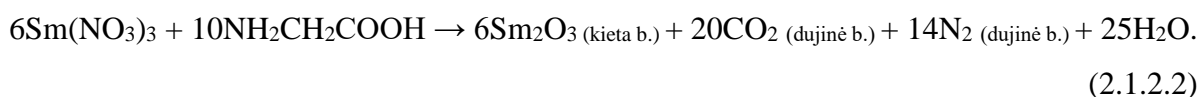
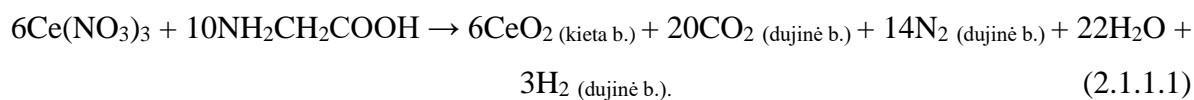
Šis skyrius susideda iš tyrimo objekto (cerio oksido, modifikuoto samario oksidu) paruošimo analizės, rentgeno spindulių difrakcijos, skenuojančios elektronų mikroskopijos su rentgeno spindulių energijos dispersine spektroskopija, impedanso spektroskopijos bei termogravimetrinės analizės metodų aprašymų, kurie bus taikomi baigiamajame darbe.

2.1. Cerio oksido miltelių, modifikuotų samario oksidu, paruošimas, naudojant glicino nitrato išdeginimo sintezę

Norint suformuoti reikiamos koncentracijos kietojo oksido kuro elemento elektrolito miltelius, pirmiausia reikia suskaičiuoti reikiamų reagentų kieki, o tik po to atlikti sintezę.

2.1.1. Cheminių reagentų kiekio nustatymas

Eksperimento metu buvo nuspręsta panaudoti glicino nitrato išdeginimo sintezę dėl metodo paprastumo, mažų sąnaudų bei itin didelio proceso greičio, lyginant su literatūros apžvalgoje minėtais Pechini, zolio-gelio, poliolio bei bendrojo nusodinimo formavimo būdais. Norint suformuoti cerio oksido, modifikuoto samario oksidu, elektrolitą, pravartu užsirašyti dvi chemines reakcijas [50], kaip samario ir cerio oksidai reaguoja su glicino nitratu:



Sintzei atlikti buvo naudojami šie pirminiai prekursoriai:

- samario nitratas heksahidratas ($\text{SmN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9 %) („Sigma Aldrich“, JAV);
- cerio nitratas heksahidratas ($\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,0 %) („Fluka“, Šveicarija);
- glicino nitratas ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\geq 99,0\%$) („Sigma Aldrich“, JAV).

Šiame eksperimente buvo nuspręsta suformuoti trijų koncentracijų elektrolito miltelius (toliau tekste yra įvedami žymėjimai 10 SDC, 20 SDC ir 30 SDC), tad norint gauti 8 g kiekvienos koncentracijos viso junginio, kur bendroji formulė užsirašo, kaip $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$, pirmiausia reikia apskaičiuoti CeO_2 bei Sm_2O_3 molines mases. Iš to seka, jog samario oksido molinė masė yra lygi 348,717 g/mol, o cerio oksido – 172,114 g/mol. Šiuose skaičiavimuose įmami 3 skaičiai po kablelio, kadangi svarstyklės matuoja 0,1 mg tikslumu. Turint abiejų junginių molines mases, reikia apskaičiuoti jų mases, pasinaudojant formule:

$$m = \frac{x_i \cdot M}{100\%}; \quad (2.1.2.3)$$

čia m – oksido masė - g, x_i – junginio molinė dalis, išreikšta procentais - mol·%, M – molinė masė - g/mol. Pritaikius šią formulę, buvo gauta:

2.1.1.1 lentelė. Cerio bei samario oksidų masės vertės skirtingoms elektrolito miltelių koncentracijoms

Bandiniai	10 SDC	20 SDC	30 SDC
$m_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$, g	34,872	69,743	104,615
m_{CeO_2} , g	154,903	137,691	120,480

Žinant, jog eksperimento metu yra naudojami ne metalų katijonų oksidai, tačiau nitratai heksahidratai, šiuo atveju reikia apskaičiuoti pastarųjų mases. Pirmiausia reikia nusistatyti tiek cerio, tiek samario nitratų heksahidratų molines mases. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ molinė masė yra lygi 434,217 g/mol, o $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 444,462 g/mol. Pasinaudojus (2.1.2.3) formule, buvo gauta:

2.1.1.2 lentelė. Cerio bei samario nitratų heksahidratų masės vertės skirtingoms elektrolito miltelių koncentracijoms

Bandiniai	10 SDC	20 SDC	30 SDC
$m_{\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$, g	88,892	177,785	266,677
$m_{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$, g	390,795	347,374	303,952

Apskaičiavus šių cheminių reagentų mases, buvo pereita prie glicino kiekio metalų nitratuose heksahidratuose nustatymo. Žinant, jog glicino nitrato molinė masė yra 75,067 g/mol, buvo pasinaudota šia formule:

$$m_{\text{glicino}} = \frac{\left(\frac{S_{\text{kuro}}}{S_{\text{katijono}}} \cdot M_{\text{kuro}} \cdot m_{\text{junginio}} \right)}{M_{\text{junginio}}}; \quad (2.1.2.4)$$

čia m_{glicino} – glicino kiekis, sureagavus su metalo prekursoriumi – g, $\frac{S_{\text{kuro}}}{S_{\text{katijono}}}$ – teorinis santykis tarp glicino bei metalų katijonų (Ce^{3+} bei Sm^{3+}), M_{kuro} – glicino molinė masė – g/mol, m_{junginio} – nitrato heksahidrato kiekis – g, M_{junginio} – molinė nitrato heksahidrato masė – g/mol. Jeigu yra skaičiuojamas glicino nitrato kiekis samario nitrato heksahidrate, teorinis santykis yra 1,67, cerio nitrato heksahidrato atveju – 1,56 [51]. Apskaičiavus, gauname:

2.1.1.3 lentelė. Glicino kiekio vertės cerio bei samario nitratų heksahidratuose

Bandiniai	10 SDC	20 SDC	30 SDC
$m_{\text{glicino-Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$, g	12,536	25,072	37,609
$m_{\text{glicino-Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$, g	105,394	93,684	81,973

Turint glicino kiekio vertes skirtingiems nitratams heksahidratams, galima suskaičiuoti bendrą glicino kiekį visame mišinyje. Tokie rezultatai yra gaunami, susumavėjus abi vertes skirtingoms koncentracijoms:

2.1.1.4 lentelė. Glicino kiekio vertės visame mišinyje

Bandiniai	10 SDC	20 SDC	30 SDC
$m_{\text{mišinio, g}}$	117,930	118,756	119,582

Atlikus šiuos skaičiavimus, toliau grįžtame prie metalų oksidų. Susumavus 2.1.1.1 lentelėje pateiktus rezultatus, gauname bendras oksidų masės vertes skirtingoms koncentracijoms.

2.1.1.5 lentelė. Cerio bei samario oksidų vertės visame mišinyje

Bandiniai	10 SDC	20 SDC	30 SDC
$m_{\text{metalų oksidų, g}}$	189,774	207,435	225,095

Apskaičius metalų oksidų mases, vėliau reikia įvertinti santykį tarp metalų oksidų masės bei numatomo viso junginio kiekio, tai yra 8 g, su tiriamąja paklaida, kuri yra 30 %. Tokią paklaidą pasirenka ir Singh [50]. Šis santykis yra apskaičiuojamas, naudojant formulę:

$$Q = \frac{m_{\text{metalų oksidų}}}{m_{\text{numatomo junginio}}} - \frac{n_{\text{paklaida}}}{100 \%}. \quad (2.1.2.5)$$

2.1.1.6 lentelė. Įvertintų santykių vertės

Bandiniai	10 SDC	20 SDC	30 SDC
Q, bedim. vnt.	23,422	25,629	27,837

Padalinius metalų oksidų kiekį išreikštą gramais iš 2.1.1.6 lentelėje gautų santykių, gauname reikiamą viso junginio kiekį, įvertinus paklaidą, kuri išdeginimo sintezės metu yra būtina, kadangi susiformavus junginiui, liepna išmeta dalį miltelių į aplinką, tad visada pravartu turėti didesnę kiekį negu buvo užsibrėžta prieš eksperimentą. Šie rezultatai yra pateikiami 2.1.1.7 lentelėje.

2.1.1.7 lentelė. Viso junginio kiekio vertės, įvertinus paklaidą

Bandiniai	10 SDC	20 SDC	30 SDC
$m_{\text{su paklaida, g}}$	8,102	8,094	8,086

Turint santykių vertes bei atskirų junginių (cerio bei samario nitratų heksahidratų ir glicino nitrato), galima apskaičiuoti kiek reikės kiekvieno reagento išdeginimo sintezei atlikti bei gauti 2.1.1.7 lentelėje nurodytiems kiekiams. Atskirų junginių masės yra apskaičiuojamos, naudojant formulę:

$$m_{\text{reagento}} = \frac{m_{\text{bendra reagento}}}{Q}. \quad (2.1.2.6)$$

2.1.1.8 lentelė. Kiekvieno reagento kiekiai

Bandiniai	10 SDC	20 SDC	30 SDC
$m_{\text{glicino nitrato, g}}$	5,035	4,634	4,296
$m_{\text{Sm(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O, g}}$	3,795	6,937	9,580
$m_{\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O, g}}$	16,685	13,554	10,919

2.1.2. Elektrolito miltelių formavimas išdeginimo būdu

Eksperimento metu buvo naudotos tokios priemonės:

- apsauginės:
 - a) chalatas,
 - b) galvos apdangalas,
 - c) respiratorius,
 - d) apsauginiai įdėklai ant batų,
 - e) apsauginiai akiniai,
 - f) pora medicininių pirštinių,
- kitos priemonės:
 - a) magnetai magnetinei maišyklei,
 - b) magnetinė maišyklė,
 - c) 40 ml distiliuoto vandens,
 - d) 3 indeliai cheminiams reagentams ištirpinti distiliuotame vandenyje,
 - e) 1 l talpos cheminė kolba,
 - f) 5 lapeliai filtrinio popieriaus,
 - g) šaukšteliai, mišiniui maišyti,
 - h) sandarinimo plėvelė.

Viso proceso schema nurodyta 2.1.2.1 paveiksle.



2.1.2.1 pav. Cerio oksido miltelių, modifikuotų samario oksidu, formavimo glicino nitrato išdeginimo būdu schema

Po sintezės, milteliai buvo kaitinami krosnyje 5 h, esant 800 °C temperatūrai.

2.2. Rentgeno spindulių difrakcija

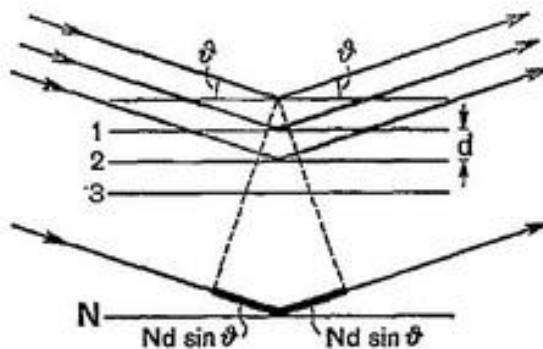
Norint ištirti medžiagos kristalines savybes, reikia panaudoti rentgeno spindulių difrakcijos metodą. Šiame poskyryje yra aptariamas rentgeno spindulių difrakcijos principas, taip pat pateikiama informacija apie veikimo schemą, goniometro veikseną bei naudotą prietaisą.

2.2.1. Veikimo principas

Įvairūs cheminiai elementai, tarp jų metalai, dažniausiai pasižymi kristaline struktūra, todėl norint ištirti tokių elementų kristalines savybes, yra palanku naudoti rentgeno spindulių difrakciją. Visi kristaliniai kūnai yra sudaryti iš tvarkingai išsidėsčiusių atomų kristalinėje gardelėje, todėl jie turi tam tikrą parametą, vadinamą gardelės konstanta. Žinoma, jog rentgeno spindulių energijos diapazonas siekia nuo 100 eV iki 10 MeV, o bangos ilgis yra nuo 10 iki 10^{-3} nm [52] ir jeigu gardelės konstanta savo verte yra panaši į rentgeno spindulių bangos ilgio vertę, tada įvyksta difrakcijos reiškinys. Šį metodą galima paaiškinti, pasitelkus Brego bei Laujė difrakcijos teorijas.

Tarkime, jog kristalinėje gardelėje atomai yra išsidėstę $N+1$ lygiagrečiose plokštumose, kurias skiria tarpotominis plokštumų atstumas d . Į tiriamą kūną kampu θ yra nukreipiami monochromatiniai rentgeno spinduliai. Įvykus šiam procesui, yra daroma prielaida, kad kiekviena

plokštuma atspindi labai nedidelę dalį kritusios bangos, todėl yra ignoruojamas šio atspindžio silpnėjimo poveikis kritusios bangos amplitudei. Kai banga krenta kampu θ , ji atsispindi nuo kiekvienos gretimos plokštumos ir taip atsiranda fazės skirtumas. Atsispindėjusios bangos sistemingai didina fazes ir tai sąlygoja interferencijos arba bangų superpozicijos atsiradimą. Įvykus interferencijai, banga yra perduodama į detektorių. Toks procesas yra vadinamas Brego difrakcija [53].



2.2.1.1 pav. Brego difrakcijos schema [53]

Matematiškai šis procesas užsirašo, apskaičiuojant optinio kelio skirtumą viršutinei ir apatinei bangai, todėl reikia apsirašyti tiek kritusios, tiek atsispindėjusios bangų frontus. Bangos fronto ilgis yra $2Nd \sin \theta$, o optinis kelių skirtumas tarp gretimų atsispindėjusios bangos plokštumų yra $2d \sin \theta$. Jei tai yra lygu sandaugai tarp difragavusio spindulio eilės numerio n ir bangos ilgio λ , tada fazinis skirtumas yra lygus nuliui visame kristale. Todėl maksimali atsispindėjusios bangos amplitudė yra gaunama kampams θ_n , kai yra tenkinama sąlyga [53].

$$2d \sin \theta n = n \lambda. \quad (2.2.1.1)$$

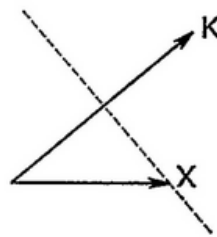
Ši Brego lygtis parodo, kokie yra kampai, pagal kuriuos įvyksta pirmos, antros, trečios ir t. t. eilės atspindžiai, kai n yra 1, 2, 3, Yra žinoma, jog kuo didesnis bangos ilgis, tuo bus didesnis atspindžio kampas toje pačioje plokštumoje. Ši formulė gali būti pritaikoma taip pat ir atominėms plokštumoms, kurios nėra lygiagrečios kristalo paviršiui, nes vykstant signalo sustiprinimui, mechanizmas nereikalauja įvertinti šių plokštumų orientacijos į paviršių. Didelis šios teorijos privalumas yra tas, jog tereikia išmatuoti tarpatominių plokštumų atstumą d . Laujė teorema yra kur kas sudėtingesnė, kadangi ji reikalauja žinoti vidinę kristalo struktūrą [53].

Naudojant Laujė metodą, pirmiausia reikia įvertinti vienodai išsidėsčiusių atomų eilę, iš kurios kiekvienas atomas tampa išsklaidytos sferinės bangos šaltiniu, kai jos yra žadinamos monochromatine plokščia banga. Plokščios bangos sklidimas yra aprašomas banginiu vektoriumi \vec{k} , kurios bangos ilgis yra $1/\lambda$, o jos sklidimo kryptis yra normalės atžvilgiu. Tarkime, kad trys

kristalinės gardelės kryptinių vektorių yra aprašomi, kaip \vec{a}_i , kur i yra 1, 2 bei 3. Tada juos įstatome į x , y , z koordinačių vektorius: $\vec{x} = x_1\vec{a}_1 + x_2\vec{a}_2 + x_3\vec{a}_3$, $\vec{y} = y_1\vec{a}_1 + y_2\vec{a}_2 + y_3\vec{a}_3$, $\vec{z} = z_1\vec{a}_1 + z_2\vec{a}_2 + z_3\vec{a}_3$, kur x_i , y_i , z_i yra koordinačių skaičiai. Tada vienas iš koordinačių vektorių yra skaliariškai sudauginamas su banginiu vektoriumi \vec{k} [53].

$$\vec{k} \cdot \vec{x} = k \cdot x \cdot \cos(\vec{k}, \vec{x}). \quad (2.2.1.2)$$

Šiuo atveju $x \cdot \cos(\vec{k}, \vec{x})$ yra \vec{x} projekcijos ilgis vektoriaus \vec{k} kryptimi. Verta pažymėti, jog ši dalis yra tokia pati visiems vektoriaus \vec{x} taškams punktyrinėje linijoje, kuri yra pavaizduota 2.2.1.2 paveiksle [53].



2.2.1.2 pav. Schematinis skaliarinės sandaugos vaizdas tarp banginio bei koordinatės vektorių [53]

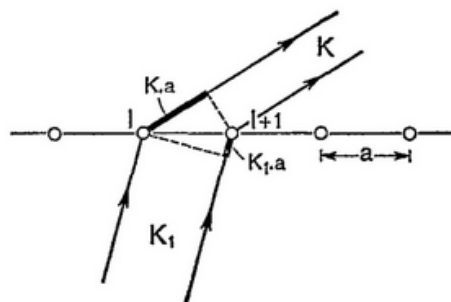
Tarkime, jog bangos yra išsklaidytos lygiagrečiai išsidėsčiusių atomų, kai kritusią bangą aprašo banginis vektorius \vec{k}_1 . Šiuo atveju atomas yra aprašomas, pasinaudojus indeksą l , o greta jo esantis atomas jau turi $l+1$ indeksą. Tarpatominis atstumas yra aprašomas vektoriumi \vec{a} . Įvedus šiuos žymėjimus, galima apskaičiuoti optinį kelią. Jis apsirašo, naudojant formulę [53]:

$$\vec{k} \cdot \vec{a} - \vec{k}_1 \cdot \vec{a} = (\vec{k} - \vec{k}_1) \cdot \vec{a}. \quad (2.2.1.3)$$

Norint turėti geresnį signalo stiprinimą, reikia į sistemą įvesti vienodą skaičių bangos ilgių. Tarkime h bangos ilgių. Tada difrakcijos maksimumas atsiranda, kai [53]:

$$\vec{h} = (\vec{k} - \vec{k}_1) \cdot \vec{a}. \quad (2.2.1.4)$$

Šį procesą iliustruoja 2.1.2.3 paveikslas.

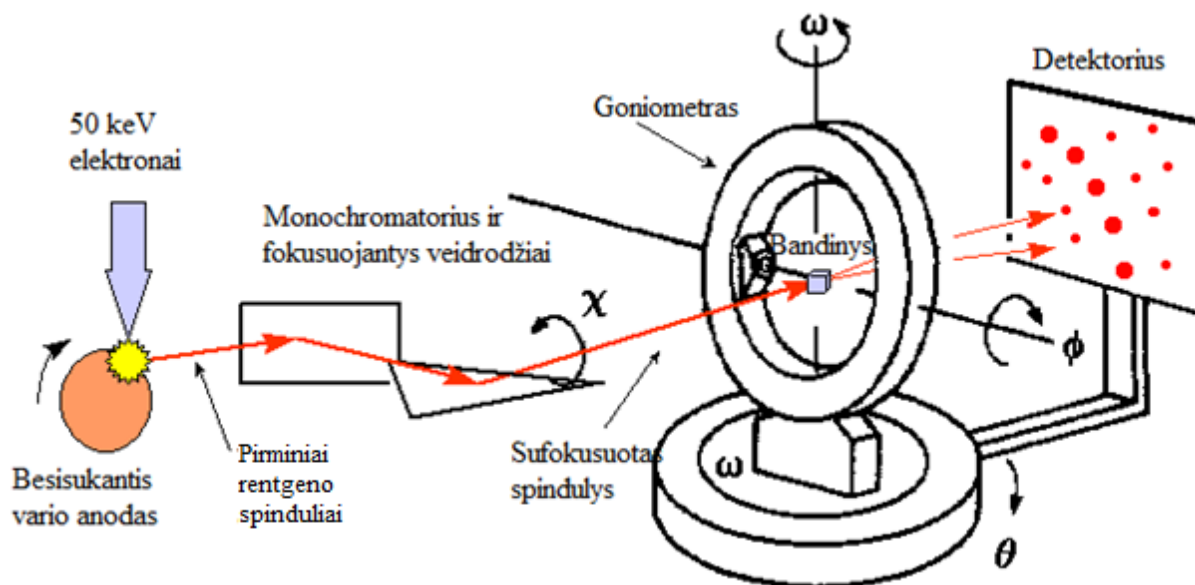


2.2.1.3 pav. Rentgeno spindulių difrakcijos mechanizmas, aiškinamas Laujė teoremos [53]

Laujė teoremą taipogi galima pritaikyti trimatei kristalinei gardelei, tereikia (2.2.1.4) formulę užrašyti kiekvienai koordinacių plokštumai (tą parodo vektorius \vec{a}).

2.2.2. Eksperimentinė prietaiso veikimo schema bei naudota goniometro veikseną

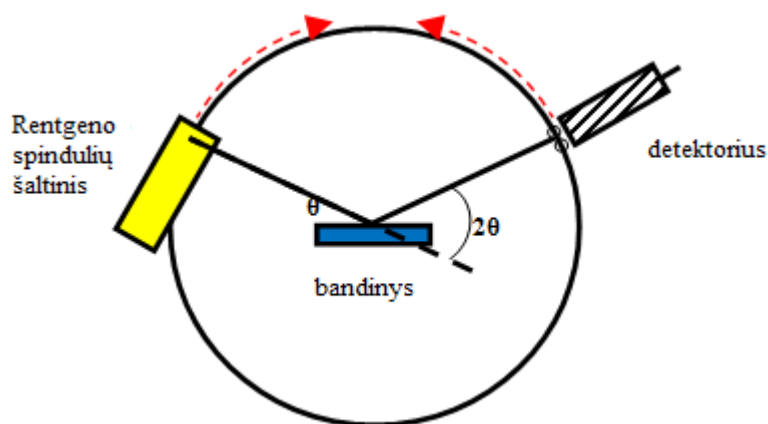
Rentgeno spindulių difraktometro optinė schema yra pavaizduota 2.2.2.1 paveiksle.



2.2.2.1 pav. Rentgeno spindulių difraktometro optinė schema [54]

50 keV energijos elektronai iš šaltinio bombarduoja besisukantį vario anodą ir taip yra sukuriama pirminiai rentgeno spinduliai. Pastarieji yra generuojami veidrodžių bei monochromatoriaus ir taip atsiranda sufokusuotas spindulys, kuris sąveikauja su bandiniu. Atsispindėję spinduliai interferuojasi ir taip yra perduodami detektoriumi, kuris atvaizduoja rentgeno spindulių priklausomybę nuo kampo 2θ . Rentgeno spindulių difraktometre, goniometras yra atsakingas už bandinio poziciją prietaiso veikimo metu, jis taipogi stumdo tiek spindulių šaltinį, tiek detektoriumi, priklausomai nuo reikiamos goniometro veiksenos ar bandinio pavidalo.

Eksperimento metu buvo naudojama $\theta/2\theta$ goniometro veikseną, kuriame rentgeno spindulių šaltinio padėtis yra pastovi, tačiau tiek bandinys, tiek detektorius juda $\theta/2\theta$ kampu, tad miltelių pavidalo bandiniai buvo klijuojami ant specialios paskirties stikliukų.



2.2.2.2 pav. $\theta/2\theta$ goniometro veiksmas [55]

2.2.3. Naudotas įrenginys

Rentgeno spindulių difrakcijos matavimai buvo atlikti Fizikos fakultete, Varšuvos technologijos universitete. Eksperimento metu buvo panaudotas rentgeno spindulių difraktometras „Empyrean“ („PANalytical“, Nyderlandai), kuris turi rotorinį sugeriklį, taškinį detektorių, rentgeno spindulių vamzdį su vario anodu, kristalų monochromatorių bei Giobelio veidrodį. Šis prietaisas gali išmatuoti ne tik miltelius, dangas, bet ir epitaksinius sluoksnius [56]. Matavimų žingsnis $2,76^\circ/\text{min}$.



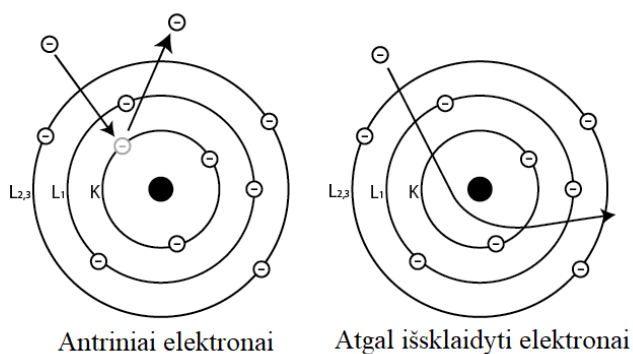
2.2.3.1 pav. Rentgeno spindulių difraktometras „Empyrean“ [56]

2.3. Skenuojanti elektronų mikroskopija

Skenuojančios elektronų mikroskopijos principas yra grindžiamas elektronų sąveika su tiriamą medžiaga [57]. Šiame poskyryje yra aptariami skenuojančios elektronų mikroskopijos bei rentgeno spindulių energijos dispersinės spektroskopijos veikimo principai bei eksperimentinės schemas, kadangi šie metodai leidžia tyrinėti medžiagų topografinius vaizdus bei atlikti struktūrinę analizę.

2.3.1. Veikimo principas

Bombarduodami bandinį, elektronai gali būti atgal išsklaidyti, tačiau vyksta ir kitas procesas, kuris yra grindžiamas pirminių elektronų energijos pernaša kietame kūne esantiems atomų elektronams. Pastarieji išlekia iš medžiagos ir taip atsiranda antriniai elektronai. Tokie elektronai yra išspinduliuojami plačiame energijų diapazone, todėl juos yra labai sunku sufokusuoti elektroniniais lęšiais, tačiau yra alternatyvus topografinio vaizdo formavimo būdas, kuris naudoja tokį principą: pirminiai elektronai yra sufokusuojami į nedidelio skersmens spindulį, kuris nuskaito informaciją viso skersmens ribose, atsižvelgiant į tai, kad ta pačia kryptimi patalpinti elektrostatiniai arba magnetiniai laukai, gali pakeisti spindulio judėjimo kryptį. Skenuojant vienu metu dvejomis statmenomis kryptimis, kvadrato ar stačiakampio formos plotas yra uždengiamas pirminių elektronų spinduliu, o šios srities topografinis vaizdas gali būti suformuotas, detektuojant informaciją apie iš kiekvieno šios srities taško išlėkusius antrinius elektronus. Bendru atveju skenuojanti elektronų mikroskopija apibūdina antrinių elektronų emisijos reiškinį [57].

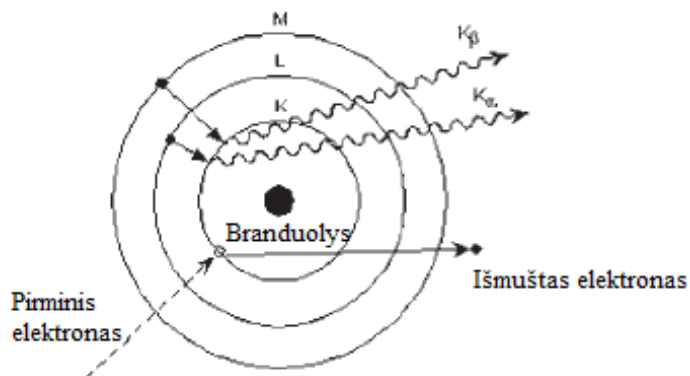


2.3.1.1 pav. Antrinių ir atgal išsklaidytų elektronų sukūrimas [58]

2.3.2. Rentgeno spindulių energijos dispersinė spektroskopija

Rentgeno spindulių energijos dispersinė spektroskopija yra galinga bei lengvai naudojama technika, kuri puikiai tinka tyrinėti įvairių elementų cheminę sudėtį. Iš esmės šis metodas yra naudojamas kartu su skenuojančia elektronų mikroskopija, kadangi kai elektronai bombarduoja tiriamą mėginį, kartu su antrinių elektronų detektoriumi yra patalpintas įrenginys, registruojantis informaciją apie rentgeno spindulius. Naudojant programinę įrangą, rentgeno spindulių pasiskirstymas yra atvaizduojamas spektro pavidalu apie elemento cheminę sudėtį toje vietoje, kur buvo sutelktas elektronų spindulys. Šis metodas yra naudingas, kadangi išskiriamų rentgeno spindulių kiekis tiesiogiai priklauso nuo atskiro cheminio elemento koncentracijos bei masės dalies visame bandinyje, todėl jis yra pajėgus įvertinti tiriamo objekto struktūrinius aspektus. Kai elektronų spindulys sąveikauja su tiriamą medžiaga, išsiskiria rentgeno spinduliuotė, kuri keliauja link detektoriaus ir taip yra sukuriamas įkrovos impulsas. Ši trumpalaikė srovė virsta įtampos impulsu

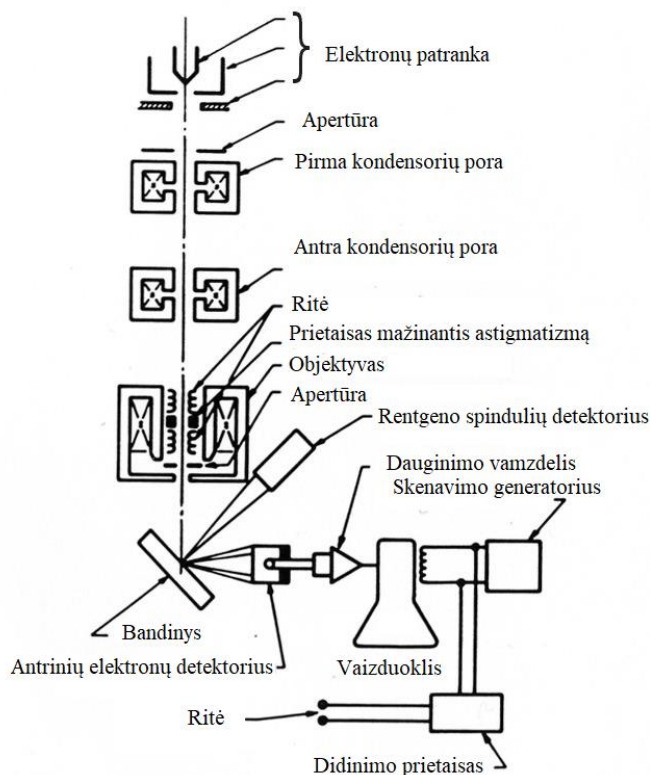
su tam tikra amplitude ir taip pastaroji atspindi gautų rentgeno spindulių energiją. Galiausiai, šis įtampos impulsas yra paverčiamas į skaitmeninį signalą ir yra pridodamas prie atitinkamo skaičiaus energijos kanalo skaičiavimų. Didelės energijos elektronai gali įvairiai sąveikauti su atomais, esančiais bandinyje. Šiuo atveju elektronas smogia į atomą, ir taip išmuša elektroną iš K lygmens. Atsiradusi laisva vieta arba vakansija yra užpildoma iš aukštesnio lygmens atkeliavusio elektrono (L lygmens). Taip ir yra išspinduliuojama rentgeno spinduliuotė. Procesas kartojasi, kadangi L lygmenyje atsiradusi vakansija turi būti užpildyta elektrono, esančio aukštesniame lygmenyje [59].



2.3.2.1 pav. Rentgeno spinduliuotės sukūrimas bandinyje [59]

2.3.3. Eksperimentinė prietaiso veikimo schema

Skenuojančio elektronų mikroskopo su rentgeno spindulių energijos dispersine analize optinė schema yra pavaizduota 2.3.3.1 paveiksle.



2.3.3.1 pav. Naudoto įrenginio optinė schema [60]

Tokiame prietaise dažniausiai yra naudojama 30 kV įtampa, kadangi lyginant su pralaidumo elektronų mikroskopija, elektronų patranka yra mažesnė savo dydžiu ir jai nereikia pernelyg didelio sužadavimo. Tada elektronų spindulys yra sufokusuojamas optinių elementų ir taip sąveikauja su tiriamuoju bandiniu. Eksperimento metu buvo atlikta tiek mikroskopijos, tiek spektroskopijos analizė, todėl buvo naudojami antrinius elektronus bei rentgeno spindulius registruojantys įtaisai. Gauti rezultatai buvo apdoroti, naudojant skaitmeninių prietaisų sistemą [57].

2.3.4. Naudotas prietaisas

Topografinė ir struktūrinė bandinių analizė buvo atlikta KTU Medžiagų mokslo institute, naudojant „FEI Quanta 200 FEG“ skenuojantį elektronų mikroskopą („Thermo Fisher Scientific“, JAV) bei į jį įtaisytą „Xflash 4030“ („Bruker“, Vokietija) rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometrą. Prietaiso skiriamoji geba yra 1,2 nm, naudojama įtampa 30 kV, taip pat šis įrenginys gali veikti tiek žemame, tiek aukštame vakuumuose. Tiriami bandiniai gali būti tiek laidūs, tiek nelaidūs [61].



2.3.4.1 pav. Skenuojantis elektronų mikroskopas su rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru [61]

2.4. Impedanso spektroskopija

Elektrocheminė impedanso spektroskopija yra plačiai naudojamas metodas, norint nustatyti medžiagos joninį bei elektrinį laidumą. Iš pradžių, ji buvo taikoma dvigubo sluoksnio talpos skaičiavimams bei voltametriniais tyrimams, tačiau šiomis dienomis impedanso spektroskopija yra neatsiejama elektrinių procesų bei sudėtingų sąsajų apibūdinimui [62]. Šis poskyris susideda iš

impedanso spektroskopijos veikimo principo aiškinimo, bandinių paruošimo pateikimo bei informacijos apie naudotą įrenginį.

2.4.1. Veikimo principas

Impedanso spektroskopija paaiškina kaip sistema reaguoja į periodinį mažos amplitudės kintamos elektros srovės signalą, todėl matavimai yra atliekami, keičiant dažnio bei temperatūros diapazoną. Gauti rezultatai parodo informaciją apie pačią struktūrą, jos elektrines savybes bei vykstančius procesus. Verta paminėti, jog elektrocheminė impedanso spektroskopija yra labai jautrus metodas, kadangi jis greitai reaguoja į sistemoje atsiradusius pokyčius bei nustoja veikti, jeigu nėra kontaktų tarp pirminės medžiagos ir elektrodų, todėl prieš pradėdant matavimus, reikia išsiaiškinti varžos sąveiką su fizikiniais-cheminiais procesais, vykstančiais tiriamoje struktūroje [62].

Siekiant supaprastinti impedanso skaičiavimus, galima užsirašyti žymėjimą, kuris įvertins elektrinėje grandinėje atsiradusią periodinę perturbaciją. Šis procesas yra įvertinamas, pasinaudojus formule [62]:

$$Z(j\omega) = \hat{Z} = Z' + jZ'' = R + \frac{1}{j\omega C} = R - j\frac{1}{\omega C}; \quad (2.4.1.1)$$

čia Z' , Z'' – realioji ir menamoji impedanso dalys, kur $Z' = R$, o $Z'' = -j\frac{1}{\omega C}$. Ši lygtis yra menamoji Laplaso transformacija. (2.4.1.1) formulė persirašo, įvedant modulio sąvoką [62].

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} = \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\omega C}\right)^2}. \quad (2.4.1.2)$$

Turint impedanso modulio išraišką, reikia įvesti fazinį kampą tarp realios ir menamos dalių. Jis yra lygus [62]:

$$\varphi = \arg(\hat{Z}) = a \tan\left(-\frac{1}{\omega RC}\right). \quad (2.4.1.3)$$

Reiktų pastebėti, kad kampo φ reikšmė tarp potencialio ir srovės stiprio skiriasi nuo tarp srovės stiprio ir potencialo kampo. Tada impedansas, apsiraso, naudojant formulę [62]:

$$Z(j\omega) = |Z| \exp(j\varphi) = |Z| [\cos(\varphi) + j \sin(\varphi)]. \quad (2.4.1.4)$$

Žinant, jog elektros srovė gali būti apibūdinama ilgio vektoriumi $i_0 = \frac{E_0}{|Z|}$, kuris pasižymi dažniu ω .

Srovės ir potencialo vektoriai yra rotaciniai laiko erdvėje. Tai gali būti aprašyta, kaip [62]:

$$E = E_0 \exp(j\omega t). \quad (2.4.1.5)$$

$$i = i_0 \exp[j(\omega t + \varphi)]. \quad (2.4.1.6)$$

Pastarieji juda pastoviu dažniu ω ir faziniu kampu φ . Vietoj šių elementų pasiskirstymo laiko erdvėje, juos galima persirašyti ir dažnių erdvėje, kuriuos skiria fazinis kampas φ . Šie elementai yra vadinami fazoriais, kur pradinis potencialio poslinkis turi būti laikomas nuliu. Tokie fazoriai apsirašo, kaip [62]:

$$\tilde{E} = E_0. \quad (2.4.1.7)$$

$$\tilde{I} = I_0 \exp(j\varphi). \quad (2.4.1.8)$$

Bendruoju atveju, kompleksinė varža arba impedansas gali būti užrašytas bet kuriai elektrinei grandinei, atsižvelgiant į varžą R , $\frac{1}{j\omega C}$ talpą bei induktyvumą $j\omega C$. Toliau tereikia taikyti Kirkhofo ir Omo dėsnius, priklausomai kaip elementai yra išsidėstę [62].

Jeigu elektrinė grandinė susideda tik iš eilės nuosekliai susijungusių kondensatorių bei rezistorių, rezultatai gali būti grafiškai pavaizduoti, naudojant dviejų tipų kreives: Argando arba Nyquist bei Bodės. Apskaičiavus kompleksinę varžą $Z(j\omega)$ šiai grandinei, reikia įvertinti realias ir menamas Z dalis bei kompleksinį išsidėstymą plokštumoje signalo priėmimo metu, kurį aprašo $Y(j\omega)$ [62].

$$Z(j\omega) = R + \frac{1}{j\omega C} = R - \frac{j}{\omega C}. \quad (2.4.1.9)$$

$$Y(j\omega) = \frac{1}{Z(j\omega)} = \frac{1}{R - \frac{j}{\omega C}} = \frac{R}{R^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}} + \frac{j}{\omega C(R^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2})}. \quad (2.4.1.10)$$

Jeigu rezistorius ir kondensatorius yra sujungti lygiagrečiai, koeficientas $Y(j\omega)$ priėmimo metu bei kompleksinė varža užsirašo [62]:

$$Y(j\omega) = \frac{1}{R} + j\omega C. \quad (2.4.1.11)$$

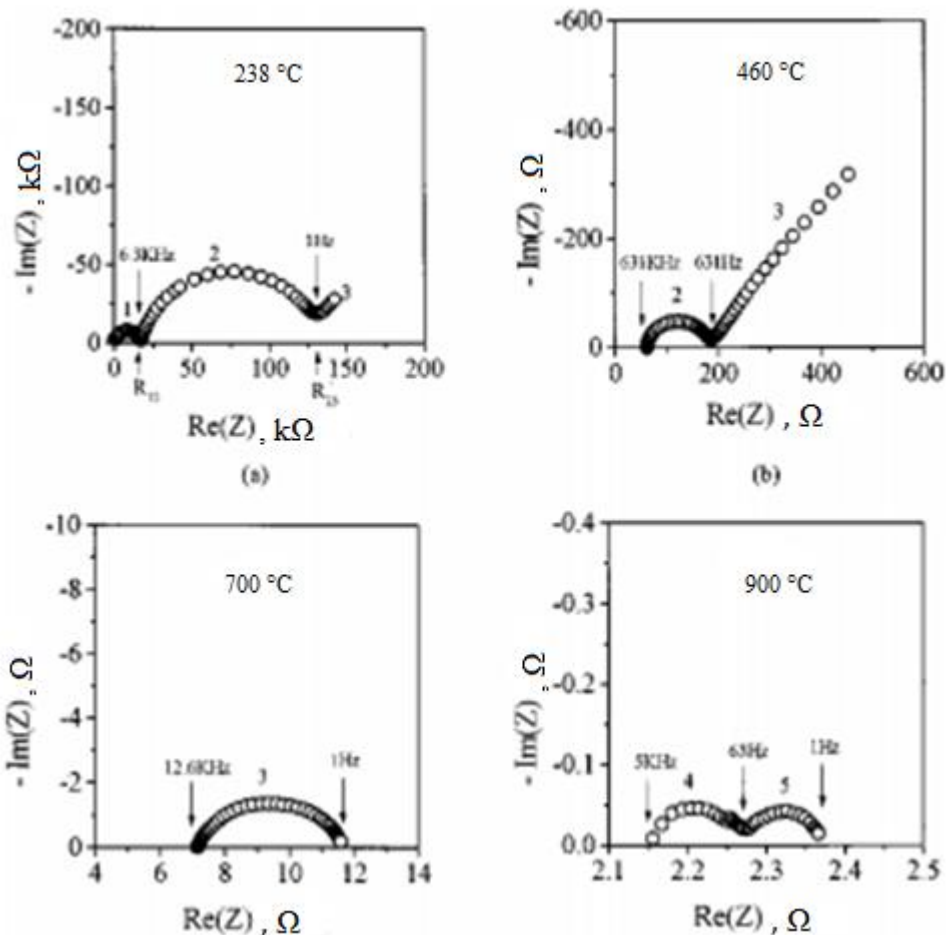
$$Z(j\omega) = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - \frac{j\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2}. \quad (2.4.1.12)$$

Šiuo atveju atsiranda dvi impedanso ribos, tai yra $\omega=0$, $\hat{Z}=R$ ir $\omega \rightarrow \infty$, $\hat{Z}=0$. Tas pasiskirstyme lemia atsirandantį lūžio tašką, kuris nurodo atvirkštinį dydį laiko konstantai [62].

Jeigu kietas kūnas yra supresuotas iš miltelių, sistemą sudaro grūdelių, grūdelių ribų ir elektrodo komponentės, todėl elektrinė grandinė pasidaro sudėtingesnė, negu prieš tai minėtuose atvejuose, kadangi reikia įvertinti kiekvieną iš paminėtų dalių. Grūdelius apibūdinanti sritis elektrinėje grandinėje susideda iš lygiagrečiai sujungtų rezistoriaus bei kondensatoriaus. Ši dalis yra nuosekliai sujungta su grūdelių ribų sritimi, kuri taip pat susideda iš lygiagrečiai sujungtų elementų, tačiau elektrodus apibūdinanti dalis susideda tik iš rezistoriaus. Tą parodo (2.4.1.13) formulė [62]:

$$Z = R_{elektrodo} + \frac{R_{grūd.ribų}}{1 + \omega^2 R_{grūd.ribų}^2 C_{grūd.ribų}^2} + \frac{R_{grūd.}}{1 + \omega^2 R_{grūd.}^2 C_{grūd.}^2} - j \left[\frac{\omega R_{grūd.} C_{grūd.}}{1 + \omega^2 R_{grūd.}^2 C_{grūd.}^2} + \frac{\omega R_{grūd.ribų} C_{grūd.ribų}}{1 + \omega^2 R_{grūd.ribų}^2 C_{grūd.ribų}^2} \right] \quad (2.4.1.13)$$

Priklausomai nuo temperatūros kitimo bandinyje, Niquist kreivės įgauna vis kitokį pavidalą. 2.4.1.1 paveiksle yra pavaizduotos impedanso kreivės cerio oksido milteliams, modifikuotiems samario oksidu. Esant žemai temperatūrai (238 °C), sistemoje atsiranda visos trys sritys: 1 – grūdelių, 2 – grūdelių ribų bei 3 – priklausio elektrodui. Kylant temperatūrai, grūdelius apibūdinantis pusapskritimis išnyksta ir lieka tik tai grūdelių ribas bei elektrodą apibūdinančios sritys. Temperatūrai pasidarius 700 °C, grūdelių ribas apibūdinantis pusapskritimis išnyksta ir lieka tik tai elektrodui būdingi procesai. Pakėlus temperatūrą dar 200 °C, dėl elektrodų poliarizacijos, vienas pusapskritimis pasidalyja į du.



2.4.1.1 pav. Niquist kreivės cerio oksido milteliams, modifikuotiems samario oksidu [32]

2.4.2. Bandinių paruošimas

Mėginiai, skirti elektrocheminei impedanso spektroskopijai, buvo paruošti Kietojo kūno jonikos katedroje, Varšuvos technologijos universitete. Bandinių paruošimas susidėjo iš tokių pakopų:

- miltelių cheminio paruošimo, naudojant rišiklius;
- mechaninio miltelių presavimo;
- izostatinio tablečių presavimo aliejiniu įrenginiu;
- tablečių kaitinimo krosnyje;
- tablečių pjovimo;
- tablečių poliravimo;
- platinos elektrodų nusodinimo, naudojant plazminį nusodinimo metodą.

Paruošti 10, 20 ir 30 SDC milteliai buvo sumaišyti su šiais rišikliais:

- etanolis (C_2H_6O , 96 %) („Archem“, Lenkija);
- poli-etilenglikolis ($C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$, PEG 400 sintezėms atlikti), („Merck-Schuchardt“, Vokietija).

5 šaukšteliai kiekvienos koncentracijos miltelių buvo sumaišyti su 4 šaukšteliais etanolio bei 1 lašeliu poli-etilenglikolio, kad būtų mechaniškai stabilūs. Mišinys buvo paliktas 20 minučių $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, kad išdžiūtų. Tada naujai suformuoti milteliai buvo supilti į tablečių presavimo formą (skersmuo 10 mm) ir mechaniškai supresuoti, pridėjus 4 MPa slėgį.



2.4.2.1 pav. Mechaninis tablečių presavimo įrenginys

Stabiliai supresuotos tabletės buvo patalpintos į apsauginius maišelius tam, kad nepatektų aliejaus kiekis, presuojant izostatiniu būdu. Naudojant presavimą su aliejumi, buvo pridėtas papildomas 49 MPa slėgis bei 441 MPa galutinis slėgis.



2.4.2.2 pav. Izostatinis tablečių presavimo įrenginys

Izostatiškai supresuotos tabletės buvo išimtos iš maišelių ir padėtos į krosnį 22 h (10 h – vyko kaitinimas iki 1200 °C, 2 h – kaitinimas 1200 °C temperatūroje bei 10 h vyko vėsinimas nuo 1200 °C iki kambario temperatūros).



2.4.2.3 pav. „MTI KLS1700X“ krosnis

Pasinaudojant deimantinio disko pjovikliu, buvo nupjautos lygiagrečios tabletės dalys, kad bandinių forma būtų panaši į stačiakampį. Vėliau statmenos dalys buvo poliruojamos, naudojant automatinį poliravimo įrenginį „LaboPol-5“.



2.4.2.4 pav. Pjovimo įrenginys su deimantiniu disku



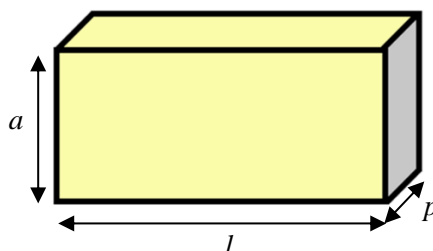
2.4.2.5 pav. Poliravimo prietaisas „LaboPol-5“

Gauti stačiakampio formos mėginiai buvo apvynioti aliuminio folija, paliekant tik tai viršutinę dalį atvirą, kadangi buvo vykdomas platinos elektrodų padengimas plazminiu nusodinimo metodu. Šio metodo veikimo principas yra pagrįstas atomų, kurie yra išmušti iš taikinio (šiuo atveju platinos), veikiant argono ar kitų dujų, nusėdimu plazminėje terpėje ant pirminės medžiagos. Toks procesas įvyksta dėl pradinių energetinių dalelių susidūrimo su atgaliniais ir paviršiaus atomais [63]. Eksperimento metu buvo taikyti tokie parametrai:

2.4.2.1 lentelė. Charakteristikos, naudotos vienam elektrodai padengti

Srovės stipris, mA	15	20	25	30	35
Laikas, s	300	100	100	100	1200

Nusodinus platinos elektrodus, su multimetru buvo išmatuotos varžos vertės. Visi bandiniai pasižymėjo 3-5 Ω varža, kuri leido išmatuoti impedansą. Galiausiai buvo nustatytos kiekvieno iš bandinių geometrinės vertės (mikrometro paklaida lygi 0,01 mm), kadangi jos buvo reikalingos, braižant Arenijaus kreives.



2.4.2.6 pav. Schematinis bandinio vaizdas

2.4.2.2 lentelė. Bandinių geometrinės charakteristikos

Bandiniai	10 SDC	20 SDC	30 SDC
l , mm	6,24	5,33	6,80

p , mm	1,83	1,29	2,18
a , mm	5,61	4,99	5,77

2.4.3. Naudotas prietaisas

Kaip ir bandinių paruošimas, elektrocheminė impedanso spektroskopija buvo atlikta Kieto kūno jonikos katedroje, Varšuvos technologijos universitete, naudojant „Solartron 1255B“ įrenginį („AMETEK Scientific Instruments“, JAV). Šis prietaisas gali matuoti įvairių tipų bandinius: kietojo kuro elementus, skystuosius kristalus, polimerus, skysčius, puslaidininkius, laidininkus, izoliatorius, organinius kristalus, įvairias keramikas, plonas dangas ir t. t. Įrenginio skiriamoji geba yra 1–65 mHz, dažnio diapazonas: nuo 1 Hz iki 1 MHz, nuolatinės srovės įtampa: $\pm 40,95$ V, maksimalus srovės stipris: ± 100 mA [64].



2.4.3.1 pav. Elektrocheminės impedanso spektroskopijos įrenginys „Solartron 1255B“

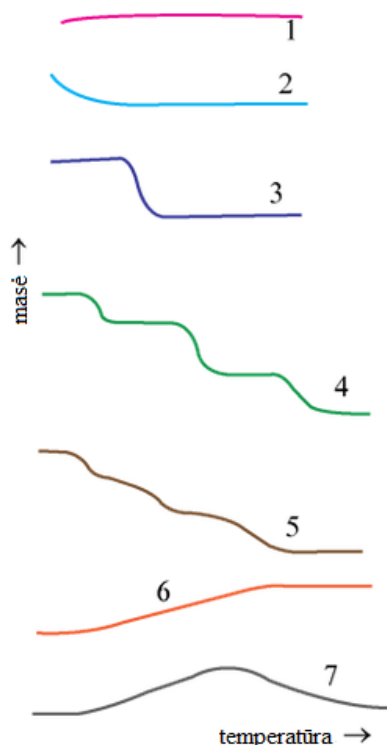
2.5. Termogravimetrinė analizė

Termogravimetrinė analizė parodo, kokie fizikiniai ar cheminiai procesai įvyksta struktūroje, jeigu sistema yra veikama termiškai (kūnas yra kaitinamas pastoviu greičiu) arba yra stebimi pokyčiai per tam tikrą laiko tarpą (kai temperatūra yra pastovi arba masės nuostoliai nekinta) [65], todėl norint išanalizuoti terminius procesus, vykstančius bandinyje, reikia panaudoti termogravimetrinę analizę. Šiame poskyryje yra pateikiama metodo veikimo analizė bei informacija apie naudotą prietaisą

2.5.1. Veikimo principas

Šis metodas priklauso terminės analizės grupei, kadangi proceso metu yra nagrinėjamas tiriamojo bandinio masės pokytis kaip temperatūros funkcija (skenavimo metu) arba laiko funkcija (izoterminio proceso metu). Pokyčiai tiriamose struktūrose gali atsirasti dėl įvairių terminių procesų, tai yra desorbcijos, sublimacijos, garinimo, oksidacijos, redukcijos, adsorbcijos, cheminių produktų skilimo ir panašiai, todėl yra pravartu ištirti masės nuostolius kompozicinėse medžiagose dėl bendrojo prietaiso efektyvumo. Šį metodą galima pritaikyti lakiems produktams, taip pat termiškai aktyviems elementams, dujiniam mėginiam, termoplastikams, kuro elementams,

elastomerams, kompozicinėms dangoms, pluoštams, dažams, plėvelėms ir kitiems bandiniams. Termogravimetrinės analizės metu yra gaunamas masės nuostolių pasiskirstymas nuo temperatūros. Kreivėje yra atvaizduojamos dvi temperatūros T_1 (pradinė skaidymo temperatūra) ir T_2 (galutinė temperatūra po terminio proceso). Pastarosios parodo mažiausią reikiamą temperatūrą, kurioje bus galima įžvelgti masės kaitos pradžią ir žemiausią temperatūrą, kurioje bus įvykę visi galimi cheminiai ir fizikiniai procesai. Intervalas T_2-T_1 labai priklauso nuo eksperimentinių sąlygų, todėl pastarieji neturi teorinių verčių. Tereikia iš anksto pasirinkti reikiamą matavimo tipą. Galima pasirinkti izoterminį arba statinį būdą, kurio metu bandinys yra laikomas pastovioje temperatūroje tam tikrą laikotarpį, o prietaisas registruoja masės pokytį. Kvizistatinė termogravimetrinė analizė susideda iš to, jog šiuo atveju tiriamoji medžiaga yra kaitinama iki pastovaus masės pokyčio, tada procesas nutrūksta. Dinaminio tipo metu mėginys nuolat patiria temperatūros padidėjimą, esant pastoviam kaitinimo greičiui, kuris yra linijinis procesas. Priklausomai nuo skirtingų cheminių ir fizikinių procesų, vykstančių tiriamajame bandinyje, termogravimetrinės kreivės turi septynias rūšis [65].



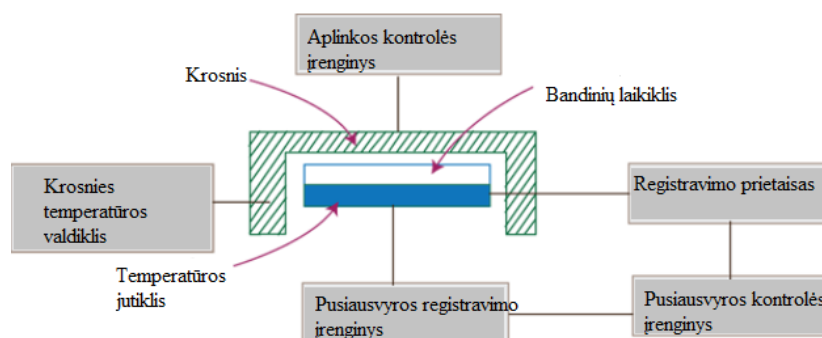
2.5.1.1 pav. Galimos termogravimetrinės analizės kreivių rūšys [65]

1-osios rūšies kreivė nurodo jokių masės nuostolių visame temperatūros diapazone, o tai reiškia, kad skaidymo temperatūra yra didesnė nei prietaiso temperatūros diapazonas. Antruoju atveju yra išreikštas desorbcijos bei džiovinimo procesų atsiradimas. Ši kreivė parodo, kad masės nuostoliai yra dideli, tačiau po kurio laiko ji stabilizuojasi. Taip atsitinka dėl lakių cheminių medžiagų desorbcijos, džiovinimo bei polimerizacijos. Jeigu eksperimento metu naudota kamera nėra suderinta su aplinka, tada 2 kreivė tampa 1. 3-iasis atvejis parodo vienpakopį skaidymą, kadangi tarp T_2 , T_1 temperatūrų yra tik vienas pokytis. Skirtingai nei 3 variante, 4-oji kreivė pasižymi

daugiapakopiu skilimu, kuris atskleidžia struktūroje vykstančius įvairius cheminius bei fizikinius procesus. Penktasis pasiskirstymas yra panašus į ketvirtąjį, tačiau dėl greito kaitinimo greičio, neatsiranda tarpinių grandžių. Aplinkos reakcijos yra matomos 6-oje kreivėje, kadangi ji rodo masės padidėjimą. Tai gali būti dėl reakcijų, tokių kaip paviršinio sluoksnio oksidacija su aplinka. 7-asis tipas yra panašus į prieš tai minėtą kreivę, tačiau susidaręs cheminis produktas greičiausiai išsiskaido, esant aukštai temperatūrai. Įvyksta skilimas visoje struktūroje [65].

2.5.2. Eksperimentinė prietaiso schema

Prietaiso veikimo schema yra pavaizduota 2.5.2.1 paveiksle.



2.5.2.1 pav. Termogravimetrinės analizės veikimo schema [65]

Tiriamieji bandiniai yra patalpunami į bandinių laikiklį, kuris yra krosnies prieigoje. Tada mėginiai yra palaipsniui kaitinami arba yra stebimi pokyčiai tam tikrame laikotarpyje, nekeičiant pradinės temperatūros. Temperatūros jutiklis bei registravimo prietaisas surenka visą reikiamą informaciją apie tiriamąsias struktūras ir taip pateikia rezultatus kreivių pavidalu.

2.5.3. Naudotas prietaisas

Eksperimentiniai matavimai buvo atlikti Taikomosios chemijos katedroje, Vilniaus universitete, naudojant „Perkin Elmer“ (JAV) termogravimetrinės analizės prietaisą. Šis analizatorius leidžia visiškai kontroliuoti mėginių aplinką bei užtikrina didelį našumą ir rezultatų patikimumą. Toks prietaisas veikia 50–60 Hz diapazone, o maksimali temperatūra siekia iki 1000 °C, matavimų žingsnis 10°/min [66].



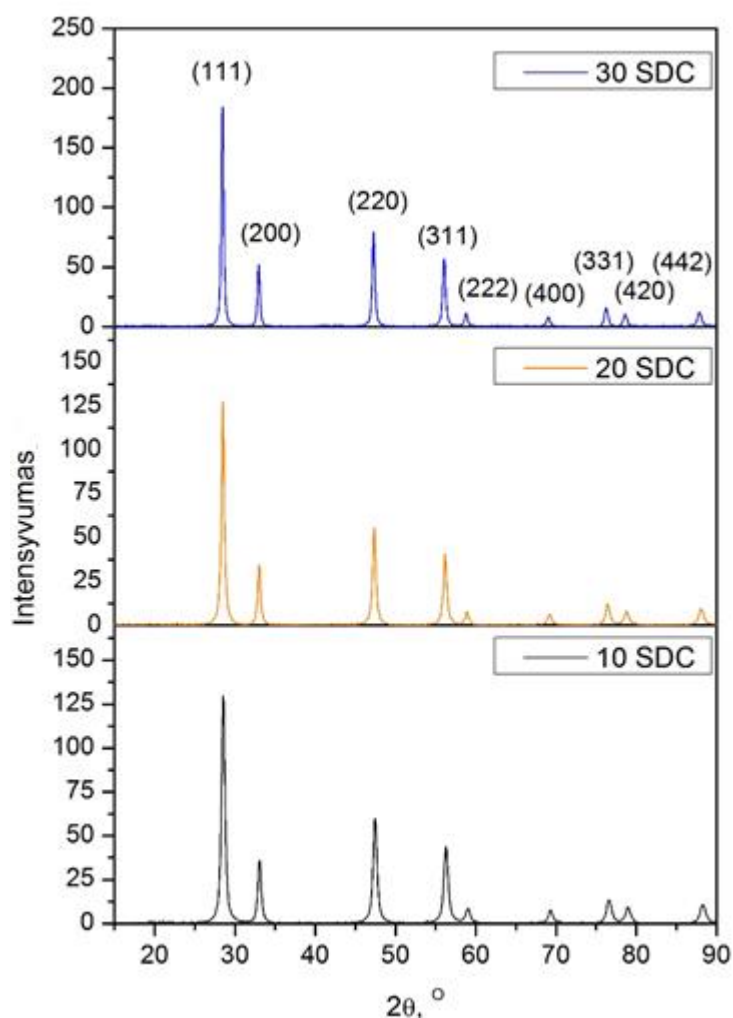
2.5.3.1 pav. Termogravimetrinės analizės prietaisas „Perkin Elmer“ [66]

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Šiame skyriuje yra pateikiami magistrantūros baigiamojo darbo rezultatai ir jų analizė. Pastarieji yra išskiriami, pagal 2 skyriuje paminėtus medžiagų analizės metodus.

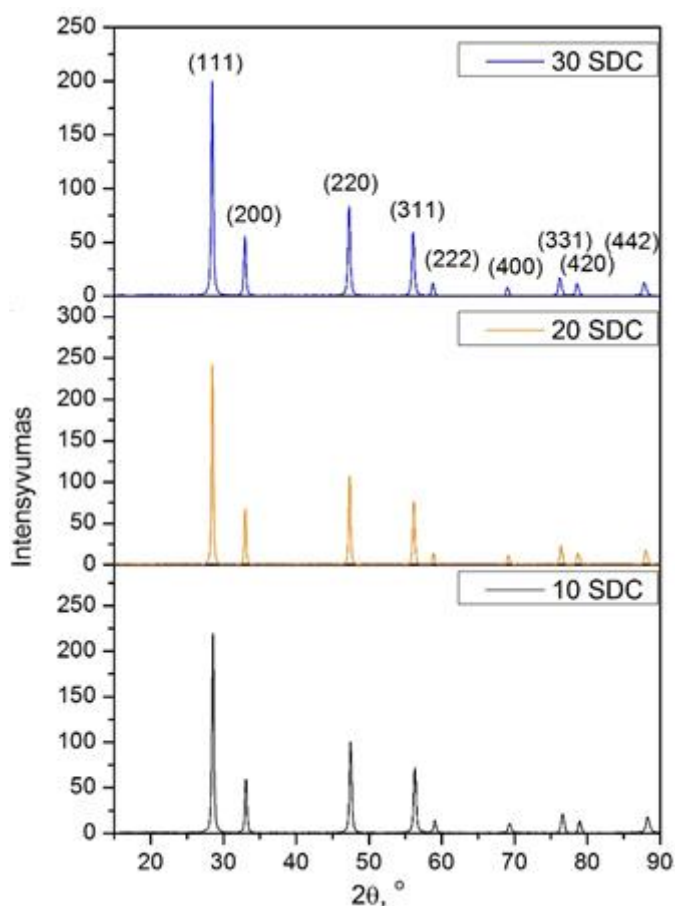
3.1. Kristalinių savybių tyrimas

Pasinaudojus rentgeno spindulių difrakcijos metodu, buvo gautos trijų skirtingų temperatūrų rentgenogramos 10, 20 ir 30 SDC bandiniams. Tą parodo 3.1.1–3.1.3 paveikslai. 3.1.1 paveiksle yra pateikiami rezultatai iš karto po išdeginimo sintezės atlikimo. Eksperimentinių miltelių rentgenogramos po 5 h džiovavimo 800 °C temperatūroje yra parodytos 3.1.2 paveiksle, o tablečių formavimo temperatūroje, t.y. 1200 °C, gauti rezultatai atvaizduojami 3.1.3 paveiksle. Pagal JAV nacionalinio standartų biuro duomenų katalogą [67], visais eksperimento atvejais buvo pastebėta, jog cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu, pasižymi (111), (200), (220), (311), (222), (400), (311), (420) bei (442) kristalografinėmis plokštumomis, 2θ kampui varijuojant nuo 10°–90°. Iš to seka, kad po 5 h kaitinimo 800 °C temperatūroje, minėtieji bandiniai įgauna pilnai susiformavusią kubinę fluorito tipo gardelę su $Fm-3m$ erdvine grupe [67].



3.1.1 pav. 10, 20 ir 30 SDC bandinių rentgenogramos po išdeginimo sintezės

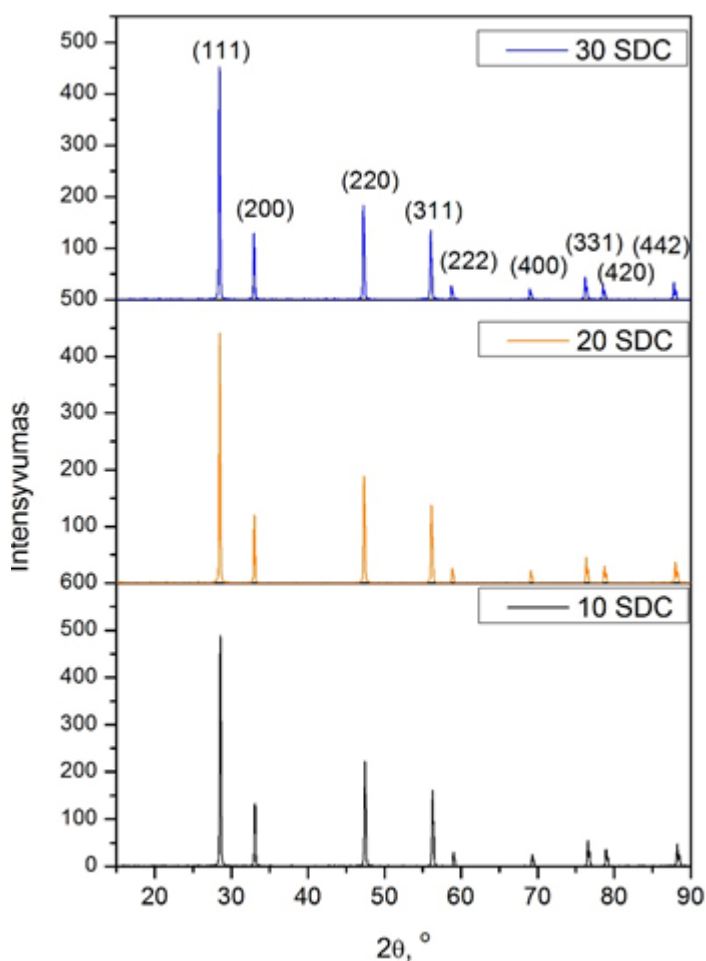
Iš paveikslė gautų rezultatų, galima teigti, jog smailių intensyvumo didėjimas, esant 28°, 34°, 47° ir 56° 2θ kampams, parodo glicino nitrato įtaką samario ir cerio nitratams. Kuro molinis santykis su metalų nitratais atlieka itin svarbią funkciją išdeginimo reakcijos metu. Savo ruožtu, jis kontroliuoja reakcijos entalpiją bei nusprendžia ar redokso reakcijos metu suformuotas cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu, išsiskiria per tiesioginę liepsną ar per rusenančią ugnį. Pagal Kulkarni [68] atliktą tyrimą su cerio oksido milteliais, modifikuotais gadolinio oksidu, rusenančiosios ugnies išdeginimo reakcija vyksta tik tada, kai junginyje $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ samario kiekis x viršija 0,45, kadangi dėl samario katijonų oksidacijos laipsnio kaitos visame junginyje, glicino nitratas nebesukuria pakankamai stabilios degimo reakcijos dėl kurios susidaro įtempiai visoje gardelėje ir sumažėja kristališkumas. Šiuo atveju reikia mažinti samario kiekį visame junginyje arba naudoti kito tipo kurą. Šiame eksperimente buvo naudoti 0,1–0,3 koeficiento x vertės, tad visais atvejais buvo pastebimas tiesioginės liepsnos efektas, degant susiformavusiam geliui. Verta paminėti, jog iš karto po junginio susiformavimo, didžiausias smailių intensyvumo augimas pastebimas 30 SDC bandinyje, lyginant su 10 ir 20 SDC bandiniais, kurių smailių intensyvumas yra daugmaž panašus. Tai patvirtina Kulkarni padarytas išvadas, jog keičiant samario kiekį visame junginyje smailių intensyvumas gali kisti arba visai išnykti [68].



3.1.2 pav. 10, 20 ir 30 SDC bandinių rentgenogramos, juos pakaitinus 800 °C temperatūroje

Naudojant glicino nitrato išdeginimo sintezę, yra paranku pakaitinti gautus miltelius 800 °C temperatūroje, kadangi esant šiai temperatūrai, yra gaunami švarūs, grynai kristalizuoti milteliai, nes išdega pakankamai didelis kiekis anglies. Pagal Singh [50], esant 800 °C kaitinimo temperatūrai, cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu, susikristalizuoja į kubinę fluorito tipo struktūrą, naudojant glicino nitratą kaip kurą. Palyginus išdeginimo sintezę su Pechini metodu, pastarojo kaitinimo temperatūra yra žemesnė (400 °C), kadangi jame vietoj glicino nitrato yra naudojama citrinos rūgštis ir yra vykdoma papildoma polimerizacijos reakcija, kurioje pasišalina organinės liekanos bei kiti nereikalingi produktai, todėl nereikia kaitinti dvigubai didesnėje temperatūroje [69].

Palyginus 3.1.1 ir 3.1.2 paveikslus, galima teigti, jog po atkaitinimo (111), (200), (220) ir (311) kristalografines plokštumas atitinkančių smaيليų intensyvumas ima didėti nei, kad miltelių nepaveikus jokia temperatūra (10 SDC atveju: nuo 126 iki 224). Taip įvyksta todėl, kad struktūra ima pilnai kristalizuotis, kadangi dėl terminio poveikio kristalitai ima didėti, taip pat iš junginio pasišalina nereikalingos liekanos. Smailių plotis ima mažėti, kadangi pakaitinus, atsiranda terminiai įtempiai, kurie priverčia kristalinę gardelę plėstis [70].



3.1.3 pav. 10, 20 ir 30 SDC bandinių rentgenogramos, juos pakaitinus 1200 °C temperatūroje

Iš 3.1.3 paveiksle pateiktų rezultatų, galima pastebėti, jog jokia papildoma smailė junginyje neatsirado, tačiau (222) bei (400) kristalografines plokštumas atitinkančios smailės yra vos regimos. Palyginus visas tris šiame poskyryje pateiktas rentgenogramas, dėl kristalitų didėjimo, smailių pločiai yra vos regimi, o intensyvumas padidėjo beveik arba daugiau nei du kartus (30 SDC atveju: nuo 200 iki 450).

Iš Brego difrakcijos, galima apskaičiuoti kubinės gardelės konstantos pokytį, esant skirtingoms koncentracijoms bei temperatūroms [70]:

$$a = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin\theta}; \quad (3.1.1)$$

čia a – gardelės konstanta, h , k , l – Milerio indeksai, λ – bangos ilgis (naudotas Cu K α spinduliuotės bangos ilgis - 0,15405 nm), θ – kampas.

3.1.1 lentelė. Gardelės konstantos

Bandiniai	10 SDC	20 SDC	30 SDC
Temperatūra, °C	a, Å		
neatkaitinti	5,414	5,420	5,436
800	5,416	5,423	5,437
1200	5,417	5,427	5,439

Pasinaudojus „EVA“ programa, buvo nustatyta matavimo paklaida, kuri yra lygi 0,0001–0,0003 Å, todėl buvo pasirinkta imti 3 skaičius po kablelio, nes taip renkami ir kiti autoriai [71]. Apibendrinus 3.1.1–3.1.3 paveikslus bei 3.1.1 lentelę, galima teigti, jog didinant temperatūrą, cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu, ima vis labiau kristalizuotis, didėja kristalitų dydžiai, kadangi gardelės konstanta didėja visais trejais atvejais. Tą įrodo Morris [71] atliktas tyrimas, jog esant žemai temperatūrai, kompleksinis cerio oksidas turi mažesnę gardelės konstantos vertę, kadangi dėl struktūroje esančių defektų. Pastarieji gali atsirasti iš karto po sintezės ar netgi paruošimo metu dėl naudojamų reagentų.

Įterpus skirtingą kiekį samario oksido į cerio oksidą, samario katijonų oksidacijos laipsnio kitimas pakeičia pirminę kristalo struktūrą, priklausomai nuo pastarojo joninio spindulio bei įterpiamos medžiagos prigimties. Šiuo atveju samario jono spindulys yra 0,1079 nm, o cerio jono spindulys yra kur kas mažesnis, tai yra 0,097 nm [72]. Toks procesas savaime padidina gardelės konstantos vertę, kadangi vis didesnis samario katijonų kiekis įsiterpia į cerio oksido gardelę. Tačiau kartais pasitaiko ir toks atvejis, jog per didelis kiekis legiruotos medžiagos sukelia mikro įtempimus, kurie savaime mažina gardelės konstantą [72].

Pasinaudojus Scherrer lygtimi, galima apskaičiuoti kristalitų dydį, kuris yra lygus [73]:

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1.2)$$

čia D – kristalitų dydis, λ – bangos ilgis, β – smailės pusplotis, 0,89 yra Scherrer konstanta.

Apskaičiavus, gauname kristalitų dydžio vertes priklausomai nuo temperatūros bei skirtingos koncentracijos. Rezultatai yra pateikiami 3.1.2 lentelėje.

3.1.2 lentelė. Kristalitų dydžiai ir jų standartiniai nuokrypiai (S_n)

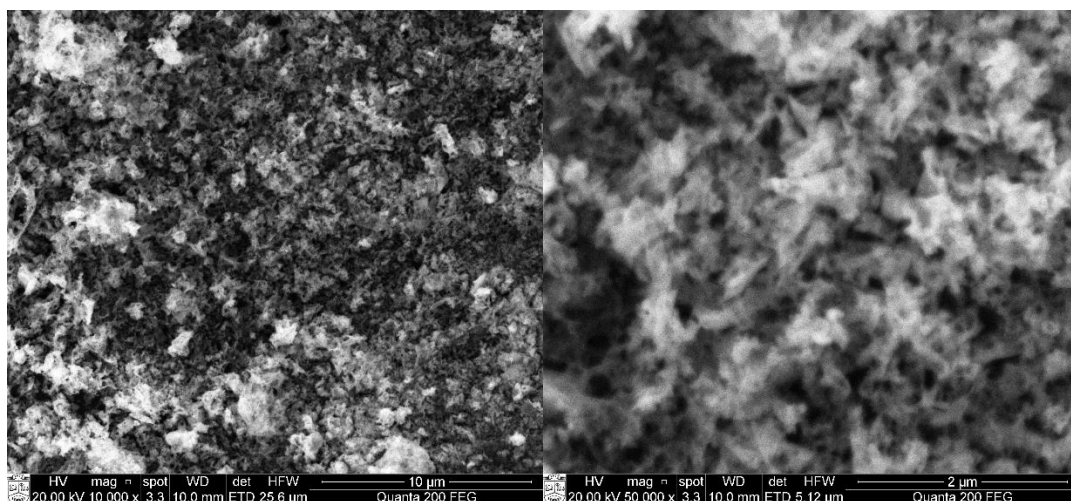
Bandiniai	10 SDC		20 SDC		30 SDC	
	D, nm	S_n, nm	D, nm	S_n, nm	D, nm	S_n, nm
neatkaitinti	6,1	0,1	10,4	0,2	17,2	0,2
800	14,2	0,3	26,8	0,4	36,4	0,3
1200	23,1	0,2	46,4	0,3	63,9	0,5

Iš pateiktų rezultatų, galima daryti bendrą išvadą, jog didėjant kaitinimo temperatūrai, difrakcijos smailės tampa ryškesnės bei aštresnės, tai reiškia, jog miltelių grūdeliai ima plėstis, taip didindami juos sudarančius kristalitus. Tokia pati tendencija išryškėja ir Sharma [74] gautuose rezultatuose. Taip pat šiuo visais atvejais buvo gauta, jog milteliai yra nano-milteliai, kadangi, esant mažiems grūdelių ir kristalitų dydžiams, rentgeno spindulių intensyvumas yra pakankamai mažas iki 450, tas ir patvirtina, kad glicino nitrato išdeginimo sintezė suformuoja nano-miltelius.

Aiškinant kristalitų dydžio priklausomybę nuo samario kiekio junginyje, galima daryti tą pačią prielaidą, kurią padarė Wang [72], kadangi į gardelę įsiterpia didesni jonų spindulį turintys samario katijonai.

3.2. Topografinių savybių ir cheminės kompozicijos tyrimas

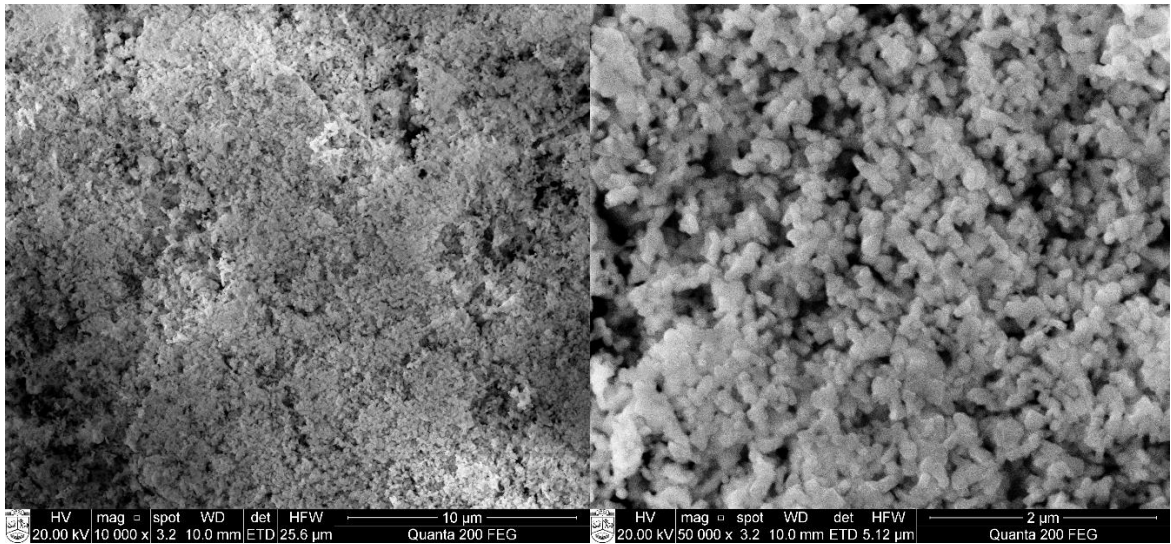
Pasinaudojus skenuojančia elektronų mikroskopija, buvo gauti 20 SDC bandinių topografiniai vaizdai: iš karto po sintezės, pakaitinus 800 °C ir 1200 °C temperatūroms bei suformuotos tabletės vaizdas, pakaitinus 1200 °C temperatūroje. Pasirinkti didinimai x10 000, x40 000, x50 000. Visų skirtingų koncentracijų morfologija mažai skiriasi, todėl yra rodomi tik 20 SDC topografiniai vaizdai.



3.2.1 pav. 20 SDC miltelių topografiniai vaizdai, gauti iš karto po sintezės

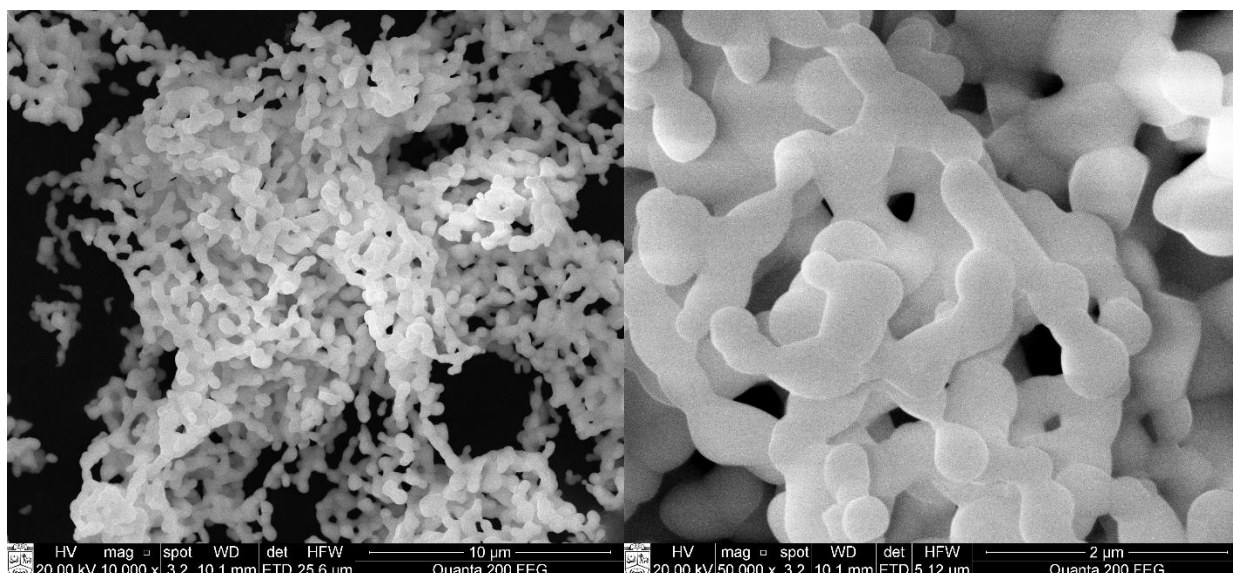
Iš pateiktų rezultatų yra pastebimas vaizdas, jog esant $\times 10\,000$ didinimui, yra matoma nevienalytė eksperimentinių miltelių struktūra, tačiau priartinus vaizdą, negalima teigti, jog turime matomai išryškėjusius grūdelius. Iš pirminio vaizdo, galima daryti prielaidą, jog išdeginimo sintezė iš karto nesuformuoja pilnai homogeniškos miltelių struktūros, kadangi nepakaitinus, manoma, jog pilnai nepasišalina degimo reakcijos metu susiformavusios priemaišos bei kiti organiniai junginiai. Topografiniai nekaitintų miltelių vaizdai taipogi parodo, jog po sintezės, milteliai yra pakankamai lengvi, grūdelių dydis yra pernelyg mažas ar netgi nepastebimas. Tokias pačias išvadas pateikia ir Palneedi [75]. Autorius teigia, jog išdeginimo sintezė dažnai suformuoja nano-miltelius, tačiau glicino nitratas, kuris susideda iš $-\text{NH}_2$ grupės elementų ir yra daugiau reaktyvus kuras. Degdamas, jis pasižymi stipria egzotermine prigimtimi, tad pati reakcija yra sunkiai kontroliuojama ir joje lieka daug organinių pėdsakų. To padarinyje, tokie milteliai pasižymi tuo, jog juose išsidėsto aglomeruotų dalelių klasterių sankaupos [75]. Panašią interpretaciją pateikia ir Zarkov [76]. Naudojant išdeginimo sintezę net ir su kitais papildomais metodais, po sintezės kompleksinuose cerio oksido pagrindu suformuotose elektrolito milteliuose išlieka su junginių nesusijusių priemaišų. Nekaitintų miltelių grūdelių struktūra, jų dydis bei forma neišryškėja, kadangi susiformuoja lengvi, nano-milteliai, tad patartina stebėti struktūrinius pokyčius po terminio poveikio bei nustatyti kaip kinta kiekvieno metalo kiekis visame junginyje [76].

Palyginus skirtingus išdeginimo sintezės metodus, naudojant citrinos rūgšties išdeginimo sintezę, Arabaci [77] teigia, jog citrinos rūgštis susideda iš $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ grupės elementų, kuri pasižymi silpna egzotermine prigimtimi. Degdama, citrinos rūgštis suformuoja į kempinę panašią struktūrą (ne aglomeruotų dalelių klasterius, kaip, kad glicino nitrato atveju), tačiau dujos palieka anglies pėdsakų kaip ir kitos išdeginimo sintezės [77].



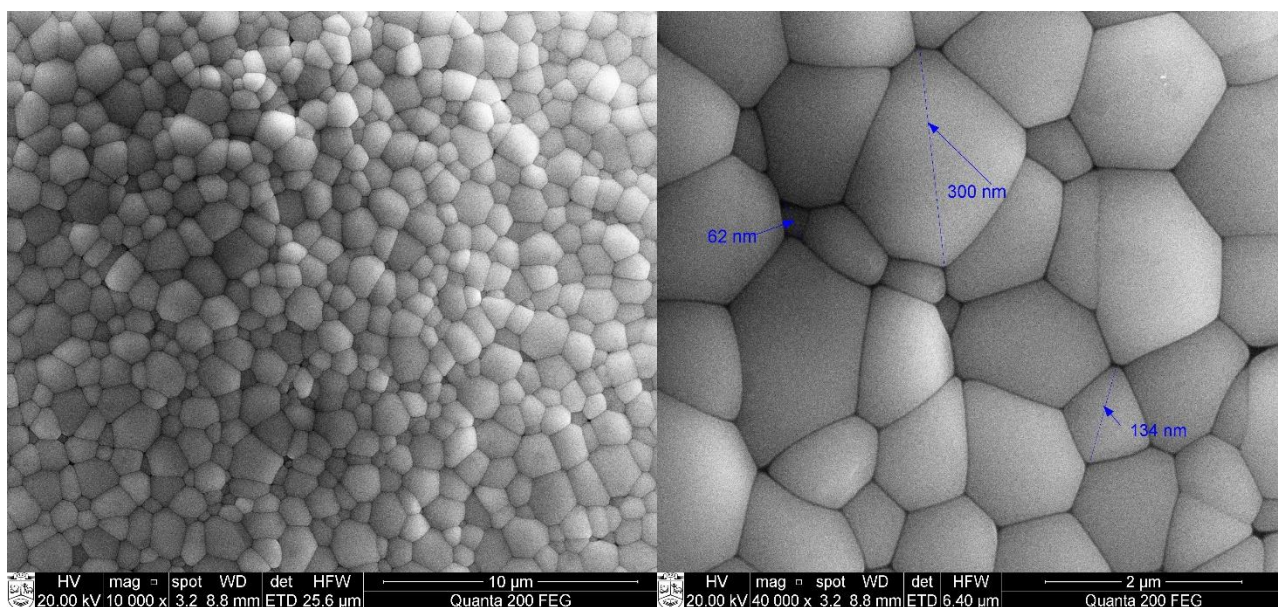
3.2.2 pav. 20 SDC miltelių topografiniai vaizdai, juos pakaitinus 800 °C temperatūroje

Iš paveikslo galima pastebėti, jog po atkaitinimo 800 °C temperatūroje, galima pastebėti išryškėjusią porėtą miltelių struktūrą, kurioje yra matomi skirtingai sušokę grūdeliai. Iš šių vaizdų, negalima teigti, ar po atkaitinimo, struktūra yra homogeniška, kadangi yra pastebimas skirtingas grūdelių klasterių išsidėstymas. Pasak Mangalaraja [78], po atkaitinimo, išgaruojant organiniams junginiams, aglomeruotos dalelės susisluoksniuoja arba auga sluoksnis po sluoksnio. Jeigu dujiniai produktai išgaruoja greitai, poros suauga sluoksnis po sluoksnio ir tai paverčia miltelius į homogenišką struktūrą, tačiau šiuo atveju, taip neatsitiko, kadangi 20 SDC struktūra matomai nėra pilnai vienalytė, tad grūdeliai susisluoksniavo į klasterius. Autorius taip pat teigia, jog grūdeliams augant sluoksnis po sluoksnio yra lengviau supresuoti mechaniškai stabilias cerio oksido tabletes, modifikuotas samario oksidu, kadangi nereikia papildomo išorinio slėgio, presuojant, taip pat yra mažesnė tikimybė, kad presuojant atsirastų defektai [78]. Eksperimentiniu atveju, presuojant tabletes, reikėjo ne tik mechaninio presavimo įrenginio, bet ir izostatinio, tad tai paaiškina susisluoksniavimo hipotezę, tačiau verta paminėti, jog pilnam homogeniškumo nustatymui, reikalinga įvertinti, kokie struktūriniai elementai išryškės aukštoje temperatūroje.



3.2.3 pav. 20 SDC miltelių topografinis vaizdai, juos pakaitinus 1200 °C temperatūroje

3.2.3 paveikslas parodo, kaip pasikeitė cerio oksido miltelių, modifikuotų samario oksidu, morfologinė struktūra, juos pakaitinus 1200 °C temperatūroje. Tik šiuo atveju galima daryti galutinę prielaidą, jog ankstesnė hipotezė pasitvirtino, teigiant, kad glicino nitrato išdegimo sintezė suformavo nevienalyčius miltelius, kadangi iš paveikslo galima pastebėti, jog grūdeliai yra apvalios formos, nevienodo dydžio, nepanašūs į siūlus, kubelius ar kristalus, tačiau sulipę skirtingomis kryptimis. Iš to seka, jog gauti rezultatai patvirtina atlikto presavimo metodologiją, kadangi norint suformuoti mechaniškai stabilias šio junginio tabletes, reikia naudoti cheminius rišiklius bei papildomą izostatinį presavimą.



3.2.4 pav. 20 SDC tabletės topografiniai vaizdai, ją pakaitinus 1200 °C temperatūroje

3.2.4 paveiksle yra pateikti 20 SDC tabletės topografiniai vaizdai, kaitinant optimaliausioje 1200 °C temperatūroje. Tokia temperatūra yra pasirinkta todėl, kad kaitinant supresuotas cerio oksido,

modifikuoto samario oksidu, tabletes aukštesnėje nei 1200 °C ir naudojant išdeginimo sintezę, junginys patiria fazinį virsmą, nes pasikeičia miltelių spalva iš šviesiai geltonos į tamsiai sukepintą rudą ir atsiranda daug matomų įtrūkimų, kurie neleidžia atlikti tolimesnės elektrinių savybių analizės. Tą patvirtina Singh [79] atliktas tyrimas. Iš paveiksle pateiktų rezultatų, galima daryti prielaidą, jog mechanškai stabili elektrolito tabletė pasižymi nevienodo dydžio grūdelių struktūra. Pasinaudojus „Image J“ programa, buvo nustatyta, jog grūdelių dydis varijuoja nuo 62 nm iki 300 nm ar daugiau. Grūdelių forma daugiakampė, jų ribos yra puikiai pastebimos, esant x10 000 didinimui, tačiau kaip matome, grūdeliai yra puikiai susijungę, matomų kiaurymių, defektų ar kitų priemaišų nepastebima, tad tai leidžia teigti, jog tablečių presavimo metodologija leido suformuoti mechanškai stabilias struktūras. Panašūs rezultatai yra gaunami pagal Karaca [80].

Rentgeno spindulių energijos dispersinės spektroskopijos analizė buvo atlikta visiems 10, 20, 30 SDC bandinių milteliams iš karto po sintezės, pakaitinus 800 °C ir 1200 °C temperatūrose bei tų pačių koncentracijų tabletėms, pakaitinus 1200 °C temperatūroje. Perskaičius gautus rezultatus ir atmetus nereikalingus junginius, kurie tiesiog atsiranda iš vakuuminės kameros, nuo laikiklio, ant kurio buvo priklijuoti milteliai ar tabletės, vidinių sienelių, buvo gauti procentiniai samario ir cerio kiekiai junginyje. Apie deguonies kiekį junginyje negalima spręsti iš šios analizės, kadangi ji neparodo informacijos apie kiekvieno elemento, šiuo atveju deguonies, specifiškumą. Norint sužinoti deguonies kiekį junginyje, reiktų naudoti papildomą rentgeno spindulių fotoelektroninę spektroskopiją, kuri leidžia tiksliai išanalizuoti deguonį, anglį, azotą bei kitus junginius. Tokia analizė baigiamajame darbe nėra pateikiama. Iš masės dalies (wt.%), rezultatai yra perskaičiuojami į procentus, kadangi teoriniai kiekiai yra pateikiami būtent šiais matavimo vienetais.

3.2.1 lentelė. Samario ir cerio kiekiai 10, 20 ir 30 SDC milteliuose ir jų standartiniai nuokrypiai (S_n)

Bandiniai	10 SDC				20 SDC				30 SDC			
	Ce, %	S_n , %	Sm, %	S_n , %	Ce, %	S_n , %	Sm, %	S_n , %	Ce, %	S_n , %	Sm, %	S_n , %
neatkaitinti	91,9	1,5	8,1	1,5	78,9	1,2	21,1	0,8	69,1	0,7	30,9	0,6
800	89,7	0,7	10,3	0,7	79,8	0,1	20,2	0,1	69,8	0,0	30,2	0,1
1200	90,1	0,3	9,9	0,3	80,0	0,1	20,0	0,3	70,2	0,4	29,8	0,5

3.2.2 lentelė. Samario ir cerio kiekiai 10, 20 ir 30 SDC tabletėse ir jų standartiniai nuokrypiai (S_n)

Bandiniai	10 SDC				20 SDC				30 SDC			
	Ce, %	S_n , %	Sm, %	S_n , %	Ce, %	S_n , %	Sm, %	S_n , %	Ce, %	S_n , %	Sm, %	S_n , %
1200	89,9	0,5	10,1	0,5	80,2	0,1	19,8	0,5	69,9	0,1	30,1	0,2

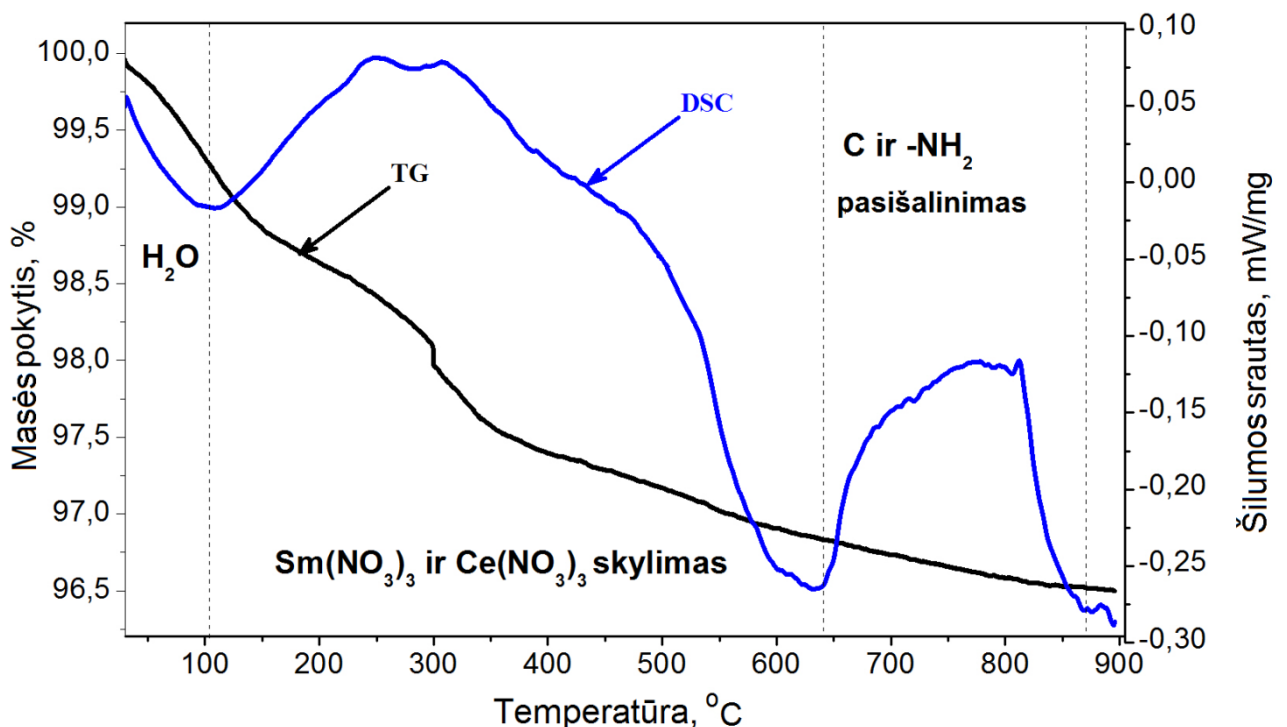
3.2.3 lentelė. Stechiometriniai samario ir cerio kiekiai 10, 20 ir 30 SDC junginiuose

Bandiniai	10 SDC		20 SDC		30 SDC	
Teoriniai kiekiai	Ce, %	Sm, %	Ce, %	Sm, %	Ce, %	Sm, %
		90	10	80	20	70

Iš pateiktų rezultatų, galima patvirtinti Palneedi, Zarkov ir Arabaci [75-77] padarytas prielaidas, kadangi iš karto po sintezės, gauti milteliai turėjo anglies ir kitų organinių liekanų, tad stochiometriniai procentiniai kiekiai nėra panašūs (10 SDC atveju – 91,9 % ir 8,1 %, lyginant su 90 % ir 10 %). Junginių pakaitinus 800 °C temperatūroje, metalų katijonų procentiniai kiekiai pradėjo panašėti į teorinius, kadangi iš struktūros buvo pasišalinę anglis bei –NH₂ grupės elementai. Esant 1200 °C kaitinimo temperatūrai, buvo pastebėta, jog tiek tabletėse, tiek milteliuose, samario ir cerio kiekiai buvo beveik identiški, lyginant su teoriniais (20 SDC bandinių atveju 80 % ir 20 %), kadangi presuojant, rišikliai (etanolis bei poli-etilenglikolis) ir organinės priemaišos nuo izostatinio aliejinio presavimo įrenginio išgaravo, pakaitinus 1200 °C temperatūroje.

3.3. Termogravimetrinės analizės tyrimas

3.3.1 paveiksle yra pateikta termogravimetrinės analizės rezultatai 20 SDC bandiniui, kadangi kitų bandinių elgsena yra beveik identiška.



3.3.1 pav. 20 SDC bandinio masės pokyčio (TG) bei šilumos srauto (DSC) priklausomybė nuo temperatūros

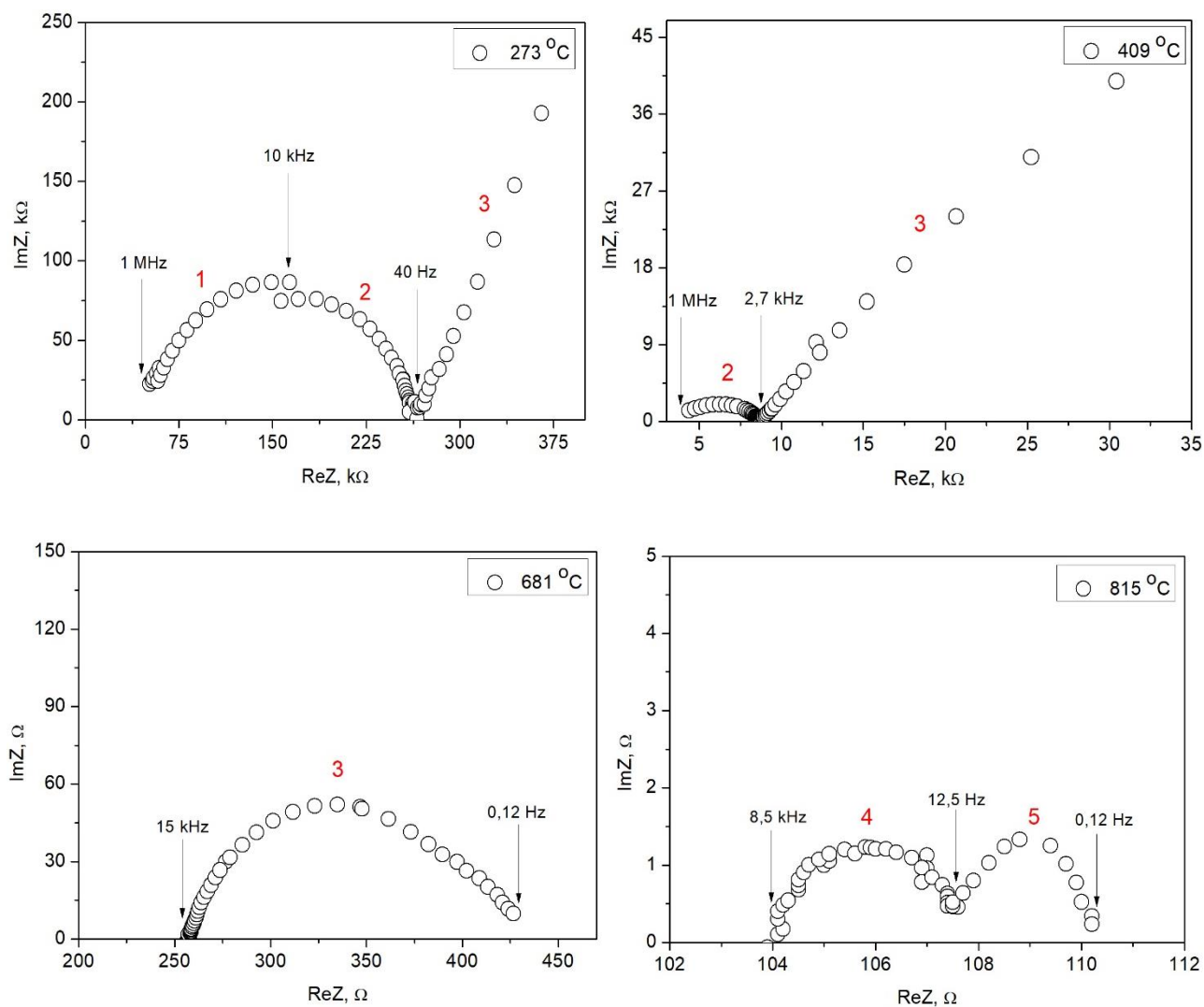
Masės pokyčio priklausomybė nuo temperatūros parodo, kiek procentų miltelių sumažėja, juos paveikus termiškai. Iš paveikslė pateiktų rezultatų, pirmiausia yra matoma sritis netoli 100 °C temperatūros DSC kreivėje, kadangi, esant tokiam temperatūrų ruože, struktūroje vyksta

endoterminiai procesai, nes pasišalina vanduo. Vėliau pradeda vyrauti egzoterminiai procesai. Nuo 100 °C iki 300 °C temperatūros, masė sumažėja per 2 % dėl pradinio terminio prekursorių skylimo. Kita smailė atsiranda, esant 455 °C temperatūrai, masė sumažėja iki 97,4 % dėl dar spartesnio nitratų skylimo. Esant 645 °C struktūroje pradeda šalintis anglis ir kitos organinės liekanos, o smailė, atsirandanti netoli 800 °C temperatūros, kai masė sumažėja beveik iki 96,5 %, struktūra pilnai suskristalizuoja į kubinę fluorito tipo gardelę. Manoma, jog temperatūrai padidėjus beveik iki 900 °C, cerio okside, modifikuotame samario oksidu, pilnai pasišalina organinės liekanos. Pilnas masės pokytis yra 3,5 %, tai reiškia, jog po išdeginimo sintezės miltelių kiekio sumažėjimas yra nedidelis lyginant su kitomis sintezėmis. Panašią interpretaciją pateikia ir Peng bei Jaoude [81, 82].

3.4. Elektrinių savybių tyrimas

Cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu, yra bene labiausiai paplitusi elektrolito medžiaga, todėl visas svarbiausias dėmesys turi būti sutelktas į elektrinių savybių tyrimą, kadangi norint, pagaminti našiai veikiančią prietaisą, reikia, kad pats elektrolitas pasižymėtų dideliu joniniu laidumu. Rentgeno spindulių difrakcija, skenuojanti elektronų mikroskopija su rentgeno spindulių energijos dispersine analize bei termogravimetrinė analizė tik tai papildė šį tyrimą, kadangi didžiausias iššūkis buvo suformuoti homogeniškas, mechaniškai stabilias, be įtrūkimų kompleksinio cerio oksido pagrindu suformuoto junginio tabletes, kurios leistų išmatuoti elektrines savybes, naudojant elektrocheminę impedanso spektroskopiją.

Impedanso spektroskopijos matavimai buvo atlikti dažnių diapazone nuo 1 Hz iki 1 MHz, kaitinant nuo kambario temperatūros iki 850 °C kas 20 °C. Po to buvo atliekamas 5 min temperatūros stabilizavimas, tik po jo, temperatūra galėjo pakilti dar 20 °C. Kai buvo pasiekta maksimali 850 °C temperatūra, pastaroji buvo mažinama tuo pačiu žingsniu iki kambario temperatūros. Procesas buvo kartojamas dar kartą, kad bandinys nepatirtų šiluminių įtempių ir jį būtų galima naudoti dar kartą. Impedanso spektrai ne visada prasideda nuo 0, kadangi buvo naudojamas dažnių intervalas nuo 1 Hz iki 1 MHz, tad reiktų papildomai matuoti aukštesniame dažnių diapazone ir įvertinti ar struktūra pasižymi elektroniniu laidumu. „Solartron 1255B“ prietaisas negali išmatuoti spektrų THz ar GHz dažnių diapazuose. Toks spektrų atvaizdavimas, taip pat gali būti sąlygojamas nepilna temperatūros stabilizacija, esant žemoms temperatūromis. 3.4.1, 3.4.2, 3.4.4 paveikslai atvaizduoja 10, 20 ir 30 SDC impedanso spektrų kitimą, priklausomai nuo skirtingų temperatūrų.

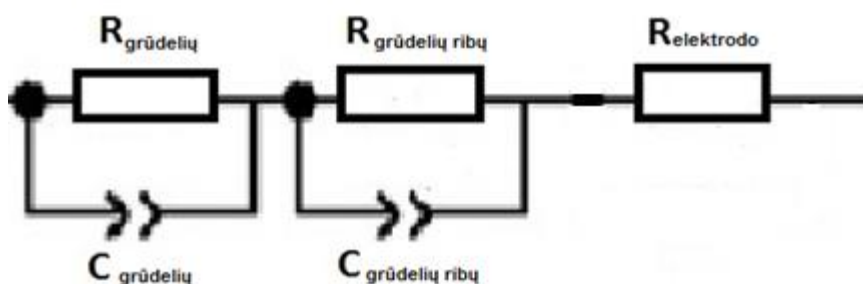


3.4.1 pav. 10 SDC impedanso spektrai, esant 273 °C, 409 °C, 681 °C ir 815 °C temperatūroms

Raudonai pažymėti žymėjimai yra tokie: 1-as pusapskritis apibūdina pačius grūdelius, 2-as – grūdelių ribas, 3-as pasako apie elektroda, o 4, 5 pusapskritimiai asocijuojasi su dvejais skirtingais procesais, vykstančiais pačiame elektrode.

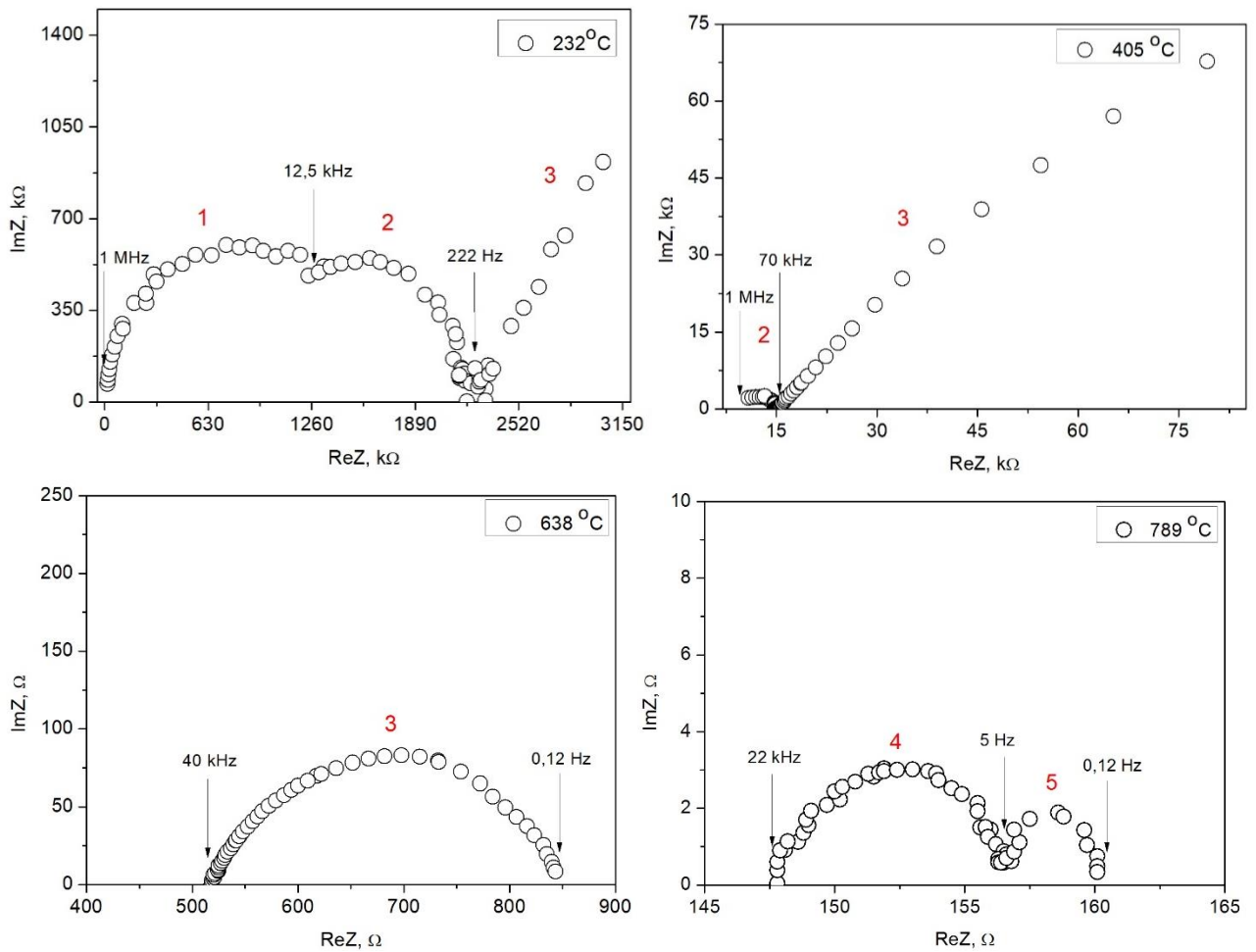
Iš 3.4.1 paveiksle pateiktų rezultatų, yra pastebima, kad esant 273 °C temperatūroje išryškėja trys dalys, atitinkančios grūdelius, jų ribas bei elektrodo sritį. Kaip matoma, esant dideliems dažniams (1 MHz), išryškėja grūdeliams būdingas pusapskritis, vėliau pastarasis skyla į du ir taip atsiranda grūdelių riboms priklausomas pusapskritis (nuo 10 kHz). Abu pusapskritimiai yra pakankamai dideli, reiškiantis, jog grūdelių ribos taip pat turi įtakos bendram elektrolito laidumui. Kai dažnis pasiekia 40 Hz, impedanso spektre atsiranda platinos elektrodui būdinga sritis. Esant pakankamai žemai temperatūrai, varža yra pakankamai didelė, net kΩ eilės. Pakėlus temperatūrą iki 409 °C, impedanso spektras pasikeičia kardinaliai. Esant aukštiesiems dažniams, vietoj grūdelių apibūdinančio pusapskritimio yra matomos tik tai grūdelių ribos. Verta paminėti, jog elektroda apibūdinanti sritis pasirodo kur kas mažesniame dažnyje, tai yra 2,7 kHz. Antruoju atveju, didėjant

temperatūrai, varža sumažėjo nuo šimtų kΩ iki dešimčių kΩ. Temperatūrai pasiekus 681 °C, grūdelius bei grūdelių ribas apibūdinančios sritys išnyksta, o išlieka tik tai elektrodo sritis. Verta pastebėti, jog pastaroji pasirodo, esant vidutinio dažnio diapazonui (15 kHz) ir tęsiasi iki pat 0,12 Hz. Šiuo atveju varžos vertė sumažėjo iki Ω eilės. Būtent trečiuoju atveju, pagal Green [83] atliktą teorinį modeliavimą, galima teigti, kad elektrodas pasižymi nelinejiniu pasiskirstymu. Panašūs rezultatai yra pateikiami Zhang [84]. Autorius pabrėžia, jog esant žemai temperatūrai, išryškėja visos lygiagrečiai susijungusios $R_{\text{grūdelių}} - C_{\text{grūdelių}}$, $R_{\text{grūdelių ribų}} - C_{\text{grūdelių ribų}}$ bei $R_{\text{elektrodo}}$ grandinės [84].



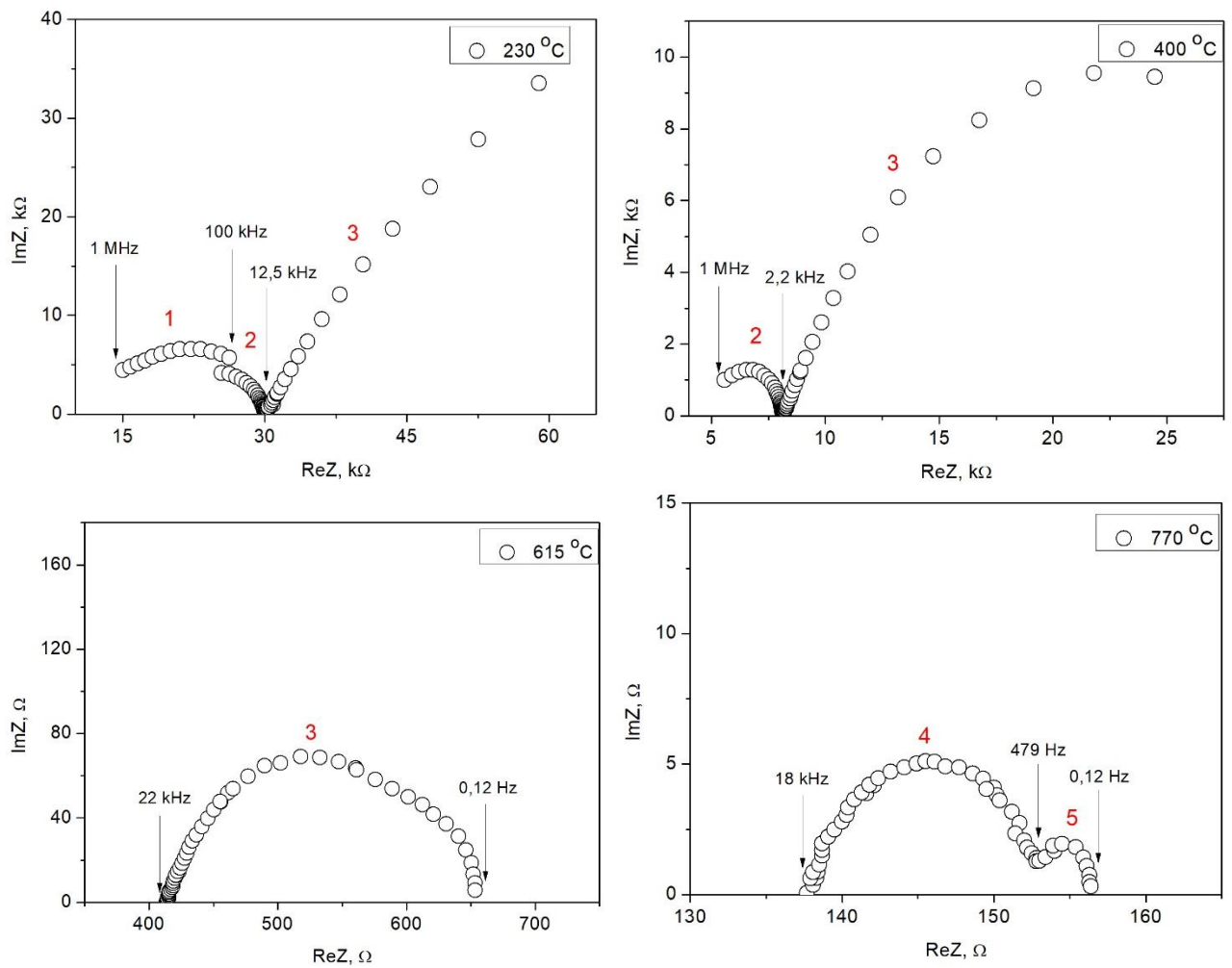
3.4.2 pav. Elektrinė grandinė [84]

Pereinant prie paveikslo dalies, esant aukštai 815 °C temperatūrai, nedažnas autorius pateikia informaciją apie tai, kokie gi procesai vyksta pačiame platinos elektrode ir kodėl vientisas pusapskritimis skyla į dvi dalis. Pagal Huang [85], nors ir nežymiai matomas elektrodo dalies skylimas į du pusapskritimus, sąlygoja du atskirus fizikinius-elektrocheminius procesus, vykstančius pačiame elektrode, kuris turi sąlytį su elektrolito medžiaga. Autorius teigia, jog taip gali atsirasti nuo stiprios elektrodų poliarizacijos, aktyvacijos energijos kaitos, taipogi elektrolitu judantiems deguonies jonams sukuriant papildomą difuzinį barjerą tarp platinos elektrodo bei elektrolito medžiagos, tačiau tikslus įvertinimas nėra pilnai įrodytas. Panašiai interpretuoja ir Zhan [32], kuris teigia, jog tai atsiranda dėl elektrodų poliarizacijos. Šio autoriaus gauti eksperimentiniai rezultatai buvo panašūs į pateiktus 3.4.1 paveiksle, kadangi elektrodo pusapskritimio skilimas yra matomas, pradėdant nuo kHz ir baigiant labai mažu dažniu.



3.4.3 pav. 20 SDC impedanso spektrai, esant 232 °C, 405 °C, 638 °C ir 789 °C temperatūroms

Palyginus 10 ir 20 SDC impedanso spektrus, galima teigti, jog spektrai yra panašūs savo išvaizda, tačiau tokie pasiskirstymai 20 SDC bandinyje yra gaunami, esant mažesnei temperatūrai nei, kad 10 SDC. Verta paminėti, jog esant didesnei samario koncentracijai visame junginyje, tiek realioji, tiek menamoji varžos dalys yra didesnės nei, kad 10 SDC. Esant 405 °C temperatūrai, grūdelių ribas atitinkanti dalis yra mažesnė nei, kad 10 SDC atveju, kur ji ryškiai matosi. Temperatūrai pakilus iki 638 °C, elektrodo pusapskritimis palaipsniui įgauna ovalo formą, o jam skylant, susiformuoja du, nevienodo didumo pusapskritimiai.



3.4.4 pav. 30 SDC impedanso spektrai, esant 230 °C, 400 °C, 615 °C ir 770 °C temperatūroms

3.4.4 paveiksle yra parodyti 30 SDC bandinio impedanso spektrai, kuriuose yra pastebima tendencija, jog dar daugiau padidinus samario koncentraciją visame junginyje, realioji bei menamoji varžos dalys sumažėjo, lyginant su 10 ir 20 SDC bandiniais. Spektrų pavidalas irgi yra skirtingas. Esant 230 °C temperatūrai, grūdelius apibūdinantis pusapskritimis yra vizualiai matomas, tačiau grūdelių ribų sritis yra labai nedidelė, tad galima teigti, jog ribų varža ženkliai sumažėjo. Pereinant prie 400 °C temperatūros, grūdelių ribas apibūdinanti sritis puikiai matosi bei turi aštrų pavidalą, tačiau elektrodo pusapskritimis, esant 615 °C temperatūrai, vėl tampa nelijinės priklausomybės. Paskutiniuoju atveju yra matoma, jog elektrodo struktūroje dominuoja vienas procesas, kadangi 5 dalyje parodytas pusapskritimis yra ženkliai mažesnis už 4 dalį.

Išanalizavus 10, 20, 30 SDC bandinių impedanso spektrus, buvo įvertinti bandinių geometriniai parametrai, kurie yra pateikiami 2.4.2.2 lentelėje. Iš to seka, jog norint nubrėžti Arenijaus kreives, reikia įvertinti geometrinį faktorių G , kuris yra lygus:

$$G = \frac{l}{p \cdot a}; \quad (3.3.1)$$

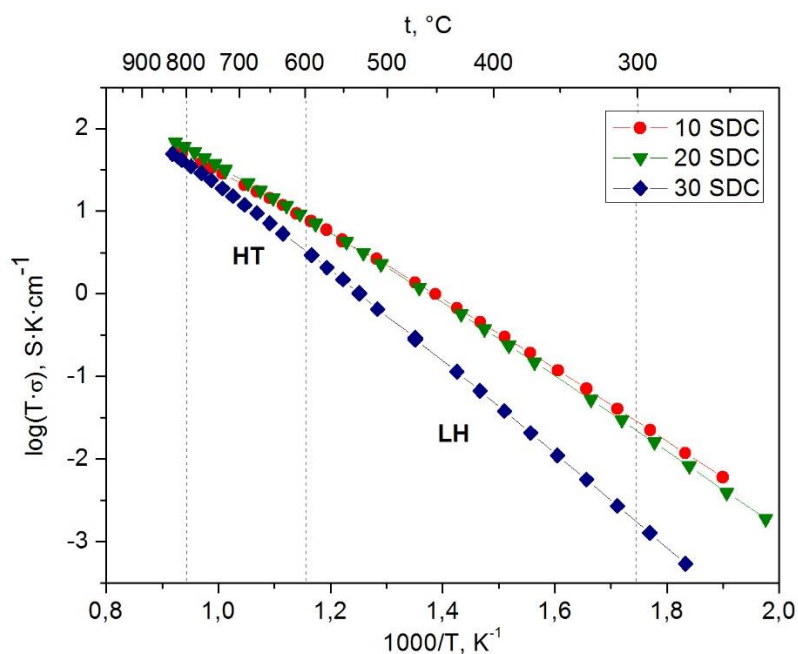
čia l – bandinio ilgis, p – bandinio plotis, a – bandinio aukštis.

Geometrinio faktoriaus išraiškos yra pateikiamos 3.4.1 lentelėje.

3.4.1 lentelė. Geometrinio faktoriaus išraiškos

Bandiniai	10 SDC	20 SDC	30 SDC
G, cm^{-1}	5,75	8,28	5,41

Apskaičiavus geometrinę faktorių visiems trims bandiniams buvo nubraižytos Arenijaus kreivės, kurios yra pateikiamos 3.4.4 paveiksle.



3.4.5 pav. 10, 20, 30 SDC bandinių Arenijaus kreivės

Paveiksle yra pateikiama bendro laidumo priklausomybė nuo temperatūros. Matome, jog visi trys atvejai pasižymi beveik linijiniu pasiskirstymu ir tai parodo, kad elektrolitas elgiasi kaip joninis laidininkas. 10 SDC atveju yra matomas nežymus kalnelis ties 470 °C temperatūra. Visos kreivės yra beveik panašios, išskyrus tai, jog žymesnis kalnelis bei poslinkis nuo 10 ir 20 SDC bandinių pasirodo, esant didesnei samario koncentracijai visame junginyje, tai yra 30 SDC bandinyje. Taip gali atsitikti dėl to, jog 30 SDC bandinyje atsirado terminių defektų ir taip atsitiko dėl grūdelių ribų daromo efekto. Panašūs rezultatai yra pateikiami Zhan [32] straipsnyje.

Pasinaudojus „Arrhenius“ programa, buvo įvertintos bendrosios aktyvacijos energijos ΔE_{bendra} vertės aukštų (HT) ir žemų (LT) temperatūrų ruožuose. Rezultatai yra pateikiami 3.3.2 lentelėje.

3.4.2 lentelė. Bendrosios aktyvacijos energijos ir laidžio išraiškos

Bandiniai	10 SDC		20 SDC		30 SDC	
Temperatūros ruožas	LT	HT	LT	HT	LT	HT
$\Delta E_{bendra}, eV$	0,86	0,75	0,91	0,78	1,12	0,97
$\sigma, S/cm$	$4,6 \cdot 10^{-2}$		$5,2 \cdot 10^{-2}$		$5,1 \cdot 10^{-2}$	

Iš lentelėje pateiktų duomenų, galima daryti prielaidą, jog didėjant samario kiekiui visame junginyje, bendroji aktyvacijos energija didėja (nuo 0,86 eV 10 SDC atveju iki 1,12 eV 30 SDC atveju). Verta paminėti, jog visais atvejais buvo gauta, kad bendroji aktyvacijos energija yra didesnė žemų temperatūrų ruože, lyginant su aukštomis temperatūromis. Panašias bendrosios aktyvacijos energijos išraiškas gauna ir Zhan [32]. Esant žemų temperatūrų ruože, reikalinga didelė aktyvacijos energija, kad galėtų migruoti deguonies molekulės. Padidinus temperatūrą, aktyvacijos energija visais atvejais sumažėja, kadangi deguonies molekulių kinetinė energija padidėja, tad molekulių migracija paspartėja, tai sąlygoja, jog SDC struktūros pasižymi geresnėmis laidumo savybėmis aukštų temperatūrų ruože.

Buvo pastebėta, jog lyginant laidį, esant 750 °C darbinėje temperatūroje, 20 SDC bandinys turėjo patį didžiausią laidį, tai yra $5,2 \cdot 10^{-2} S/cm$, tačiau ši vertė buvo 0,9 S/cm mažesnė, nei, kad gauta Kaur [34].

Išvados

1. Apžvelgus mokslinę literatūrą, buvo priimta išvada, kad norint suformuoti našiai veikiančią prietaisą, reiktų panaudoti didelį joninį laidumą turinčią medžiagą (cerio oksidas, modifikuotas samario oksidu, pasižymi $6,1 \cdot 10^{-2}$ S/cm joniniu laidžiu, esant 750 °C temperatūrai [34]).
2. Glicino nitrato išdeginimo sintezė nereikalavo didelių kaštų, kadangi jai reikėjo tik tai panaudoti samario ir cerio nitratus heksahidratus, glicino nitrata ir distiliuotą vandenį, procesas netruko nei pusantros valandos.
3. Įvairių koncentracijų cerio oksido milteliai, modifikuoti samario oksidu, ($\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ $x = 10, 20, 30$ mol·%) buvo suformuoti, naudojant glicino nitrato išdeginimo sintezę.
4. Tikslingai parinkti parametrai (kaitinimo temperatūra – 1200 °C, mechaninio presavimo įrenginio slėgis – 4 MPa, izostatinio presavimo slėgiai 49 MPa bei 441 MPa) leido suformuoti mechaniškai stabilias tiriamų junginių tabletes.
5. Impedanso spektroskopijos rezultatai parodė, kad visi bandiniai pasižymi keturiais skirtingais spektrų pavidalais, kur esant temperatūrai artimai ar viršijančiai 800 °C, elektrodo sritis skyla į du pusapskritimus dėl jame vykstančių skirtingų procesų, didėjant samario koncentracijai junginyje, bendroji aktyvacijos energija didėjo nuo 0,86 eV iki 1,12 eV, o didžiausias laidis ($5,2 \cdot 10^{-2}$ S/cm) pastebėtas, kai x yra lygus 0,2.
6. Rentgeno spindulių difrakcijos matavimai parodė, jog esant 800 °C kaitinimo temperatūrai, struktūra pilnai susikristalizuoja į kubinę fluorito tipo gardelę, o struktūriniai, cheminės kompozicijos bei terminės analizės rezultatai parodė, jog esant 800 °C temperatūrai ar daugiau, iš struktūros pilnai pasišalina nereikalingos organinės priemaišos.

Rekomendacijos

Norint suformuoti mechaniškai stabilias SDC elektrolito struktūras, reikia neviršyti 1200 °C temperatūros, kadangi esant didesnei temperatūrai, tokiame junginyje įvyksta faziniai virsmai, keičiasi bandinių spalva, taipogi atsiranda daug įtrūkimų bei naudoti alkoholio grupės rišiklius, nes be papildomų cheminių junginių, tokios struktūros nėra imlios mechaniniam presavimui, dažnai sutrūksta, tad geriau panaudoti 1 lašelį poli-etilenglikolio bei 4 šaukštelių etanolio (masė turi būti panaši į košę, ne per skysta, ne per tiršta, jeigu reikia, galima įdėti daugiau šaukštelių etanolio). Šie junginiai išdega, esant 500 °C, tad jie nepažeidžia ir neiškreipia struktūros. Yra rekomenduojama atlikti ir izostatinį presavimą aliejumi, kadangi mechaniškai supresuotos tabletės įgaus tam tikrą atsparumą, kai bus kaitinamos aukštoje 1200 °C temperatūroje.

Rekomenduotina tabletę pjaustyti į stačiakampio formą arba tiesiog poliruoti (jeigu nesate tikri dėl bandinio stabilumo), kadangi stačiakampio formos bandiniams yra lengviau skaičiuoti geometrinį parametą ir nubrėžti Arenijaus kreives.

Yra patartina atlikti elektrocheminę impedanso spektroskopiją ilgesnį laiką, matuojant nuo kambario temperatūros iki 850 °C kas 20 °C ir vykdant temperatūros stabilizaciją kas 5 minutes. Tokia pačia kryptimi bandinį aušinant, vėl kaitinant ir vėl aušinant, kadangi bandinys nepatirs įtempių ir jį bus galima naudoti toliau.

Projekto rezultatų pristatymas konferencijose

2018-05-23 Žodinis pranešimas: A. Stankevičiūtė, F. Kalyk, G. Budrytė, A. Abakevičienė. Study of glycine nitrate precursor method for the combustion synthesis of samarium-doped ceria // Cyseni 2018, 15th International Conference of Young Scientists on Energy Issues, May 23-25, 2018, Lithuanian Energy Institute, Kaunas, Lithuania.

2017-10-05 Stendinis pranešimas: A. Stankevičiūtė, F. Kalyk, G. Budrytė, A. Abakevičienė. Synthesis and properties of samaria-doped ceria nanopowders prepared by glycine nitrate combustion method // Lietuvos Nacionalinė Fizikos konferencija, October 4-6, 2017, Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius, Lithuania.

2017-09-18 Stendinis pranešimas: A. Stankevičiūtė, F. Kalyk, G. Budrytė, A. Abakevičienė. Combustion Synthesis and Characterization of Samaria-doped Ceria Electrolyte for IT-SOFCs // E-MRS Fall Meeting 2017, September 18-21, 2017, Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland.

Padėkos

Pirmiausia, norėčiau padėkoti savo darbo vadovei doc. dr. Brigitai Abakevičienei už tai, jog mane supažindino su kuro elementų technologijomis, leido pasirinkti įdomią temą, ją vystyti. Darbo vadovė rengė įdomias bei produktyvias konsultacijas, mokė dirbti su įvairia analitine įranga, parodė, kaip atlikti išdeginimo sintezę, konsultavo įvairiais su baigiamuoju darbu susijusiais klausimais.

Taipogi, norėčiau padėkoti prof. dr hab. Franciszek Krok, dr. Marzena Leszczyńska-Redek bei visai Kieto kūno jonikos mokslinei grupei iš Varšuvos technologijos universiteto už tai, jog galėjau atlikti SDC struktūrų impedanso ir rentgeno spindulių difrakcijos matavimus bei įsisavinti tablečių presavimo metodiką. Pastarieji nuolat konsultavo reikiamaiais klausimais, padėjo įsisavinti bei išmokyti dirbti su impedanso spektroskopija.

Taip pat noriu padėkoti KTU Medžiagų mokslo instituto direktoriui prof. hab. dr. Sigitui Tamulevičiui, jog leido naudotis instituto turima įranga bei dr. Tomui Tamulevičiui, jog atliko skenuojančios elektronų mikroskopijos bei rentgeno spindulių energijos dispersinės spektroskopijos matavimus.

Literatūros sąrašas

1. BAGOSTSKY, Vladimir S. *Fuel Cells: Problems and Solutions*. Second Edition. New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., Publications, 2012. ISBN 978-1-118-08756-5.
2. *FLY LONGER, FLY FURTHER, ACHIEVE MORE: Intelligent Energy* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2018-02-05]. Prieiga per: <http://www.intelligent-energy.com/interdrone/>
3. EG&G Technical Services Inc. & U.S. Department of Energy. *Fuel Cell Handbook*. Seventh Edition. Morgantown: National Energy Technology Laboratory, 2016. ISBN 9781365101137.
4. SCOTT, K. and A. K. SHUKLA. Polymer electrolyte membrane fuel cells: Principles and advances. *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology*. Dordrech: Iwer Academic Publishers, 2004, vol. 3, no. 3, pp. 273-280. Prieiga per doi: 10.1007/s11157-004-6884-z.
5. WANG, Yun ir kiti. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2011, vol. 88, no. 4, pp. 981-1007. Prieiga per doi: 10.1016/j.apenergy.2010.09.030.
6. OHTA, Tokio. *Energy Carriers and Conversion System: Encyclopedia of Life Support Systems*. Oxford: Eols Publisher Co, Ltd., 2009. ISBN 978-1-84826-930-9.
7. VAGHARI, Hamideh ir kiti. Recent advances in application of chitosan in fuel cells. *Sustainable Chemical Processes*. London: Springer, 2013, vol. 1, no. 16, pp. 1-16. Prieiga per doi: 10.1186/2043-7129-1-16.
8. RAO, Ashok. *Sustainable Energy Conversion for Electricity and CoProducts: Principles, Technologies and Equipment*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015. ISBN 978-1118396629.
9. RASHAD, Alaa Adnan ir kiti. Hydrogen in fuel cells: An overview of promotions and demotions. *Interdisciplinary Journal of Chemistry*. Open access text, 2017, vol. 2, no. 2, pp. 1-6. Prieiga per doi: 10.15761/IJC.1000119.
10. MCPHAIL, Stephen J., Viviana CIGOLOTTI and Angelo MORENO. *Fuel Cells in the Waste-to-Energy Chain: Distributed Generation Through Non-Conventional Fuels and Fuel Cells*. London: Springer-Verlag, 2012. ISBN 978-1-4471-2638-2.
11. NI, Meng. The effect of electrolyte type on performance of solid oxide fuel cells running on hydrocarbon fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*. London: Elsevier Ltd., 2013, vol. 38, no. 6, pp. 2846-2858. Prieiga per doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.055.
12. *POLARIZATION OF MATERIALS: Electronic Properties of Materials* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2018-02-07]. Prieiga per: <http://electrons.wikidot.com/polarization-of-ceramic-materials>

13. GAO, Zhan ir kiti. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells. *Energy & Environmental Science*. London: The Royal Society of Chemistry, 2016, vol. 9, no. 5, pp. 1602-1644. Prieiga per doi: 10.1039/C5EE03858H.
14. BRETT, Daniel J. L. ir kiti. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chemical Society Reviews*. London: The Royal Chemical Society, 2008, vol. 37, no. 8, pp. 1568-1578. Prieiga per doi: 10.1039/B612060C.
15. FEDUSKA, W. and A. O. ISENBERG. High-temperature solid oxide fuel cell — technical status. *Journal of Power Sources*. Lausanne: Elsevier B.V., 1983, vol. 10, no. 1, pp. 89-102. Prieiga per doi: 10.1016/0378-7753(83)80009-3.
16. ONG, B. C, S. K. KAMARUDIN and S. BASRI. Direct liquid fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. Coral Gables: Elsevier Ltd., 2017, vol. 42, no. 15, pp. 10142-10157. Prieiga per doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.117.
17. *RISPER-CONSTRUCTION-ELECTRICAL-FUTURE-FUEL CELLS: Enterprise robotics* [interaktyvus]. 2009 [žiūrėta 2018-02-08]. Prieiga per: http://www.enterpriserobotis.com/E-R_D-etails.asp?ID=735
18. *BACKGROUND: NaturalGas.org* [interaktyvus]. 2011 [žiūrėta 2018-02-08]. Prieiga per: <https://web.archive.org/web/20110101063224/http://naturalgas.org/overview/background.asp>
19. BADWAL, S. P. S. Stability of solid oxide fuel cell components. *Solid State Ionics*. Elsevier B.V., 2001, vol. 143, no. 1, pp. 39-46. Prieiga per doi: 10.1016/S0167-2738(01)00831-1.
20. ANTUNES, Rui, Janusz JEWULSKI and Tomasz GOLEC. Full Parametric Characterization of LSM/LSM-YSZ Cathodes by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*. New York: American Society of Mechanical Engineers, 2013, vol. 11, no. 1, pp. 011007-1-7. Prieiga per doi: 10.1115/1.4025533.
21. SHAIKH, Shabana P. S., Andanastuti MUCHTAR and Mahendra R. SOMALU. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd., 2015, vol. 51, pp. 1-8. Prieiga per doi: 10.1016/j.rser.2015.05.069.
22. CHEN, Gang ir kiti. Performance of cathode-supported SOFC with Ni_{0.5}Cu_{0.5}-CGO anode operated in humidified hydrogen and in low-concentration dry methane. *Journal of Solid State Electrochemistry*. Springer-Verlag, 2012, vol. 16, no. 6, pp. 2071-2077. Prieiga per doi: 10.1007/s10008-011-1615-1.
23. MAH, Joelle C. W. ir kiti. Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd., 2017, vol. 42, no. 14, pp. 9219-9229. Prieiga per doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.195.

24. *CHROMIUM: Plansee* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2018-02-08]. Prieiga per: <https://www.plan-see.com/en/materials/chromium.html>
25. FERGUS, Jeffrey W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. Elsevier B. V., 2006, vol. 162, no. 1, pp. 30-40. Prieiga per doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.062.
26. BISWAS, Mridula and Krishna Chaitanya SADANALA. Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cell. *Journal of Powder Metallurgy & Mining*. Omics International, 2013, vol. 2, no. 4, pp. 100117-1-6. Prieiga per doi: 10.4172/2168-9806.1000117.
27. PEI, Kai ir kiti. Detonation nanodiamond introduced into samarium doped ceria electrolyte improving performance of solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*. Elsevier B. V., 2017, vol. 342, pp. 515-520. Prieiga per doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.051.
28. XIN, Xianshuang ir kiti. Fabrication of dense YSZ electrolyte membranes by a modified dry-pressing using nanocrystalline powder. *Journal of Material Chemistry*. The Royal Chemical Society, 2007, vol. 17, pp. 1627-1630. Prieiga per doi: 10.1039/B615548K.
29. NGUYEN, Han ir kiti. Experimental and Computational Evaluation of a Sodium-Rich Anti-Perovskite for Solid State Electrolytes. *Journal of Electrochemical Society*. Electrochemical Society, 2016, vol. 163, no. 2, pp. A2165-A2171. Prieiga per doi: 10.1149/2.0091610je.
30. SUN, Chunwen, Hong LI ir Liquan CHEN. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy & Environmental Science*. The Royal Society of Chemistry, 2012, vol. 5, pp. 8475-8505. Prieiga per doi: 10.1039/c2ee22310d.
31. *CRYSTALLITE, GRAIN, POLYCRYSTAL AND POWDER: Safari books online* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2018-02-12]. Prieiga per: https://www.safaribooksonline.com/library/view/combined-analysis/9781118622643/Text/07_chapter1.xhtml
32. ZHAN, Zhongliang ir kiti. AC Impedance Investigation of Samarium-Doped Ceria. *Journal of The Electrochemical Society*. The Electrochemical Society, 2001, vol. 148, no. 5, pp. A427-A432. Prieiga per doi: 10.1149/1.1359198.
33. GUHL, Hannes ir kiti. Structural and electronic properties of $\Sigma 7$ grain boundaries in α -Al₂O₃. *Acta Materialia*. Elsevier Ltd., 2015, vol. 99, pp. 16-28. Prieiga per doi: /10.1016/j.actamat.2015.07.042.
34. KAUR, Gurbinger. *Solid Oxide Fuel Cell Components: Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals*. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-25596-5.
35. ŽIVKOVIĆ, Lj. S. ir kiti. Samarium-Doped Ceria Nanostructured Thin Films Grown on FTO Glass by Electrodeposition. *ACTA PHYSICA POLONICA A*. Material Research Society of Serbia, 2011, vol. 120, no. 2, pp. 298-302. Prieiga per doi: 10.12693/APhysPolA.120.298.
36. LACKNER, Maximilian. *Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials*. Vienna: Betham Books, 2010. ISBN 978-1-60805-656-9.

37. ROSA, Roberto, Chiara PONZONI ir Christina LEONELLI. Direct Energy Supply to the Reaction Mixture during Microwave-Assisted Hydrothermal and Combustion Synthesis of Inorganic Materials. *Inorganics*. Basel: MDPI AG, 2014, vol. 2, no. 2, pp. 191-210. Prieiga per doi: 10.3390/inorganics2020191.
38. PATIL, B. B. ir S. BASU. Effect of Glycine-Nitrate Ratio on SDC Nano-Powder Synthesized by Glycine Nitrate Combustion Synthesis. *Journal of Information, Knowledge and Research in Mechanical Engineering*. New Dehli: Ashokrao Mane Group of Institutions, 2010, vol. 3, no. 2, pp. 619-624. ISSN 0975-668X.
39. HUÍZAR-FÉLIX, A. M. ir kiti. Sol-gel based Pechini method synthesis and characterisation of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite $0.1 \leq x \leq 0.5$. *Powder Technology*. Elsevier B. V., 2012, vol. 229, pp. 290-293. Prieiga per doi: 10.1016/j.powtec.2012.06.057.
40. ANTOINETTE, Morris Marieli ir kiti. Experimental charge density distribution and its correlation to structural and optical properties of Sm^{3+} doped Nd_2O_3 nanophosphors. *Journal of Rare Earths*. Elsevier B. V., 2017, vol. 35, pp. 1102-1114. Prieiga per doi: 10.1016/j.jre.2017.04.006.
41. BRINKER, C. ir George SCHERER. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1st edition. Academic Press, 2013. ISBN 9780080571034.
42. RA, Martin ir kiti. Characterizing the hierarchical structures of bioactive sol-gel silicate glass and hybrid scaffolds for bone regeneration. *Philosophical Transactions of the Royal Society A Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. The Royal Society Publishing, 2012, vol. 370, no. 1963, pp. 1422-1443. Prieiga per doi: 10.1098/rsta.2011.0308.
43. FU, Yen-Pei, Shaw-Bing WEN ir Chi-Hua LU. Preparation and Characterization of Samaria-Doped Ceria Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Inc., 2008, vol. 91, no. 1, pp. 127-131. Prieiga per doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01923.x.
44. ZHU, Yifeng ir kiti. Efficient synthesis of 2,5-dihydroxymethylfuran and 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural using mineral-derived Cu catalysts as versatile catalysts. *Catalysis Science & Technology*. The Royal Chemical Society, 2015, vol. 5, pp. 4208-4217. Prieiga per doi: 10.1039/C5CY00700C.
45. FARUK ÖKSÜZÖMER, M.A. ir kiti. Microstructure and ionic conductivity properties of gadolinia doped ceria ($\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$) electrolytes for intermediate temperature SOFCs prepared by the polyol method. *Ceramics International*. Elsevier Ltd., 2013, vol. 39, no. 7, pp. 7305-7315. Prieiga per doi: 10.1016/j.ceramint.2013.02.069.

46. BHATTARAI, Nabraj ir kiti. Advanced Electron Microscopy in the Study of Multimetallic Nanoparticles. In: *Advanced Transmission Electron Microscopy*. Springer, 2015. ISBN 978-3-319-15176-2.
47. COLES-ALDRIDGE, Alice V. Ir Richard T. BAKER. Ionic conductivity in multiply substituted ceria-based electrolytes. *Solid State Ionics*. Elsevier B. V., 2018, vol. 316, pp. 9-19. Prieiga per doi: 10.1016/j.ssi.2017.12.013.
48. TANIGUCHI, Takaaki ir kiti. Aqueous Route to Size-Controlled and Doped Organophilic Ceria Nanocrystals. *Crystal Growth Design*. American Chemical Society, 2008, vol. 8, no. 10, pp. 3725-3730. Prieiga per doi: 10.1021/cg800363w.
49. BIESUZ, Mattia ir kiti. Rapid densification of Samarium-doped Ceria ceramic with nanometric grain size at 900–1100°C. *Materials Letters*. Elsevier B.V., 2017, vol. 190, pp. 17-19. Prieiga per doi: 10.1016/j.matlet.2016.12.132.
50. SINGH, K. ir kiti. Low temperature processing of dense samarium-doped CeO₂ ceramics: sintering and intermediate temperature ionic conductivity. *Ionics*. Springer International Publishing AG, 2007, vol. 13, no. 6, pp. 429-434. Prieiga per doi: 10.1007/s11581-007-0123-x.
51. PENG, Ranran ir kiti. Sintering and electrical properties of (CeO₂)_{0.8}(Sm₂O₃)_{0.1} powders prepared by glycine–nitrate process. *Materials Letters*. Elsevier B.V., 2002, vol. 56, no. 6, pp. 1043-1047. Prieiga per doi: 10.1016/S0167-577X(02)00673-0.
52. WASEDA, Yoshio, Eiichiro MATSUBARA ir Kozo SHINODA. *X-Ray Diffraction Crystallography*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. ISBN 978-3-642-16634-1.
53. EWALD, P. P. *Fifty Years of X-Ray Diffraction*. Netherlands: Springer, 1962. ISBN 978-1-4615-9963-0.
54. *X-RAY DIFFRACTION: X-Ray Crystallography* [interaktyvus]. 2016 [žiūrėta 2018-03-15]. Prieiga per: <https://www.stolaf.edu/people/hansonr/mo/diffract.html>
55. LENG, Yang. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2008. ISBN 978-0-4708-2298-2.
56. *EMPYREAN: Malvern Pananalytical* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2018-03-15]. Prieiga per: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/empyrean-range/empyrean/index.html>
57. EGERTON, Ray F. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. United States of America: Springer, 2005. ISBN 978-0387-25800-0.
58. *MICROSCOPY: Canadian Centre for Welding + Joining* [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2018-03-15]. Prieiga per: <https://sites.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/>
59. EDAX. *Energy Dispersive Spectroscopy: Manual*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., 2015.

60. *SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): Geometrical Instrumentation and Analysis* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2018-03-15]. Prieiga per: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
61. *SEM: SKENUOJANTIS ELEKTRONINIS MIKROSKOPAS QUANTA200FEG: KTU Medžiagų mokslo institutas* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2018-03-15]. Prieiga per: <https://apcis.ktu.edu/MMI/lt/site/katalogas?more=6737>
62. LASIA, Andrzej. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. New York: Springer-Verlag, 2014. ISBN 978-1-4614-8932-0.
63. MARTIN, Peter M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Third Edition. Elsevier Inc, 2010. ISBN 978-0-8155-2031-3.
64. *1255B FREQUENCY RESPONSE ANALYZER: AMETEK Scientific Instruments* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2018-03-19]. Prieiga per: <http://www.ameteks.com/products/frequency-response-analyzers/1255b-frequency-response-analyzer>
65. *THERMOGRAVIMETRICAL ANALYSIS: NPTEL* [interaktyvus]. 2016 [žiūrėta 2018-03-17]. Prieiga per: <http://nptel.ac.in/courses/115103030/23>
66. *TGA 400 SYSTEM: PerkinElmer For the Better* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2018-05-07]. Prieiga per: <http://www.perkinelmer.com/product/tga-4000-system-100-240v-50-60hzn537-0210>
67. U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE/ NATIONAL BUREAU OF STANDARDS. NBS Monograph 25-section 18. *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*. Washington DC, National Bureau of Standards, 1981.
68. KULKARNI, Shrikant, Siddhartha DUTTAGUPTA and Girish PHATAK. Study of glycine nitrate precursor method for the synthesis of gadolinium doped ceria ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.90}$) as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Royal Society of Chemistry Advances*. Royal Society of Chemistry, 2014, vol. 4, pp. 46602-46612. Prieiga per doi: 10.1039/c4ra06602b.
69. ARABACI, A. and Ö. Serin. Characteristics of Samaria-Doped Ceria Prepared by Pechini Method. *Acta Physica Polica A: Special issue of the International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN 2014)*. 2015, vol. 128, no. 2-B, pp. B-118-121. Prieiga per doi: 10.12693/APhysPolA.128.B-118.
70. BHOSALE, A. G. ir kiti. Relaxation studies of bulk samarium doped ceria electrolyte. *Ionics*. Springer-Verlag, 2011, vol. 17, pp. 61-68. Prieiga per doi: 10.1007/s11581-010-0483-5.
71. MORRIS, V. N. ir kiti. Lattice Constant Dependence on Particle Size for Bulk and Doped Ceria prepared from a Citrate Sol-Gel. *NSTI-Nanotech*. NSTI, 2006, vol. 1, pp. 505-508. ISBN 0-9767985-6-5.

72. WANG, Sea-Fue ir kiti. Characterization of samarium-doped ceria powders prepared by hydrothermal synthesis for use in solid state oxide fuel cells. *Journal of Materials Research and Technology*. Elsevier Editora Ltda, 2013, vol. 2, no. 2, pp. 141-148. Prieiga per doi: 10.1016/j.jmrt.2013.01.004.
73. RAMESH, S. and C. WISHNUVARDHAN REDDY. Electrical Properties of Co-Doped Ceria Electrolyte $\text{Ce}_{0.8-x}\text{Gd}_{0.2}\text{Sr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$). *Acta Physica Polonica A*. Polish Academy of Sciences, 2009, vol. 115, no. 5, pp. 909-913. ISSN 1898-794X.
74. SHARMA, J., M. VASHISHTHA and D. O. SHAH. Crystallite Size Dependence on Structural Parameters and Photocatalytic Activity of Microemulsion Mediated Synthesized ZnO Nanoparticles Annealed at Different Temperatures. *Global Journal of Science Frontier Research: B Chemistry*. USA: Global Journals Inc., 2014, vol. 14, no. 5-B, pp. 19-31. ISSN 0975-5896.
75. PALNEEDI, Haribalu ir kiti. Effect of fuel-to-nitrate ratio on the powder characteristics of nanosized CeO_2 synthesized by mixed fuel combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier B.V., 2011, vol. 509, no. 41, pp. 9912-9918. Prieiga per doi: 10.1016/j.jallcom.2011.07.087.
76. ZARKOV, Aleksej ir kiti. Synthesis of nanocrystalline gadolinium doped ceria via sol-gel combustion and sol-gel synthesis routes. *Ceramics International*. Elsevier Ltd., 2016, vol. 42, no. 3, pp. 3972-3988. Prieiga per doi: 10.1016/j.ceramint.2015.11.066.
77. ARABACI, Aliye. Investigation of Microstructural Properties of $\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ powders. In: *International Multidisciplinary Microscopy Congress*. Springer, 2014, pp. 165-170. ISBN 978-3-319-04638-9.
78. MANGALARAJA, R. V. ir kiti. Synthesis and characterization of Gd^{3+} and Sm^{3+} ion doped ceria electrolytes through an in-situ sulphated combustion technique. *Journal of Ceramic Processing Research*. Hanyang University Press, 2012, vol. 13, no. 1, pp. 15-22. ISSN 1229-9162.
79. SINGH, V. ir kiti. Effect of submicron grains on ionic conductivity of nanocrystalline doped ceria. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publishers, 2010, vol. 10, no. 10, pp. 6495-503. ISSN 1533-4880.
80. KARACA, Tuba, Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ and M. FARUK ÖKSÜZÖMER. Synthesis of nanocrystalline samarium-doped CeO_2 (SDC) powders as a solid electrolyte by using a simple solvothermal route. *Ceramics International*. Elsevier Ltd., 2010, vol. 36, no. 3, pp. 1101-1107. Prieiga per doi: 10.1016/j.ceramint.2009.12.005.

81. PENG, C, Y. N. LIU and Y. X. ZHENG. Nitrate–citrate combustion synthesis and properties of $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ solid solutions. *Materials Science Communications*. Elsevier B. V., 2003, vol. 82, pp. 509-514. Prieiga per doi: 10.1016/S0254-0584(03)00371-7.
82. JAOUDE, M. Abi ir kiti. Synthesis and properties of 1D Sm-doped CeO_2 composite nanofibers fabricated using a coupled electrospinning and sol–gel methodology. *Ceramics International*. Elsevier Ltd., 2016, vol. 42, no. 9, pp. 10734-10744. Prieiga per doi: 10.1016/j.ceramint.2016.03.197.
83. GREEN, Robert David, Stuart ADLER and Chung Chiun LIU. Carbon Dioxide Reduction on Gadolinia-Doped Ceria Cathodes. *Solid State Ionics*. Elsevier, 2008, vol. 179, no. 17, pp. 647-660. Prieiga per doi: 10.1016/j.ssi.2008.04.024.
84. ZHANG, Lei ir kiti. A study of gadolinia-doped ceria electrolyte by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*. Elsevier B. V., 2014, vol. 247, pp. 947-960. Prieiga per doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.036.
85. HUANG, Qiu-An, Mingfei LIU and Meilin LIU. Impedance Spectroscopy Study of an SDC-based SOFC with High Open Circuit Voltage. *Electrochimica Acta*. Elsevier Ltd., 2014, vol. 177, pp. 227-236. Prieiga per doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.065.