



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

Imię i Nazwisko autora rozprawy: Bartosz Kamecki

Dyscyplina naukowa: Inżynieria Materiałowa

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

Tytuł rozprawy w języku polskim: Nanokrystaliczne warstwy ceramiczne otrzymywane metodą pirolizy aerozolowej w tlenkowych ogniwach paliwowych

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Nanocrystalline ceramic layers for solid oxide fuel cells deposited by spray pyrolysis technique

Promotor	Promotor pomocniczy
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
dr hab. inż. Sebastian Molin	dr hab. inż. Jakub Karczewski

Gdańsk 2023r.

## OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Bartosz Kamecki

Ja, niżej podpisany(a), oświadczam, iż jestem świadomy(a), że zgodnie z przepisem art. 27 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t.j. Dz.U. z 2021 poz. 1062), uczelnia może korzystać z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

Nanokrystaliczne warstwy ceramiczne otrzymywane metodą pirolizy aerozolowej w tlenkowych ogniwach paliwowych

do prowadzenia badań naukowych lub w celach dydaktycznych.<sup>1</sup>

Świadomy(a) odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2021.478 t.j.), a także odpowiedzialności cywilnoprawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem dr. hab. inż. Sebastianem Molinem i promotorem pomocniczym dr. hab. inż. Jakubem Karczewskim.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami, zgodnie z przepisem art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia .....

.....  
*podpis doktoranta*

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam zgodę na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej.

Gdańsk, dnia .....

.....  
*podpis doktoranta*

<sup>1</sup> Art. 27. 1. Instytucje oświatowe oraz podmioty, o których mowa w art. 7 ust. 1 pkt 1, 2 i 4–8 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, mogą na potrzeby zilustrowania treści przekazywanych w celach dydaktycznych lub w celu prowadzenia działalności naukowej korzystać z rozpowszechnionych utworów w oryginale i w tłumaczeniu oraz zwielokrotnić w tym celu rozpowszechnione drobne utwory lub fragmenty większych utworów.

2. W przypadku publicznego udostępniania utworów w taki sposób, aby każdy mógł mieć do nich dostęp w miejscu i czasie przez siebie wybranym korzystanie, o którym mowa w ust. 1, jest dozwolone wyłącznie dla ograniczonego kręgu osób uczących się, nauczających lub prowadzących badania naukowe, zidentyfikowanych przez podmioty wymienione w ust. 1.

# ROZPRAWA DOKTORSKA

## Nanokrystaliczne warstwy ceramiczne otrzymywane metodą pirolizy aerozolowej w tlenkowych ogniwach paliwowych

mgr inż. Bartosz Kamecki

**Promotor:** dr hab. inż. Sebasitan Molin

**Promotor pomocniczy:** dr hab. inż. Jakub Karczewski

„Praca wykonana przy wsparciu grantu Fundacji  
na rzecz Nauki Polskiej – POIR.04.04.00-00-  
42E9/17-00”



„Praca wykonana przy wsparciu grantów  
Narodowego Centrum Nauki – DEC-  
2016/23/N/ST8/01249; DEC-  
2017/25/B/ST8/02275”



## WYKAZ OZNACZEŃ I SKRÓTÓW:

AFL – Active Functional Layer (pol. aktywna warstwa funkcjonalna)  
AFM – Atomic Force Microscopy (pol. mikroskopia sił atomowych),  
ALD - Atomic Layer Deposition (pol. osadzanie warstw atomowych),  
ALS – model Adler-Lane-Stelle,  
APU - Auxillary Power Unit (pol. pomocnicze jednostki zasilające),  
ASP – Aerosol spray pyrolysis (pol. piroliza aerozolowa),  
ASR<sub>pol</sub> – Area Surface Resistivity (pol. rezystancja polaryzacyjna)  
BSE – Back scattered electrons (pol. elektrony wsteczne rozproszone),  
 $C_0$  – powierzchniowe stężenie tlenu  
CCL – Current Collecting Layer (pol. warstwa kolektora prądowego)  
CGO –  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ ,  
CPE – Constant Phase Element,  
CPGO10 -  $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$ ,  
CPO -  $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$ ,  
CVD – Chemical Vapour Deposition (pol. chemiczne osadzanie z fazy gazowej),  
 $d$  – średnia wielkość krystalitów,  
 $D^*$  - współczynnik dyfuzji tlenu,  
DRT – Distribution of Relaxation Times (pol. dystrybucja czasów relaksacji),  
 $e^-$  - elektrony,  
 $E_0$  – potencjał standardowy,  
EDX/EDS – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (pol. spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii),  
EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy (pol. elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna),  
ELD – Electrolytic Deposition (pol. osadzanie elektrolityczne),  
 $E_{Nernst}$  – potencjał Nernsta,  
EPD - Electrophoretic Deposition (pol. osadzanie elektroforetyczne),  
ESD – Electrostatic spray deposition (pol. osadzanie elektrostatyczne),  
 $F$  – stała Faradaya,  
FTIR – spektroskopia Fourierowska w podczerwieni,  
FWHM ( $\beta$ ) – Full Width at half Maximum (pol. poszerzenie refleksu dyfrakcyjnego w połowie maksimum intensywności),  
 $j$  – gęstość prądu,  
 $K$  – współczynnik kształtu krystalitów,  
 $k$  – współczynnik wymiany powierzchniowej,  
LPNO –  $La_{2-x}Pr_xNiO_{4-\delta}$ ,  
LSC –  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$   
LSCF –  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ ,



LSGM -  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ ,  
 LSM -  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  
 MCO –  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ,  
 MIEC – Mixed Ionic-Electronic Conductor (pol. przewodnik o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym),  
 $n$  – liczba elektronów,  
 Ni-YSZ – kompozyt elektrody paliwowej cząstek niklu i materiału elektrolitowego YSZ,  
 $\text{O}^{2-}$  - aniony tlenowe,  
 OCV – Open Circuit Potential (pol. napięcie obwodu otwartego),  
 ORR – Oxygen Reduction Reaction (pol. reakcja redukcji tlenu),  
 OZE – odnawialne źródła energii,  
 PBC –  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ,  
 $\text{PrO}_x$  –  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  
 PVD – Physical Vapour Deposition (pol. fizyczne osadzanie z fazy gazowej),  
 $P_x$  - znormalizowane ciśnienie parcjale związku x,  
 $R$  – uniwersalna stała gazowa,  
 $R_{\text{ohmic}}$  – Rezystancja Omowa  
 RT – Room Temperature (pol. temperatura pokojowa 25°C),  
 ScSZ – tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem skandu (11 mol%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  w  $\text{ZrO}_2$ ),  
 SE – Secondary electrons (pol. elektrony wtórne),  
 SEM – Scanning Electron Microscopy (pol. skaningowy mikroskop elektronowy),  
 SFM –  $\text{SrFe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  
 SOFC - Solid Oxide Fuel Cells (pol. tlenkowe ogniwa paliwowe),  
 SP – screen-printng (pol. sitodruk),  
 SSC –  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  
 TEC – Thermal Expansion Coefficient (pol. współczynnik rozszerzalności termicznej),  
 TPB – Thriple Phase Bouduary (pol. granica trzech faz),  
 XRD – X-ray diffraction (pol. dyfrakcja rentgenowska),  
 YSZ – tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  w  $\text{ZrO}_2$ )  
 $Z_w$  – element Warburga,  
 $\alpha_a$  – współczynnik przeniesienia ładunku na anodzie,  
 $\alpha_c$  – współczynnik przeniesienia ładunku na katodzie,  
 $\epsilon$  – porowatość,  
 $\eta$  – nadpotencjał aktywacyjny,  
 $\theta$  – kąt Braga dla refleksu dyfrakcyjnego,  
 $\lambda$  – długość fali promieniowania X,  
 $\rho$  – rezystywność,  
 $\sigma$  – przewodność,  
 $\tau$  – krętość,

## STRESZCZENIE

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy badań materiałów wytwarzanych w postaci cienkich, nanokrystalicznych warstw ceramicznych metodą pirolizy aerozolowej dla zastosowań w tlenkowych ogniach paliwowych (SOFC). Badane są trzy możliwe obszary zastosowań wytwarzanych warstw tj. osadzanie powłok ochronnych na stalowych interkonektorach dostarczających gazy do elektrody tlenowej, wytwarzanie bariery ochronnej zapobiegającej dyfuzji jonów pomiędzy elektrodą tlenową, a elektrolitem oraz modyfikacja interfejsu katoda - elektrolit poprzez wprowadzenie funkcjonalnej warstwy katodowej na interfejsie. Zakres przeprowadzonych prac eksperymentalnych obejmuje wytwarzanie materiałów w postaci cienkich warstw metodą pirolizy aerozolowej, badania strukturalne metodą dyfrakcji rentgenowskiej, analizę mikrostruktury, morfologii i składu chemicznego metodami mikroskopowymi, pomiary przewodności elektrycznej i właściwości elektrochemicznych, a także badania pojedynczych ogniów paliwowych z zastosowaniem opracowanych warstw. Pierwsza część rozprawy przedstawia podstawy funkcjonowania i dotychczasowy stan wiedzy na temat ogniów paliwowych. Kolejna część pracy zawiera opis i przegląd literatury na temat metody wytwarzania warstw - pirolizy aerozolowej oraz metody eksperymentalne wykorzystywane do ich pomiaru. Główną część pracy przedstawiającą przeprowadzone badania i ich analizę stanowi zbiór sześciu publikacji opublikowanych w czasopismach: Journal of the European Ceramic Society (IF 6.364, 140 pkt MNiSW 2021), ECS Transactions, Journal of Electronic Materials (IF 2.047, 40 pkt MNiSW 2021), Advanced Materials Interfaces (IF 6.389, 100 pkt MNiSW 2021), oraz ACS Applied Materials and Interfaces (IF 10.383, 200 pkt MNiSW 2021). Końcowa część rozprawy podsumowuje wykonane badania oraz płynące z nich wnioski.

**Słowa Kluczowe:** piroliza aerololowa, ceramiczne warstwy nanokrystaliczne, tlenkowe ogniwa paliwowe,

**Dziedzina nauki i techniki (OECD):** Inżynieria Materiałowa, Powłoki i Warstwy

## ABSTRACT

This doctoral dissertation focuses on researching materials produced in form of thin, nanocrystalline ceramic layers using aerosol spray pyrolysis for applications in solid oxide fuel cells (SOFCs). Three potential areas of application for the fabricated layers are investigated, namely the deposition of protective coatings on steel interconnectors delivering gases to the oxygen electrode, the deposition of a protective barrier preventing ion diffusion between the oxygen electrode and the electrolyte, and the modification of the cathode-electrolyte interface through the introduction of a functional cathode layer at the interface. The scope of the conducted experimental work includes the fabrication of materials in the form of thin layers using aerosol spray pyrolysis, structural investigations using X-ray diffraction, microstructure, morphology and chemical composition analysis using microscopy methods, electrical conductivity measurements, electrochemical properties characterization, as well as the examination of single fuel cells with the developed layers. The first part of the dissertation presents the fundamentals of the operation and the current state of knowledge regarding to solid oxide fuel cells. The subsequent section provides a description and a literature review of the layer fabrication method - aerosol spray pyrolysis- and the experimental methods employed for their characterization. The main part of the work, presenting the conducted research and its analysis, consists of a collection of six publications published in journals such as the Journal of the European Ceramic Society (IF 6.364, 140 points according to the Polish Ministry of Science and Higher Education's 2021 list), ECS Transactions, Journal of Electronic Materials (IF 2.047, 40 points according to the Polish Ministry of Science and Higher Education's 2021 list), Advanced Materials Interfaces (IF 6.389, 100 points according to the Polish Ministry of Science and Higher Education's 2021 list), and ACS Applied Materials and Interfaces (IF 10.383, 200 points according to the Polish Ministry of Science and Higher Education's 2021 list). The final part of the dissertation summarizes the conducted research and the derived conclusions.

**Keywords:** spray pyrolysis, nanocrystalline ceramic layers, solid oxide fuel cells,

**Fields and disciplines of science (OECD):** Materials Engineering, Coatings and Layers



## SPIS TREŚCI

WYKAZ OZNACZEŃ I SKRÓTÓW:.....	4
STRESZCZENIE.....	6
ABSTRACT .....	7
SPIS TREŚCI .....	8
1. WSTĘP.....	9
1.1. Cel Pracy .....	11
1.2. Hipotezy Pracy.....	12
1.3. Zadania Badawcze .....	13
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	14
2.1. Tlenkowe Ogniw Paliwowe SOFC .....	14
2.1.1. Podstawy fizyczne funkcjonowania ogniw .....	16
2.2. Materiały dla ogniw SOFC .....	18
2.2.1. Elektrolit .....	20
2.2.2. Elektroda Paliwowa – Anoda.....	22
2.2.3. Elektroda Tlenowa – Katoda.....	24
2.2.4. Interkonektory gazowe .....	29
3. WYTWARZANIE WARSTW METODĄ PIROLIZY AEROZOLOWEJ I ICH POMIARY. ....	31
3.1. Piroliza aerozolowa w literaturze naukowej .....	31
3.2. Opis metody .....	34
3.3. Pomiary strukturalne.....	39
3.3.1. Struktura krystaliczna materiałów .....	39
3.3.2. Analiza mikrostruktury i powierzchni materiałów .....	40
3.4. Pomiary elektryczne .....	42
3.4.1. Pomiar przewodności elektrycznej cienkich warstw.....	42
3.4.2. Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (EIS).....	43
4. WYKAZ PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.....	46
4.1. Low temperature deposition of dense $MnCo_2O_4$ protective coatings for steel interconnects of solid oxide cells. ....	47
4.2. Evaluation of praseodymium and gadolinium doped ceria as a possible barrier layer material for solid oxide cells.....	53
4.3. Processing of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ barrier layers for solid oxide cells: The effect of preparation method and thickness on the interdiffusion and electrochemical performance. ....	63
4.4. Deposition and Electrical and Structural Properties of $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ Thin Films for Application in High-Temperature Electrochemical Cells.....	77
4.5. Improvement of oxygen electrode performance of intermediate temperature solid oxide cells by spray pyrolysis deposited active layers.....	93
4.6. Tuning electrochemical performance by microstructural optimization of nanocrystalline functional oxygen electrode layer for Solid Oxide Cells. ....	106
5. PODSUMOWANIE .....	122
6. LISTA OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH I DOROBK PUBLIKACYJNY DOKTORANTA.....	123
7. BIBLIOGRAFIA .....	126
8. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW .....	139





## 1. WSTĘP

Globalna transformacja energetyczna zmierza w kierunku ograniczenia zużycia konwencjonalnych, nieodnawialnych źródeł energii w postaci węgla, ropy naftowej czy gazu ziemnego, równocześnie zwiększając udział odnawialnych źródeł energii (OZE) w ogólnym bilansie energetycznym światowych gospodarek. Do źródeł energii odnawialnej uznawanych za przyjazne dla środowiska możemy zaliczyć energię geotermalną, wiatrową czy słoneczną, gdyż podczas produkcji energii elektrycznej z tych źródeł nie emitują one do atmosfery szkodliwych substancji i gazów cieplarnianych przyczyniających się do zwiększania temperatury naszej planety, a ich zasoby są niemal nieograniczone[1]. Troska o planetę sprawia, że międzynarodowe wysiłki obrwały plany ograniczenia emisji dwutlenku węgla do roku 2050 r.[2]. Na przestrzeni ostatniej dekady wyraźnie widać obrany kierunek i wysiłki na rzecz osiągnięcia wyznaczonego celu. Niemniej jednak realizacja transformacji energetycznej w kierunku ograniczenia emisji dwutlenku węgla wymaga poszukiwania, badań i rozwoju nowych technologii, które mogłyby zastąpić obecnie wykorzystywane źródła energii i sprostać narastającemu zapotrzebowaniu na energię w kolejnych dekadach czy stuleciach[3].

Energia elektryczna produkowana z wodoru jest obiecującym zasobem dla zrównoważonego rozwoju społeczeństwa i ma istotny potencjał przyspieszania procesu zwiększania skali czystej energii ze względu na brak lub znikomą emisję CO<sub>2</sub> podczas jej produkcji [4,5]. Do grupy urządzeń wytwarzających energię z wodoru należą ogniwa paliwowe wśród których zainteresowanie środowiska naukowego przyciągają Tlenkowe Ogniwa Paliwowe typu SOFC (ang. SOFC - Solid Oxide Fuel Cells) z uwagi na wysoką wydajność konwersji energii (60-85%), brak emisji zanieczyszczeń do atmosfery oraz możliwość ponownego wykorzystania wyemitowanej energii cieplnej powstałej w wyniku pracy urządzenia. Tlenkowe ogniwa paliwowe są stale rozwijane i znajdują szereg zastosowań np. w urządzeniach mobilnych, jako pomocnicze jednostki zasilające APU (ang. APU - Auxillary Power Unit), rezerwowe układy zasilające, systemy kogeneracyjne czy niewielkie elektrownie [6,7]. Wysoka wydajność ogniwa wynika głównie z wysokich temperatur (800°C - 1000°C) pracy urządzeń i zastosowania wysoce aktywnych katalitycznie materiałów elektrodowych oraz elektrolitu o wysokim przewodnictwie jonowym. Taki zakres temperatur pracy pozwala obniżyć rezystancję ogniwa poprzez zwiększenie mobilności nośników ładunków co bezpośrednio przekłada się na poprawę właściwości elektro-katalitycznych. Niestety, wysokie temperatury pracy niosą ze sobą również negatywne skutki jak np. długi czas rozruchu urządzeń, szybka degradacja elektrod, korozja wysokotemperaturowa wraz z parowaniem związków chromu ze stalowych interkonektorów, dyfuzja kationów między sąsiadującymi warstwami czy delaminacja elementów ogniwa wynikająca z nieidealnego dopasowania współczynników rozszerzalności termicznej elementów tworzących ogniwo.

Szereg problemów jest możliwy do rozwiązania poprzez obniżenie temperatury pracy ogniwa do zakresu średnich temperatur tj. 400-700 °C co pozwala zastosować tańsze materiały

do produkcji stosów ogniwi (np. tańsze stale nierdzewne), oraz spowolnić procesy degradacji. Ponadto praca ogniwa w obniżonych temperaturach otwiera drogę do modyfikacji klasycznych materiałów i zastosowania nanomateriałów, które pozwalają utrzymać wysoką wydajność ogniwi w niższych temperaturach pracy[8,9]. Jednakże obniżenie temperatury pracy ogniwi będzie prowadzić do wzrostu strat omowych wynikających z aktywowanego termicznie transportu jonów w elektrolicie.

Straty wydajności ogniwa wynikające z niższych temperatur pracy można zrekomensować poprzez ograniczenie grubości poszczególnych warstw tworzących ogniwo, w szczególności elektrolitu. Ponadto możliwe jest kontrolowanie mikrostruktury cienkich warstw co umożliwia precyzyjne dostrojenie przewodnictwa materiału poprzez wpływanie na geometrię ziaren, porowatością, rozmiarem krystalitów oraz morfologią powierzchni i grubością warstwy. Niemniej jednak klasyczne metody wytwarzania warstw ogniwi tj. odlewanie folii (ang. tape-casting), sitodruk (ang. screen-printing), napylenie zawiesiny proszku ceramicznego (ang. slurry/aerosol deposition) mają pewne ograniczenia natury fizycznej, które nie pozwalają na precyzyjną kontrolę mikrostruktury w skali nanometrycznej. W tym celu do produkcji ogniwi paliwowych wykorzystuje się dużo bardziej zaawansowane techniki nanoszenia warstw tj. fizyczne oraz chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. PVD – Physical Vapour Deposition, CVD – Chemical Vapour Deposition) czy osadzanie warstw atomowych (ang. ALD - Atomic Layer Deposition). Wymienione procesy nanoszenia warstw charakteryzują się wysoką precyzją i jakością otrzymywanych warstw jednakże są metodami wymagającymi dużego wkładu finansowego ze względu na wykorzystywane prekursory materiałów, koszt aparatury, konieczność utrzymywania warunków ultra wysokiej próżni w trakcie procesu nanoszenia, dlatego z punktu widzenia zastosowań na skalę przemysłową okazują się często nieopłacalne [10]. Konieczność optymalizacji procesu produkcji przy jednoczesnym utrzymaniu wysokiej wydajności ogniwi SOFC powoduje, że dużym zainteresowaniem cieszą się tańsze i równie precyzyjne metody osadzania cienkich i nanostrukturyzowanych warstw tj. metoda nanoszenia wirowego (ang. spin-coating), metoda zanurzeniowa (ang. dip-coating), osadzanie elektroforetyczne (ang. EPD - electrophoretic deposition), osadzanie elektrolityczne (ang. ELD – Electrolytic deposition), a także chemiczne metody oparte o osadzanie prekursorów metaloorganicznych, w tym metoda pirolizy aerozolowej (ang. ASP – Aerosol spray pyrolysis).

W niniejszej rozprawie badano możliwości wykorzystania metody pirolizy aerozolowej do wytwarzania cienkich warstw funkcjonalnych o strukturze nanokrystalicznej stosowanych w tlenkowych ogniwach paliwowych typu SOFC. Zastosowanie metody pirolizy aerozolowej pozwoliło zredukować temperaturę obróbki ciepłej ogniwi w trakcie ich produkcji, a także obniżyć temperaturę pracy do zakresu średnotemperaturowego. Korzyści płynące z zastosowania warstw wytwarzanych metodą pirolizy aerozolowej to m.in. spowolnienie procesów degradacyjnych, ochrona sąsiadujących warstw ogniwa przed dyfuzją międzyfazową oraz poprawa wydajności elektrochemicznej elektrody tlenowej poprzez wprowadzenie modyfikacji nanostrukturalnych w obrębie interfejsu elektroda tlenowa- elektrolit.

## 1.1. Cel Pracy

Prace badawcze nad warstwami wytwarzanymi metodą pirolizy aerozolowej w Laboratorium Materiałów Funkcjonalnych Politechniki Gdańskiej były prowadzone, w kolejności chronologicznej, przez dr hab. inż. Sebastiana Molina[11] (praca obroniona w 2011 roku) i kontynuowane przez dr inż. Dagmarę Grudzień[12] (z domu Szymczewską, praca obroniona w 2018 roku). Wykonane badania dotyczyły głównie wytwarzania i charakteryzacji materiałów elektrolitowych dla tlenkowych ogniwi paliwowych jak np. tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru czy domieszkowany gadolinem tlenek ceru, a w późniejszym czasie te badania zostały rozszerzone o powłoki ochronne dla stalowych interkonektorów na bazie domieszkowanego spinelu kobaltowo-manganowego czy tlenku ceru. W pracach tych zaprezentowano możliwości metody, natomiast ze względu na mnogość możliwych parametrów procesu nakładania i różnych materiałów, wiele ciekawych kwestii pozostało otwartych.

Na podstawie wcześniejszych doświadczeń jako **główny cel pracy wyznaczono zbadanie możliwości dalszego poprawienia właściwości funkcjonalnych warstw oraz ogniwi poprzez zastosowanie metody pirolizy aerozolowej oraz zbadanie ich stabilności długoterminowej**. Dodatkowo, w celu zrozumienia mechanizmów poprawy wydajności, celem pracy było zbadanie i określenie podstawowych parametrów strukturalnych, elektrycznych i elektrochemicznych w charakterystycznych warunkach pracy dla wytworzonych materiałów.

Kontynuacja prac prowadzonych w grupie LMF PG rozpoczęła się od odtworzenia oraz dopracowania procesu technologicznego metody pirolizy aerozolowej i przygotowania warstw spinelu  $MnCo_2O_4$  o różnych grubościach (2-10  $\mu m$ ) na podłożach stalowych interkonektorów. Wyniki prac zostały przedstawione w publikacji [BK1] przedstawionej w rozdziale 4. Pozwoliło to zdobyć niezbędną wiedzę i doświadczenie oraz opracować procedury technologiczne umożliwiające przygotowanie warstw o kontrolowanej mikrostrukturze oraz przeniesienie metody na inne grupy materiałów.

W szczególności, badania materiałów wytwarzanych metodą pirolizy aerozolowej były prowadzone pod kątem następujących zastosowań:

- powłoki ochronne dla stalowych interkonektorów dostarczających gazy do ogniwa i zbierających prąd z elektrod;
- bariery dyfuzyjne zapobiegające migracji kationów między katodą i elektrolitem;
- warstwa funkcjonalna elektrody tlenowej.

Prace badawcze miały na celu opracować procedurę wytwarzania materiałów jednocześnie opisując ich podstawowe właściwości strukturalne i elektryczne w szerokim zakresie temperatur (400°C - 1100°C) oraz właściwości funkcjonalne po wprowadzeniu ich do struktury ogniwa paliwowego w celu weryfikacji potencjalnych korzyści z ich zastosowania. Dodatkowo przeprowadzone zostały badania długoterminowe mające na celu określenie szybkości i przyczyn degradacji materiałów wytwarzanych metodą pirolizy aerozolowej.



## 1.2. Hipotezy Pracy

Po analizie dotychczasowych osiągnięć grupy LMF PG i przeglądu literaturowego obecnego stanu wiedzy stwierdzono, że w literaturze brakuje informacji porównujących wydajność elektrochemiczną ogniw z barierą CGO wytwarzaną metodą pirolizy aerozolowej z ogniwami, w których zastosowano klasyczne, wysokotemperaturowe metody osadzania warstw barierowych jak np. sitodruk czy napyłanie zawiesiny proszku ceramicznego. Także właściwości długoterminowe warstw przygotowanych metodą pirolizy aerozolowej nie zostały do tej pory wystarczająco udokumentowane. W związku z powyższym podjęto próbę znalezienia odpowiedzi na następującą tezę:

- 1. Zastosowanie metody pirolizy aerozolowej umożliwia przygotowanie warstw barierowych na bazie domieszkowanego tlenku ceru dla tlenkowych ogniw paliwowych, których właściwości funkcjonalne (gęstość materiału, gęstość mocy, rezystancja polaryzacyjna) przewyższają właściwości warstw otrzymywanych tradycyjnymi metodami (sitodruk, napyłanie zawiesiny proszku ceramicznego).**

Badania udowadniające powyższą tezę zostały poparte dwiema publikacjami w czasopismach naukowych: [BK2] i [BK3], przedstawionymi w rozdziale 4.

Podjęcie prac badawczych nad modyfikacją interfejsu elektrody tlenowej i elektrolitu poprzez zastosowanie warstwy barierowej CGO otworzyło drogę do kolejnych badań nad wprowadzeniem aktywnej warstwy katodowej na interfejsie elektrody tlenowej z elektrolitem. Analiza dotychczasowego stanu wiedzy wskazywała na potencjalne korzyści z zastosowania nanokrystalicznych elektrod tlenowych, czy modyfikacji mikrostruktury katody ogniwa SOFC w pobliżu elektrolitu. Jednakże doniesienia literaturowe ograniczały się do jedynie kilku materiałów, nie przedstawiały badań długoterminowych i nie badały zmian mechanizmów reakcji elektrochemicznej spowodowanej modyfikacją interfejsu. W związku z powyższym, zaproponowano następującą hipotezę:

- 2. Możliwa jest długoterminowa poprawa wydajności elektrochemicznej (gęstość mocy, rezystancja polaryzacyjna, szybkość degradacji) tlenkowych ogniw paliwowych poprzez wprowadzenie aktywnej warstwy elektrody tlenowej wytwarzanej metodą pirolizy aerozolowej, której mikrostrukturę i właściwości funkcjonalne można kontrolować poprzez odpowiednią obróbkę termiczną.**

Badania udowadniające powyższą tezę zostały poparte trzema publikacjami [BK4], [BK5] i [BK6] w czasopismach naukowych, przedstawionymi w rozdziale 4.

### **1.3. Zadania Badawcze**

W ramach przygotowania pracy doktorskiej, celem znalezienia odpowiedzi na postawione hipotezy, zrealizowano następujące zadania badawcze:

1. Opracowanie i optymalizacja warunków osadzania warstw spinelu manganowo kobaltowego, tlenku ceru domieszkowanego gadolinem oraz kobaltytu lantanowo strontowego poprzez kontrolę parametrów procesu nanoszenia powłok metodą pirolizy aerosolowej tj. skład i stężenie molowe prekursora, temperatura podłoża, dystans między dyszą napylającą, a podłożem, prędkość i czas przepływu prekursora.
2. Ewaluacja właściwości strukturalnych i elektrycznych materiałów eksponowanych w szerokim zakresie temperatur dla różnych czasów wygrzewania, poprzez wykonanie badań struktury krystalograficznej, obrazowanie morfologii powierzchni i mikrostruktury warstw oraz określenie podstawowych parametrów elektrycznych.
3. Ocena właściwości strukturalnych i elektrycznych czterech materiałów katodowych wytwarzanych metodą pirolizy aerosolowej mogących znaleźć zastosowanie jako aktywna warstwa katodowa w tlenowych ogniwach paliwowych
4. Zastosowanie opracowanych materiałów w średnitemperaturowych ogniwach paliwowych zbudowanych na wspierającej elektrodzie paliwowej i badanie wpływu wprowadzonych modyfikacji na właściwości elektrochemiczne przygotowanych ogniw.
5. Analiza i opracowanie wyników badań strukturalnych, elektrycznych i elektrochemicznych poprzez wyjaśnienie zaobserwowanych różnic i opis wpływu modyfikacji na właściwości funkcjonalne materiałów.

## 2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

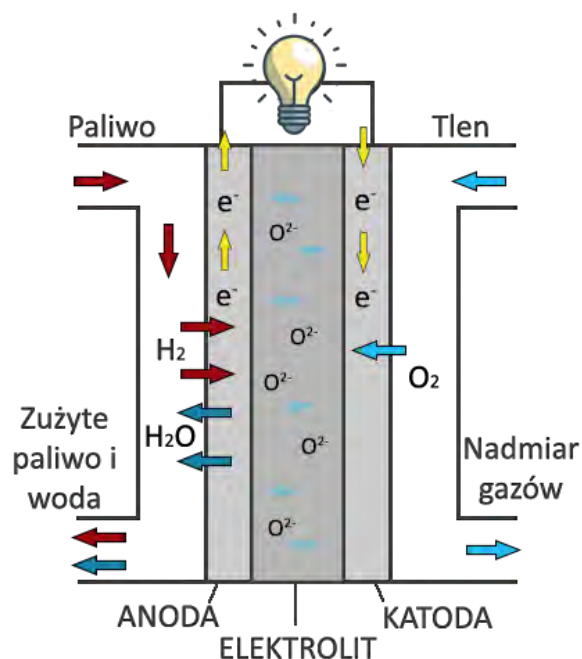
W tym rozdziale przedstawiony został rys historyczny najważniejszych odkryć w dziedzinie technologii ogniw paliwowych, a następnie zostały przedstawione podstawy teoretyczne funkcjonowania technologii tlenkowych ogniw paliwowych. W kolejnych podrozdziałach podsumowano obecny stan wiedzy w zakresie wykorzystywanych materiałów i wprowadzanych modyfikacji mikrostrukturalnych.

### 2.1. Tlenkowe Ogniwa Paliwowe SOFC

Początki technologii ogniw paliwowych sięgają lat 40 XIXw. kiedy to William Robert Grove po raz pierwszy eksperymentalnie zaobserwował napięcie w ogniwie stężeniowym nazywanym przez niego ogniwem gazowym, w którym połączył wodór z tlenem w obecności platyny [13]. Jednakże dopiero pod koniec XIXw. Walther Nernst dokonał niezwykłego osiągnięcia, które uznaje się dziś za początki tlenkowych ogniw paliwowych. Mowa tu o odkryciu pierwszego materiału ceramicznego o wysokim przewodnictwie jonowym – tlenku cyrkonu domieszkowanego tlenkiem itru, które dało początek erze badań tej grupy materiałów [14]. Co ciekawe, kompozycja materiału opracowana przez Nernsta do dziś jest z powodzeniem stosowana w ogniwach tlenkowych. Po odkryciu Nernsta minęło sto lat intensywnych badań zanim Hermann von Helmholtz wyjaśnił związek energii chemicznej paliwa z napięciem generowanym w ogniwie paliwowym w 1882r. Od tego momentu uświadomiono sobie, że ogniwa paliwowe mogą produkować energię elektryczną z dużo większą wydajnością niż powszechnie stosowane silniki parowe dlatego kolejne stulecie było erą rozkwitu technologii ogniw SOFC. Był to czas intensywnych badań i rozwoju technologii w celu jej komercjalizacji [15].

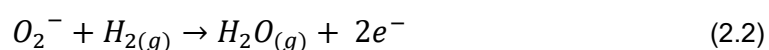
Znaczącym osiągnięciem w rozwoju tlenkowych ogniw paliwowych było wykorzystanie technologii osadzania z fazy gazowej do wytworzenia idealnie gęstego elektrolitu tlenku cyrkonu na porowatym podłożu o geometrii rury (rozwiązanie f-my Siemens Westinghouse). Otrzymane w ten sposób ogniwa o budowie rurowej otworzyły ścieżkę eksploracji różnego rodzaju nowych konstrukcji ogniw i rozwój geometrii planarnej. Od tego czasu większość dostępnych na rynku ogniw ma planarną konfigurację ze względu na łatwiejszy proces produkcji, generowaną wysoką gęstość mocy w przeliczeniu na objętość ogniwa, a przede wszystkim łatwość układania ogniw w stosy co pozwala osiągać wyższe napięcie lub prąd w zależności od zastosowanego połączenia szeregowego lub równoległego pojedynczych płytek ogniw. Ogniwa o architekturze planarnej można podzielić na cztery rodzaje w zależności, który z komponentów ogniwa stanowi wsparcie mechaniczne całej konstrukcji. W zależności od zastosowań, ogniwa mogą być budowane na elemencie nośnym tj. elektrolicie, elektrodzie tlenowej – katodzie, elektrodzie paliwowej – anodzie lub też na interkonektorze [16].





**Rysunek 1.** Schematyczny rysunek budowy i idei funkcjonowania ogniwa SOFC.

Na rysunku 1 przedstawiony został schematyczny rysunek przedstawiający ideę funkcjonowania tlenkowych ogniw paliwowych z zaznaczonymi miejscami zachodzenia reakcji chemicznych. Tlenkowe ogniwo paliwowe w ogólności składa się najczęściej z czterech komponentów, którymi są, gęsta warstwa elektrolitu oddzielającą dwie porowate elektrody – anodę i katodę, do których przyłączone są interkonektory dostarczające gazy robocze do elektrod i zbierające z nich prąd elektryczny. W teorii reakcja elektrochemiczna zachodząca w ogniwie rozpoczyna się od dostarczenia tlenu na powierzchnię katody, gdzie zachodzi reakcja redukcji tlenu przy udziale elektronów i generacja anionów tlenowych O<sup>2-</sup>. Powstałe jony tlenowe dyfundują poprzez elektrolit zdolny do przewodzenia jonów w kierunku anody i na granicy styku trzech faz (ang. TPB – thriple phase bouduary) anoda-elektrolit-faza gazowa łączą się z dostarczonymi do elektrody paliwowej cząsteczkami wodoru (H<sub>2</sub>) tworząc cząsteczkę wody, generując elektrony. Obie reakcje, redukcji tlenu i utleniania paliwa w tlenkowym ogniwie paliwowym można opisać równaniami (2.1) i (2.2) przy czym zachodzą one na osobnych elektrodach i kończą się transportem nośników ładunków po oddzielnych ścieżkach[17].



Zatem reakcja elektrochemiczna i produkcja energii elektrycznej będzie zachodzić tak długo jak gazy będą dostarczane na odpowiednie elektrody obciążanego ogniwa, a jedynym produktem ubocznym tej reakcji jest para wodna oraz ciepło pochodzące z reakcji egzotermicznej (równanie 2.3). W przypadku tlenkowych ogniw paliwowych koniecznym warunkiem do zajścia reakcji z wysoką wydajnością jest wysoka temperatura pracy urządzenia (750-1000°C), która zwiększa ruchliwość i/lub ilość nośników ładunków i obniża rezystancję. Im wyższa temperatura pracy ogniwa tym osiągi są wyższe, niemniej jednak wysokie temperatury pracy niosą ze sobą pewne konsekwencje i prowadzą do nieodwracalnych procesów degradacyjnych mających wpływ na parametry ogniwa w długim okresie jego użytkowania. Wysiłki społeczności naukowej odpowiedzialnej za rozwój technologii tlenkowych ogniw paliwowych od początku XXIw. skupiają się głównie na obniżeniu temperatury pracy urządzeń, spowolnieniu procesów degradacji i zastosowaniu bardziej wydajnych i tańszych materiałów niż klasyczne materiały stosowane od lat[1].

Technologia tlenkowych ogniw paliwowych na przestrzeni ostatnich 150 lat została bardzo dobrze poznana, zbadana i rozwinięta. Nie mniej jednak potrzeba jeszcze czasu, aby obecnie realizowane projekty pionierskich instalacji ogniw paliwowych zostały na tyle dobrze unormowane aby ta technologia mogła wyprzeć konwencjonalne metody generowania energii elektrycznej. Biorąc pod uwagę wysiłki międzynarodowej społeczności w celu ograniczenia gazów cieplarnianych, perspektywa komercjalizacji i industrializacji technologii tlenkowych ogniw paliwowych nie wydaje się tak odległa.

### 2.1.1. Podstawy fizyczne funkcjonowania ogniw

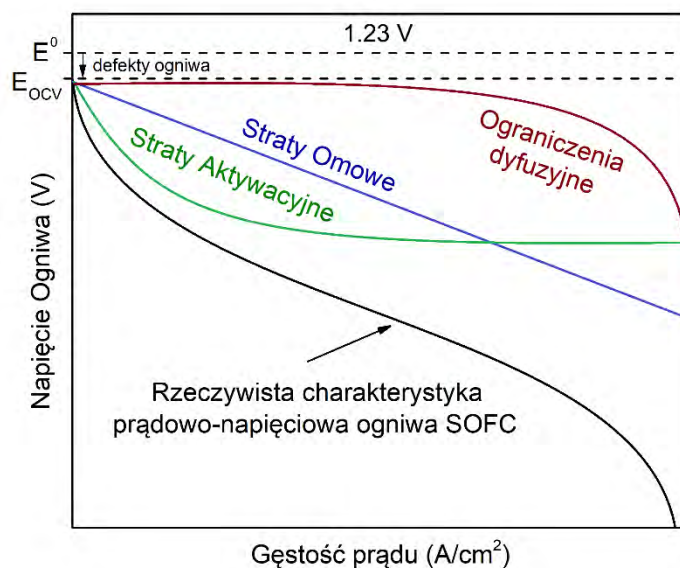
Teoretyczne napięcie generowane przez ogniwo paliwowe określa potencjał Nernsta ( $E_{Nernst}$ ), który jest funkcją właściwości fizycznych i składu chemicznego gazów dostarczanych do elektrod. Można go wyznaczyć wychodząc z równania Nernsta opisującego pracę jaką należy wykonać by przetransportować ładunek elektryczny od jednego potencjału elektrycznego do drugiego w wyniku zajścia reakcji chemicznej, ostateczna postać tego równania (2.3) to suma potencjału standardowego  $E_0$  i wyrażenia opisującego aktywność w określonych warunkach[18]:

$$E_{Nernst} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.3)$$

gdzie  $R$  – uniwersalna stała gazowa,  $T$  – temperatura,  $F$  – stała Faradaya, a  $P_x$  to znormalizowane ciśnienie parcjale związku x. Potencjał standardowy ogniwa, jest obliczany jako różnica między potencjałami równowagi dwóch reakcji redukcji i utleniania w warunkach standardowych i wynosi on 1,23 V. Potencjał Nernsta opisuje sytuację idealną, w rzeczywistości natomiast, gdy z ogniwa pobierany jest prąd układ zmienia swój stan równowagi ze względu na pojawienie się nadpotencjałów, co prowadzi do zmniejszenia potencjału pomiędzy elektrodami. Przyczyną tego stanu rzeczy są straty wynikające z ograniczeń fizycznych układu, a dokładniej rzecz biorąc w pracującym ogniwie mamy do czynienia ze stratami aktywacyjnymi, stratami omowymi,



ograniczeniami dyfuzyjnymi oraz wadami materiałowymi. Rysunek 2 przedstawia wykres charakterystyki prądowo-napięciowej charakterystyczny dla ogniw SOFC, z zaznaczonymi regionami występowania wymienionych strat.



**Rysunek 2.** Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa SOFC obrazująca spadek wydajności ogniwa w zależności od rodzaju strat występujących podczas pracy.

Początkowy spadek napięcia ogniwa, dla niskich wartości gęstości prądu wynika ze strat aktywacyjnych zachodzących w obu elektrodach, zarówno w katodzie jak i anodzie, a związany jest z procesem przeniesienia ładunku. Straty aktywacyjne można inaczej określić jako energia, która jest potrzebna, aby pokonać barierę energetyczną by reakcja elektrochemiczna mogła zajść z odpowiednią szybkością. Dodatkowym czynnikiem warunkującym szybkość reakcji jest temperatura pracy ogniwa. Wraz ze wzrostem temperatury kinetyka reakcji rośnie co przekłada się na obniżenie polaryzacji aktywacyjnej. Równanie Butlera Volmera (2.4) określa ilościowo wpływ procesów przenoszenia ładunku na każdej elektrodzie na całkowitą gęstość prądu:

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}\right) - \left(\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.4)$$

gdzie  $n$  jest liczbą elektronów zaangażowanych w reakcje na każdej z elektrod, a  $\alpha_a$  i  $\alpha_c$  są współczynnikami przeniesienia ładunku na anodzie i katodzie, a nadpotencjał aktywacyjny  $\eta$  jest różnicą potencjałów rzeczywistego i równowagowego odpowiednio dla każdej z elektrod. Wartość tego nadpotencjału wzrasta dla każdej elektrod wraz z prądem powodując obniżenie całkowitego potencjału ogniwa[19].

Straty omowe występują w całym zakresie prądowym pracującego ogniwa i rosną proporcjonalnie wraz ze wzrostem gęstości prądu. Wynikają wprost z prawa Ohma i powstają na skutek przepływającego prądu przez ogniwo. W przeciwieństwie do materiałów elektrodowych, które zazwyczaj są dobrymi przewodnikami elektronowymi o niskich wartościach rezystancji, to

elektrolit pozbawiony przewodnictwa elektronowego determinuje wielkość tego rodzaju strat. Nie oznacza to, że elektrolit jest jedynym źródłem strat omowych, ale ma dominujący udział. Ponadto należy wziąć pod uwagę przewodność pozostałych komponentów ogniwa i połączeń między nimi a także geometrię ogniwa i stosu oraz ścieżki perkolacji w porowatych elektrodach.

Dla wysokich gęstości prądu dominujący udział mają straty wynikające z ograniczeń dyfuzyjnych. Reakcja elektrochemiczna zachodzi na styku fazy gazowej, elektrolitu i elektrody zazwyczaj z największą intensywnością w pobliżu interfejsu elektroda-elektrolit, co oznacza, że gaz dostarczany do odpowiedniej elektrody najpierw musi pokonać całą objętość porowatej elektrody. Dla wysokich gęstości prądu, gdy reakcja w pobliżu interfejsu zachodzi z wysoką wydajnością ten rodzaj strat ogranicza wydajność ogniwa i staje się dominujący.

Ostatni rodzaj strat nie jest wprost widoczny na wykresie, ale wynika z defektów mogących pojawić się w ogniwie. W trakcie procesu produkcji czy nieodpowiedniego dopasowania współczynników rozszerzalności termicznej materiałów może dojść do spękań i delaminacji elektrolitu, z drugiej strony niewystarczająco wysoka temperatura spiekania elektrolitu może sprawić, że będzie on porowaty przez co będzie przepuszczał gazy dostarczane do elektrod na drugą stronę. To oznacza, że lokalnie będzie dochodzić do spalania gazów i ograniczenia ich ilości w pobliżu interfejsu co będzie mieć niekorzystny wpływ na pracę ogniwa i w konsekwencji obniży jego wydajność, a przy długoterminowej pracy ogniwa przyczyni się do degradacji nieprawidłowo działającego ogniwa i zwiększania skali przecieków. Drugą przyczyną strat wynikających bezpośrednio z zastosowanych materiałów może być prąd elektronowy płynący przez elektrolit jeżeli nie jest on idealnym przewodnikiem jonowym pozbawionym przewodnictwa elektronowego. W obu przypadkach straty materiałowe są odpowiedzialne za różnicę pomiędzy teoretyczną wartością potencjału standardowego 1.23V i mierzoną wartością napięcia obwodu otwartego (ang. OCV – Open Circuit Potential).

## **2.2. Materiały dla ogniw SOFC**

Z uwagi na wysokie temperatury pracy tlenkowych ogniw paliwowych, materiały muszą spełniać szereg kryteriów, dzięki którym zapewnione będzie bezproblemowe działanie układu. Każdy z komponentów ogniwa tj. elektrolit, anoda, katoda czy interkonektor pełni zupełnie inną funkcję w pracującym urządzeniu. Dla przykładu, typowa dla tlenkowych ogniw warstwa elektrolitu powinna być gęsta i nieprzepuszczalna dla gazów dostarczanych do elektrod, ponadto powinna charakteryzować się wysoką przewodnością jonową, ale nie elektronową. Elektrody - paliwowa oraz tlenowa (anoda i katoda) to komponenty wysoce aktywne elektrochemicznie, które w dużej mierze determinują finalną wydajność ogniwa. W przeciwieństwie do warstwy elektrolitu obie elektrody powinny być porowate, o wysokim przewodnictwie elektronowym lub mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym (ang. MIEC – Mixed Ionic-Electronic Conductor) o bardzo dobrze rozwiniętej powierzchni, dla dobrej penetracji dostarczanych gazów i zwiększenia miejsc aktywnych dla zachodzenia reakcji elektrochemicznych opisywanych równaniami (2.1) i (2.2). Interkonektory umożliwiają układanie ogniw w stosy i powinny być odporne na działanie wysokich



temperatur oraz atmosfery dostarczanego gazu. Dodatkowo charakteryzują się wysokim przewodnictwem elektronowym z uwagi na dodatkową funkcję kolektora prądowego zbierającego prąd z poszczególnych ogniw w stosie. Finalnie, wszystkie te elementy powinny być ze sobą kompatybilne pod kątem dopasowania współczynnika rozszerzalności termicznej (ang. TEC – thermal expansion coefficient), aby uniknąć naprężeń pojawiających się w układzie podczas rozgrzewania go do docelowych temperatur pracy. Należy również zwrócić uwagę na możliwe niepożądane reakcje chemiczne pomiędzy sąsiadującymi komponentami co w konsekwencji może prowadzić do powstania niepożądanych warstw izolujących na interfejsach obniżających finalną wydajność ogniwa. Dlatego wiele wyzwań związanych z trwałością ogniw dotyczy interakcji sąsiadujących materiałów lub wytrzymałości interfejsów między nimi podczas procesów produkcji czy ekspozycji w warunkach pracy[20,21].

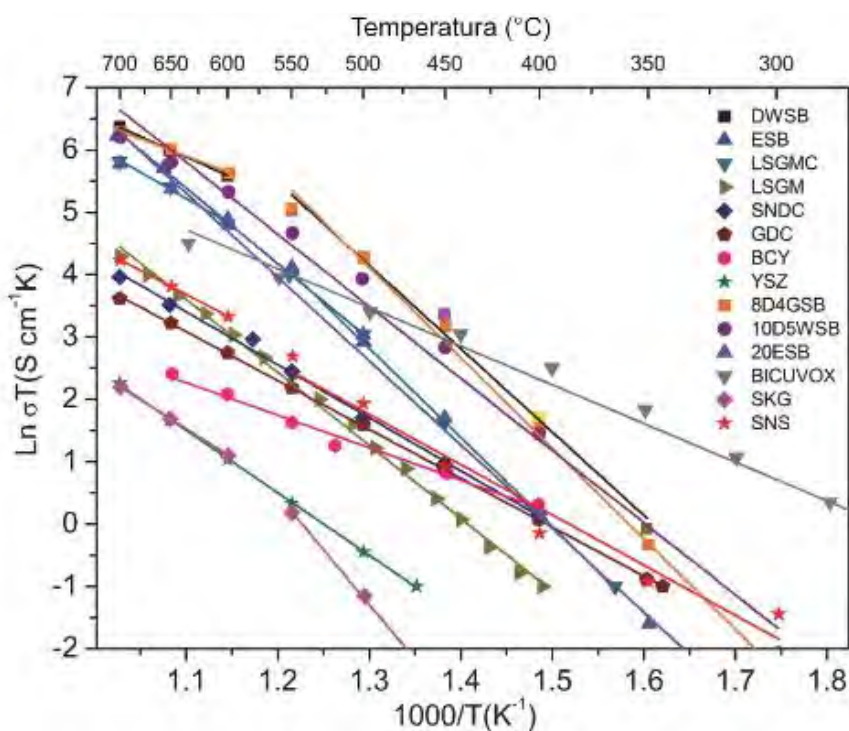
Prowadzone badania skupiają się głównie na zwiększaniu wydajności układu poprzez zwiększanie parametrów gęstości prądu i mocy. Nie mniej jednak ważna jest również ocena wytrzymałości materiałów pracujących w charakterystycznych warunkach pracy przez długi czas. Takie podejście do badań pozwala ocenić stopień degradacji materiałów w czasie i ocenić jego wpływ na finalną wydajność układu i identyfikację możliwych niepożądanych reakcji pomiędzy materiałami[22]. Na wydajność i możliwą degradację mają również istotny wpływ metody i techniki wytwarzania materiałów. Jak opisano wyżej, pojedyncze ogniwo to najczęściej planarny układ poszczególnych komponentów, które często wymagają różnych parametrów produkcji tj. temperatura, czas wygrzewania, atmosfera itp. oraz różnych metod nanoszenia m. in. reakcja w fazie stałej, odlewanie taśm, sitodruk, osadzanie z fazy gazowej, napylenie magnetronowe czy inne metody wchodzące w skład szeroko pojętych metod osadzania warstw. Wszystkie te czynniki składają się na finalne właściwości układu i są przedmiotem wielu badań w celu optymalizacji parametrów syntezy i minimalizacji niekorzystnych zmian mogących pojawić się w procesie produkcyjnym.

Dla tlenkowych ogniw paliwowych za punkt wyjścia w celu dalszych modyfikacji można uznać układ składający się z elektrolitu tlenku cyrkonu domieszkowanego tlenkiem itru (YSZ), anody kompozytowej materiału elektrolitowego i cząstek niklu (Ni-YSZ) oraz katody perowskitowej  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) lub  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (LSCF). Ogniwa tej konfiguracji to jedne z pierwszych i najbardziej poznanych ogniw prezentujących bardzo dobrą stabilność dla długich czasów pracy pod obciążeniem w warunkach laboratoryjnych. Nie mniej jednak postępujące prace badawcze nad tym układem wskazywały na szereg ograniczeń i konieczność modyfikacji tego układu w celu minimalizacji procesów degradacji pojawiających się w ogniwie[23]. W dalszej części pracy skupiono się na przeglądzie literatury poszczególnych grup materiałów wykorzystywanych w tlenkowych ogniwach paliwowych z uwzględnieniem ograniczeń występujących w zakresie ich zastosowania i metod najczęściej wykorzystywanych do ich produkcji. Ponadto opisano najczęściej występujące formy degradacji obserwowane w ogniwach SOFC.



### 2.2.1. Elektrolit

Elektrolit w ogniwach SOFC spełnia rolę separatora gazów w komorach anody oraz katody, dzięki któremu następuje rozseparowanie dróg transportu jonów oraz elektronów. Powinien mieć formę ciała stałego i należeć do grupy nieorganicznych związków chemicznych zbudowanych z tlenu i innych pierwiastków chemicznych. Dodatkowo, powinien być nieprzepuszczalny dla gazów, oraz stabilny zarówno w środowisku utleniającym jak i redukującym ze względu na stały kontakt z gazami dostarczonymi do katody oraz anody. Wysokie przewodnictwo jonów tlenu w temperaturach pracy będzie determinować wydajność ogniwa, a jakiegokolwiek występowanie przewodnictwa elektronowego w warstwie elektrolitowej powodować będzie zwieranie elektrod, co w konsekwencji będzie obniżać całkowitą wydajność ogniwa.



**Rysunek 3.** Wykres Arrheniusa całkowitej przewodności elektrycznej w powietrzu dla wybranych materiałów elektrolitowych stosowanych w ogniwach SOFC[24]. Materiały naniesione na wykres:  $\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$  (ESB);  $\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04}\text{Bi}_{0.88}\text{O}_{1.56}$  (DWSB);  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  (GDC);  $\text{Sm}_{0.075}\text{Nd}_{0.075}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$  (SNDC);  $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{1.92}$  (YSZ);  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM);  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$  (LSGMC);  $\text{BaCe}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_3$  (BCY);  $\text{Dy}_{0.08}\text{Gd}_{0.04}\text{Bi}_{0.88}\text{O}_{1.5}$  (8D4GSB);  $\text{Dy}_{0.1}\text{W}_{0.05}\text{Bi}_{0.85}\text{O}_{1.575}$  (10D5WSB);  $\text{Er}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{1.5}$  (20ESB);  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  (BICUVOX);  $\text{Sr}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{GeO}_{2.925}$  (SKG);  $\text{Sr}_{0.55}\text{Na}_{0.45}\text{SiO}_{2.775}$  (SNS).

Najpopularniejszymi materiałami, ze względu na swoje właściwości są m.in: stabilizowany tlenek cyrkonu, domieszkowany tlenek ceru lub tlenek bizmutu czy domieszkowany perowskit na bazie lantanu i galu  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$  (LSGM). Oczywiście można spotkać różne kompozycje czy domieszki wyżej wymienionych materiałów, a także inne materiały elektrolitowe uwzględnione na rysunku 3, jednak te wymienione wyżej są obecnie najczęściej stosowane i

najlepiej zbadane, a dodatkowo są kompatybilne z popularnymi materiałami elektrodowymi, będącymi na wysokim stopniu zaawansowania technologicznego. Na rysunku 3 przedstawiony został wykres Arrheniusa przedstawiający wartości przewodnictwa wybranych materiałów elektrolitowych w funkcji temperatury dla zakresu poniżej 700°C. Jak można zauważyć wartości przewodnictwa wyraźnie różnią się w zależności od materiału czy użytej domieszki. Dla wszystkich materiałów przewodnictwo maleje wraz ze spadkiem temperatury dlatego obniżenie temperatury pracy ogniwa, pozwalające ograniczyć procesy degradacyjne, będzie powodowało obniżenie mobilności nośników ładunków i wzrost rezystancji omowej elektrolitu. Istotnym zabiegiem w celu utrzymania pożądanej wydajności w obniżonych temperaturach może być ograniczenie grubości elektrolitu, lub zastosowanie innego materiału elektrolitowego o wyższym przewodnictwie jonowym i dopasowanym współczynniku rozszerzalności termicznej (TEC) do pozostałych elementów ogniwa.

Najpopularniejszym materiałem elektrolitowym ze względu na swoje właściwości jest domieszkowany tlenek cyrkonu o strukturze fluorytu. Materiał ten jest domieszkowany innym pierwiastkiem (najczęściej Y lub Sc) ze względu na konieczność stabilizacji regularnej struktury krystalograficznej już od temperatury pokojowej[25]. Pozwala to wyeliminować potencjalne przejścia fazowe w trakcie nagrzewania ogniwa mogące powodować nagłe zmiany współczynnika rozszerzalności termicznej. Ponadto, wprowadzenie domieszki do układu powoduje pojawienie się defektów sieci krystalograficznej w postaci wakansów tlenowych. Zatem przewodność jonową domieszkowanego tlenku cyrkonu determinuje występowanie wakansów tlenowych zdolnych do przewodzenia anionów tlenowych  $O^{2-}$ , które są wprowadzane do struktury materiału poprzez domieszkowanie go większymi kationami na niższym stanie walencyjnym ( $M^{+2}$  lub  $M^{+3}$ ) niż jony  $Zr^{4+}$ . Skand, którego promień jonowy jest zbliżony do  $Zr^{4+}$  osiąga optymalny poziom domieszkowania na poziomie 11%. ScSZ wykazuje najwyższą przewodność jonów tlenkowych  $5.3 \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$  w temperaturze 700°C, która jest dwukrotnie wyższa od YSZ[26,27]. Wyższa przewodność jonowa ScSZ wynika z mniejszego niedopasowania między promieniami jonowymi  $Sc^{3+}$  i  $Zr^{4+}$  w porównaniu z  $Zr^{4+}$  i  $Y^{3+}$ , co prowadzi do mniejszej energii asocjacji i zwiększa to ruchliwość, a tym samym przewodność[28].

Innym możliwym do zastosowania materiałem elektrolitowym dla zastosowań w ogniwach SOFC jest domieszkowany tlenek ceru[29]. Podobnie jak tlenek cyrkonu krystalizuje on w strukturze fluorytu i tak samo jak w przypadku  $ZrO_2$  przewodność jonową determinują wakanse tlenowe wprowadzane do struktury materiału poprzez zastępowanie czterowartościowych kationów ceru  $Ce^{4+}$  przez trzywartościowe domieszki metali ziem rzadkich jak np.  $Gd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  czy  $La^{3+}$ [30]. Przewodność domieszkowanego tlenku ceru zależy od promienia jonowego domieszki, głównie ze względu na zależność energii aktywacji zarówno od wielkości, jak i stężenia kationu trójwartościowego. Dlatego materiały o najniższej energii aktywacji przewodzenia wykażą jedną z najwyższych przewodności w niskich temperaturach[31].

Ze względu na wysoką przewodność jonową, domieszkowana ceria znajduje zastosowanie w ogniwach średnio- i niskotemperaturowych. Dodatek gadolinu w wysokości 10% pozwala osiągnąć przewodność jonową na poziomie  $5.9 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ [27]. Z drugiej strony jednym z ograniczeń stosowania domieszkowanego tlenku ceru może okazać się jego częściowa redukcja i pojawienie się przewodnictwa elektronowego w wysokich temperaturach i niskich stężeniach parcjalnych tlenu. Co z kolei będzie powodowało przepływ prądu przez warstwę elektrolitu i w konsekwencji obniżenie wartości napięcia obwodu otwartego ogniwa. Kolejnym z ograniczeń stosowania materiałów elektrolitowych na bazie  $\text{ZrO}_2$  może okazać się jego interakcja z materiałem elektrody tlenowej. Obecnie stosowane katody perowskitowe zawierają kationy  $\text{La}^{2+}$  i  $\text{Sr}^{2+}$  które podczas spiekania w wysokich temperaturach, w trakcie produkcji ogniw, dyfundują w kierunku interfejsu elektroda-elektrolit i reagując z jonami  $\text{Zr}^{4+}$  powodują powstanie warstw  $\text{La}_2\text{ZrO}_7$  lub  $\text{SrZrO}_3$  o niskim przewodnictwie jonowym, ograniczających wydajność ogniwa[32]. W związku z powyższym obecnie stosuje się modyfikacje wprowadzające cienką warstwę barierową domieszkowanego tlenku ceru na interfejs elektroda perowskitowa – elektrolit YSZ celem ograniczenia dyfuzji kationów i formowaniu się warstw o niskim przewodnictwie jonowym[33,34]. Taki zabieg poza oczywistym zapobieganiem w/w reakcji pozwala dodatkowo poprawić wydajność elektrody tlenowej dzięki zwiększonemu przewodnictwu jonowemu materiałów na bazie tlenku ceru co w konsekwencji przekłada się na lepszą kinetykę reakcji redukcji tlenu.

### 2.2.2. Elektroda Paliwowa – Anoda

Kolejnym kluczowym elementem ogniwa paliwowego jest elektroda paliwowa. Na powierzchni anody zachodzi reakcja elektrochemiczna opisana równaniem 2.2, która przedstawia reakcję utleniania paliwa dostarczanego do elektrody. Aby doszło do reakcji musi być zapewniona odpowiednia mikrostruktura elektrody bowiem reakcja zachodzi na granicy styku trzech faz tj. materiał anodowy – elektrolit – faza gazowa. Jest to kluczowa część anody i wymaga odpowiedniego przygotowania, aby zapewnić dostatecznie dużą liczbę miejsc granicy trzech faz, by reakcja mogła zachodzić z dużą wydajnością jednocześnie w wielu miejscach zapewniając długą żywotność ogniwa. Poza odpowiednią porowatością i kompozycją elektrody paliwowej, ważne jest również zapewnienie odpowiednich parametrów elektrycznych dla prawidłowej perkolacji tj. utworzenie dostatecznej ilości ścieżek przewodnictwa elektronowego i jonowego. Wymagania jakie powinna spełniać anoda dla zastosowań w ogniwach SOFC są następujące[35,36]:

- Przewodnictwo elektronowe  $>100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$
- Przewodność jonowa  $> 10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
- Rezystancja elektrody  $<0.15 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$
- Odpowiednia porowatość elektrody w celu zapewnienia optymalnej przepuszczalności gazu w celu dostarczenia paliwa i usuwaniu produktów reakcji.
- Stabilność termiczna w temperaturach pracy ogniwa przez długi czas

- Stabilność chemiczna podczas pracy w środowisku redukującym, a także brak niepożądanych reakcji chemicznych z sąsiadującymi komponentami ogniwa takimi jak elektrolit i interkonektor w trakcie wysokotemperaturowego spiekania ogniwa i pracy w długim okresie czasu.
- Dopasowany współczynnik rozszerzalności termicznej do pozostałych komponentów i zmian termicznych związanych z nagrzewaniem ogniwa do temperatury pracy.

Materiałem, który spełnia wszystkie te kryteria i od lat jest wykorzystywany do produkcji ogniwa, jest cermet niklowy czyli kompozyt niklu i tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (Ni-YSZ). Ekspozycja cermetu w wysokiej temperaturze w wodorze, czyli typowych warunkach pracy anody, powoduje redukcję tlenku niklu do metalicznego niklu zmniejszając rozmiar ziaren i wprowadzając dodatkową porowatość anody. Obecność niklu pozwala uzyskać bardzo dobre właściwości katalityczne elektrody co z kolei umożliwia pracę z innymi rodzajami paliw opartych o węglowodory jak np. metan, biogaz, gaz syntezowy itp. Warto jednak podkreślić, że paliwa oparte o węglowodory zawierające węgiel w swoim składzie, będą prowadzić do osadzania się węgla w anodzie co w konsekwencji prowadzi do aglomeracji i zatykania porów utrudniając przepływ paliwa i obniżając finalną wydajność ogniwa. Ponadto obecność innych zanieczyszczeń w sieci jak np. występowanie siarkowodoru również będzie sprzyjać degradacji ogniwa poprzez osadzanie się siarki[37].

Użycie cermetu niklowego do produkcji anody wydaje się najbardziej korzystne ze względów ekonomicznych, ale nie jest pozbawione wad. Poza względami związanymi z zatruciem anody siarką lub odkładaniem się węgla, obserwowana jest również tendencja niklu do aglomeracji co prowadzi do przerywania ścieżek perkolacji i degradację ogniwa podczas pracy długoterminowej. Dotychczas uważano, że to elektroda tlenowa jest komponentem ograniczającym wydajność ogniwa jednakże pojawiają się raporty zwracające uwagę na to, że elektroda paliwowa również wymaga optymalizacji i poszukiwania nowych materiałów celem zastąpienia klasycznego Ni-YSZ[38,39]. Materiałami pretendującymi do zastąpienia klasycznego Ni-YSZ są np. cermet na bazie miedzi i tlenku ceru[40]. W tym kompozycji miedź pełni rolę przewodnika prądu i nie bierze udziału w reakcji elektrokatalitycznej, natomiast tlenek ceru jest materiałem aktywnym katalitycznie. Z uwagi na niższą temperaturę topnienia miedzi niż niklu kompozyt cerowo miedziowy znajduje zastosowanie w ogniwach średnitemperaturowych.

Inne grupy materiałów stanowiące alternatywę dla Ni-YSZ to materiały o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym jak np. perowskity, pyrochlory czy spinele[41]. Spośród materiałów perowskitowych to tytaniany[42] i chromiany[43] stanowią grupę materiałów najczęściej badanych pod kątem zastosowań w ogniwach paliwowych z uwagi na bardzo dobrą stabilność chemiczną w atmosferze redukującej. Nie mniej jednak perowskity mimo dobrej stabilności i wysokiej przewodności elektrycznej często prezentują słabą wydajność elektrokatalityczną w reakcji utleniania paliwa[21]. W celu poprawy właściwości katalitycznych



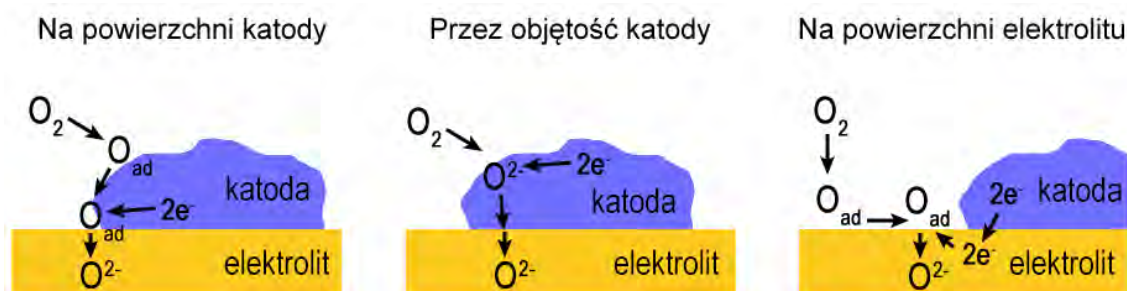
ostatnimi czasy stosuje się zabiegi wprowadzania nanocząstek aktywnych katalitycznie na powierzchnie elektrod perowskitowych poprzez nasączenie porowatej elektrody[44,45] lub w reakcji in-situ polegającej na wprowadzeniu deficytu pierwiastka w jednej z podsieci perowskitu co sprawia, że pierwiastek, który pozostaje w nadmiarze, podczas redukcji, dyfunduje na powierzchnię ziaren materiału tworząc nanometryczne cząstki na całej powierzchni elektrody[46].

### 2.2.3. Elektroda Tlenowa – Katoda

Katoda w tlenkowych ogniwach paliwowych jest odpowiedzialna za redukcję gazowego tlenu do jonów tlenowych co opisuje reakcja 2.1. Dobra elektroda tlenowa musi spełniać pewne wymagania, aby wspierać efektywne działanie ogniwa paliwowego. Do najczęściej wymienianych wymagań stawianym katodom możemy zaliczyć m. in.:

- Wysokie przewodnictwo elektronowe  $>100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  w atmosferze powietrza.
- Dopasowanie współczynnika rozszerzalności termicznej (TEC) do pozostałych komponentów ogniwa.
- Odpowiednia porowatość, aby umożliwić łatwą dyfuzję gazowego tlenu przez katodę do granicy interfejsu katoda/elektrolit
- Stabilność chemiczna w atmosferze utleniającej podczas wytwarzania i pracy w podwyższonych temperaturach.
- Wysoka wydajność katalityczna dla reakcji redukcji tlenu (ORR)
- Niski koszt materiałów

Głównym zadaniem elektrody tlenowej będzie zatem zapewnienie dostatecznej ilości miejsc aktywnych katalitycznie dla reakcji redukcji tlenu, dlatego odpowiednia mikrostruktura i dobór odpowiednich materiałów będzie kluczowe. Reakcja redukcji tlenu jest mechanizmem determinującym wydajność elektrody i obejmuje szereg procesów zachodzących na powierzchni i w objętości katody. Wśród procesów zachodzących podczas ORR możemy wyodrębnić takie procesy jak: dyfuzja gazu, wymiana powierzchniowa (adsorpcja tlenu, dysocjacja i przenoszenie ładunku), dyfuzja jonów i przenoszenie ładunku na powierzchni interfejsów elektrolit/elektroda. Spośród wymienionych procesów głównymi etapami ograniczającymi ORR są dyfuzja jonów i wymiana tlenu na powierzchni elektrody[47,48].



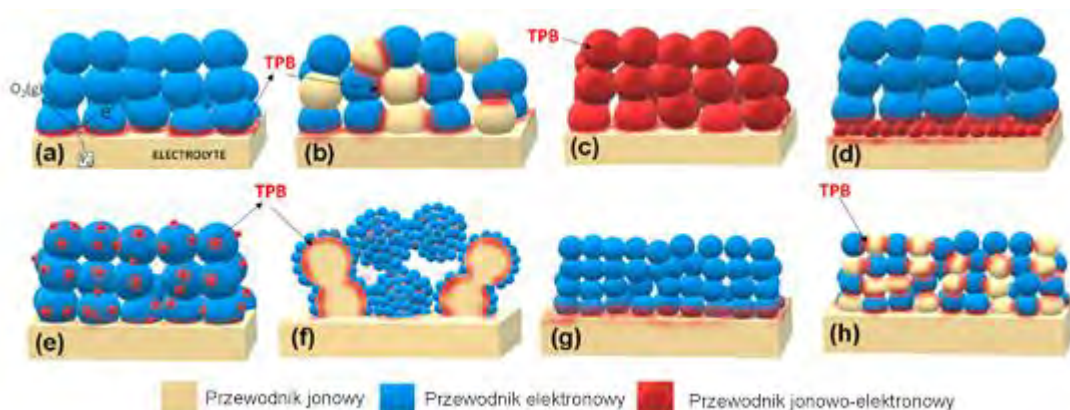
**Rysunek 4.** Możliwe ścieżki reakcji redukcji tlenu określające szybkość reakcji. Na podstawie[47].



Reakcja katodowa tj. reakcja redukcji tlenu może zachodzić po trzech różnych ścieżkach tak jak zaprezentowano na rysunku 4 i można je opisać następująco:

1. Na powierzchni katody – gazowy tlen w zostaje zaadsorbowany na powierzchni elektrody (częściowa jonizacja) i dyfunduje po powierzchni ziaren katody w kierunku granicy trzech faz, gdzie zachodzi całkowita jonizacja i przeniesienie jonów  $O^{2-}$  do elektrolitu.
2. Przez objętość katody - gazowy tlenu zostaje zaadsorbowany na powierzchni katody gdzie ulega dysocjacji i jonizacji, a następnie inkorporacji do katody. Odbywa się transport jonów tlenkowych przez elektrodę i przeniesienie jonu do elektrolitu.
3. Na powierzchni elektrolitu – gazowy tlen jest adsorbowany na powierzchni elektrolitu w bliskiej odległości od elektrody gdzie dochodzi do jonizacji i bezpośredniego przeniesienia jonów  $O^{2-}$  do elektrolitu.

W zależności od okoliczności reakcja katodowa może zachodzić po wszystkich trzech ścieżkach jednocześnie, ale ścieżka po której reakcja będzie zachodziła z największą szybkością determinować będzie całkowitą wydajność elektrody. Dodatkowo poszczególne ścieżki reakcji mogą wzajemnie na siebie oddziaływać i współzależać od siebie np. szybkość inkorporacji tlenu do katody będzie zależać od powierzchniowego stężenia zaadsorbowanego tlenu w związku z czym dyfuzja powierzchniowa będzie miała na nią istotny wpływ[47].



**Rysunek 5.** Różne strategie modyfikacji mikrostrukturalnych katody w ogniwach SOFC w celu poprawy ich wydajności. (a) słaby przewodnik jonowy z ograniczoną TPB na granicy faz elektroda/elektrolit, (b) elektroda kompozytowa, (c) katoda o miesanym przewodnictwie jonowo elektronowym z rozszerzonym TPB na całości powierzchni, (d) warstwa aktywna wprowadzona pomiędzy elektrodę a elektrolit, (e) elektroda z aktywnymi nanocząstkami na powierzchni, (f) elektroda nasączana w porowatą warstwę szkieletu elektrolitu, (g) elektroda nanokrystaliczna (h) elektroda nanokompozytowa.[49]

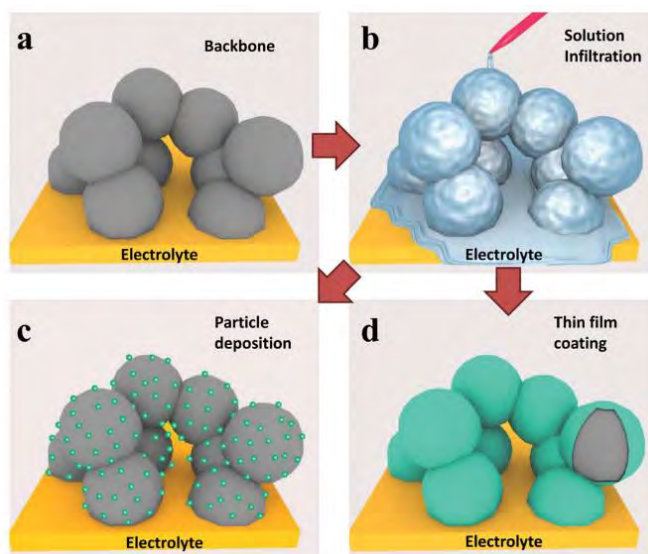
Na finalną rezystancję polaryzacyjną elektrody istotny wpływ będą miały czynniki wpływające na odpowiednią reakcję czy szybkość transportu odpowiednich nośników ładunków w materiale. Niezależnie od rozważanego materiału szybkość reakcji będą determinowały

parametry takie jak ciśnienie parcjalne tlenu, nadpotencjał czy temperatura. W zależności od użytego materiału o jego właściwościach decydować będzie jego struktura krystalograficzna, skład, stopień domieszkowania, zanieczyszczenia, liczba i mikrostruktura granicy ziaren i interfejsów itp. W kontekście właściwości geometrycznych istotną rolę będzie miała liczba miejsc aktywnych katalitycznie jak długość granicy trzech faz, powierzchnia elektrody i interfejsów, grubość i porowatość elektrody, rozmiary ziaren i rozmieszczenie poszczególnych frakcji. Rysunek 5 przedstawia różne strategie modyfikacji mikrostruktury elektrody tlenowej najczęściej spotykanych w tlenkowych ogniwach paliwowych.

Jak wskazano na początku rozdziału katoda perowskitowa  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM)[50] jest materiałem szeroko stosowanym w ogniwach SOFC z uwagi na dobre właściwości podczas pracy w wysokim zakresie temperatur  $>700^\circ\text{C}$ . Charakteryzuje się ona wysokim przewodnictwem elektronowym, wysoką wydajnością elektrochemiczną dla reakcji redukcji tlenu, stabilnością termiczną podczas pracy w wysokich temperaturach i jest kompatybilna z popularnymi materiałami elektrolitowymi jak YSZ czy CGO. Dodatkowo LSM prezentuje doskonałą stabilność podczas pracy długoterminowej. Nie mniej jednak reakcja elektrochemiczna w przypadku LSM zachodzi na styku trzech faz: fazy gazowej – elektrody – elektrolitu, dlatego wydajność elektrody tlenowej będzie determinowana poprzez ilość takich miejsc (rys. 5a i 5g). Z uwagi na dość niską przewodność jonową LSM, w celu zwiększenia centrów aktywnych elektro-katalityczne stosuje się kompozyt tego perowskitu z materiałem elektrolitowym, co pozwala rozszerzyć granicę trzech faz na całą objętość elektrody zwiększając tym samym wydajność elektrody o rzędy wielkości (Rys. 5b i 5h) [51]. Z drugiej strony jeżeli stosunek obu faz jest nieodpowiedni może dojść do przzerwiania ścieżek przewodnictwa którejkolwiek z faz przez co do reakcji nie dojdzie i część elektrody może pozostać nieaktywna. Spośród wielu czynników biorących udział w reakcji redukcji tlenu mikrostruktura i kompozycja wyraźnie wpływają na wielkość i rozmieszczenie granicy trzech faz[52].

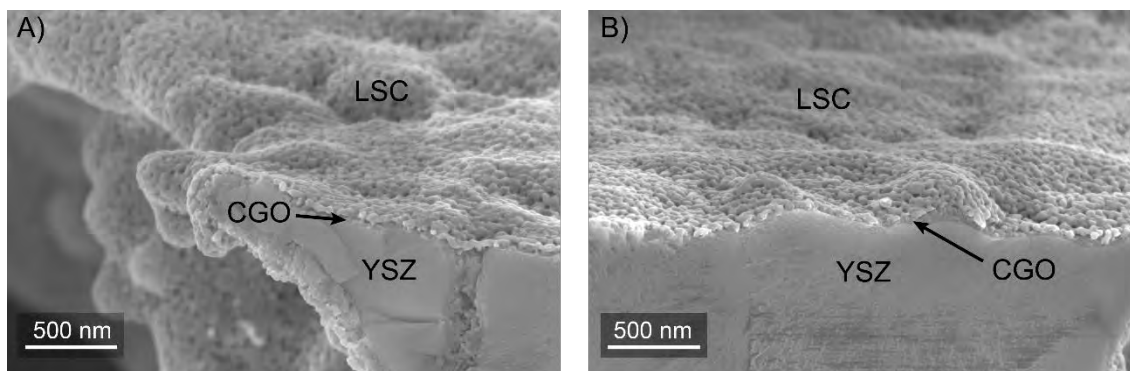
Innym podejściem do opracowania doskonałego materiału katodowego jest zaprojektowanie elektrody jednofazowej o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym (Rys 5c)[53] umożliwiającym przepływ zarówno jonów tlenowych jak i elektronów w materiale katody. Materiałem wykazującym takie właściwości jest perowskit  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  (LSCF), gdzie reakcja redukcji tlenu może zachodzić zarówno na powierzchni elektrody jak również w jej objętości[54]. Kobaltany charakteryzuje wysokie przewodnictwo jonowo-elektronowe i wyjątkowa aktywność elektrochemiczna w zakresie redukcji tlenu. Z drugiej strony współczynnik rozszerzalności termicznej jest wyraźnie wyższy od popularnych materiałów elektrolitowych, a dodatkowo w temperaturach powyżej  $700^\circ\text{C}$  dochodzi do reakcji z elektrolitem YSZ i powstania fazy izolującej na interfejsie elektroda-elektrolit. Jedną z możliwości dopasowania rozszerzalności termicznej jest odpowiedni poziom domieszkowania żelazem w podsieci B perowskitu lub odpowiedni kompozyt z materiałem elektrolitowym. W celu zapobiegania niekorzystnej reakcji elektrolitu z katodą konieczne jest wprowadzenie warstwy barierowej na bazie tlenku ceru. Kobaltyty znajdują zatem zastosowanie w średniotemperaturowych ogniwach paliwowych

pracujących w zakresie 500-700°C, gdzie kinetyka reakcji redukcji tlenu stanowi ograniczenie ogólnej wydajności ogniwa i wymagane jest zastosowanie katody o wysokiej wydajności[21].



**Rysunek 6.** Schemat procesu infiltracji: a)szkielet elektrody; b) proces wnikania kropli roztworu do elektrody; Dwie możliwe morfologie nasączonej elektrody po obróbce termicznej to: c) osadzenie w postaci nanocząstek i d) powlekanie cienką warstwą[55].

Bardziej zaawansowaną metodą modyfikacji mikrostruktury z uwagi na znaczący wzrost wydajności elektrody jest wprowadzenie nanocząstek lub cienkiej warstwy materiału aktywnego katalitycznie na powierzchnię elektrody lub szkieletu elektrolitu (rys 5e i 5f)[55,56]. Wprowadzenie materiałów aktywnych katalitycznie na powierzchnię elektrody tlenowej odbywa się w procesie nasączenia porowatego szkieletu schematycznie przedstawionego na rysunku 6. Na początku należy przygotować porowaty szkielet elektrody, wypiekając materiał w wysokich temperaturach, aby zapewnić bardzo dobry kontakt z elektrolitem i stabilność mechaniczną. Szkielet do nasączenia może występować w postaci porowatej warstwy materiału elektrolitowego, warstwy elektrody tlenowej o ograniczonym przewodnictwie jonowym lub elektronowym, a niekiedy kompozytu obu tych materiałów. Kolejnym krokiem jest przygotowanie roztworu prekursora. Najczęściej jest to ciekły roztwór lub zol, zawierający stechiometryczne ilości prekursorów soli metali, związków powierzchniowo czynnych oraz środków kompleksujących. Naniesienie roztworu najczęściej odbywa się w procesie zanurzania elektrody lub odpowiednia ilość roztworu jest nakrapiana na powierzchnię elektrody. Późniejsza obróbka termiczna, po odparowaniu rozpuszczalnika, pozwala otrzymać dwie różne morfologie nasączonego materiału m.in. nanocząstki rozsiane po powierzchni materiału lub ciągłą i cienką warstwą jak zostało to schematycznie przedstawiono na rysunku 6 c i d oraz na przykładzie własnych prac przedstawionym na rysunku 7 a i b. Materiały wprowadzone w procesie nasączenia mogą być wypalane w temperaturach znacznie niższych niż temperatura potrzebna do spiekania szkieletu. Ponadto, roztwór prekursora można zaprojektować tak, aby umożliwiał on kontrolę morfologii katalizatora, która w istotny sposób wpływa na działanie elektrody.



**Rysunek 7.** Zdjęcia SEM przekroju poprzecznego szkieletu YSZ nasączonego CGO i wygrzewanego w temperaturze 500°C/2h, a następnie nasączonego LSC i wygrzewanego w temperaturze 600°C/2h. Zdjęcie A wykonane w pobliżu interfejsu z elektrolitem, zdjęcie B w pobliżu powierzchni katody

Ostatnim rodzajem modyfikacji, przedstawionym na rysunku 5d, jest warstwa aktywna wprowadzona pomiędzy elektrodę, a elektrolit[57]. Zgodnie z modelem teoretycznym dla materiałów o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym, reakcja elektrochemiczna redukcji tlenu zachodzi z największą intensywnością w pobliżu interfejsu katoda-elektrolit i wraz ze wzrostem grubości elektrody intensywność reakcji spada. Może się tak zdarzyć, że dla pewnej grubości elektrody w pobliżu interfejsu z kolektorem prądowym, elektroda tlenowa pełni jedynie rolę przewodnika elektronów, z uwagi na ograniczenia dyfuzyjne jonów tlenu od strony elektrolitu i dużą intensywność reakcji ORR przy elektrolicie[58]. W przypadku materiałów o niskiej wydajności ORR oraz w sytuacji gdy elektroda tlenowa ma niewystarczającą grubość można odpowiednio zmodyfikować interfejs elektroda-elektrolit poprzez wprowadzenie cienkiej, nanokrystalicznej i nanoporowatej warstwy materiału wysoce aktywnego elektrokatalitycznie jak np. LSC. Taki zabieg pozwoli poprawić wydajność elektrody poprzez rozwinięcie powierzchni aktywnej katalitycznie w pobliżu interfejsu, gdzie intensywność reakcji redukcji tlenu jest największa. Poprawa wydajności elektrody tlenowej wiąże się z poprawą parametrów elektrycznych elektrody, a dokładniej rzecz biorąc z obniżeniem rezystancji polaryzacyjnej czy omowej. Model Adler–Lane–Steele (ALS)[59] pozwala przewidywać kompozycję i strukturę elektrody w celu optymalizacji rezystancji polaryzacyjnej w zakresie średnich temperatur pracy. Dysponując wartościami współczynnika dyfuzji tlenu  $D^*$ , współczynnika wymiany powierzchniowej  $k$  oraz odpowiednimi parametrami strukturalnymi dla wybranego materiału można obliczyć wkład heterogenicznej reakcji chemicznej ( $R_{chem}$ ) za pomocą modelu ALS zgodnie z równaniem 2.6:

$$R_{chem} = \frac{RT}{2F^2} \sqrt{\frac{\tau}{(1-\varepsilon) a C_0^2 D^* k}} \quad (2.6)$$

Gdzie  $\tau$ ,  $\varepsilon$  i  $a$  to odpowiednio krętość, porowatość i powierzchnia wewnętrzna, a  $C_0$  to powierzchniowe stężenie tlenu.

#### 2.2.4. Interkonektory gazowe

Pojedyncze ogniwo paliwowe generuje stosunkowo niewielkie napięcia i moce. Celem zwiększenia wydajności pojedyncze ogniwa łączy się w stosy ogniw, aby finalna wydajność urządzenia była zoptymalizowana pod kątem docelowego zastosowania. Interkonektor gazowy jest zatem kluczowym elementem konstrukcyjnym pozwalającym połączyć ogniwa w stos. Poza oczywistym zadaniem jakim jest dostarczenie gazów roboczych do odpowiednich elektrod jego zadaniem jest również zapewnienie kontaktu elektrycznego pomiędzy sąsiadującymi ogniwami, a także pełni on rolę bariery zapobiegającej mieszaniu się gazów i chroni materiał elektrody powietrznej przed redukującym środowiskiem paliwa po stronie elektrody paliwowej i w równym stopniu zapobiega kontaktowi materiału elektrody paliwowej z atmosferą utleniającą po stronie elektrody utleniającej[60].

Spośród wszystkich komponentów ogniwa to interkonektorom gazowym stawiane są najbardziej rygorystyczne wymagania m.in.:

- Materiał interkonektora powinien przewodzić jedynie elektrony i wykazywać wysokie przewodnictwo elektryczne rzędu  $> 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .
- Interkonektor powinien mieć odpowiednią stabilność chemiczną pod względem zmian wymiarów, czy mikrostruktury w temperaturze pracy zarówno w atmosferach redukujących, jak i utleniających.
- Brak przepuszczalności dla tlenu i wodoru, w celu minimalizacji bezpośredniego ryzyka połączenia paliwa i utleniacza w trakcie pracy ogniwa.
- Współczynnik rozszerzalności termicznej powinien być dopasowany do pozostałych komponentów ogniwa tj. elektrody i elektrolitu, w całym zakresie grzania od temperatury pokojowej do temperatury pracy i nie wykazywać zmian ze względu na różnicę ciśnienia parcjalego tlenu.
- Materiał interkonektora nie powinien reagować chemicznie z pozostałymi elementami ogniwa i nie powinien emitować związków lotnych mogących mieć wpływ na zatrucie pozostałych komponentów.
- Przewodnictwo cieplne interkonektora powinno być wyższe niż  $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Odporność, na utlenianie, zasiarczanie, czy zawęglanie
- Materiał interkonektora, powinien być łatwy w przetwarzaniu ze względu na niekiedy dość złożone kształty i geometrie kanałów paliwowych.

Materiały ceramiczne o strukturze perowskitu są obecnie najczęściej spotykanymi materiałami wykorzystywanymi w wysokotemperaturowych ogniwach SOFC.  $\text{LaCrO}_3$  spełnia większość z tych kryteriów jednakże jego przewodność elektryczna i współczynnik TEC nieco odbiegają od stawianych wymagań. Celem poprawy tych parametrów stosuje się różne domieszki częściowo podstawiając pierwiastki takie jak wapń czy stront w miejsce lantanu lub magnez, kobalt, a nawet miedź lub wanad w miejsce chromu. Rodzaj domieszki i jej ilość będzie

determinować finalne właściwości materiału, dobór odpowiedniej kompozycji odbywać się będzie w oparciu o docelowe zastosowanie i materiały pozostałych komponentów.

Inną interesującą grupą materiałów, spełniającą większość przedstawionych wymagań są stale ferrytyczne. Poza doskonałymi właściwościami, elektrycznymi, mikrostrukturalnymi i termicznymi materiały stalowe są łatwe w obróbce i tanie. Z drugiej strony największą z wad tych materiałów jest korozja w temperaturach pracy ogniwa w atmosferze powietrza i wilgotnego wodoru. Korozja wysokotemperaturowa stali najczęściej prowadzi do tworzenia się warstw  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i innych materiałów, w zależności od składu stali, jak np.  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ . Z powierzchni stali są również emitowane lotne związki chromu czy molibdenu. Wzrost grubości warstwy tlenku chromu i parowanie chromu jest najczęstszą przyczyną degradacji ogniwa podczas pracy długoterminowej ze względu na wzrost grubości warstwy tlenku o niskim przewodnictwie elektronowym powodującą wzrost rezystancji omowej stosu ogniwa i reakcję z materiałem katodowymi zawierającymi stront prowadzą do powstawania fazy  $\text{SrCrO}_3$ [61].

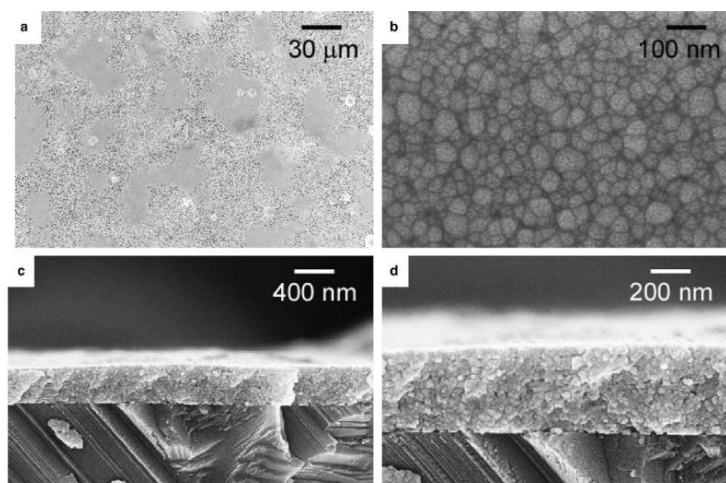
Popularną metodą ograniczenia korozji wysokotemperaturowej stali ferrytycznych jest pokrycie powierzchni stali cienką warstwą ochronną zapobiegającą lub w znacznym stopniu ograniczającą szybkość korozji. Ważne jest, aby warstwa ochronna uzupełniała wymagania stawiane interkonektorom gazowym tak aby możliwa była jak najskuteczniejsza ochrona ogniwa i bezproblemowa praca przez długi czas. Najpopularniejsze materiały na powłoki ochronne dla stalowych interkonektorów to głównie perowskity wykorzystywane jako materiały katodowe czy materiały na interkonektory znane z ogniwa SOFC, ale bardzo często można spotkać domieszkowane spinele na bazie manganu i kobaltu, a także domieszkowane tlenki ceru dla ochrony stali po stronie elektrody paliwowej[62]. Zastosowanie warstwy o niewielkiej grubości do 5  $\mu\text{m}$  pozwala skutecznie zablokować parowanie chromu, ograniczyć wzrost warstwy tlenku chromu, a także wyraźnie poprawa rezystancję kontaktową interfejsu katoda - interkonektor[63].

Spinel manganowo-kobaltowy (MCO) charakteryzuje się dobrym przewodnictwem elektrycznym w warunkach pracy ogniwa, niskim przewodnictwem jonowym, a co za tym idzie niskim oporem powierzchniowym (ASR) oraz dobrze dostosowanym TEC do stali i innych elementów stosu[64]. MCO jest bardzo skuteczny w blokowaniu dyfuzji chromu do elektrody tlenowej i ogranicza powstawanie produktów korozji na powierzchni stali[65–67]. MCO stosowany jako warstwa ochronna występuje głównie w trzech różnych stechiometriach:  $\text{Mn}_2\text{CoO}_4$ ,  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  i  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ [68–71]. W temperaturze pokojowej spinelle o stechiometrii kationowej 2:1 i 1:2 wykazują odpowiednio strukturę tetragonalną i sześcienną, podczas gdy ta ostatnia wykazuje dwufazową mieszaninę obu struktur. Niemniej jednak kompozyt  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$  osiąga najwyższą przewodność elektryczną  $\sim 61 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  w temperaturze 800°C, a wartości TEC w zakresie RT-800°C wynoszą około  $11.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  dla próbek masowych, co jest zbliżone do wartości TEC stali Crofer22APU wykorzystywanej do produkcji interkonektorów[72].

### 3. WYTWARZANIE WARSTW METODĄ PIROLIZY AEROZOLOWEJ I ICH POMIARY.

#### 3.1. Piroliza aerozolowa w literaturze naukowej

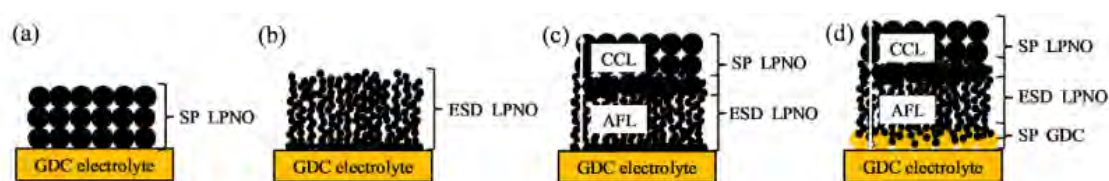
Pierwsza praca badawcza opisująca wykorzystanie metody pirolizy aerozolowej do wytwarzania materiałów na potrzeby ogniw paliwowych została opublikowana w 1990 roku przez grupę badaczy pod kierownictwem profesora Arai[73]. Opisano w niej potencjał metody do wytwarzania warstw elektrolitu YSZ domieszkowanego wapniem. W badaniach co prawda przedstawiono proces i parametry wytwarzania, ale także przedstawiono wyniki ogniwa paliwowego pracującego na tlenowej elektrodzie wspierającej LSM. W pracy wskazano jednak na konieczność dalszych optymalizacji metody celem osiągnięcia gęstej warstwy elektrolitu wolnej od defektów w postaci spękań i pojawiającej się porowatości warstwy. Dopiero w 1999 roku podobne prace zostały zapoczątkowane w grupie badaczy pod kierownictwem profesora Gaucklera[74], która przez kolejne lata publikowała szereg prac skupiając się na procesie wytwarzania oraz aspektach technicznych samej metody pirolizy aerozolowej, głównie do wytwarzania cienkich warstw elektrolitów YSZ[10,75,76] i CGO[77–79] ale również materiałów katodowych jak np. LSCF[80–82].



**Rysunek 8.** Zdjęcia SEM nanokrystalicznej warstwy YSZ wytwarzanej metodą pirolizy aerozolowej na podłożu szafirowym i wygrzewanej w temperaturze 1100°C. Zdjęcia A i B przedstawiają obraz powierzchni, zdjęcia C i D przekroje poprzeczne dla różnych przybliżeń[78].

W swoich pracach badacze grupy Gaucklera wielokrotnie wskazują istotną rolę parametrów osadzania w procesie optymalizacji właściwości mikrostrukturalnych warstw. Ich prace opierają się głównie o metodę pirolizy, w której ciekły prekursor jest rozpylany przy użyciu dyszy i sprężonego powietrza, jednakże w pracach tej grupy można również znaleźć atomizer elektrostatyczny[83] (ang. ESD – Electrostatic spray deposition), a nawet metodę opartą o spalanie rozpylonego aerozolu prekursora (ang. Flame Spray Deposition)[84]. Metoda wytwarzania aerozolu prekursora będzie determinować rozmiar kropli, rozkład wielkości szybkość

oraz obszar stożka napyłania. Wśród opisywanych parametrów technologicznych szczególną uwagę zwracają na temperaturę podłoża w procesie osadzania, która ma największy wpływ na finalne właściwości materiału takie jak, chropowatość, spękania czy krystaliczność i wielkość ziaren[83,85]. Ponadto w prowadzonych badaniach grupa analizowała również skład prekursora używanego w procesie pirolizy i parametry obróbki termicznej po procesie nanoszenia warstw na finalne właściwości mikrostrukturalne wytwarzanych materiałów elektrolitowych[86]. Na rysunku 8 przedstawione zostały zdjęcia SEM tej grupy przedstawiające przykładowe obrazy powierzchni i przekroju poprzecznego odpowiednio zoptymalizowanej warstwy CGO osadzonej na podłożu szafirowym metodą pirolizy aerozolowej i wygrzewanej po procesie nanoszenia w temperaturze 1100°C. Jak można zauważyć, uzyskany przez nich materiał jest gęsty, nanoziarnisty i wolny od defektów.

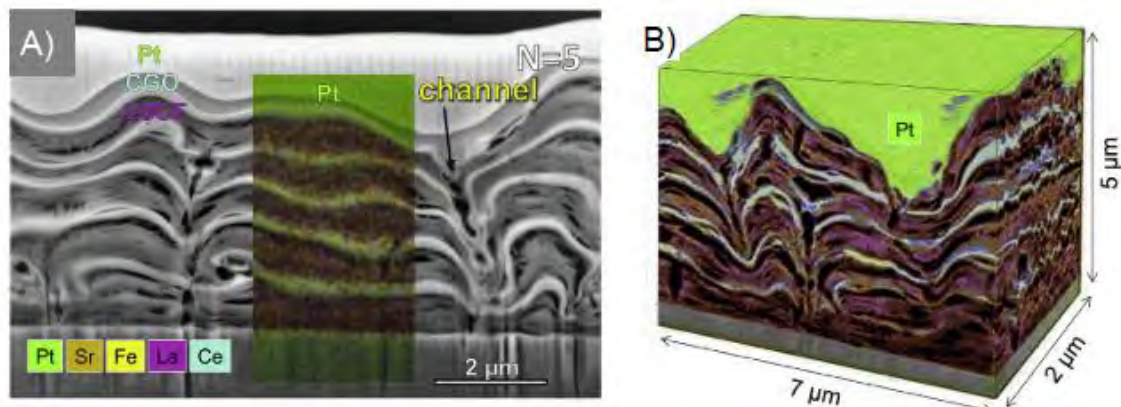


**Rysunek 9.** Schematyczne diagramy różnych projektów architektonicznych elektrody LPNO: a) pojedyncza warstwa wytwarzana metodą sitodruku (SP-screen printing), b) pojedyncza warstwa osadzana metodą elektrostatycznej pirolizy aerozolowej (ESD), c) podwójna warstwa elektrody LPNO – warstwa funkcjonalna (ang. AFL – Active Functional Layer) osadzona metodą pirolizy pokryta warstwą kontaktową (ang. CCL – Current Collecting Layer) naniesiona metodą sitodruku, d) potrójna warstwa elektrody, architektura ze schematu c) z dodatkową porowatą warstwą CGO pomiędzy elektrolitem a warstwą funkcjonalną katody nanoszoną metodą sitodruku przed osadzeniem warstwy funkcjonalnej i kontaktowej[87].

Kolejną grupą intensywnie wykorzystującą technikę pirolizy aerozolowej jest grupa pod kierownictwem profesor Djurado[88]. W swoich badaniach grupa ta wykorzystuje metodę elektrostatycznego osadzania natryskowego (ESD) i metodę napyłania aerozolowego głównie do modyfikacji mikrostruktury materiałów katodowych, jednakże początkowe prace tej grupy skupiały się głównie na cienkich warstwach YSZ i procesie optymalizacji procesu osadzania i obróbki termicznej materiału YSZ[89,90]. Rozwój grupy i zdobywanie doświadczenia w wyniku prowadzonych przez nią prac badawczych na przestrzeni ostatnich dwóch dekad pozwolił dokonać znaczących postępów nad rozwinięciem mikrostruktury elektrody tlenowej w ogniwach SOFC poprzez jej miniaturyzację. W swoich pracach prowadzą badania nad materiałami katodowymi na bazie  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ [91],  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ [92],  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ [93] czy  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ [94] i ich kompozytów. Rysunek 9 prezentuje schematy wprowadzanych modyfikacji elektrody tlenowej z wykorzystaniem techniki pirolizy aerozolowej proponowane przez tą grupę w jednej z opublikowanych prac. W prowadzonych badaniach zwracają uwagę, że tego typu modyfikację odgrywają istotną rolę w poprawie właściwości elektrody tlenowej. Poprzez kontrolowanie mikrostruktury i składu elektrody możliwe jest uzyskanie dużych powierzchni interfejsu i dużej



liczby miejsc aktywnych dla reakcji redukcji tlenu i rozwinięcie interfejsu elektroda/elektrolit w celu zwiększenia transferu nośników ładunków[95].



**Rysunek 10.** A) Zdjęcie SEM przekroju poprzecznego elektrody wielowarstwowej LSCF/CGO. B) rekonstrukcja 3D fragmentu elektrody[96].

Wykorzystanie metody pirolizy aerozolowej do produkcji i modyfikacji elektrod tlenowych jest również raportowane przez grupę pod kierownictwem profesora Davida Marrero-Lópeza. W swoich pracach prezentują różne podejścia do modyfikacji elektrody tlenowej metodą pirolizy aerozolowej do których można zaliczyć np. modyfikację interfejsu elektrody poprzez zastosowanie warstwy aktywnej  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}$  (CGO),  $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-δ}$  (CPO), lub  $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-δ}$  (SFM) między warstwą elektrolitu CGO i elektrody SFM:CGO[97], wielowarstwowe kompozytowe elektrody naprzemiennych warstw LSCF i CGO[96] przedstawione na rysunku 10, nanokrystaliczne elektrody LSM[98] i kompozyty elektrody LSM-CGO[99], czy nawet prowadząc nowatorskie nasączanie porowatych szkieletów elektrod metodą pirolizy aerozolowej materiałami takimi jak CGO[100] lub  $PrBaCo_2O_{5+d}$  (PBC)[101]. Wynikiem wszystkich prowadzonych przez nich badań jest wyraźny wzrost wydajności elektrokatalitycznej elektrod tlenowych dzięki miniaturyzacji mikrostruktury i zastosowaniu nanomateriałów. Dodatkowo wskazują oni na wiele zalet i szeroki zakres możliwości produkcji nanokrystalicznych elektrod metodą pirolizy aerozolowej.

Badania nad nanokrystalicznymi warstwami funkcjonalnymi dla ogniw SOFC wytwarzanymi metodą pirolizy aerozolowej są również prowadzone przez innych naukowców jak np. praca Sung Soo Shin i innych opisująca prace nad warstwami LSC i kompozytem z tlenkiem ceru[102]. Jak wskazują autorzy funkcjonalność takiej warstwy pozwala ograniczyć rozrost ziaren na interfejsie jednocześnie poprawiając liczbę granicy trzech faz co bezpośrednio przekłada się na wzrost wydajności modyfikowanego ogniwa o około 18% względem ogniwa niemodyfikowanego. Inna praca badaczy opublikowana pod kierownictwem profesora Virkara[103] przedstawia wyniki prac nad nanokatodami LSM i CGO wytwarzanymi metodą pirolizy aerozolowej z wykorzystaniem ultradźwiękowego atomizera do rozpylania prekursora. W ich pracy materiały zostały szczegółowo scharakteryzowane strukturalnie oraz zostały

przeprowadzone badania elektrochemiczne symetrycznych elektrod oraz ogniwa paliwowego na anodzie wspierającej. Wyniki eksperymentu jednoznacznie wskazują wyraźne obniżenie rezystancji polaryzacyjnej nanokatody do wartości  $\sim 0.23 \Omega \cdot \text{cm}^2$  w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  względem  $\sim 2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  dla elektrody referencyjnej wytwarzanej klasyczną metodą w fazie stałej. Ponadto ogniwo z nanosioną nanokatodą pozwoliło na wzrost wartości gęstości mocy z  $\sim 0.11 \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$  dla materiału wytwarzanego tradycyjną techniką, do wartości  $\sim 0.51 \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$  dla nanokatody co daje niemalże pięciokrotną poprawę wydajności poprzez zastosowanie katody wytwarzanej metodą pirolizy aerozolowej.

Wytwarzanie warstw metodą pirolizy aerozolowej znalazło również zastosowanie przy produkcji materiałów elektrody paliwowej (anody) w ogniwach SOFC. Jednakże ilość prac badawczych na temat materiałów anodowych nie jest tak duża jak w przypadku materiałów elektrolitowych YSZ i CGO oraz materiałów katodowych i sposobów ich modyfikacji. Opublikowane badania przedstawiają głównie wyniki prac optymalizacji mikrostruktury i kompozycji warstw uwzględniając podstawowe badania elektrochemiczne elektrod. Do najczęstszych propozycji modyfikacji klasycznego cermetu na bazie tlenku niklu i materiału elektrolitowego w tlenkowych ogniwach paliwowych można zaliczyć takie kompozyty jak  $\text{NiO-Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ [104,105] czy  $\text{NiO-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ [106–108].

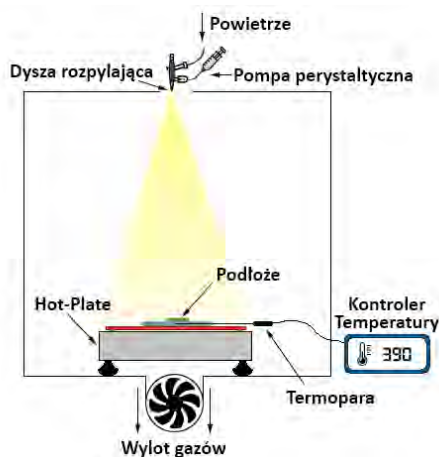
Na koniec przeglądu literatury warto wspomnieć o grupie pod kierownictwem profesora Jasińskiego[57], która od wielu lat prowadzi badania nad nanokrystalicznymi warstwami wytwarzanymi m.in. metodą pirolizy dla zastosowań w ogniwach SOFC. Opublikowane prace badawcze przedstawiają głównie wykorzystanie metody do produkcji warstw bariery ochronnej CGO[109,110], funkcjonalnych warstw katodowych[111,112], które m.in. zostały przedstawione w dołączonych publikacjach, ale również prowadzone są badania nad powłokami ochronnymi dla stalowych interkonektorów na bazie domieszkowanego spinelu manganowo-kobaltowego[113,114].

Jak widać istnieje zaledwie kilka grup badawczych, które aktywnie wykorzystują metodę pirolizy aerozolowej, głównie do badań nad materiałami elektrolitu i elektrod, poszerzając możliwości jej zastosowania poprzez opracowywanie nowych koncepcji procedury nanoszenia i obróbki termicznej, a także metodologii procesu pozwalającej na precyzyjną kontrolę mikrostruktury wytwarzanych materiałów. Zastosowanie metod osadzania natryskowego niesie ze sobą szereg korzyści, jak np. możliwość miniaturyzacji rozmiarów geometrycznych ziaren i krystalitów względem klasycznych metod wytwarzania, co bezpośrednio przekłada się na wzrost wydajności elektrochemicznej dzięki zwiększeniu powierzchni aktywnej materiałów.

### **3.2. Opis metody**

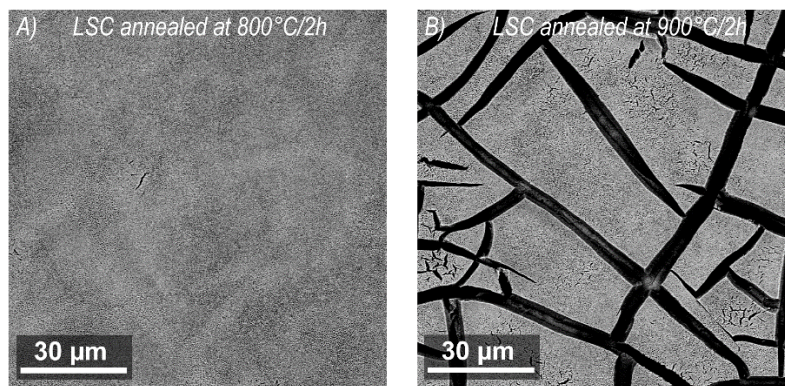
Piroliza aerozolowa jest techniką osadzania cienkich warstw na dowolnych podłożach niekiedy o nieregularnych kształtach. Polega ona na rozpylaniu roztworu prekursora zawierającego substraty materiału nad rozgrzanym podłożem, gdzie pod wpływem wysokiej

temperatury dochodzi do reakcji pirolizy prekursora w wyniku czego powstaje cienka warstwa pożądanego materiału. Piroliza aerozolowa często pozwala na osadzanie cienkich warstw materiałów, które są trudne do osadzania innymi metodami. Może być stosowana do nanoszenia warstw szerokiej gamy materiałów jak np. półprzewodniki, ceramiki czy metale, które znajdują zastosowanie przy produkcji ogniw słonecznych, katalizatorów, czujników, a także cienkowarstwowych urządzeń elektrycznych jak np. tranzystory oraz do produkcji katalizatorów i warstw funkcjonalnych stosowanych w ogniwach paliwowych[85].



**Rysunek 11.** Schemat układu do nanoszenia cienkich warstw metodą pirolizy aerozolowej[115].

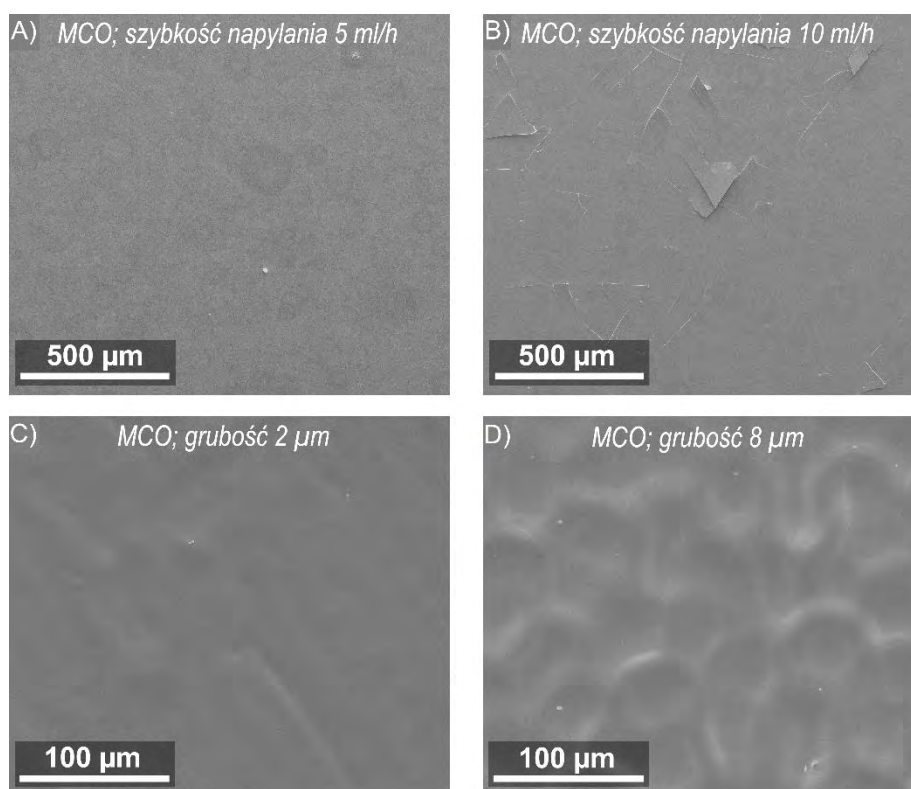
Proces nanoszenia składa się z kilku etapów i odbywa się wewnątrz wentylowanej komory przedstawionej na rysunku 11. Na początku, roztwór prekursora jest podawany z określoną szybkością do urządzenia rozpylającego tj. aerografu, dyszy rozpylającej bądź głowicy ultradźwiękowej gdzie ciekły roztwór prekursora jest rozpylany do postaci drobnych kropli i kierowany w kierunku podłoża wraz ze strumieniem gazu nośnego. Następnie powstały aerozol roztworu prekursora uderza w rozgrzane podłoże gdzie rozpuszczalnik odparowuje pozostawiając cienką warstwę stałego materiału. Odpowiednia temperatura podłoża prowadzi do pirolizy osadzonego materiału powodując rozkład prekursora i utworzenie warstwy docelowego materiału.



**Rysunek 12.** Zdjęcia SEM powierzchni warstwy LSC wygrzewanej po procesie nanoszenia w temperaturze po wygrzaniu w A) 800°C i B) 900°C przez 2h

Niekiedy konieczne jest przeprowadzenie dodatkowego etapu wygrzewania naniesionej warstwy celem wykrywania materiału lub zmniejszenia naprężeń między warstwą a podłożem. Na rysunku 12 przedstawiono przykład warstwy LSC wygrzewanej w 800°C i 900°C przez 2h prezentując wpływ temperatury na powstanie defektów warstwy. Warto wspomnieć, że optymalizacja parametrów osadzania jest kluczowym krokiem w procesie pirolizy aerozolowej, mającym na celu uzyskanie cienkich warstw o pożądanych właściwościach dla urządzenia do którego będzie przeznaczona. Do kluczowych parametrów mających wpływ na finalne parametry warstwy można zaliczyć:

- *Szybkość rozpylania* – odnosi się do szybkości z jaką roztwór prekursora jest rozpylany i kierowany w stronę podłoża. Będzie miał istotny wpływ na grubość i morfologię tworzącej się warstwy. Można nim sterować poprzez ustawienie odpowiedniego przepływu prekursora podawanego przez pompę strzykawkową lub perystaltyczną do dyszy rozpylającej oraz ciśnieniem i szybkością przepływu gazu nośnego. Wpływa również na wielkość kropeł i jednorodność cienkiej warstwy. Na rysunku 13 przedstawiono zdjęcia SEM prezentujące wpływ szybkości przepływu i ilości prekursora na jednorodność osadzanej warstwy.



**Rysunek 13.** Zdjęcia SEM powierzchni warstw MCO osadzanych metodą pirolizy aerozolowej z szybkością przepływu prekursora A) 5ml/h, B) 10ml/h C) i D) 2,5ml/h. Warstwy na zdjęciach A i B o grubości 1μm były osadzone na podłożu szafirowym, warstwy C i D o grubościach 2 μm i 8μm osadzone na podłożach stalowych Crofer 22APU.

- *Temperatura podłoża* – to temperatura materiału na którym osadza się warstwę i jednocześnie temperatura w której dochodzi do dekompozycji i wypalenia prekursora. Wpływa na szybkość odparowywania roztworu prekursora, a także ma wpływ na strukturę krystaliczną tworzącej się warstwy. Kontrolowana przy użyciu termopary umieszczonej na powierzchni płyty grzewczej.
- *Odległość między dyszą i podłożem* – ma wpływ na wielkość kropeł i jednorodność cienkiej warstwy, ale także determinuje obszar napyłania jeżeli dysza nie porusza się na ruchomym ramieniu. Może wpływać na temperaturę podłoża z uwagi na zimny strumień gazu nośnego skierowany bezpośrednio w kierunku substratu.
- *Ciśnienie gazu nośnego oraz częstotliwość pracy dyszy ultradźwiękowej* – parametry mające bezpośredni wpływ na parametry aerozolu definiujące rozmiar wytwarzanych kropli co przekłada się na morfologię warstwy.
- *Rodzaj gazu nośnego* – atmosfera, w której osadzona jest cienka warstwa, może również wpływać na właściwości otrzymanej folii. Na przykład osadzanie w atmosferze bogatej w tlen może skutkować powstaniem warstwy o wyższej zawartości tlenu.
- *Skład i rodzaj prekursora* – parametr decydujący o finalnej kompozycji materiału jednocześnie mający wpływ na pozostałe parametry z uwagi na różną lepkość cieczy rozpuszczalnika, temperaturę parowania, rodzaj użytych soli czy stężenie molowe roztworu.

Jak można zauważyć z pozoru prosta metoda wytwarzania warstw wymaga jednak kontroli dużej ilości parametrów, które wzajemnie na siebie oddziałują, a finalnie mają wpływ na właściwości wytwarzanego materiału. Spośród wszystkich wymienionych parametrów najistotniejszą rolę odgrywać będzie skład i rodzaj prekursora. W przypadku materiałów ceramicznych prekursorami mogą być roztwory metaloorganiczne lub azotany metali, a w przypadku metali roztwory metaloorganiczne lub sole metali.

W kontekście ogniw paliwowych SOFC prekursorami stosowanymi do pirolizy aerozolowej są zazwyczaj prekursory metaloorganiczne takie jak octany metali, azotany metali, karboksylany metali, alkoholany metali lub związki metaloorganiczne. Te prekursory są rozpuszczane w rozpuszczalnikach alkoholowych jak etanol lub izopropanol lub w wodzie i rozpuszczalnikach polimerowych na bazie glikolu[74]. Warto też wspomnieć, że wybór roztworu prekursora może mieć również wpływ na właściwości wytwarzanej cienkiej warstwy np. użycie wyższego stężenia roztworu będzie skutkowało grubszą warstwą, podczas gdy użycie roztworu o niższym stężeniu pozwoli uzyskać cieńszą warstwę przy zachowaniu takich samych pozostałych parametrów. Wybór roztworu prekursora może również wpływać na strukturę krystaliczną otrzymanej cienkiej warstwy[86]. Należy również zauważyć, że roztwór prekursora powinien być stabilny, łatwy w obsłudze, a prekursor nie powinien ulegać rozkładowi przed dotarciem do podłoża.



Chcąc podsumować metodę pirolizy aerozolowej do jej największych zalet możemy zaliczyć m. in. :

- Warstwy wysokiej jakości, o dobrze kontrolowanym składzie, grubości i mikrostrukturze z uwagi na możliwość kontroli wielkości i składu kropli aerozolu co pozwala na dokładniejsze i bardziej spójne osadzanie warstwy.
- Niski koszt w porównaniu z innymi technikami osadzania cienkich warstw takimi jak chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) czy fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD), ponieważ jest metodą bezpróżniową niewymagającą drogiego osprzętu do utrzymania środowiska próżni podczas procesu i może być prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym.
- Łatwa skalowalność procesu w celu osadzania warstw na dużych obszarach dzięki czemu nadaje się do zastosowań komercyjnych w przemyśle.
- Elastyczność z uwagi na możliwość wytwarzania warstw różnych materiałów jak metale, ceramiki czy półprzewodniki. Dodatkowo możliwe jest osadzanie warstw kompozytowych, wieloskładnikowych i o złożonych kompozycjach.
- Z łatwością pozwala kontrolować szereg fizycznych parametrów warstwy, a odpowiednia obróbka cieplna po osadzeniu pozwala dopasować morfologię warstwy pod konkretny rodzaj zastosowania.
- Niska temperatura otrzymywania warstw krystalicznych  $<400^{\circ}\text{C}$  w porównaniu do klasycznych metod syntezy materiałów  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$
- Pozwala otrzymywać warstwy od kilkudziesięciu nm do kilkunastu  $\mu\text{m}$  o nanometrycznych rozmiarach krystalitów.

Z drugiej strony jak każda metoda pomimo wielu zalet może również powodować pewne wady w wytwarzanych materiałach spośród których do najczęstszych można zaliczyć:

- Defekty mikrostrukturalne – warstwa może zawierać defekty mikrostrukturalne, takie jak pory, puste przestrzenie lub pęknięcia. Może to być spowodowane nierównomiernym chłodzeniem warstwy lub obecnością zanieczyszczeń w roztworze.
- Otwory – małe dziury lub puste przestrzenie w warstwie, które mogą być spowodowane niepełną kondensacją kropelek aerozolu lub przez pęcherzyki uwięzione w roztworze czy warstwie podczas procesu osadzania.
- Niejednorodność – grubość i skład warstwy mogą różnić się w zależności od podłoża, co skutkuje niejednorodnością powłoki. Może to być spowodowane zmianami w procesie napyłania, temperaturą podłoża lub szybkością przepływu roztworu prekursora
- Interakcja warstwy z podłożem: powłoka może nie przylegać odpowiednio do podłoża, co prowadzi do delaminacji, pęknięcia lub słabego kontaktu elektrycznego. Może to być spowodowane niedopasowaniem współczynników rozszerzalności cieplnej między folią a podłożem lub złym przygotowaniem powierzchni podłoża. Z drugiej strony,



materiał podłoża może reagować chemicznie z roztworem prekursora w podwyższonej temperaturze na co należy zwrócić uwagę przy przygotowywaniu procesu.

- Zanieczyszczenia – warstwa może zawierać zanieczyszczenia takie jak pozostałości rozpuszczalnika, ciała obce, zanieczyszczenia obecne np. w substratach, które mogą negatywnie wpłynąć na działanie warstwy.

Pomimo wskazanych wad, piroliza aerozolowa może służyć do wytwarzania wysokiej jakości cienkich warstw o dobrze kontrolowanym składzie, grubości i mikrostrukturze, co czyni ją szeroko stosowaną techniką w różnych dziedzinach. Optymalizując parametry procesu, takie jak stężenie roztworu, szybkość przepływu, temperatura podłoża i szybkość chłodzenia, można zminimalizować defekty i poprawić jakość warstwy.

### **3.3. Pomiary strukturalne**

#### *3.3.1. Struktura krystaliczna materiałów*

Dyfrakcja rentgenowska (XRD – ang. X-ray diffraction) to nieniszcząca technika analityczna szeroko stosowana do badania struktury krystalograficznej materiałów, wielkości krystalitów i odkształceń sieci krystalicznej szerokiej gamy materiałów występującej w fazie stałej m. in ceramik, metali. Metoda pomiaru opiera się na pomiarze wzoru dyfrakcji promieni rentgenowskich powstających na wskutek interakcji promieniowania X z elektronami atomów tworzących komórkę elementarną analizowanego materiału. Pomiary XRD są zwykle wykonywane przy użyciu źródła promieniowania rentgenowskiego, takiego jak źródło Cu K $\alpha$ , oraz detektora, takiego jak licznik scyntylicyjny lub detektor pozycyjny. Próbkę umieszcza się na ścieżce promieni rentgenowskich i mierzy się wzór dyfrakcyjny jako funkcję kąta padania promieni rentgenowskich. Przetworzenie zarejestrowanych danych przy wykorzystaniu prawa Bragga pozwala wyznaczyć mapę gęstości elektronowej w komórce elementarnej badanego materiału, która dzięki odpowiedniej analizie umożliwia ustalenie położenia, odległości, kątów i rodzajów wiązań między atomami obecnymi w sieci krystalicznej.

Wynik pomiaru najczęściej jest przedstawiany w postaci wykresu intensywności promieniowania ugiętego w funkcji kąta ugięcia (poziom zliczeń [cps] vs. kąt ugięcia [2 $\theta$ ]). Zarejestrowany pomiar jest analizowany przy użyciu oprogramowania, które porównuje zmierzony obraz dyfrakcyjny z bazą danych znanych struktur krystalicznych. Znając skład chemiczny i prawdopodobną strukturę krystalograficzną zmierzone widma można również poddać dokładniejszej analizie wykorzystując metody analizy LeBail'a lub Rietvelda. Obie metody pozwalają wyznaczyć podstawowe parametry komórki elementarnej jak wymiary geometryczne komórki elementarnej, grupa przestrzenna struktury krystalograficznej, odkształcenia sieci krystalicznej czy rozmiary krystalitów. W przypadku analizy Rietvelda na podstawie intensywności poszczególnych refleksów dyfrakcyjnych możliwe jest również określenie konkretnej pozycji krystalograficznej atomów tworzących komórkę elementarną. Dodatkowo pomiar poszerzenia

refleksów dyfrakcyjnych w przypadku materiałów o nanokrystalicznej strukturze pozwala wyznaczyć wielkość krystalitów posługując się wzorem Scherrera[116], którego postać jest następująca:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Gdzie,  $d$  jest średnią wielkością krystalitów, która może być mniejsza lub równa wielkości cząstek lub ziaren,  $K$  jest bezwymiarowym współczynnikiem kształtu krystalitów i jego typowa wartość to 0.9, ale może się ona zmieniać w zależności od rzeczywistego kształtu krystalitu,  $\lambda$  to długość fali promieniowania  $X$ ,  $\beta$  określa poszerzenie refleksu dyfrakcyjnego zmierzone w połowie maksimum intensywności (FWHM – ang. Full Width at Half Maximum) natomiast  $\theta$  określa kąt Braga dla analizowanego refleksu.

W dziedzinie ogniw paliwowych XRD jest wykorzystywane do badania właściwości elektrod, elektrolitu i innych składników ogniwa paliwowego. Analizie poddawana jest czystość wytwarzanych materiałów, skład fazowy, badanie po pracy długoterminowej pod kątem identyfikacji produktów degradacji komponentów, a także charakterystyka materiału w szerokim zakresie temperatur celem zaobserwowania przemian fazowych mogących występować w badanym materiale.

W badaniach przedstawionych w niniejszej rozprawie pomiary dyfrakcyjne wykonano wykorzystując dyfraktometry Philips X'Pert Pro z dedykowaną przystawką do pomiarów wysokotemperaturowych oraz Bruker D2 Phaser XE-T znajdujące się w Centrum Nanotechnologii A Politechniki Gdańskiej.

### 3.3.2. Analiza mikrostruktury i powierzchni materiałów

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM – ang. Scanning Electron Microscopy) to technika stosowana do badania mikrostruktury i cech powierzchni szerokiej gamy materiałów. SEM wykorzystuje skupioną wiązkę wysokoenergetycznych elektronów emitowanych z działa elektronowego do skanowania powierzchni próbek i generowania obrazu powierzchni. Elektrony wiązki oddziałują z atomami próbki, powodując emisję elektronów wtórnych (SE), wstecznie rozproszonych (BSE) i promieniowania rentgenowskiego, które docierając do odpowiedniego detektora tworzą obraz powierzchni o wysokiej rozdzielczości. SEM to technika, którą można wykorzystać do badania szerokiej gamy materiałów, w tym metali, ceramiki, polimerów i półprzewodników, a nawet próbek biologicznych. Jest szczególnie przydatny w analizie tlenkowych ogniw paliwowych do badań mikrostruktury i powierzchni materiałów, jak np. wielkość i kształt cząstek, morfologia ziaren, porowatość, granice międzyziarnowe, rozkład faz czy obecność defektów. SEM można również wykorzystać do pomiaru składu chemicznego próbek dzięki rentgenowskiej spektroskopii z dyspersją energii (EDX – ang. Energy Dispersive X-ray spectroscopy).





Jedną z głównych zalet SEM jest to, że może dostarczać obrazy powierzchni próbki w wysokiej rozdzielczości oraz głębią ostrości nieosiągalną przez mikroskopy optyczne. Pozwala to na bardzo szczegółowe badanie mikrostruktury i cech powierzchni próbki na poziomie nanometrów. Kolejną zaletą SEM jest to, że jest to technika nieniszcząca, co oznacza, że próbka nie musi być niszczona ani w żaden sposób modyfikowana w celu wykonania pomiarów pod warunkiem że jest materiałem zdolnym do przewodnictwa elektronów, w przeciwnym razie konieczna jest odpowiednia preparatyka polegająca na naniesieniu przewodzącej warstwy złota lub węgla.

W pracy wykorzystywano mikroskopię SEM w celu analizy defektów powierzchniowych wytwarzanych warstw, jak i również do oceny zmian mikrostruktury materiałów po obróbce termicznej w szerokim zakresie temperatur. Analiza składu chemicznego napylonych materiałów pozwoliła kontrolować stechiometrię przygotowywanych próbek i skład prekursorów polimerowych przygotowywanych do napyłania. Badania były wykonywane wysokorozdzielczym mikroskopem elektronowym FEI Quanta FEG 250 wyposażonym w detektor promieniowania rentgenowskiego EDAX Genesis APEX 2i do analizy składu chemicznego. Pomiar przeprowadzono w pracowni mikroskopowej Centrum Nanotechnologii A Politechniki Gdańskiej. Do wstępnych analiz wyników przeprowadzanych eksperymentów i kalibracji parametrów napyłania jak również składu prekursora wykorzystywano desktopowy mikroskop Thermo Fischer Phenom XL wyposażony w detektor EDS zlokalizowany w Laboratorium Materiałów Funkcjonalnych Politechniki Gdańskiej.

Mikroskopia sił atomowych (AFM – ang. Atomic Force Microscopy) to technika stosowana do badania właściwości powierzchni materiałów w skali nanometrycznej. AFM wykorzystuje sondę zakończoną igłą o promieniu kilku nanometrów najczęściej kilku pojedynczych atomów. Igła umieszczona jest blisko powierzchni próbki i skanuje jej powierzchnię dotykając próbki (tryb kontaktowy) lub może znajdować się w stałej odległości od próbki (tryb bezkontaktowy) wykorzystując siły van der Waalsa. Oddziaływanie sondy z powierzchnią próbki jest mierzone za pomocą czujnika laserowego, dostarczając informacji o właściwościach powierzchni próbki. Informacje te są wykorzystywane do tworzenia mapy właściwości powierzchni próbki, w tym topografii powierzchni, chropowatości i właściwości mechanicznych. W dziedzinie ogniw paliwowych ze stałym tlenkiem, AFM można wykorzystać do badania mikrostruktury i właściwości powierzchniowych elektrod, elektrolitu i innych składników ogniwa paliwowego. Informacje te można wykorzystać do zrozumienia właściwości materiałów i ich zachowania w różnych warunkach.

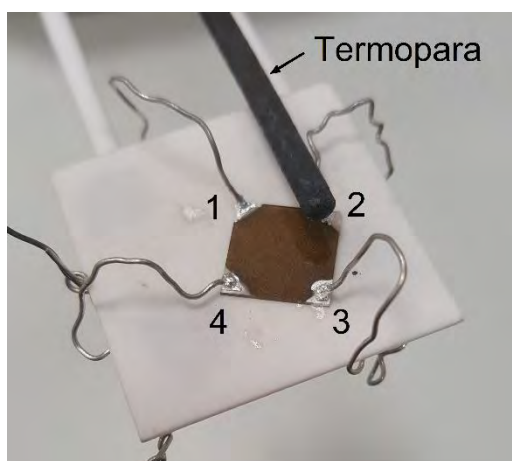
W badaniach uwzględnionych w rozprawie doktorskiej wykorzystano mikroskop AFM Nanosurf EasyScan II pracujący w trybie kontaktowym jak i bezkontaktowym. Pomiar były wykonywane w laboratorium mikroskopii w Centrum Nanotechnologii A Politechniki Gdańskiej.



### 3.4. Pomiar elektryczne

#### 3.4.1. Pomiar przewodności elektrycznej cienkich warstw

Metoda Van der Pauw jest czteropunktową stałoprądową metodą pomiaru oporu właściwego, stosowaną do badań materiałów o nieregularnych kształtach, których grubość jest znacząco niższa niż uśrednione wymiary długości i szerokości próbki, a elektrody pomiarowe mają powierzchnię o rząd wielkości mniejszą niż powierzchnia samej próbki i są rozmieszczone na krawędzi w czterech narożach próbki. W metodzie Van der Pauw przez próbkę przepływa prąd w jednym kierunku, a napięcie jest mierzone w poprzek próbki w kierunku prostopadłym. Następnie kontakty prądowe i napięciowe obraca się o 90 stopni i powtarza się pomiar. Mierząc rezystancję w czterech różnych orientacjach, metoda Van der Pauw może dokładnie określić rezystywność materiału. Metoda jest szczególnie przydatna w przypadku cienkich warstw, gdzie inne techniki pomiarowe mogą nie być tak dokładne.



**Rysunek 14.** Próbka LSC na podłożu szafirowym przygotowana do pomiaru właściwości elektrycznych metodą Van der Pauw.

Na rysunku 14 przedstawiona została próbka przygotowana do badań metodą Van der Pauw. Cztery elektrody platynowe zostały przyłączone za pomocą pasty srebrnej do naroży symetrycznej próbki cienkiej warstwy LSC naniesionej na nieprzewodzące podłoże z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dla pomiarów wartości przewodności elektrycznej  $\sigma$  przedstawionych w tej pracy pomiar rezystancji wykonywano ośmiokrotnie. W pierwszej kolejności polaryzowano próbkę niewielkim prądem między dwiema sąsiadującymi elektrodami od punktu 1 do 2 mierząc spadek napięcia między przeciwległą parą elektrod (3 i 4). W celu zmniejszenia wpływu zjawisk termoelektrycznych odwracano polaryzację prądu od 2 do 1 i ponownie mierzono spadek napięcia na elektrodach przeciwległych tj. 3 i 4. Pomiar wykonywano analogicznie dla wszystkich czterech par sąsiadujących elektrod każdorazowo zmieniając orientację elektrod pomiarowych o  $90^\circ$ . Wartości rezystancji mierzone w poprzek i wzdłuż próbki pozwoliły wyznaczyć średnie wartości  $R_1$  i  $R_2$ , które pozwalają wyznaczyć wartość rezystywności materiału  $\rho$ .

Pomiary w niniejszej pracy były wykonywane przy użyciu źródła prądowego Keithley 2400 i płytki prototypowej arduino uno z przekaźnikami ze specjalnie przygotowanym oprogramowaniem rejestrującym wartości spadków napięć umożliwiającym automatyczną zmianę polaryzacji i orientacji elektrod. Badania wykonywane były w Laboratorium Materiałów Funkcjonalnych Politechniki Gdańskiej.

#### 3.4.2. Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (EIS)

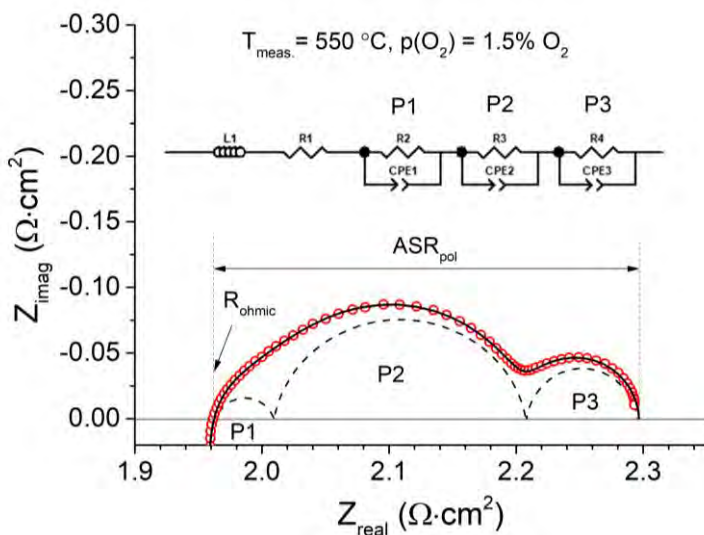
Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS – ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy) to technika badania właściwości elektrycznych systemów elektrochemicznych, takich jak np. baterie, ogniwa paliwowe, czujniki itp. EIS opiera się na pomiarze impedancji układu elektrochemicznego w funkcji częstotliwości.

Impedancja jest miarą oporu w układach polaryzowanych prądem przemiennym przedstawianą w postaci liczby zespolonej uwzględniającej udział rezystorów (R), cewek indukcyjnych (L) i kondensatorów (C). Pomiary EIS są zwykle wykonywane przy użyciu sinusoidalnego napięcia lub prądu o małej amplitudzie (<30mA) przykładanego do urządzenia, a wynikająca z tego złożona impedancja jest mierzona za pomocą analizatora odpowiedzi częstotliwościowej (ang. Frequency Response Analyzer). Impedancja jest reprezentowana przez liczbę zespoloną, która ma zarówno składową rzeczywistą, jak i urojoną. Elementem rzeczywistym jest rezystancja układu, a elementem urojonym jest reaktancja. W trakcie wykonywania pomiaru oczekuje się obserwacji różnic sygnału wejściowego i wyjściowego z uwagi na zdolność elementów RLC do ograniczania przepływu elektronów między obwodami prądu przemiennego. W związku z tym wartość wynikowej odpowiedzi prądowej określona za pomocą EIS będzie odbiegać od potencjału wejściowego w zależności od tego jak próbka oddziałuje z przyłożonym napięciem. Zależne od czasu reakcje zmian fazy i amplitudy mogą ujawnić w jaki sposób elektrony oddziałują z powierzchnią elektrody, a także informacje o nośnikach ładunku. Pomiary EIS są zwykle wykonywane w szerokim zakresie częstotliwości, od wysokich do niskich częstotliwości. Mierząc impedancję systemu w tym szerokim zakresie częstotliwości (np 3 MHz – 0.1 Hz), uzyskujemy informacje o właściwościach elektrycznych systemu w różnych skalach czasowych.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna jest szeroko stosowana w badaniach ogniw paliwowych SOFC i może dostarczyć informacji o kinetyce i termodynamice reakcji elektrochemicznych, masowym transporcie jonów i elektronów oraz właściwościach elektrod i elektrolitu. EIS jest również przydatna do charakteryzowania jakości interfejsów między elektrodami, a elektrolitem oraz do badania degradacji elektrod i elektrolitu w czasie dostarczając informacji o zmianach właściwości ogniwa SOFC w miarę jego degradacji, które można wykorzystać do zrozumienia mechanizmów degradacji i opracowania strategii poprawy wydajności i żywotności. Warto zaznaczyć, że EIS jest techniką in situ, którą można wykorzystać do badania systemów w warunkach pracy, co czyni ją użytecznym narzędziem do charakteryzowania i optymalizacji systemów elektrochemicznych. Jest to ważny aspekt,

ponieważ ogniwa SOFC są zwykle eksploatowane w wysokich temperaturach i pod wysokim ciśnieniem, co może utrudniać badanie ich właściwości przy użyciu innych technik.

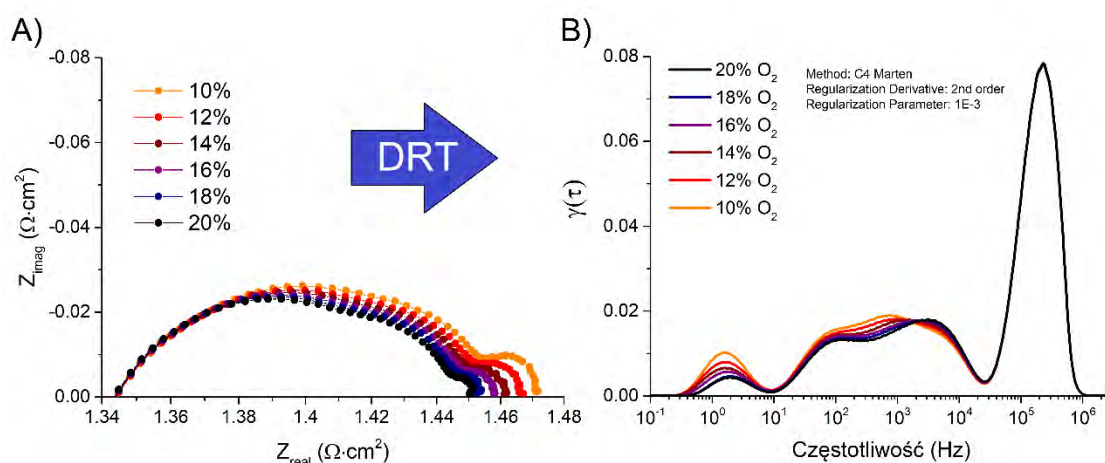
Wyniki pomiarów impedancyjnych zazwyczaj przedstawia się w postaci wykresu Bodego przedstawiającego część urojoną impedancji w funkcji częstotliwości, ale częściej przedstawia się je w postaci wykresu Nyquista  $Z''(Z')$ , gdzie  $Z' = \text{Re}(Z)$ , a  $Z'' = -\text{Im}(Z)$  (Rysunek 15). Jak można zauważyć na wykresie Nyquista, zarejestrowane widmo impedancyjne składa się z nakładających się na siebie półokręgów, z których każdy odpowiada innemu procesowi elektrochemicznemu zarejestrowanemu dla różnych częstotliwości. Odpowiednie dopasowanie układu zastępczego pozwala scharakteryzować każdy z procesów umożliwiając dokładną analizę zachodzących reakcji. W układzie zastępczym rezystory reprezentować będą opór materiału taki jak opór elektrolitu na transport jonów lub też opór elektrody na transport elektronów. Rezystory są również używane do przedstawienia oporu procesu przenoszenia ładunku na powierzchni elektrody. Kondensatory i cewki indukcyjne są powiązane odpowiednio z obszarami polaryzacji ładunku przestrzennego, takimi jak podwójna warstwa elektrochemiczna oraz procesy adsorpcji i desorpcji na elektrodzie. Ponieważ mamy do czynienia z rzeczywistymi układami, które niekoniecznie idealnie pokrywają się z procesami zachodzącymi w czasie i przestrzeni, często stosuje się wyspecjalizowane elementy obwodów. Należą do nich m. in. Constant Phase Element (CPE) czy element Warburga ( $Z_w$ ). CPE jest elementem modelującym zachowanie się warstwy podwójnej, czyli niedoskonałego kondensatora, a element Warburga służy do reprezentowania impedancji procesów dyfuzji.



**Rysunek 15.** Wyniki widma impedancyjnego wraz z dopasowaniem układu zastępczego przedstawione w formie wykresu Nyquista dla elektrody LSCF modyfikowanej 400 nm warstwą LSC pomiędzy elektrolitem i elektrodą zmierzoną w temperaturze 550°C i ciśnieniu parcjalnemu tlenu 1.5%  $\text{O}_2$ [117].

Poprawna dekonwolucja widm impedancyjnych i dopasowanie odpowiedniego układu zastępczego jest kluczowe w interpretacji wyników EIS. Bardziej złożone systemy i nakładanie

się procesów w podobnych przedziałach czasowych może utrudnić analizę. W tym kontekście pomocna może okazać się metoda analizy widm impedancyjnych analiza dystrybucji czasów relaksacji (DRT – ang. Distribution of Relaxation Times)[118]. Analiza DRT służy do badania właściwości transportowych elektrolitu i elektrod w ogniwach SOFC. W przypadku elektrolitu analizę DRT można wykorzystać do badania przewodnictwa jonowego i zrozumienia, w jaki sposób czasy relaksacji różnych defektów w elektrolicie wpływają na ogólną przewodność materiału. W przypadku elektrod analizę DRT można wykorzystać do badania przewodnictwa elektrycznego i zrozumienia, w jaki sposób czasy relaksacji różnych defektów w elektrodach wpływają na ogólną przewodność materiału. Pomiary na potrzeby analizy są zwykle przeprowadzane poprzez pomiar impedancji materiału w funkcji temperatury i ciśnienia parcjalego tlenu, a następnie dopasowywane są dane do modelu teoretycznego w celu wyodrębnienia rozkładu czasów relaksacji. Przykład dekonwolucji widm impedancyjnych zmierzonych dla różnych stężeń tlenu w atmosferze pomiarowej przedstawiono na rysunku 16. Ten sposób analizy pozwala wyodrębnić procesy zachodzące dla różnych częstotliwości wskazując jednocześnie jak zmieniają się one w funkcji stężenia parcjalego tlenu. W ogólności procesy zachodzące dla częstotliwości powyżej  $10^4$  Hz to procesy związane z przeniesieniem ładunku. Zakres średnich częstotliwości pomiędzy  $10^1$  a  $10^4$  Hz to procesy zależne od ciśnienia parcjalego tlenu związane z kinetyką reakcji zachodzących na powierzchni elektrody jak adsorpcja gazowego tlenu, dysocjacja i przeniesienie jonów tlenowych. Z kolei zakres najniższych częstotliwości poniżej  $10^1$  Hz będzie silnie zależał od ciśnienia parcjalego tlenu gdyż odpowiada za procesy dyfuzji gazu wewnątrz porowatej elektrody, a więc w dużej mierze mikrostruktura elektrody będzie bezpośrednio wpływać na ten proces.



**Rysunek 16.** Wyniki pomiarów impedancyjnych przedstawione w postaci wykresu Nyquista i odpowiadające im wyniki po wykonaniu analizy DRT. Pomiar przedstawia wpływ zmiany ciśnienia parcjalego tlenu w zakresie od 10% do 20%  $O_2$  dla próbki elektrody LSCF z modyfikowanym interfejsem LSC.



#### 4. WYKAZ PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.

W rozdziale przedstawiono publikacje naukowe wchodzące w skład rozprawy doktorskiej. Każdy z dołączonych artykułów poprzedzony jest streszczeniem pracy w języku polskim zawierającym uzasadnienie podjęcia danego problemu badawczego oraz krótkim opisem otrzymanych rezultatów. Następnie załączono oryginalną wersję artykułu opublikowanego w czasopiśmie oraz opis przedstawiający samodzielny wkład autora rozprawy w powstanie publikacji.

Publikacje wchodzące w skład rozprawy:

**[BK1] B. Kamecki, J. Karczewski, T. Miruszewski, G. Jasiński, D. Szymczewska, P. Jasiński, S. Molin**

*Low temperature deposition of dense MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> protective coatings for steel interconnects of solid oxide cells.*

Journal of the European Ceramic Society 38, (2018), 4576–4579

**[BK2] B. Kamecki, J. Karczewski, P. Jasiński, S. Molin**

*Evaluation of praseodymium and gadolinium doped ceria as a possible barrier layer material for solid oxide cells.*

ECS Transactions, 91(1), (2019), 1165-1172

**[BK3] S. Molin, J. Karczewski, B. Kamecki, A. Mroziński, S.-F. Wang, P. Jasiński**

*Processing of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> barrier layers for solid oxide cells: The effect of preparation method and thickness on the interdiffusion and electrochemical performance.*

Journal of the European Ceramic Society 40, (2020), 5626–5633

**[BK4] B. Kamecki, J. Karczewski, H. Abdoli, M. Chen, G. Jasiński, P. Jasiński, S. Molin**

*Deposition and Electrical and Structural Properties of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> Thin Films for Application in High-Temperature Electrochemical Cells.*

Journal of Electronic Materials 48(9), (2019), 5428-5441

**[BK5] B. Kamecki, J. Karczewski, P. Jasiński, S. Molin**

*Improvement of oxygen electrode performance of intermediate temperature solid oxide cells by spray pyrolysis deposited active layers.*

Advanced Materials Interfaces 8, (2021), 2002227

**[BK6] B. Kamecki, G. Cempura, P. Jasiński, S.-F. Wang, S. Molin**

*Tuning electrochemical performance by microstructural optimization of nanocrystalline functional oxygen electrode layer for Solid Oxide Cells.*

ACS Applied Materials and Interfaces 14, (2022), 57449–57459

#### **4.1. Low temperature deposition of dense $MnCo_2O_4$ protective coatings for steel interconnects of solid oxide cells.**

W tej pracy powłoki na bazie spinelu manganowo kobaltowego  $MnCo_2O_4$  (MCO) zostały osadzone na stalowych podłożach (Crofer 22APU) za pomocą metody pirolizy aerozolowej. Przeprowadzone badania pozwoliły zoptymalizować proces osadzania i ustalić parametry napyłania oraz skład prekursora polimerowego do wytwarzania warstw metodą pirolizy aerozolowej. W eksperymencie udało się wytworzyć nanokrystaliczne i jednorodne warstwy powłok ochronnych MCO w temperaturze  $390^\circ\text{C}$  z możliwością kontrolowania ich grubości (2-5-10 $\mu\text{m}$ ). Powłoki ochronne po osadzeniu zostały scharakteryzowane pod kątem zmian właściwości mikrostrukturalnych i elektrycznych do charakterystycznych temperatur pracy ogniw SOFC tj.  $800^\circ\text{C}$ . Przeprowadzone badania potwierdzają możliwość otrzymania jednofazowej struktury spinelu regularnego, po naniesieniu powłoki w temperaturze  $390^\circ\text{C}$  i nie wymagają dodatkowych procesów termicznych. Dodatkowo otrzymany materiał spełniał wymagania stawiane powłokom ochronnym dla stalowych interkonektorów tj. charakteryzował się wysoką gęstością i brakiem występowania porowatości materiału, bardzo dobrą adhezją warstwy do stalowego podłoża, wysokim przewodnictwem elektronowym, powierzchnia materiału była ciągła i nie zaobserwowano defektów w postaci spękań czy pustych niepokrytych przestrzeni stali, a także nie zaobserwowano formowania słabo przewodzących tlenków na interfejsie między powłoką a interkonektorem.

Udowodniono, że piroliza aerozolowa jest prostą i tanią metodą osadzania warstw ochronnych, a podczas osadzania uzyskuje się krystaliczne, fazowo czyste powłoki. Dalsza obróbka cieplna w przypadku spineli MCO nie jest konieczna. Przewodność elektryczna warstw jest taka sama jak dla próbek objętościowych spinelu. Uzyskuje się gęste mikrostruktury powłok zarówno na podłożach stalowych jak i szafirowych. Powłoki dobrze przylegają do podłoża i są wolne od pęknięć. Chociaż ochronny charakter powłoki nadal wymaga przeprowadzenia dedykowanych badań korozyjnych to piroliza aerozolowa wydaje się bardzo atrakcyjną i obiecującą metodą wytwarzania powłok ochronnych na podłożach stalowych w niskich temperaturach, pokonującą ograniczenia wielu innych metod stosowanych do produkcji tej klasy materiałów.

**Głównym osiągnięciem** przeprowadzonych badań było otrzymanie warstw ochronnych w obniżonych temperaturach, tj. znacząco niższej niż temperatura wytwarzania spinelu MCO konwencjonalnymi metodami syntezy (zazwyczaj powyżej  $900^\circ\text{C}$ ).

Opublikowane badania pozwoliły nawiązać międzynarodową współpracę dzięki której warstwy MCO dodatkowo domieszkowane cerem (5 mol%) były eksponowane przez 3000h w charakterystycznych warunkach pracy, a następnie zostały scharakteryzowane i porównane z tożsamymi warstwami wytwarzanymi innymi metodami przez różne grupy badawcze z całego świata. Wyniki zostały opublikowane w pracy zbiorowej opublikowanej przez Mareddy Jayanth Reddy w czasopiśmie Journal of Power Sources[119].



**Tytuł oryginalny:** Low temperature deposition of dense MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> protective coatings for steel interconnects of solid oxide cells.

**Tytuł w języku polskim:** Niskotemperaturowe osadzanie gęstych powłok ochronnych MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dla stalowych inerkonektorów w tlenkowych ogniach paliwowych.

**Autorzy:** Bartosz Kamecki, Jakub Karczewski, Tadeusz Miruszewski, Grzegorz Jasiński, Dagmara Szymczewska, Piotr Jasiński, Sebastian Molin

**Czasopismo:** Journal of the European Ceramic Society 38, (2018), 4576–4579

**Impact factor:** 6.364 (2021)

**Liczba punktów ministerialnych MNiSW:** 140

**DOI:** 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.042

Mój udział w przygotowaniu publikacji polegał na adaptacji stanowiska do nanoszenia cienkich warstw metodą pirolizy aerozolowej oraz optymalizacji parametrów nanoszenia warstw w celu otrzymania powłok wolnych od wad i defektów. W dalszej kolejności przygotowałem próbki do badań na różnego typu podłożach, które później zbadałem następującymi technikami: metodą dyfrakcji rentgenowskiej wraz z analizą LeBaila określając ich strukturę krystalograficzną i parametry komórki elementarnej, metodą pomiaru właściwości elektrycznych van der Pauw określając wartości przewodności elektrycznej w szerokim zakresie temperatur, pomiary AFM pozwalające określić podstawowe parametry właściwości powierzchni materiału. Ponadto obrobiłem i przygotowałem dane do rysunków, a także przygotowałem tekst manuskryptu w części eksperymentalnej obejmującej wyniki wyżej wymienionych pomiarów.

.....  
mgr inż. Bartosz Kamecki

Republished with permission of Elsevier Ltd. from B. Kamecki, J. Karczewski, T. Miruszewski, G. Jasiński, D. Szymczewska, P. Jasiński, S. Molin „*Low temperature deposition of dense MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> protective coatings for steel interconnects of solid oxide cells.*” Journal of the European Ceramic Society 38, (2018), 4576–4579; Copyright 2018 Elsevier Ltd.; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.





## Short communication

Low temperature deposition of dense  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  protective coatings for steel interconnects of solid oxide cellsB. Kamecki<sup>a</sup>, J. Karczewski<sup>a</sup>, T. Miruszewski<sup>a</sup>, G. Jasiński<sup>b</sup>, D. Szymczewska<sup>b</sup>, P. Jasiński<sup>b</sup>, S. Molin<sup>b,\*</sup><sup>a</sup> Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdansk University of Technology, Poland<sup>b</sup> Faculty of Electronics, Telecommunications and Informatics, Gdansk University of Technology, Poland

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Ceramics

Deposition

Electrical properties

Corrosion

## ABSTRACT

In this work manganese cobalt spinel ( $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ) coatings were deposited on steel substrates by spray pyrolysis at 390 °C. This is at much lower temperatures than previously reported (typically in excess of 900 °C). It was possible to produce coatings with well controlled thickness (2–5–10 μm). The as-deposited coatings were evaluated for their microstructural changes and electrical conductivity up to 800 °C. Results confirm the formation of a single phase spinel with high density and electrical conductivity. Based on the obtained results, it might be concluded that spray pyrolysis is a very promising method to develop protective coatings for steel substrates at low temperatures overcoming limitations of many other methods.

## Introduction

State of the art protective ceramic coatings for the steel interconnects of Solid Oxide Cells are based on the  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  spinel [1–3]. This material offers high electrical conductivity, good thermal expansion coefficient match to typical stack components and good protection against Cr evaporation and poisoning of the oxygen electrodes. Though the material is used for many years, development of cost efficient and simple fabrication routes is still of scientific interest. For protection against chromium evaporation, the coatings should form a dense structure, thus many research works focused on sintering and densification of the coatings. Typically, the coating is at first deposited as a powder and then it is subsequently heat treated. Two-step sintering seems to be the most common method [4]. Firstly the spinel is reduced to metallic Co and MnO, and then it is reoxidized in air. This procedure offers high density, but requires long processing and the reduction step, complicating the manufacture of coated interconnects. Other methods for low temperature sintering of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  and other similar spinels are researched [5,6].

Spray pyrolysis is a solution based deposition method, that offers the possibility to produce ceramic layers at relatively low temperatures [7–10]. In the spray pyrolysis process, liquid precursor containing metal cations is delivered to the spraying nozzle, where it is air atomized to form fine droplets. Subsequently these are transported with the gas stream towards the heated sample surface. Droplets spread on the heated surface, solvent evaporates and the nitrates decompose to

form amorphous or crystalline deposits. After buildup of many droplets a continuous layer/coating is formed. There are several parameters that need to be controlled in order to obtain high quality layers: gas pressure and flow rate, liquid flow rate, distance between the nozzle and the hot plate, temperature of the sample surface.

Process can be considered cost effective as it directly uses metal nitrates and deposits them without prior powder formation [11] and the equipment is relatively simple and inexpensive. It can be also used to fabricate complex powders [12–14]. In comparison to typical methods used for preparation of spinel coatings (electrophoretic deposition, screen printing, slurry spraying etc), dense coatings can possibly be deposited at much lower temperature, with easier processing and much higher density without the need for high temperature sintering [15,16].

Previously, our group has produced and analyzed thin  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  layers on sapphire substrates. It was shown that spray pyrolysis offers facile fabrication of doped materials with tailored electrical conductivity and thermal expansion coefficient [17].

As was previously reported, spray pyrolysis can typically be used for thin functional layers preparation. In the case of yttria stabilized zirconia (YSZ) and cerium gadolinium oxide (CGO), it was shown that a thickness limit for a single deposition exists. Only ~500 nm can be deposited in a single process. If thicker layers are desired, sequential deposition with intermediate heat treatment is required. In this work we were able to deposit up to 10 μm thick coatings in a single deposition process, which can be considered an important step towards a

\* Corresponding author.

E-mail address: [sebastian.molin@pg.edu.pl](mailto:sebastian.molin@pg.edu.pl) (S. Molin).<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.042>

Received 23 April 2018; Received in revised form 28 May 2018; Accepted 30 May 2018

Available online 31 May 2018

0955-2219/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

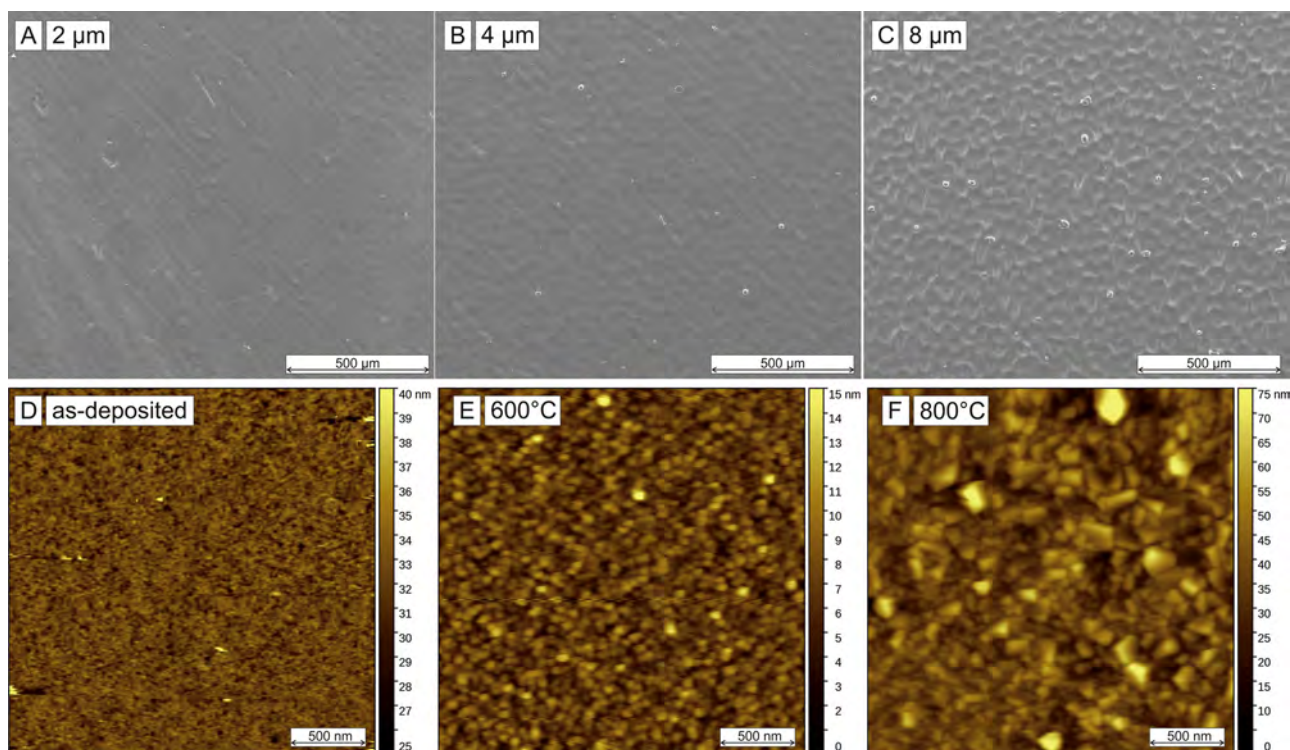


Fig. 1. A–C) SEM images of the “as-deposited” samples with 2/5/10 μm spinel coatings after 800 °C and D–F) AFM images of a 2 μm spinel coating on steel after different heat treatment steps: D) as-deposited (390 °C), E) 600 °C, F) 800 °C.

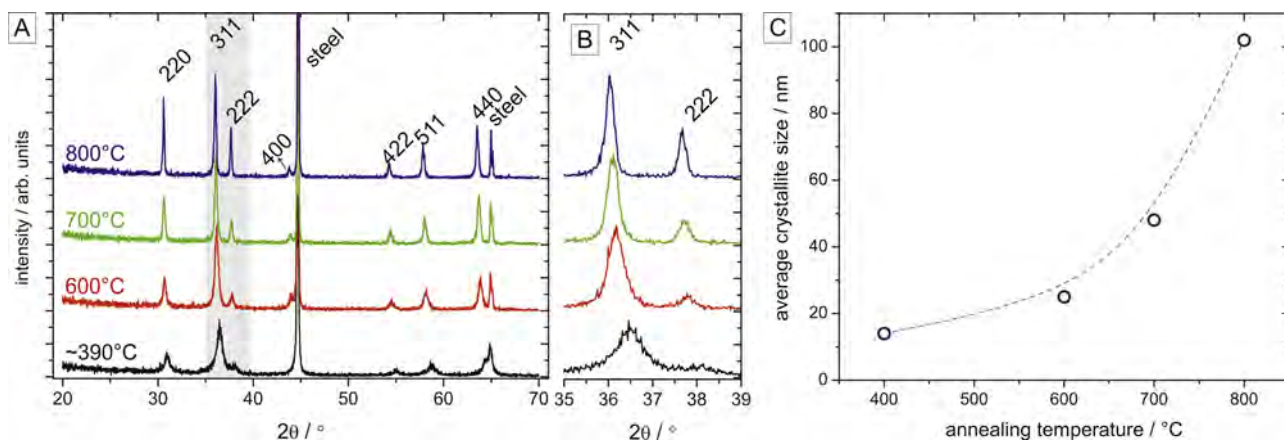


Fig. 2. A) XRD patterns of 2 μm spinel coating on steel in the as-deposited and heat treated condition. B) Close-up view of the main 311 peak, C) average crystallite size as a function of temperature.

practical use of the method.

The importance of the present work is connected to the low temperature (390 °C) fabrication of dense spinel coatings on steel substrates by spray pyrolysis. Deposited coatings at this temperature form a desired spinel phase with high density and high electrical conductivity.

## Experimental

Thin and dense  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  protective layers were deposited on the Crofer 22 APU steel substrate by a spray pyrolysis method. Steel samples were laser cut from a 0.3 mm thick sheet forming a 25.4 mm diameter discs. Subsequently, they were cleaned in acetone and used for the deposition. The liquid precursor was prepared from Mn  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Panreac, 98% purity) and Co  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Chempur, 99% purity) dissolved in solution made of 90 vol% tetraethylene glycol (Sigma-Aldrich, 99% purity), and 10 vol% ethanol (POCH, 99.8%

purity). The total concentration of cations in precursor was fixed at 0.2 mol/L. A molar ratio of Mn:Co = 1:2 was chosen to obtain the  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  composition.

Liquid precursor solution was made in two steps. At first, nitrate salts were dissolved in distilled water at the room temperature using the magnetic stirrer, and then small amounts of glycol were added into the solution gradually to form clear precipitate free solution. Steel samples were placed onto the heating plate and heated together with the plate to the temperature of 390 °C. When the surface of substrates reached the programmed temperature the precursor flow on turned on and sprayed using the Paasche VL airbrush placed 600 mm above the hot plate heated to the temperature of 390 °C. The gun nozzle was set to the flow rate of 7.5 ml/h with the air pressure of 2 bars. 100, 200 and 400 ml of the precursor solutions were used to obtain the ~2 μm, ~5 μm and ~10 μm layer thicknesses, respectively (after initial internal calibration). Samples were examined after the deposition and

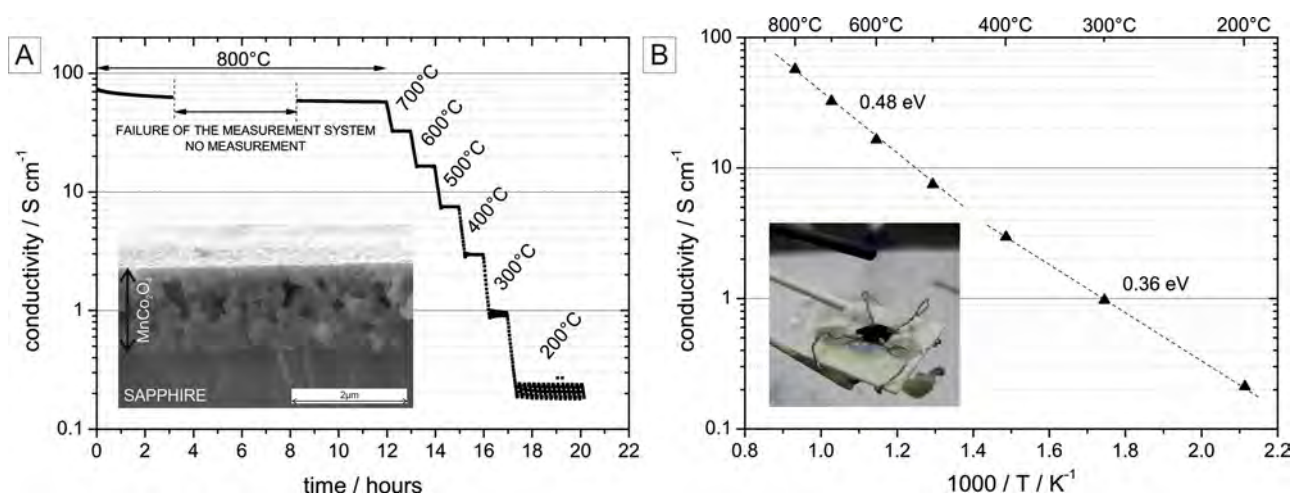


Fig. 3. Electrical conductivity of the  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  thin film ( $\sim 1.5 \mu\text{m}$ ) on a sapphire substrate. A) time/temperature dependence and B) Arrhenius plot.

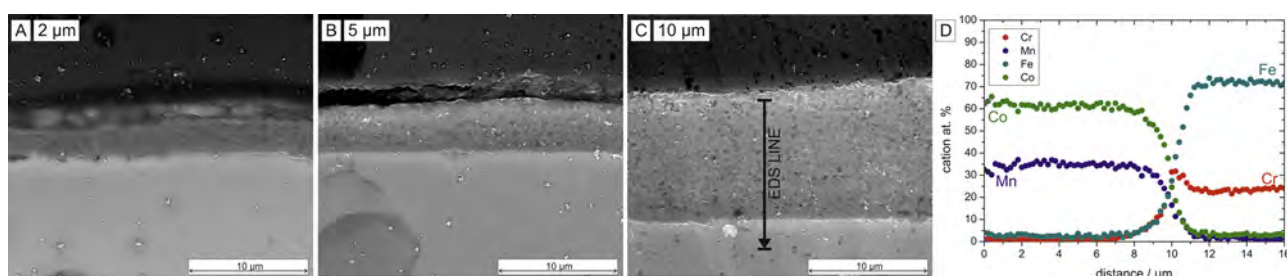


Fig. 4. Cross-section SEM images of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  coatings on steel. Coatings were deposited at  $390^\circ\text{C}$  and annealed at  $800^\circ\text{C}$ .

after sintering for 2 h in air at  $600^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$ .

Microstructure of the prepared materials have been studied by X-ray diffraction technique (XRD) using the Philips X'Pert Pro MPD with  $\text{CuK}\alpha_1$   $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ . The average crystallite size was determined using the Scherrer formula, using constant  $K = 0.9$ .

The morphology of the obtained samples was observed by a Scanning Electron Microscopy (SEM) using the FEI Quanta FEG 250 microscope. The SEM images were collected using an ETD detector for secondary electrons at an acceleration voltage of  $10 \text{ kV}(\text{surface})/20 \text{ kV}$  (cross-sections). Atomic Force Microscopy (AFM) using the Nanosurf EasyScan 2 device in the contact mode was performed to determine the effect of the sintering temperature on grain dimensions. Additional reference sample deposited on a sapphire substrate was prepared for the electrical conductivity measurements using the van der Pauw method. Measurements were carried out in air. Sample was heated to  $800^\circ\text{C}$ , held isothermally for 10 h and then cooled in steps of  $100^\circ\text{C}$  down to  $200^\circ\text{C}$ . For the measurement,  $100 \text{ mV}$  DC excitation signal was used and the current was measured by Keithley 2400.

## Results and discussion

Surface SEM and AFM images of coated Crofer 22 APU steel are shown in Fig. 1A–C. The samples were deposited using 100 ml, 200 ml and 400 ml of the precursor solution which should yield coatings with a thickness of  $2 \mu\text{m}$ ,  $5 \mu\text{m}$  and  $10 \mu\text{m}$  respectively. In the Fig. 1A, substrate roughness is still visible, a bit less in Fig. 1B. Surface on the sample with the  $10 \mu\text{m}$  coating seems very different. Coating formed some repeating structure with “valleys” and “hills” with a characteristic size ( $\sim$  diameter) of  $\sim 50 \mu\text{m}$ . Sample surfaces were covered completely and uniformly. No surface defects were detected (cracks, delamination, voids) on any samples. AFM images (area of  $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ , Fig. 1D–F) were taken for the sample with the  $2 \mu\text{m}$  coating after different heat treatment steps (as-produced,  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ). For the  $800^\circ\text{C}$  a noticeable

grain growth occurred. This is also evidenced by the surface roughness parameter. RMS roughness ( $S_q$ ) is measured to be  $1.0 \text{ nm}$ ,  $1.6 \text{ nm}$  and  $8.4 \text{ nm}$  for the as-produced,  $600^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$  processed sample, respectively.

Phase composition of the spinel coatings was analyzed by X-ray diffractometry. Steel with a  $2 \mu\text{m}$  coating was analyzed in the as-produced state ( $390^\circ\text{C}$ ) and after annealing at  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$  for 2 h. For the thinnest sample it should be possible to notice the substrate peaks and possible oxides peaks (formed due to oxidation). Results are presented in Fig. 2. Already for the as-deposited coating the expected  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  spinel phase structure is recognized. Besides the two peaks from the steel substrate, no other peaks are detected what indicates that the obtained coatings are single-phase. For the heat treated samples, diffraction peaks become narrower indicating crystallite size increase. The average crystallite sizes determined by Scherrer formula are  $(14 \pm 2) \text{ nm}$ ,  $(25 \pm 6) \text{ nm}$ ,  $(48 \pm 9) \text{ nm}$  and  $(102 \pm 14) \text{ nm}$  for temperatures  $390$ ,  $600$ ,  $700$  and  $800^\circ\text{C}$ , respectively, as shown in Fig. 2C. Moreover, peaks shift towards lower  $2\theta$  values is observed, indicating a slight unit cell size increase.

Result of the electrical conductivity measurement of the deposited layer measured by the van der Pauw method is shown in Fig. 3. In this case the  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  was deposited on a polished sapphire substrate. Measurement of the in-plane conductivity of the  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  layer deposited on the steel, would be impossible due to conductivity of the substrate. After reaching  $800^\circ\text{C}$  (maximum processing temperature), the sample was held isothermally for 10 h to evaluate possible changes and stability. During this period, electrical conductivity has visibly decreased (from  $\sim 70 \text{ S cm}^{-1}$  to  $\sim 60 \text{ S cm}^{-1}$ ). The decrease is not influenced by the electrical current, as it also continued upon a failure of the power supply. The obtained conductivity of  $\sim 60 \text{ S cm}^{-1}$  is a typical value reported for these materials in the bulk and coatings form. For the layers deposited by spray pyrolysis, upon their exposure to higher temperatures, grain growth occurs which can influence the

electrical conductivity [18]. After isothermal hold the sample was cooled in 100 °C steps down to 200 °C. The plot of electrical conductivity vs. the inverse of temperature is shown in Fig. 3B. For the electrical conductivity plots, between 800 °C–600 °C and 600 °C–200 °C activation energies of 0.48 eV and 0.36 eV are obtained after fitting with the Arrhenius equation. These data are well in line with results reported by other groups [19]. Electrical conductivity of the thin films seems to be consistent with the values obtained for the bulk ceramics, i.e. no large size effects are noticeable.

Spray pyrolysis offers deposition of coatings with a scalable thickness in the range between 1 µm and 20 µm. Cross-sections of the coatings developed in this work are presented in Fig. 4A–C. Coatings, as seen previously from the surface images, are dense and defect free. For the thickest coating with surface waviness, the observed thickness is between 8–15 µm. No cracks or major defects were found throughout the sample. Chemical composition by EDS is shown in Fig. 4D. The Co/Mn ratio is constant (~2) throughout the coating and close to the desired one. No diffusion of Cr to the coating has been noticed after the initial processing with a maximum temperature of 800 °C. In comparison to other reports, the obtained microstructure is much denser than typically obtained for higher sintering temperatures and/or dual-atmosphere (redox) sintering [4,20–22].

## Conclusions

This study has shown a potential to deposit MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic coatings on stainless steel at 390 °C, i.e. at much lower temperature than typically used. No high temperature treatment is necessary to produce thick and well adherent coatings. The formation of poorly electrically conductive phases at the interfaces is not taking place. This is a clear advantage in comparison to the standard coating sintering conditions, where typically two high temperature treatments are required (one for reduction and one for re-oxidation) and an initial oxide layer forms.

Spray pyrolysis is a simple and cheap deposition method. Crystalline, phase pure coatings are obtained during the deposition. No further heat treatment is necessary. Electrical conductivity of the layers is the same as for bulk spinel samples. Dense microstructures of the coatings, both on steel and sapphire substrates, are obtained. Coatings are well adhered and crack-free. Though the protective character of the coating still needs to be demonstrated in a dedicated corrosion study, spray pyrolysis seems very attractive for deposition of protective interconnect coatings for Solid Oxide Cell stacks.

## Acknowledgements

This work is partially supported by project funded by National Science Centre Poland based on decision DEC-2016/23/N/ST8/01249 and by Statutory Funds of Faculty of Electronics, Telecommunications and Informatics, Gdansk University of Technology.

## References

- [1] N. Shaigan, W. Qu, D.G. Ivey, W. Chen, A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects, *J. Power Sources* 195 (2010) 1529–1542.
- [2] Y. Larring, T. Norby, Spinel and perovskite functional layers between plansee metallic interconnect (Cr-5 wt % Fe-1 wt % Y[sub 2]O[sub 3]) and ceramic (La[sub

- [3] S. Molin, A.G. Sabato, M. Bindi, P. Leone, G. Cempura, M. Salvo, S. Cabanas Polo, A.R. Boccacini, F. Smeacetto, Microstructure and electrical characterization of Mn-Co spinel protective coatings for solid oxide cell interconnects, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4781–4791, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.011>.
- [4] M. Bobruk, S. Molin, M. Chen, T. Brylewski, P.V. Hendriksen, Sintering of MnCo < math>O</math> coatings prepared by electro-phoretic deposition, *Mater. Lett.* 213 (2018) 394–398, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.046>.
- [5] A. Gaur, V.M. Sglavo, Flash-sintering of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and its relation to phase stability, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 2391–2400, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.012>.
- [6] A. Masi, M. Bellusci, S.J. McPhail, F. Padella, P. Reale, J.-E. Hong, R. Steinberger-Wilckens, M. Carlini, Cu-Mn-Co Oxides as protective materials in SOFC technology: the effect of chemical composition on mechanochemical synthesis, sintering behaviour, thermal expansion and electrical conductivity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 661–669, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.025>.
- [7] D. Perednis, L.J. Gauckler, Thin film deposition using spray pyrolysis, *J. Electroceram.* 14 (2005) 103–111, <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>.
- [8] S. Molin, P.Z. Jasinski, Improved performance of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> solid oxide fuel cell cathode by application of a thin interface cathode functional layer, *Mater. Lett.* 189 (2017) 252–255, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.101>.
- [9] J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler, Microstructures and electrical conductivity of nano-crystalline ceria-based thin films, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2513–2518, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.033>.
- [10] L. Santos-gómez, J.M. Porras-vázquez, E.R. Losilla, F. Martín, J.R. Ramos-barrado, LSCF-CGO nanocomposite cathodes deposited in a single step by spray-pyrolysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 1647–1653, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.010>.
- [11] Z. Shao, W. Zhou, Z. Zhu, Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 804–874, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.002>.
- [12] A.B. Haugen, F. Madaro, L.P. Bjørkeng, T. Grande, M.A. Einarsrud, Sintering of sub-micron K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> powders fabricated by spray pyrolysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1449–1457, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.011>.
- [13] C. Goulart, E. Djurado, Synthesis and sintering of Gd-doped CeO<sub>2</sub> nanopowders prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 769–778, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.09.029>.
- [14] N. Betancur-Granados, O.J. Restrepo-Baena, Flame spray pyrolysis synthesis of ceramic nanopigments CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: the effect of key variables, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 5051–5056, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.024>.
- [15] H. Abdoli, P. Alizadeh, Electrophoretic deposition of (Mn,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel nano powder on SOFC metallic interconnects, *Mater. Lett.* 80 (2012) 53–55, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.072>.
- [16] Z. Yang, G. Xia, S.P. Simner, J.W. Stevenson, Thermal growth and performance of manganese cobaltite spinel protection layers on ferritic stainless steel SOFC interconnects, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1896–A1901, <http://dx.doi.org/10.1149/1.1990462>.
- [17] D. Szymczewska, S. Molin, P. Hendriksen, P. Jasiński, Microstructure and electrical properties of Fe,Cu substituted (Co,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films, *Crystals* 7 (2017) 185, <http://dx.doi.org/10.3390/CRYST7070185>.
- [18] J.L.M. Rupp, B. Scherrer, A.S. Harvey, L.J. Gauckler, Crystallization and grain growth kinetics for precipitation-based ceramics: a case study on amorphous ceria thin films from spray pyrolysis, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2790–2799, <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200900255>.
- [19] T. Brylewski, W. Kucza, A. Adameczyk, A. Kruk, M. Stygar, M. Bobruk, J. Dąbrowa, Microstructure and electrical properties of Mn<sub>1+x</sub>Co<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1.5) spinels synthesized using EDTA-gel processes, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13873–13882, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.106>.
- [20] A. Kruk, M. Stygar, T. Brylewski, Mn-Co spinel protective-conductive coating on Al453 ferritic stainless steel for IT-SOFC interconnect applications, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2012) 993–1003, <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-012-1952-8>.
- [21] B. Talic, S. Molin, K. Wiik, P.V. Hendriksen, H.L. Lein, Comparison of iron and copper doped manganese cobalt spinel oxides as protective coatings for solid oxide fuel cell interconnects, *J. Power Sources* 372 (2017) 145–156, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.060>.
- [22] B. Talic, H. Falk-Windisch, V. Venkatachalam, P.V. Hendriksen, K. Wiik, H.L. Lein, Effect of coating density on oxidation resistance and Cr vaporization from solid oxide fuel cell interconnects, *J. Power Sources* 354 (2017) 57–67, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.023>.

#### **4.2. Evaluation of praseodymium and gadolinium doped ceria as a possible barrier layer material for solid oxide cells.**

Kolejna praca jest publikacją wydaną w czasopiśmie ECS Transaction w ramach materiałów konferencyjnych z XVI Międzynarodowego Sympozjum na temat Tlenkowych Ogniw Paliwowych które odbyło się we wrześniu roku 2019 w Kyoto, w Japonii. Autor rozprawy na tej konferencji przedstawił wyniki w formie prezentacji ustnej. Przygotowana publikacja była natomiast formą abstraktu sprawozdawczego z wstępnych badań nad domieszkowanymi warstwami barierowymi tlenku ceru (prazeodymem i/lub gadolinem) w celu użycia jej jako warstwa zapobiegająca dyfuzji jonów Zr i Sr i tworzeniu się warstwy izolującej na interfejsie elektroda tlenowa – elektrolit w tlenkowych ogniwach paliwowych.

W niniejszej pracy przygotowano warstwy na bazie tlenku ceru  $CeO_2$  domieszkowanego tlenkiem prazeodymu i gadolinu wytwarzane niskotemperaturową metodą pirolizy aerozolowej. W badaniu wytworzono następujące kompozycje warstw:  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$  (CGO),  $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$  (CPGO10) oraz  $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$  (CPO). Warstwy zostały osadzone na podłożach szafirowych oraz spieczonych taśmach YSZ, w celu ewaluacji ich właściwości elektrycznych, mikrostrukturalnych i ochronnych. Przeprowadzono analizę strukturalną wykorzystując metodę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) metodę skaningowej mikroskopi elektronowej (SEM) oraz analizę spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS). Otrzymane wyniki dla każdej z kompozycji potwierdziły występowanie materiału jednofazowego o strukturze fluorytu i rozmiarze krystalitów między 25-35 nm w zależności od rodzaju domieszki. Analiza powierzchni potwierdziła występowanie materiału nanokrystalicznego o gęstej mikrostrukturze, ale również wskazała na występowanie spękań na powierzchni warstw z dodatkiem prazeodymu. Całkowite przewodnictwo elektryczne w funkcji domieszki Gd lub Pr wyznaczono za pomocą pomiarów prądu stałego metodą Van der Pauw w atmosferze powietrza w szerokim zakresie temperatur do 900°C. Dodatek prazeodymu zamiast gadolinu miał wpływ na zwiększenie całkowitego przewodnictwa elektrycznego poprzez zwiększenie przewodnictwa elektronów co w pracującym ogniwie może przyczynić się do zwiększenia współczynnika wymiany powierzchniowej tlenu na interfejsie elektrody tlenowej i elektrolitu.

Analiza interfejsu elektrody tlenowej potwierdziła ochronny charakter bariery niezależnie od stosowanej domieszki. Chociaż ochronny charakter barier dyfuzyjnych i potencjalny wzrost wydajności elektrochemicznej wynikający z ich zastosowania wymaga szczegółowych badań w pracującym ogniwie, to piroliza aerozolowa wydaje się być bardzo atrakcyjna do osadzania gęstych warstw barierowych i funkcjonalnych w tlenkowych ogniwach paliwowych.

**Głównym osiągnięciem** przeprowadzonych badań było opracowanie technologii i wytworzenie po raz pierwszy warstw tlenku ceru domieszkowanego prazeodymem metodą pirolizy aerozolowej oraz charakteryzacja materiału pod kątem możliwości zastosowania warstwy jako bariera ochronna w ogniwach SOFC.



**Tytuł oryginalny:** Evaluation of praseodymium and gadolinium doped ceria as a possible barrier layer material for solid oxide cells.

**Tytuł w języku polskim:** Ocena domieszkowanego tlenku ceru prazeodymem i gadolinem jako możliwego materiału warstwy barierowej dla ogniw tlenkowych.

**Autorzy:** Bartosz Kamecki, Jakub Karczewski, Piotr Jasiński, Sebastian Molin

**Czasopismo:** ECS Transactions, 91(1), (2019), 1165-1172

**Impact factor:** n.d.

**Liczba punktów ministerialnych MNiSW:** 20

**DOI:** 10.1149/09101.1165ecst

Mój udział w przygotowaniu publikacji polegał na opracowaniu koncepcji badań i przygotowaniu materiałów poprzez wytworzenie prekursorów polimerowych oraz optymalizacji parametrów nanoszenia warstw, a następnie przygotowaniu próbek na różnych podłożach. Wykonałem pomiary strukturalne metodą dyfrakcji rentgenowskiej wraz z analizą LeBaila określając ich strukturę krystalograficzną, parametry komórki elementarnej i rozmiar krystalitów. Metodą pomiaru właściwości elektrycznych van der Pauw określiłem wartości przewodności elektrycznej cienkich warstw w szerokim zakresie temperatur. Przeprowadziłem testy skuteczności bariery dyfuzyjnej i wykonałem pomiary map rozkładu pierwiastków chemicznych po badaniu. Ponadto obrobiłem i przygotowałem uzyskane dane pomiarowe, przygotowałem wykresy i rysunki w publikacji oraz napisałem całość tekstu manuskryptu. Finalnie, zaprezentowałem otrzymane rezultaty podczas prezentacji ustnej podczas konferencji SOFC-XVI w Kyoto, w Japonii.

.....  
mgr inż. Bartosz Kamecki

Republished with permission of IOP Publishing from B. Kamecki, J. Karczewski, P.Jasiński, S. Molin „*Evaluation of praseodymium and gadolinium doped ceria as a possible barrier layer material for solid oxide cells.*” ECS Transactions, 91(1), (2019), 1165-1172; Copyright 2019 IOP Publishing; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

## Evaluation of Praseodymium and Gadolinium Doped Ceria As a Possible Barrier Layer Material for Solid Oxide Cells

B. Kamecki<sup>a,b</sup>, J. Karczewski<sup>a</sup>, P. Jasiński<sup>b</sup>, S. Molin<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdańsk University of Technology, 11/12 G. Narutowicza Street, 80-233 Gdańsk, Poland.

<sup>b</sup> Faculty of Electronics, Telecommunications and Informatics, Gdańsk University of Technology, 11/12 G. Narutowicza Street, 80-233 Gdańsk, Poland.

In this work, nanocrystalline layers based on the Pr, Gd co-doped CeO<sub>2</sub> were investigated. For the preparation of thin layers, low-temperature spray pyrolysis technique was used. Different stoichiometries of the layers were produced for comparison on polished sapphire substrates. The microstructure of the prepared thin layers was studied by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffractometry (XRD). The total electrical conductivity as a function of Gd or Pr dopant were determined by DC electrical measurements using the Van der Pauw method in air atmosphere. The oxygen electrode interface analysis confirm protective character of the diffusion barrier layer based on doped CeO<sub>2</sub>.

### Introduction

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) attract the attention of the research community due to their high conversion efficiency and low emissions of pollutants compared to heat engines<sup>1,2</sup>. High conversion efficiency requires high operating temperatures (800°C-1000°C) that causes several issues such as degradation of common used Ni-based fuel electrodes, thermal expansion mismatch between the individual layers of the cell or forming insulating secondary phases like SrZrO<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> between efficient cathode materials e.g. La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF) and yttria-stabilized zirconia electrolyte (YSZ)<sup>3,4</sup>. In order to avoid the negative effects of cell operating at high temperatures, researchers are looking for a novel, more efficient materials working in the intermediate temperature range (500-700°C)<sup>4-6</sup>. One solution to lowering operating temperature range is to use a thinner electrolyte layer to reduce electrolyte resistance and/or introduce a thin diffusion barrier layer of gadolinium doped ceria (CGO) to prevent the reaction between YSZ and LSCF<sup>7</sup>. As well, doped ceria might be used as a functional layer to increase oxygen surface exchange rate of SOFC cathodes operated at intermediate temperature range provided that the electronic conductivity of CGO will be increased to a value close to that of the ionic conductivity. Doping CGO with multivalent active elements like Pr<sup>3+</sup>/Pr<sup>4+</sup> cations is a feasible strategy to enhance the electronic conductivity of ceria and lower the electrode polarization in oxygen-containing atmospheres<sup>8,9</sup>.

Thick and dense ceramic electrolyte layers can be deposited using cheap and easy spray pyrolysis technique. The method has been successfully applied to deposit dense and nanocrystalline electrolyte films used in electrochemical devices<sup>10</sup>. Typical spray pyrolysis device consists of a spraying nozzle, heating plate with a temperature controller and vented

chamber, which have been schematically presented in Figure 1. The liquid precursor based on nitrate and polymer solution is used for the deposition process. Properties of the deposited films strongly depend on the processing parameters. Formation of the oxide layers occur directly on the substrate surface where decomposition of the precursor salt take place and homogeneous layers form with good adhering interfaces on the substrates<sup>11</sup>. This work evaluates the structural and electrical properties of Gd or/and Pr doped ceria layers deposited using the spray pyrolysis technique.

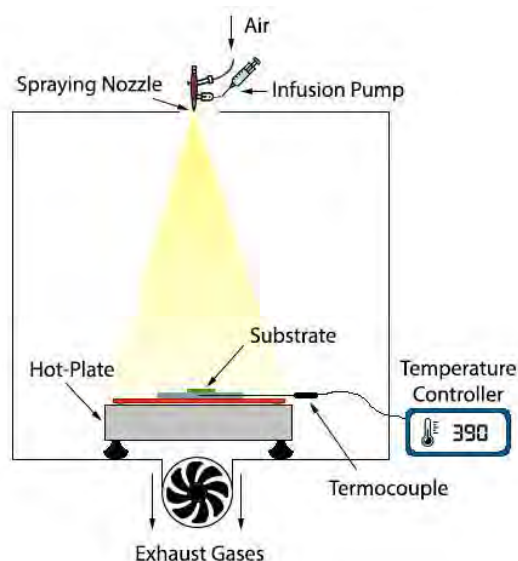


Figure 1. Scheme of spraying by spray pyrolysis.

## Experimental

Thin films of Gd and/or Pr doped  $\text{CeO}_2$  as deposited on c-plane (0001) single crystal of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sapphire) substrates (AdvalueTech, USA) using spray pyrolysis process. Square, polished substrates with dimensions of  $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$  were ultrasonically cleaned in acetone and ethanol prior to use. Polymer precursor solutions used in the deposition process were made in a few steps. At first, nitrate salts of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99% purity),  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99,9% purity) and  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99,9% purity), were dissolved at room temperature in deionized water, separately. The concentration of metal cations in each solution was determined by thermogravimetric analysis. In the next step, the appropriate amounts of cation solutions were dosed and mixed using the magnetic stirrer. For example, a molar ratio of  $\text{Ce}:\text{Gd} = 0.8:0.2$  was chosen to obtain the  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  composition. Finally, the polymer precursor solutions were prepared from 10 vol% of mixed aqueous nitrate solutions and 90 vol% of tetraethylene glycol (Sigma-Aldrich, 99% purity). The total concentration of cations in the precursor was fixed at 0.1 mol/L. In this work, the following precursor solutions were prepared:  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  (CGO)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (CPGO) and  $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  (CPO).

As mentioned above, the spray pyrolysis technique was utilized for layers deposition. Outline of used equipment is presented in Figure 1. Sapphire and sintered tape casting foil of 8% YSZ were used as substrates. Substrates were placed onto the heating plate and heated together with the plate to the temperature of  $390^\circ\text{C}$ . Polymer precursor



was sprayed by Paasche VL airbrush placed 500 mm above the hot plate. The gun nozzle was set to the flow rate of 2.5ml/h operated with the air pressure of 2 bars. The precursor solution was fed to the airbrush using a syringe pump (Ascor AP14, Poland). After initial calibration, it was decided to deposit layers twice using an additional annealing step between the deposition processes to avoid layer cracks caused by thermal stresses. Layers after deposition were annealed at 900°C/2h in the air with heating and cooling rate of 5°C/min. Finally, 15ml of the precursor solutions were used to obtain ~500 µm layer thicknesses. X-ray diffraction technique (XRD) using the Bruker D2 PHASER XE-T with CuK $\alpha$  radiation was performed for phase identification and determination of the crystallite size calculated by the Scherrer formula<sup>12</sup>. The morphology of the obtained samples was observed by a Scanning Electron Microscopy (SEM) using the FEI Quanta FEG 250 microscope. For the elemental analysis, the Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) was performed by EDAX Genesis APEX 2i with ApolloX SDD spectrometer. Sample deposited on a sapphire substrate was used for the electrical conductivity measurements using the van der Pauw method. Gold contacts were sputtered in sample corners for electrical contacting of platinum wires using silver paste. Samples were heated up to 800°C, and held isothermally for 30 minutes at each temperature. The temperature was lowered in steps by 50 °C (15 min ramp) down to 600 °C. For the measurement electrode multiplexer and a Keithley 2400 SourceMeter was used.

## Results and discussion

The crystal structure and orientation of (Pr,Gd)-CeO<sub>2</sub> thin coatings were investigated by X-ray diffraction. XRD patterns of layers annealed at 900°C/2h were compared and presented in Figure 2. In all cases, typical reflections of the cubic fluorite crystal structure characteristic for cerium oxide are identified.

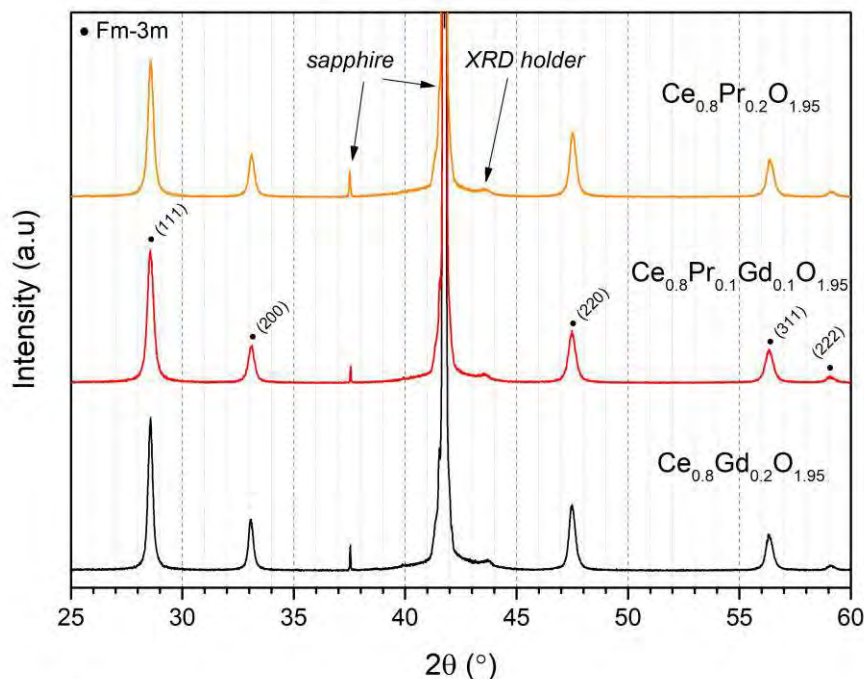


Figure 2. XRD patterns of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.1</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub> coatings on sapphire substrate measured at RT after annealing layers at 900°C for 2h.

The cubic phase (space group Fm-3m) can be indexed according to ICSD record no.72155 for undoped cerium oxide. Peak height ratio strongly corresponds to the mentioned ICSD record that means no preferred orientation of layer growth. Two narrow peaks at 37.5° and 41.7° responds to the sapphire substrate. A wider peak at 43,6° is reflex from the Fe-Cr sample holder used for thin layer characterization. Special holder allow to avoid displacement of XRD pattern.

**TABLE I.** Lattice Constant.

Sample	Lattice Parameter [Å]	Crystallite size [nm]
Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>1.95</sub>	5,4079	35
Ce <sub>0.8</sub> Pr <sub>0.1</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>1.95</sub>	5,4072	25
Ce <sub>0.8</sub> Pr <sub>0.2</sub> O <sub>1.95</sub>	5,4063	29

Structure calculations summarized in Table I revealed an inconsiderable decrease of lattice parameter with increasing the Pr dopant concentration. No significant shift of the (111) reflection was observed which was also reported by Cheng et.al.<sup>8</sup> and suggests the addition of the dopant have not any significant effect on the lattice parameter. The crystallite size was calculated according to the Scherrer formula<sup>12</sup> using Scherrer constant K = 0.9 for spherical grains. Instrumental FWHM broadening was eliminated from total FWHM by the Warren and Biscoe equation previously used by Gauckler group<sup>13</sup> to determine crystallite sizes in CGO produced by spray pyrolysis. Instrumental FWHM was determined by measuring a stress-free c-plane sapphire single crystal. The calculated crystallite size of CGO, CPGO, and CPO confirmed nanocrystalline microstructure of prepared layers and strongly corresponds with Rupp experiment<sup>13</sup>.

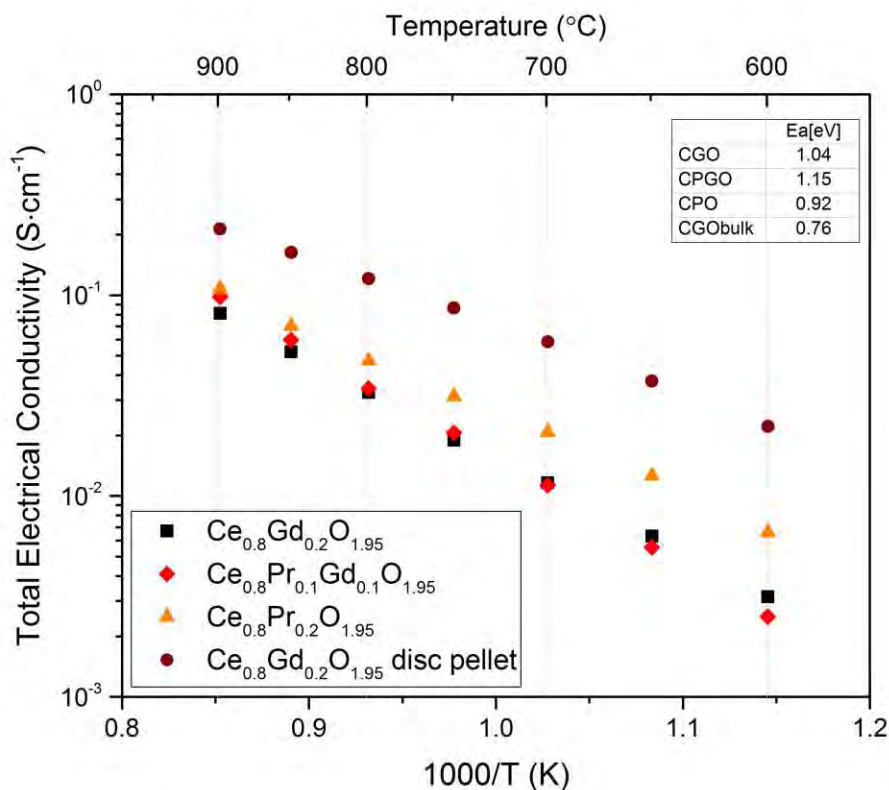


Figure 3. The total electrical conductivity values presented as a function of measurement temperature for Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.1</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub>, and Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub> thin layers.

The total electrical conductivities as a function of measured temperature are presented in Figure 3. Reference CGO disc pellet was measured to compare bulk sample conductivity with thin nanocrystalline layers. As can be seen, the total conductivity values of produced CGO layer are lower than that for bulk CGO. Probably, it is due to a different preparation method and samples microstructure. The nanocrystalline microstructure of layers induces large grain boundaries which might negatively influence on the observed conductivity values. Nonetheless, the addition of Pr dopant instead of Gd slightly enhanced the total conductivity values of thin films deposited on a sapphire substrate. The electrical conductivity values at 700°C for CGO, CPGO and CPO samples were  $0.0116 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $0.0113 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  and  $0.021 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectively. Evidently, it is due to increase p-type electronic conductivity values at high oxygen partial pressures as has been proved by Cheng et al.<sup>8</sup> Tuller group<sup>14</sup> confirmed that the p-type electronic conductivity at high oxygen partial pressures strongly increases with increasing Pr concentration in cerium oxide. Calculated activation energies are also included in the insert of Figure 3. It is worth to point out that the activation energy values of layers are higher than those for a bulk sample or other groups experiments<sup>15,16</sup>. Energy activation values can be related to ion mobility. Grain-boundary diffusion is much more likely to be the major contributor than bulk diffusion, especially in thin nanocrystalline layers.

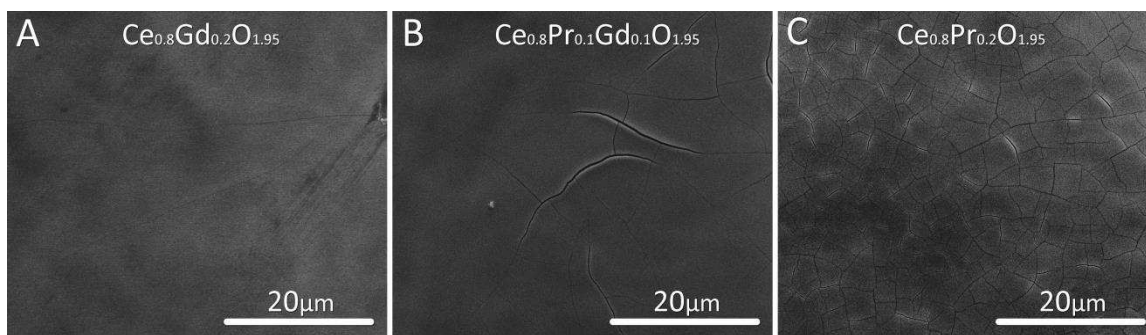


Figure 4. SEM surface images of A)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ , B)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  and C)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  on sapphire substrate after electrical measurements.

Scanning Electron Microscopy images were performed after the electrical characterization of prepared layers on a sapphire substrate. Surfaces of doped  $\text{CeO}_2$  samples are presented in Figure 4. Well sintered and dense films without visible surface porosity are observed for all samples. Unfortunately, both of the two Pr-doped samples had visible cracks. In the case of partial substitution of gadolinium (Fig 4B), only few cracks were detected, whereas for sample with fully substituted praseodymium (Fig4C) cracks were clearly visible over most of the sample surface. Due to a large thermal expansion coefficient mismatch between the sapphire substrate and Pr-doped ceramic layer some cracking and delamination is also possible, though no large and rapid changes in the electrical conductivity plots were noticed.

**TABLE II.** Chemical composition of the layers determined by EDS analysis of surfaces (at.%  $\pm 1$ ).

Element	$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$	$\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	$\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{1.95}$
Ce	80.2	82.4	82.3
Gd	19.8	9.5	-
Pr	-	8.1	17.7
(Pr+Gd)/Ce	0.25	0.21	0.22

Chemical composition of the coating determined from the EDS analysis is given in Table II. Experimental results are in good agreement with the nominal cation stoichiometry, especially for CGO layers where cerium to gadolinium ratio is exactly the same as theoretical expectations (expected value is 0.25). Although, slight deficiency of Pr atom content is observed. The difference noticed in Pr doped sample might be due to inappropriate cation content in the used Pr-nitrate salt source.

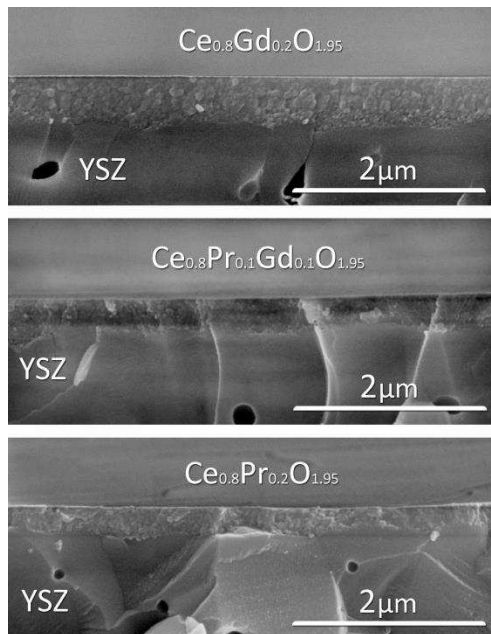


Figure 5. SEM cross-section images of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ ,  $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  and  $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  on YSZ substrate.

Finally, layer interactions with an oxygen electrode (LSCF) were investigated. Pieces of pre-sintered thin YSZ tape casting foil were also placed on the hot-plate during deposition layers on a sapphire substrate. Cross-sections of prepared samples are presented in Figure 5. The thickness of prepared layers was estimated to 300-500 nm depending on the used polymer precursor solution. Pr-doped layers were thicker than CGO probably due to the lower cation concentration of the precursor solution resulting from inappropriate Pr-cation content. The layer of LSCF oxygen electrode was brush painted on the prepared substrates and YSZ film was used as a reference. Structures were annealed at 1000°C for 10h to drive reaction between electrode and electrolyte layer. EDS elements maps of oxygen electrode interface are presented in Figure 6. The most remarkable difference with respect to the samples with a diffusion barrier is presence Sr-rich region on the electrode-electrolyte interface. The EDS mapping reveals that this region is Sr-rich due to the Sr-diffusion and the consequent formation of  $\text{SrZrO}_3$ . Moreover, Sr-segregation on the electrode-electrolyte interface leads to the decomposition of LSCF cathode and formation other less conducting secondary phases i.e.  $\text{LaCoO}_3$ . In this work the presence of diffusion barrier prevents reaction on the interface however, parasitic phase formation occurs a lesser extent. The thicker layer of the diffusion barrier should effectively impede the strontium diffusion even at higher sintering temperature<sup>7</sup>. On the other hand, spray pyrolysis allows to obtain dense layers at relatively low temperatures (<500°C) therefore HT-thermal treatment is not obligatory if cathode preparation can be carried out at low temperatures.

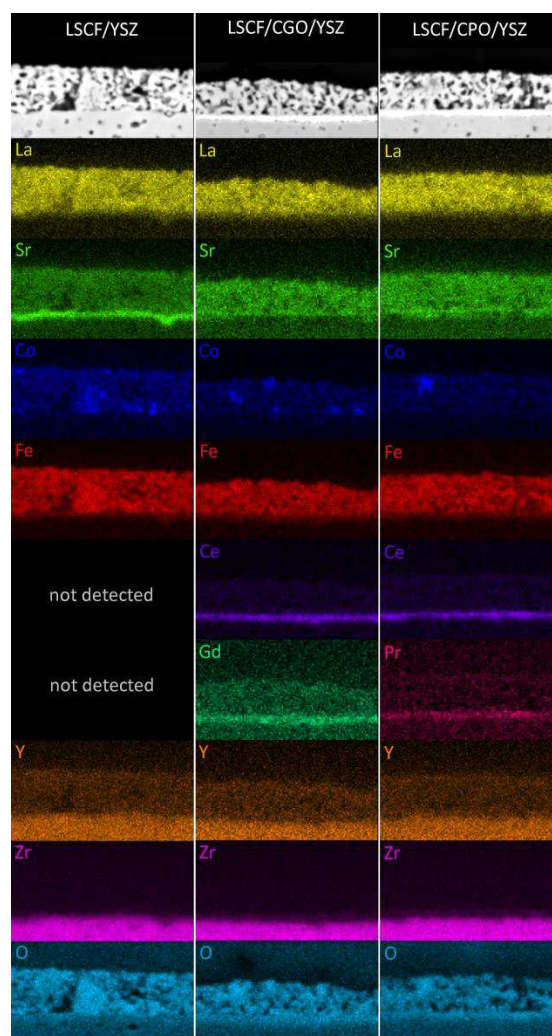


Figure 6. EDS elements maps of oxygen electrode interface without and with CGO or CPO layer after heat treatment at 1000°C for 10h.

### Conclusions

Gd and/or Pr doped  $\text{CeO}_2$  thin layers were produced by spray pyrolysis technique to prevent Sr diffusion at oxygen electrode interface and increase oxygen surface exchange rate of SOFC cathodes. Spray pyrolysis allows obtaining thin and dense layers at much lower temperatures ( $<500^\circ\text{C}$ ) than typically used for CGO synthesis from powders. The deposition parameters and heat treatment procedures have a strong influence on the desired layers microstructure. The thin layers deposited during this experiment has minimized interface reaction allows to avoid  $\text{SrZrO}_3$  formation. Furthermore, the addition of praseodymium instead of gadolinium has an influence on increasing the total electrical conductivity by increasing electron conductivity. Though the protective character of the diffusion barriers still needs to be demonstrated in a detailed study, spray pyrolysis seems to be very attractive for the deposition of dense functional layers for Intermediate Temperature Solid Oxide Cells.

## Acknowledgments

The presented research is part of the "Nanocrystalline ceramic materials for efficient electrochemical energy conversion" project, carried out within the First TEAM programme of the Foundation for Polish Science (grant agreement nr. POIR.04.04.00-00-42E9/17-00), co-financed by the European Union under the European Regional Development Fund.

## References

1. K. Kendall and M. Kendall, *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, p. 283, Academic Press, London (2016).
2. A. B. Stambouli and E. Traversa, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **6**, 297 (2002).
3. G. C. Kostogloudis, G. Tsiniarakis, and C. Ftikos, *Solid State Ionics*, **135**, 529–535 (2000).
4. D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, and S. J. Skinner, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1568–1578 (2008).
5. E. D. Wachsman and K. T. Lee, *Science*, **935**, 935–940 (2014).
6. Z. Gao, L. V. Mogni, E. C. Miller, J. G. Railsback, and S. A. Barnett, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1602–1644 (2016).
7. L. dos Santos-Gómez, J. Hurtado, J. M. Porrás-Vázquez, E. R. Losilla, and D. Marrero-López, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **38**, 3518–3526 (2018).
8. S. Cheng, C. Chatzichristodoulou, M. Søggaard, A. Kaiser, and P. V. Hendriksen, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F1354–F1367 (2017).
9. V. V. Kharton et al., *Mater. Lett.*, **53**, 160–164 (2002).
10. B. Scherrer et al., *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 3509–3518 (2012).
11. D. Perednis and L. J. Gauckler, *J. Electroceram.* **14**, 103–111 (2005).
12. A. L. Patterson, *Phys. Rev.*, **56**, 978–982 (1939).
13. J. L. M. Rupp, A. Infortuna, and L. J. Gauckler, *Acta Mater.*, **54**, 1721–1730 (2006).
14. S. R. Bishop, T. S. Stefanik, and H. L. Tuller, *J. Mater. Res.*, **27**, 2009–2016 (2012).
15. A. Arabacı, *Solid State Ionics*, **326**, 69–76 (2018).
16. L. Spiridigliozzi, G. Dell'Agli, G. Accardo, S. P. Yoon, and D. Frattini, *Ceram. Int.*, **45**, 4570–4580 (2019).

#### **4.3. Processing of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}$ barrier layers for solid oxide cells: The effect of preparation method and thickness on the interdiffusion and electrochemical performance.**

Wyniki przedstawione w podrozdziale 4.2 w pracy [BK2] udowodniły, że możliwe jest wytworzenie gęstej i nanokrystalicznej warstwy barierowej na bazie domieszkowanego tlenku ceru techniką pirolizy aerozolowej. Praca przedstawiona w niniejszym podrozdziale jest rozszerzeniem prac na barierę CGO i przedstawia badania porównujące wydajność tlenkowych ogniw paliwowych z zastosowaniem warstwy barierowej wytworzonej trzema różnymi metodami tj. metodami stosowanymi komercyjnie jak sitodruk lub odlewanie taśm oraz metodami rozwijanymi przez autora tej rozprawy czyli metodą napyłania zawiesiny proszku ceramicznego oraz pirolizy aerozolowej.

W pracy zbadano efektywność blokowania dyfuzji jonów pomiędzy elektrodą tlenową zawierającą jony Sr, a elektrolitem YSZ zawierającym jony Zr i jej wpływ na wydajność elektrochemiczną w trybie pracy ogniwa paliwowego i elektrolizera. W tym celu do badań przygotowano ogniwa paliwowe wsparte na elektrodzie paliwowej z barierą dyfuzyjną na bazie tlenku ceru domieszkowanego gadolinem. Przy wykorzystaniu metody pirolizy aerozolowej wytworzono ogniwa o różnej grubości warstw CGO (300, 700 i 1500 nm) pomiędzy elektrolitem YSZ, a elektrodą tlenową LSCF. Dodatkowo w badaniu przygotowano ogniwa z warstwą CGO wytworzoną metodą nanoszenia proszku ceramicznego z zawiesiny (ang. wet powder spraying). Ogniwo bez warstwy barierowej na interfejsie oraz komercyjnie dostępne ogniwo z warstwą CGO wytworzoną przez producenta wykorzystano jako próbę referencyjną w eksperymencie.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów elektrochemicznych zaobserwowano, że ogniwo bez bariery dyfuzyjnej miało bardzo wysoką rezystancję polaryzacyjną przekładającą się na bardzo niską gęstość mocy  $\sim 8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^2$  w temperaturze pracy  $800^\circ\text{C}$ . Tak niskie wartości wydajności są bezpośrednio związane z tworzeniem się warstwy  $\text{SrZrO}_3$  o niskim przewodnictwie jonowym na interfejsie elektroda tlenowa - elektrolit w sytuacji braku bariery dyfuzyjnej. Wprowadzenie bariery CGO wytworzonej metodą napyłania zawiesiny proszku ceramicznego znacząco poprawiło wyniki wydajności elektrochemicznej. Gęstości mocy dla ogniw komercyjnych jak i tych z barierą wytwarzaną metodą napyłania z zawiesiny w temperaturze  $750^\circ\text{C}$  osiągały wartości na poziomie  $\sim 800 \text{ mW}\cdot\text{cm}^2$ . W przypadku ogniw z CGO wytworzonym z zawiesiny proszku zaobserwowano pojawianie się warstwy  $\text{SrZrO}_3$  co najprawdopodobniej jest związane z wysokotemperaturowym ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) wygrzewaniem podczas spiekania elektrody tlenowej. Ogniwa z barierą CGO wytwarzaną metodą niskotemperaturowej pirolizy aerozolowej skutecznie zapobiegały interdyfuzji jonów na interfejsie, a także pozwoliły osiągnąć wyższą wydajność niż w przypadku pozostałych testowanych ogniw. W ogólności najlepszą wydajność elektrochemiczną i tym samym najwyższą gęstość mocy na poziomie  $\sim 1 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$  w temperaturze pracy ogniwa  $750^\circ\text{C}$  osiągnęło ogniwo z barierą o grubości 700 nm. Spośród wszystkich



analizowanych próbek to ogniwo prezentowało najniższe wartości rezystancji omowej na poziomie  $95 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  oraz wartości rezystancji polaryzacyjnej odpowiednio  $114 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ .

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że główną zaletą wykorzystania warstw barierowych CGO wytworzonych metodą pirolizy aerozolowej jest ich niska wartość rezystancji omowej skutkująca wzrostem wydajności testowanego ogniwa. W celu analizy wydajności ogniwa z warstwą o grubości 700 nm przeprowadzono kompleksową analizę z uwzględnieniem pracy ogniwa w trybie elektrolizera i pomiarów starzeniowych w trybie pracy ogniwa paliwowego pracującego pod obciążeniem. Ogniwo pracujące w trybie elektrolizera osiągnęło wysokie gęstości prądu przekraczające  $1.7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  przy napięciu 1.29V i kompozycji gazów paliwowych 90%  $\text{H}_2\text{O}$  i 10%  $\text{H}_2$  w temperaturze  $750^\circ\text{C}$ . Testy degradacji były kontynuowane w trybie pracy ogniwa paliwowego w przepływie nawilżanego wodoru. Podczas 500h testu zaobserwowano wyraźny spadek wydajności ogniwa z uwagi na spadek gęstości mocy z początkowych  $1000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  do wartości  $\sim 600 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Analiza mikrostrukturalna ogniwa po testach degradacji wskazała degradację anody na granicach trzech faz interfejsu Ni/YSZ i nie była związana z degradacją bariery CGO. Nie zaobserwowano również interdyfuzji jonów na interfejsie elektrody tlenowej, co potwierdza skuteczność wytworzonej bariery. Dlatego warstwy barierowe wytwarzane metodą pirolizy aerozolowej są bardzo obiecujące w zastosowaniach ogniwo paliwowych oferując wysoką wydajność, wyższą niż typowe warstwy barierowe wytwarzane klasycznymi metodami z proszków ceramicznych. Dodatkowo obniżenie temperatury spiekania warstwy do temperatury spiekania elektrody paliwowej będącej ostatnim etapem przygotowywania ogniwa umożliwia uniknięcie niekorzystnej reakcji międzyfazowej pomiędzy CGO a YSZ powyżej  $1200^\circ\text{C}$ .

**Głównym osiągnięciem** przeprowadzonych badań było obniżenie temperatury wytwarzania warstwy barierowej CGO oraz uzyskanie gęstej mikrostruktury warstwy w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  dzięki zastosowaniu metody pirolizy aerozolowej. Ponadto potwierdzono ochronny charakter bariery i wykazano znaczącą poprawę wydajności ogniwo SOFC dzięki zastosowaniu warstwy wytwarzanej metodą pirolizy aerozolowej na komercyjnych ogniwoch SOFC.



**Tytuł oryginalny:** Processing of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$  barrier layers for solid oxide cells: The effect of preparation method and thickness on the interdiffusion and electrochemical performance.

**Tytuł w języku polskim:** Warstwy barierowe  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$  dla tlenkowych ogniwo paliwowych: Wpływ metody przygotowania i grubości na interdyfuzję i wydajność elektrochemiczną.

**Autorzy:** Sebastian Molin, Jakub Karczewski, Bartosz Kamecki, Aleksander Mroziński, Sea-Fue Wang, Piotr Jasiński,

**Czasopismo:** Journal of the European Ceramic Society 40, (2020), 5626–5633

**Impact factor:** 6.364 (2021)

**Liczba punktów ministerialnych MNiSW:** 140

**DOI:** 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.006

Mój udział w przygotowaniu publikacji polegał na opracowaniu procedury nanoszenia cienkich warstw metodą pirolizy aerozolowej oraz metodą nanoszenia proszku ceramicznego z zawiesiny. W badaniach wstępnych optymalizowałem parametry nanoszenia warstw w celu otrzymania powłok wolnych od wad i defektów. W dalszej kolejności przygotowałem próbki do badań nanosząc warstwy barierowe CGO na półogniwa zbudowane na elektrodzie paliwowej z warstwą elektrolitu YSZ. Następnie przygotowałem tekst manuskryptu w części eksperymentalnej obejmującej procedury wytwarzania materiałów. Dodatkowo, brałem udział w korekcie manuskryptu i przygotowywałem odpowiedzi dla recenzentów dotyczących kwestii eksperymentalnych.

.....  
mgr inż. Bartosz Kamecki

Republished with permission of the authors. from S. Molin, J. Karczewski, B. Kamecki, A. Mroziński, S.-F. Wang, P. Jasiński „*Processing of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$  barrier layers for solid oxide cells: The effect of preparation method and thickness on the interdiffusion and electrochemical performance.*” Journal of the European Ceramic Society 40, (2020), 5626–5633; Copyright 2020 The authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license.



## Original Article

# Processing of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ barrier layers for solid oxide cells: The effect of preparation method and thickness on the interdiffusion and electrochemical performance

S. Molin<sup>a,\*</sup>, J. Karczewski<sup>b</sup>, B. Kamecki<sup>a,b</sup>, A. Mroziński<sup>a</sup>, S.-F. Wang<sup>c</sup>, P. Jasiński<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Advanced Materials Center, Faculty of Electronics, Telecommunications and Informatics, Gdańsk University of Technology, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

<sup>b</sup> Advanced Materials Center, Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdańsk University of Technology, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

<sup>c</sup> Department of Materials and Mineral Resources Engineering, National Taipei University of Technology, 1, Sec. 3, Chung-Hsiao E. Rd., Taipei 10608, Taiwan, ROC

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Solid oxide cell  
Spray pyrolysis  
Ceria  
Fuel cell  
Electrolysis

## ABSTRACT

$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (CGO) barrier layers are required to mitigate the chemical reactions between Sr-containing oxygen electrode materials and Zr-based oxygen ion conductors in high-temperature solid oxide cells. Barrier layers produced by different methods were studied in this work. As a reference, a cell with no barrier layer was measured. The application of the powder-processed barrier layers, considerably increases the performance. For further comparison, thin and dense CGO layers were produced by a low-temperature spray pyrolysis process. Three different thicknesses were evaluated: ~300 nm, ~700 nm and ~1500 nm. The best performance was found for the ~700 nm thick CGO barrier layer. It showed low ohmic and polarisation resistances. The low thickness and high density of the CGO barrier layer were found to be the important factors. The cells with the ~700 nm CGO barrier layers were also evaluated for their electrolysis performance as well as fuel cell durability.

## 1. Introduction

Solid oxide cells (SOCs) are efficient energy conversion devices, which can play an important role in the energy sector. One of the important improvements over the years has been the utilisation of high-performing oxygen electrode materials, i.e.  $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$  or  $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ . These mixed ionic-electronic conductors opened the possibility to lower the working temperature of the cells below 800 °C [1,2]. One of the disadvantages of using these materials is their high reactivity with the yttria stabilised zirconia (YSZ) electrolyte, and the formation of poorly conducting  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{SrZrO}_3$  at the electrode-electrolyte interface [3–5]. As a solution to this important problem, an additional diffusion barrier layer between the YSZ and the oxygen electrode can be introduced [6–8]. Doped ceria have found use as the barrier material — it is not reactive with the most popular oxygen electrode materials at typical electrode sintering temperatures (< 1200 °C) [9]. Doped cerias are also good ionic conductors [10–12]. One of the issues when using ceria-based materials is their potential reactivity with YSZ at temperatures exceeding 1200 °C, so sintering at these high temperatures should be avoided. For this reason, different fabrication methods were evaluated, including high temperature powder-based

methods [4,13,14] and physical/chemical deposition methods [7,15–17], in which the preparation temperature can be greatly reduced.

High quality CGO barrier layers are crucial for low-temperature high-performance cells. As shown by Zhang-Steenwinkel et al. [18], in a typical porous anode-supported YSZ electrolyte cell, the optimisation of the CGO barrier layer together with a state-of-the-art LSC-based electrode led to the cells having an impressive power density exceeding 1 W  $\text{cm}^{-2}$  at 600 °C. The dense barrier layer produced via Physical Vapour Deposition (PVD) performed much better than the standard, powder-processed high-temperature co-fired barrier layer. Often, the addition of a CGO barrier layer even a few-nm thick prevents the negative reactions, especially for cells operated at reduced temperatures (< 600 °C) [19,20]. The specific thickness and microstructure that results in the optimised performance of the CGO barrier layers have not yet been rigorously determined.

Spray pyrolysis is a low-temperature ceramic deposition process, used in many areas of materials deposition, including solar cells, catalysis and fuel cells [21–26]. For solid oxide cells, the advantage is that the layers can be prepared at reduced temperature (< 900 °C) [27,28] and the microstructure can be controlled by heat-treatment [29,30].

\* Corresponding author.

E-mail address: [sebastian.molin@pg.edu.pl](mailto:sebastian.molin@pg.edu.pl) (S. Molin).

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.006>

Received 29 March 2020; Received in revised form 18 May 2020; Accepted 3 June 2020

Available online 08 June 2020

0955-2219/ © 2020 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license

(<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The reduction of the fabrication temperature of the CGO barrier layer can be beneficial in lowering the cost of cells, which is an important factor in their broader use. Ceria-based materials have already been produced by spray-pyrolysis, resulting in good performance [5,31–34]. Even though CGO layers produced by spray-pyrolysis were already presented, their long term stability remains an open question.

In this work, we evaluated the electrochemical performance and microstructural features of anode-supported cells with CGO barrier layers with different thicknesses (~300 nm, ~700 nm and ~1500 nm) prepared by spray pyrolysis. In addition, we measured a cell without the barrier layer and with a high-temperature powder-processed CGO coating. In the end, we have also tested the cell for ~500 h and analysed the cell post-mortem. We show the benefit of using dense, readily processed barrier layers on cell performance, caused by lowering of the ohmic resistance, which is substantially higher for the powder processed barrier layers.

## 2. Experimental

Commercial anode-supported cells were purchased from FuelCellMaterials (ASC2.5 type, USA). They consist of Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSC electrodes, optimised to work at < 800 °C. Diameter of a cell was 25 mm, with an oxygen electrode area of 1.23 cm<sup>2</sup>. Due to their commercial origin, no preparation details for the CGO barrier layer are available.

Anode-supported half-cells (with no CGO-layers) produced by National Taipei University of Technology (TaipeiTech, Taipei, Taiwan) were used for the deposition of barrier layers. The cells were prepared by tape-casting/screen printing processes. The cells consist of a Ni-YSZ support, Ni-YSZ active electrode and 8–10 μm thick YSZ electrolyte. More details about the cells microstructure can be found in [35]. Prior to deposition of the CGO barrier layers, the cells were thoroughly cleaned with acetone and ethanol.

A powder-processed CGO barrier layer was produced by wet-powder spraying of a slurry containing a commercial CGO powder (DC-20 K, DKKK, Japan) in a mixture of toluene and ethanol. A small amount of Co-nitrate (~3 mol.% in respect to CGO) was added to act as a sintering aid. The CoCGO was sprayed on the YSZ electrolyte with a Paasche VLS airbrush. Mass change was measured to control the layer thickness. After deposition, the CoCGO was sintered in air at 1250 °C for 2 h.

Spray pyrolysis processed CGO barrier layers were prepared from liquid solutions containing dissolved Ce- and Gd-nitrates (Sigma-Aldrich, 99.9 % purity). The total concentration of metal cations was 0.2 M. The solution was based on a mixture of tetraethylene glycol and ethanol (99.7 %). Spraying was carried out using a Paasche VLS atomiser. The distance of the nozzle to the substrate was 60 cm, the liquid flow rate was 1 mL/h, and the air pressure set to 2 bar. The hot-plate temperature was 390 °C. The substrates for the deposition were half-cells as well as sapphire (AdValueTech, USA) and YSZ-tape, used for quality control and microstructural evaluation. For the deposition of

the ~300 nm, ~700 nm and ~1500 nm thick CGO layers, 5/10/20 mL of the precursor were used. The CGO layers on the half-cells were sintered at 900 °C, and further used for oxygen electrode deposition.

Based on the prepared half-cell, the oxygen electrode was deposited. A commercial La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF) paste (Electro-Science Laboratories 4421A, USA) was used. The paste was painted on the samples using a brush, controlling the weight gain (corresponding to the thickness 30 μm). After drying, the LSCF was sintered at 1050 °C for 2 h in air with an intermediate dwell step at 600 °C for 1 h to remove the binder. The sintering temperature was selected based on previous initial measurements of symmetrical cells, for which the best result (the lowest polarisation resistance) was obtained.

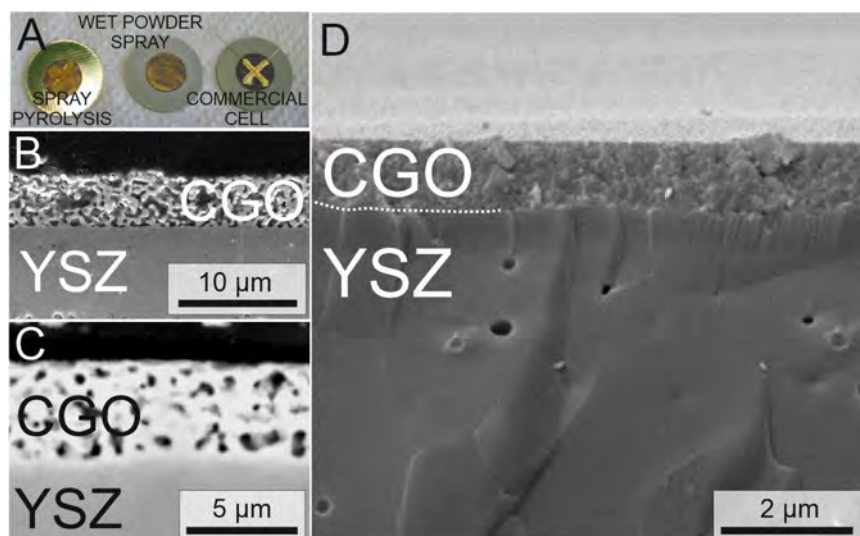
The electrochemical characterisation of the cells was based on a custom-built system. The cells (25 mm in diameter) were attached to an alumina tube (25 mm outer diameter, 2 mm wall thickness). The hydrogen electrode was facing the tube. Gold paste was painted on the flat part of the tube edge to electrically connect the hydrogen electrode. The outer edges of the cells were further glued/sealed using a ceramic adhesive (Aremco 552, USA). The oxygen electrode of the cell was painted with Au strips, to which Au wires were attached for electrical contacting. The cell was placed in a tube furnace with PID temperature control. The wires were connected to a Solartron 1260/1287 system for impedance and current-voltage characterisation. After heating to 750 °C (800 °C for the cell with no CGO barrier layer), the reduction of the cell occurred in dry H<sub>2</sub> until a stable OCV value was obtained. The gas inlet line included a small furnace just outside of the main tube furnace, in which a quartz reactor was placed to react O<sub>2</sub> with H<sub>2</sub> to deliver a controlled amount of steam. The temperature of the reactor was maintained at 750 °C, the flows of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> were controlled by mass flow meters (Brooks, USA). Ambient air was delivered from the other side with a diaphragm pump (500 mL min<sup>-1</sup>). The system allowed gases to be produced from dry H<sub>2</sub> (as delivered from the hydrogen generator) up to 90 % H<sub>2</sub>O – 10 % H<sub>2</sub>. To characterise the cells, the impedance spectra were measured at OCV. The impedance data was analysed using the distribution of relaxation times (DRT) method. A freely available DRTTools Matlab script developed by prof. Ciucci was used [36–38]. For cell performance, current-voltage characteristics were measured. The aging of the cell was performed in galvanostatic mode at current densities of 100 mA cm<sup>-2</sup>, 250 mA cm<sup>-2</sup> and 500 mA cm<sup>-2</sup>.

The microstructure of the cells was evaluated using a ThermoFisher Phenom-XL scanning electron microscope (SEM) with an integrated energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) analyser. The SEM imaging was performed at 10 kV acceleration voltage with a backscatter electron (BSE) detector. The EDS analyses were performed using 15 kV acceleration voltage and the ZAF algorithm for quantification. For preparation of polished cross-sections, samples were embedded in epoxy (EpoFix, Denmark), ground and polished down to a 1 μm finish (using a Stuers Tegramin-20 system, Denmark). Before imaging, the epoxy surfaces were sputtered with carbon (Quorum, UK).

The used cell-designations with a short description of the important

**Table 1**  
Specification of tested solid oxide cells.

Cell name:	CGO barrier layer:	CGO thickness:	Notes/remarks:
noCGO	No barrier layer	—	– 2 cells tested;
FCM	Commercial cell with CGO barrier layer	μm, porous	– purchased from FuelCellMaterials, no sintering details available; – La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CoO <sub>3-δ</sub> (LSC) oxygen electrode;
TT-wpsCGO	Aerosol sprayed CGO barrier layer	3–10 μm, porous	– 2 cells tested; – in-house developed cell (TaipeiTech) – cobalt used as a sintering aid, sintered at 1250 °C;
~300 nm	Spray pyrolysis	~300 nm	– 2 cells tested;
~700 nm	Spray pyrolysis,	~700 nm	– 4 cells tested;
~1500 nm	Spray pyrolysis	~1500 nm	– 3 cells tested;



**Fig. 1.** Microstructure of the CGO layers: A) optical image of the cells with different barrier layers, B) wet-powder spray CGO barrier layer on YSZ electrolyte, C) CGO barrier layer on YSZ electrolyte on a commercial cell (from FuelCellMaterials), D) spray-pyrolysis processed CGO on a YSZ substrate.

features are summarised in Table 1. To ensure reproducibility, several cells of each type were measured. Very good reproducibility was obtained, typically the values (current-voltage, impedance) were within  $\pm 10\%$ .

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Initial microstructural characterisation

The CGO barrier layers were prepared by spray pyrolysis of liquid precursors and by wet powder spraying of a slurry. For comparison, a commercial state-of-the-art ASC from FuelCellMaterials (USA) was also tested.

Fig. 1 presents images of the different layers produced in this work. The optical picture (Fig. 1 A) shows the different finishes (gloss) of the surfaces. CGO prepared by spray pyrolysis is very glossy. The wet-powder-sprayed CGO layer is the most matte, and the commercial cell has an intermediate appearance.

Fig. 1 B shows the polished cross section of the wet-powder-sprayed CGO coating on the YSZ electrolyte. It was deposited on an already pre-sintered NiO-YSZ/YSZ half-cell. Due to constrained sintering, the layer cannot shrink and densify. The layer is thus porous (40–50 % porosity) and  $\sim 5\ \mu\text{m}$  thick. Fig. 1 C presents a cross-section of the commercial cell with the CGO on top of the dense YSZ layer. The CGO coating is denser than the one shown in Fig. 1 B. The preparation details are not known. These two powder-processed CGO coatings resemble the typical powder-processed barrier layers reported in the literature. These coatings are used as the reference ones in this work.

Fig. 1 D shows the fracture cross-section microstructure of the CGO layer produced by spray-pyrolysis on a  $\sim 150\ \mu\text{m}$  thick YSZ substrate. The layer structure seems dense and has a thickness of  $\sim 1\ \mu\text{m}$ . The fracture cross section image shows good adherence and density of the layer. As presented in the images, the microstructures of CGO prepared by wet powder spray and spray pyrolysis are thus vastly different. Even though the spray-pyrolysis produced CGO has been sintered at  $900\ ^\circ\text{C}$ , it has a visibly denser microstructure than the powder processed CGO layers produced at  $> 1200\ ^\circ\text{C}$ .

#### 3.2. Electrochemical and post-mortem analysis

The influence of the different barrier layers on cell performance has been assessed through electrochemical characterisation. For reference, cells without barrier layers were also measured. The results are

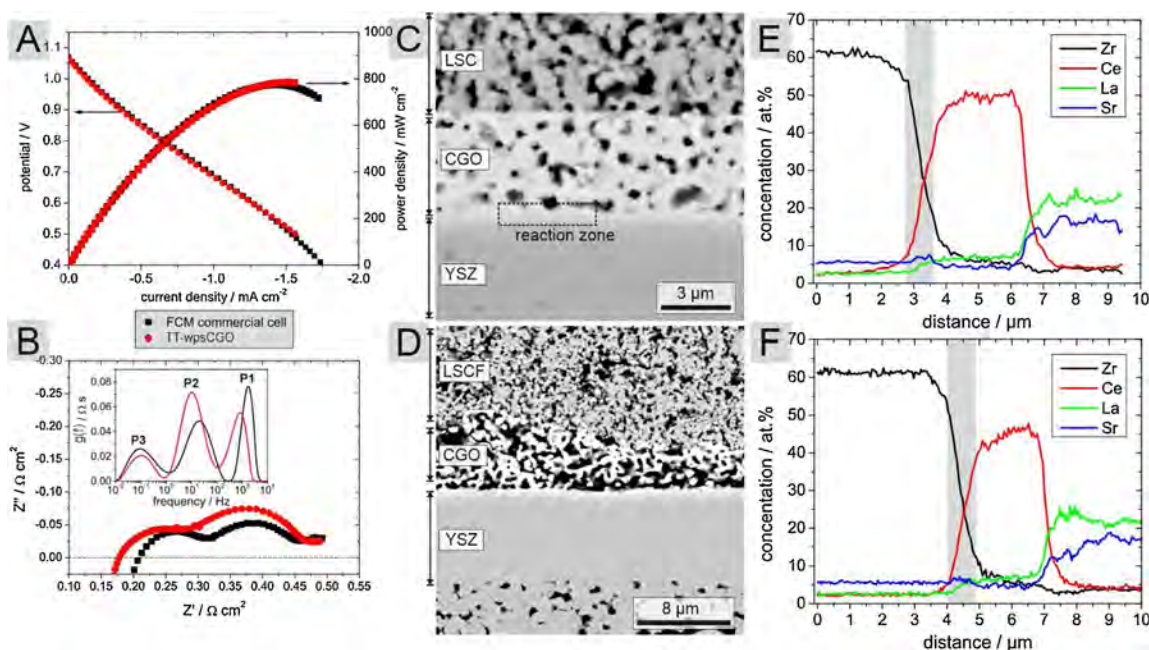
presented in Supplementary materials (Figure S1). As expected, the lack of a barrier layer results in very high polarisation resistance. The ohmic resistance of the cell without the CGO barrier layer has been unexpectedly low, but it might be partly due to higher testing temperature ( $800\ ^\circ\text{C}$ ).

#### 3.3. Powder-processed CGO barrier layers

In this part, we evaluate two types of cells with powder-processed CGO barrier layers. The first type is a commercially available hydrogen electrode supported cell with a CGO barrier layer and an LSC oxygen electrode (FCM cell). The second type is a hydrogen electrode supported cell produced by TaipeiTech with CGO produced in-house via wet powder spray and with an LSCF oxygen electrode (TT-wpsCGO cell).

The electrochemical performance of the cells is presented in Fig. 2 A. The two cells show very similar performance. The maximum power density reaches  $\sim 800\ \text{mW cm}^{-2}$ , two orders of magnitude higher than in the case of the cells with no barrier layer (which were tested at  $800\ ^\circ\text{C}$ ), presented in Figure S1. The current-voltage measurements are supplemented by impedance measurements, carried out at OCV. The spectra are presented in Fig. 2 B. The ohmic resistance of the TT-wpsCGO cell is lower than the ohmic resistance of the commercial FCM cell. Generally, the values of  $0.15\text{--}0.20\ \Omega\ \text{cm}^2$  are obtained at  $750\ ^\circ\text{C}$ . Recalculated for the electrolyte thickness of  $10\ \mu\text{m}$  (including both the CGO and YSZ), the resulting specific conductivity value is  $\sim 5\text{--}10\ \text{mS cm}^{-1}$ , which is slightly below the conductivity of pure YSZ ( $\sim 20\ \text{mS cm}^{-1}$ ) and CGO ( $\sim 60\ \text{mS cm}^{-1}$ ). The ohmic resistance also includes, however, contributions from the non-ideal contacts, the porosity of both electrolytes, etc. Adversely, the polarisation resistance of the TT-wpsCGO cell is higher. The sum of the ohmic and polarisation resistances is the same for the two cells, resulting in the same performance. Based on the DRT analysis (the inset of Fig. 2 B), the individual processes on both cells differ: the high (P1  $\sim 1000\ \text{Hz}$ ) and medium (P2  $\sim 20\ \text{Hz}$ ) frequency process alters their relative intensities. The low frequency process (P3  $\sim 0.1\ \text{Hz}$ ) remains similar for the two cells.

Based on the available literature, the process between  $1000\text{--}10,000\ \text{Hz}$  can possibly be ascribed to the Ni/YSZ triple phase boundary, while the processes at  $100\text{--}1000\ \text{Hz}$  to the oxygen electrode. The process at  $100\text{--}10\ \text{Hz}$  can be related to gas diffusion, while the processes at frequencies  $< 10\ \text{Hz}$  to gas conversion [39–41]. For a relatively small cell size, gas conversion has a small effect [42]. This is however only a generalised, simplistic view of the complex electrodes in a full fuel cell.



**Fig. 2.** Electrochemical performance of the cells with powder processed CGO layers: A) current-voltage and power density characteristics, B) impedance spectroscopy, C and D) SEM cross-section analysis of FCM commercial and TT-wpsCGO cell, respectively, E and F) EDS elemental line scan analyses of FCM commercial and TT-wpsCGO cell, respectively.

An equivalent circuit consisting of as many as six frequency-dependent processes is used to determine cell spectra in the literature [40,42].

In the DRT spectra presented in the inset in Fig. 2 B, the predicted contribution from the oxygen electrode (characteristic frequency between 100–1000 Hz) is not distinguishable. One reason is that it has a very small magnitude. Indeed, based on CGO-based symmetrical electrode measurements of the porous LSCF electrode, low polarisation resistances ( $< 20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ) at  $750^\circ\text{C}$  can be achieved [43]. Though the measurements from the symmetrical cells are not directly applicable for fuel cell performance determination, they indicate very high performance of the LSCF electrode. The contribution of the oxygen electrode to the total polarisation of the fuel cell can be thus summarised as very small [44].

The microstructures of the commercial and in-house developed cells are presented in Fig. 2 C–D. The commercial cell has a  $\sim 5 \mu\text{m}$  thick CGO layer with porosity  $\sim 30\%$ . The in-house developed cell shows a more porous and slightly thicker CGO layer. Line-scans across the CGO/YSZ interfaces are shown in Fig. 2 E–F. There is only a very small, but nonetheless noticeable increase of the Sr signal at the CGO/YSZ interface. As has been reported, it most probably comes from the sintering step, where the layers are exposed to high temperatures. Kiebach et al. has shown that a  $\text{SrZrO}_3$  layer forms upon sintering of a LSCF/CGO electrode (sintered at  $1250^\circ\text{C}$ ), and does not progress further during a 1600 h cell test at  $0.5 \text{ A cm}^{-2}$  [4].

The application of a porous CGO barrier layer, achievable by relatively simple powder-processing routes, results in a two-fold order of magnitude increase in power density in comparison to a cell without the barrier layer. Even though the layer can be quite porous, it is still effective at blocking the formation of the  $\text{SrZrO}_3$  phase.

### 3.4. CGO barrier layers produced by spray-pyrolysis

Spray-pyrolysis was used to deposit CGO barrier layers and compare their properties with the powder-processed ones. The main advantage of the spray-pyrolysis process is that it is possible to fabricate ceramic layers at reduced temperatures, e.g. at  $\sim 400^\circ\text{C}$ . For screening purposes, samples with three different thicknesses of the barrier layer were produced. Different thicknesses were achieved by spraying different

amounts of the precursor-solution onto the samples. Cells with thicknesses of  $\sim 300 \text{ nm}$ ,  $\sim 700 \text{ nm}$ , and  $\sim 1500 \text{ nm}$  were produced and studied. The thicknesses used for the description of the samples are average CGO thicknesses, as determined from several SEM images. Generally, the thickness has some variation ( $\text{max} \pm 20\%$ ) caused mainly by the surface irregularities. On very flat surfaces (e.g. single crystals), spray-pyrolysis produces very flat and uniform layers. On surfaces with some irregularities, deposits tend to be thicker at convex surfaces (in the “valleys”). As the YSZ electrolyte has some irregularities in thickness (in the range of  $\pm 10\%$ ), it is also visible in the CGO thickness variability.

The effect of the CGO thickness on the electrochemical performance is presented in Fig. 3 A. The lowest performance among the cells is shown, expectedly, by the cell with the  $\sim 300 \text{ nm}$  thick CGO, which has a maximum power density of  $\sim 700 \text{ mW cm}^{-2}$ . The best performance is achieved by the cell with the  $\sim 700 \text{ nm}$  thick ceria layer. In this case, the maximum power density reaches  $\sim 1 \text{ W cm}^{-2}$ . For the cell with the thickest CGO barrier layer ( $\sim 1500 \text{ nm}$ ), an intermediate value of the power density is achieved. The results were confirmed based on measurements of several cells. Specifically, the  $\sim 1500 \text{ nm}$  CGO barrier layer resulted in lowered performance.

The results of the impedance analysis of the three cells, measured at OCV, are presented in Fig. 3 B. The cell with the thinnest CGO layer shows the highest ohmic resistance ( $\sim 0.14 \Omega \text{ cm}^2$ ) and the largest polarisation resistance ( $\sim 0.15 \Omega \text{ cm}^2$ ). The two cells with thicker CGO layers have a quite low series resistance ( $90\text{--}100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ), which would correspond to the specific conductivity of  $\sim 11 \text{ mS cm}^{-1}$ . Slightly lower ohmic resistance has been obtained for the  $700 \text{ nm}$  cells, which resulted in higher performance under a current load. This is a visible improvement over the samples with the powder-processed CGO barrier layer. As evidenced in Fig. 1, the spray-pyrolysis produced layers have a dense microstructure and are quite thin. Both of these features contribute towards the lower ohmic resistance.

The polarisation resistance of the cells with  $\sim 700 \text{ nm}$  and  $\sim 1500 \text{ nm}$  thick CGO barrier layers is quite similar, i.e.  $0.12 \Omega \text{ cm}^2$  at OCV. The electrode performance at OCV is thus the same for both cells. The resulting performance is better for the cell with the  $\sim 700 \text{ nm}$  CGO layer. The comparison of the individual contributions to the spectra

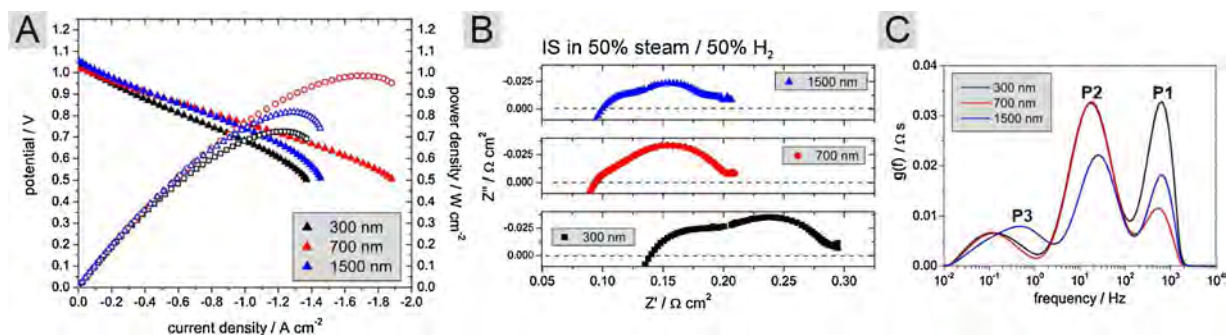


Fig. 3. Electrochemical performance of CGO barrier layers prepared by spray pyrolysis: A) current-voltage and power density characteristics, B) impedance spectra of cells, C) DRT analysis of spectra shown in B).

presented in Fig. 3 B shows different behaviour, especially for the low frequency process.

The overall resistance of the cells (measured in 50 % steam/50 % H<sub>2</sub> at OCV), including the series and polarisation contributions, is  $\sim 0.2 \Omega \text{ cm}^2$  for the cells with the  $\sim 700 \text{ nm}$ , and  $\sim 1500 \text{ nm}$  thick CGO, and  $\sim 0.3 \Omega \text{ cm}^2$  for the cell with the  $\sim 300 \text{ nm}$  CGO.

Even though the performance of the cells with 700 nm and 1500 nm CGO layers is quite similar at OCV, they differ under the current load. The cell with  $\sim 1500 \text{ nm}$  CGO layer shows larger activation polarisation than the cell with  $\sim 700 \text{ nm}$  thick CGO, which results in different performance at higher current densities. To take that into account, in addition to performance parameters determined by impedance spectroscopy at OCV, ASR has been also calculated based on the current-voltage plot (Fig. 3 A). The slope of the curves has been determined in the voltage range 800 mV – 700 mV and is included in Table 2 as the “Tangent ASR” values.

The parameters of the cells based on the impedance and current-voltage measurements are summarised in Table 2.

The higher performance of the cells with 700 nm thick CGO layers in comparison to the cells with 1500 nm thick CGO layer is noteworthy. The tangent ASR values obtained for these two cells are considerably different. We hypothesize, that one of the possible reasons can be a large number of (resistive) grain boundaries in the spray-pyrolysis produced layers, resulting in their low total conductivity [32] (but in general still better than for the thick and highly porous powder processed layers). So the positive effect of the barrier layer is visible when the negative interdiffusion is blocked, but a further increase of the barrier layer thickness does not result in performance improvements.

The microstructures and respective elemental line-scans of the three cells are presented in Fig. 4. Even though the resolution of EDS is typically within  $\pm 0.5 \mu\text{m}$ , it can be used to qualitatively analyse the reactivity of the fabricated barrier layers, as also confirmed in the literature [4]. The different thicknesses of the CGO barrier layers are confirmed in the EDS line-scans as broader and more intense profiles of Ce. For the cell with a  $\sim 300 \text{ nm}$  CGO, a sort of delamination/disintegration of the CGO can be noticed. A small part of the barrier layer separated at the bottom almost as a continuous layer. It is probably caused by some reaction between the YSZ and Sr-containing oxygen electrode. The Sr signal extends further than the La signal in the line-

scan, confirming the reaction. In the case of the  $\sim 700 \text{ nm}$  thick CGO, the ceria separates the YSZ from the LSCF more clearly, which is even more clear for the thicker layer. For the  $\sim 700 \text{ nm}$  CGO layer, the Sr profile also extends into the barrier layer. For the two thicker CGO barrier layers ( $\sim 300 \text{ nm}$  and  $\sim 700 \text{ nm}$ ), no signs of reaction were detected (seen as possible discolouration in the SEM images).

Based on the results presented in Figs. 2,3,4, and the data summarised in Table 2, we conclude that the improvement in cell performance comes from the decreased ohmic resistance of the cell, achieved by application of a relatively thin and dense CGO barrier layer by spray pyrolysis.

### 3.5. Durability of the cells with the implemented barrier layer

Based on the analyses presented above, the cell with the  $\sim 700 \text{ nm}$  thick CGO was selected for further studies. The current-voltage characteristics of the cell in electrolysis cell (EC) and fuel cell (FC) modes are presented in Fig. 5. The characterisation was performed in gases containing different amounts of steam and hydrogen, from dry H<sub>2</sub> to 90 vol.% H<sub>2</sub>O + 10 % H<sub>2</sub>.

The cell shows reversible behaviour (no change of slope when switching between FC/EC modes), showing high performance in electrolysis mode. In an atmosphere containing 50 % steam with 50 % H<sub>2</sub>, the current obtained at thermoneutral voltage is  $-1.25 \text{ A cm}^{-2}$ . In a higher steam content atmosphere with 90 % steam, the current at  $V_m$  exceeds  $-1.75 \text{ A cm}^{-2}$ . For cells operating at 750 °C, these are very good results. For comparison, a state-of-the-art cell with an infiltrated hydrogen electrode has shown a current density of  $-1 \text{ A}$  at 1.15 V in 90/10 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> at 800 °C (70 % steam conversion), whereas our cells show a slightly higher performance even at 750 °C (but at much lower conversion, < 10 %). The fuel cell performance is also good; a maximum power density of  $\sim 1 \text{ W cm}^{-2}$  can be achieved. The cell loses power only slightly when operated in 50:50 steam:H<sub>2</sub> gas in comparison to pure hydrogen.

The impedance spectra measured at OCV as a function of the steam content are presented in Fig. 5 C, and the respective DRT plots are presented in Fig. 5 D. The pH<sub>2</sub>O has an effect on the higher frequency and lower frequency processes, which might indicate that these processes are related to the hydrogen electrode (as the gas on the oxygen

Table 2

Parameters of the cells with different barrier layers.

Cell name:	Description	Ohmic resistance: $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$	Polarisation resistance: $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$	Total ASR at OCV: $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$	Tangent ASR: $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$	Maximum power density: $\text{mW cm}^{-2}$
Cell-0	No barrier layer (800 °C)	82	17,300	17,382	$\sim 39,100$	8
Cell-1	Commercial cell	184	305	489	325	800
Cell-2	Powder-processed CGO	173	136	309	325	800
Cell-3	$\sim 300 \text{ nm}$ CGO	140	154	294	324	730
Cell-4	$\sim 700 \text{ nm}$ CGO	95	114	209	235	990
Cell-5	$\sim 1500 \text{ nm}$ CGO	100	106	206	306	810

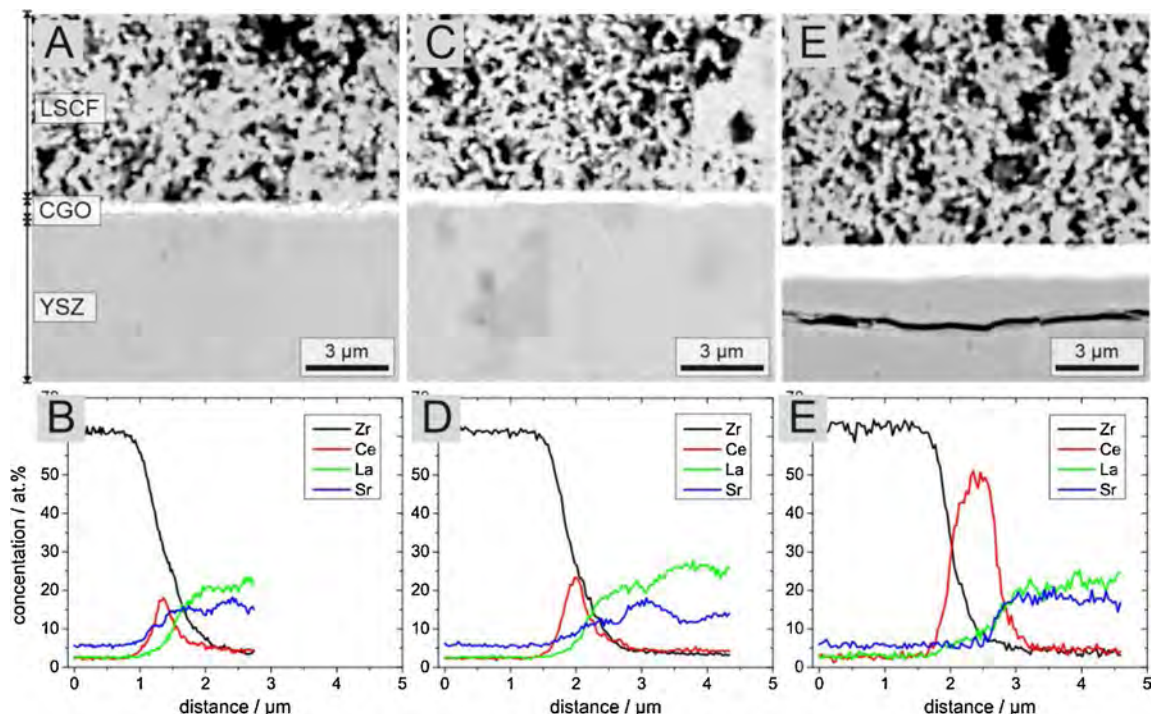


Fig. 4. Microstructure and elemental line-scans of the cells with CGO prepared by spray pyrolysis: A and B) with 300 nm CGO; C and D) with ~700 nm CGO; E and F) with ~1500 nm CGO.

side was not changed). P1 has been ascribed to the Ni/YSZ-tpb reaction, whereas the P2 and P3 can be possibly ascribed to gas conversion. Interestingly, P1 intensity decreases monotonically with the pH<sub>2</sub>O increase. For P2 and P3, the increase of pH<sub>2</sub>O from 0% to 50 % also results in decreasing intensity of the peaks, which increases again for a steam rich atmosphere.

The cell was tested for durability in fuel cell working mode. After

the initial testing, the cell was operated at current densities of 100 mA cm<sup>-2</sup>, 250 mA cm<sup>-2</sup>, and 500 mA cm<sup>-2</sup> for 10 h, 90 h, and ~420 h, reaching ~520 h in total. The voltage development of the cell during operation is presented in Fig. 6 A. The initial power density reached a value of ~1050 mW cm<sup>-2</sup> after some initial increase in the first few hours. After ~520 h, the power density is lowered to ~600 mW cm<sup>-2</sup> as shown in Fig. 6 B. The cell degraded quite considerably during the

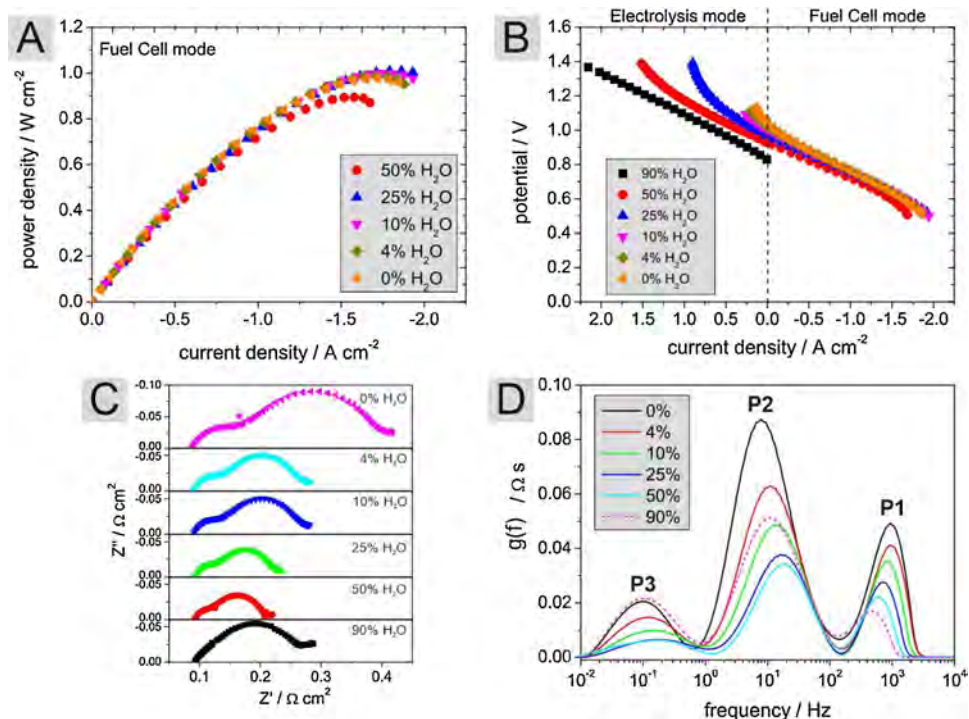


Fig. 5. Electrochemical performance of cell with ~700 nm CGO layer prepared by spray pyrolysis: A) power density characteristics, B) current-voltage characteristics, C) impedance spectra, D) DRT analysis of spectra shown in C).

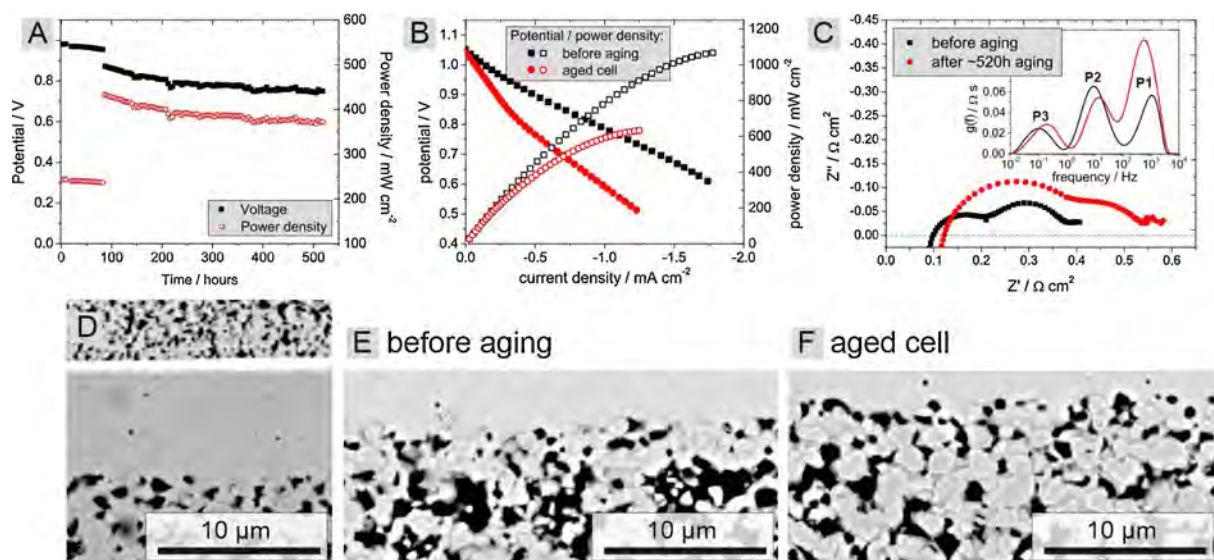


Fig. 6. Results of longer term performance test: A) cell potential / power density vs. time and current load, B) current voltage and power density characteristics, C) impedance spectra and DRT analysis, D) microstructure of the aged cell and hydrogen electrode active regions: E) before and F) after aging.

first 300 h, but then the degradation rate lowered and flattened for the last ~100 h. Comparing the impedance plots shown in Fig. 6 C, changes in the ohmic resistance and electrode polarisation can be seen. The ohmic resistance increases from ~100 mΩ cm<sup>2</sup> to 122 mΩ cm<sup>2</sup>, which constitutes a 30 % relative increase. The inset of Fig. 6 C shows DRT plots of the impedance spectra. As seen in the spectra, a large increase of the higher frequency electrode polarisation process (P1) occurred. The resistance of this process almost tripled. The lower frequency contributions (P2 and P3) have very similar values before and after aging.

The P1 process, being connected to Ni/YSZ-tpb, drives the degradation of the fuel cell. The degradation is caused by nickel segregation, coarsening etc, and is a typical degradation process observed for nickel-YSZ electrodes [44,45].

Microstructural analysis of the cell after aging confirmed changes in hydrogen electrode microstructure and no visible change in the CGO barrier layer microstructure (Fig. 6 D and Figure S2). Comparing the electrochemically active region of the hydrogen electrode (close to the interface with the YSZ electrolyte) between the cell before aging (Fig. 6E) and after aging (Fig. 6F), nickel agglomeration can be observed. In the initial state, some nickel particles could be found directly at the interface with YSZ, but after aging, the number of these particles seems to be visibly lower.

#### 4. Conclusions

In this work, several types of CGO barrier layers were evaluated for their effectiveness in blocking the interdiffusion between an Sr-containing oxygen electrode and a YSZ electrolyte. A cell with no barrier layer showed high electrode polarisation resulting in very low power density. Powder-processed CGO layers, with thicknesses in the range 5–10 μm, on both a commercial and in-house developed cell showed good performance, however they show a small diffusion of Sr to the YSZ, which probably occurred during the high temperature sintering of the layers (> 1000 °C). Alternative, low-temperature processed barrier layers were produced by the spray-pyrolysis process. These layers showed high efficiency in blocking the interdiffusion. The thinnest evaluated barrier layer, ~300 nm thick, resulted in performance only slightly inferior to the powder processed layers. The thicker layers, with thicknesses of ~700 nm and 1500 nm, resulted in improved performance. The overall best performance was found for the ~700 nm thick CGO barrier layer. It showed low ohmic resistance, low electrode

polarisation and resulted in a power density ~1 W cm<sup>-2</sup> at 750 °C. Based on the results, the main advantage of using spray-pyrolysis barrier layers is their low ohmic resistance, resulting directly in increased cell performance. Detailed studies of the in-house developed cell (at TaipeiTech) with the ~700 nm CGO barrier layer were performed, including tests in fuel cell and electrolysis modes. The cell showed high current densities in electrolysis mode. At a thermoneutral voltage of 1.29 V, the current density exceeded 1.7 A cm<sup>-2</sup> at 750 °C (in 90 % H<sub>2</sub>O + 10 % H<sub>2</sub>). The durability of the cell was studied in fuel cell mode. The 500 -h-long test showed degradation, decreasing the power output from the initial 1000 mW cm<sup>-2</sup> to ~600 mW cm<sup>-2</sup>. This is likely caused by Ni/YSZ-tpb degradation, not directly related to the barrier layers. Therefore, the spray-pyrolysis developed barrier layers are very promising candidates for high performance cells, offering performances higher than those achieved for typical, powder-processed barrier layers.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper

#### Acknowledgements

This project was supported by the project funded by National Science Centre Poland based on decision2017/25/B/ST8/02275 “Understanding and minimization of ohmic and polarization losses in solid oxide cells by nanocrystalline ceramic and cermet functional layers” and by the ministry research subsidy for the Gdańsk University of Technology.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.006>.

#### References

- [1] I. Garbayo, F. Baiutti, A. Morata, A. Taracón, Engineering mass transport properties in oxide ionic and mixed ionic-electronic thin film ceramic conductors for energy applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 101–114, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.006>.





## Supplementary materials

### **Processing of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ barrier layers for solid oxide cells: the effect of preparation method and thickness on the interdiffusion and electrochemical performance**

S. Molin<sup>1,\*</sup>, J. Karczewski<sup>2</sup>, B. Kamecki<sup>1,2</sup>, A. Mroziński<sup>1</sup>, S.-F. Wang<sup>3</sup>, P. Jasiński<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Advanced Materials Center, Faculty of Electronics, Telecommunications and Informatics, Gdańsk University of Technology, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

<sup>2</sup> Advanced Materials Center, Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdańsk University of Technology, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

<sup>3</sup> Department of Materials and Mineral Resources Engineering, National Taipei University of Technology, 1, Sec. 3, Chung-Hsiao E. Rd., Taipei, 10608, Taiwan, ROC

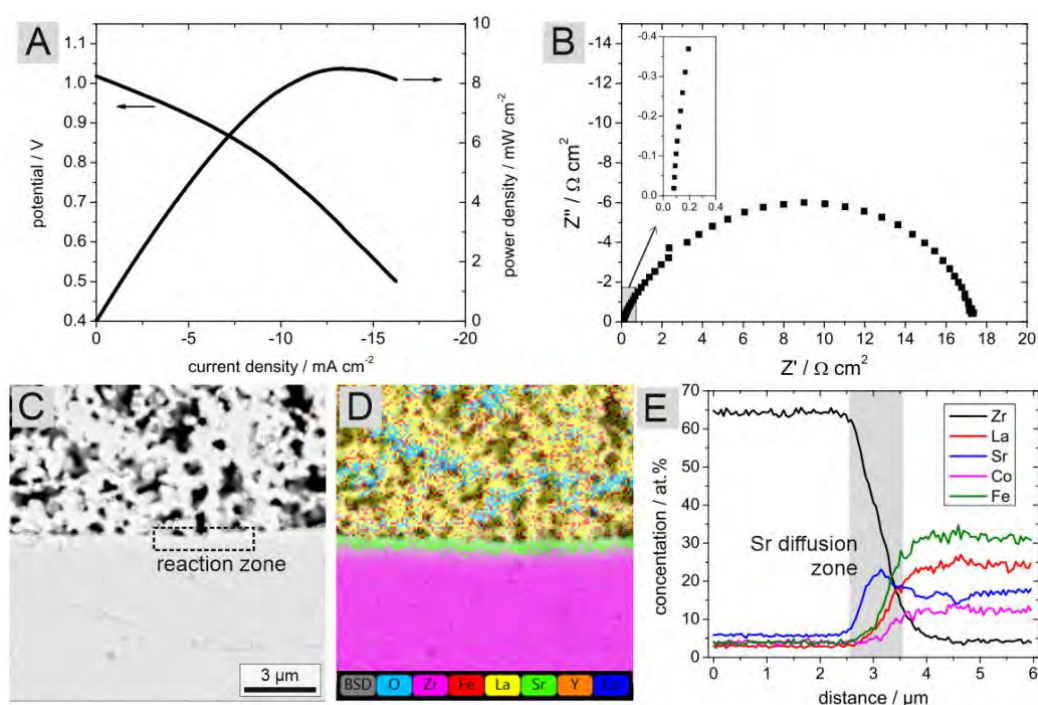
\*corresponding author e-mail: [sebastian.molin@pg.edu.pl](mailto:sebastian.molin@pg.edu.pl)

## Results

### Cell with no barrier layer

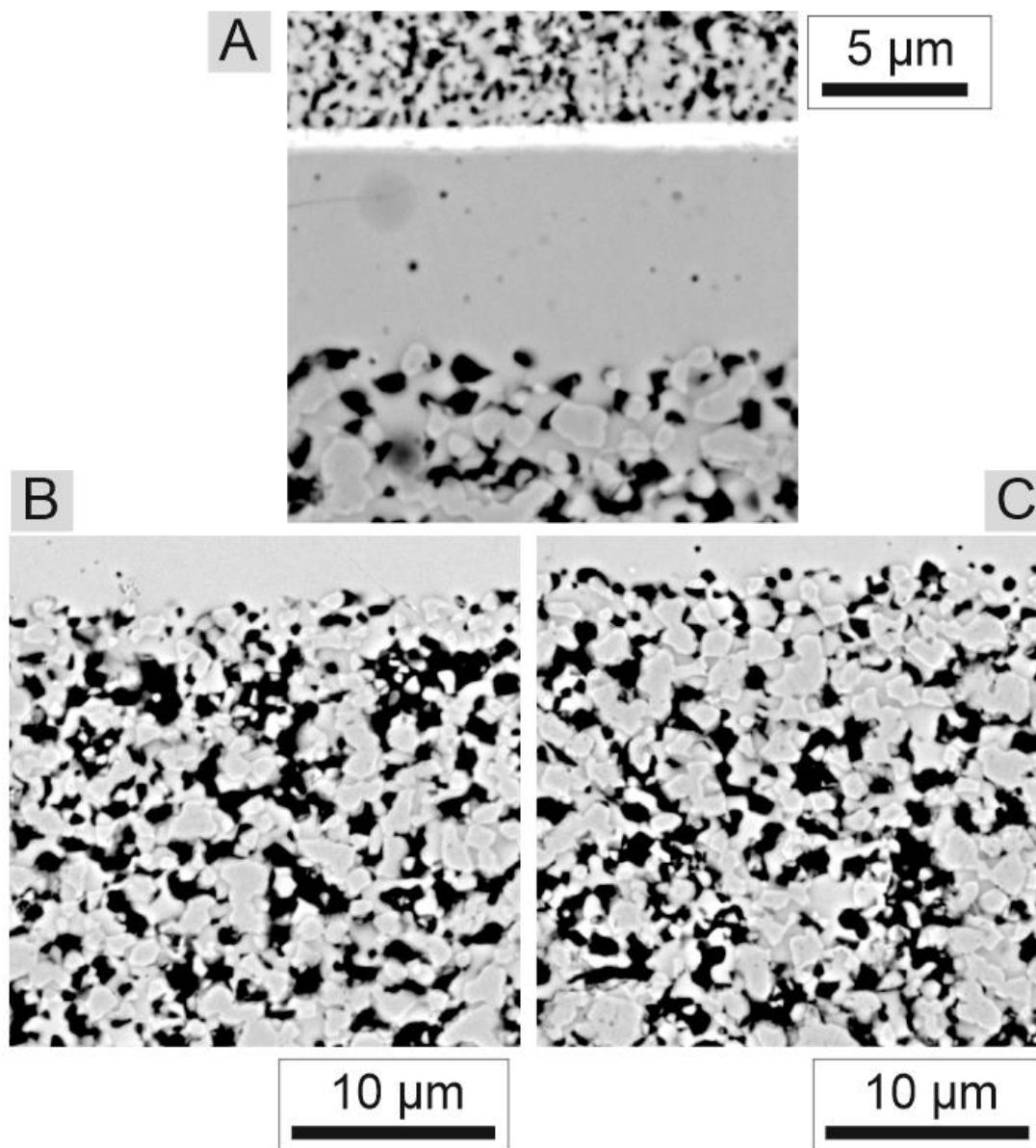
First, we report the results of a test of a cell without a barrier layer (noCGO cell). In this case, the LSCF oxygen electrode was deposited directly on the YSZ electrolyte in a hydrogen electrode supported cell (produced by TaipeiTech) and sintered at 1050 °C for 2 hours. The current-voltage / power density measurement results of the cell are presented in Figure S1 A. The power exhibits very low maximum power density: only  $\sim 8 \text{ mW cm}^{-2}$ . The impedance spectra of the cell at OCV (open circuit voltage) is presented in Figure S1 B. Interestingly, the series (ohmic) resistance of the cell is rather low,  $\sim 0.1 \Omega \text{ cm}^2$ . On the other hand, the polarisation resistance of the cell is very high, almost  $18 \Omega \text{ cm}^2$ . The scanning electron microscopy image (Figure S1 C) shows the interface between the YSZ and the LSCF electrode. There is no large reaction layer formed between the layers, that would be clearly visible. Chemical analysis, based on energy dispersive spectroscopy, shows accumulation of Sr at the interface, visible both in the elemental map (Figure S1 D) and in the line-profile (Figure S1 E). The width of the reaction layer is  $\sim 1 \mu\text{m}$  based on the line-scan.

The result indicates, that the lack of a barrier layer results in very poor performance of the noCGO cell. The achieved power density is  $\sim 2$  orders of magnitude smaller than what is reported for YSZ-based cells with a LSCF electrode and a barrier layer under similar conditions [38].



**Figure S1.** Electrochemical performance and microstructure of LSCF oxygen electrode on YSZ electrolyte — without the barrier layer: A) current-voltage and power density characteristics, B) impedance spectra, C) SEM cross-section image, D) compound EDS elemental map, E) line scan analysis across the LSCF-YSZ interface.

Larger images of the cell with 700 nm thick CGO barrier layer prepared by spray-pyrolysis are presented in Figure S2. The barrier layer remained continuous with no visible microstructural changes. The hydrogen electrode shows change in nickel morphology.



**Figure S2.** Microstructure of the cell with 700 nm thick CGO barrier layer before (A, B) and after 500 hours long durability test.

#### **4.4. Deposition and Electrical and Structural Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ Thin Films for Application in High-Temperature Electrochemical Cells.**

Kolejna praca opublikowana w czasopiśmie Journal of Electronic Materials jest wprowadzeniem do badań nad warstwami aktywnymi elektrody tlenowej. W tej publikacji wykorzystano metodę pirolizy aerozolowej do wytworzenia cienkich ( $<1\mu\text{m}$ ) warstw wysoce aktywnego elektrokatalitycznie materiału elektrodowego  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  (LSC) na podłożu szafirowym. Przygotowany materiał w formie cienkiej warstwy został scharakteryzowany pod kątem jego właściwości elektrycznych, strukturalnych i funkcjonalnych w zakresie temperatur od  $400^\circ\text{C}$  do  $1100^\circ\text{C}$ . Dodatkowo przeprowadzono analizę mikroskopową warstw napyłanych z wykorzystaniem różnych ilości prekursora polimerowego w celu określenia optymalnej ilości w celu uzyskania jednorodnej i ciągłej warstwy materiału.

Przygotowane warstwy LSC po napyleniu w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  były początkowo amorficzne i zawierały pozostałości prekursora polimerowego na co wskazały badania spektroskopią fourierowską (FTIR). Ekspozycja warstw w temperaturze  $600^\circ\text{C}$  spowodowała usunięcie pozostałości związków organicznych i zapoczątkowała krystalizację materiału w sześcienniej strukturze perowskitu o pożądanej zawartości kationów. Dalszy wzrost temperatury wygrzewania do  $\sim 900^\circ\text{C}$  spowodował dalszą krystalizację materiału powodując rozrost ziaren tworzących warstwę. Pomiary przewodności elektrycznej warstw eksponowanych w różnych temperaturach wskazał maksimum przewodności elektrycznej w temperaturze  $800^\circ\text{C}$  osiągając wartość  $1300 \text{ S}\cdot\text{cm}^2$ . Wygrzewanie warstw w wyższych temperaturach powodowało dyfuzję jonów strontu w kierunku podłoża szafirowego i spadek wartości przewodności. W Przypadku warstw wygrzewanych w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  praktycznie całość strontu przedyfundowała do alundowego podłoża. Analiza diagramu fazowego pokazała, że SrO i  $\text{AlO}_{1.5}$  utworzyły kilka stabilnych termodynamicznie faz w całym zakresie składu i temperatury. W badaniach wykorzystano również model analityczny rozkładu naprężeń do przewidywania, na jakie naprężenia narażony byłby materiał dwuwarstwowy podczas schładzania z temperatury wyżarzania do temperatury pokojowej.

Uzyskane wyniki pokazują, że piroliza aerozolowa jest prostym, ale wydajnym procesem, który można wykorzystać do osadzania złożonych materiałów o strukturze perowskitu w niskich temperaturach co umożliwi badanie właściwości materiałów w funkcji temperatur obróbki w szerokim zakresie. Wysoka przewodność elektronowa i wysokiej jakości mikrostruktura warstw LSC, którą można regulować za pomocą odpowiedniej procedury obróbki cieplnej, sprawiają, że nadają się one do zastosowań urządzeniach elektrochemicznych stosowanych w zintegrowanych modułach energetycznych, w tym elektrodach czy kontaktach elektrycznych.

**Głównym osiągnięciem** przeprowadzonych badań było opracowanie metodologii wytwarzania warstw funkcjonalnych LSC metodą pirolizy aerozolowej z możliwością kontrolowania mikrostruktury warstwy jednocześnie wpływając na parametry elektryczne wytwarzanych materiałów.

**Tytuł oryginalny:** Deposition and Electrical and Structural Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  Thin Films for Application in High-Temperature Electrochemical Cells.

**Tytuł w języku polskim:** Osadzanie oraz właściwości elektryczne i strukturalne cienkich warstw  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  do zastosowań w wysokotemperaturowych ogniwach elektrochemicznych.

**Autorzy:** Bartosz Kamecki, Jakub Karczewski, Hamid Abdoli, Ming Chen, Grzegorz Jasiński, Piotr Jasiński, Sebastian Molin

**Czasopismo:** Journal of Electronic Materials 48(9), (2019), 5428-5441

**Impact factor:** 2.047 (2021)

**Liczba punktów ministerialnych MNiSW:** 40

**DOI:** 10.1007/s11664-019-07372-7

Mój udział w przygotowaniu publikacji polegał na przygotowaniu prekursora polimerowego i optymalizacji parametrów nanoszenia warstw w celu otrzymania warstw LSC wolnych od wad i defektów. Przygotowałem próbki do badań na podłożu szafirowym, które scharakteryzowałem następującymi technikami: metodą dyfrakcji rentgenowskiej określając ich strukturę krystalograficzną, zmierzyłem właściwości elektryczne metodą van der Pauw określając wartości przewodności elektrycznej w szerokim zakresie temperatur, wykonałem pomiary AFM pozwalające określić podstawowe parametry właściwości powierzchni materiału, metodą spektroskopii Fourierowskiej określiłem obecność pozostałości prekursora organicznego w warstwach. Ponadto obrobiłem i przygotowałem dane do rysunków, a także przygotowałem tekst manuskryptu w części eksperymentalnej obejmującej wyniki wyżej wymienionych pomiarów oraz brałem udział w korekcji manuskryptu i przygotowaniu odpowiedzi w trakcie recenzji.

.....  
mgr inż. Bartosz Kamecki

Republished with permission of the authors from B. Kamecki, J. Karczewski, H. Abdoli, M. Chen, G. Jasiński, P. Jasiński, S. Molin „*Deposition and Electrical and Structural Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  Thin Films for Application in High-Temperature Electrochemical Cells.*” Journal of Electronic Materials 48(9), (2019), 5428-5441; Copyright 2020 The Authors. Published by Springer Nature. This is an open access article under the CC BY license.



# Deposition and Electrical and Structural Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ Thin Films for Application in High-Temperature Electrochemical Cells

BARTOSZ KAMECKI,<sup>1</sup> JAKUB KARCZEWSKI,<sup>1</sup> HAMID ABDOLI,<sup>2</sup>  
MING CHEN,<sup>3</sup> GRZEGORZ JASIŃSKI,<sup>4</sup> PIOTR JASIŃSKI,<sup>4</sup>  
and SEBASTIAN MOLIN <sup>4,5</sup>

1.—Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdańsk University of Technology, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland. 2.—Department of Renewable Energy, Niroo Research Institute, End of Dadman Blv., Shahrak Ghods, P.O. Box: 1468613113, Tehran, Iran. 3.—Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark, Risø Campus, Frederiksborgvej 399, 4000 Roskilde, Denmark. 4.—Faculty of Electronics, Telecommunications and Informatics, Gdańsk University of Technology, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland. 5.—e-mail: sebastian.molin@pg.edu.pl

Low-temperature deposition of electroceramic thin films allows the construction of new devices and their integration with existing large-scale fabrication methods. Developing a suitable low-cost deposition method is important to further advance the development of microdevices. In this work, we deposited a 1- $\mu\text{m}$ -thick  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) perovskite with high electrical conductivity on sapphire substrates at 400°C and analyzed its electrical, morphological and structural properties as a function of temperature in the range of 400–1100°C. The results show that spray pyrolysis can be used to deposit high-quality reproducible layers with the desired chemical and phase composition. Upon heating to around 600°C, the residual C–O and C=O species are removed, and the deposited layers crystallize and become conducting. The dependence of electrical conductivity versus processing temperature has a complex character—the maximum conductivity is found for layers processed at 800°C. An analytical model of stress distribution was used to predict stress to which the bi-layer material would be exposed to while being cooled down from the annealing temperature to room temperature. The high electronic conductivity and high-quality microstructure of the LSC layers, which can be adjusted with the appropriate heat treatment procedure, make them suitable for applications in electrochemical devices applied in integrated energy modules, including electrodes or contacts.

**Key words:** Thin film, spray pyrolysis, mixed electronic ionic conductor, electrical conductivity

## INTRODUCTION

Mixed electronic-ionic conductors (MIEC) materials are the basic building blocks for many important devices: sensors, micro-mechanical systems, fuel

cells and others.<sup>1–5</sup> Their integration into working devices depends on the availability of proper fabrication techniques. For applications in microelectromechanical systems (MEMS), active layers should be prepared at low temperatures to avoid the degradation of the other components, which can happen when sintering at high temperatures.<sup>6–8</sup> Spray pyrolysis is a versatile deposition method that is already used in the electronics industry,

(Received February 25, 2019; accepted June 11, 2019; published online June 27, 2019)



especially in the fabrication of gas sensors (direct integration with CMOS processes) and solar cells.<sup>9,10</sup> Unlike in the case of typical fabrication methods such as screen printing,<sup>11</sup> layers can be formed at temperatures that do not exceed 400°C.<sup>12–14</sup> Spray pyrolysis has been also studied as a possible method for the deposition of electrolytes and electrodes for miniaturized solid oxide fuel cells (SOFCs).<sup>15–18</sup> These fuel cells offer high energy conversion efficiency, and in some applications they can compete with Li-ion batteries.<sup>16,19,20</sup>

The performance of SOFCs at low temperatures is often described as being limited by a sluggish oxygen reduction reaction.<sup>21–23</sup> New materials are therefore being sought and improved fabrication methods (for example allowing nanocrystalline materials) are being developed.

Most oxygen electrode materials belong to the perovskite family.<sup>24,25</sup> The perovskite structure is described by a general formula  $\text{ABO}_3$ , where A and B are cations with a total charge of + 6. The larger A cation (e.g. La, Sr) with lower valence is coordinated to 12 oxygens, whereas the smaller B-site cation (e.g. Fe, Co, Ti) is coordinated to six oxygen atoms. In the case of charge deficiency (cation total charge < + 6), the difference is compensated by the formation of oxygen vacancies, and mixed ionic electronic conductors can thus be formed. Because there are many possibilities for selecting A and B cations, the multitude of perovskite materials can be studied.

Lanthanum-strontium cobaltite ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ —LSC) perovskite is one of the most interesting oxygen electrode materials for use in solid oxide cells.<sup>25–28</sup> Its electronic structure with high electronic and ionic conductivities make it a very good oxygen reduction/oxidation catalyst for application in fuel cells and electrolytic cells.<sup>29,30</sup> One of its drawbacks is its high thermal expansion coefficient (TEC), which prevents its application at high temperatures due to thermal stresses arising between the components. The TEC of LSC has been reported to be  $\sim 20.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  in the temperature range of RT–800°C.<sup>31</sup> For comparison, TEC for the yttria-stabilized zirconia electrolyte is  $\sim 10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>32</sup> and for c-plane sapphire it is  $\sim 7.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . There is thus a very significant TEC difference between the materials.

The drive towards lowering the operating temperature of SOFCs has increased the intensity of research on LSC-based materials, their properties and applications in both fuel cells and electrolytic cells. In a study by Zhang-Steenwinkel et al.,<sup>33</sup> a state-of-the-art LSC oxygen electrode was used in an anode-supported cell with optimized diffusion barrier layers. This cell achieved a power density of  $1 \text{ W cm}^{-2}$  at 600°C, which can be considered an important milestone, since the cell employed an yttria-stabilized zirconia electrolyte, which is typically used at > 700°C. Other important applications of LSC include nanoelectrodes prepared via

the impregnation of porous backbones/scaffolds using precursor solutions.<sup>34,35</sup> High-performance electrodes are produced by means of repetitive impregnation with intermediate heating. Since a relatively low heat treatment temperature (500–700°C) can be maintained, small grains of the infiltrated phase are formed, enhancing the effective length of triple phase boundaries available for the oxygen reduction reaction. Another approach to the fabrication of high-performance electrodes is the incorporation of a dense interfacial layer between the electrolyte and the porous electrode. This leads to very high performance of protonic and oxygen conducting cells<sup>36–39</sup> and seems to be a very promising approach with great potential. Developing a suitable deposition method that would provide microstructural and chemical control of the produced films is essential for making further improvements and obtaining more efficient electrochemical devices.

This work presents the fabrication of LSC thin layers on sapphire single crystals via low-temperature spray pyrolysis ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ). These layers can find applications in electrocatalysis as well as modern gas sensors, electronic conductors, memristors and fuel cells, which can be used as part of integrated energy modules. Deposition is followed by electrical characterization and post-mortem evaluation of structural and morphological features.

## EXPERIMENTAL

### Deposition of Films

The  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC64) layers were prepared by spray pyrolysis on sapphire single crystal substrates (c-plane cut, dimensions  $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ , single side polished, Advantech, USA). Prior to use substrates they were cleaned in acetone in an ultrasonic bath. Spray pyrolysis was performed using a commercial airbrush (Paasche VLS, USA) operated with compressed air (2 bars). The spraying distance to the hotplate was  $\sim 50 \text{ cm}$ . In this setup the sprayed area was ca. 10 cm in diameter. The hot plate was heated to 390°C (controlled by a thermocouple mounted below the sample). The precursor solution was fed to the airbrush using a syringe pump (Ascor AP14, Poland). A dosing rate of  $2.5 \text{ mL min}^{-1}$  was used after prior optimization of the deposition parameters. The solutions were prepared by mixing liquid solutions of metal salts with the pre-determined cation content (by thermogravimetric analysis). Lanthanum, strontium and cobalt nitrate (POCH, Poland) solutions were used. Precursor solution was composed of 9:1 volume ratio of tetraethyleneglycol (4EG) and water (including the dissolved cations).

For the analysis of the thickness of the layer in the function of the sprayed precursor quantity, samples were prepared from 0.5 mL, 1 mL, 2 mL, and 10 mL solutions. For each type two samples



were prepared. For the subsequent characterization, samples were prepared using 10 mL of solutions. Ten samples were prepared for the detailed characterization. Two samples were used for the electrical conductivity study, whereas the remaining ones were used to prepare a set of samples with different thermal processing history. Samples were heat treated at 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C and 1100°C for 2 h (heating rate: 3 K/min, cooling with furnace) for further analysis.

### Electrical Conductivity

The direct current electrical characterization of the thin layers was conducted using the van der Pauw method. Square  $10 \times 10 \times 0.5$  mm sample was contacted at the corners by Pt wires attached by silver paste. Wires were connected to an automated measurement system: electrode multiplexer and a Keithley 2400 SourceMeter. The multiplexer changes the electrodes as required by the van der Pauw technique. System also checks for any possible thermovoltage occurrence by switching current directions. The constant current working mode was used with a current value of 0.1–1 mA depending on the resistance value. The measurement was performed in sequential temperature ramps. After each longer dwell (10 h), starting from 600°C, the temperature was lowered in steps by 50°C (15 min ramp) and held for 30 min at each temperature. After reaching 300°C the temperature was increased to reach 50°C before the previous maximum temperature.

### Microstructural Characterization

The microstructure of the samples was analyzed by x-ray diffraction (XRD) using a Bruker D2 Phaser diffractometer with Lynxeye XE-T detector with  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  radiation ( $\lambda = 0.15406$  nm). The Fourier transform infrared radiation (FT-IR) spectra were recorded using the attenuated total reflection (ATR) mode on a Perkin Elmer Frontier spectrophotometer with resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$  in the range of  $4000\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ . Samples were studied directly after the deposition and samples annealed at 500°C and 600°C. The morphology of the obtained samples was investigated by scanning electron microscopy (FEI Quanta FEG 250) with an ET (Everhart-Thornley) secondary electron detector at an acceleration voltage of 20 kV. For elemental analysis, the energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) was performed by EDAX Genesis APEX 2i with ApolloX SDD spectrometer. Atomic force microscopy (AFM) was performed using a Nanosurf Easy Scan 2 working in the contact mode.

### Phase Diagram Calculation

A phase diagram of  $\text{AlO}_{1.5}\text{-SrO}$  was calculated using FACTSAGE Thermochemical Software and Databases.<sup>40</sup>

### Bi-Axial Stress Calculation

The calculations were based on works by Hsueh<sup>41,42</sup> for an n-layered structure with composite material properties derived by averaging the material properties of each layer, weighted by layer thickness. Hsueh's model allows the layers to have individual thermo-elastic material properties. This formulation was chosen because it provides an exact solution for the stress in the substrate and coating layers from a set of closed form equations. In this calculation the free bottom surface of the sapphire substrate is located at  $z = 0$  and the free top surface of LSC is located at  $z = h_1 + h_2$  (thickness of the substrate + thickness of the layer). When the bi-layer is cooled down from the annealing temperature to room temperature, it experiences an unconstrained differential shrinkage due to the cooling temperature range ( $\Delta T$ ), such that thermal strains,  $\alpha_1 \Delta T$  and  $\alpha_2 \Delta T$  ( $\alpha$ —thermal expansion coefficient), exist in the sapphire substrate and LSC layer, respectively. Uniform tensile/compressive residual stresses are evolved in the individual layers for displacement compatibility, such that the strain in the bi-layer is a constant,  $c$ , and the net force on the system remains zero. Bending of the hybrid structure in consequence occurs induced by asymmetric stresses in the system.

By decomposing the total strain in the bi-layer material into a uniform and a bending component, the in-plane biaxial stress distributions in the sapphire substrate and LSC coating,  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$ , are:<sup>42</sup>

$$\sigma_1 = E_1^*(\varepsilon - \alpha_1 \Delta T) \text{ for sapphire layer} \quad (1)$$

$$\sigma_2 = E_2^*(\varepsilon - \alpha_2 \Delta T) \text{ for LSC layer} \quad (2)$$

where  $\varepsilon$ —strain,  $E^* = E/(1 - \nu)$  is the biaxial modulus,  $E$  and  $\nu$  are Young's modulus and Poisson's ratio, respectively. Both  $\sigma_1$  in the substrate and  $\sigma_2$  in the above equations are functions of film thickness.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Fabrication of Layers

Spray pyrolysis is a droplet deposition-based method. The film is built through a sequential deposition of droplets splashing on a heated surface. In order to cover the entire surface, air atomized droplets must randomly cover the whole area. It is interesting to study the thickness limits for this method, where the full coverage of the substrate will occur and uniform film build-up will start.

Figure 1 presents SEM images of sapphire surfaces with different amounts of precursor sprayed. For 0.5 mL (spraying time 12 min), roughly 88% of the surface is covered by the deposits (bright areas correspond to the insulating sapphire substrate—contrast used to calculate image coverage

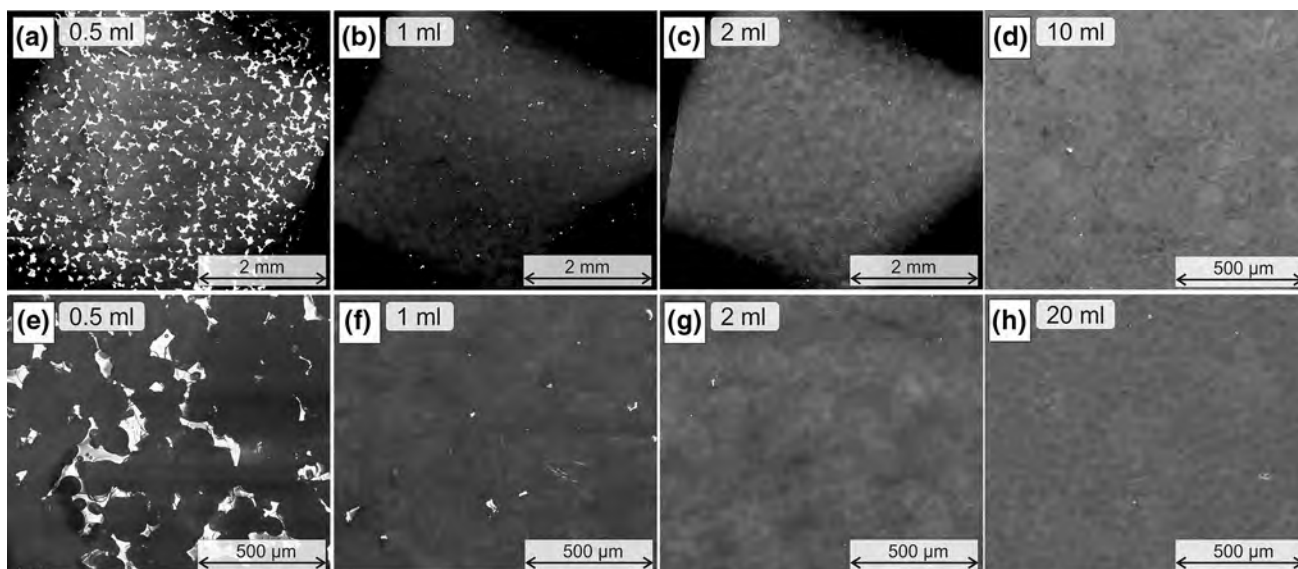


Fig. 1. SEM images of layers (surfaces) prepared with different amounts of precursors: 0.5 mL (a, e), 1 mL (b, f), 2 mL (c, g), 10 mL (d) and 20 mL (h).

percentages), whereas for 1 mL precursor > 98% of the surface is covered (spraying 24 min), but still, some small bright spots remain. When 2 mL of the solution is sprayed (spraying time 48 min), only a few small uncoated spots are noticed. For larger volumes (e.g. 10 mL, 20 mL) surface coverage is full with no substrate visible. From SEM analysis of the cross-sections (not shown here), the thickness for the 0.5 mL sample is  $\sim 50$ – $100$  nm, for the 1 mL it is 100 nm and for 2 mL the thickness is  $\sim 200$  nm. Thicknesses of  $1$ – $2$   $\mu\text{m}$  are achieved for 10/20 mL of the spraying solution, so a linear scaling of the thickness versus the precursor amount seems to occur, as expected for a physical deposition process.

Through the years there has been discussion about the possible nature of the spray pyrolysis process—whether it is a physical vapor deposition (droplet) or chemical vapor deposition process. Based on the droplet pattern, clearly visible on the surface, at least the droplet delivery to the surface and its splashing can be considered a physical process. How exactly the splashed precursor transforms to the amorphous, crystalline-amorphous or crystalline deposit is not clear, nor is the aim of this work to resolve this. Potentially a local CVD process can be possible due to vaporization of the precursor. As has been presented, a proper deposition temperature to solvent boiling temperature ratio plays an important role. If the temperature is too high there will be no continuous film formation, and if the temperature is too low there will be too thick deposit that will shrink and form severely cracked layer.

In our study, the ratio of the solvent boiling temperature ( $328^\circ\text{C}$ ) to the deposition temperature ( $390^\circ\text{C}$ ) is 0.89 (in absolute temperatures), which agrees well with the range given by Beckel et al.<sup>43</sup>

In order to ensure full surface coverage and uniform coating for electrical characterization,

samples with 10 mL precursor were prepared. This amount should result in layers with thicknesses  $\sim 1$   $\mu\text{m}$ .

### ELECTRICAL CONDUCTIVITY STUDY

In order to determine the effect of heat treatments on the electrical properties of the prepared thin films, electrical conductivity study following a step-like behavior was carried out. During the first heating to  $600^\circ\text{C}$ , the sample increases its conductivity by several orders of magnitude. Previous studies revealed that up to  $550^\circ\text{C}$ , the sample has very a high resistance (not measurable in our setup). Above  $550^\circ\text{C}$  crystallization occurs, and the sample starts to conduct electrically to a measurable extent. This is visible in the first 5 h of the measurement. The electrical conductivity seems to reach maximum values after exposure to  $800^\circ\text{C}$ . After the temperature cycles, layer was cooled down to near room temperature ( $50^\circ\text{C}$ ). The electrical conductivity of LSC remained very high ( $\sim 600$   $\text{S cm}^{-1}$ ) even at room temperature (Fig. 2).

The longer (10 h) isothermal holds are plotted together in Fig. 3a and b. Monotonic increase of the electrical conductivity over the holding time is observed at temperatures from  $600^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$ . For temperatures  $700^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$ , and  $800^\circ\text{C}$  the extent of increase is quite similar. Above  $800^\circ\text{C}$  a decrease of electrical conductivity is observed. At  $900^\circ\text{C}$  the conductivity deteriorates much faster than at  $850^\circ\text{C}$ .

Using the data measured during cooling after each dwell, temperature dependence of electrical conductivity was plotted, as shown in Fig. 4a and b. The film processed at only  $600^\circ\text{C}$  exhibits a maximum of conductivity ( $\sim 450^\circ\text{C}$ ). Higher processing temperatures lead to a monotonic increase in total

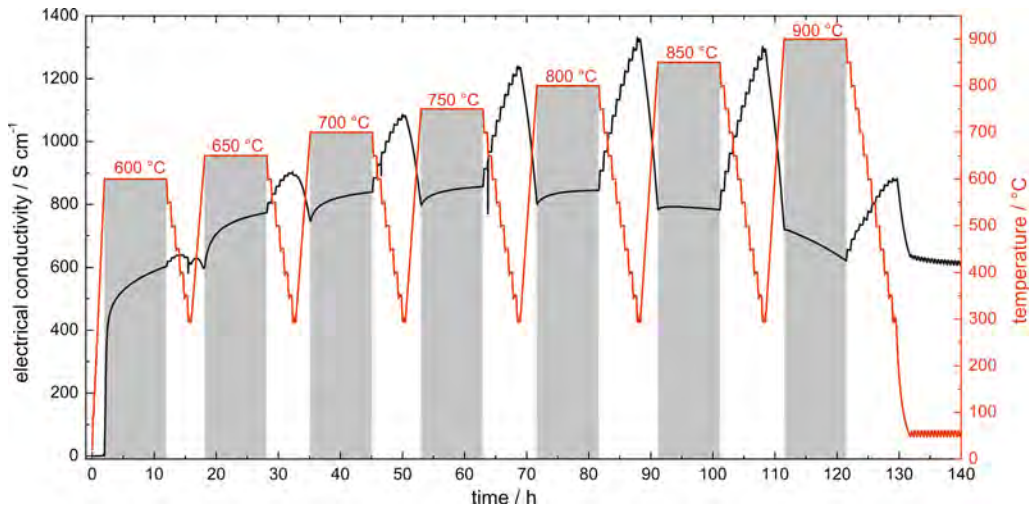


Fig. 2. Plot of the electrical conductivity values measured continuously in the programmed time–temperature sequence.

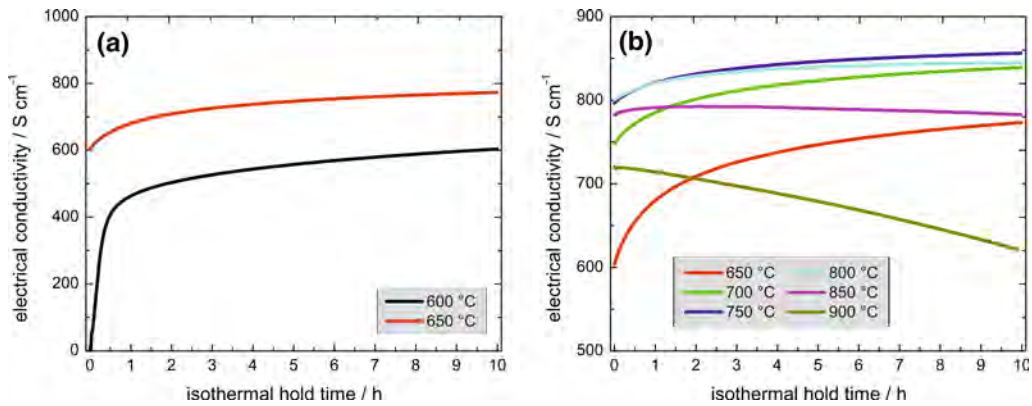


Fig. 3. Electrical conductivity of layers measured during the isothermal holds at different temperatures. Lower temperatures are presented separately (a) for clarity from higher temperatures (b).

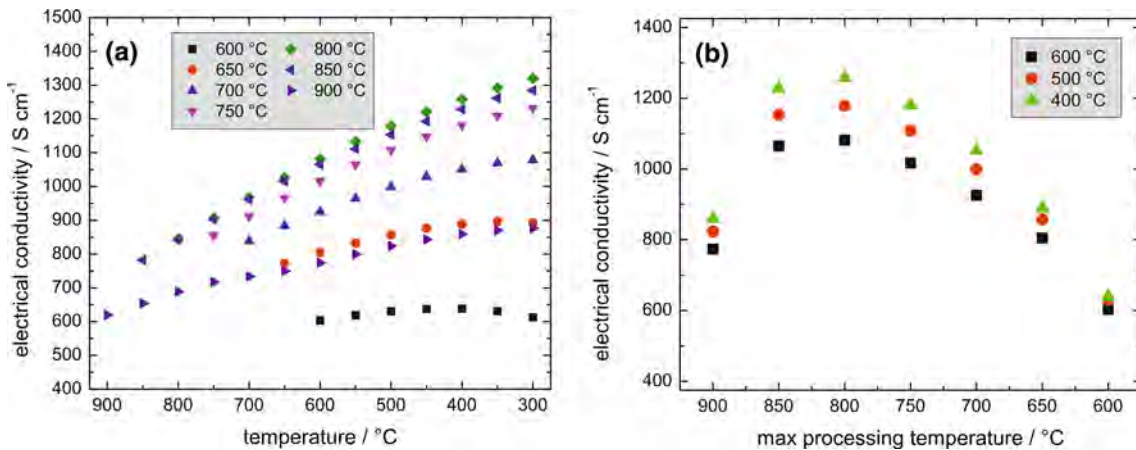


Fig. 4. Electrical conductivity values presented as a function of measurement temperature (a) and as a function of maximum processing temperature (b).

electronic conductivity and to metallic type behavior of conductivity as a function of temperature. The maximum electrical conductivity is reached after

heat treatment at 800 °C. In contrast to many other perovskites, electrical conductivity of LSC decreases with the increase of the temperature (metallic-like

behavior). This type of behavior has been described to be due to a decrease of the electron hole (charge carrier) concentration with an increasing temperature<sup>25</sup> and is characteristic for Sr content of 0.4, for materials with lower Sr content LSC shows a thermally activated electrical conductivity.<sup>44</sup>

The complex electrical conductivity dependence on the processing temperature might be caused by several competing processes. One mechanism might be based on the different contributions of grains and grain boundaries, as their relative fraction changes. At lower temperatures the grains are smaller, thus the relative fraction of the grain boundaries is higher. At higher temperatures, the grains are larger and the fraction of grain boundaries is lower. At higher temperature also formation of porosity due to grain growth might negatively influence the conductivity. Because of a large thermal expansion coefficient mismatch between the substrate and ceramic layer some cracking and delamination is also possible, though no large and rapid changes in the electrical conductivity plots were noticed. Mechanical issues are discussed in later parts. Another possibility that can cause changes in material properties is the possible surface segregation of Sr,<sup>45</sup> although that would be more visible in electrochemical measurements than in electrical conductivity measurements. In the case of thin films, where the Sr amount is limited, surface segregation might potentially change the inner composition. An interesting observation of surface recrystallization has been made by Tripković et al.<sup>46</sup> During work at intermediate temperatures, the surface exchange coefficient can decrease considerably. By annealing at higher temperatures the surface might come back to its initial properties. This recrystallization influenced only the electrochemical measurements, but is nonetheless an important and underestimated phenomenon. Finally, as discussed later in the manuscript, there is a chemical reaction between the LSC and sapphire, where the chemical composition change considerably, especially at temperatures  $> 900^\circ\text{C}$ .

For comparison with other materials, Mosleh et al. have studied electrical conductivity of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$  films on MgO substrates as a function of thickness.<sup>47</sup> The layers were produced by pulsed laser deposition. The total apparent conductivity of the layer was found to increase with increasing film thickness, approaching asymptotically the bulk values. It was noted that the thickness dependence of conductivity is caused by possible recrystallization and change of shape during heat treatment. In a series of studies of PLD deposited  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$  and  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  layers by Płóczak et al.,<sup>48,49</sup> the deposition parameters and heat treatment procedures played a key role on layers microstructure—porosity could be controlled by changing the atmosphere and temperature profiles. All these studies show a complex interplay

between the chemical composition, phase and thermal history of the layers on their electrical and electrochemical response.

The effect of heat-treatment exposures on the isothermal electrical conductivity values is also presented in Fig. 4b. Electrical conductivity values at three different temperatures (measured at  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ) are reported for differently exposed samples (values from the end of isothermal holds are used). Clearly a maximum is reached for the layers processed at  $800^\circ\text{C}$ . The difference in electrical conductivity between the layer processed at  $600^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$  is double the value ( $\sim 600 \text{ S cm}^{-1}$  at  $600^\circ\text{C}$  versus  $\sim 1300 \text{ S cm}^{-1}$  at  $800^\circ\text{C}$ ). Exposure at  $900^\circ\text{C}$  results in lowered electrical conductivity—decreases to the level previously obtained for the layer held at  $650^\circ\text{C}$ .

The maximum level of electrical conductivity measured in this work ( $1300 \text{ S cm}^{-1}$ ) is in good agreement with the reported values.<sup>31</sup> Ullmann et al. have reported electronic conductivity of  $1500 \text{ S cm}^{-1}$  and ionic conductivity as high as  $0.22 \text{ S cm}^{-1}$  at  $800^\circ\text{C}$ . Conductivity of bulk LSC64 in the form of sintered pellets was studied by Samat et al.<sup>50</sup> They studied the effect of sintering on electrical conductivity. Pellets sintered at  $1200^\circ\text{C}$  showed conductivity of  $1500 \text{ S cm}^{-1}$  at  $500^\circ\text{C}$  and presented a metallic-type conductivity. The values obtained in this work for layers annealed at  $800^\circ\text{C}$  are thus comparable to the values reported for bulk materials.

In order to describe the effect of different heat-treatments, microstructure of layers were analyzed after each processing step.

## MICROSTRUCTURE OF SAMPLES

Sample surfaces were analyzed by SEM and AFM after different temperature exposures to determine the effects of temperature on grain growth, porosity formation etc. SEM images are presented in Fig. 5. Below  $800^\circ\text{C}$  the grains are very small and hard to differentiate clearly. At  $800^\circ\text{C}$  grains become clearly visible and grow with further temperature increase. At  $1100^\circ\text{C}$  a new phase can be observed, with large crystallites having an octahedral shape.

The surface of the layers after processing at temperatures  $\leq 700^\circ\text{C}$  seems to develop some surface “porosity”. Large randomly distributed pores/cavities (diameter  $\sim 100 \text{ nm}$ ) are visible on the as-deposited sample and  $600^\circ\text{C}$  processed sample. At  $700^\circ\text{C}$ , the pore structure becomes uniform, cavities are distributed with similar spacing. At  $800^\circ\text{C}$  well crystallized grain structure with some surface porosity is found. The surface porosity seems to decrease for temperatures  $> 800^\circ\text{C}$  due to sintering of the layers.

In comparison to work by,<sup>51</sup> where LSC layers were deposited by PLD on YSZ and had many cracks after thermal treatment, no cracks were observed in our samples, even though a larger TEC



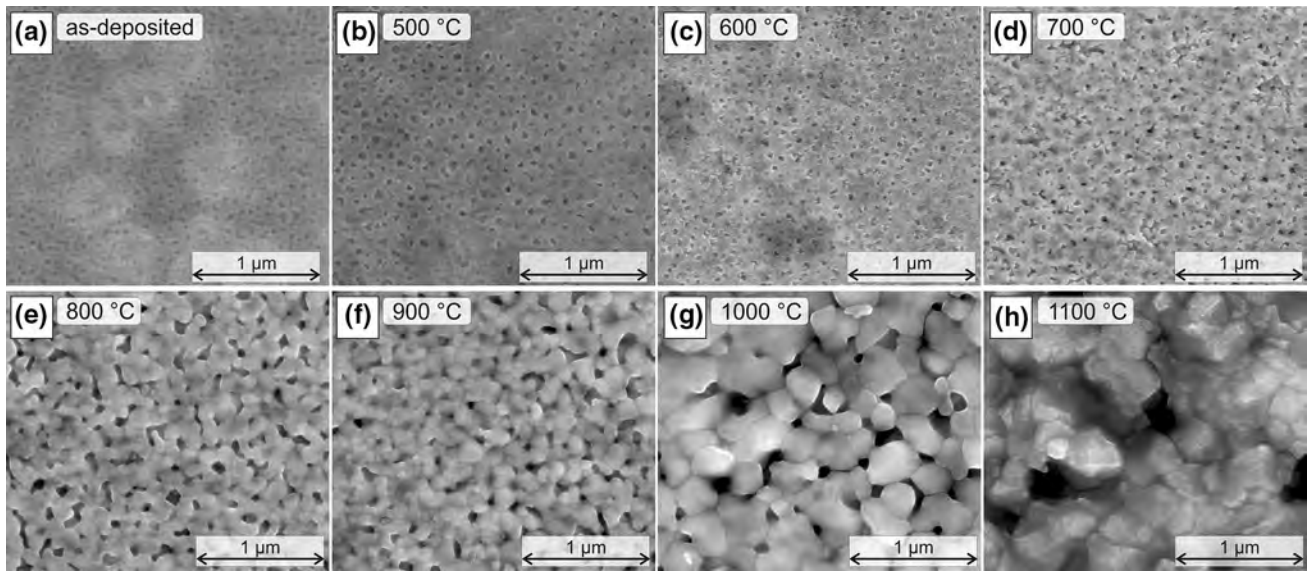


Fig. 5. SEM surface images of LSC layers on sapphire after different heat treatments: as-deposited (a), after: 500°C (b), 600°C (c), 700°C (d), 800°C (e), 900°C (f), 1000°C (g), 1100°C (h).

**Table I. Chemical composition of the layers determined by EDS analysis of surfaces (at.%)**

Composition/temperature:	a-d*	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
La	27.9	28.8	26.8	27.4	26.9	28.2	26.8	30.2
Sr	20	19.9	18.2	18.7	17.5	17.4	11.5	5.8
Co	45.9	47.3	43.9	45.4	43.9	46	42.9	27
Al	6.1	3.9	11.1	8.5	11.6	8.4	18.7	36.9
La/Sr	1.40	1.45	1.47	1.47	1.54	1.62	2.33	5.21
(La + Sr)/Co	1.04	1.03	1.03	1.01	1.01	0.99	0.89	1.33
Al/(La + Sr + Co)	0.065	0.041	0.125	0.093	0.131	0.092	0.230	0.586

\*a-d as-deposited.

mismatch is present in our work (YSZ versus sapphire). Discussion about the thermal stresses generated due to TEC mismatch follow later in the text.

Chemical composition of the layers has been carried out with EDS on small magnification images (250 $\times$ , scan area 500  $\times$  500  $\mu\text{m}^2$ ). La, Co, Sr and Al cations were used in the calculations of the relative cation ratios. The measured values are presented in Table 1.

For temperatures lower than 900°C the measured lanthanum to strontium ratios are close to the desired ones (expected value = 1.5). Similarly, the A site to B site cations ratios are good (expected value = 1.0). In all measurements there is a clear signal from Al, coming from the sapphire substrate. For higher temperatures, starting from 900°C, strontium signal becomes less intense, suggesting its diffusion into the substrate. For 1000°C and 1100°C the signal from alumina has increased considerably, hinting towards possible interdiffusion of the layer with the substrate. As described in

the literature, the LSC shows a tendency for Sr segregation by itself, which hinders its high electrochemical activity.<sup>45,52</sup> Further analyses were performed by analysis of cross-sections, as presented in later parts.

In order to analyze grain sizes in more detail, AFM analyses of surfaces were carried out and are presented in Fig. 6. Similarly to data obtained by SEM analysis, nice grain structure is observed for sample processed at  $\leq 800^\circ\text{C}$ . Grain size can be estimated to be 100–200 nm at 800°C. Increasing the temperature to 900°C does not lead to a visible grain growth. Exposure to 1000 C and 1100°C causes grain growth. Based on the AFM images, surface roughness parameter ( $S_a$ ) and a real surface area to geometrical area ratio were calculated, values are given in Table 2.

Surface roughness increases monotonically with the increase of temperature. After deposition the films are smooth ( $R_a \sim 1.6$  nm) and due to crystallization and grain formation and growth the roughness increases. Because of surface development, the

**Table II. Surface roughness and area parameters**

	a-d	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
$R_a$ ( $S_a$ ) [nm]	1.64	2.43	3.47	4.29	5.36	11.29	17.69	19.27
Surface area ratio (real/geometrical)	1.003	1.017	1.015	1.035	1.033	1.170	1.061	1.040

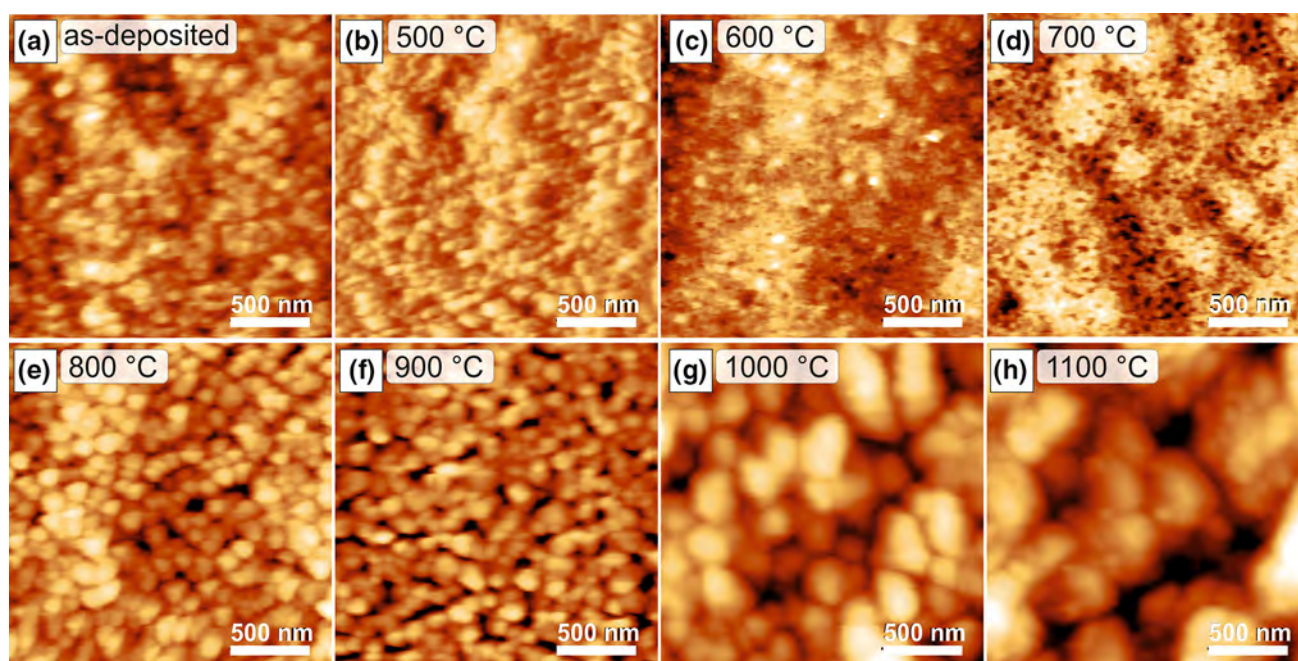


Fig. 6. AFM surface images of LSC layers on sapphire after different heat treatments: as-deposited (a), after: 500°C (b), 600°C (c), 700°C (d), 800°C (e), 900°C (f), 1000°C (g), 1100°C (h).

real surface area increases. The largest increase is found for the sample after 900°C; the real area is  $\sim 17\%$  higher than the geometrical area of the substrate. Surface roughness and increase of the real area have important consequences in electrocatalysis, sensors and other applications, where interaction of the surface with the surrounding gas is important.

Studies of the development of the surface microstructures by SEM and AFM were complemented by x-ray diffractometry (XRD) and Fourier transform infrared radiation spectroscopy (FTIR).

XRD spectra measured after different heat treatments are presented in Fig. 7. Because of the small thickness of the ceramic film ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), the most intense peak in all spectra comes from the sapphire substrate (006 peak,  $2\theta \sim 42.5$ ). For the sample processed at 900°C, the 003 peak from the sapphire is noticeable more than for the other samples, probably due to small misorientation of this particular substrate.

The spectra after the deposition and annealing at 500°C does not show peaks from the expected LSC

perovskite phase. After annealing at 600°C, peaks from the perovskite become visible. In this work the rhombohedral structure is ascribed to the perovskite phase (according to #89-5719 card). Possibly also the cubic phase can be used for planes indexing (#89-5717). The precise determination of the phase is beyond the scope of the publication. Throughout the literature both phases have been used for description of the LSC materials. According to the LSC phase diagram presented by Petrov et al.,<sup>44</sup> LSC64 should have a rhombohedral structure at room temperature, that upon heating to higher temperature should transform into the cubic phase. Figure 7b presents the main peaks of the perovskite. The position of the peak corresponds well to the predicted 110 and 104 orientations. The splitting of the main peak into the two peaks is however not distinguishable.

The intensity of the perovskite phase increases with respect to the sapphire peaks intensity, with temperature increase. Also the peaks become narrower, suggesting crystallite size increase. Unit cell sizes were calculated assuming a pseudo-cubic



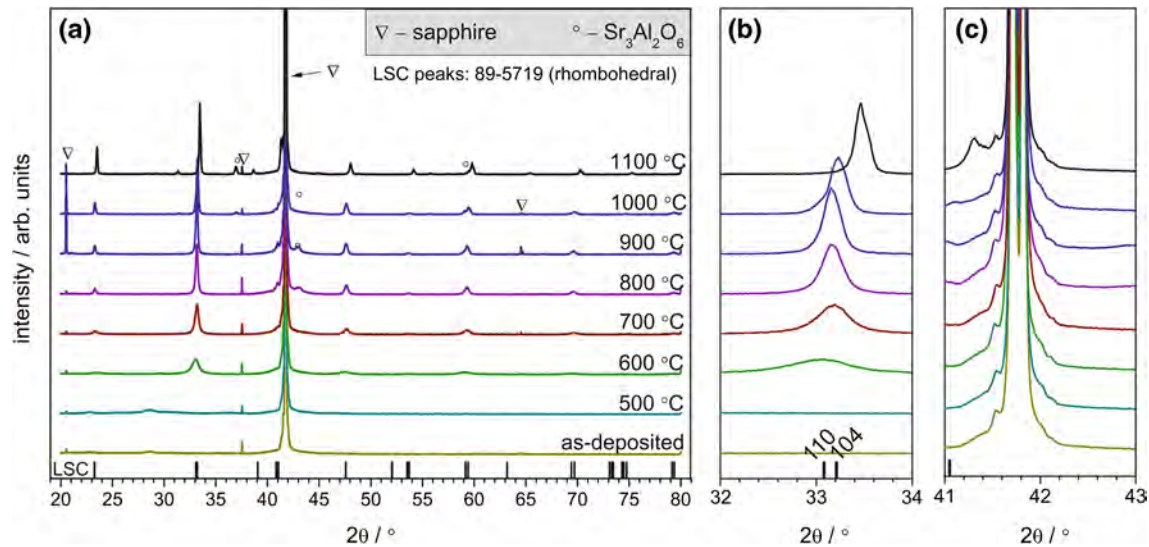


Fig. 7. XRD spectra of LSC layers on sapphire after different heat treatments: whole range (a) and selected smaller ranges (b, c) with main LSC or reaction peaks. The bottom ticks represent positions of peaks of the rhombohedral phase according to ICDD card #89-5719.

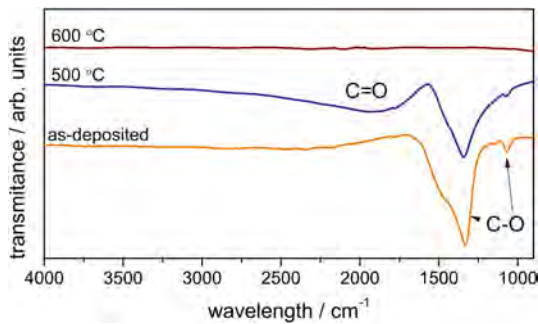


Fig. 8. FTIR spectra of coatings on sapphire after different heat treatments as-deposited, 500°C and 600°C.

structure from the position of the assumed 110 peak. For 600°C, the unit cell size was 3.933 Å, then for the increased temperatures the cell size becomes smaller ( $\sim 3.981$  Å at 700°C, 800°C, 900°C,  $\sim 3.975$  Å at 1000°C and 3.951 Å at 1100°C). Comparing with literature data, Kubicek et al.<sup>45</sup> reported a pseudocubic cell parameter of 3.835 Å for PLD processed layers on YSZ, so smaller than the one reported here. Based on the spectra, it seems that secondary phases form after exposures to 800°C and higher. This is possibly the  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  phase (ICDD-JCPDS card #24-1187 or some other Sr-Al oxide: e.g.  $\text{Sr}_3\text{Al}_{32}\text{O}_{51}$ , card #2-964), as described by peak position (peaks at  $2\theta = 31.405^\circ$  and  $42.98^\circ$ ). Though the peak at  $42.98^\circ$  disappears for sample processed at 1100°C, maybe due to preferential orientation during reaction with monocrystalline sapphire. When more severe reaction occurs at 1100°C, as evidenced by more intense Sr-Al-O peaks, clear 110 peak shift occurs towards lower cell parameter. Additionally, a new peak  $41.2^\circ$  forming at 1100°C might belong to the  $\text{LaAlO}_3$  phase (card #31-22).

In addition to XRD, FTIR analysis of samples was also performed. FTIR allows to see whether the sample contains carbon–oxygen species by detecting their bonds vibrations. Measured spectra are shown in Fig. 8. For the as-deposited sample, strong signals from the C–O bonds are detected. They become smaller after exposure to 500°C and completely vanish after processing at 600°C (the same spectra were obtained for higher processing temperatures). Additionally, annealing at 500°C shows new a C = O band, which confirms the degradation process of polymeric precursor.

By XRD it was shown that the layer crystallizes at 600°C, and from FTIR analysis it can be concluded that at the same temperature the carbonaceous species are removed from the sample. After deposition, the layer contains some leftover C–O and C=O bonds from the solvents used, and processing at 600°C is required to remove them.

Sample microstructures were also analyzed on their polished cross sections. SEM images are presented in Fig. 9. For the as-deposited and 500°C processed layers the adherence of the layer to the sapphire substrate has been weak—a delamination/detachment has been observed. That might be due to epoxy shrinkage during curing—the layers had poor bonding to the substrate and has been pulled off. For the crystallized samples no delamination occurred. Samples processed below 1000°C show similar microstructure with no easily distinguishable grains. At 1000°C and 1100°C larger grains can be observed. New phase formation was detected by XRD at 800°C, but it is not visible by SEM. After processing at 1100°C a reaction between the sapphire and LSC has been observed.

In order to determine the extent of reaction between the sapphire substrate and the LSC layer, EDS analyses of the sample cross sections after

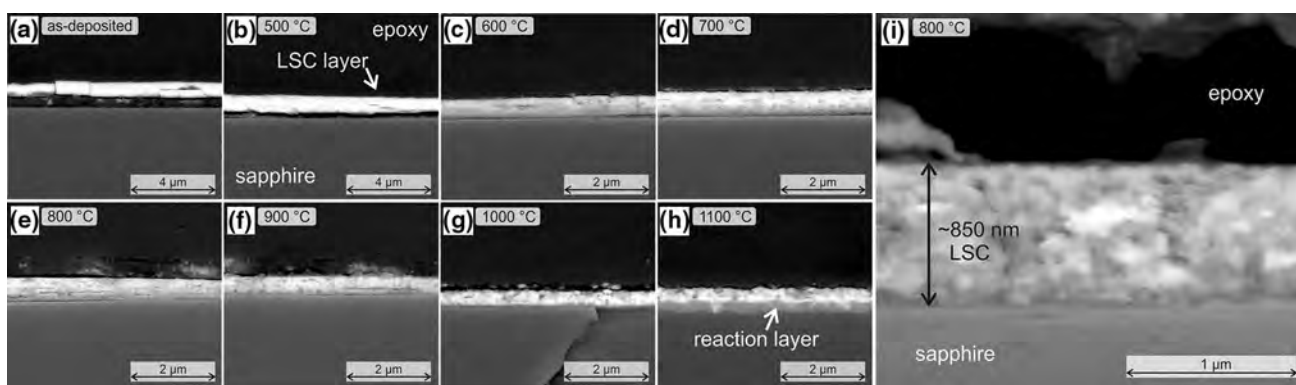


Fig. 9. SEM images of polished cross-sections of LSC films after different heat-treatments as-deposited (a), after 500°C (b), 600°C (c), 700°C (d), 800°C (e), 900°C (f), 1000°C (g), 1100°C (h) with higher magnification image of the 800°C processed sample (i).

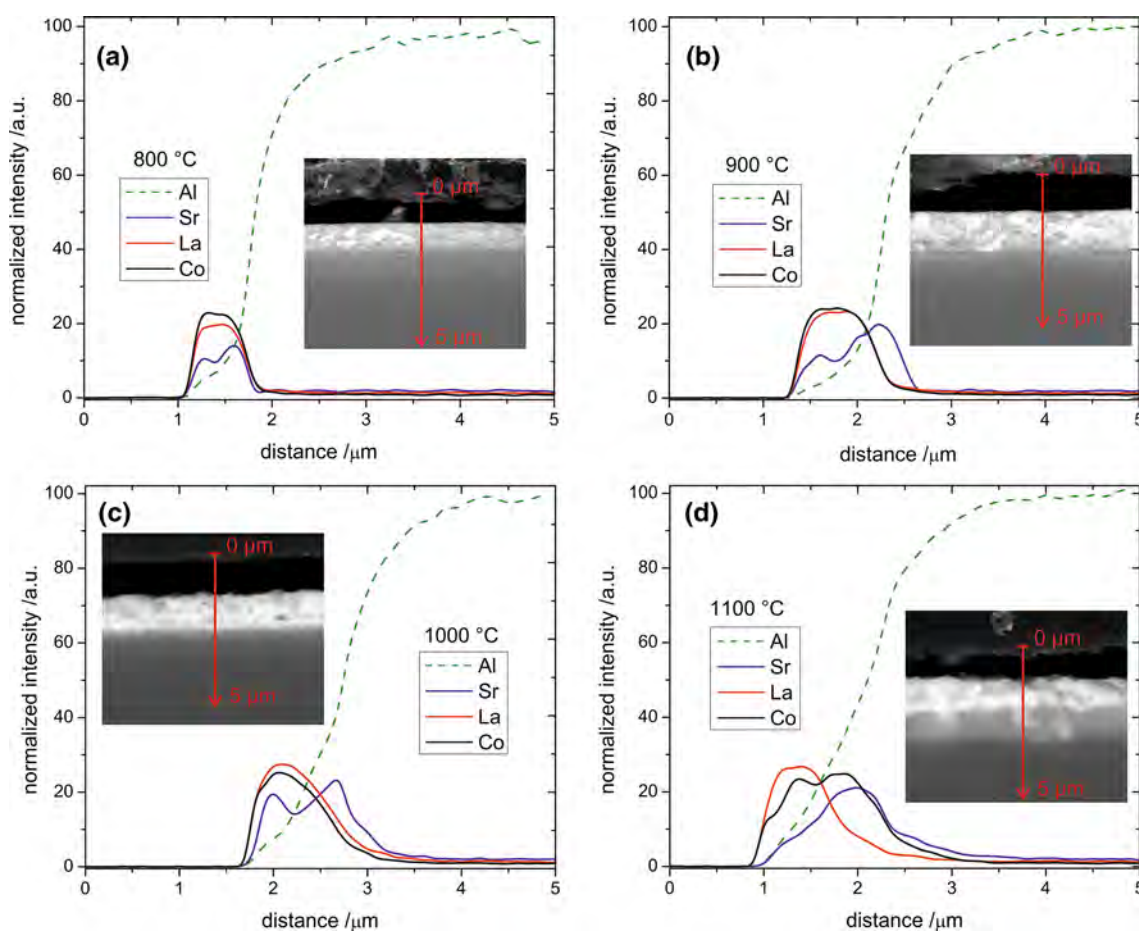


Fig. 10. EDS linescans of layers after heat treatment at 1000°C (a) 900°C (b), 1000°C (c) and 1100°C (d). The insets show the scanning line position across the interface.

exposures at 800°C, 900°C, 1000°C and 1100°C were performed. Results of linescan analysis of Al, Sr, La and Co are shown in Fig. 10a, b, c and d. For the LSC layer annealed at 800°C, a nice narrow profile of the La, Sr and Co cations distribution is visible. There seems to be no interaction with the substrate. For the layer annealed at 900°C, a clear change in Sr distribution is observed. The Sr signal is found in

the sapphire substrate. Profiles of La and Co are still contained in the original layer. Even more severe diffusion of Sr is visible for samples after annealing above 900°C. After 1000°C Sr is still present in the LSC layer, but also gives a noticeable signal inside the sapphire substrate. After processing at 1100°C, Sr signal from the LSC layer is not visible, the Sr profile lies inside the sapphire



substrate. Clearly, Sr reacted with sapphire by diffusing into the substrate. To a large extent also Co has reacted with the substrate. It is also possible, that the Al diffused into the initial LSC coating. The profile of the Al signal shows some possible diffusion. Depletion of Sr in the LSC layer leads to the observed unit cell size change (decrease of size) as observed by XRD; however, it does not cause phase change of the LSC material. According to XRD, after even after 1100°C, the LSC still remained as a regular perovskite phase even though most of Sr diffused into the sapphire. In general, it seems that LSC is very active towards a reaction with sapphire, and processing at temperatures exceeding 800°C leads to strong interdiffusion. It might be connected to the reported electrical conductivity maximum, which is found for the sample processed at 800°C and for higher processing temperature it decreases, as presented in Fig. 4. For conductivity data measured during the isothermal holds presented in Fig. 3, gradual decrease of conductivity is observed for annealing at 850°C and higher. This is probably directly connected to the interdiffusion of elements between the LSC layer and the substrates.

In order to describe the observed reactivity of the LSC with sapphire more thoroughly, a phase diagram of the SrO-AlO<sub>1.5</sub> system was calculated and is presented in Fig. 11. Six complex compounds exist in the studied system: Al<sub>12</sub>SrO<sub>19</sub>, Al<sub>4</sub>SrO<sub>7</sub>, low temperature Al<sub>2</sub>SrO<sub>4</sub>, high temperature Al<sub>2</sub>SrO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, and Al<sub>16</sub>Sr<sub>42</sub>O<sub>66</sub>. Alumina can easily react with SrO forming different thermodynamically stable compounds depending on the composition.

As determined with the XRD analysis, the compound Al<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub>O<sub>6</sub> can form during heating to high temperatures.

### MECHANICAL PROPERTIES OF LSC ON SAPPHIRE: ANALYTICAL MODEL

The LSC thin film was deposited on sapphire substrates at 400°C and then annealed at 500–1100°C to stabilize the microstructure and desired properties. Because of a large TEC mismatch, the annealing and subsequent cooling procedure introduces thermal stresses and bending in the bi-layer structure. In the present study,  $\Delta T = T_{\text{annealing}} - T_{\text{room}}$ , which is used to calculate the biaxial thermal stresses in the examined materials. The elastic properties of the constituent layers used for calculations are listed in Table 3. Shown in Fig. 12a is the stress profile within the sapphire layer after cooling from 800°C to room temperature. A gradual reduction from tensile (in the bottom free surface of the sapphire layer) to compressive stress (close to the interface) was observed. In the coating layer (Fig. 12b), however, a very high constant tensile stress was obtained through its thickness. In practice, though, no delamination and/or cracking was observed in the coating layer. Figure 12c shows the evolved stress within the coating layer after cooling from different annealing temperature. It was seen that the lower annealing temperature is, the lower residual stress is obtained after cooling the sample.

It is worthy to note that in the presence of the temperature dependence of thermal expansion,  $E$ -

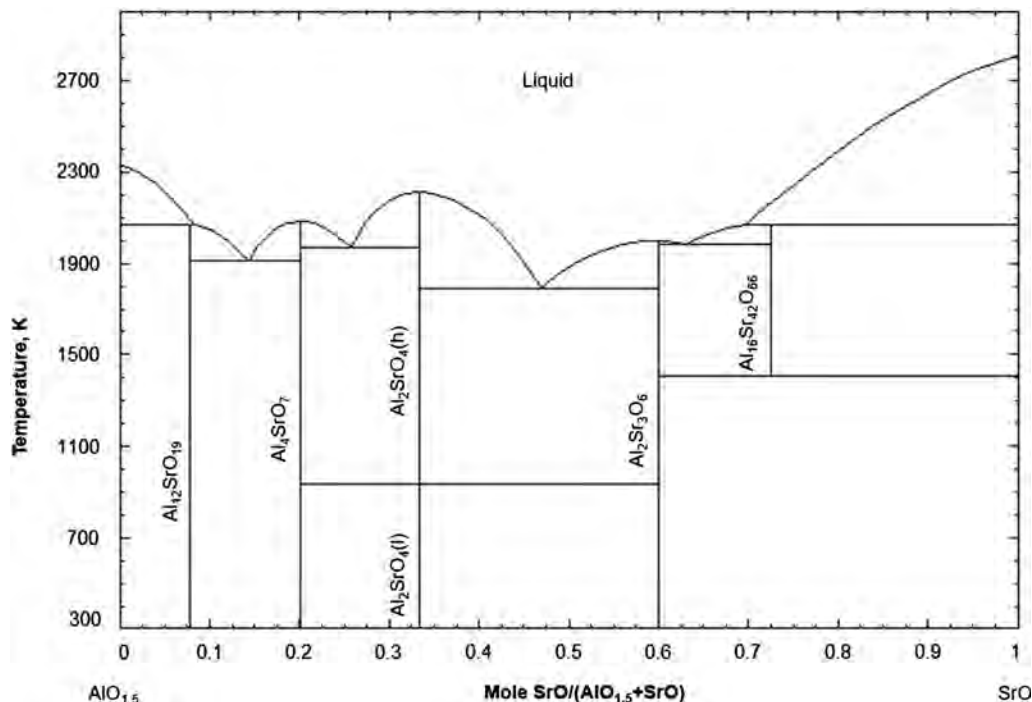


Fig. 11. SrO-AlO<sub>1.5</sub> phase diagram.

**Table III. Thickness and elastic properties of the materials used for calculations**

Material/properties	E [GPa]	$\nu$	thickness [ $\mu\text{m}$ ]	TEC [ $\text{K}^{-1}$ ]
Sapphire ( $\perp$ to c-plane)	426	0.31	500	$7.7 \times 10^{-6}$
LSC	135	0.3	1	$20.5 \times 10^{-6}$

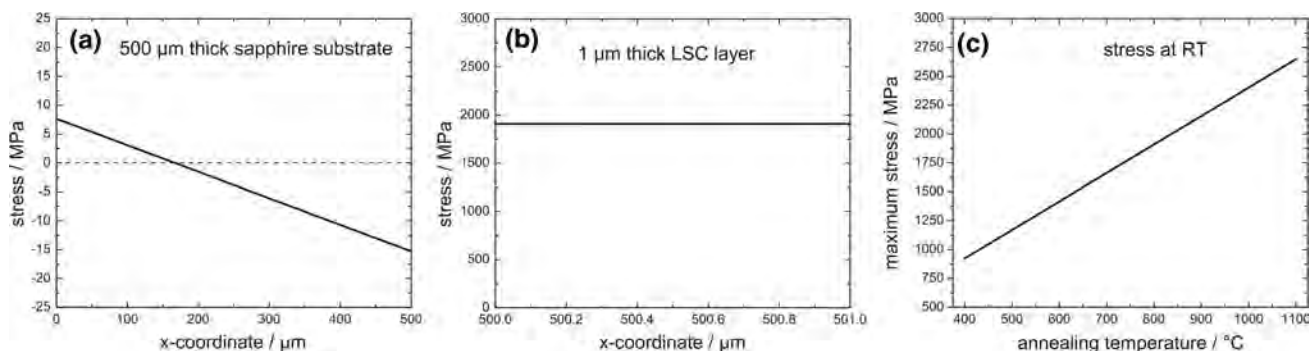


Fig. 12. Calculated stresses developed in the substrate and LSC layer after cooling down from  $800^\circ\text{C}$  to room temperature in the sapphire substrate (a), in the LSC layer (b), dependency of maximum stress evolved in LSC layer on the annealing temperature (c).

modulus and Poisson's ratio, the thermal strain should be obtained by replacing an integral of the  $\alpha$ ,  $E$  or  $\nu$  with respect to the temperature. For this study we used the average  $\alpha$  within the temperature range, as well as the average  $E^*$  and  $\nu$ . For LSC material, it has been shown that Young's modulus varies from  $\sim 135$  GPa at room temperature to 130 GPa at  $1000^\circ\text{C}$ ,<sup>53</sup> which is not significant. Moreover, our calculations, not shown here, showed that the evolved stress is significantly dependent on layer thickness and TEC mismatch of layer and less dependent to difference of Young's modulus and Poisson's ratio. Hence, even if Young's modulus of any layer changes with temperature it doesn't highly influence the stress level within layers.

A very high stress calculated in this work for the LSC layers does not result in visible cracking or delamination of the thin films. Previously, for a similarly deposited  $\text{MnCo}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$  layer on sapphire we have observed cracking due to increased TEC after Cu doping,<sup>54</sup> but the absolute value was still much lower than for the LSC, which is typically regarded as a material with a high TEC (at least among the SOFC materials). One possible explanation for lack of cracking might be that due to interdiffusion between the sapphire and the LSC layer a very strong interface is formed and the properties of the thin layer are modified due to interdiffusion. Future studies will elaborate more on the potential effects of the substrate-layer interactions.

The obtained results can be compared to previous reported research. Several groups have worked with deposition and analysis of LSC thin films with the

purpose to utilize them as electrodes in micro-SOFCs. For example, LSC64 thin films were deposited by a very similar spray pyrolysis process by Pecho et al.<sup>55</sup> The authors focused on possible phase composition of the deposited layer, as they have found (by FIB-SEM and TEM) additional strontium phases (either  $\text{SrO}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  or  $\text{SrCO}_3$ ) in the LSC layer. No electrical conductivity data nor x-ray diffractograms were reported for the films, just its electrochemical performance. Though the deposition process was similar as it utilized gas atomization of liquid precursors into droplets, it utilized a slightly different liquid precursor. Deposition was based on diethyleneglycolmonobutyl ether and PEG600 forming the liquid phase, whereas in our study other solvents and no binder were used. Microstructure obtained in our work seems a bit more compact. In another study, LSC64 layers were deposited by a flame spray pyrolysis process on sapphire substrates and on CGO by Karageorgakis et al.<sup>56</sup> Layers had a thickness of  $\sim 450$  nm, their structural evolution as a function of time and temperature was studied, but no electrical conductivity measurements were reported. Deposited layers were amorphous after the deposition and showed crystalline structure after processing at  $600^\circ\text{C}$ . Heat treatment in the temperature range  $700$ – $900^\circ\text{C}$  induced visible grain growth and porosity decrease, which in turn led to lowered electrochemical performance. Layers seem to be more porous and rough than the one studied in our work. In other work, Garbayo et al.<sup>57</sup> studied porous LSC64 films deposited by PLD on YSZ and Si-based substrates. The layers had thickness of

350 nm and crystallized in the temperature range of 500–550°C. A maximum electrical conductivity of ca. 300 S cm<sup>-1</sup> was found for the layers after processing at 700°C.

Based on these reports, our results shows comparable microstructure, but higher electrical conductivity and utilizes a simpler deposition method. Spray pyrolysis seems to be a convenient method for fabrication of thin films with controlled microstructure based on thermal processing.

## CONCLUSIONS

In this paper, spray pyrolysis was used to deposit 1 μm thick LSC layers on sapphire substrates. High-quality layers were obtained at ~ 400°C. The deposited layers were initially amorphous. As determined via XRD, they crystallized after exposure at 600°C, which was also associated with the removal of solvent carbon–oxygen residues, as shown by infrared spectroscopy. Structural and compositional analysis revealed the formation of the cubic perovskite phase with the desired cation content. The electrical conductivity of layers exhibited a complex temperature exposure behavior, with a maximum value of ~ 1300 S cm<sup>-1</sup> achieved after exposure at 800°C. Above 900°C, the diffusion of Sr from the LSC layer into the sapphire was detected. For the film processed at 1100°C, almost all Sr diffused into the sapphire. The phase diagram showed that SrO and AlO<sub>1.5</sub> formed several thermodynamically stable phases over the whole composition and temperature range.

An analytical model of stress distribution was used to predict the stress occurring in the bi-layer material when cooling it down from the annealing temperature to room temperature. While the maximum principal stresses predicted by the analytical model were found to change slightly in the sapphire substrate, a very high constant tensile stress was predicted within the coating layer, dependent on annealing temperature. Interestingly, the layers did not show any visible cracking or spallation.

The obtained results show that spray pyrolysis is a simple yet efficient process that can be used to deposit complex materials at low temperatures. This makes it possible to study the properties of materials as a function of treatment temperatures from a broad range.

## ACKNOWLEDGMENTS

The presented research is part of the “Nanocrystalline ceramic materials for efficient electrochemical energy conversion” project, carried out within the First TEAM programme of the Foundation for Polish Science (Grant Agreement Nr. POIR.04.04.00-00-42E9/17-00), co-financed by the European Union under the European Regional Development Fund. Statutory fund of WETI PG is also acknowledged.

## OPEN ACCESS

This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

## REFERENCES

1. C. Liu, S. Tsai, and C. Ni, *J. Electron. Mater.* 46, 2301 (2017).
2. S.A.M. Solomon, A. George, J. Kumpakkattu, and A. John, *J. Electron. Mater.* 44, 28 (2015).
3. Z.N. Kayani, G. Fatima, B. Zulfiqar, S. Riaz, and S. Naseem, *J. Electron. Mater.* 46, 5764 (2017).
4. M.A. Matin, T. Sugai, N. Kawazu, D. Akai, and K. Sawada, *J. Electron. Mater.* 45, 329 (2016).
5. Y. Chen, Y. Liu, and S. Wang, *J. Electron. Mater.* 47, 3639 (2018).
6. S.V. Rabotkin and V.O. Oskirko, *J. Electron. Mater.* 45, 3921 (2016).
7. H.A. Dehkordi, A.L.I. Mokhtari, K. Dastafkan, and V. Soleimanian, *J. Electron. Mater.* 48, 1258 (2019).
8. T.M. Adams, A.J. Duncan, and J. Fitz-gerald, *J. Electron. Mater.* 34, 2 (2005).
9. L. Filipovic, S. Selberherr, G.C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, K. Anton, J. Teva, J. Kraft, and F. Schrank, *Proc. World Congr. Eng. II*, 6 (2013).
10. Z. Shao, W. Zhou, and Z. Zhu, *Prog. Mater. Sci.* 57, 804 (2012).
11. A.P. Jamale, C.H. Bhosale, and L.D. Jadhav, *J. Electron. Mater.* 45, 509 (2016).
12. B. Kamecki, J. Karczewski, T. Miruszewski, G. Jasiński, D. Szymczewska, P. Jasiński, and S. Molin, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38, 4576 (2018).
13. L. dos Santos-Gómez, J.M. Porras-Vázquez, E.R. Losilla, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, and D. Marrero-López, *J. Power Sources* 347, 178 (2017).
14. L. Santos-gómez, J.M. Porras-vázquez, E.R. Losilla, F. Martín, and J.R. Ramos-barrado, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38, 1647 (2018).
15. J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, and L. Gauckler, *Solid State Ionics* 131, 79 (2000).
16. F. Chiabrera, I. Garbayo, N. Alayo, and A. Tarancón, *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.* 10246, 102460S (2017). <https://doi.org/10.1117/12.2269454>.
17. F. Chiabrera, I. Garbayo, and A. Tarancón, *Metal Oxide-Based Thin Film Structures*, chap. 17, ed. N. Pryds and V. Esposito (Elsevier, 2018), pp. 409–439.
18. D. Perednis and L.J. Gauckler, *J. Electroceramics* 14, 103 (2005).
19. T. Terayama, S. Nagata, Y. Tanaka, A. Momma, T. Kato, and M. Kunii, *J. Electron. Mater.* 42, 2306 (2013).
20. I. Garbayo, D. Pla, A. Morata, L. Fonseca, N. Sabaté, and A. Tarancón, *Energy Environ. Sci.* 7, 3617 (2014).
21. R. Barfod, A. Hagen, S. Ramousse, P.V. Hendriksen, and M. Mogensen, *Fuel Cells* 6, 141 (2006).
22. A. Hagen, R. Barfod, P.V. Hendriksen, Y.-L. Liu, and S. Ramousse, *J. Electrochem. Soc.* 153, A1165 (2006).
23. Y. Chen, W. Zhou, D. Ding, M. Liu, F. Ciucci, M. Tade, and Z. Shao, *Adv. Energy Mater.* 5, 1500537 (2015).
24. M. Gazda, P. Jasinski, B. Kusz, B. Bochentyn, K. Gdula-Kasica, T. Lendze, W. Lewandowska-Iwaniak, A. Mielewczyk-Gryn, and S. Molin, *Solid State Phenom.* 183, 65 (2012).
25. C. Sun, R. Hui, and J. Roller, *J. Solid State Electrochem.* 14, 1125 (2009).



26. Y. Tao, J. Shao, J. Wang, and W.G. Wang, *J. Power Sources* 185, 609 (2008).
27. P. Hjalmarsson, M. Søgaaard, and M. Mogensen, *Solid State Ionics* 179, 1422 (2008).
28. J. Hayd, H. Yokokawa, and E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.* 160, F351 (2013).
29. W.C. Chueh and S.M. Haile, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 3, 313 (2012).
30. J.T.S. Irvine, D. Neagu, M.C. Verbraeken, C. Chatzichristodoulou, C. Graves, and M.B. Mogensen, *Nat. Energy* 1, 15014 (2016).
31. H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, and D. Stover, *Solid State Ionics* 138, 79 (2000).
32. A.J. Jacobson, *Chem. Mater.* 22, 660 (2010).
33. Y. Zhang-Steenwinkel, Q. Yu, F.P.F. van Berkel, M.M.A. van Tuel, B. Rietveld, and H. Tu, *Int. J. Hydrogen Energy* 41, 5824 (2016).
34. A.J. Samson, P. Hjalmarsson, M. Søgaaard, J. Hjelm, and N. Bonanos, *J. Power Sources* 216, 124 (2012).
35. A.J. Samson, M. Søgaaard, P. Hjalmarsson, J. Hjelm, N. Bonanos, S.P.V. Foghmoes, and T. Ramos, *Fuel Cells* 13, 511 (2013).
36. S. Molin and P.Z. Jasinski, *Mater. Lett.* 189, 252 (2017).
37. L. Zhang, L. Zhu, and A.V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.* 163, F1358 (2016).
38. N. Hildenbrand, B.A. Boukamp, P. Nammensma, and D.H.A. Blank, *Solid State Ionics* 192, 12 (2011).
39. S. Choi, C.J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H.-I. Ji, and S.M. Haile, *Nat. Energy* 3, 202 (2018).
40. C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A.D. Pelton, and S. Petersen, *Calphad* 26, 189 (2002).
41. C. Hsueh, C.R. Luttrell, and T. Cui, *J. Micromech. Microeng.* 16, 2509 (2006).
42. C. Hsueh, *J. Appl. Phys.* 91, 9652 (2002).
43. D. Beckel, A. Dubach, A.R. Studart, and L.J. Gauckler, *J. Electroceramics* 16, 221 (2006).
44. A.N. Petrov, O.F. Kononchuk, A.V. Andreev, V.A. Cherepanov, and P. Kofstad, *Solid State Ionics* 2738, 189 (1995).
45. M. Kubicek, G.M. Rupp, S. Huber, A. Penn, A.K. Opitz, J. Bernardi, M. Sto, and H. Hutter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 2715 (2014).
46. Đ. Tripković, R. Küngas, M. Mogensen, and P.V. Hendriksen, *J. Mater. Chem. A* 7, 11782 (2019).
47. M. Mosleh and N. Pryds, *PV Hendriksen* 144, 38 (2017).
48. P. Plonczak, D.R. Sørensen, M. Søgaaard, V. Esposito, and P.V. Hendriksen, *Solid State Ionics* 217, 54 (2012).
49. P. Plonczak, A. Bieberle-Huetter, M. Sogaard, T. Ryll, J. Martynczuk, P.V. Hendriksen, and L.J. Gauckler, *Adv. Funct. Mater.* 21, 2764 (2011).
50. A.A. Samat, A.A. Jais, M.R. Somalu, N. Osman, A. Muchtar, and K.L. Lim, *J. Sol-Gel Sci Tech* 86, 617 (2018).
51. G.M. Rupp, H. Tellez, J. Druce, A. Limbeck, T. Ishihara, J.A. Kilner, and J. Fleig, *J. Mater. Chem. A* 3, 22759 (2015).
52. C. Link, A.K. Opitz, C. Rameshan, M. Kubicek, G.M. Rupp, and A. Nennung, *Top. Catal.* 61, 2129 (2019).
53. H. Bingxin, *Thermo-Mechanical Properties of Mixed Ion-Electron Conducting Membrane Materials*, RWTH Aachen (2010).
54. D. Szymczewska, S. Molin, P. Hendriksen, and P. Jasiński, *Cryst.* 7, 185 (2017).
55. J. Martynczuk, T. Hocker, O. Pecho, L. Holzer, R.J. Flatt, and M. Prestat, *J. Power Sources* 274, 295 (2015).
56. N.I. Karageorgakis, A. Heel, A. Bieberle-hütter, J.L.M. Rupp, T. Graule, and L.J. Gauckler, *J. Power Sources* 195, 8152 (2010).
57. I. Garbayo, V. Esposito, S. Sanna, A. Morata, D. Pla, L. Fonseca, N. Sabaté, and A. Tarancón, *J. Power Sources* 248, 1042 (2014).

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

#### **4.5. Improvement of oxygen electrode performance of intermediate temperature solid oxide cells by spray pyrolysis deposited active layers.**

W tej pracy wykorzystano metodę pirolizy aerozolowej do wytworzenia nanokrystalicznych i nanoporowatych warstw aktywnych na interfejsie elektroda tlenowa – elektrolit w tlenkowych ogniwach paliwowych. Opracowano procedurę wytwarzania czterech materiałów o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym tj.  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (SSC),  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC),  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF), oraz  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (PrOx). Wytypowane materiały zostały osadzone w postaci ~500 nm warstw na elektrolicie CGO, a następnie nadrukowano na nich porowatą elektrodę LSCF. Materiały do badań przygotowane były w formie pastylek symetrycznych w celu przeprowadzenia systematycznych badań metodą impedancji spektroskopowej (EIS). W badaniu przeanalizowano wpływ obróbki termicznej na wartości rezystancji polaryzacyjnej w zakresie temperatur 400°C - 700°C.

Wyniki przeprowadzonego eksperymentu pokazały, że wprowadzenie nanokrystalicznej i nanoporowatej warstwy pomiędzy elektrodą tlenową i elektrolitem wspomaga reakcję redukcji tlenu poprzez rozwinięcie powierzchni aktywnej na interfejsie oraz poprawia kontakt elektryczny między nimi. Uzyskane wyniki względem próbki niemodyfikowanej pozwoliły obniżyć rezystancję polaryzacyjną czterokrotnie dla materiałów LSCF, LSC i SSC natomiast w przypadku PrOx rezystancja została obniżona dwukrotnie. Wartości rezystancji polaryzacyjnej uzyskane dla próbek eksponowanych w temperaturze 600°C wyniosły 245, 137, 119 oraz 107  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  odpowiednio dla PrOx, LSCF, LSC i SSC. Wydajność elektrochemiczna ogniwa zbudowanego na anodzie z modyfikowaną elektrodą warstwą LSC potwierdziła wysoką wydajność i niskie wartości rezystancji ogniwa. Maksymalna gęstość mocy dla ogniwa modyfikowanego wyniosła 1215  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  w temperaturze pracy 600°C i dodatkowo ogniwo pozostawało stabilne podczas pracy pod obciążeniem prądem o gęstości 1  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  przy napięciu 0.75V. Względem ogniwa niemodyfikowanego osiągnięto poprawę gęstości mocy o ~60%.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że główną zaletą stosowania pirolizy aerozolowej jest uniwersalność metody osadzania oraz możliwość wytwarzania wysokiej jakości warstw z różnych materiałów o doskonałej przyczepności elektrody do elektrolitu. Kolejną zaletą stosowania metody jest niska temperatura spiekania oraz uniknięcie problemu pęknięć lub rozwarstwień warstw oraz wzajemnej dyfuzji pierwiastków występującej podczas spiekania w wysokiej temperaturze. Wprowadzenie modyfikacji opartej na o nanokrystaliczny interfejs między elektrodą a elektrolitem jest bardzo obiecującą modyfikacją dla wysokowydajnych katod pracujących w średnim zakresie temperatur, oferujących niższe rezystancje polaryzacyjne niż te osiągnięte dla konwencjonalnych elektrod LSCF.

**Głównym osiągnięciem** przeprowadzonych badań była poprawa wydajności elektrochemicznej elektrody tlenowej w ogniwach SOFC dzięki modyfikacji mikrostruktury interfejsu elektroda – elektrolit poprzez zastosowanie warstwy funkcjonalnej wytwarzanej metodą pirolizy aerozolowej.



**Tytuł oryginalny:** Improvement of oxygen electrode performance of intermediate temperature solid oxide cells by spray pyrolysis deposited active layers.

**Tytuł w języku polskim:** Poprawa wydajności elektrody tlenowej średniotemperaturowych ogniw paliwowych ze stałym tlenkiem poprzez osadzanie warstw aktywnych metodą pirolizy aerozolowej.

**Autorzy:** Bartosz Kamecki, Jakub Karczewski, Piotr Jasiński, Sebastian Molin

**Czasopismo:** Advanced Materials Interfaces 8, (2021), 2002227

**Impact factor:** 6.389 (2021)

**Liczba punktów ministerialnych MNiSW:** 100

**DOI:** 10.1002/admi.202002227

Mój udział w przygotowaniu publikacji polegał na opracowaniu metodologii wytwarzania materiałów elektrodowych metodą pirolizy aerozolowej, które następnie wykorzystałem do modyfikacji konwencjonalnych materiałów katodowych. Wytworzyłem wszystkie próbki i przeprowadziłem badania zawarte w artykule tj. badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej wraz z analizą LeBaila, pomiary właściwości elektrochemicznych metodą impedancji spektroskopowej, pomiary AFM i EDS oraz pomiary elektrochemiczne ogniw. Ponadto obrobiłem dane i przygotowałem rysunki. Napisałem cały tekst manuskryptu i odpowiedziałem na pytania recenzentów, jestem również autorem korespondencyjnym.

.....  
mgr inż. Bartosz Kamecki

Republished with permission of John Wiley & Sons, Inc. from B. Kamecki, J. Karczewski, P. Jasiński, S. Molin „*Improvement of oxygen electrode performance of intermediate temperature solid oxide cells by spray pyrolysis deposited active layers.*” Advanced Materials Interfaces 8, (2021), 2002227; Copyright 2021 John Wiley & Sons, Inc.; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

# Improvement of Oxygen Electrode Performance of Intermediate Temperature Solid Oxide Cells by Spray Pyrolysis Deposited Active Layers

Bartosz Kamecki,\* Jakub Karczewski, Piotr Jasiński, and Sebastian Molin

Intermediate temperature solid oxide fuel cells oxygen electrodes are modified by active interfacial layers. Spray pyrolysis is used to produce thin ( $\approx 500$  nm) layers of mixed ionic and electronic conductors:  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (SSC),  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC),  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF), and  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ( $\text{PrO}_x$ ) on the electrode–electrolyte interface. The influence of the annealing temperature on the electrode polarization (area specific resistance— $\text{ASR}_{\text{pol}}$ ) is investigated by impedance spectroscopy of symmetrical electrodes in the temperature range of 400–700 °C. The results show that the introduction of nanocrystalline interlayers promotes an oxygen reduction reaction by extending the active surface area and improved contact between the electrode and the electrolyte. Introducing LSCF, LSC, or SSC interlayer reduces  $\text{ASR}_{\text{pol}}$  by a factor of 4 and  $\text{PrO}_x$  by a factor of 2 against the reference, powder processed LSCF electrode. At 600 °C, the obtained  $\text{ASR}_{\text{pol}}$  values for  $\text{PrO}_x$ , LSCF, LSC, and SSC interlayer are 245, 137, 119, and 107  $\text{m}\Omega\text{ cm}^2$ , which can be considered very low in comparison to standard powder processed oxygen electrodes. Anode supported single cell with developed LSC/LSCF electrode reveals  $\approx 1.2\text{ W cm}^{-2}$  power output at 600 °C and maintains stable cell voltage of 0.75 V under 1  $\text{A cm}^{-2}$  during 60 h of the test.

materials or modifications of current state-of-the-art materials are sought to maintain high performance at intermediate and low ( $<500$  °C) temperatures.<sup>[4–8]</sup>

The current state of the art materials is mixed ionic and electronic conductors (MIEC) that have increased triple phase boundaries (extending active sites of the electrode surface<sup>[9]</sup>) and allow for high performance of electrodes. Specifically, perovskite-based materials such as  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC),<sup>[10]</sup>  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  (LSC),<sup>[11]</sup> and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (LSCF)<sup>[12]</sup> as well as rock-salt structure  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ( $\text{PrO}_x$ )<sup>[13]</sup> are good candidates for oxygen electrode materials with high electronic conductivity and high oxygen ionic conductivity. Typical powder processed electrodes have particle sizes in the range of  $\approx \mu\text{m}$ , which limits the available triple phase boundaries. The enhancement of the electrochemical performance of the oxygen electrodes can be achieved by increasing the triple-phase boundary,

for example by nanoparticle decoration–infiltration<sup>[14,15]</sup> or deposition of catalytically active interlayers on the electrode–electrolyte interface.<sup>[16–18]</sup>


The approach by interfacial modification has been already followed by several groups. Hildenbrand et al.<sup>[19,20]</sup> investigate the influence of dense interlayer at the electrolyte and electrode interface produced by pulsed layer deposition technique. Both studies focus on the electrochemical performance of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (LNO) or  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  porous electrode improved by inserting a thin and dense interlayer of the investigated electrode material. The main conclusions of this research were to improve the adherence of the cathode to the electrolyte and significantly decrease the ohmic as well as polarization resistances of the cathodes. For LSCF electrode polarization resistance decreases from 670 to 210  $\text{m}\Omega\text{ cm}^2$  at 600 °C by interface modification. Improvement of electrode polarization (given by its area specific resistance -  $\text{ASR}_{\text{pol}}$ ) of LNO electrode was achieved by 35% compared to the sample without interfacial modification; however, the electronic conductivity of LNO at intermediate temperatures is too low and resulting in additional resistance to the apparent electrolyte resistance. Modification of the oxygen electrode interface was also developed in our research group. Chrzan et al.<sup>[21,22]</sup> investigate different perovskite layers such as  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ,  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  (LNF),

## 1. Introduction

Decreasing operating temperature of solid oxide fuel cells (SOFCs) is limited by the performance of oxygen electrodes, due to high activation energy and lower oxygen reduction reaction kinetics.<sup>[1]</sup> For high-performance SOFCs, the individual electrode polarization contribution should be below  $\approx 150\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$  at the temperatures considered, which is challenging at temperatures  $<700$  °C.<sup>[2,3]</sup> Therefore, novel efficient

B. Kamecki, Dr. J. Karczewski  
Faculty of Applied Physics and Mathematics  
Gdańsk University of Technology  
Gdańsk 80-233, Poland  
E-mail: bartosz.kamecki@pg.edu.pl

B. Kamecki, Prof. P. Jasiński, Dr. S. Molin  
Faculty of Electronics  
Telecommunications and Informatics  
Gdańsk University of Technology  
Gdańsk 80-233, Poland

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/admi.202002227>.

DOI: 10.1002/admi.202002227

and  $\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_3$  produced by spin-coating method. Molin et al.<sup>[23]</sup> work with LNF produced by spray pyrolysis. In both cases, materials were investigated at high temperatures in the range of 700–800 °C and revealed improvement of electrode performance compared to oxygen electrodes without interlayer. Peters et al.<sup>[24]</sup> used metalorganic deposition (MOD) fabricated nanoscale  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-d}$  (≈300 nm) film on the electrolyte–electrode interface. The interlayer was produced by dip coating on the electrolyte (either yttria-stabilized zirconia—YSZ or gadolinium doped ceria—CGO coated YSZ) and contacted by powder processed, 30 μm thick screen printed LSCF electrode. The obtained results showed low area-specific resistances at 600 °C—146 mΩ cm<sup>2</sup> for LSC/YSZ and 130 mΩ cm<sup>2</sup> for LSC/CGO/YSZ interface, respectively.

Improvement of internal resistances of oxygen electrodes can be also achieved by reducing crystallite dimensions from micro- to nanoscale as well as suitable microstructure modification. The MOD method was refined by Hayd et al.<sup>[11]</sup> and, in subsequent studies for symmetrical LSC electrodes, the best performance was ≈20 mΩ cm<sup>2</sup>; however, large variations for individual samples were reported for such low  $\text{ASR}_{\text{pol}}$  (20–150 mΩ cm<sup>2</sup>). Another possible fabrication process for nanoscale electrodes is based on spray pyrolysis.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-d}$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  were produced by spray pyrolysis technique by the group of prof. Gauckler. The best  $\text{ASR}_{\text{pol}}$  value at 600 °C in the air was 0.46 Ω cm<sup>2</sup> for 1 μm thick LSC film on CGO substrate<sup>[25]</sup> and ≈2 Ω cm<sup>2</sup> for 600 nm thick LSCF on CGO substrate.<sup>[17]</sup> Other researchers have also used different modifications of spray pyrolysis technique, which seems to result in highly active oxygen electrodes due to small particle size and the potential to tailor nano/microporosity. Dos Santos-Gómez et al.<sup>[26]</sup> used chemical spray pyrolysis to obtain  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta} \cdot \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (LSM–CGO) nanostructured cathodes consisted of nanometric particles of ≈15 nm of diameter. The extended triple-phase boundary at the oxygen electrode reveals low polarization resistance of 46 mΩ cm<sup>2</sup> at 700 °C. In comparison to conventional LSM–CGO cathode, their nanocomposite electrode generates almost two times higher power output of 1.4 W cm<sup>-2</sup> in an anode supported fuel cell based on NiO–YSZ anode operated at 800 °C. Another group of prof. Djurado works with the electrostatic spray deposition (ESD) technique. Recent works of Celikbilek et al.<sup>[27,28]</sup> present the influence of sintering conditions on the microstructure, crystalline phases, and electrode performances of ESD deposited oxygen electrode materials. In their works, prepared LSCF–CGO composite cathodes have a different type of morphology depending on deposition conditions. As noticed in their works post-treatment of deposited layers plays a crucial role in the performance of coral or columnar microstructure electrodes.

Microstructure features (architecture, particle size, porosity, and thickness) of the electrode are critical parameters with an impact on the performance of the entire cell. Studies of electrode materials with similar microstructures can result in an increased understanding of the electrodes and their limiting factors. In this research, we deposited thin (≈500 nm) nanocrystalline interlayers between the LSCF electrode and CGO electrolyte using a spray pyrolysis technique.<sup>[29]</sup> The purpose of this research was to investigate the effect of the interface modification and the influence of material selection (SSC, LSC, LSCF,

and  $\text{PrO}_x$ ) and annealing temperature on the performance of the oxygen electrode in the intermediate temperature range. The novelty of this research is the combination of microstructure modification by reduction of the catalyst particle size at the electrolyte interface as well as the examination of the novel electrode materials in the proposed configuration. The study determines whether the spray pyrolysis method is suitable for the deposition of functional layers for intermediate temperature solid oxide fuel cell application.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Microstructural Characterization

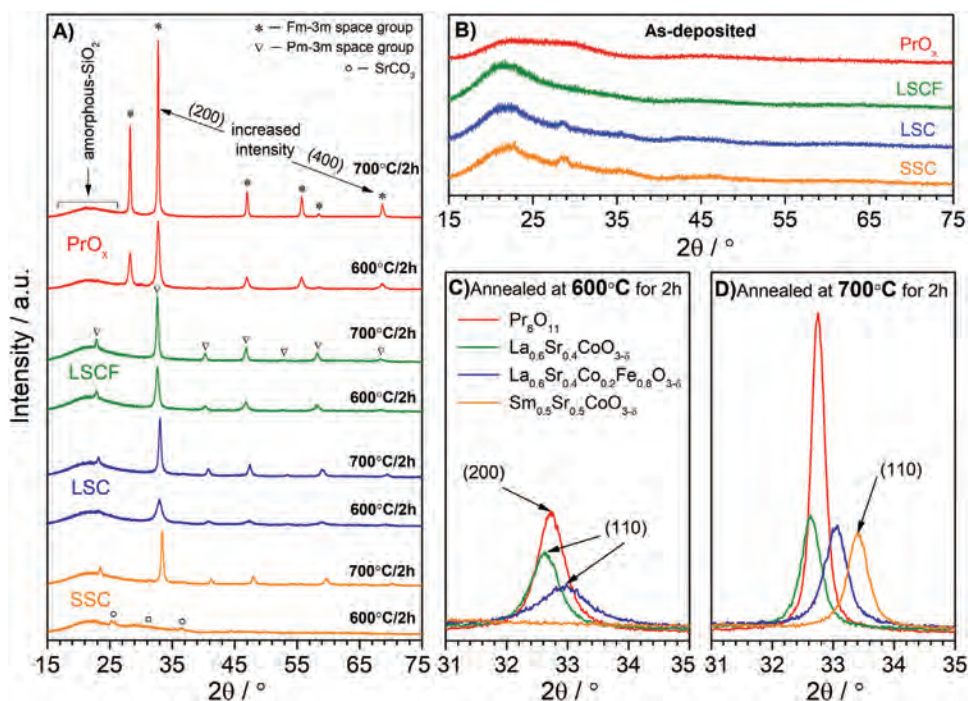
#### 2.1.1. Crystal Structure Analysis

Oxygen electrode functional layers were produced using the spray pyrolysis technique described in detail in the Experimental Section and our recent works.<sup>[30,31]</sup> For microstructural characterization, layers were deposited on an amorphous  $\text{SiO}_2$  substrate ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ). The amorphous substrate was chosen for crystallographic measurements since no background peaks are present in the spectra. **Figure 1** presents the recorded X-ray diffraction (XRD) patterns of layers evaluated after annealing at different temperatures (as-deposited, 600 and 700 °C). **Figure 1B** shows XRD patterns of layers after the deposition process at 390 °C. For all as-deposited layers, the peaks corresponding to the desired crystalline phase of the investigated materials were not detected. The crystallization of the layers occurred after the annealing of materials at higher temperatures, as presented in **Figure 1A**. The exception was the SSC layer which was amorphous after annealing at 600 °C, except  $\text{SrCO}_3$  traces observed in the XRD pattern. Further increasing of annealing temperature to 700 °C revealed peaks in characteristic position for SSC perovskite material.

The determined space groups, calculated lattice constant parameters, fit quality indicators (goodness of fit (GoF)) and crystallite sizes are collected in **Table 1**. For all samples, the LeBail fitting achieved good convergence, GoF between 1.0 and 1.1. For the  $\text{PrO}_x$  layer annealed at 600 °C, the positions of the peaks were according to fluorite cubic structure ( $Fm\text{-}3m$ ).<sup>[32]</sup> In the case of  $\text{PrO}_x$  the lattice constant is 5.467 Å, which is not changed after annealing layer at 700 °C. The crystallite dimensions determined for (200) peak position by using the Scherrer equation were ≈20 nm for 600 °C and ≈50 nm for 700 °C, respectively. The calculated lattice constant and crystallite sizes are in good agreement with the literature report of Sharma et al., where a hierarchical nanostructured  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  electrode was obtained by ESD.<sup>[32]</sup> Moreover, the enhancement of the peak intensity at  $2\theta = 32.7^\circ$  and  $2\theta = 68.6^\circ$  revealed a preferred growth orientation along the (200) and (400) plane. A similar effect of a preferred growth of the layers prepared by spray pyrolysis was observed by dos Santos-Gómez et al. in the  $Fm\text{-}3m$  structure CGO films obtained from acetates and chlorides salts used to the precursor solution preparation.<sup>[33]</sup>

In the case of LSC and LSCF layers, crystalline cubic perovskite structure ( $Pm\text{-}3m$ ) was observed after annealing of the layers at 600 °C. SSC annealed at 600 °C remained amorphous and required increased annealing temperature to initiate





**Figure 1.** A) XRD patterns of functional layers deposited on a-SiO<sub>2</sub> substrate and annealed at 600 and 700 °C, measured at room temperature (RT). B) XRD patterns of the as-deposited layers at 390 °C. Close-up view of the main peaks ((110) and (200) of *Pm-3m* and *Fm-3m* space group C) annealed at 600 °C and D) annealed at 700 °C.

crystallization. For SSC and LSC(F), some authors reported orthorhombic or rhombohedral distortion of the perovskite structure at room temperature.<sup>[34,35]</sup> In our work, the peak separation suggesting crystal structure deformation was not observed. Moreover, single-phase materials were obtained at relatively low annealing temperatures in contrast to a solution-combustion synthesis of SSC and LSC nanopowders prepared by Bansal.<sup>[36]</sup> In his research, single-phase perovskites were accomplished only after the heat treatment of LSC and SSC powders at 1000 and 1200 °C, respectively.

Close-up view of the main peaks presented in Figure 1C,D shows differences between the peak positions and their shape. Annealing at 700 °C decreased the breadth of the peak but did not change their positions. The lattice parameters calculated for SSC, LSC, and LSCF were 3.79, 3.83, and 3.88 Å, respectively. The LSC *a* parameter is in agreement with a recent literature report on bulk samples of La<sub>*x*</sub>Sr<sub>1-*x*</sub>CoO<sub>3-d</sub>.<sup>[37]</sup> The slightly higher

lattice parameter of LSCF is a result of higher ionic radius<sup>[38]</sup> of Fe<sup>4+</sup> (*r<sub>i</sub>* = 0.585 Å) substituting Co<sup>4+</sup> (*r<sub>i</sub>* = 0.53 Å) as well lower lattice parameter of SSC than LSC is caused by smaller Sm<sup>3+</sup> (*r<sub>i</sub>* = 1.24 Å) cation against La<sup>3+</sup> (*r<sub>i</sub>* = 1.36 Å). The crystallite sizes were calculated for the (110) diffraction peak of the perovskite structure. Calculated crystallite sizes for LSC and LSCF processed at 600 °C are 9 and 18 nm, respectively. After 700 °C, the crystallite sizes are 27, 23, and 28 nm for SSC, LSC, and LSCF, respectively. Among the prepared materials, LSC has the smallest crystallite dimensions, but the whole produced series of layers are well nanocrystalline at the evaluated temperature range.

### 2.1.2. Morphology and Composition of Layers

The original compositions of produced layers were examined using scanning electron microscopy with an energy dispersive

**Table 1.** XRD analysis results.

Sample	Processing conditions [°C]	Space group	Lattice parameter <i>a</i> [Å]	GoF	Crystallite size [Å]
LSC	600	<i>Pm-3m</i>	3.8271	1.01	9
	700	<i>Pm-3m</i>	3.8312	1.05	23
LSCF	600	<i>Pm-3m</i>	3.8828	1.02	18
	700	<i>Pm-3m</i>	3.8801	1.04	28
SSC	600	No crystalline phase			
	700	<i>Pm-3m</i>	3.7909	1.05	27
PrO <sub><i>x</i></sub>	600	<i>Fm-3m</i>	5.4682	1.05	20
	700	<i>Fm-3m</i>	5.4666	1.07	49

**Table 2.** EDS analysis results of prepared materials.

Sample	EDS analysis [ $\pm 3\%$ ]				Calculated composition
	Sm or La	Sr	Co	Fe	
SSC	24	25	51	–	$(\text{Sm}_{0.49}\text{Sr}_{0.51})_{0.99}\text{CoO}_3$
LSC	27	22	51	–	$(\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45})_{0.99}\text{CoO}_3$
LSCF	29	21	10	40	$\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$
$\text{PrO}_x$	Only praseodymium is detected				$\text{PrO}_x$

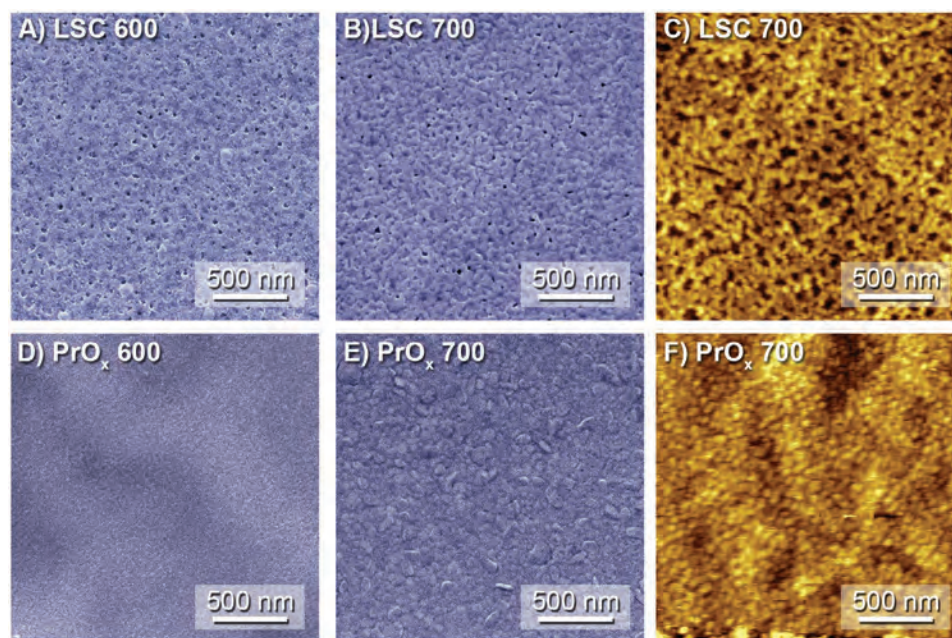
spectroscopy detector (SEM/EDS). EDS analysis results are compared in **Table 2**.

The nominal composition of produced electrode interlayers was chosen to obtain  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ , and  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  stoichiometries. Agglomeration or other elements were not detected in the produced layers. All elements were homogeneously distributed over the whole layer surface. The chemical composition of the produced layers is in good agreement (within an EDS experimental error) with the desired composition of layers. Only slight nonstoichiometry, within the measurement uncertainty, in the A-sublattice of the perovskite structure for SSC and LSC was observed. This small nonstoichiometry introduces Sr vacancies and should promote the electronic conductivity of the materials and do not change the crystal structure from cubic to tetragonal. Overall, the obtained results confirm the universality of the spray pyrolysis method and the possibility of producing high-quality layers of various materials depending on the proper precursor composition.

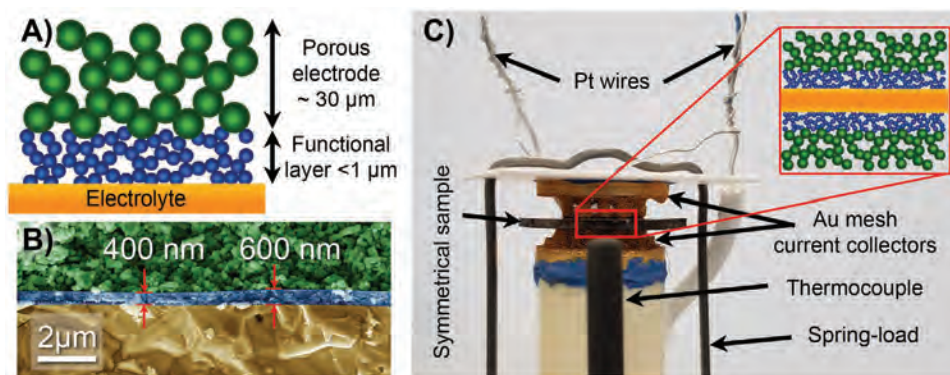
**Figure 2** presents the SEM surface images of LSC and  $\text{PrO}_x$  layers annealed at 600 and 700 °C and the atomic force microscopy (AFM) images of LSC and  $\text{PrO}_x$  layers annealed at 700 °C. All perovskite layers present very similar surface morphology;

therefore, only the LSC surface as a representative for the whole series is shown. In all cases, layers prepared by spray pyrolysis are characterized by small, sub-micrometer grains. These results are in good agreement with other group reports working with the spray pyrolysis deposition technique.<sup>[17,39,40]</sup> The difference in layer morphology is visible for the  $\text{PrO}_x$  layer processed at 600 and 700 °C. The  $\text{PrO}_x$  layer annealed at 600 °C was homogeneous, dense, with no visible porosity on its surface. Increasing the annealing temperature to 700 °C revealed sharp-edged crystals on the surface of  $\text{PrO}_x$ . For the considered temperature range, the difference in grain size of the perovskite layers depending on the annealing temperature is unnoticeable on SEM images. After annealing at 700 °C, all layers showed similar grain sizes. For the perovskite-based materials, the average grain size was 64 ( $\pm 17$ ) nm and for  $\text{PrO}_x$  it was slightly higher 78 ( $\pm 21$ ) nm. In previous research<sup>[31]</sup> of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  layers deposited on the sapphire substrate, we studied the influence of annealing temperature on the microstructure of layers in the temperature range of 390–1100 °C. The morphology of layers annealed at 600 and 700 °C was very similar. Clear grain coarsening was observed after increasing annealing temperature above 700 °C.

Nevertheless, a pronounced difference can be seen in the porosity of the perovskite layers and the  $\text{PrO}_x$  layer. At the  $\text{PrO}_x$  surface, porosity was not observed, whereas, for the SSC, LSC, and LSCF layer, homogeneously distributed nanometric pores between grain boundaries were evident. Moreover, regularly sharp-edged crystals can be seen on the surface of the  $\text{PrO}_x$  layer while in the other layers they were not observed. The comparison of the obtained microstructures suggests that the perovskite layers have a higher active surface area of the triple-phase boundary at the electrolyte interface. In contrast,  $\text{PrO}_x$  is denser and should have a better electronic connection between the grains. However, the final electrode performance



**Figure 2.** SEM and AFM layer surface images of A–C) LSC and D–F)  $\text{PrO}_x$  after annealing at 600 and 700 °C.



**Figure 3.** A) Scheme of microstructure modification, B) cross-section SEM image of the electrolyte-electrode interface, and C) electrical connection of prepared symmetrical sample.

will depend on the catalytic performance of the materials being compared.

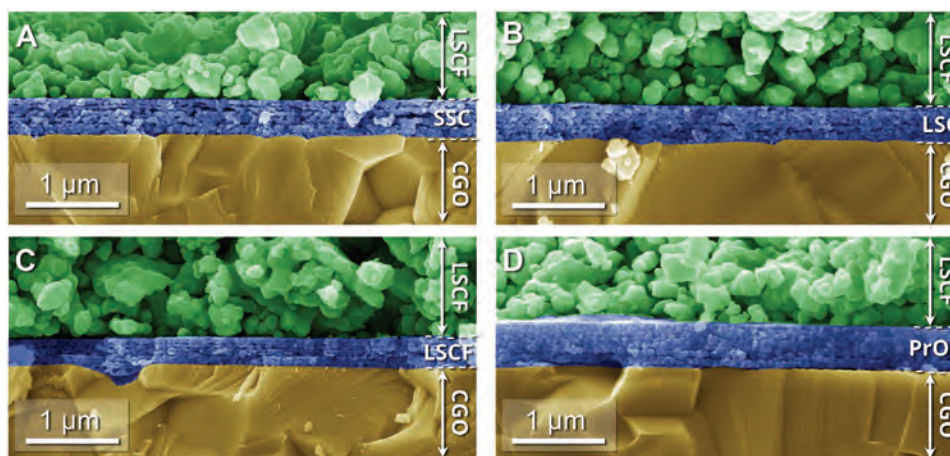
### 2.1.3. Microstructure of Symmetrical Samples

In **Figure 3**, a schematic presentation of the microstructure modification of the oxygen electrode is presented. Symmetrical cells prepared in this way were used for electrochemical investigations described in detail in Section 2.2. As was mentioned before, the functional nanocrystalline layer was deposited on an electrolyte and covered by a porous LSCF electrode. SEM image in **Figure 3B** is a cross-section of a fractured sample after electrical measurement. The thickness of the layer varies between 400 and 600 nm. It is typical for layers deposited using a spray pyrolysis technique. In this method, the film is built through the deposition of randomly spreading droplets on a heated substrate surface. A continuous layer is formed by coating the entire surface with sequential droplet deposition. The method results in some variation of the coating, as visible in **Figure 4**. SEM micrographs show the microstructure of the electrode–electrolyte interface. In all cases, the interlayers were nanocrystalline. For all layers, six to nine grains were

distinguishable across the layer thickness. The perovskite-based interlayers were porous and their microstructure was similar. As it was visible at the  $\text{PrO}_x$  surface, the layer on the cross-section image is dense with slightly higher grain dimensions than perovskite interlayers.

Introducing the interlayer at the interface improves the connection of the LSCF electrode and CGO electrolyte. Nanoscaled microstructure at the electrode–electrolyte interface increases the inner surface area available for oxygen surface-exchange reaction, resulting in reduced resistance of the electrode. The interface extends the available surface area for the oxygen exchange at the MIEC surface and enhances the diffusion of oxygen ions through the interlayer to interlayer/electrolyte interface as well as the incorporation of ions into the electrolyte.

For mechanical reasons, it is important to accurately match the thermal expansion coefficients (TEC) of the electrolyte/electrode materials. It would seem that significant differences of LSC or SSC TEC ( $20.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )<sup>[34,41]</sup> to CGO electrolyte ( $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )<sup>[42]</sup> will cause delamination and cracking of the layers. Nevertheless, the layer adheres perfectly to the entire covered surface and the mismatch of thermal expansion coefficients for such thin layers is negligible. However, slight delamination was observed for the  $\text{PrO}_x$  layer, which occurred throughout the cross-section to a greater or lesser extent.



**Figure 4.** SEM fracture images of the electrolyte–electrode interfaces (observed after the symmetrical electrode test with a maximum exposure temperature of 700 °C).

Although the average TEC value for  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  oxide in a temperature range of 30–470 °C equals  $12.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [43] which makes it the closest value to the TEC value of the electrolyte, further significant change in the TEC slope over 480 °C to values of  $26.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  makes the layer delaminate.

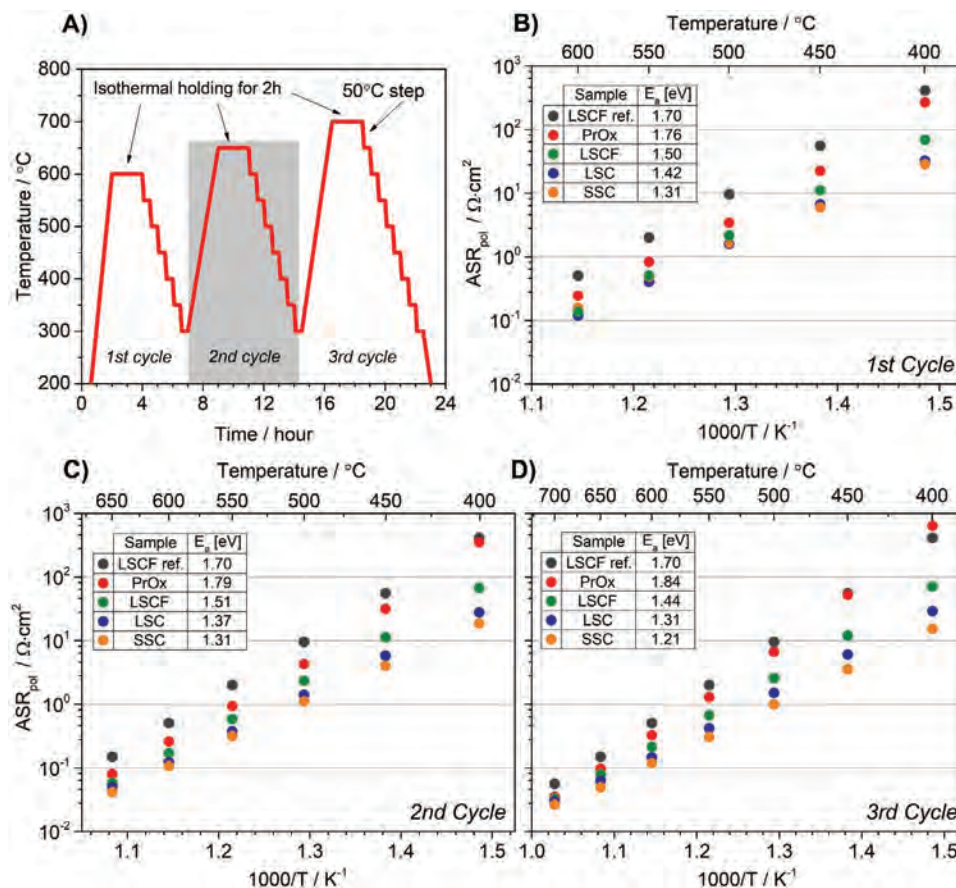
## 2.2. Electrochemical Characterization

### 2.2.1. Electrochemical Impedance Spectroscopy

For the electrochemical characterization, symmetrical samples schematically presented in Figure 3 were used. Measurements were carried out in a synthetic air atmosphere according to a temperature profile in Figure 5A. An additional reference sample without an interlayer on the interface was produced to verify the performance of modified electrodes. The reference sample was sintered at 1050 °C for 2 h as recommended by the paste supplier and our previous experiments.

In Figure 5, we compare all produced samples exposed to different annealing temperatures to determine optimal processing conditions and their influence on the performance of electrodes. Arrhenius type plots show a linear dependence of  $\text{ASR}_{\text{pol}}$  and are increasing with decreasing temperature. A single slope implies that the same reaction mechanism controls

the overall electrode behavior in the studied temperature range. Materials with interlayer at the electrode–electrolyte interface, regardless of the annealing temperature, showed an improvement in the performance of the electrode compared to the reference LSCF electrode of  $0.5 \Omega \text{ cm}^2$  at 600 °C. The obtained  $\text{ASR}_{\text{pol}}$  values at 600 °C equal 245, 137, 119, and 159  $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$  for  $\text{PrO}_x$ , LSCF, LSC, and SSC interlayers, respectively. Symmetrical electrodes of  $\text{PrO}_x$ , LSCF, and LSC interlayers processed at the maximum exposure temperature of 600 °C revealed the lowest  $\text{ASR}_{\text{pol}}$  values in the examined annealing temperature range. The obtained value for the symmetrical sample with LSC interlayer is compared with the experimental results of Prof. Gauckler group.[25] Using the same deposition method as well similar experimental setup, the obtained result of polarization resistance was significantly improved and was lower by a factor of 4 in comparison to 1  $\mu\text{m}$  LSC produced by spray pyrolysis. The electrode architecture differed from the current electrode microstructure, schematically represented in Figure 3. The presented  $\text{ASR}_{\text{pol}}$  values were convergent to the results of the prof. Ivers-Tiffe group examining the impact of the thin nanocrystalline LSC interlayer on the interface between porous electrode and electrolyte.[24] The group utilized a MOD route for the fabrication of the nanocrystalline structure of the functional layer, LSCF as a porous electrode, and the same electrode design as well examined temperature range showed very similar results



**Figure 5.**  $\text{ASR}_{\text{pol}}$  of the symmetrical electrodes. A) Schematic representation of the measurement temperature profile. Arrhenius plot for all samples after different heat treatment–maximum exposing temperature: B) 600 °C, C) 650 °C, and D) 700 °C.

independent of the used electrolyte material and interlayer deposition method. This makes use of a cheap and simple spray pyrolysis method attractive for the production of functional layers.

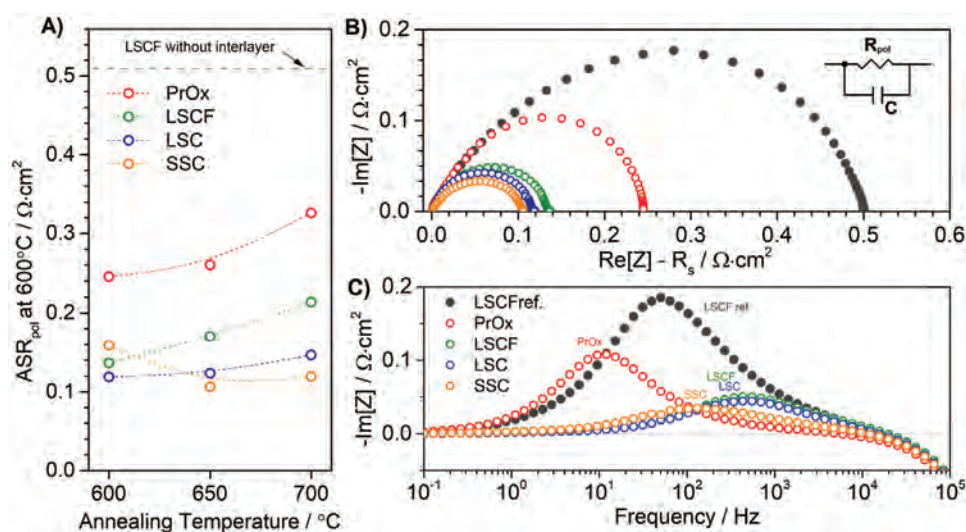
The activation energies of electrodes with perovskite-based interlayer are lower than those for the reference sample. Beckel et al.<sup>[17]</sup> indicated an increase in the area-specific resistance and activation energy of the LSCF electrode after proceeding at high temperatures. This phenomenon is associated with a coarser microstructure and a decrease in available surface area and the triple-phase boundary at the electrolyte interface. However, the activation energy of electrodes with perovskite layers at the interface decreases with increasing annealing temperature, which may be related to the improvement of the layer adhesion at the electrolyte interface and a better pathway of oxygen ions incorporating into the electrolyte. Furthermore, a slight increase of  $ASR_{pol}$  with increasing annealing temperature is correlated with the coarsening of nanocrystalline interlayer and limits the available area for oxygen exchange at the MIEC surface. An inverse relationship was observed for the  $PrO_x$  layer on the interface. The activation energy increases as the annealing temperature increases, most likely due to the delamination of the oxide layer on the interface due to a mismatch in the TEC coefficient and the grain coarsening.

Nevertheless, attention should be paid to the performance of the electrode with an SSC layer on the interface. XRD patterns presented in Figure 2A shows an amorphous character of this layer with  $Sr(CO)_3$  traces after annealing at 600 °C. The electrochemical performance revealed insensibly higher  $ASR_{pol}$  than for LSC and LSCF interlayer at the interface and better performance than  $PrO_x$  and reference sample. Increasing of maximum annealing temperature increased the  $ASR_{pol}$  of LSC, LSCF, and  $PrO_x$  interlayers as presented in Figure 6A. However, for the SSC interlayer, the increase of annealing temperature to 650 °C reduces the  $ASR_{pol}$  value at 600 °C to 107  $m\Omega\text{ cm}^2$ . The explanation for performance improvement is the crystallization of SSC into the perovskite structure over

600 °C which is confirmed by the XRD measurement. In contrast to other investigated materials that proceed at 600 °C, amorphous SSC presents excellent performance. There are no literature reports for amorphous SSC but some groups investigated amorphous electrodes of LSC prepared via pulsed layer deposition and revealed an increase of the oxygen diffusion coefficient of the amorphous film against the crystalline materials.<sup>[44]</sup> Januschewsky et al. stated that the decrease in the film crystallinity is accompanied by a strong increase in the electrochemical oxygen exchange rate.<sup>[45]</sup> The above statement and results obtained for SSC indicate that the crystalline phase of the produced layers is not the dominant factor that determines the electrochemical efficiency; however, proper cation selection has a significant role in the final performance. Most likely, the crucial factor for the final electrochemical performance is not only the crystallinity of the material but above all its microstructure and the entire electrode architecture.

Figure 6B presents the Nyquist plot of electrochemical impedance measurement of samples processed at optimal conditions. The illustrated data have been reduced by the value of the series resistance of the electrolyte. The presented arcs correspond to  $ASR_{pol}$  of all polarization losses. This includes the losses associated with the oxygen exchange process and available active surface area of the cathode, describes as  $ASR_{chem}$ . A separate arc in the impedance data at low frequencies is attributed to gas-phase polarization ( $ASR_{gas}$ ). The  $ASR_{gas}$  contribution is so small that it is almost invisible on the presented enlargement. It seems that gas diffusion processes are not dominating electrode processes at investigated temperature.

The Bode plot revealed different frequency regimes of the main peaks of compared materials. It indicates different time constant and capacitance of described polarization processes. LSC and LSCF peak shape was almost the same and had a maximum at 500 Hz and capacitance in the range  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  F. For the SSC interlayer, a peak was shifted toward lower frequencies to 130 Hz with quite higher capacitance ( $5 \times 10^{-3}$  F) compared to other perovskites at the interface.  $PrO_x$  interlayer has a



**Figure 6.** A)  $ASR_{pol}$  measured at 600 °C in the air as a function of maximum annealing temperature, B) Nyquist plot, and C) Bode plot of impedance data measured at 600 °C in air.

**Table 3.** ASR<sub>pol</sub> values measured at 600, 550, and 500 °C for samples processed at optimal conditions.

Sample	Processing conditions	ASR <sub>pol</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]		
		600 °C	550 °C	500 °C
LSCF ref.	1050 °C/2 h	0.507	2.01	9.54
PrO <sub>x</sub>	600 °C/2 h	0.245	0.833	1.65
LSCF	600 °C/2 h	0.137	0.506	2.17
LSC	600 °C/2 h	0.119	0.405	1.59
SSC	650 °C/2 h	0.107	0.318	1.12

maximum at a frequency of 10 Hz and capacitance of  $5 \times 10^{-2}$  F, while for the reference sample maximum was obtained at 50 Hz and was one order of magnitude higher capacitance than PrO<sub>x</sub>. The obtained values are assigned to the dissociative adsorption of O<sub>2</sub> followed by electrochemical reduction and transfer of oxygen species to the electrode–electrolyte interface.<sup>[46]</sup> However, the differences in peak positions and their intensities, as well as calculated capacitances, suggest different processes are dominating factors in evaluated electrodes. For, LSC, SSC, and LSCF interlayer at the interface calculated capacitances are associated to the process of charge transfer at the electrode/electrolyte interface, whereas PrO<sub>x</sub> and reference electrode present capacitances in the range corresponding to processes such as adsorption of gaseous oxygen O<sub>2</sub>, dissociation of O<sub>2</sub>, and charge transfer-diffusion (O<sup>2-</sup>).<sup>[32]</sup>

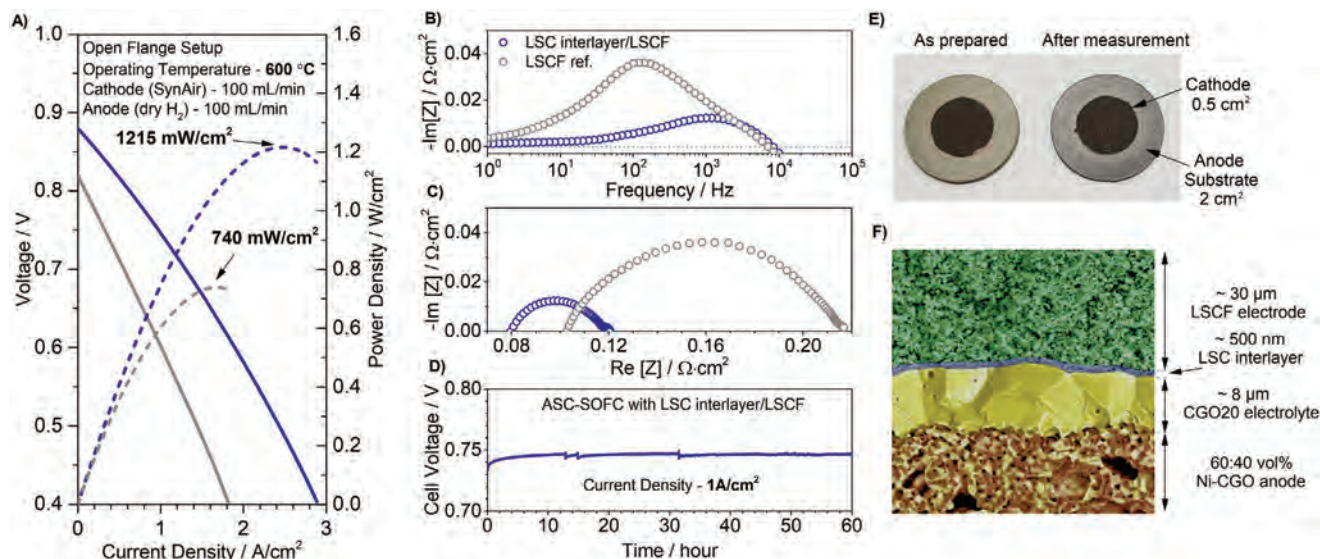
Introduced modification revealed the difference of electrode performance between investigated materials due to material selection and electrode microstructure. The reference porous LSCF electrode, with smaller triple phase boundary (TPB), is limited by dissociative adsorption and electrochemical reduction of oxygen. The introduction of nanoporous thin perovskite layer allowed to extend TPB close to the electrolyte interface to suppress

adsorption limitation. Extending the available surface area for the oxygen exchange at the MIEC leads to shift of the limiting reaction to the charge transfer at the electrode/electrolyte interface. For the PrO<sub>x</sub> interlayer, the microstructure is relatively dense. The limiting process at lower frequencies might be due to adsorption or diffusion limitation, but is not conclusively established.

**Table 3** summarizes the ASR<sub>pol</sub> values of examined samples at optimal processing conditions. Improvement of the electrochemical activity of oxygen electrodes by interface modification is pronounced. The best performance and the lowest ASR values were obtained for the SSC interlayer at the electrode–electrolyte interface. Nevertheless, SSC presents the best performance after annealing at 650 °C. For a maximum annealing temperature of 600 °C, the LSC layer achieved the best performance among the investigated materials. As well as LSC, the LSCF interlayer presents excellent electrochemical properties. In summary, the microstructure modification with MIEC perovskite-based materials is an excellent route to improvements of oxygen reduction reaction at the interface between electrode and electrolyte.

### 2.2.2. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Test

To determine the influence of the developed interface modification on the electrochemical performance, a reference cell was compared with the LSC modified cell. LSC material was chosen due to the lowest ASR<sub>pol</sub> value at 600 °C. The electrochemical characterization of the prepared cells is summarized in **Figure 7**. The cells were tested in an open flange setup at 600 °C under a continuous flow of synthetic air from the cathode side and dry H<sub>2</sub> delivered to the anode side. Cell images before and after measurement as well SEM images of cell cross-section are presented in **Figure 7E,F**, respectively. Change of the anode substrate color from green to gray same as the EDS results confirmed the



**Figure 7.** A) *I*–*V* characteristic of anode supported cells measured at 600 °C, B) Bode plot and C) Nyquist plot of impedance data measured at OCV at 600 °C, D) cell stability test under 1 A cm<sup>-2</sup> current load, E) prepared cell before and after measurement, and F) cross-section of the cell with LSC interlayer after measurement.

complete reduction of nickel oxide to metallic nickel. The thickness of the produced electrolyte layer was  $\approx 8 \mu\text{m}$  and revealed a dense microstructure. The deposited functional layer of LSC had  $\approx 500 \text{ nm}$  of thickness. In Figure 7A current–voltage characteristics for both cells reference and with developed cathode are plotted. The obtained open circuit voltage (OCV) was 0.88 V for LSC modified and 0.82 V for reference cell at 600 °C. The obtained OCV value varies from the theoretical value of 1.138 V due to the electronic conductivity of doped-ceria materials induced by the reduction of  $\text{Ce}^{4+}$  to  $\text{Ce}^{3+}$  in the reducing atmosphere.<sup>[47]</sup> The final power output of the cell with the modified oxygen electrode significantly increases from 740 to 1215  $\text{mW cm}^{-2}$ . This value is comparable with the investigations of prof. Chan<sup>[48]</sup> group where the cell with the same architecture and electrolyte thickness was analyzed with novel  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) cathode. In their research, the power output achieved 1329  $\text{mW cm}^{-2}$  at 600 °C, for anode supported solid oxide fuel cell based on Ni-CGO20 anode and CGO20 electrolyte of 10  $\mu\text{m}$  thickness. Another group of prof. Chen<sup>[49]</sup> investigate nanostructured cathode of SSC material on Ni-CGO anode support. Their cell revealed a maximum cell power density of 1130  $\text{mW cm}^{-2}$  at 600 °C for a single cell. As can be noticed our cell presents comparable performance to the novel and nanostructured oxygen electrodes recently reported in the literature.

Electrochemical impedance spectroscopy data were plotted using Bode and Nyquist's charts presented in Figure 7B,C. The maximum peak intensity on the Bode plot corresponds with the impedance measurement of the LSCF ref. and LSC modified symmetrical cells presented in Figure 6C. The obtained polarization and series resistances were 40 and 80  $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$  for the cell with LSC/LSCF cathode, respectively. Reference cell revealed 102 and 214  $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$  polarization and series resistances, respectively. The excellent electrochemical performance of the single cell can be mainly attributed to improve both serial and polarization resistance by developing an electrocatalytically active layer and improving the contact between the oxygen electrode and the electrolyte. After the electrochemical characterization, a stability test of the modified cell was performed. The performance was evaluated by monitoring cell voltage output under a constant current load of 1  $\text{A cm}^{-2}$ . The cell voltage as a function of exposition time is presented in Figure 7D. For the first two hours of the test cell voltage increased by 0.02 V and remained constant at 0.75 V for the following 58 h. During an evaluated time of stability test, a degradation of the cell was not observed. Moreover, the  $I$ – $V$  characteristics as well as the impedance spectra did not change after the test. Cell maintained good stability under the high current density of 1  $\text{A cm}^{-2}$  over 60 h. Postmortem SEM analysis (Figure 7F) showed no microstructural changes of the interfacial layer, confirming its stability.

### 3. Conclusions

The modification of the electrode–electrolyte interface was investigated by introducing thin ( $\approx 500 \text{ nm}$ ) and nanocrystalline MIEC interlayer and evaluated for their influence on the electrochemical performance of electrode in air. For comparison to commercial LSCF oxygen electrode LSC, SSC, LSCF, and

$\text{PrO}_x$  nanocrystalline layers were examined. The unmodified state of the art LSCF presents quite high resistances at intermediate temperature range. The microstructure modification based on introducing an interlayer between a porous electrode and dense electrolyte results in significant improvement of the area-specific resistance. The nanocrystalline interface layers were produced by low-temperature spray pyrolysis technique and proceed to estimate optimal processing conditions for the best electrochemical performance. Introducing LSCF, LSC, or SSC interlayer reduces  $\text{ASR}_{\text{pol}}$  by a factor of 4 and  $\text{PrO}_x$  by a factor of 2 against the reference LSCF electrode. The obtained  $\text{ASR}_{\text{pol}}$  values for  $\text{PrO}_x$ , LSCF, LSC, and SSC interlayer are 245, 137, 119, and 107  $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ , respectively. Introducing a nanocrystalline interlayer at the interface promotes an oxygen reduction reaction by extending the active surface area and improves contact between electrode and electrolyte. The electrochemical characterization of the cell with modified electrode interface by LSC interlayer confirms the great performance and low internal resistance. The obtained maximum power output was 1215  $\text{mW cm}^{-2}$  at 600 °C. Moreover, cell Voltage remained constant at 0.75 V during 60 h of a test under a high current load of 1  $\text{A cm}^{-2}$ .

Based on the results, the main advantage of using spray pyrolysis is the universality of the deposition method and the possibility of producing high-quality layers of various materials with excellent adhesion of the electrode to the electrolyte. Another benefit of using the spray pyrolysis deposition method is low sintering temperature also avoids the problem of cracks or delamination of layers and interdiffusion of elements occurred during high-temperature sintering. Therefore, the nanocrystalline interface between electrode and electrolyte is a very promising modification for high-performance cathodes working at intermediate temperature range, offering lower polarization resistances than those achieved for conventional LSCF electrodes.

### 4. Experimental Section

**Functional Layers Preparation:** The  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-d}$  (LSC),  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-d}$  (SSC),  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  (LSCF), and  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ( $\text{PrO}_x$ ) layers were prepared by spray pyrolysis. The liquid precursors were prepared from 10 vol% of aqueous nitrate solutions of selected nitrates,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99% purity),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Alfa Aesar, 99% purity),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Chempur, 98%),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Chempur, 98%),  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99.9% purity), and  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99.9% purity) mixed with 90 vol% tetraethylene glycol (Sigma-Aldrich, 99% purity). The total concentration of cations in the precursor was fixed at 0.2  $\text{mol L}^{-1}$ . The spraying nozzle was placed 50 cm above the hot plate heated to the temperature of 390 °C. Polymer precursor flow rate was set to 2.5  $\text{mL h}^{-1}$  with air pressure 2 bars. For microstructural characterization, 10 mL of precursor solution was deposited on amorphous  $\text{SiO}_2$  substrates (both sides polished,  $10 \times 10 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , Continental Trade). Symmetrical samples schematically presented in Figure 3 were prepared on polished  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-d}$  (GDC-20K, DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD. Japan) pellets. At first, 5 mL of polymer precursor was deposited on both sides of the CGO20 pellet, then 30  $\mu\text{m}$  of LSCF (Electro-Science Laboratories Europe) electrode was screen printed on top of the deposited layer. Symmetrical samples before electrical characterization were annealed at 600 °C for 2 h. Additionally, a reference symmetrical sample without interlayer at the interface was prepared and sintered at 1050 °C for 2 h.

**Fuel Cells Preparation:** NiO–CGO anode support was prepared using a 60:40 vol% mixture of NiO (J.T.Baker) and CGO20 (GDC-20K, DKKK Japan), respectively. Raw powders were ball milled with isopropyl alcohol using a planetary mill for 15 h. Next, the composite powder was mixed in an agate mortar with pore formers to introduce anode porosity. A mixture of equal volume ratio of poly(methyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) (Sigma-Aldrich, 8  $\mu\text{m}$ ) and Graphite Flakes (Sigma-Aldrich) was used as pore former and mixed with composite anode powder in the volume ratio of 60:40, respectively. The prepared powder was pelletized into 32 mm disc pellets and annealed at 800 °C for 2 h to burn organic residuals and remove pore formers. The electrolyte layer was deposited using slurry deposition onto presintered anode substrates. Suspension used in the deposition process contains EtOH: H<sub>2</sub>O mixed in 9:1 vol% ratio with 5 wt% of CGO20 powder. 15 mL of the prepared slurry was sprayed onto a preheated anode substrate to  $\approx 80$  °C using an airbrush (VL paschee). Subsequently, substrates with deposited electrolyte layer were sintered at 1450 °C for 6 h and then polished to obtain the desired support thickness as well to remove the nickel-depleted layer appearing after high-temperature sintering. To characterize the impact of the LSC interlayer, two types of cells were prepared. The first one was with reference LSCF electrode sintered at 1050 °C for 2 h and the second one with LSC interlayer and LSCF porous electrode sintered at 600 °C. Both electrodes have a surface of 1 cm<sup>2</sup>.

**Microstructural Characterization:** The microstructure of the samples was analyzed by XRD using a Bruker D2 Phaser diffractometer with Lynxeye XE-T detector with CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15406$  nm). Samples on a-SiO<sub>2</sub> were measured at room temperature after deposition and after 2 h annealing at 600 and 700 °C. LeBail refinement was used to calculate the lattice parameter of the produced layers. GoF parameter was determined to describe fit quality. The morphology of samples after annealing at 700 °C was investigated by scanning electron microscopy (FEI Quanta FEG 250) with an Everhart–Thornley secondary electron detector at an acceleration voltage of 20 kV. For elemental analysis, the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was performed by EDAX Genesis APEX 2i with the ApolloX SDD spectrometer. AFM was performed using a Nanosurf Easy Scan 2, working in the contact mode.

**Electrochemical Characterization:** Electrochemical impedance spectroscopy was performed on a symmetrical cell setup using Novocontrol Alpha-A with an excitation amplitude of 25 mV in a frequency range of 1 MHz–0.1 Hz. Figure 3C presents an experimental cell with a mounted sample. The measurements were performed in atmospheric air according to the temperature profile presented in Figure 5A. Symmetrical samples were exposed to different annealing temperatures to determine the influence of post-treatment on the electrochemical properties. Three cycles were performed; each subsequent cycle was higher by 50 °C than the previous one in the range of 600–700 °C. Samples were examined during cooling down in temperature steps of 50 °C. The ASR<sub>pol</sub> was obtained from the impedance spectra by the intercept of the spectra with the real axis divided by a factor of two and by multiplying the cathode polarization resistance by the cathode area to account for electrodes on both sides.

**Fuel Cell Characterization:** The electrochemical characterization of the cell was based on open flanges test setup by Fiaxell. The prepared cell was electrically connected by nickel mesh from the anode side and by Au mesh from the cathode side. For better current collection thin LSC (Fiaxell ink paste) layer was brush painted onto the oxygen electrode. Alumina felt was used as a sealant to separate delivered gases. The cell was placed in a Kittec furnace with a Process Identifier temperature controller. The wires were connected to a Solartron 1260/1287 frequency analyzer for impedance and current–voltage characterization. The cell was heated to 600 °C and isothermally held. Anode was reduced in dry H<sub>2</sub> used as a fuel supplied from the anode side and also Synthetic Air was delivered to the cathode as an oxidant. The flows of H<sub>2</sub> and SynAir were controlled by mass flow controllers (Brooks, USA). To characterize the cell, the impedance spectra were measured at OCV. For cell performance, current–voltage characteristics were measured.

## Acknowledgements

The presented research is part of the “Nanocrystalline ceramic materials for efficient electrochemical energy conversion” project carried out within the First TEAM program of the Foundation for Polish Science (Grant Agreement No. POIR.04.04.00-00-42E9/17-00), cofinanced by the European Union under the European Regional Development Fund. Statutory fund of Faculty of Electronics, Telecommunications and Informatics is also acknowledged.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Data Availability Statement

Research data are not shared.

## Keywords

electrode–electrolyte interfaces, nanocrystalline films, oxygen electrode, solid oxide fuel cells, spray pyrolysis

Received: December 22, 2020

Revised: February 6, 2021

Published online: March 15, 2021

- [1] H. Ding, X. Xue, *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1*, 1400008.
- [2] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **1996**, *88*, 1223.
- [3] Z. Shao, W. Zhou, Z. Zhu, *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, 804.
- [4] W. H. Kan, A. J. Samson, V. Thangadurai, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 17913.
- [5] F. S. da Silva, T. M. de Souza, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 26020.
- [6] M. Li, M. Zhao, F. Li, W. Zhou, V. K. Peterson, X. Xu, Z. Shao, I. Gentle, Z. Zhu, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 13990.
- [7] Y. Zhang, R. Knibbe, J. Sunarso, Y. Zhong, W. Zhou, Z. Shao, Z. Zhu, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700132.
- [8] G. Yang, C. Su, H. Shi, Y. Zhu, Y. Song, W. Zhou, Z. Shao, *Energy Fuels* **2020**, *34*, 15169.
- [9] M. Acosta, F. Baiutti, A. Tarancón, J. L. MacManus-Driscoll, *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6*, 1900462.
- [10] C. Xia, W. Rauch, F. Chen, M. Liu, *Solid State Ionics* **2002**, *149*, 11.
- [11] J. Hayd, L. Dieterle, U. Guntow, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 7263.
- [12] A. Esquirol, N. P. Brandon, J. A. Kilner, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1847.
- [13] R. K. Sharma, N. I. Khamidy, L. Rapenne, F. Charlot, H. Moussaoui, J. Laurencin, E. Djurado, *J. Power Sources* **2019**, *419*, 171.
- [14] L. Bi, S. P. Shafi, E. H. Da'as, E. Traversa, *Small* **2018**, *14*, 1801231.
- [15] J. T. S. Irvine, D. Neagu, M. C. Verbraeken, C. Chatzichristodoulou, C. Graves, M. B. Mogensen, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 15014.
- [16] H. Taguchi, R. Chiba, T. Komatsu, H. Orui, K. Watanabe, K. Hayashi, *J. Power Sources* **2013**, *241*, 768.
- [17] D. Beckel, U. P. Muecke, T. Gyger, G. Florey, A. Infortuna, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 407.
- [18] S. Molin, A. Chrzan, J. Karczewski, D. Szymczewska, P. Jasinski, *Electrochim. Acta* **2016**, *204*, 136.
- [19] N. Hildenbrand, B. A. Boukamp, P. Nammensma, D. H. A. Blank, *Solid State Ionics* **2011**, *192*, 12.
- [20] N. Hildenbrand, P. Nammensma, D. H. A. Blank, H. J. M. Bouwmeester, B. A. Boukamp, *J. Power Sources* **2013**, *238*, 442.



- [21] A. Chrzan, J. Karczewski, M. Gazda, D. Szymczewska, P. Jasinski, *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *19*, 1807.
- [22] A. Chrzan, J. Karczewski, D. Szymczewska, P. Jasinski, *Electrochim. Acta* **2017**, *225*, 168.
- [23] S. Molin, P. Z. Jasinski, *Mater. Lett.* **2017**, *189*, 252.
- [24] C. Peters, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B730.
- [25] O. Pecho, M. Prestat, Z. Yang, J. Hwang, J. W. Son, **2012**, *B04*, 61.
- [26] L. dos Santos-Gómez, J. Zamudio-García, J. M. Porras-Vázquez, E. R. Losilla, D. Marrero-López, *Ceram. Int.* **2018**, *44*, 4961.
- [27] Ö. Çelikbilek, E. Siebert, D. Jauffrès, C. L. Martin, E. Djurado, *Electrochim. Acta* **2017**, *246*, 1248.
- [28] Ö. Çelikbilek, D. Jauffrès, E. Siebert, L. Dessemond, M. Burriel, C. L. Martin, E. Djurado, *J. Power Sources* **2016**, *333*, 72.
- [29] D. Perednis, L. J. Gauckler, *J. Electroceram.* **2005**, *14*, 103.
- [30] B. Kamecki, J. Karczewski, P. Jasiński, S. Molin, *ECS Trans.* **2019**, *91*, 1165.
- [31] B. Kamecki, J. Karczewski, H. Abdoli, M. Chen, G. Jasiński, P. Jasiński, S. Molin, *J. Electron. Mater.* **2019**, *48*, 5428.
- [32] R. K. Sharma, E. Djurado, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 10787.
- [33] L. dos Santos-Gómez, J. Zamudio-García, J. M. Porras-Vázquez, E. R. Losilla, D. Marrero-López, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, *40*, 3080.
- [34] H. Lv, Y. Ji Wu, B. Huang, B. Yuan Zhao, K. Ao Hu, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 901.
- [35] R. Sonntag, S. Neov, V. Kozhukharov, D. Neov, J. E. Ten Elshof, *Phys. B: Condens. Matter* **1997**, *241–243*, 393.
- [36] N. P. Bansal, Z. Zhong, *J. Power Sources* **2006**, *158*, 148.
- [37] Y. Wang, L. Yu, J. Wang, L. Chen, W. Gao, X. Du, L. Biao, *Mater. Lett.* **2012**, *75*, 39.
- [38] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 925.
- [39] B. Scherrer, J. Martynczuk, H. Galinski, J. G. Grolig, S. Binder, A. Bieberle-Hütter, J. L. M. Rupp, M. Prestat, L. J. Gauckler, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3509.
- [40] L. dos Santos-Gómez, J. Hurtado, J. M. Porras-Vázquez, E. R. Losilla, D. Marrero-López, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**, *38*, 3518.
- [41] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics* **2000**, *138*, 79.
- [42] F. Tietz, *Ionics* **1999**, *5*, 129.
- [43] T. Chen, S. Pang, X. Shen, X. Jiang, W. Wang, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 13829.
- [44] A. Cavallaro, S. S. Pramana, E. Ruiz-Trejo, P. C. Sherrell, E. Ware, J. A. Kilner, S. J. Skinner, *Sustainable Energy Fuels* **2018**, *2*, 862.
- [45] J. Januschewsky, M. Ahrens, A. Opitz, F. Kubel, J. Fleig, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3151.
- [46] S. B. Adler, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4791.
- [47] F. T. Ciacchi, J. Drennan, **1999**, *121*, 253.
- [48] Q. L. Liu, K. A. Khor, S. H. Chan, *J. Power Sources* **2006**, *161*, 123.
- [49] J. Chen, X. Yang, D. Wan, B. Li, L. Lei, T. Tian, B. Chi, F. Chen, *Electrochim. Acta* **2020**, *341*, 136031.

#### **4.6. Tuning electrochemical performance by microstructural optimization of nanocrystalline functional oxygen electrode layer for Solid Oxide Cells.**

Ostatnia publikacja wchodząca w skład rozprawy doktorskiej rozszerza zakres prac nad aktywną warstwą LSC, badaną w [BK5] i jednocześnie zamyka cykl badań nad poprawą wydajności elektrody tlenowej. W tej pracy przedstawiono badania zmodyfikowanej elektrody LSCF poprzez wprowadzenie nanokrystalicznej i nanoporowatej warstwy LSC na interfejsie pomiędzy elektrodą, a elektrolitem CGO wytworzonej metodą niskotemperaturowej pirolizy aerozolowej. Przeprowadzane badania skupiają się głównie na ocenie właściwości funkcjonalnych zmodyfikowanej elektrody tlenowej poprzez wykorzystanie analizy DRT na zarejestrowanych widmach impedancyjnych zmierzonych metodą elektrochemicznej impedancji spektroskopowej. W badaniu poddano analizie wydajność elektrochemiczną elektrody poprzez wpływ następujących parametrów: grubość warstwy LSC (50-800 nm), temperatura wygrzewania elektrody (600-900°C), ciśnienie parcjale tlenu oraz temperatura pracy elektrody. Dodatkowo wykonano testy długoterminowe zarówno samej elektrody jak i ogniwa paliwowego ze zmodyfikowaną elektrodą w typowych warunkach pracy średnotemperaturowych tlenkowych ogniw paliwowych.

Zastosowanie analizy DRT pozwoliło wskazać procesy ograniczające wydajność elektrochemiczną elektrody. Głównymi procesami mającymi wpływ na działanie elektrody były adsorpcja i dysocjacja tlenu oraz przeniesienie ładunku jonów  $O^{2-}$ . Wprowadzenie nanoporowatej i nanokrystalicznej warstwy o dobrze rozwiniętej powierzchni aktywnej przyspieszyło kinetykę powierzchniowej wymiany tlenu i dyfuzję jonów tlenu, zmniejszając rezystancje poszczególnych procesów. Rezystancja polaryzacyjna referencyjnego LSCF została obniżona o jeden rząd wielkości z 0,77 do 0,076  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  w temperaturze 600°C poprzez osadzanie warstwy LSC o grubości 400 nm pomiędzy elektrolitem i elektrodą. Opracowana elektroda testowana w konfiguracji ogniwa paliwowego zbudowanego na elektrodzie paliwowej wykazała wyższą wydajność ogniwa o 20% w porównaniu do ogniwa z elektrodą referencyjną. Maksymalna gęstość mocy w temperaturze 700 °C osiągnęła odpowiednio 675 i 820  $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  dla ogniwa referencyjnego i ogniwa z warstwą LSC. Testy starzeniowe kontynuowano w temperaturze 700°C obciążając ogniwo prądem o gęstości od 250  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  do 1  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Podsumowując, udało się wytworzyć elektrodę o silnie rozwiniętej powierzchni aktywnej na interfejsie elektroda tlenowa - elektrolit, co obniżyło wartości rezystancji polaryzacyjnej i przyczyniło się do wzrostu wydajności elektrochemicznej ogniwa. Nanokrystaliczna i nanoporowata warstwa LSC wytworzona metodą pirolizy aerozolowej była odpowiedzialna za zwiększenie wydajności ogniwa. Główny cel pracy, jakim było obniżenie temperatury pracy ogniwa przy zachowaniu wysokiej sprawności elektrochemicznej, został osiągnięty.

**Głównym osiągnięciem** przeprowadzonych badań było szczegółowe wykazanie wpływu modyfikacji interfejsu nanokrystaliczną warstwą wytwarzaną metodą pirolizy aerozolowej na właściwości elektrochemiczne elektrody tlenowej w ogniwach SOFC.

**Tytuł oryginalny:** Tuning electrochemical performance by microstructural optimization of nanocrystalline functional oxygen electrode layer for Solid Oxide Cells.

**Tytuł w języku polskim:** Dostrajanie wydajności elektrochemicznej poprzez optymalizację mikrostruktury nanokrystalicznej funkcjonalnej warstwy elektrody tlenowej dla ogniw paliwowych ze stałym tlenkiem.

**Autorzy:** Bartosz Kamecki, Grzegorz Cempura, Piotr Jasiński, Sea-Fue Wang, Sebastian Molin

**Czasopismo:** ACS Applied Materials and Interfaces 14, (2022), 57449–57459

**Impact factor:** 10.383 (2021)

**Liczba punktów ministerialnych MNiSW:** 200

**DOI:** 10.1021/acsami.2c18951

Mój udział w przygotowaniu publikacji polegał na wytworzeniu próbek materiałów do badań oraz przeprowadzeniu wszystkich pomiarów zawartych w publikacji z wyjątkiem badań TEM. Wykonałem badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej, pomiary właściwości elektrochemicznych metodą impedancji spektroskopowej, pomiary SEM oraz pomiary elektrochemiczne ogniw. Ponadto dokonałem interpretacji wyników impedancyjnych dzięki wykorzystaniu analizy DRT obrabiając dane i przygotowując wszystkie rysunki. Napisałem cały tekst manuskryptu i odpowiedziałem na pytania recenzentów, jestem również autorem korespondencyjnym.

.....  
mgr inż. Bartosz Kamecki

Republished with permission of American Chemical Society from B. Kamecki, G. Cempura, P. Jasiński, S-F. Wang, S. Molin „*Tuning electrochemical performance by microstructural optimization of nanocrystalline functional oxygen electrode layer for Solid Oxide Cells.*” ACS Applied Materials and Interfaces 14, (2022), 57449–57459; Copyright 2022 American Chemical Society; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

# Tuning Electrochemical Performance by Microstructural Optimization of the Nanocrystalline Functional Oxygen Electrode Layer for Solid Oxide Cells

Bartosz Kamecki,\* Grzegorz Cempura, Piotr Jasiński, Sea-Fue Wang, and Sebastian Molin



Cite This: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, 57449–57459



Read Online

ACCESS |



Metrics & More



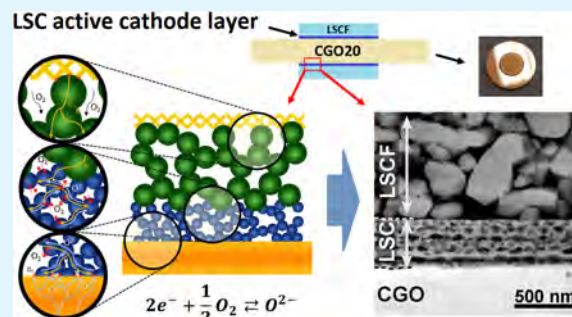
Article Recommendations



Supporting Information

**ABSTRACT:** Further development of solid oxide fuel cell (SOFC) oxygen electrodes can be achieved through improvements in oxygen electrode design by microstructure miniaturization alongside nanomaterial implementation. In this work, improved electrochemical performance of an  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  (LSCF) cathode was achieved by the controlled modification of the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-d}$  (LSC) nanocrystalline interlayer introduced between a porous oxygen electrode and dense electrolyte. The evaluation was carried out for various LSC layer thicknesses, annealing temperatures, oxygen partial pressures, and temperatures as well as subjected to long-term stability tests and evaluated in typical operating conditions in an intermediate temperature SOFC. Electrochemical impedance spectroscopy and a distribution of relaxation times analysis were performed to reveal the rate-limiting electrochemical processes that limit the overall electrode performance. The main processes with an impact on the electrode performance were the adsorption of gaseous oxygen  $\text{O}_2$ , dissociation of  $\text{O}_2$ , and charge transfer-diffusion ( $\text{O}^{2-}$ ). The introduction of a nanoporous and nanocrystalline interlayer with extended electrochemically active surface area accelerates the oxygen surface exchange kinetics and oxygen ion diffusions, reducing polarization resistances. The polarization resistance of the reference LSCF was lowered by one order of magnitude from 0.77 to 0.076  $\Omega\text{-cm}^2$  at 600 °C by the deposition of a 400 nm LSC interlayer at the interface. The developed electrode tested in the anode-supported fuel cell configuration showed a higher cell performance by 20% compared to the cell with the reference electrode. The maximum power density at 700 °C reaches 675 and 820  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  for the reference cell and the cell with the LSC interlayer, respectively. Aging tests at 700 °C under a high load of 1  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  were performed.

**KEYWORDS:** oxygen electrode interlayer, electrode–electrolyte interface, solid oxide fuel cells, spray pyrolysis, nanocrystalline layer, distribution of relaxation times, electrochemical impedance spectroscopy



## 1. INTRODUCTION

Hydrogen energy is a promising renewable resource for the sustainable development of society and has significant potential to accelerate the scale-up of clean and renewable energy.<sup>1,2</sup> Solid oxide cells (SOCs) are one of the technologies considered as clean and highly efficient in comparison to the current energy conversion and storage systems and can easily cooperate with renewable energy sources to produce hydrogen-based liquid fuels.<sup>3</sup> Besides the benefits from the use of SOC systems, there are some technical issues to be solved. SOC systems require high operating temperatures of 800–1000 °C, which accelerates degradation processes, contributes to poor thermomechanical stability, and makes the use of nanomaterials impossible in that high-temperature range.<sup>4,5</sup> One of the main problems alongside reducing the operating temperatures is increasing the internal resistances of the electrolytes and electrodes. While it is possible to reduce the thickness of the electrolyte to reduce the ohmic resistance, the electrode materials require more sophisticated modifications to improve

their performance at lower temperatures.<sup>6–8</sup> Progress in developing and understanding fuel and oxygen electrode materials at lower temperatures is needed. Special attention has been placed on oxygen electrodes, which often limit the overall performance of cells.<sup>9</sup> However, some groups report that the overall performance of SOFC may be limited by both the cathode as well as the anode.<sup>10,11</sup>

Throughout the years, primarily electron-conducting electrodes such as  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-d}$  (LSM) have been replaced by mixed ionic-electronic conductors such as  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  (LSCF) or  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  (LSC).

**Received:** October 24, 2022

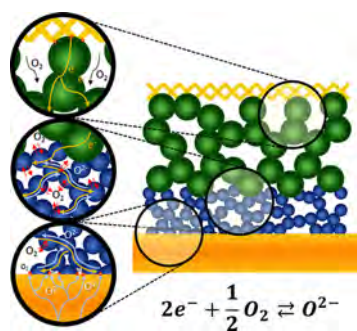
**Accepted:** December 9, 2022

**Published:** December 15, 2022



LSC is a very catalytically active material and is reported as a good material for infiltration and modification of the mixed conducting LSCF. Further improvement of the electrode microstructure has been achieved by the fabrication of nanocomposite cathodes, graded cathodes, infiltrated cathodes, and cathodes with an active functional layer.<sup>12–14</sup> All these modifications are linked with the application of nanoparticles or nanometric grains, which lead to a well-developed microstructure and yield a higher TPB density, lower polarization resistance, and improved redox stability.<sup>15</sup> However, LSC has reported a very high thermal expansion coefficient for dense bulk samples (i.e.,  $\sim 23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).<sup>16</sup> The TEC values of commonly used electrolyte materials for SOFC applications, such as yttria-stabilized zirconia (i.e.,  $\sim 10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) or gadolinium-doped ceria (i.e.,  $\sim 12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), differ substantially from those of the LSCF electrode (i.e.,  $\sim 14.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )<sup>17</sup> as well as the LSC electrode. A large difference in reported thermal expansion coefficients may have an adverse effect on both thermal stress and lattice strain between the cathode and the electrolyte and can lead to delamination of the interface during thermal cycling. On the other hand, the reported TEC value of LSC mainly refers to dense bulk materials, not porous thin films. The value of the thermal expansion coefficient shows thickness dependence and is laterally constrained and expands along the thickness direction only due to the solid substrate.<sup>18</sup>

This work evaluates the effects of the addition of a highly active interface interlayer of LSC between a porous LSCF electrode and  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  electrolyte. Figure 1 shows a



**Figure 1.** Schematic model of proposed modification with highlighted characteristic reaction occurring in the electrode.

schematic representation of the model electrode interfaces with the occurring electrochemical reactions. LSCF is a mixed ionic electronic conducting material so the electrochemical reaction not only takes place at the electrode–electrolyte–gas interface but can also take place on the surface of the grains of the electrode material. The introduction of a thin  $<1 \mu\text{m}$  nanocrystalline MIEC layer between the macroporous electrode and electrolyte extends the electrochemically active surface area and reduces the individual resistances of rate-limiting reactions. Thus, performance improvement seems to be possible through the application of the nanoporous and nanocrystalline LSC electrode material at the electrode–electrolyte interface, but a detailed analysis of the impact of a modification on the final properties of the electrode is necessary.

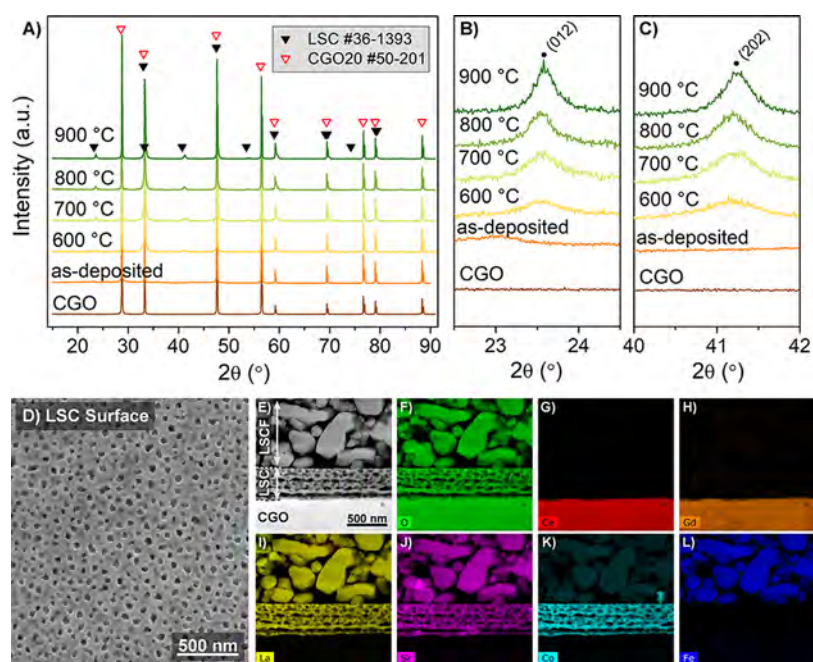
## 2. MATERIALS AND METHODS

For the electrochemical investigations, symmetrical samples of the developed electrode were prepared on dense  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-d}$  (GDC-20 K, Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Japan) pellets sintered at  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  for 5 h and polished on both sides. An interlayer of electrochemically active LSC was prepared to utilize the spray pyrolysis technique on both sides of the pellets. Detailed characterization of the crystal structure and microstructural properties of this layer was previously investigated and described elsewhere.<sup>19,20</sup> To investigate the influence of the interlayer thickness on the electrochemical performance, different amounts of LSC precursor (0.5, 1, 2, 4, and 8 mL) were sprayed onto pellets to obtain interlayer thicknesses of 50, 100, 200, 400, and 800 nm. The liquid precursors were prepared from 10 vol % aqueous nitrate solutions of selected nitrates,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99% purity),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Alfa Aesar, 99% purity),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Chempur, 98%), mixed with 90 vol % tetraethylene glycol (Sigma-Aldrich, 99% purity). The total concentration of cations in the precursor was fixed at  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ . The substrate temperature was  $390 \text{ }^\circ\text{C}$ , and the polymer precursor flow rate was set to  $2.5 \text{ mL/h}$ . After the deposition process, approx.  $30 \mu\text{m}$  of porous  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  (ESL Europe) was screen-printed on top of the deposited layer and annealed at  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h before the electrochemical measurements. Additional reference symmetrical samples without the interlayer at the interface were prepared and sintered at  $600$  or  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h. For the fuel cell tests, anode-supported half-cells were used for oxygen electrode deposition. The half-cells were produced by the National Taipei University of Technology (TaipeiTech, Taipei, Taiwan) by tape-casting/screen printing processes. The cells consist of a Ni–YSZ support, Ni–YSZ active electrode, and  $8\text{--}10 \mu\text{m}$ -thick YSZ electrolyte. More details about the cell microstructure and CGO barrier layer deposition can be found here.<sup>21,22</sup> Two types of cells were prepared: a reference cell and a cell with a  $400 \text{ nm}$  LSC layer on the interface between the electrolyte and the LSCF electrode.

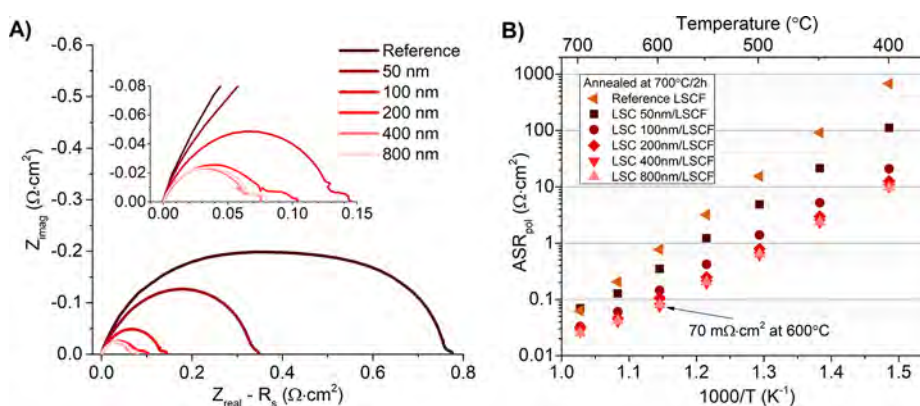
The microstructure of the samples was analyzed by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D2 Phaser diffractometer with a Lynxeye XE-T detector with Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ) at room temperature. The morphology of the samples was investigated by scanning electron microscopy (FEI Quanta FEG 250) with an ET (Everhart–Thornley) secondary electron detector at an acceleration voltage of  $20 \text{ kV}$ . TEM investigations were performed in high resolution on a Titan Cubed G2 60-300 (FEI) Probe Cs corrected (S)TEM equipped with a ChemiSTEM EDX detector system based on four windowless Silicon Drift Detectors (Super X).

The electrochemical properties were measured using a Solatron 1260 frequency analyzer. Measurements were carried out in a frequency range of  $100 \text{ kHz}\text{--}0.1 \text{ Hz}$  with an excitation amplitude of  $25 \text{ mV}$ . The temperature was controlled by a PID controller contacted with a thermocouple placed directly on the sample. The gas composition in the sealed quartz tube was controlled by mass flow controllers (Alicat Scientific). EIS data analysis was performed using the Elchemea Analytical software.<sup>23</sup> Distribution of Relaxation Times analysis was performed using the DRTTools Matlab GUI.<sup>24</sup> The DRT analysis was performed by choosing the C4 Matern method of discretization utilizing the 2nd order of the regularization derivative and a regularization parameter ( $\lambda$ ) of  $10^{-4}$ .

Measurements of samples with different interlayer thicknesses were conducted in atmospheric air exposing the samples to different maximum annealing temperatures in four annealing–cooling cycles. The first measurement of the cycle was started after the isothermal holding of a sample at the evaluated annealing temperature, i.e.,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h and measured down to  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  with  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  steps. During the cooling down steps, the sample was held for 1 h in isothermal conditions before the measurement. Each subsequent cycle was higher by  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  until the last cycle of  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . The  $\text{ASR}_{\text{pol}}$  was obtained from the impedance spectra by the intercept of the spectra with the real axis divided by a factor of two and by multiplying the cathode polarization resistance by the cathode area to account for the electrodes on both sides.



**Figure 2.** (A–C) X-ray diffractometry patterns of LSC layers deposited on CGO and annealed at different temperatures, (D) SEM surface image of the LSC layer annealed at 700 °C for 2 h, (E) HAADF TEM cross-sectional image of the electrode interface, and (F–L) STEM-EDS distribution of element maps.



**Figure 3.** (A) Nyquist plot and (B) polarization resistances of the cells with different LSC interlayer thicknesses annealed at 700 °C for 2 h. Results for the reference LSCF electrode annealed under the same conditions are included for comparison.

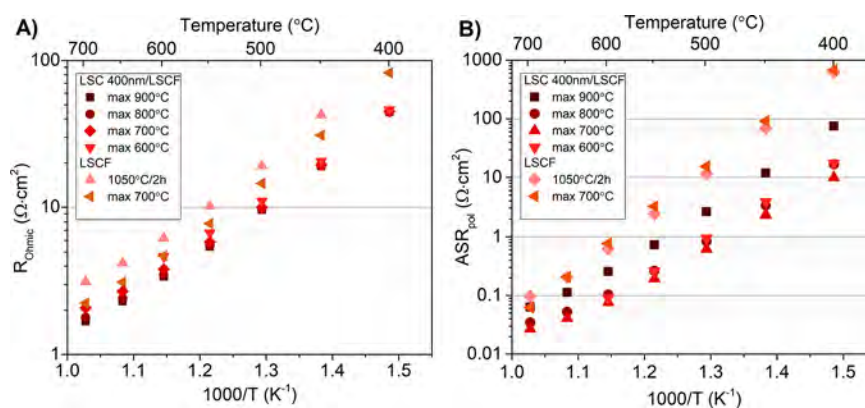
The dependence of the electrochemical response on different oxygen partial pressures was studied to support EIS spectra deconvolution by indicating the electrochemical reactions occurring in the electrode.  $p(\text{O}_2)$  measurement starts with an isothermal holding of the sample overnight (16 h) at 600 °C in air and then the EIS spectra were measured at 0.1, 0.5, 1.5, 5, and 20% oxygen concentration precisely controlled by mass flow controllers. The investigated temperatures were 600, 550, and 500 °C. After the last measurement, the temperature was returned to 600 °C, and the sample was isothermally held in the air atmosphere for the next 100 h.

Fuel cell characterization was performed in an OpenFlanges V5 test setup (Fiixell Sàrl Technologies). The prepared cell was electrically connected by a nickel mesh from the anode side and by a Au mesh from the cathode side. The cell was placed in a Kittec furnace with a process identifier temperature controller. The wires were connected to a Solartron 1260/1287 frequency analyzer for impedance and current–voltage characterization. The cell was heated to 700 °C and isothermally held. The anode was reduced in dry  $\text{H}_2$  used as a fuel supplied from the anode side and also synthetic air was delivered to the cathode as an oxidant. To characterize the cell, the impedance spectra were measured at OCV. For cell performance, current–

voltage characteristics were measured. The aging of the cell was performed in galvanostatic mode at current densities of 250, 500, and 1000  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Description of the Prepared Layers Used for Testing.** Figure 2A–C show XRD spectra of the bare CGO substrate and LSC layers on CGO substrates after different heat treatments. In the as-deposited state, the layer is amorphous and crystallizes at approx. 600 °C, as was previously studied for the layers on sapphire substrates.<sup>19</sup> The LSC peaks are marked according to PDF #00-36-1393, corresponding to the rhombohedral structure, though the cubic structure also fits well, in agreement with the literature.<sup>25</sup> The main LSC peaks (indexed as 110, 104) overlap with the main CGO peak (PDF #00-50-0201, (200) peak approx. 33.083°); therefore, Figure 2B,C presents the magnified (012) and (202) peaks of the LSC, which show the formation of the perovskite phase.



**Figure 4.** (A) Ohmic and (B) polarization resistances of the cells with a 400 nm-thick LSC interlayer annealed at different temperatures. Results for reference LSCF are included for comparison.

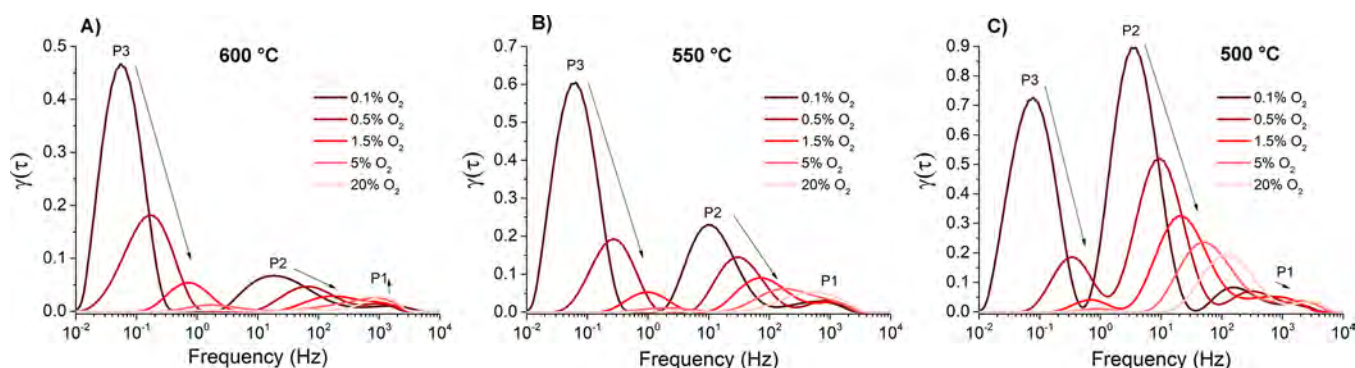
Figure 2D,E presents the SEM (BSE) and TEM (HAADF) images of the LSC surface and cross section after annealing at 700 °C for 2 h. No special features are visible on the surface, the whole surface is covered uniformly, with no cracks or delamination defects. Nanometric pores ( $d \approx 80$  nm) are homogeneously distributed over a whole surface area. The cross section shows the LSC interface layer sandwiched between the CGO substrate and the current-collecting LSCF layer. The presented layer was prepared from a 4 mL liquid precursor, resulting in a thickness of approx. 400 nm. The LSC layer adheres very well to the CGO substrate and has smaller particles and small pores when compared to the LSCF current-collecting layer or traditionally powder-processed electrodes. The distribution of elements present in the sample is shown in Figure 2F–L. There are no interactions between the electrolyte and electrode, while the distributions of the elements were homogeneous and no segregation of the elements was observed.

**3.2. Electrochemical Tests of Symmetrical Cells.** To evaluate the electrochemical performance toward the oxygen reduction/oxidation reaction, electrochemical impedance spectroscopy measurements were performed on symmetrical samples.

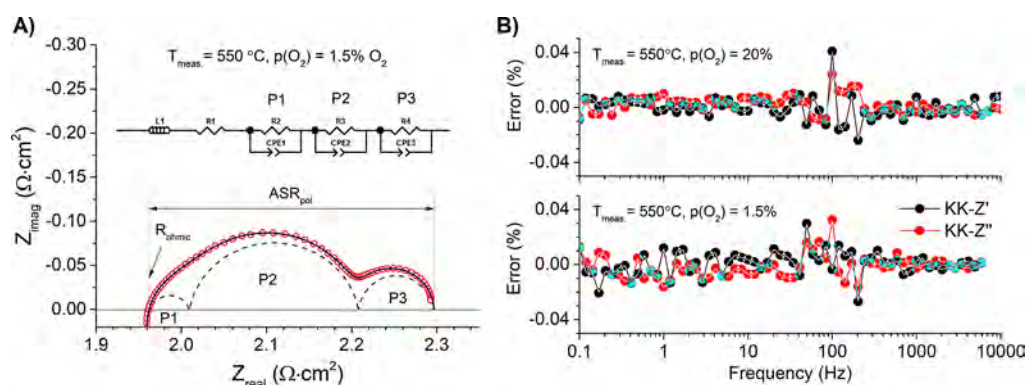
**3.2.1. Influence of Layer Thickness.** Figure 3A,B presents the Nyquist plot and  $ASR_{pol}$  values, respectively, as a function of temperature for reference and electrodes with the LSC interface layer annealed at 700 °C for 2 h. For clarity, the ohmic resistance has been subtracted. The  $ASR_{pol}$  values of the samples with the interfacial layer are much lower in comparison with the reference sample. The addition of even the thinnest layer (approx. 50 nm) of LSC at the interface reduces the polarization resistance, which is further improved by increasing the thickness of the interfacial layer. The  $ASR_{pol}$  values measured at 600 °C were 0.349, 0.145, 0.105, 0.079, and 0.076  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  for samples with 50, 100, 200, 400, and 800 nm of LSC interlayer thickness, respectively, while  $ASR_{pol}$  for the reference LSCF without interface modification was 0.77  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . The decreasing  $ASR_{pol}$  with the increasing LSC thickness could be correlated with the thickness of the electrochemically active layer of a nanoporous electrode with mixed ion-electron conductivity. In the beginning, increasing the thickness of the LSC electrode decreases the polarization resistance due to a larger surface area becoming available for the reaction at the LSC interlayer/gas interface. As explained by Liu, the thickness of the electrochemically active layer of a porous MIEC electrode decreases with the increased rate of surface reaction

and with decreased transport of ionic or electronic defects in the LSC interlayer.<sup>26</sup> Thus, the deposition of the nanoporous LSC interlayer with a higher surface exchange property than LSCF<sup>27</sup> makes it possible to reduce the thickness of the whole electrode. At some interlayer thickness, the  $ASR_{pol}$  results do not further decrease. The results obtained for the 400 and 800 nm are similar, which is most likely related to the limitations of charge transfer through the electrolyte layer. This may hint that LSCF serves as the current collector not the electrochemical catalyst for the oxygen reduction reaction. Therefore, for certain thicknesses of the LSC interlayer, LSC becomes the effective cathode layer, and LSCF acts then merely as a current collector. Thus, for the remaining studies, 400 nm-thick LSC was selected as the sample for more extensive evaluations.

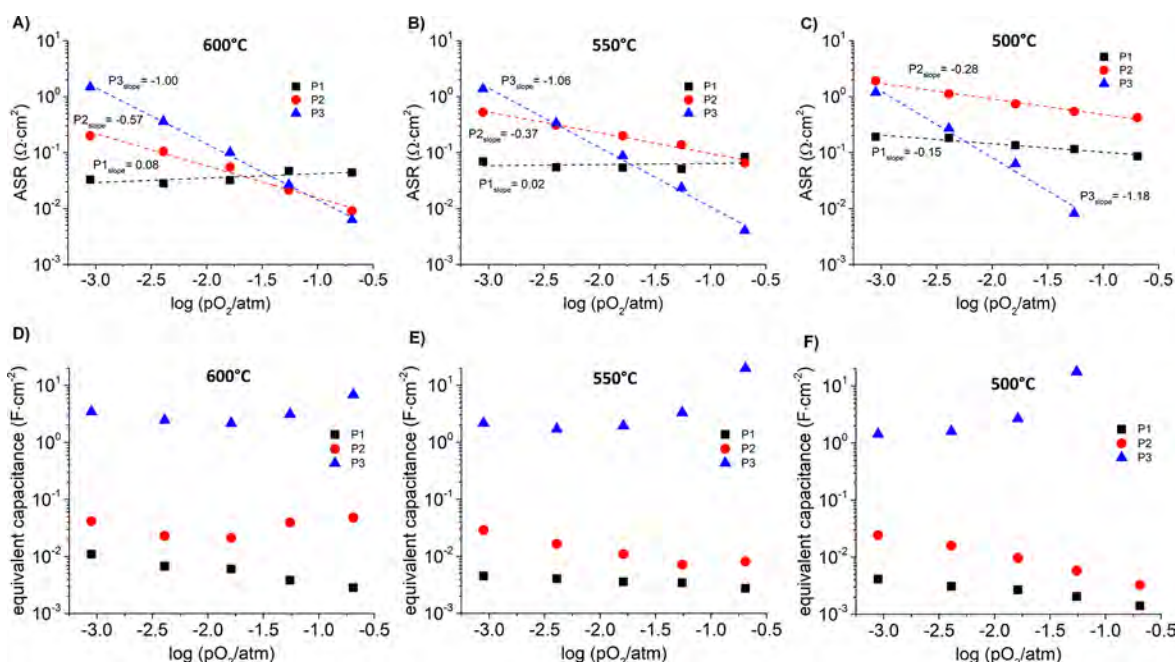
**3.2.2. Influence of Annealing Temperature.** The next step was an evaluation of the influence of the annealing temperature and microstructural features on the electrode performance. As described in our previous work,<sup>19</sup> the post-processing temperature has a strong influence on the layer microstructure by determining their porosity and grain dimensions. The main goal was to find the best microstructure for the highest electrochemical efficiency of the electrode. The  $R_{ohmic}$  and  $ASR_{pol}$  values for different annealing temperatures of a sample with a 400 nm LSC interlayer are presented in Figure 4. As can be seen, increasing the annealing temperature reduces the ohmic resistance of the electrode–electrolyte interface, reaching a minimum for the sample annealed at 900 °C. This may explain the better adhesion of the layer to the electrolyte. However, the polarization resistance also reaches the minimum for the sample annealed at 700 °C, indicating the best microstructural features for the best electrochemical performance. A further increase in the annealing temperature results in a significantly increasing polarization resistance. This phenomenon is related to the high surface area available for the oxygen surface exchange reaction in layers annealed at lower temperatures, resulting from the nanoscaled microstructure and enhanced oxygen surface exchange properties of LSC. Figure S1 presents SEM images of polished cross sections of samples annealed at a temperature range of 600–900 °C for 2 h. As can be noticed, the LSC layer microstructure significantly changes by increasing grain dimensions due to coarsening of nanoparticles after annealing above 700 °C. However, at the intermediate temperature range of 600–700 °C, the interlayer microstructure remains nanocrystalline and is the same for both temperatures. Increasing the annealing temperature leads to increased growth and reduced porosity of the layer, which



**Figure 5.** DRT analysis results for a sample with a 400 nm LSC interlayer at the interface. Results compare deconvoluted EIS spectra measured at different  $p(\text{O}_2)$  at (A) 600 °C, (B) 550 °C, and (C) 500 °C.



**Figure 6.** (A) Detailed deconvolution of EIS for a sample with 400 nm LSC measured at 550 °C fitted with an equivalent circuit based on DRT analysis. (B) Kramers–Kronig analysis result comparison.

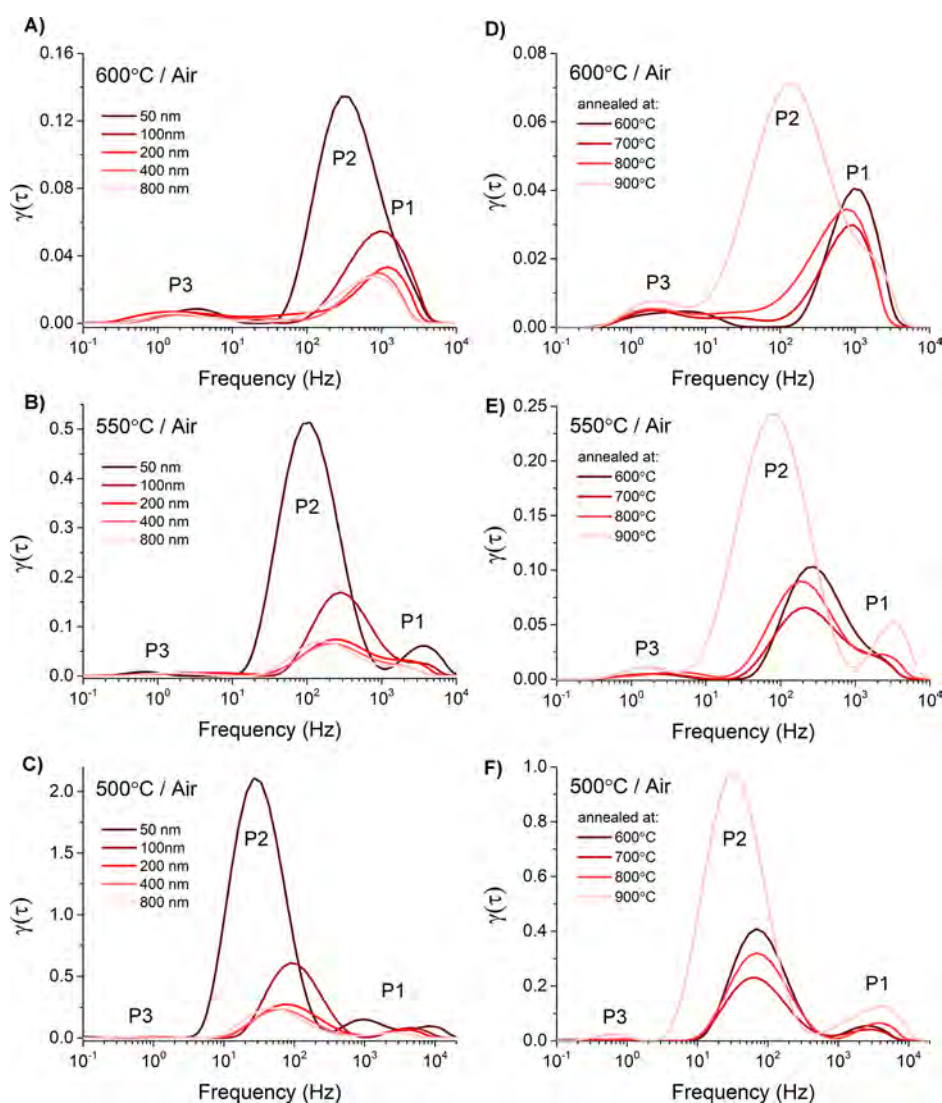


**Figure 7.** Fitting results of EIS. Plots of calculated resistances and equivalent capacitances of the P1, P2, and P3 contributions as a function of  $p(\text{O}_2)$  measured at (A, D) 600 °C, (B, E) 550 °C, and (C, F) 500 °C.

reduces the number of available catalytically active sites and leads to an increase in the polarization resistance. A similar observation was noticed by Hayd et al.<sup>28</sup> in nanoscaled LSC electrodes produced by the metal–organic deposition (MOD) method, where the highest electrode activity was reported for

electrodes processed at 700 °C. In the other work, Delos-Bagarinao et al. investigated the influence of the deposition temperature and long-term annealing on LSC thin films deposited by pulsed layer deposition (PLD).<sup>29</sup> In their research, a significant improvement in the electrode perform-





**Figure 8.** DRT analysis results measured at 600, 550, and 500 °C for samples with (A–C) various LSC thicknesses in a range of 50–800 nm and (D–F) annealed at different temperatures (600–900 °C).

ance was also achieved by enhancing the surface exchange property as mediated by a distinctive nanostructure that retains the high porosity and the better stability of the electrode–electrolyte interfaces.<sup>29</sup>

**3.2.3. Impedance Data Analysis.** To better understand the mechanisms occurring in the developed electrode, a detailed analysis of the collected EIS data was performed. A representative sample with 400 nm of the LSC interlayer was measured at different oxygen partial pressures.

Figure 5A–C presents the results of the DRT analyses. Three subprocesses can be distinguished, contributing to the impedance response of the electrode – P1, P2, and P3 processes located at a high, medium, and low-frequency range, respectively. The dependence of P1 with decreasing  $p(\text{O}_2)$  results in a slight increase in the peak area. Moreover, the P1 peak area increases with the decreasing temperature. By comparing the above behavior with the high-frequency range, it can be attributed to the charge transfer at the electrode/electrolyte interface. The P2 process present in the medium frequency range has a strong dependence on  $p(\text{O}_2)$  and the temperature. P2 can be associated with various electrode processes described as oxygen surface exchange kinetics and

oxygen ion diffusions such as the adsorption of gaseous oxygen  $\text{O}_2$ , dissociation of  $\text{O}_2$ , and charge transfer–diffusion ( $\text{O}^{2-}$ ).<sup>30,31</sup> The last subprocess, P3, occurring at low frequencies, has a strong dependence on  $p(\text{O}_2)$  only and its peak area increases with the decreasing  $p(\text{O}_2)$ . This process may be related to the gas diffusion process in the porous cathode and it is just slightly dependent on the temperature but strongly dependent on the microstructural features.<sup>32</sup> The identified electrode processes are identical to the results of other groups performing the DRT analysis of thin LSC electrodes.<sup>29,33</sup>

The DRT analysis of the EIS data measured at different  $p(\text{O}_2)$ s and temperatures made it possible to distinguish processes occurring in the investigated electrode and gave a hint for fitting the equivalent circuits to the EIS spectra. Figure 6A presents representative EIS spectra with fitted elements corresponding to the identified electrochemical processes. The equivalent circuit used for fitting consisted of three parallel R||CPE elements (P1, P2, and P3) connected in series with an inductance L and series resistance. Consequently, the model was fitted to all measured impedance spectra, and the collected data allowed us to plot fitting results as the ASR and capacitance characteristics as a function of the oxygen partial

pressure summarized in Figure 7. To verify the results of the impedance measurement and establish the validity of the impedance dataset, the Kramers–Kronig test was applied to recorded the spectra.<sup>34,35</sup> Figure 6B presents two plots containing representative test results for the sample exposed for 1 h of isothermal holding after temperature reduction, and the second one shows the result for the sample exposed for 1 h after gas composition change. As can be seen, the K–K transform results overlap, thus demonstrating the self-consistency of the data. For most of the spectrum, the relative error of both the real and imaginary data was under 0.02%.

Figure 7A–C presents variations of the ASRs of the identified electrode subprocesses with  $pO_2$ . The slope of the curves allows us to determine the possible mechanism of the occurring reaction in the electrodes.<sup>36</sup> For a slope of  $-0.5$  to  $-0.25$ , the dependence may be attributed to adsorption and surface exchange, whereas a slope of  $-1$  involves the contribution of molecular oxygen and is attributed to gaseous diffusion. The P3 process is characterized by the greatest variability in the function of  $pO_2$  with a value of slope close to  $-1$  for the investigated temperature range and can be correlated with the gas diffusion reactions in the electrode. The resistances of the two other processes, P1 and P2, are more sensitive to the temperature and have a much smaller slope than P3. For the P2 process, the value of the slope increases with the reducing temperature and varies from  $-0.58$  to  $-0.28$  for 600 and 500 °C, respectively. It makes it possible to conclude that this process is related to oxygen surface exchange kinetics and oxygen ion diffusion. In contrast, the process P1 presents an almost flat inclination of a slope but the ASR has thermally activated dependence and increases with the decreasing temperature. Thus, P1 corresponds to the charge transfer reaction at the electrode/electrolyte interface. Looking into details on the resistance values of individual processes in the air atmosphere, it can be seen that at high temperatures, the P1 process related to the charge-transfer reaction at the interface has higher resistance compared to other subprocesses, indicating that P1 is the rate-determining reaction at higher temperatures, but with the decreasing temperature, P2 significantly increases and P2 overtakes P1 at temperatures below 550 °C, becoming the rate-determining reaction in the lower temperature range.

To supplement the ASR values, specific pseudocapacitances of the identified subprocesses were calculated and presented in Figure 7D–F. For the low-frequency contribution (P3), the equivalent capacitance shows high values and varies between 1.4 and 20  $F \cdot cm^{-2}$  depending on the oxygen concentration and measurement temperature. The low-frequency contribution does not show strong temperature dependence but shows strong oxygen partial pressure dependence. These high capacitance values have a chemical, not electrochemical, origin and are typical for a gas diffusion resistance in porous electrodes. Furthermore, the capacitance of the P2 process is between one to two orders of magnitude lower than for P3, which is typical for the adsorption processes assigned to P2.<sup>37</sup> The lowest capacitance values were observed for the P1 process ( $<10^{-3}$ ) and can be correlated with the charge-transfer process occurring at the interface between the electrode and electrolyte layers.

The results presented in Sections 3.2.1 and 3.2.2, including the effect of the thickness of the LSC layer and the annealing temperature, were subjected to DRT analysis, and the rate-limiting processes taking place in the electrodes was not

determined. Figure 8 presents the results of the DRT analysis for the measurements performed in air in the temperature range of 500–600 °C. Due to different scales, the result for the reference LSCF sample was presented separately in Figure S2. It can be seen that the rate-limiting process for the LSFC electrode is related to the P3 process, which has the highest intensity. The introduction of a nanoporous LSC layer (from 50 nm) with a very well developed active surface causes that the gas diffusion process ceases to dominate and becomes a process that does not affect the overall reaction of the electrode. In Figure 8A–C, the presented results for the sample with a 50 nm LSC layer indicate the dominance of the resistance associated with P2 described as oxygen surface exchange kinetics and oxygen ion diffusion. Nevertheless, increasing the thickness of the LSC layer significantly reduces the peak area by improving the electrode performance. This phenomenon can be attributed to the increase of the triple phase boundary leading to developing the active area surface between three different phases close to the electrode–electrolyte interface. Moreover, the area of the peak correlated with P2 improves and remains almost constant for the layers with thicknesses of 400 and 800 nm. This allows the assumption that due to the well-developed microstructure of the LSC layer and the extremely fast kinetics of this MIEC electrode material, the electrochemically active layer thickness near the interface is close to 400 nm. In such a situation, the porous LSCF electrode above the active LSC layer merely acts as a current collector and is not electrochemically active. By analyzing the behavior of the P1 process with increasing layer thickness, a reduction in the process resistance between 50 and 100 nm of the layer thickness can be noticed. A subsequent increase in layer thickness has no significant effect on this process. This fact can be explained by the continuity of the applied layer. The spray pyrolysis technique is a method in which a layer is created by depositing fine droplets from an air-atomized precursor solution on a heated substrate. A continuous layer is formed when the falling droplets of the precursor overlap each other and form a uniform layer. One of the limitations of this method is the need to deposit a certain amount of precursor to obtain a continuous and homogeneous layer in terms of thickness. In the case of layers with a thickness of  $>100$  nm, it is possible to obtain homogeneous layers, but below this range, some discontinuities in the coating are visible due to places where the droplets did not spread. This effect was presented in our earlier publication examining the properties of the LSC layer deposited from different amounts of precursor solution.<sup>19</sup> On the other hand, above 1  $\mu m$  thickness, the droplets overlap and start making clear differences in the thickness of the layer visible in the cross-sectional images, giving the impression of a wavy surface. The 50 nm-thick layer is not a continuous layer, and the LSCF is partially in direct contact with the electrolyte. LSC is a material with a higher electronic conductivity than LSCF; therefore, the increased resistance of the P1 process for a sample with a 50 nm layer will be related to this phenomenon. The last P3 process related to the gas diffusion reaction in the cathode has the smallest contribution to the electrode resistance. The resistance of this process does not change significantly with the increase of the thickness of the LSC layer and remains almost constant in the analyzed temperature range.

Figure 8D–F shows the results of the DRT analysis for a sample with an LSC layer thickness of 400 nm, exposed at different temperatures. The presented graphs show that the

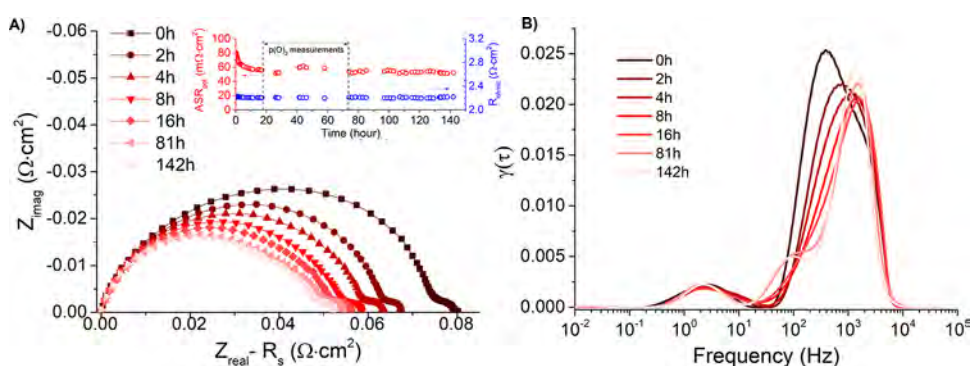


Figure 9. Long-term stability test: (A) Nyquist plot and (B) DRT analysis results.

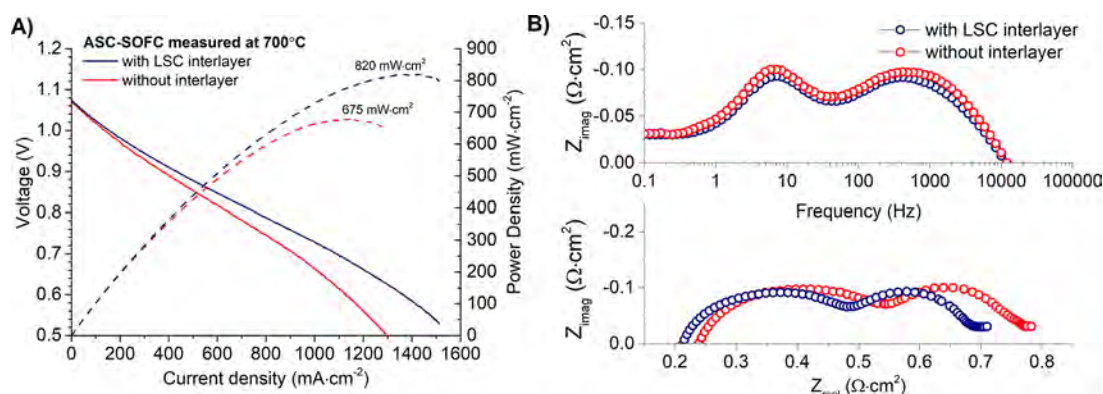


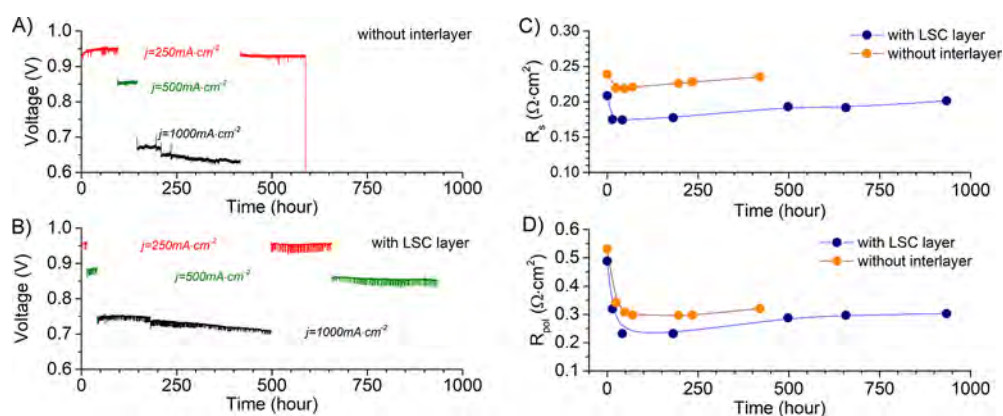
Figure 10. Initial performance of prepared ASC-SOFCs with reference and developed electrodes. (A) Current–voltage characteristics and (B) Bode and Nyquist plots measured in OCV at 700 °C.

dominant process with the highest resistance is the P2 process. Moreover, with the increase of the annealing temperature from 600 to 700 °C, a clear decrease in the P2 resistance is observed, and a further increase in the annealing temperature to 800 °C causes a slight increase in the resistance, but its value is still lower than for the sample annealed at 600 °C. A significant increase in the resistance associated with P2 can only be observed when the sample is exposed to a temperature of 900 °C, but slight changes for P1 and P3 are also observed. Referring again to the earlier publication where the influence of the annealing temperature on the microstructural and electrical properties of the layer was investigated, it can be concluded that it is the change in the microstructure and electrical conductivity of the LSC layer that is directly responsible for the increase in the resistance of the sample exposed to 900 °C.<sup>19</sup>

**3.2.4. Durability of the Electrodes.** Grain growth and densification of the nanocrystalline and nanoporous material is one of the potential problems due to the high operating temperatures, which consequently leads to a reduction of the active surface area. The long-term stability test was maintained as a continuation of the measurement of the samples tested at different  $p(\text{O}_2)$ s and lasted over 140 h in total. The sample was held in isothermal conditions at 600 °C in the air atmosphere except for the testing times in different oxygen partial pressures. Figure 9A presents a Nyquist plot with EIS spectra collected at various times during the test. The inset in the diagram also shows the change in  $R_{\text{ohmic}}$  and  $R_{\text{pol}}$  values throughout the experiment. As can be seen, the ohmic resistance ( $R_{\text{ohmic}}$ ) remains constant throughout the experiment. This proves the good adhesion of the layer to the

electrolyte and the absence of any adverse reaction between the layer and the electrolyte. On the other hand, the graph of the polarization resistance ( $R_{\text{pol}}$ ) change over time shows a decrease in the resistance value after the first 10 h and its stabilization at around 55  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . This is a significant improvement in the performance of the electrode. As shown above, in Section 3.2.2, the increase of the annealing temperature from 600 to 700 °C results in a decrease in the polarization resistance, and thus the extended annealing time of the sample previously sintered at 600 °C also has a positive effect on the microstructure relaxation by reducing the value of the polarization resistance. By analyzing the results of the EIS spectra utilizing the DRT method, it is visible that a change took place at a medium frequency related to electrochemical reactions at the surface of the electrode, described above as a P2 subprocess. This phenomenon may be also related to the improvement of the electrical conductivity of LSC observed in previous studies.<sup>20</sup> The electrical conductivity of the LSC layer deposited on the sapphire increased by 20% in the first 10 h of the isothermal holding. Such a significant improvement affects the efficiency of reactions related to oxygen surface exchange kinetics and oxygen ion diffusions such as the adsorption of gaseous oxygen  $\text{O}_2$ , dissociation of  $\text{O}_2$ , and charge transfer-diffusion ( $\text{O}^{2-}$ ).

**3.2.5. SOFC Aging Test.** A fuel cell test was performed to determine the electrochemical performance of the developed electrode. For this purpose, two anode-supported cells were compared, a reference cell and a cell with an LSC interlayer at the interface. Figure 10 presents the current–voltage characteristics, and impedance measurement results measured at the beginning of the measurement were taken after the reduction



**Figure 11.** Long-term stability test under load. (A, B) Voltage as a function of time plots for reference and modified electrode cells working under load. (C) Ohmic resistance and (D) polarization resistance change as a function of time.

process. The two cells show the same OCV values of 1.07 V. The maximum power density reaches 675 and 820  $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  for the reference cell and the cell with the LSC interlayer, respectively. The initial ohmic and polarization resistances for the modified electrode were 0.21 and 0.5  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , whereas, for the unmodified sample, they were 0.24 and 0.55  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . As can be seen, there is a clear improvement in the efficiency of the cell with the modified electrode (by approx. 20%). Shin et al. also investigated the nanoscale interlayer of cathodes in low-temperature solid oxide fuel cells and achieved a similar improvement in reference to cells without an interlayer. The higher power densities achieved by this group may result from the use of a thinner YSZ electrolyte and more precise methods of applying the buffer layer (PLD) and active layer (precursor-solution electrospray method).<sup>38</sup> Another piece of research presented by Solovyyev et al. also revealed a significant improvement of an anode-supported cell by 1.6 times at 700 °C by utilizing a sputter-deposited 600 nm-thick LSC interlayer between the LSC electrode and the CGO electrolyte.<sup>39</sup> Moreover, the obtained results are comparable with the previous performance of the cells on the same type of anode substrate, where the CGO barrier layer was investigated, but in this case, the operating temperature of the cell was lowered by 50 °C.<sup>21</sup> Therefore, it was possible to maintain the efficiency of the cells by lowering the operating temperature, which was the aim of this study.

Figure 11A,B shows graphs of voltage as a function of time with different cell loads. The voltage under a load of 250  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  is marked in red, that for 500  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  is marked in green, and that for 1  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  is in black. Long-term stability tests were carried out for almost 950 h for the modified cell and 600 h for the reference cell. The shorter duration of the reference experiment resulted from an unexpected power failure. The target test was to check the cell degradation under a high load of 1  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; therefore, at the beginning of the experiment, both cells were loaded with currents of 250 and 500  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  for initial stabilization, and then the current was increased to the target values of 1  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . The degradation rate values at high current densities were 0.17 mV/h for the reference cell and 0.1 mV/h for the cell with LSC at the interface. It showed better resistance to degradation and better performance of the cell with an LSC layer on the interface. In addition, impedance measurements at OCV were carried out from time to time to record changes in the resistance of the cells during the experiment. The measured values of the ohmic and polar-

ization resistances are presented in the form of graphs in Figure 11C,D, respectively. The nature of the curves plotted on the measurement points indicates similar changes in the resistance value with the difference being that the values for the cell with the LSC interlayer are lower. The lowest values of ohmic and polarization resistances were recorded after about 50 h of cell operation under load and were  $R_{\text{pol}} = 0.298, 0.231 \Omega \cdot \text{cm}^2$  and  $R_s = 0.218, 0.174 \Omega \cdot \text{cm}^2$  for the reference and modified sample, respectively. The same character of changes in the resistance values over time, regardless of whether a reference or a modified cathode was used, suggests changes occurring in the anode part of the cell and can be explained by the evolution of the morphology of the anode bulk previously observed by Zhang et al.<sup>40</sup>

Figure S3 presents a modified electrode–electrolyte interface cross section of the fuel cell after the aging test at 700 °C for almost 1000 h. As can be noticed, the interlayer microstructure changed over a long operation time under load. The interlayer microstructure after the test changed significantly from those presented in Figure S1B – reference after annealing at 700 °C for 2 h. Nanoparticles became coarser, but the electrochemical efficiency remained stable and still presented better results than the reference sample without the interlayer.

#### 4. CONCLUSIONS

In this work, an  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-d}$  oxygen electrode material was deposited between a dense  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-d}$  electrolyte and a porous  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  electrode by the spray pyrolysis technique. The developed oxygen electrode interface was investigated utilizing electrochemical impedance spectroscopy and distribution of relaxation times analysis. The material tests were carried out for various LSC layer thicknesses, annealing temperatures, oxygen partial pressures, and temperatures and were subjected to long-term stability tests and evaluated in typical operating conditions in an intermediate temperature SOFC.

Structural studies confirmed the presence of a single-phase nanocrystalline LSC crystallized in a cubic perovskite structure. In addition, phase analysis of the interface cross section did not indicate interfacial reactions between the electrode and electrolyte or segregation inside the layer. Electrochemical investigations proved that the addition of even a very thin layer (approx. 50 nm) of LSC at the interface measurably reduces the polarization resistance, which is further improved by

increasing the thickness of the interfacial layer. The lowest polarization resistance values were obtained for a layer with a thickness of 400 nm, annealed at a temperature of 700 °C, and the  $ASR_{pol}$  values measured at 600 °C were 0.349, 0.145, 0.105, 0.079, and 0.076  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  for samples with 50, 100, 200, 400, and 800 nm of LSC interlayer thickness, respectively, while  $ASR_{pol}$  for a reference LSCF without interface modification was 0.77  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Studies over a wide range of oxygen partial pressures and temperatures identified three electrochemical processes in the modified electrode. The identified reactions were the following: P1 – charge transfer reaction at the electrode/electrolyte interface; P2 – oxygen surface exchange kinetics and oxygen ion diffusion; P3 – gas diffusion reaction in the cathode. It was found that the process limiting further efficiency improvement is related to P2, while in the long-term tests, the resistance of P2 decreased, making the P1 process dominant after some time. After the initial stabilization in the aging tests, the electrode did not degrade during the following hours, and both  $R_{pol}$  and  $R_{ohmic}$  remained stable over time.

Finally, the electrode was tested in a working fuel cell. The tests showed increased electrode performance by 20% compared to an unmodified electrode. The maximum power density reached 675 and 820  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  for the reference cell and the cell with the LSC interlayer, respectively. Aging tests under high load showed an almost twofold lower degradation rate.

In summary, it was possible to produce an electrode with a highly developed active surface at the electrode–electrolyte interface, which decreased the resistance values and contributed to an increase in electrochemical efficiency in the cell. The nanocrystalline and nanoporous LSC layer produced by spray pyrolysis was responsible for increasing the cell's performance. The main goal of the work, lowering the operating temperature of the cell while maintaining high electrochemical efficiency, was achieved.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.2c18951>.

Cross-sectional SEM images of the electrode–electrolyte interface microstructure annealed at different temperatures; DRT analysis results for the reference LSCF electrode; SEM fracture image of the electrode–electrolyte interface of the anode-supported fuel cell after 1000 h of test under load (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

**Bartosz Kamecki** – *Advanced Materials Center, Faculty of Applied Physics and Mathematics and Advanced Materials Center, Faculty of Electronics, Telecommunications, and Informatics, Gdańsk University of Technology, 80-233 Gdańsk, Poland;* [orcid.org/0000-0001-9400-8174](https://orcid.org/0000-0001-9400-8174); Email: [bartosz.kamecki@pg.edu.pl](mailto:bartosz.kamecki@pg.edu.pl)

### Authors

**Grzegorz Cempura** – *International Centre for Electron Microscopy, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, AGH University of Science and Technology, 30-059 Kraków, Poland*

**Piotr Jasiński** – *Advanced Materials Center, Faculty of Electronics, Telecommunications, and Informatics, Gdańsk University of Technology, 80-233 Gdańsk, Poland*

**Sea-Fue Wang** – *Department of Materials and Mineral Resources Engineering, National Taipei University of Technology, Taipei 106, Taiwan;* [orcid.org/0000-0001-8915-6180](https://orcid.org/0000-0001-8915-6180)

**Sebastian Molin** – *Advanced Materials Center, Faculty of Electronics, Telecommunications, and Informatics, Gdańsk University of Technology, 80-233 Gdańsk, Poland;* [orcid.org/0000-0002-8335-7632](https://orcid.org/0000-0002-8335-7632)

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.2c18951>

## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The presented research is part of the “Nanocrystalline ceramic materials for efficient electrochemical energy conversion” project, carried out within the First TEAM program of the Foundation for Polish Science (grant agreement no. POIR.04.04.00-00-42E9/17-00), co-financed by the European Union under the European Regional Development Fund. The statutory fund of WETI PG is also acknowledged.

## ■ REFERENCES

- (1) Zhu, B.; Fan, L.; Mushtaq, N.; Raza, R.; Sajid, M.; Wu, Y.; Lin, W.; Kim, J. S.; Lund, P. D.; Yun, S. Semiconductor Electrochemistry for Clean Energy Conversion and Storage. *Electrochem. Energy Rev.* **2021**, *4*, 757–792.
- (2) IEA *Global Hydrogen Review 2021*; OECD Publishing, 2021, DOI: [10.1787/39351842-en](https://doi.org/10.1787/39351842-en).
- (3) Stambouli, A. B.; Traversa, E. Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): A Review of an Environmentally Clean and Efficient Source of Energy. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2002**, *6*, 433–455.
- (4) Minh, N. Q. Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 563–588.
- (5) Zhang, Y.; Knibbe, R.; Sunarso, J.; Zhong, Y.; Zhou, W.; Shao, Z.; Zhu, Z. Recent Progress on Advanced Materials for Solid-Oxide Fuel Cells Operating Below 500 °C. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, No. 1700132.
- (6) Wachsmann, E. D.; Lee, K. T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. *Science* **2011**, *334*, 935–939.
- (7) Oh, E. O.; Whang, C. M.; Lee, Y. R.; Park, S. Y.; Prasad, D. H.; Yoon, K. J.; Son, J. W.; Lee, J. H.; Lee, H. W. Extremely Thin Bilayer Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) Fabricated by Chemical Solution Deposition (CSD). *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3373–3377.
- (8) Chen, G.; Sun, W.; Luo, Y.; He, Y.; Zhang, X.; Zhu, B.; Li, W.; Liu, X.; Ding, Y.; Li, Y.; Geng, S.; Yu, K. Advanced Fuel Cell Based on New Nanocrystalline Structure  $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_2$  Electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 10642–10650.
- (9) Adler, S. B. Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4791–4844.
- (10) Zhang, Y.; Nicholas, J. D. Updating the Notion That Poor Cathode Performance Typically Dominates Overall Solid Oxide Fuel Cell Response. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, No. 034513.
- (11) Barfod, R.; Hagen, A.; Ramousse, S.; Hendriksen, P. V.; Mogensen, M. Break Down of Losses in Thin Electrolyte SOFCs. *Fuel Cells* **2006**, *6*, 141–145.
- (12) Vohs, J. M.; Gorte, R. J. High-Performance SOFC Cathodes Prepared by Infiltration. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 943–956.
- (13) Zapata-Ramírez, V.; Dos Santos-Gómez, L.; Mather, G. C.; Marrero-López, D.; Pérez-Coll, D. Enhanced Intermediate-Temperature Electrochemical Performance of Air Electrodes for Solid Oxide

Cells with Spray-Pyrolyzed Active Layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 10571–10578.

(14) Fan, L.; Zhu, B.; Su, P. C.; He, C. Nanomaterials and Technologies for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Recent Advances Challenges and Opportunities. *Nano Energy* **2018**, *45*, 148–176.

(15) dos Santos-Gómez, L.; Zamudio-García, J.; Porras-Vázquez, J. M.; Losilla, E. R.; Marrero-López, D. Recent Progress in Nanostructured Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells Deposited by Spray Pyrolysis. *J. Power Sources* **2021**, *507*, No. 230277.

(16) Chen, X.; Grande, T. Anisotropic Chemical Expansion of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ . *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 927–934.

(17) Brett, D. J. L.; Atkinson, A.; Brandon, N. P.; Skinner, S. J. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1568–1578.

(18) Kim, J. H.; Jang, K. L.; Ahn, K.; Yoon, T.; Lee, T. I.; Kim, T. S. Thermal Expansion Behavior of Thin Films Expanding Freely on Water Surface. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 7071.

(19) Kamecki, B.; Karczewski, J.; Abdoli, H.; Chen, M.; Jasiński, G.; Jasiński, P.; Molin, S. Deposition and Electrical and Structural Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  Thin Films for Application in High-Temperature Electrochemical Cells. *J. Electron. Mater.* **2019**, *48*, 5428–5441.

(20) Kamecki, B.; Karczewski, J.; Jasiński, P.; Molin, S. Improvement of Oxygen Electrode Performance of Intermediate Temperature Solid Oxide Cells by Spray Pyrolysis Deposited Active Layers. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, No. 2002227.

(21) Molin, S.; Karczewski, J.; Kamecki, B.; Mroziński, A.; Wang, S.-F.; Jasiński, P. Processing of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  Barrier Layers for Solid Oxide Cells: The Effect of Preparation Method and Thickness on the Interdiffusion and Electrochemical Performance. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, *40*, 5626–5633.

(22) Hołowko, B.; Karczewski, J.; Molin, S.; Jasiński, P. Preparation of Hydrogen Electrodes of Solid Oxide Cells by Infiltration: Effects of the Preparation Procedure on the Resulting Microstructure. *Materials (Basel)* **2019**, *13*, 131.

(23) Koch, S.; Graves, C. H. K. *Elchemea Analytical (Open source free software)*. <https://www.elchemea.dk/>.

(24) Wan, T. H.; Saccoccio, M.; Chen, C.; Ciucci, F. Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools. *Electrochim. Acta* **2015**, *184*, 483–499.

(25) Kubicek, M.; Rupp, G. M.; Huber, S.; Penn, A.; Opitz, A. K.; Bernardi, J.; Stöger-Pollach, M.; Hutter, H.; Fleig, J. Cation Diffusion in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  below 800°C and Its Relevance for Sr Segregation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 2715–2726.

(26) Liu, M. Equivalent Circuit Approximation to Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes in Solid-State Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 142–154.

(27) Cohn, G.; Wachsmann, E. D. In-Operando Determination of SOFC Cathode Oxygen Surface Exchange Coefficients for Enhanced Oxygen Reduction Reaction Kinetics. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, F3035–F3044.

(28) Hayd, J.; Dieterle, L.; Guntow, U.; Gerthsen, D.; Ivers-Tiffée, E. Nanoscaled  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  as Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Cathode: Microstructure and Electrochemical Performance. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 7263–7270.

(29) Develos-Bagarinao, K.; Celikkbilek, O.; Budiman, R. A.; Kerherve, G.; Fearn, S.; Skinner, S. J.; Kishimoto, H. On the Role of Surfaces and Interfaces in Electrochemical Performance and Long-Term Stability of Nanostructured LSC Thin Film Electrodes. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 2445–2459.

(30) Adler, S. B. Limitations of Charge-Transfer Models for Mixed-Conducting Oxygen Electrodes. *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 603–612.

(31) Fu, C.; Sun, K.; Zhang, N.; Chen, X.; Zhou, D. Electrochemical Characteristics of LSCF-SDC Composite Cathode for Intermediate Temperature SOFC. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4589–4594.

(32) Jacobsen, T.; Hendriksen, P. V.; Koch, S. Diffusion and Conversion Impedance in Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 7500–7508.

(33) Develos-Bagarinao, K.; Budiman, R. A.; Ishiyama, T.; Yamaji, K.; Kishimoto, H. Leveraging Catalytic Effects of Heterointerfaces through Multilayering for Superior Cathode Performance. *J. Power Sources* **2020**, *480*, No. 229094.

(34) Boukamp, B. A. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1885–1894.

(35) Schönleber, M.; Klotz, D.; Ivers-Tiffée, E. A Method for Improving the Robustness of Linear Kramers-Kronig Validity Tests. *Electrochim. Acta* **2014**, *131*, 20–27.

(36) Esquirol, A.; Brandon, N. P.; Kilner, J. A.; Mogensen, M. Electrochemical Characterization of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1847.

(37) Mroziński, A.; Molin, S.; Karczewski, J.; Miruszewski, T.; Jasiński, P. Electrochemical Properties of Porous  $\text{Sr}_{0.86}\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_3$  Oxygen Electrodes in Solid Oxide Cells: Impedance Study of Symmetrical Electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 1827–1838.

(38) Shin, S. S.; Kim, J. H.; Li, G.; Lee, S. Y.; Son, J. W.; Kim, H.; Choi, M. A Highly Activated and Integrated Nanoscale Interlayer of Cathodes in Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells via Precursor-Solution Electrodeposition Method. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 4476–4483.

(39) Solovyev, A. A.; Shipilova, A. V.; Ionov, I. V.; Smolyanskiy, E. A.; Nikonov, A. V.; Pavzderin, N. B. The Performance of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells with Sputter Deposited  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  Interlayer. *J. Electroceram.* **2020**, *45*, 156–163.

(40) Zhang, T.; Zhao, Y.; Zhang, X.; Zhang, H.; Yu, N.; Liu, T.; Wang, Y. Thermal Stability of an in Situ Exsolved Metallic Nanoparticle Structured Perovskite Type Hydrogen Electrode for Solid Oxide Cells. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 17834–17844.

## Recommended by ACS

### The Role of Strain in Proton Conduction in Multi-Oriented $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Thin Film

Muhammad Shahrulkh Saleem, Artur Braun, et al.

DECEMBER 12, 2022  
ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES

READ 

### Robust Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells with Exsolved Anode Nanocatalysts

Tengpeng Wang, Zhi Wang, et al.

DECEMBER 14, 2022  
ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES

READ 

### Combined Heterogeneous Catalyst Based on Titanium Oxide for Highly Efficient Oxidative Desulfurization of Model Fuels

Polina D. Polikarpova, Argam V. Akopyan, et al.

DECEMBER 13, 2022  
ACS OMEGA

READ 

### Asymmetric Volume Expansion of the Lithium Metal Electrode in Symmetric Lithium/Lithium Cells under Lean Electrolyte and High Areal Capacity Conditions

Ryota Tamate and Shoichi Matsuda

DECEMBER 23, 2022  
ACS APPLIED ENERGY MATERIALS

READ 

Get More Suggestions >

## Supporting Information

# **Tuning electrochemical performance by microstructural optimisation of nanocrystalline functional oxygen electrode layer for Solid Oxide Cells**

Bartosz Kamecki<sup>1,2\*</sup>, Grzegorz Cempura<sup>3</sup>, Piotr Jasiński<sup>2</sup>, Sea-Fue Wang<sup>4</sup>, Sebastian Molin<sup>2</sup>

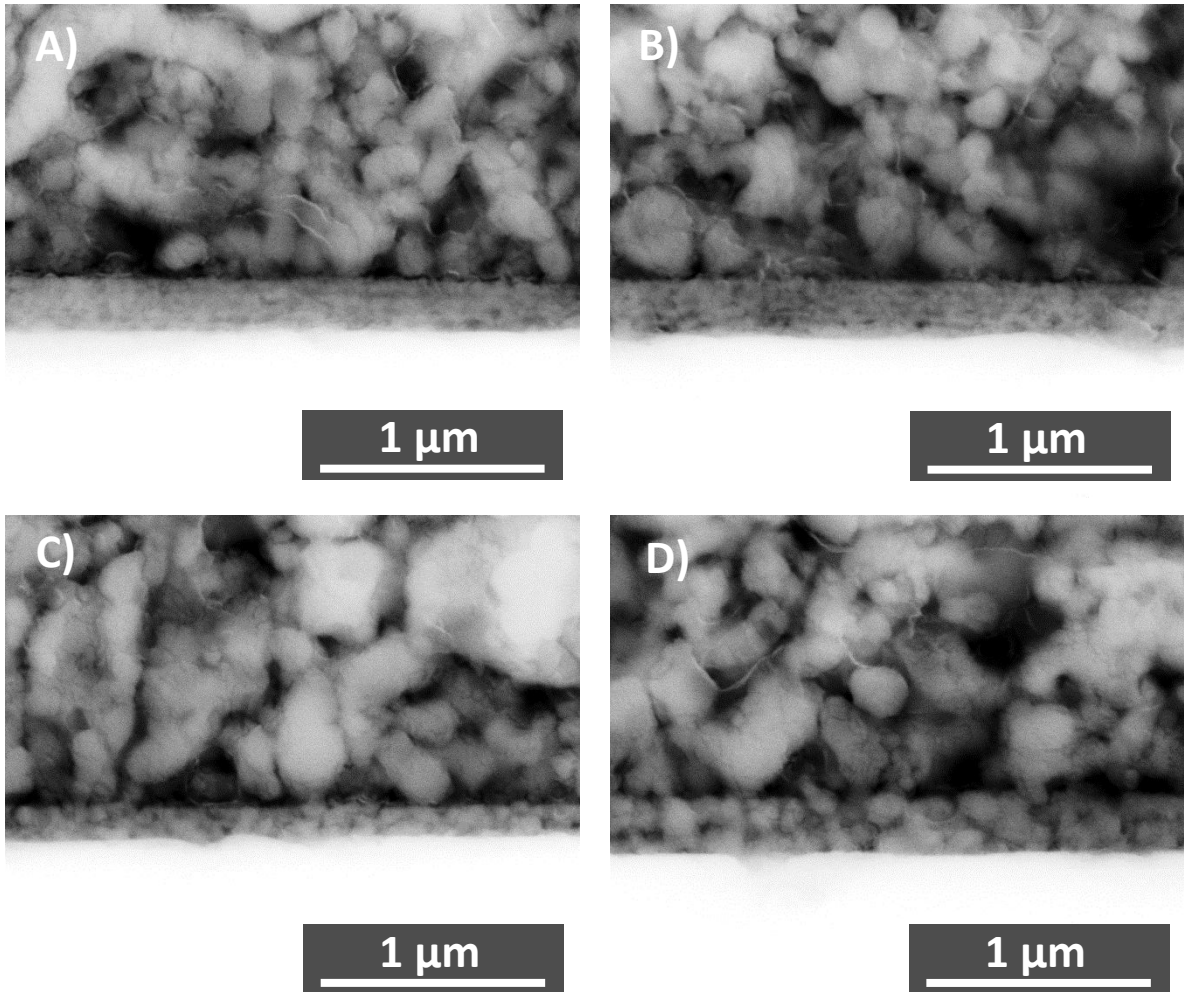
<sup>1</sup> Advanced Materials Center, Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdańsk University of Technology, Gabriela Narutowicza street 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

<sup>2</sup> Advanced Materials Center, Faculty of Electronics, Telecommunications, and Informatics, Gdańsk University of Technology, Gabriela Narutowicza street 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

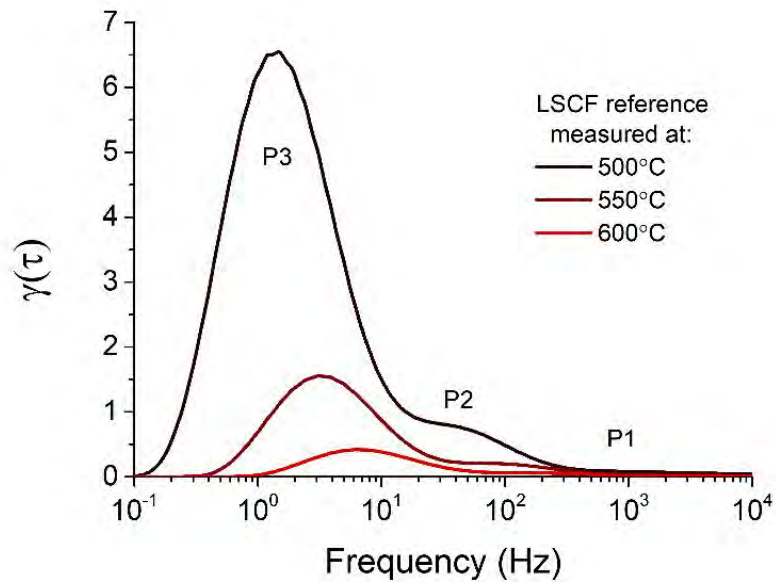
<sup>3</sup> International Centre for Electron Microscopy, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, AGH University of Science and Technology, Adama Mickiewicza street 30, 30-059 Kraków, Poland

<sup>4</sup> Department of Materials and Mineral Resources Engineering, National Taipei University of Technology, No.1, Sec. 3, Zhongxiao E. Rd., Taipei, 106, Taiwan

\*corresponding author: [bartosz.kamecki@pg.edu.pl](mailto:bartosz.kamecki@pg.edu.pl)

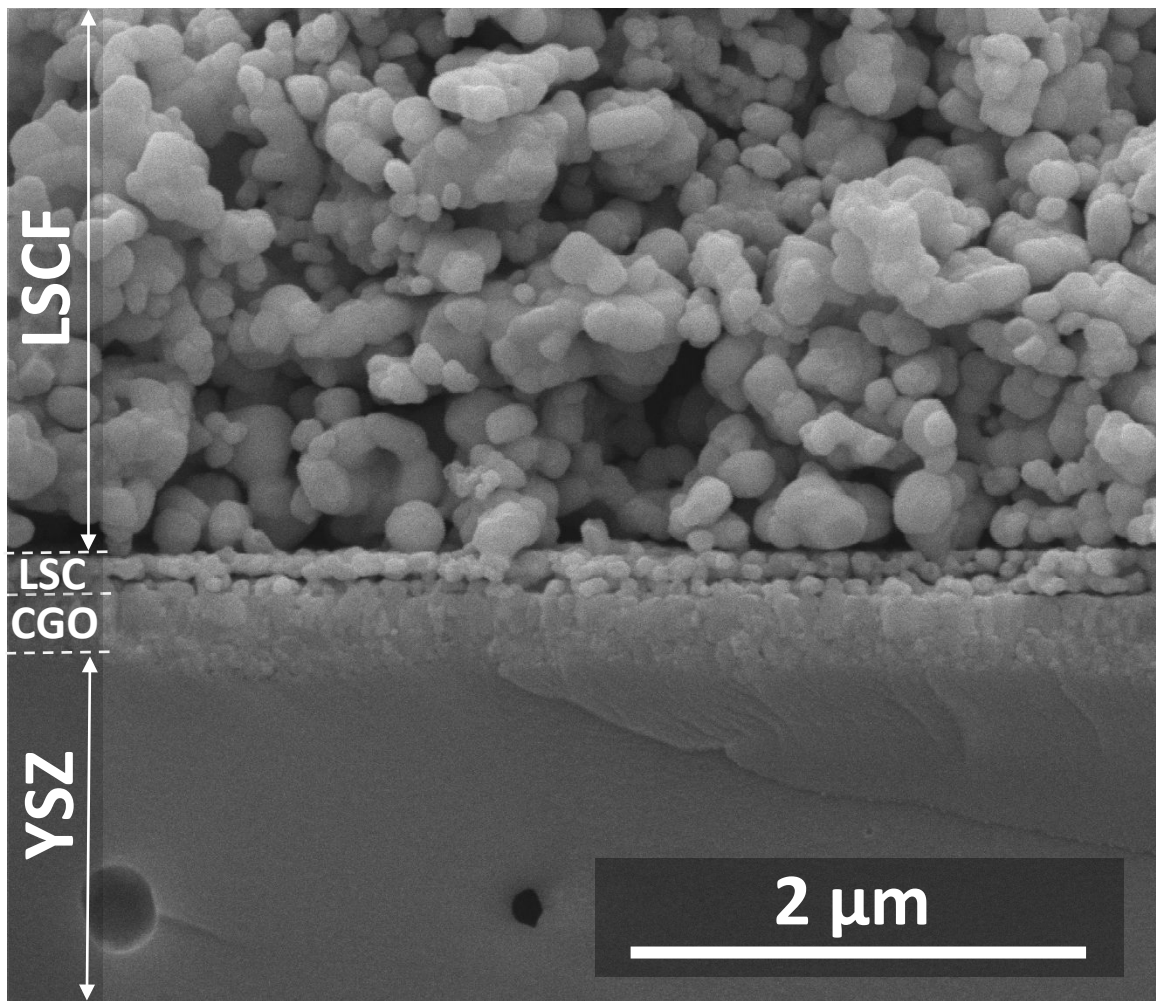


**Figure S1.** Cross-section SEM images of electrode-electrolyte interface microstructure annealed at A) 600°C, B) 700°C, C) 800°C, D) 900°C for 2h.



**Figure S2.** DRT analysis results measured at 600°C, 550°C and 500°C for reference LSCF electrode annealed at 1050°C for 2h.





**Figure S3.** SEM fracture image of electrode-electrolyte interface of anode supported fuel cell with LSC interlayer after 1000h aging at 700°C under high load.

## 5. PODSUMOWANIE

Niniejsza rozprawa przedstawia prace badawcze w kierunku zastosowania metody pirolizy aerozolowej do wytwarzania ceramicznych warstw funkcjonalnych dla zastosowań w tlenkowych ogniwach paliwowych SOFC. W pracy zbadano trzy potencjalne zastosowania metody: do wytwarzania powłok ochronnych dla stalowych interkonektorów, bariery dyfuzyjnej pomiędzy elektrodą tlenową i elektrolitem oraz warstw funkcjonalnych katody wspomagających reakcję redukcji tlenu. Przeprowadzone eksperymenty udowodniły, że możliwe jest utrzymanie wysokiej wydajności ogniw paliwowych w średniotemperaturowym zakresie temperatur poprzez zastosowanie warstw ceramicznych wytwarzanych metodą pirolizy aerozolowej. Wytworzone materiały okazały się spełniać wymagania stawiane materiałom wyżej wymienionych zastosowań. Ponadto wykorzystanie metody pirolizy pozwoliło obniżyć temperaturę wytwarzania warstw i pozwoliło otrzymywać materiały o strukturze nanokrystalicznej. Miniaturyzacja cech mikrostruktury okazała się kluczowa w celu poprawy wydajności elektrokatalitycznej materiałów używanych na interfejsie elektroda tlenowa - elektrolit, a warstwy stosowane jako powłoki ochronne były gęste i doskonale przylegały do stalowego podłoża, bez konieczności wysokotemperaturowego spiekania.

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej udowadniają tezy postawione w rozdziale 1, a mianowicie technika pirolizy aerozolowej może być interesującą alternatywą dla konwencjonalnych technik osadzania warstw w celu przygotowania gęstych warstw barierowych CGO, których parametry gęstości mocy i rezystancji polaryzacyjnej przewyższają wartości osiągnięte przez tlenkowe ogniwa paliwowe z warstwami otrzymywanymi metodami tradycyjnymi jak sitodruk czy napyłanie zawiesiny proszku ceramicznego. Dodatkowo udowodniono, że możliwa jest długoterminowa poprawa wydajności elektrochemicznej ogniw SOFC poprzez zastosowanie aktywnej warstwy katodowej wytwarzanej metodą pirolizy aerozolowej, której parametry elektrochemiczne można dostroić poprzez odpowiednią obróbkę cieplną po naniesieniu. Tym samym obie tezy badawcze zostały potwierdzone. Charakter przeprowadzonych badań zwraca uwagę na korzyści płynące z zastosowania metody pirolizy aerozolowej, ale również wskazuje na ograniczenia metody jak i również ograniczenia występujące z uwagi na użyte materiały.

Wciąż jest jeszcze wiele możliwości prowadzenia prac badawczych z wykorzystaniem metody pirolizy aerozolowej ze względu na pojawianie się nowych bardziej wydajnych materiałów oraz nowych koncepcji modyfikacji dotychczas wykorzystywanych materiałów. Ponadto zainteresowanie technologią ogniw paliwowych zaczyna wkraczać w fazę komercjalizacji na masową skalę, a prowadzone prace badawcze pod kątem optymalizacji procesu wytwarzania ogniw będą zyskiwać na atrakcyjności w środowisku rozwijających się firm produkujących stopy ogniw paliwowych celem szukania oszczędności. Metoda pirolizy aerozolowej z uwagi na swoją prostotę, niski koszt i łatwą skalowalność może znaleźć zastosowanie w dziedzinie energetyki niskoemisyjnej.

## 6. LISTA OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH I DOROBEK PUBLIKACYJNY DOKTORANTA

### Doświadczenie zawodowe:

#### **11.2020r. – obecnie**

Politechnika Gdańska, Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Laboratorium Materiałów Funkcjonalnych.

Projekt Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (POIR.01.01-00-1439/20-00)  
"Innowacyjny mikrokogenerator (mCHP) o zwiększonej sprawności uzyskanej poprzez zastosowanie opatentowanego dwustronnego stałotlenkowego ogniwa paliwowego (DFC) o skróconym czasie rozruchu"

#### **10.2018r. – 06.2022r.**

Politechnika Gdańska, Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Laboratorium Materiałów Funkcjonalnych.

Projekt Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (POIR.04.04.00-00-42E9/17-00)

"Nanocrystalline ceramic materials for efficient electrochemical energy conversion"

#### **06.2019r. - 12.2019r.**

Politechnika Gdańska, Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Laboratorium Materiałów Funkcjonalnych

Projekt Narodowego Centrum Nauki (2018/02/X/ST5/01878)

"Preparation and characterization of thin film multicomponent oxides"

#### **09.2017r. - 09.2019r.**

Politechnika Gdańska, Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Laboratorium Materiałów Funkcjonalnych

Projekt Narodowego Centrum Nauki (2016/23/N/ST8/01249)

"MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> deposited by spray pyrolysis as a protective layer for stainless steel interconnectors"

#### **09.2017r. - 02.2018r.**

Politechnika Gdańska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Katedra Fizyki Ciała Stałego

Projekt Narodowego Centrum Nauki (2015/17/N/ST5/02813)

"Structural properties and ionic conduction mechanisms in doped ABO<sub>4</sub> oxides"

#### **09. 2016r. - 06.2019r.**

Politechnika Gdańska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Katedra Fizyki Ciała Stałego

Projekt Narodowego Centrum Nauki (2015/19/D/ST8/02783)

"New fuel electrodes for oxide electrolyzers used for the production of syngas"

### Staże zagraniczne:

#### **01.09-30.11.2021r. (3 miesiące)**

Technical University of Denmark (DTU), Department of Energy Conversion and Storage (DTU Energy)



### **Własne projekty badawcze:**

“Nanocrystalline high-entropy spinel oxide films: the influence of electron configuration and crystallographic position of cations on physicochemical properties” PRELUDIUM 18, Narodowe Centrum Nauki, 2019/35/N/ST5/01796. Czas trwania: 07.2020r. – 07.2023r.

### **Konferencje naukowe:**

15<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, 19-22 Kwiecień 2023, Dubrovnik, Chorwacja

**Prezentacja ustna:** „Boosting electrocatalytic performance of SOFC cathodes through microstructure modification”

23rd International Conference on Solid State Ionics, 17-22 Lipiec 2022, Boston, Stany Zjednoczone

**Prezentacja ustna:** „Transition Metals High-Entropy Spinel Oxides Prepared by Spray Pyrolysis Technique - Microstructural and Electrical Investigations of Thin Films”

14th European SOFC & SOE Forum - Technology and Applications, 20-23 października 2020, Lucerne, Switzerland – konferencja wirtualna

**Prezentacja ustna:** „Nanocrystalline  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$  oxygen electrodes fabricated by spray pyrolysis for solid oxide cells operating at intermediate temperatures.”

44th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 26-31 Stycznia 2020, Daytona Beach, USA

**Prezentacja ustna:** „Electrocatalytically active cathode interlayers for IT-SOFC prepared by spray pyrolysis.”

16th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 8-13 Wrzesień 2019, Kyoto, Japan

**Prezentacja ustna:** „Evaluation of Praseodymium and Gadolinium Doped Ceria as a Possible Barrier Layer Material for Solid Oxide Cells.”

13th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials NANOSMAT, 11-14 Wrzesień 2018, Gdańsk, Polska

**Prezentacja ustna:** „Ex-solution of transition metal nanoparticles in doped  $SrTiO_3$  perovskite fuel electrodes”

## Dorobek publikacyjny w czasopismach z listy JCR:

1. **B. Kamecki**, J. Karczewski, G. Cempura, P. Jasiński, S. Molin, "Evaluation of structural and electrical properties of multicomponent spinel oxide thin films deposited via spray pyrolysis technique" *Materials Characterization* (2023)
2. M. J. Reddy, **B. Kamecki**, B. Talic, E. Zanchi, F. Smeacetto, J. S. Hardy, J. P. Choi, Ł. Mazur, R. Vasßen, S. N. Basu, T. Brylewski, J.-E. Svensson, J. Froitzheim, „Experimental review of the performances of protective coatings for interconnects in solid oxide fuel cells” *Journal of Power Sources* (2023)
3. **B. Kamecki**, G. Cempura, P. Jasiński, S.-F. Wang, S. Molin "Tuning Electrochemical Performance by Microstructural Optimization of the Nanocrystalline Functional Oxygen Electrode Layer for Solid Oxide Cells" *ACS Applied Materials & Interfaces* (2022)
4. B. Lemieszek, J. Ignaczak, **B. Kamecki**, J. Karczewski, MB. Mogensen, S. Molin, P. Jasiński, "Electrolytic deposition of reactive element thin films on Crofer 22 APU and evaluation of the resulting high-temperature corrosion protection properties at 700° C–900° C" *International Journal of Hydrogen Energy* (2022)
5. K. Cysewska, M. Zając, M. Łapiński, J. Karczewski, M. Rybarczyk, **B. Kamecki**, P. Jasiński, S. Molin "The Effect of Cobalt Incorporation into Nickel–Iron Oxide/(oxy) hydroxide Catalyst on Electrocatalytic Performance Toward Oxygen Evolution Reaction" *Energy Technology* (2021)
6. E. Zanchi, J. Ignaczak, **B. Kamecki**, P. Jasiński, S. Molin, AR. Boccaccini F. Smeacetto „Manganese Cobalt-Based Spinel Coatings Processed by Electro-Phoretic Deposition Method: The Influence of Sintering on Degradation Issues of Solid Oxide Cell Oxygen Electrodes at 750 °C” *Materials* (2021)
7. **B. Kamecki**, J. Karczewski, P. Jasiński, S. Molin „Improvement of Oxygen Electrode Performance of Intermediate Temperature Solid Oxide Cells by Spray Pyrolysis Deposited Active Layers” *Advanced Materials Interfaces* (2021)
8. S. Molin, J. Karczewski, **B. Kamecki**, A. Mroziński, S.-F. Wang, P. Jasiński, "Processing of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2.5}$  barrier layers for solid oxide cells: The effect of preparation method and thickness on the interdiffusion and electrochemical performance" *Journal of the European Ceramic Society* (2020)
9. **B. Kamecki**, J. Karczewski, H. Abdoli, M. Chen, G. Jasiński, P. Jasiński, S. Molin "Deposition and Electrical and Structural Properties of  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$  Thin Films for Application in High-Temperature Electrochemical Cells" *Journal of Electronic Materials* (2019)
10. A. Mroziński, S. Molin, J. Karczewski, **B. Kamecki**, P. Jasiński "The Influence of Iron Doping on Performance of  $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3.5}$  Perovskite Oxygen Electrode for SOFC" *ECS Transactions* (2019)
11. **B. Kamecki**, J. Karczewski, P. Jasiński, S. Molin „Evaluation of Praseodymium and Gadolinium Doped Ceria as a Possible Barrier Layer Material for Solid Oxide Cells” *ECS Transactions* (2019)
12. **B. Kamecki**, T. Miruszewski, K. Górnicka, T. Klimczuk, J. Karczewski „Characterization methods of nickel nano-particles obtained by the ex-solution process on the surface of Pr, Ni-doped  $SrTiO_3$  perovskite ceramics” *Springer Nature Applied Sciences* (2019)
13. **B. Kamecki**, J. Karczewski, T. Miruszewski, G. Jasiński, D. Szymczewska, P. Jasiński, S. Molin „Low temperature deposition of dense  $MnCo_2O_4$  protective coatings for steel interconnects of Solid Oxide Cells” *Journal of the European Ceramic Society* (2018)
14. S. Wachowski, **B. Kamecki**, P. Winiarz, K. Dzierzgowski, M. Jurkowski, J. Dzisevič, A. Mielewczyk-Gryń, M. Gazda „Fabrication and Structural Properties of  $LaNb_{1-x}As_xO_4$  Ceramics” *Chemistry Select* (2019)
15. S. Wachowski, **B. Kamecki**, P. Winiarz, K. Dzierzgowski, A. Mielewczyk-Gryń, M. Gazda „Tailoring structural properties of lanthanum orthoniobates through anisovalent substitution on the Nb-site” *Inorganic Chemistry Frontiers* (2018)
16. **B. Kamecki**, T. Miruszewski, J. Karczewski „Structural and electrical transport properties of Pr-doped  $SrTi_{0.93}Co_{0.07}O_{3.5}$  a novel SOEC fuel electrode materials” *Journal of Electroceramics* (2018)
17. T. Miruszewski, **B. Kamecki**, M. Łapiński, J. Karczewski „Fabrication, structural and electrical properties of  $Sr(V,Nb)O_{3.5}$  perovskite materials” *Materials Chemistry and Physics* (2018)
18. A. Łącz, Ł. Łańcucki, R. Lach, **B. Kamecki**, E. Drożdż „Structural and electrical properties of Cr-doped  $SrTiO_3$  porous materials” *International Journal of Hydrogen Energy* (2018)

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei, D. Hissel, Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 146 (2021) 111180. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111180>.
- [2] International Energy Agency, *Net Zero by 2050 A Roadmap for the Global Energy Sector*, 2021. <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>
- [3] A. Pareek, R. Dom, J. Gupta, J. Chandran, V. Adepu, P.H. Borse, Insights into renewable hydrogen energy: Recent advances and prospects, *Mater. Sci. Energy Technol.* 3 (2020) 319–327. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.12.002>.
- [4] International Energy Agency, *The Future of Hydrogen: Seizing today's opportunities*, 2019. <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
- [5] International Energy Agency, *Global Hydrogen Review 2021*, 2021. <https://doi.org/10.1787/39351842-en>.
- [6] B. Yang, Y. Li, J. Li, H. Shu, X. Zhao, Y. Ren, Q. Li, *Comprehensive summary of solid oxide fuel cell control: a state-of-the-art review*, Springer Nature Singapore, 2022. <https://doi.org/10.1186/s41601-022-00251-0>.
- [7] A. Choudhury, H. Chandra, A. Arora, Application of solid oxide fuel cell technology for power generation - A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 20 (2013) 430–442. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.031>.
- [8] E.D. Wachsman, K.T. Lee, Lowering the temperature of solid oxide fuel cells, *Science.* 334 (2011) 935–939. <https://doi.org/10.1126/science.1204090>.
- [9] Z. Gao, L. V. Mogni, E.C. Miller, J.G. Railsback, S.A. Barnett, A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1602–1644. <https://doi.org/10.1039/c5ee03858h>.
- [10] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics.* 131 (2000) 79–96. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00624-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00624-X).
- [11] S. Molin, *Tlenkowe ogniwa paliwowe ze stalowym interkonektorem*, Politechnika Gdańska, 2011.
- [12] D. Szymczewska, *Wytwarzanie cienkich warstw dla tlenkowych ogniw paliwowych metodą pirolizy aerozolowej*, Politechnika Gdańska, 2018.
- [13] W.R. Grove, XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum, London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 14 (1839) 127–130. <https://doi.org/10.1080/14786443908649684>.
- [14] W. Nernst, Material for Electric-Lamp Glowers, United States Pat. Off. 685 (1901) 730. <https://patents.google.com/patent/US685730A/en>.
- [15] K. Huang, J.B. Goodenough, Introduction to solid oxide fuel cells (SOFCs), *Solid Oxide Fuel Cell Technol.* (2009) 1–9. <https://doi.org/10.1533/9781845696511.1>.
- [16] K. Kendall, M. Kendall, K. Kendall, *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410453-2.00010-5>.
- [17] W. Winkler, *Thermodynamics*, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410453-2.00003-8>.

- [18] K. Huang, J.B. Goodenough, Thermodynamics of the solid oxide fuel cell (SOFC), *Solid Oxide Fuel Cell Technol.* (2009) 10–22. <https://doi.org/10.1533/9781845696511.10>.
- [19] S.J. Cooper, N.P. Brandon, *An Introduction to Solid Oxide Fuel Cell Materials, Technology and Applications*, Elsevier Ltd, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101102-7.00001-5>.
- [20] S.M. Haile, Fuel cell materials and components, *Acta Mater.* 51 (2003) 5981–6000. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.004>.
- [21] A.J. Jacobson, Materials for solid oxide fuel cells, *Chem. Mater.* 22 (2010) 660–674. <https://doi.org/10.1021/cm902640j>.
- [22] S. Zarabi Golkhatmi, M.I. Asghar, P.D. Lund, A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 161 (2022) 112339. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112339>.
- [23] A. Atkinson, *Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes-Factors Influencing Lifetime*, Elsevier Ltd, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101102-7.00002-7>.
- [24] Y. Zhang, R. Knibbe, J. Sunarso, Y. Zhong, W. Zhou, Z. Shao, Z. Zhu, Recent Progress on Advanced Materials for Solid-Oxide Fuel Cells Operating Below 500 °C, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1700132. <https://doi.org/10.1002/adma.201700132>.
- [25] A. Bogicevic, C. Wolverton, Nature and strength of defect interactions in cubic stabilized zirconia, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 67 (2003) 1–13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.024106>.
- [26] J.A. Kilner, J. Druce, T. Ishihara, *Electrolytes*, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410453-2.00004-X>.
- [27] J. Zhang, C. Lenser, N.H. Menzler, O. Guillon, Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500 °C, *Solid State Ionics.* 344 (2020) 115138. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115138>.
- [28] A. Kumar, A. Jaiswal, M. Sanbui, S. Omar, Oxygen-ion conduction in scandia-stabilized zirconia-ceria solid electrolyte ( $x\text{Sc}_2\text{O}_3-1\text{CeO}_2-(99-x)\text{ZrO}_2$ ,  $5 \leq x \leq 11$ ), *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 659–668. <https://doi.org/10.1111/jace.14595>.
- [29] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ionics.* 129 (2000) 63–94. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00318-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00318-5).
- [30] D.A. Andersson, S.I. Simak, N. V. Skorodumova, I.A. Abrikosov, B. Johansson, Optimization of ionic conductivity in doped ceria, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103 (2006) 3518–3521. <https://doi.org/10.1073/pnas.0509537103>.
- [31] N. Jaiswal, K. Tanwar, R. Suman, D. Kumar, S. Uppadhya, O. Parkash, A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.* 781 (2019) 984–1005. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.015>.
- [32] G.C. Kostogloudis, G. Tsiniarakis, C. Ftikos, Chemical reactivity of perovskite oxide SOFC cathodes and yttria stabilized zirconia, *Solid State Ionics.* 135 (2000) 529–535. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00433-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00433-1).
- [33] R. Knibbe, J. Hjelm, M. Menon, N. Pryds, M. Søgaard, H.J. Wang, K. Neufeld, Cathode-electrolyte interfaces with CGO barrier layers in SOFC, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2877–2883. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03763.x>.

- [34] S. Uhlenbruck, N. Jordan, D. Sebold, H.P. Buchkremer, V.A.C. Haanappel, D. Stöver, Thin film coating technologies of (Ce,Gd)O<sub>2</sub>-δ interlayers for application in ceramic high-temperature fuel cells, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 4053–4060. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.10.127>.
- [35] J.H. Lee, H. Moon, H.W. Lee, J. Kim, J.D. Kim, K.H. Yoon, Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet, *Solid State Ionics*. 148 (2002) 15–26. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00050-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00050-4).
- [36] M. Cassidy, P.A. Connor, J.T.S. Irvine, C.D. Savaniu, Anodes, High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells 21st Century Fundam. Des. Appl. (2015) 133–160. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410453-2.00005-1>.
- [37] W. Wang, C. Su, Y. Wu, R. Ran, Z. Shao, Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels, *Chem. Rev.* 113 (2013) 8104–8151. <https://doi.org/10.1021/cr300491e>.
- [38] Y. Zhang, J.D. Nicholas, J.E. Soc, Y. Zhang, Updating the Notion that Poor Cathode Performance Typically Dominates Overall Solid Oxide Fuel Cell Response Updating the Notion that Poor Cathode Performance Typically Dominates Overall Solid Oxide Fuel Cell Response, (2021). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abcd21>.
- [39] R. Barfod, A. Hagen, S. Ramousse, P. V Hendriksen, M. Mogensen, Break Down of Losses in Thin Electrolyte SOFCs, (2006) 141–145. <https://doi.org/10.1002/fuce.200500113>.
- [40] G. Carollo, A. Garbujo, A. Bedon, D. Ferri, M.M. Natile, A. Glisenti, Cu/CGO cermet based electrodes for Symmetric and Reversible Solid Oxide Fuel Cells, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 13652–13658. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.201>.
- [41] C. Sun, U. Stimming, Recent anode advances in solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*. 171 (2007) 247–260. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.086>.
- [42] O.A. Marina, N.L. Canfield, J.W. Stevenson, Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate, *Solid State Ionics*. 149 (2002) 21–28. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00140-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00140-6).
- [43] S. Tao, J.T.S. Irvine, Synthesis and Characterization of (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>, a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A252. <https://doi.org/10.1149/1.1639161>.
- [44] S.P. Jiang, A review of wet impregnation - An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. Eng. A*. 418 (2006) 199–210. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.11.052>.
- [45] J.T.S. Irvine, D. Neagu, M.C. Verbraeken, C. Chatzichristodoulou, C. Graves, M.B. Mogensen, Evolution of the electrochemical interface in high-temperature fuel cells and electrolyzers, *Nat. Energy*. 1 (2016) 1–13. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2015.14>.
- [46] D. Neagu, G. Tsekouras, D.N. Miller, H. Ménard, J.T.S. Irvine, In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry, *Nat. Chem.* 5 (2013) 916–923. <https://doi.org/10.1038/nchem.1773>.
- [47] J. Fleig, Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Polarization Mechanisms and Modeling of the Electrochemical Performance, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 361–382. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.093258>.





- [48] A. Hauch, R. Küngas, P. Blennow, A.B. Hansen, J.B. Hansen, B. V. Mathiesen, M.B. Mogensen, Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis, *Science*. 370 (2020). <https://doi.org/10.1126/science.aba6118>.
- [49] L. dos Santos-Gómez, J. Zamudio-García, J.M. Porrás-Vázquez, E.R. Losilla, D. Marrero-López, Recent progress in nanostructured electrodes for solid oxide fuel cells deposited by spray pyrolysis, *J. Power Sources*. 507 (2021) 230277. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230277>.
- [50] S.P. Jiang, Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: A review, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2966-6>.
- [51] F.S. da Silva, T.M. de Souza, Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 26020–26036. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.105>.
- [52] C. Sun, R. Hui, J. Roller, Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 1125–1144. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0932-0>.
- [53] J. Fleig, J. Maier, The polarization of mixed conducting SOFC cathodes: Effects of surface reaction coefficient, ionic conductivity and geometry, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1343–1347. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00561-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00561-2).
- [54] A. Esquirol, N.P. Brandon, J.A. Kilner, M. Mogensen, Electrochemical Characterization of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1847. <https://doi.org/10.1149/1.1799391>.
- [55] D. Ding, X. Li, S.Y. Lai, K. Gerdes, M. Liu, Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 552–575. <https://doi.org/10.1039/c3ee42926a>.
- [56] J.M. Vohs, R.J. Gorte, High-performance SOFC cathodes prepared by infiltration, *Adv. Mater.* 21 (2009) 943–956. <https://doi.org/10.1002/adma.200802428>.
- [57] S. Molin, A. Chrzan, J. Karczewski, D. Szymczewska, P. Jasinski, the Role of Thin Functional Layers in Solid Oxide Fuel Cells, *Electrochim. Acta.* 204 (2016) 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.075>.
- [58] M. Liu, Equivalent Circuit Approximation to Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes in Solid-State Cells, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 142–154. <https://doi.org/10.1149/1.1838227>.
- [59] S.B. Adler, Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes, *Solid State Ionics*. 135 (2000) 603–612. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00423-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00423-9).
- [60] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. Eng. A*. 348 (2003) 227–243. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00736-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00736-0).
- [61] J.W. Fergus, Metallic interconnects for solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. Eng. A*. 397 (2005) 271–283. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.02.047>.
- [62] X. Montero, N. Jordán, J. Pirón-Abellán, F. Tietz, D. Stöver, M. Cassir, I. Villarreal, Spinel and Perovskite Protection Layers Between Crofer22APU and La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> Cathode Materials for SOFC Interconnects, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B188. <https://doi.org/10.1149/1.3025914>.

- [63] K. Wang, Y. Liu, J.W. Fergus, Interactions between SOFC interconnect coating materials and chromia, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 4490–4495. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04749.x>.
- [64] A.M. Dayaghi, M. Askari, H. Rashtchi, P. Gannon, Fabrication and high-temperature corrosion of sol-gel Mn/Co oxide spinel coating on AISI 430, *Surf. Coatings Technol.* 223 (2013) 110–114. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.041>.
- [65] S.R. Akanda, M.E. Walter, N.J. Kidner, M.M. Seabaugh, Lifetime prediction for manganese cobalt spinel oxide coatings on metallic interconnects, *Thin Solid Films.* 565 (2014) 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.06.021>.
- [66] Y.Z. Hu, S.W. Yao, C.X. Li, C.J. Li, S.L. Zhang, Influence of pre-reduction on microstructure homogeneity and electrical properties of APS Mn<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> coatings for SOFC interconnects, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 27241–27253. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.073>.
- [67] B. Talic, S. Molin, K. Wiik, P.V. Hendriksen, H.L. Lein, Comparison of iron and copper doped manganese cobalt spinel oxides as protective coatings for solid oxide fuel cell interconnects, *J. Power Sources.* 372 (2017) 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.060>.
- [68] T. Brylewski, W. Kucza, A. Adamczyk, A. Kruk, M. Stygar, M. Bobruk, J. Dąbrowa, Microstructure and electrical properties of Mn<sub>1+x</sub>Co<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1.5) spinels synthesized using EDTA-gel processes, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13873–13882. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.106>.
- [69] H. Bordeneuve, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, R. Smith, E. Suard, A. Rousset, Structural variations and cation distributions in Mn<sub>3-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 3) dense ceramics using neutron diffraction data, *Solid State Sci.* 12 (2010) 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.11.018>.
- [70] H. Bordeneuve, S. Guillemet-Fritsch, A. Rousset, S. Schuurman, V. Poulain, Structure and electrical properties of single-phase cobalt manganese oxide spinels Mn<sub>3-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>4</sub> sintered classically and by spark plasma sintering (SPS), *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 396–401. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.11.004>.
- [71] P. Lesani, A. Babaei, A. Ataie, E. Mostafavi, Nanostructured MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized via co-precipitation method for SOFC interconnect application, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 20640–20649. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.216>.
- [72] Y. Zhenguo, L. Xiao-Hong, G.D. Maupin, S. Prabhakar, S.P. Simner, J.W. Stevenson, X. Guan-Guang, Z. Xiaodong, Properties of (Mn,Co) <sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel protection layers for SOFC interconnects, in: N.P.B.A.W.E. Lara-Curzio (Ed.), *Adv. Solid Oxide Fuel Cells II. A Collect. Pap. Present. 30th Int. Conf. Adv. Ceram. Compos., II, 2006*: pp. 231–240. <https://doi.org/10.1002/9780470291337.ch23>.
- [73] T. Setoguchi, M. Sawano, K. Eguchi, H. Arai, Application of the stabilized zirconia thin film prepared by spray pyrolysis method to SOFC, *Solid State Ionics.* 40–41 (1990) 502–505. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(90\)90390-D](https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90390-D).
- [74] P. Bohac, L. Gauckler, Chemical spray deposition of YSZ and GCO solid electrolyte films, *Solid State Ionics.* 119 (1999) 317–321. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00521-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00521-9).

- [75] B. Scherrer, A. Rossi, J. Martynczuk, M.D. Rossell, A. Bieberle-Hütter, J.L.M. Rupp, R. Erni, L.J. Gauckler, Impact of substrate material and annealing conditions on the microstructure and chemistry of yttria-stabilized-zirconia thin films, *J. Power Sources*. 196 (2011) 7372–7382. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.077>.
- [76] O. Wilhelm, S.E. Pratsinis, D. Perednis, L.J. Gauckler, Electro spray and pressurized spray deposition of yttria-stabilized zirconia films, *Thin Solid Films*. 479 (2005) 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.206>.
- [77] J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler, Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 2513–2518. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.033>.
- [78] J.L.M. Rupp, A. Infortuna, L.J. Gauckler, Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics, *Acta Mater*. 54 (2006) 1721–1730. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.032>.
- [79] J.L.M. Rupp, T. Drobek, A. Rossi, L.J. Gauckler, Chemical analysis of spray pyrolysis gadolinia-doped ceria electrolyte thin films for solid oxide fuel cells, *Chem. Mater*. 19 (2007) 1134–1142. <https://doi.org/10.1021/cm061449f>.
- [80] D. Beckel, U.P. Muecke, T. Gyger, G. Florey, A. Infortuna, L.J. Gauckler, Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis, *Solid State Ionics*. 178 (2007) 407–415. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.01.019>.
- [81] D. Beckel, A. Dubach, A.N. Grundy, A. Infortuna, L.J. Gauckler, Solid-state dewetting of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$  thin films during annealing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.004>.
- [82] D. Beckel, A. Dubach, A.R. Studart, L.J. Gauckler, Spray pyrolysis of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  thin film cathodes, *J. Electroceramics*. 16 (2006) 221–228. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-6971-3>.
- [83] D. Perednis, O. Wilhelm, S.E. Pratsinis, L.J. Gauckler, Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis, *Thin Solid Films*. 474 (2005) 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.014>.
- [84] N.I. Karageorgakis, A. Heel, T. Graule, L.J. Gauckler, Flame spray deposition of nanocrystalline dense  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  thin films: Deposition mechanism and microstructural characterization, *Solid State Ionics*. 192 (2011) 464–471. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.04.030>.
- [85] D. Perednis, L.J. Gauckler, Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis, *J. Electroceramics*. 14 (2005) 103–111.
- [86] B. Scherrer, J. Martynczuk, H. Galinski, J.G. Grolig, S. Binder, A. Bieberle-Hütter, J.L.M. Rupp, M. Prestat, L.J. Gauckler, Microstructures of YSZ and CGO thin films deposited by spray pyrolysis: Influence of processing parameters on the porosity, *Adv. Funct. Mater*. 22 (2012) 3509–3518. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200454>.
- [87] N.I. Khamidy, J. Laurencin, E. Djurado, Improving the electrochemical performance of  $\text{LaPrNiO}_{4+\delta}$  as an oxygen electrode for intermediate temperature solid oxide cells by varying the architectural design, *J. Electroanal. Chem.* 849 (2019) 113373. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113373>.
- [88] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, Initial stages in zirconia coatings using ESD, *Chem. Mater*. 17 (2005) 902–910. <https://doi.org/10.1021/cm048341p>.

- [89] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, Zirconia coatings deposited by electrostatic spray deposition A chemical approach, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 1451–1460. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.027>.
- [90] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, Influence of the process parameters on the ESD synthesis of thin film YSZ electrolytes, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 1981–1984. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.05.052>.
- [91] R.K. Sharma, M. Burriel, L. Dessemond, J.M. Bassat, E. Djurado, Design of interfaces in efficient  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = La, Pr) cathodes for SOFC applications, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 12451–12462. <https://doi.org/10.1039/c6ta04845e>.
- [92] R.K. Sharma, S.K. Cheah, M. Burriel, L. Dessemond, J.M. Bassat, E. Djurado, Design of  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  SOFC cathodes: a compromise between electrochemical performance and thermodynamic stability, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 1120–1132. <https://doi.org/10.1039/c6ta08011a>.
- [93] R.K. Sharma, N.I. Khamidy, L. Rapenne, F. Charlot, H. Moussaoui, J. Laurencin, E. Djurado, Highly efficient architected  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  oxygen electrode for solid oxide fuel cell, *J. Power Sources*. 419 (2019) 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.077>.
- [94] Özden Çelikbilek, D. Jauffrès, E. Siebert, L. Dessemond, M. Burriel, C.L. Martin, E. Djurado, Rational design of hierarchically nanostructured electrodes for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*. 333 (2016) 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.156>.
- [95] E. Djurado, R.K. Sharma, O. Celikbilek, N.I. Khamidy, L. Yefsah, J. Laurencin, Innovative architectural oxygen electrodes for solid oxide cells using electrostatic spray deposition, in: 15th Eur. SOFC & SOE Forum 2022, Lucerne, Switzerland, 2022. <https://hal.univ-grenoble-alpes.fr/hal-03661905>.
- [96] L. dos Santos-Gómez, J.M. Porrás-Vázquez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, E.R. Losilla, D. Marrero-López, A novel multilaminated composite cathode for solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 45 (2019) 18124–18127. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.296>.
- [97] V. Zapata-Ramírez, L. Dos Santos-Gómez, G.C. Mather, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, Enhanced Intermediate-Temperature Electrochemical Performance of Air Electrodes for Solid Oxide Cells with Spray-Pyrolyzed Active Layers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 10571–10578. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22966>.
- [98] D. Marrero-López, L. Dos Santos-Gómez, J. Canales-Vázquez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, Stability and performance of nanostructured  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  cathodes deposited by spray-pyrolysis, *Electrochim. Acta*. 134 (2014) 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.154>.
- [99] L. dos Santos-Gómez, J. Zamudio-García, J.M. Porrás-Vázquez, E.R. Losilla, D. Marrero-López, Highly efficient  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  -  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  nanocomposite cathodes for solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 44 (2018) 4961–4966. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.089>.
- [100] L. dos Santos-Gómez, J.M. Porrás-Vázquez, E.R. Losilla, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, D. Marrero-López, Stability and performance of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\Delta}$  nanostructured cathodes with  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  surface coating, *J. Power Sources*. 347 (2017) 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.045>.

- [101] L. Dos Santos-Gómez, J.M. Porras-Vázquez, E.R. Losilla, D. Marrero-López, Improving the efficiency of layered perovskite cathodes by microstructural optimization, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 7896–7904. <https://doi.org/10.1039/c6ta10946b>.
- [102] S.S. Shin, J.H. Kim, G. Li, S.Y. Lee, J.W. Son, H. Kim, M. Choi, A highly activated and integrated nanoscale interlayer of cathodes in low-temperature solid oxide fuel cells via precursor-solution electrospray method, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 4476–4483. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.143>.
- [103] L. Zhang, L. Zhu, A. V. Virkar, Nanostructured Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells by a Solution Spray-Coating Process, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F1358–F1365. <https://doi.org/10.1149/2.0541613jes>.
- [104] S. Suda, S. Takahashi, M. Kawano, H. Yoshida, T. Inagaki, Effects of atomization conditions on morphology and SOFC anode performance of spray pyrolyzed NiO-Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> composite particles, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 1219–1225. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.05.012>.
- [105] Y. Xie, R. Neagu, C.-S. Hsu, X. Zhang, C. Decès-Petit, Spray Pyrolysis Deposition of Electrolyte and Anode for Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B407. <https://doi.org/10.1149/1.2840468>.
- [106] L. Liu, G.Y. Kim, A.C. Hillier, A. Chandra, Microstructural and electrochemical impedance study of nickel-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> anodes for solid oxide fuel cells fabricated by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Power Sources*. 196 (2011) 3026–3032. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.117>.
- [107] L. Liu, G.Y. Kim, A. Chandra, Fabrication of solid oxide fuel cell anode electrode by spray pyrolysis, *J. Power Sources*. 195 (2010) 7046–7053. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.083>.
- [108] U.P. Muecke, N. Luechinger, L. Schlagenhauf, L.J. Gauckler, Initial stages of deposition and film formation during spray pyrolysis - Nickel oxide, cerium gadolinium oxide and mixtures thereof, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 1522–1529. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.08.115>.
- [109] D. Szymczewska, A. Chrzan, J. Karczewski, S. Molin, P. Jasinski, Spray pyrolysis of doped-ceria barrier layers for solid oxide fuel cells, *Surf. Coatings Technol.* 313 (2017) 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.066>.
- [110] D. Szymczewska, J. Karczewski, A. Chrzan, P. Jasinski, CGO as a barrier layer between LSCF electrodes and YSZ electrolyte fabricated by spray pyrolysis for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*. 302 (2017) 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.008>.
- [111] A. Chrzan, J. Karczewski, M. Gazda, D. Szymczewska, P. Jasinski, Investigation of thin perovskite layers between cathode and doped ceria used as buffer layer in solid oxide fuel cells, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2015) 1807–1815. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2815-x>.
- [112] S. Molin, P.Z. Jasinski, Improved performance of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> solid oxide fuel cell cathode by application of a thin interface cathode functional layer, *Mater. Lett.* 189 (2017) 252–255. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.101>.
- [113] D. Szymczewska, S. Molin, P. Hendriksen, P. Jasiński, Microstructure and Electrical Properties of Fe,Cu Substituted (Co,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thin Films, *Crystals*. (2017). <https://doi.org/10.3390/cryst7070185>.

- [114] B. Kamecki, J. Karczewski, T. Miruszewski, G. Jasiński, D. Szymczewska, P. Jasiński, S. Molin, Low temperature deposition of dense MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> protective coatings for steel interconnects of solid oxide cells, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 4576–4579. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.042>.
- [115] B. Kamecki, J. Karczewski, P. Jasiński, S. Molin, Evaluation of praseodymium and gadolinium doped ceria as a possible barrier layer material for solid oxide cells, *ECS Trans.* 91 (2019) 1165–1172. <https://doi.org/10.1149/09101.1165ecst>.
- [116] A.L. Patterson, The scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [117] B. Kamecki, G. Cempura, P. Jasiński, S.F. Wang, S. Molin, Tuning Electrochemical Performance by Microstructural Optimization of the Nanocrystalline Functional Oxygen Electrode Layer for Solid Oxide Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2022). <https://doi.org/10.1021/acsmi.2c18951>.
- [118] T.H. Wan, M. Saccoccio, C. Chen, F. Ciucci, Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools, *Electrochim. Acta.* 184 (2015) 483–499. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.097>.
- [119] M.J. Reddy, B. Kamecki, B. Talic, E. Zanchi, F. Smeacetto, J.S. Hardy, J.P. Choi, Ł. Mazur, R. Vaßen, S.N. Basu, T. Brylewski, J.-E. Svensson, J. Froitzheim, Experimental review of the performances of protective coatings for interconnects in solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 568 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232831>.

## 8. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## **OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA**

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, T. Miruszewski, G. Jasiński, D. Szymczewska, P. Jasiński, S. Molin, „*Low temperature deposition of dense MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> protective coatings for steel interconnects of solid oxide cells*”, Journal of the European Ceramic Society 38, (2018), 4576–4579,

moje zaangażowanie polegało na:

- wykonaniu zdjęć SEM
- pomocy w analizie wyników SEM
- sprawdzeniu manuskryptu
- konsultacji i opiece nad pracą

  
.....  
**Podpis**





Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## **OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA**

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, T. Miruszewski, G. Jasiński, D. Szymczewska, P. Jasiński, S. Molin, „*Low temperature deposition of dense  $MnCo_2O_4$  protective coatings for steel interconnects of solid oxide cells*”, *Journal of the European Ceramic Society* 38, (2018), 4576–4579,

moje zaangażowanie polegało na:

- wykonaniu pomiarów XRD,
- pomocy przy analizie wyników XRD,
- sprawdzeniu manuskryptu,



Podpis



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## **OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA**

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, T. Miruszewski, G. Jasiński, D. Szymczewska, P. Jasiński, S. Molin, „*Low temperature deposition of dense MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> protective coatings for steel interconnects of solid oxide cells*”, Journal of the European Ceramic Society 38, (2018), 4576–4579,

moje zaangażowanie polegało na:

- budowie układu pomiarowego i napisaniu oprogramowania do badań przewodności elektrycznej
- sprawdzeniu manuskryptu,
- konsultacji i opiece nad pracą

.....  
**Podpis**



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## **OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA**

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, T. Miruszewski, G. Jasiński, D. Szymczewska, P. Jasiński, S. Molin, „*Low temperature deposition of dense MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> protective coatings for steel interconnects of solid oxide cells*”, Journal of the European Ceramic Society 38, (2018), 4576–4579,

moje zaangażowanie polegało na:

- pozyskaniu środków na badania
- sprawdzeniu manuskryptu,
- konsultacjach, dyskusji wyników i koordnacji pracy

*Szymon Gruchien (Szymczewska)*

**Podpis**



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, T. Miruszewski, G. Jasiński, D. Szymczewska, P. Jasiński, S. Molin, „*Low temperature deposition of dense MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> protective coatings for steel interconnects of solid oxide cells*”, Journal of the European Ceramic Society 38, (2018), 4576–4579,

moje zaangażowanie polegało na:

- sprawdzeniu manuskryptu,
- konsultacji i opiece nad pracą

Podpis



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, T. Miruszewski, G. Jasiński, D. Szymczewska, P. Jasiński, S. Molin, „*Low temperature deposition of dense MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> protective coatings for steel interconnects of solid oxide cells*”, Journal of the European Ceramic Society 38, (2018), 4576–4579,

moje zaangażowanie polegało na:

- przeglądzie literatury,
- napisaniu tekstu,
- przygotowaniu wykresów i obrazków,
- poprawieniu manuskryptu po recenzjach,
- konsultacji i opiece nad pracą.

Podpis



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## **OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA**

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, P. Jasiński, S. Molin, „*Evaluation of praseodymium and gadolinium doped ceria as a possible barrier layer material for solid oxide cells*”, ECS Transactions, 91(1), (2019), 1165-1172

moje zaangażowanie polegało na:

- wykonaniu zdjęć SEM
- pomocy w analizie wyników SEM
- sprawdzeniu manuskryptu
- konsultacji i opiece nad pracą

  
.....  
**Podpis**



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, P. Jasiński, S. Molin, „*Evaluation of praseodymium and gadolinium doped ceria as a possible barrier layer material for solid oxide cells*”, ECS Transactions, 91(1), (2019), 1165-1172

moje zaangażowanie polegało na:

- sprawdzeniu manuskryptu,
- konsultacji i opiece nad pracą

Podpis



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

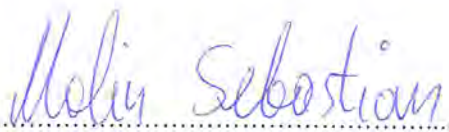
## OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, P. Jasiński, S. Molin, „*Evaluation of praseodymium and gadolinium doped ceria as a possible barrier layer material for solid oxide cells*”, ECS Transactions, 91(1), (2019), 1165-1172

moje zaangażowanie polegało na:

- sprawdzeniu manuskryptu,
- konsultacji i opiece nad pracą

  
.....  
**Podpis**





Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że w pracy:

S. Molin, J. Karczewski, B. Kamecki, A. Mroziński, S.-F. Wang, P. Jasiński, „*Processing of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-5}$  barrier layers for solid oxide cells: The effect of preparation method and thickness on the interdiffusion and electrochemical performance*”, *Journal of the European Ceramic Society* 40, (2020), 5626–5633

moje zaangażowanie polegało na:

- przeglądzie literatury,
- napisaniu tekstu,
- wykonaniu pomiarów elektrochemicznych ogniw
- opracowaniu wyników
- przygotowaniu wykresów i obrazków,
- poprawieniu manuskryptu po recenzjach,
- konsultacji i opiece nad pracą.

Podpis



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że w pracy:

S. Molin, J. Karczewski, B. Kamecki, A. Mroziński, S.-F. Wang, P. Jasiński, „*Processing of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}$  barrier layers for solid oxide cells: The effect of preparation method and thickness on the interdiffusion and electrochemical performance*”, Journal of the European Ceramic Society 40, (2020), 5626–5633

moje zaangażowanie polegało na:

- wykonaniu zdjęć SEM
- pomocy w analizie wyników SEM
- sprawdzeniu manuskryptu
- konsultacji i opiece nad pracą



.....  
Podpis



Gdańsk, 10 Czerwca 2023r.

## **OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA**

Oświadczam, że w pracy:

S. Molin, J. Karczewski, B. Kamecki, A. Mroziński, S.-F. Wang, P. Jasiński, „*Processing of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}$  barrier layers for solid oxide cells: The effect of preparation method and thickness on the interdiffusion and electrochemical performance*”, *Journal of the European Ceramic Society* 40, (2020), 5626–5633

moje zaangażowanie polegało na:

- Przygotowaniu elektrod tlenowych na próbkach
- Wykonaniu analizy DRT z pomiarów EIS oraz opracowaniu rysunków z tym związanych
- Edycji manuskryptu w miejscach dotyczących podejmowanych przeze mnie wyżej wspomnianych działań
- Sprawdzeniu gotowego manuskryptu
- Poprawieniu manuskryptu po recenzjach

10.06.23 r. A. Mroziński

Podpis



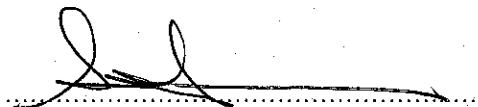
## **AUTHOR CONTRIBUTION DECLARATION**

I declare that in publication:

S. Molin, J. Karczewski, B. Kamecki, A. Mroziński, S.-F. Wang, P. Jasiński, „*Processing of  $Ce_{0.6}Gd_{0.2}O_{2.5}$  barrier layers for solid oxide cells: The effect of preparation method and thickness on the interdiffusion and electrochemical performance*”, *Journal of the European Ceramic Society* 40, (2020), 5626–5633

I contributed by:

- Development and production of fuel cells
- Consultations and discussion of the work

  
.....  
**Signature**



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że w pracy:

S. Molin, J. Karczewski, B. Kamecki, A. Mroziński, S.-F. Wang, P. Jasiński, „*Processing of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$  barrier layers for solid oxide cells: The effect of preparation method and thickness on the interdiffusion and electrochemical performance*”, *Journal of the European Ceramic Society* 40, (2020), 5626–5633

moje zaangażowanie polegało na:

- sprawdzeniu manuskryptu,
- konsultacji i opiece nad pracą



Podpis



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## **OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA**

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, H. Abdoli, M. Chen, G. Jasiński, P. Jasiński, S. Molin, „*Deposition and Electrical and Structural Properties of  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$  Thin Films for Application in High-Temperature Electrochemical Cells*”, *Journal of Electronic Materials* 48(9), (2019), 5428-5441

moje zaangażowanie polegało na:

- wykonaniu zdjęć SEM
- pomocy w analizie wyników SEM
- sprawdzeniu manuskryptu
- konsultacji i opiece nad pracą

.....  
**Podpis**



## **AUTHOR CONTRIBUTION DECLARATION**

I declare that in publication:

B. Kamecki, J. Karczewski, H. Abdoli, M. Chen, G. Jasiński, P. Jasiński, S. Molin, „*Deposition and Electrical and Structural Properties of  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$  Thin Films for Application in High-Temperature Electrochemical Cells*”, Journal of Electronic Materials 48(9), (2019), 5428-5441

I contributed by:

- Analytical model of mechanical properties – phase diagrams
- Checking the manuscript
- Consultations, discussion and coordination of the work

.....  
**Signature**



## **AUTHOR CONTRIBUTION DECLARATION**

I declare that in publication:

B. Kamecki, J. Karczewski, H. Abdoli, M. Chen, G. Jasiński, P. Jasiński, S. Molin, „*Deposition and Electrical and Structural Properties of  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$  Thin Films for Application in High-Temperature Electrochemical Cells*”, Journal of Electronic Materials 48(9), (2019), 5428-5441

I contributed by:

- Analytical model of mechanical properties – phase diagrams
- Checking the manuscript
- Consultations, discussion and coordination of the work

.....  
**Signature**

**Ming Chen, Professor**

Department of Energy Conversion and Storage  
Technical University of Denmark  
Fysikvej, Building 310  
2800 Kgs. Lyngby, Denmark  
Direct +45 4677 5757  
minc@dtu.dk





Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## **OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA**

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, H. Abdoli, M. Chen, G. Jasiński, P. Jasiński, S. Molin, „*Deposition and Electrical and Structural Properties of  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$  Thin Films for Application in High-Temperature Electrochemical Cells*”, *Journal of Electronic Materials* 48(9), (2019), 5428-5441

moje zaangażowanie polegało na:

- budowie układu pomiarowego i napisaniu oprogramowania do badań przewodności elektrycznej
- sprawdzeniu manuskryptu,
- konsultacji i opiece nad pracą

.....  
**Podpis**



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, H. Abdoli, M. Chen, G. Jasiński, P. Jasiński, S. Molin, „*Deposition and Electrical and Structural Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  Thin Films for Application in High-Temperature Electrochemical Cells*”, *Journal of Electronic Materials* 48(9), (2019), 5428-5441

moje zaangażowanie polegało na:

- sprawdzeniu manuskryptu,
- konsultacji i opiece nad pracą

Podpis



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, H. Abdoli, M. Chen, G. Jasiński, P. Jasiński, S. Molin, „*Deposition and Electrical and Structural Properties of  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$  Thin Films for Application in High-Temperature Electrochemical Cells*”, Journal of Electronic Materials 48(9), (2019), 5428-5441

moje zaangażowanie polegało na:

- przeglądzie literatury,
- napisaniu tekstu,
- przygotowaniu wykresów i obrazków,
- poprawieniu manuskryptu po recenzjach,
- konsultacji i opiece nad pracą.

Molin Sebastian

Podpis



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## **OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA**

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, P. Jasiński, S. Molin, "*Improvement of oxygen electrode performance of intermediate temperature solid oxide cells by spray pyrolysis deposited active layers*", *Advanced Materials Interfaces* 8, (2021), 2002227

moje zaangażowanie polegało na:

- wykonaniu zdjęć SEM
- pomocy w analizie wyników SEM
- sprawdzeniu manuskryptu
- konsultacji i opiece nad pracą

.....  
**Podpis**

Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, P. Jasiński, S. Molin, "*Improvement of oxygen electrode performance of intermediate temperature solid oxide cells by spray pyrolysis deposited active layers*". *Advanced Materials Interfaces* 8, (2021), 2002227

moje zaangażowanie polegało na:

- sprawdzeniu manuskryptu,
- konsultacji i opiece nad pracą



Podpis



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, J. Karczewski, P. Jasiński, S. Molin, "*Improvement of oxygen electrode performance of intermediate temperature solid oxide cells by spray pyrolysis deposited active layers*", *Advanced Materials Interfaces* 8, (2021), 2002227

moje zaangażowanie polegało na:

- sprawdzeniu manuskryptu,
- poprawieniu manuskryptu po recenzjach,
- konsultacji i opiece nad pracą

  
.....  
**Podpis**




## OŚWIADCZENIE WSPÓLAUTORA

Oświadczam, że w pracy

B. Kamecki, G. Cempura, P. Jasiński, S-F. Wang, S. Molin, "Tuning electrochemical performance by microstructural optimization of nanocrystalline functional oxygen electrode layer for Solid Oxide Cells", ACS Applied Materials and Interfaces 14, (2022), 57449–57459

moje zaangażowanie polegało na

- wykonaniu zdjęć mikroskopem TEM i opracowaniu wyników analizy,
- poprawieniu manuskryptu po recenzjach.



Podpis



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.

## OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, G. Cempura, P. Jasiński, S-F. Wang, S. Molin, "*Tuning electrochemical performance by microstructural optimization of nanocrystalline functional oxygen electrode layer for Solid Oxide Cells*", ACS Applied Materials and Interfaces 14, (2022), 57449–57459

moje zaangażowanie polegało na:

- sprawdzeniu manuskryptu,
- konsultacji i opiece nad pracą

Podpis





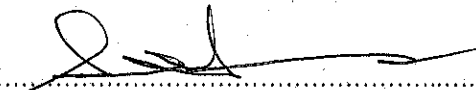
## **AUTHOR CONTRIBUTION DECLARATION**

I declare that in publication:

B. Kamecki, G. Cempura, P. Jasiński, S-F. Wang, S. Molin, „*Tuning electrochemical performance by microstructural optimization of nanocrystalline functional oxygen electrode layer for Solid Oxide Cells*”, ACS Applied Materials and Interfaces 14, (2022), 57449–57459

I contributed by:

- Development and production of fuel cells
- Consultations and discussion of the work



Signature



Gdańsk, 7 Czerwca 2023r.


## OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że w pracy:

B. Kamecki, G. Cempura, P. Jasiński, S-F. Wang, S. Molin, "Tuning electrochemical performance by microstructural optimization of nanocrystalline functional oxygen electrode layer for Solid Oxide Cells", ACS Applied Materials and Interfaces 14, (2022), 57449–57459

moje zaangażowanie polegało na:

- sprawdzeniu manuskryptu,
- poprawieniu manuskryptu po recenzjach,
- konsultacji i opiece nad pracą

  
.....  
**Podpis**