

Hovedoppgave for
cand.scient.-graden

Christian Kjølseth

**Hydrogen og
ammoniakk som brensel i
en høytemperatur-
brenselcelle med
protonledende elektrolytt**

KJEMISK INSTITUTT

Det matematisk-naturvitenskapelige
fakultet

UNIVERSITETET I OSLO 02/2005



Forord

Denne hovedfagsoppgaven representerer en del av Cand. Scient. studiet ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo. Arbeidet ble utført ved Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi i perioden august 2003 til februar 2005.

Jeg ønsker spesielt å takke min veileder professor Truls Norby for inspirasjon og hjelp under hele arbeidet, særlig gjennom interessante og engasjerende samtaler. Jeg ønsker også å takke alle ansatte og studenter ved Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi for stor hjelp, praktisk og teoretisk, spesielt doktor Reidar Haugrud. For givende samtaler og diskusjoner ønsker jeg særlig og å takke kontorkompis Harald Fjeld. Sist, men viktigst, takker jeg min samboer, Stine Aulie, for moralsk støtte og for å ha holdt ut med meg de siste månedene.

Universitetet i Oslo, februar 2005.

Christian Kjørseth

Sammendrag

Dette arbeidet har i hovedsak tatt for seg studiet av en høytemperatur brenselcelle med protonledende elektrolytt for hydrogen og ammoniakk i temperaturintervallet 600 - 900°C. $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ (BCY) ble benyttet som elektrolytt og platina som elektrodemateriale i en hydrogen/oksygen- og en ammoniakk/oksygen-brenselcelle. $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{2,975}$ (SCYb) ble benyttet som elektrolytt og platina som elektrodemateriale i en hydrogen/oksygen-brenselcelle. SCYb ble også benyttet som elektrolytt i et 3-elektrodestudiet av en Ni-SCYb cermetelektrode. BCY ble syntetisert ved sitratmetoden, og viste enfase ved XRD. Et dilatometer ble benyttet for å finne den egnede sintringstemperaturen til BCY og SCYb. Gass-sammensetningene ble kontrollert med en gassmikserenhet, en for hydrogen/oksygen og en for ammoniakk/oksygen. Ikke reagert ammoniakk ble destruert i en ammoniakkfelle med melkesyre. Brenselcellene ble karakterisert ved AC-impedansspektroskopi og strømtetthet/spenningsmålinger (I-V målinger) i galvanostatisk modus.

I-V målingene og AC-impedansspektroskopi viste at aktiveringsenergien til bulkledningsevnen var relativt lik for hydrogen- og ammoniakkbrenselcellen med BCY-elektrolytt og Pt-elektroder. SCYb-elektrolytt med Pt-elektroder i hydrogen/oksygen-brenselcellen og SCYb-elektrolytt i 3-elektrodemålinger viste tilsvarende lik aktiveringsenergi for bulkledningsevnen ved AC-impedansspektroskopi. Bulkledningsevnene var sammenliknbare med litteratur.

En lav OCV i forhold til teoretisk for BCY og SCYb hydrogen/oksygen-brenselcellen med Pt-elektroder skyldes gasslekkasje og elektronisk ledningsevne i elektrolytten. Ved stigende temperatur øker den elektroniske ledningsevnen i BCY og SCYb. Dette førte til at forskjellen mellom teoretisk og eksperimentell OCV økte. Dominerende elektrodeimpedans i Pt-anoden førte antageligvis til en lav OCV for ammoniakk/oksygen-brenselcellen, en relativt stor andel av den elektroniske strømmen gikk gjennom elektrolytten. Et tydelig massetransportoverpotensial i hydrogen/oksygen-brenselcellen ved lavt hydrogeninnhold viste at den høye elektrodeimpedansen hovedsakelig kom fra en dårlig Pt-anode. Pt-anoden degraderte antageligvis i ammoniakk, siden dette massetransportoverpotensialet kom tidligere i ammoniakk/oksygen-brenselcellen.

En alternativ anode, bestående av en blanding metall og keram, Ni-SCYb, ble syntetisert og karakterisert ved 3-elektrode AC-impedansspektroskopi i temperaturintervallet 500 - 900°C. Cermetelektroden viste en arealspesifikk motstand i hydrogen på $\sim 1,5 \Omega \text{ cm}^2$ og $\sim 2,2 \Omega \text{ cm}^2$ i ammoniakk ved 700°C. Pt-elektroden i hydrogen/oksygen brenselcellen viste til sammenlikning $\sim 7,6 \Omega \text{ cm}^2$. Ved temperaturer over 700°C var den arealspesifikke motstanden for cermetelektroden i hydrogen og ammoniakk tilnærmet lik.

Innholdsfortegnelse:

FORORD	I
SAMMENDRAG	III
1 INNLEDNING	1
1.1 BRENSELCELLER.....	1
1.2 AMMONIAKK.....	1
1.3 ELEKTROLYTT OG ELEKTRODER.....	2
1.4 MÅLET MED OPPGAVEN.....	3
2 TEORI	4
2.1 DEFEKTKJEMI.....	4
2.1.1 Defekter i krystallinske materialer.....	4
2.1.2 Kröger-Vink notasjon.....	5
2.1.3 Termodynamikk for defekter.....	6
2.1.4 Termodynamikk for reaksjoner.....	8
2.1.5 Temperaturavhengigheten til defekter.....	10
2.1.6 Elektroniske defekter.....	10
2.1.7 Akseptor- og donordoping.....	11
2.2 DEFEKTER I BaCeO ₃ OG SrCeO ₃	12
2.2.1 Intrinsik defektsituasjon.....	12
2.2.2 Støkiometriske oksider.....	13
2.2.3 Kation ikke-støkiometri.....	13
2.2.4 Likevekter med hydrogen.....	14
2.2.5 Doping.....	15
2.2.6 Konsentrasjon av defekter som funksjon av oksygenpartialtrykk.....	15
2.2.7 Konsentrasjon av defekter som funksjon av vandamppartialtrykk.....	18
2.2.8 Defektkonsentrasjonen som funksjon av temperatur.....	20
2.3 DIFFUSJON.....	21
2.3.1 Ficks lover.....	21
2.3.2 Diffusjonsmekanismer.....	23
2.3.3 Diffusjon av protoner i oksider.....	24
2.4 ELEKTRISK LEDNINGSEVNE.....	24
2.4.1 Transport i en elektrisk potensialgradient.....	24
2.4.2 Ladningsbærere i oksider.....	25
2.4.3 Nernst-Einstein likningen.....	26
2.5 ELEKTROKJEMISK TRANSPORT.....	26
2.5.1 Elektrokjemisk potensial.....	26
2.5.2 Flukslikninger – Wagner teori.....	27
2.5.3 Spenningen over en prøve.....	29

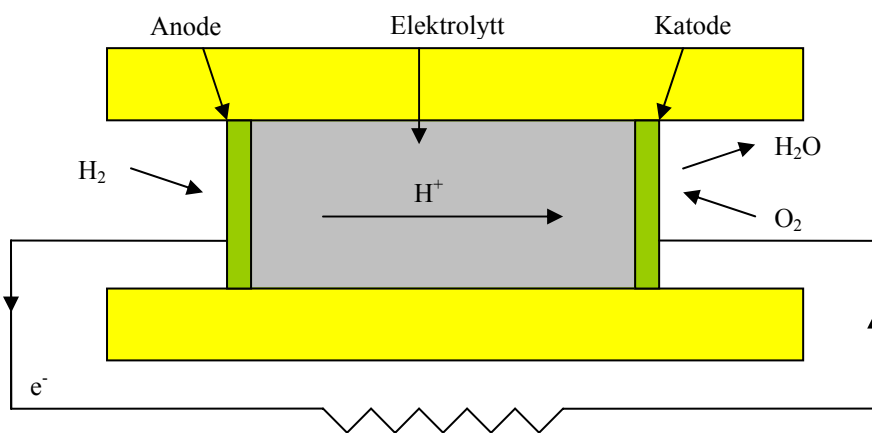
2.6	ELEKTROKJEMISK CELLE.....	31
	2.6.1 Måling av en celles elektromotoriske spenning (EMF eller OCV).....	33
	2.6.2 Strøm/spenningsmålinger.....	34
	2.6.3 Overpotensialer.....	35
2.7	IMPEDANSSPEKTROSKOPI.....	37
	2.7.1 Egenskaper til vekselstrøm.....	38
	2.7.2 Passive elektroniske kretselementer.....	38
	2.7.3 AC-impedans.....	39
	2.7.4 Måling av impedansdata.....	41
	2.7.5 3-elektrodemålinger.....	43
2.8	ELEKTRODER.....	44
	2.8.1 Metallelektroder.....	44
	2.8.2 Cermetelektroder.....	44
3	LITTERATUR.....	45
	3.1 STRUKTUR.....	45
	3.2 STABILITET.....	46
	3.3 EFFEKTEN AV IKKE-STØKIOMETRI.....	48
	3.3.1 Bariumunderskudd.....	48
	3.3.2 Bariumoverskudd.....	49
	3.4 ELEKTRISKE EGENSKAPER.....	50
	3.4.1 Proton- vs. oksygenioneledningsevne.....	54
	3.5 BRENSSELCELLEFORSØK.....	54
	3.5.1 H ₂ /O ₂ brenselcelle; arbeid av Bonanos et al.....	54
	3.5.2 NH ₃ /O ₂ brenselcelle; arbeid av McFarlan et al.....	57
	3.6 CERMETELEKTRODER; ARBEID AV MATHER ET AL.....	57
4	EKSPERIMENTELT.....	59
	4.1 SYNTSE OG PRØVEPREPARERING.....	59
	4.1.1 Prøvekarakterisering.....	59
	4.1.2 Syntese av BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{2,95} ved sitratmetoden.....	59
	4.1.3 Sintring.....	63
	4.1.4 Elektroder.....	66
	4.2 MÅLECELLE.....	68
	4.3 GASSMIKSERENHETEN.....	69
	4.3.1 Variant A; gassmikser for H ₂ /O ₂ brenselcellen.....	69
	4.3.2 Variant B; gassmikser for NH ₃ /O ₂ brenselcellen.....	70
	4.3.3 Måling av mengden ammoniakk.....	73
	4.4 STRØM/SPENNINGSMÅLINGER.....	74
	4.5 AC-IMPEDANSSPEKTROSKOPI.....	74
	4.5.1 Toppunktmålinger.....	74
	4.5.2 Trepunktmålinger.....	75

	4.6 PRODUKSJON AV AMMONIAKK TIL BRUK I LABORORIET.....	76
	4.7 AMMONIAKKFELLE.....	78
5	RESULTATER.....	80
	5.1 PRØVEKARAKTERISERING.....	80
	5.1.1 Røntgendiffrakson	80
	5.2.2 SEM.....	81
	5.2 I-V KARAKTERISERING.....	83
	5.2.1 Hydrogen/oksygen-brenselcelle.....	83
	5.2.2 Ammoniakk/oksygen-brenselcelle.....	86
	5.3 ÅPEN CELLESPENNING.....	88
	5.3.1 Hydrogen/oksygen-brenselcelle.....	88
	5.3.2 Ammoniakk/oksygen-brenselcelle.....	91
	5.4 LEDNINGSEVNE FRA I-V MÅLINGER.....	92
	5.5 AC-IMPEDANSSPEKTROKOPI.....	93
	5.5.1 Hydrogen/oksygen-brenselcelle.....	93
	5.5.2 Ammoniakk/oksygen-brenselcelle.....	95
	5.5.3 3-elektrodemålinger.....	96
6	DISKUSJON.....	101
	6.1 PROTONLEDNINGSEVNEN FOR BCY OG SCYb.....	101
	6.2 OCV FOR HYDROGEN/OKSYGEN OG AMMONIAKK/OKSYGEN MED BCY.....	102
	6.3 ELEKTRODEIMPEDANS FOR Pt-ELEKTRODE MED SCYb OG BCY.....	103
	6.4 MASSETRANSPORTOVERPOTENSIAL I Pt-ELEKTRODE.....	105
	6.5 I-V KURVE; MODELL OG SAMMENLIKNING MED LITTERATUR.....	105
	6.6 CERMETELEKTRODE.....	107
7	KONKLUSJON OG FREMTIDIG ARBEID.....	110
8	REFERANSER.....	111

1 Innledning

1.1 Brenselceller

En brenselcelle er, i likhet med et batteri, en innretning som forandrer kjemisk energi til elektrisitet. På denne måten skiller brenselcella seg fra en konvensjonell forbrenningsmotor som konverterer den kjemiske energien til mekanisk arbeid. Det finnes en rekke forskjellige brenselceller som det i dag benyttes store forskerressurser på å utvikle. En av disse brenselcellene er faststoffoksid brenselceller, SOFC (solid oxide fuel cell). Denne brenselcelle består av et fast oksid som elektrolytt. Det finnes to typer elektrolytter i SOFC, en som leder protoner og en som leder oksygenioner. I denne oppgaven benyttes en protonledende elektrolytt. Prinsippskisse av en fastoksid protonledende brenselcelle er vist i figur 1.1.



Figur 1.1 Prinsippskisse av en protonledende brenselcelle.

En protonledende brenselcelle fungerer ved at hydrogengass oksideres til protoner og elektroner på anoden, protonene går igjennom elektrolytten og elektronene går i en ekstern krets. Det er i denne eksterne kretsen elektronene kan benyttes til elektrisk arbeid. På katoden reduseres oksyngengass av elektronene som kommer fra den eksterne kretsen. Til slutt reagerer protonene med oksygenioner og danner vann. Den totale reaksjonen i en hydrogen/oksygen brenselcelle vil være



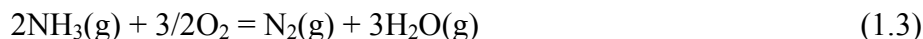
1.2 Ammoniakk

Hydrogen benyttes som brensel i de fleste brenselcellene, men hydrogenproduksjon, lagring og opprettelsen av en infrastruktur utgjør store utfordringer i det kommende hydrogensamfunnet. Mye av brenselcelforskningen i dag er derfor rettet mot bruken av naturgass som hydrogenbærer for å unngå de nevnte problemene med rent hydrogen. Med tanke på miljøet vil ikke denne løsningen være den ideelle, spesielt for drivhusproblematikken.

En annen løsning kan være å benytte ammoniakk som brensel. Ammoniakk vil, ved relativ høy temperatur, dekomponere ved følgende reaksjonslikning



Denne reaksjonen, sammen med reaksjonen i likning (1.1) vil gi totalreaksjonen for bruken av ammoniakk og oksygen som brensel i en brenselcelle



Ved å forbrenne ammoniakk i en protonledende brenselcelle vil avgassene bestå av N_2 og H_2O , og muligheten for dannelsen av NO_x minskes. Ren ammoniakk kan, ved et beskjedent trykk, enkelt kondenseres ved romtemperatur og er derfor enkelt å transportere og lagre i sammenliknet med hydrogen. En relativ nylig evaluering av hydrogen fra ammoniakk til bruk i brenselcelle er rapportert [1, 2]. Det er relativt få studier av høytemperatur brenselceller der ammoniakk er brukt som brensel. Farr og Vayenas rapporterte i 1980 bruken av ammoniakk i en oksygenioneledende brenselcelle med YSZ (yttrium-stabilisert zirkonia) som elektrolytt hvor de fikk NO som det primære oksidasjonsproduktet [3]. Nylig rapporterte McFarlan et al. [4] en relativt høy ytelse for en protonledende brenselcelle med Gd-dopet BaCeO_3 som elektrolytt og ammoniakk som brensel.

1.3 Elektrolytt- og elektrodemateriale

Oksider er det aktuelle elektrolyttmateriale i SOFC. Mange av disse oksidene er nokså basiske forbindelser, for eksempel BaCeO_3 og SrCeO_3 . Denne basiske karakteren gjør at slike oksider vanskelig kan benyttes for fossile brensel der CO_2 er et av reaksjonsproduktene. For den basiske gassen ammoniakk, kan slike elektrolytter ha et stort brukspotensial. BaCeO_3 og SrCeO_3 har på grunn av deres høye protonledningsevne i temperaturintervallet 600 - 1000°C, blitt relativt grundig studert. Mekanismen for inkorporering og transport av protoner igjennom oksidene er avhengig av blant annet temperatur og atmosfære, og kan beskrives ved deres defektkjemi.

For elektrodene i en brenselcelle er det flere krav, de må være, i) elektronisk ledende, ii) porøse slik at reaktanter og produkter kan transporteres til og fra elektrolytten og iii) termisk og kjemisk kompatible med elektrolytten. Kravene gjør at valget av elektrodemateriale ofte er vesentlig for ytelsen til brenselcellen. Et mye benyttet anodemateriale i oksygenioneledende brenselceller er cermetelektroder (cer-met; keram-metall). For protonledende høytemperatur brenselceller er bruken av slike cermetelektroder studert av blant annet Mather et al. [5]. For ammoniakkbrenselceller vil en slik cermetelektrode med Ni også fungere katalytisk mot dekomponeringen av ammoniakk. Studier av cermetelektrode mot ammoniakkbrenselceller er ukjent.

1.4 Målet med oppgaven

Målet med denne oppgaven var å se hvordan en høytemperatur protonledende brenselcelle fungerer i hydrogen og ammoniakk. Hydrogenbrenselcellen ble studert for å sammenlikne resultater fra litteratur og resultater fra ammoniakkbrenselcellen. AC-impedansspektroskopi ble benyttet for studie av elektrolytt og elektrodene ved åpen celledspenning (OCV). Sammen med strømtetthet/spenningsmålinger, gjorde karakteriseringen det mulig å si noe om hvordan brenselcellen fungerer ved variere temperatur og atmosfære. Det ble benyttet to elektrolyttmaterialer 10 % Y-dopet BaCeO₃ (BCY) og 5 % Yb-dopet SrCeO₃ (SCYb) i hydrogenbrenselcellen for å se på forskjellen mellom dem. I tillegg ble det studert elektrodeimpedansen til en Ni-SCYb cermetelektrode i hydrogen og ammoniakk, for å se på hvordan motstanden i en slik elektrode er i forhold til Pt-elektroden som ble benyttet i brenselcellene. Det var tenkt at en brenselcelle med en cermetelektrode skulle karakteriseres, men et videre arbeid er nødvendig for å tilpasse en slik elektrode til brenselcellebruk.

2 Teori

Høytemperaturbrenselceller har i de siste 20 årene vært av høy interesse. Disse brenselcellene opereres ved 600 -1000 °C, hovedsaklig for å oppnå en høy ledningsevne fra elektrolytten og delvis for å øke elektrodekinetikken. Keramer basert på SrCeO_3 og BaCeO_3 har en betydelig protonledningsevne i en atmosfære som inneholder hydrogen ved høy temperatur. Denne ledningsevnen kommer fra en transport av protoner igjennom elektrolytten som vesentlig er avhengig av defektsituasjonen og strukturen til det aktuelle materialet. Et kjemisk potensial, som kommer fra oksidasjonen av hydrogen og reduksjonen av oksygen, er den drivende kraften for protontransport igjennom elektrolytten. Det er dette potensialet som gir celledspenningen til brenselcellen. Siden defekter er avgjørende for protontransporten er kunnskap om defektkjemien til materialet viktig.

2.1 Defektkjemi.

2.1.1 Defekter i krystallinske materialer

En perfekt krystall kan defineres som en krystall der alle atomene er i ro ved deres gitterposisjoner i krystallstrukturen. En krystall kan bare oppnå denne tilstanden, hypotetisk, ved 0 K. Ved alle andre temperaturer har krystaller defekter.

Defekter kan i hovedsak deles inn i to grupper: støkiometriske defekter der sammensetningen i krystallen er konstant, og ikke-støkiometriske defekter, der defektene kommer fra en endring i sammensetningen. Alternativt kan størrelsen og formen på defekten brukes til å klassifisere defektene. Dersom defekten er begrenset til en strukturell- eller gitterplass, kalles defekten en punktdefekt. En punktdefekt kan være en vakans, et interstitielt atom eller et fremmedatom. Videre finnes det linjedefekter, dislokasjoner, som er punktdefekter i en dimensjon og plandefekter som kan gå over hele lag i en krystall. De til nå nevnte defektene er strukturelle defekter. En krystall kan også inneholde elektroniske defekter, det vil si elektroner og hull som relativt fritt kan bevege seg inne i krystallen. Elektroniske defekter kan enten dannes gjennom en intern eksitasjon av valenselektroner eller de kan dannes i assosiasjon med punktdefekter. Gjennom å beskrive punktdefektene og de elektroniske defektene i en krystall, som en funksjon av aktiviteter til komponentene og temperatur, er det mulig å si noe om defektstrukturen til komponenten. Denne beskrivelsen er nyttig i det at den kan redegjøre for en rekke egenskaper til forskjellige materialer.

For å øke mengden defekter, eller tvinge frem en bestemt defekt i et materiale, tilsettes små mengder av andre grunnstoffer. Disse grunnstoffene må ha en annen oksidasjonstilstand enn de som er der fra før av. Defekter må dermed dannes for å opprettholde ladningsnøytraliteten. Denne metoden for å danne defekter kalles doping.

2.1.2 Kröger-Vink notasjon

For å kunne si noe om egenskaper, som er avhengig av forekomsten defekter til uorganiske materialer, er det blitt utviklet systemer for å beskrive konsentrasjonene av de forskjellige defektene ved forskjellige tilstander. Den i dag mest benyttede notasjonen er utviklet av Kröger og Vink, og beskriver systemet ved å se på ladningen til defekten relativt til den perfekte krystallen. Et eksempel kan være dannelsen av en oksygenvakans. Dette skjer ved at et oksygenatom fra en normal plass blir tatt ut av krystallen. Ved denne prosessen vil det bli to negative ladninger, to elektroner fra oksygenet, igjen inne i krystallen. Dersom begge disse elektronene er lokaliserte ved oksygenvakansen, vil ladningen være den samme som i en perfekt krystall. En nøytral oksygenvakans skrives V_O^X . Her betyr V vakans, O på oksygenplass og X effektivt nøytralt (i forhold til den perfekte krystallen). Dersom de to elektronene blir med oksygenet ut av krystallen vil vakansen få dobbel positiv effektiv ladning, og skrives V_O^{**} . Her betyr V og O det samme som i forrige eksempelet, mens $**$ forteller at defekten har to positive effektive ladninger. Notasjonen ved en negativ effektiv ladning betegnes med en strek, $'$.

Tabell 2.1 Kröger-Vink notasjon for noen utvalgte defekter.

Defekt	Kröger-Vink notasjon
Elektron	e'
Elektronhull	$h\bullet$
Oksygenvakans	V_O^{**}
Oksygen interstitielt	O_i''
Yttrium på ceriumplass	Y_{Ce}'
Cerium på bariumplass	Ce_{Ba}^{**}

Konsentrasjon av defekter betegnes ved bruk av klammeparenteser rundt symbolet bortsett fra for elektroner og hull, der konsentrasjonen betegnes ved n (elektroner) og p (hull). Ved beskrivelsen av et perfekt gitter i defektlikevekter blir det noen ganger benyttet 0 eller nil.

Dannelsen av defekter kan enten skje internt i materialet eller gjennom en reaksjon med omgivelsene. For defektreaksjoner må det som i en vanlig kjemisk reaksjon taes hensyn til at en del forhold må opprettholdes, som massebalanse og elektronnøytralitet. I tillegg må det for en defektreaksjon også taes i betraktning at forholdet mellom antall regulære gitterplasser opprettholdes. Disse reglene kan summeres som følger:

Massebalanse: Defektreaksjonen må balanseres med hensyn på masse, dvs. antall atomer som er involvert i reaksjonen må være det samme før og etter dannelsen av defekter. Vakanser og elektroniske defekter regnes som masseløse og taes ikke med i massebalansen.

Elektronøytralitet: Den totale effektive ladningen må være den samme før og etter dannelsen av defekter, med en perfekt krystall som referanse.

Forholdet mellom antall regulære gitterplasser: Antallet regulære kation- og anionplasser i et krystallinsk materiale er konstant, dvs. hvis det dannes eller fjernes 3 anionplasser i oksidet M_2O_3 må det dannes eller fjernes 2 kationplasser i tillegg. Interstitielle plasser regnes ikke som gitterplasser.

2.1.3 Termodynamikk for defekter

Krystaller er ikke perfekte fordi tilstedeværelsen av defekter opp til en viss konsentrasjon gir en reduksjon i Gibbs energi. For at en defekt skal dannes kreves det en bestemt mengde energi, entalpi, ΔH . Dannelsen av den samme defekten gir en betydelig økning i entropi, ΔS , dersom antall posisjoner som defekten kan okkupere er mange. I en krystall som inneholder 1 mol kationer, vil det være $\sim 10^{23}$ mulige posisjoner. Entropien som kommer fra dette antallet av valgbare posisjoner kalles konfigurasjonell entropi, ΔS_{konf} , og er gitt ved Boltzmanns formel

$$S_{\text{konf}} = k \ln W \quad (2.1)$$

hvor sannsynligheten, W , er proporsjonal med $\sim 10^{23}$. Entalpien for å danne defekten gir et mindre positivt bidrag til Gibbs energi enn det negative bidraget fra entropien. Konsekvensen av dette er at Gibbs energi minker gjennom likningen

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

ΔG er forandring i Gibbs energi, ΔH er forandring i entalpi og ΔS er forandring i entropi, for en reaksjon. Entalpiendringen kommer fra to bidrag: den allerede nevnte konfigurasjonelle entropien ΔS_{konf} , og en vibrasjonell entropi, ΔS_{vib} , som kommer fra endringen i vibreringsmodusen til atomene som ligger rundt vakansen. Dersom vi tar utgangspunkt i en perfekt krystall med N atomer og lar det bli dannet n_v vakanser, ved at atomer på gitterplassene i bulk diffunderer til overflaten av krystallen, blir det totale antall plasser $N + n_v$. Forandringen i Gibbs energi kan nå uttrykkes

$$\Delta G = n_v (\Delta H - T\Delta S_{\text{vib}}) - T\Delta S_{\text{konf}} \quad (2.3)$$

I henhold til statistisk termodynamikk kan det vises at W fra likning (2.1), som representerer antall forskjellige måter n_v vakanser kan fordeles på $N + n_v$ gitterplasser, gir

$$S_{\text{konf}} = k \ln \frac{N + n_v}{N! n_v!} \quad (2.4)$$

For store N og n_v kan en benytte seg av Stirlings approksimasjon ($\ln x! = x \ln x - x$ for $x \gg 1$) og likning (2.4) blir da

$$S_{\text{konf}} = k \left(N \ln \frac{N+n_v}{N} + n_v \ln \frac{N+n_v}{n_v} \right) \quad (2.5)$$

Ved likevekt vil ΔG være ved minimum med hensyn til n_v , dvs. $\frac{\partial \Delta G}{\partial n_v} = 0$. Ved å sette likning (2.5) inn i likning (2.3), deriverer og la den være lik null får vi

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_v} = \Delta H - T \Delta S_{\text{vib}} + kT \ln \frac{n_v}{N+n_v} = 0 \quad (2.6)$$

der $\frac{n_v}{N+n_v}$ representerer andelen tomme plasser blant $N + n_v$, gitterplasser. Andelen kan nå uttrykkes

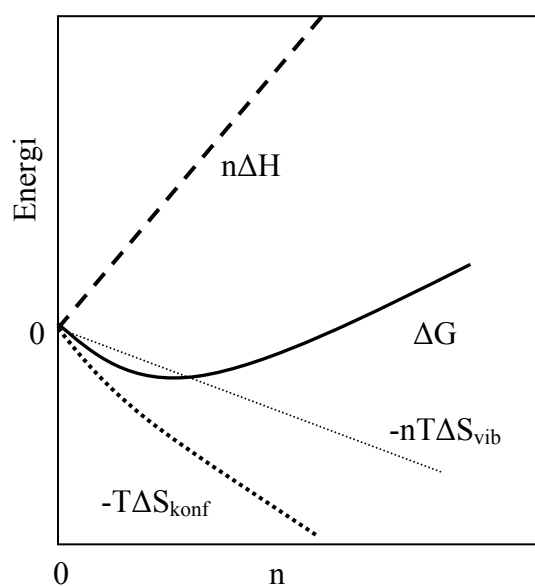
$$\frac{n_v}{N+n_v} = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{vib}}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2.7)$$

Siden dannelsen av vakanser kan skrives $E_E = v_E + E_E$, hvor E_E er et atom E på en E plass og v_E er en vakans på E plass, kan likevektskonstanten, ifølge massevirkningsloven, uttrykkes

$$K_v = [v_E] = \frac{n_v}{N+n_v} = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{vib}}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2.8)$$

der $[v_E]$ er vakanskonsentrasjonen. Ved enhver temperatur $T > 0$ vil alle faste stoffer i følge likning (2.8) inneholde punktdefekter.

Figur 2.1 viser endringen i entalpi, entropi og Gibbs energi mot konsentrasjonen av vakanser i et fast stoff.



Figur 2.1 Skjematisk illustrasjon som viser variasjon i entalpi, vibrasjonell og konfigurasjonell entropi samt Gibbs energi som funksjon av vakanskonsentrasjonen. Likevekt oppnåes når Gibbs energi er ved et minimum med hensyn på antall vakanser.

2.1.4 Termodynamikk for reaksjoner

I kjemiske reaksjoner ved likevekt, som inneholder to eller flere bestanddeler, er det praktisk å introdusere begrepet partiell molar Gibbs energi. Dersom et system inneholder $n_1 + n_2 + \dots + n_i$ mol av bestanddelene 1, 2, ... og i , vil den partielle molare Gibbs energi for den bestanddel ” i ” være gitt ved

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots} \quad (2.9)$$

der μ_i er det kjemiske potensialet. Gibbs energi for et system er gitt ved

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots + n_i\mu_i \quad (2.10)$$

Ved en kjemisk reaksjon, vil G endre seg tilsvarende til forandringen av bestanddelene. For et system med konstant temperatur og trykk, kan forandringen i Gibbs energi ved likevekt uttrykkes

$$dG_{T,p} = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (2.11)$$

I en kjemisk reaksjon, for eksempel,



vil endringen i Gibbs energi være gitt ved den totale energien av produktene subtrahert reaktantene

$$\Delta G = c\mu_C + d\mu_D - (a\mu_A + b\mu_B) \quad (2.13)$$

I en blanding kan det kjemiske potensialet til en bestanddel "i", skrives

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.14)$$

hvor a_i er aktiviteten til en bestanddel "i" i blandingen og μ_i^0 er det kjemiske potensialet av bestanddelen ved en valgt standardtilstand. Ved å sette likning (2.14) inn i likning (2.13) gir det

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.15)$$

der ΔG^0 er standard fri energi. Ved likevekt er $\Delta G = 0$ og

$$-RT \ln K = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.16)$$

der K er en konstant gitt ved

$$K = \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{likevekt}} \quad (2.17)$$

K er likevektskonstanten og relaterer aktivitetene av produktene og reaktantene når likevekt er nådd ved en gitt temperatur. Likning (2.16) kan uttrykkes på formen

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad (2.18)$$

Dette gjelder for alle systemer i likevekt uavhengig av aggregattilstanden til komponentene. I et ideelt system kan konsentrasjoner benyttes i stedet for aktiviteter. For punktdefekter i defektkjemien er det vanlig å anta at situasjonen er ideell.

2.1.5 Temperaturavhengigheten til defekter

På samme måte som andre likevekter, vil defektlikevekter ha en likevektskonstant som forandrer seg med temperatur, likning (2.18). Denne likningen kan uttrykkes

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2.19)$$

hvor $K_0 = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$. Ved å skrive om likning (2.19) kan likevektskonstanten beskrives som funksjon av invers temperatur

$$\frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (2.20)$$

Denne likningen kalles Van't Hoff's likning. Dersom $\ln K$ plottes mot invers temperatur er $-\frac{\Delta H}{R}$ stigningstallet til kurven. På samme måte som variasjoner i oksygenpartialtrykket gir overganger mellom forskjellige defektstrukturer, kan variasjoner i temperatur også føre til en overgang fra en defektstruktur til en annen.

2.1.6 Elektroniske defekter

Ved romtemperatur er mange uorganiske forbindelser isolatorer, dvs. materialer med stor elektrisk motstand. Noen av de samme forbindelsene blir halvledende ved 300-500°C og oppover. I disse forbindelsene er det et "forbudt" energigap mellom valensbåndet og ledningsevnebåndet, båndgapet E_g . Størrelsen på båndgapet varierer med forbindelsene. Båndgapet er "forbudt" på grunn av at i et enkelt atom vil elektronene bare kunne okkupere diskrete energinivåer, de vil ikke kunne eksistere i samme energitilstand (Fermi-Dirac statistikk). Et energinivå kan bare okkuperes av to elektroner som har motsatt spinn om elektronaksen (Paulis eksklusjonsprinsipp). Når de enkelte atomene bringes sammen i et fast stoff, vil det skje en splitting av energinivåene, disse nivåene danner energibånd i det faste stoffet. Energibåndene kan overlape eller være avgrenset ved et energigap. Elektronene vil alltid fylle nivåer med lavest energi først. Ved 0 K kalles det høyeste fylte nivået Fermi-nivået.

Når et elektron eksiteres fra valensbåndet i en halvleder over det forbudte båndgapet til ledningsevnebåndet kalles det intern eksitasjon. Elektronene i ledningsevnebåndene og elektronhullene (de ikke-okkuperte elektronplassene i valensbåndene) vil kunne bevege seg i et elektrisk felt. Elektronhullene vil bevege seg i motsatt retning av elektronene som om de hadde en positiv elementærladning. Fordelingen av elektroner og elektronhull mellom vakans- og ledningsevnebåndet er gitt ved klassisk statistikk (Boltzmann approksimasjonen)

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (2.21)$$

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (2.22)$$

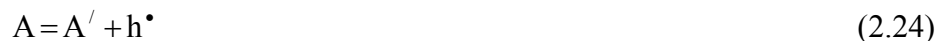
N_C og N_V representerer antall tilstander i henholdsvis ledningsevnebåndet og valensbåndet, E_F er Fermienergien. E_C og E_V er henholdsvis laveste energinivået i ledningsbåndet og høyeste energinivået i valensbåndet. Intrinsisk ionisasjon vil dominere i et støkiometrisk oksid og kan sammen med likning (2.27) beskrives ved

$$K_i = np = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (2.23)$$

der $E_g = E_C - E_V$. E_g kan sees på å være entalpien til den intrinsiske ionisasjonen.

2.1.7 Akseptor- og donordoping

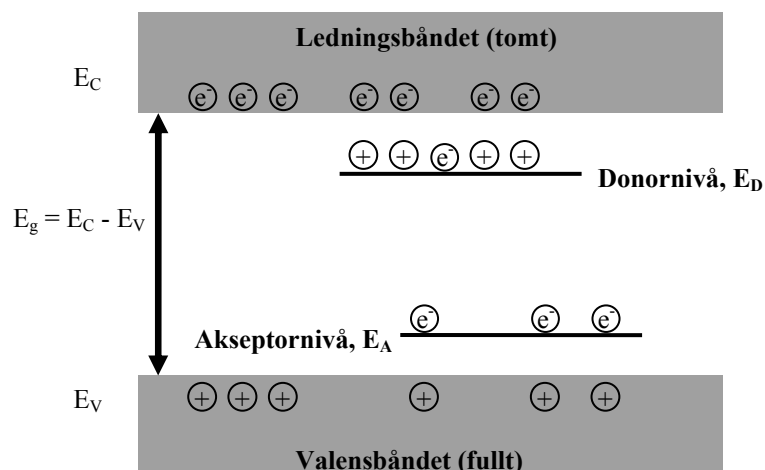
Under syntese av et materiale er det svært vanskelig å unngå at den endelige sammensetningen ikke vil inneholde fremmede ioner. Ofte blir fremmede ioner introdusert i et materiale med vilje, for eksempel for å styrke de elektriske egenskapene til materialet. Aliovalente fremmede ioner kan avhengig av ladningen, enten ta elektroner fra valensbåndet eller donere elektroner til ledningsbåndet. Laverevalente ioner tar som regel lett opp elektroner fra valensbåndet og kalles derfor akseptorer



Energien som skal til for at en akseptor skal ta opp et elektron er mye mindre enn energien som tilsvarer båndgapet mellom valensbåndet og ledningsevnebåndet. Dermed trenger elektronene i valensbåndet mindre energi for å ionisere de lavererevalente kationene enn de trenger for å hoppe opp i ledningsbåndet (se figur 2.2). Elektronene som blir tatt opp av akseptoren er lokalisert og vil dermed ikke bidra til ledningsevnen, men vil få en ledningsevne gjennom hullene som har blitt dannet i valensbåndet. De oksidene som er dominert av elektronhull i valensbåndet kalles p-ledere. Høyerevalente ioner vil som regel lett gi fra seg elektroner til ledningsevnebåndet og blir dermed kalt donorer



Disse oksidene får et overskudd av elektroner i ledningsbåndet og blir derfor kalt n-ledere (se figur 2.2).



Figur 2.2 Båndmodell for akseptor- og donordopete materialer

2.2 Defekter i $BaCeO_3$ og $SrCeO_3$

For de to materialene som benyttes i denne oppgaven er det antatt at de har den samme typen dominerende defekter. De viktigste defektene for disse materialene er oksygenvakanser ($V_O^{\bullet\bullet}$), protoner (OH_O^\bullet) og treverdig doping på B plass (Y'_{Ce} og Yb'_{Ce} for henholdsvis $BaCeO_3$ og $SrCeO_3$). På grunn av likheten mellom de to materialene vil derfor bare defektkjemien for et av materialene behandles. Der det er ulikheter, vil begge materialer omtales.

2.2.1 Intrinsisk defektsituasjon.

I rent $BaCeO_3$ og $SrCeO_3$ vil det bare være intrinsiske defekter. Slike tertiære oksider vil ha en rekke mulige intrinsiske defekter. De vanligste og mest sannsynlige strukturelle defektene vil bli forklart i senere kapitler.

Dannelsen av elektroniske defekter kan skje ved intrinsisk eksitasjon av elektroner. Denne eksitasjonen fører også til at det blir dannet elektronhull i valensbåndet. Totalt kan dette uttrykkes

$$0 = e' + h^\bullet \quad (2.26)$$

$$K_i = n p \quad (2.27)$$

2.2.2 Støkiometriske oksider

En defektstruktur vil inneholde ekvivalente konsentrasjoner av negativt og positivt ladete punktdefekter. Punktdefektene dannes på grunn av en indre likevekt i krystallen og involverer derfor ikke reaksjoner med omgivelsen. De to viktigste defektsituasjonene for punktdefekter i støkiometriske oksider er Schottky- og Frenkeluorden. Uorden tilsvarer at defekter er tilstedet.

Et Schottky defektpar involverer en transport av kationer og anioner fra en regulær gitterplass i bulk til overflaten. I realiteten har defektene blitt dannet ved eksterne og interne overflater eller dislokasjoner ved så å diffundere inn i krystallen til de er vilkårlig fordelt. For BaCeO_3 vil det bli dannet to kationvakanser og tre anionvakanser

$$0 = V_{\text{Ba}}'' + V_{\text{Ce}}''' + 3 V_{\text{O}}'' \quad (2.28)$$

For Frenkeluorden er de dominerende defektene enten begrenset til kationer eller anioner. Uordenen involverer tilstedeværelse av et likt antall vakanser og interstitielle ioner i undergitteret i en krystall. Slike defekter kan dannes direkte inne i krystallen. Dersom defekten involverer et kation kalles det kation Frenkeluorden, ved anion, anion Frenkeluorden. I BaCeO_3 vil det være tre mulige Frenkeluordner.

Ba Frenkel (kation Frenkeluorden)

$$\text{Ba}_{\text{Ba}}^x = V_{\text{Ba}}'' + \text{Ba}_i'' \quad (2.29)$$

Ce Frenkel (kation Frenkeluorden)

$$\text{Ce}_{\text{Ce}}^x = V_{\text{Ce}}''' + \text{Ce}_i'''' \quad (2.30)$$

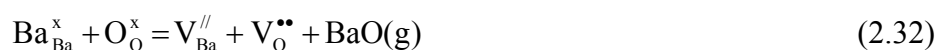
og O Frenkel (anion Frenkeluorden)

$$\text{O}_0^x = V_{\text{O}}'' + \text{O}_i'' \quad (2.31)$$

Det vil i SrCeO_3 og BaCeO_3 alltid finnes både Schottky- og Frenkeluorden. Siden det for perovskittstrukturen er svært usannsynlig at det dannes interstitielle ioner, de trenger en mer åpen struktur, er det Schottkyuordenen som er den mest dominerende defekten i de to ceratene.

2.2.3 Kation ikke-støkiometri

For ternære oksider er det mulig med en ikke-støkiometri mellom de to kationene. Dersom det er energisk gunstig at det er et underskudd på A-plass i forhold til et overskudd på B-plass i en forbindelse ABO_3 , kan det ved høye temperaturer skje en avdampning av A komponenten. For BaCeO_3 vil dette skje på følgende måte

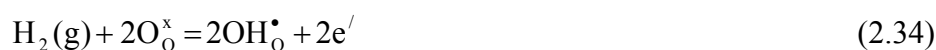


I følge Glöckner et al. [6] er reaksjonen over den mest energisk gunstige intrinsiske defektsituasjonen i BaCeO₃ ved høye temperaturer. Et overskudd på A-plass kan komme som følge av følgende reaksjon

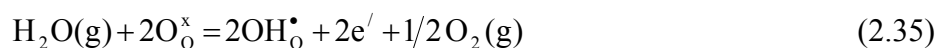


2.2.4 Likevekter med hydrogen

BaCeO₃ og SrCeO₃ er rapportert å være protonledende ved hydrogenholdige atmosfærer i et temperaturintervall fra 600-900°C. Siden oksidene ikke inneholder hydrogen støkiometrisk, må hydrogen løse seg i materialet. Mengden hydrogen som løser seg er generelt avhengig av defektstrukturen av oksidet og oksygen/hydrogen aktivitetene. Hydrogenet kan komme fra vanndamp, hydrogengass eller andre forbindelser som inneholder hydrogen, som for eksempel ammoniakk. Dersom man ønsker å studere løseligheten av hydrogen er det derfor nødvendig å kontrollere både hydrogen (eller vanndamp) og oksygen aktivitetene. I oksider er det vanligste observerte hydrogenet i form av protoner, ofte kalt interstitielle protoner, H_i[•]. I realiteten er protonene alltid tilknyttet til oksygenioner som hydroksidgrupper. Dersom oksygenionet sitter på en regulær gitterplass, får vi en substitusjonell hydroksiddefekt, OH_O[•]. Løseligheten av protoner i oksider skrives



Dersom man antar at vann og hydrogen er i likevekt gjennom $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$, kan defektreaksjonen skrives med vann som kilden av protoner



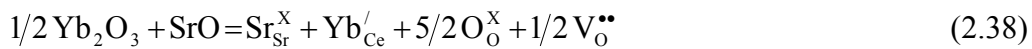
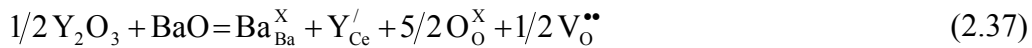
Den korresponderende defektlikevekten blir

$$K_{\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}} = [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]^2 n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \quad (2.36)$$

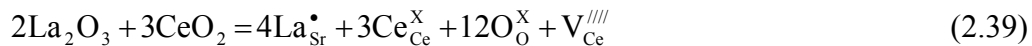
Konsentrasjonen av protoner i metalloksider er avhengig av partialtrykkene til oksygen, vanndamp og konsentrasjonen av elektroniske defekter.

2.2.5 Doping

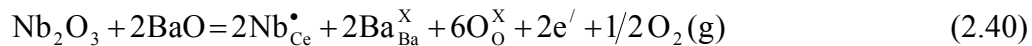
Som tidligere nevnt, blir ofte fremmedioner tilsatt for å fremme ønskede egenskaper til materialet. Denne beviste dopingen skjer ved at et ion med omtrent samme ioniske radius og forskjellig ladning byttes ut. Perovskitter har en struktur som lett substituerer ioner da krystallgitteret er svært stabilt. I BaCeO₃ kan Ba eller Ce atomene substitueres med enten høyerevalente eller laverevalente ioner og danne en fast oppløselighet. I denne oppgaven er det både for BaCeO₃ og SrCeO₃ benyttet akseptordoping på Ce plass: 10 % Y i BaCeO₃ og 5 % Yb i SrCeO₃. Siden Ce er IV-verdig og de to dopantene er III-verdig, vil dopingene føre til en økning av specier med effektiv negativ ladning. Disse ladningene kan blant annet kompenseres med oksygenvakanser



Ved en donordoping, vil kompenseringen kunne skje ved dannelsen av metallvakanser, for eksempel La på Sr plass



eller ved elektroner, for eksempel Nb på Ce plass



2.2.6 Konsentrasjon av defekter som funksjon av oksygenpartialtrykk

Konsentrasjon og type defekter vil som tidligere nevnt være avhengig av betingelser i omgivelsene, som temperatur og gass-sammensetning. For å beskrive defektsituasjonen i et materiale er det derfor vanlig å plote konsentrasjoner av defekter mot en betingelse. Et slikt diagram kalles et Brouwer-diagram.

Konsentrasjonen av defekter vil variere som funksjon av oksygenpartialtrykk. Denne avhengigheten kan plottes i Brouwer-diagrammet ved å løse defektlikevektene i de forskjellige oksygenpartialtrykkområdene. Diagrammet kan deles opp i tre områder. Ved tilstrekkelig lave oksygenpartialtrykk vil ikke konsentrasjonen av dopingene være bestemmende for konsentrasjonen av de ulike defektene i materialet. I dette intrinsiske området beregnes konsentrasjonen av de ulike defektene som om materialet var udopet.

Den totale elektronøytraliteten for defekter med hensyn på økende oksygenpartialtrykk vil være

$$n + [Y_{Ce}'] = p + 2[V_O^{**}] \quad (2.41)$$

Dannelsen av en oksygenvakans skjer ved at et oksygenatom på en regulær gitterposisjon går over i gassfase



$$K_{V_O^{**}} = [V_O^{**}] n^2 p_{O_2}^{1/2} \quad (2.43)$$

Ved lave oksygenpartialtrykk kan man anta at defektstrukturen er dominert av de to defektene i likningen over, elektronøytraliteten kan dermed forenkles

$$2[V_O^{**}] = n \quad (2.44)$$

Settes denne likningen inn i likning (2.43) vil oksygenavhengigheten til disse to defektene være gitt ved

$$n = 2[V_O^{**}] = K_{V_O^{**}} p_{O_2}^{-1/6} \quad (2.45)$$

Dannelsen av elektroniske defekter er gitt ved likning (2.27) og kombineres denne likningen med likning (2.44), vil oksygenavhengigheten til konsentrasjonen av hull være gitt ved

$$p = \frac{K_i}{n} = \frac{K_i}{K_{V_O^{**}}} p_{O_2}^{1/6} \quad (2.46)$$

I det ekstrinsiske området er det konsentrasjonen av dopingen som angir størrelsen på de ulike konsentrasjonene. Doping av BaCeO₃ med det laverevalente kationet yttrium (Y) i form av oksidet Y₂O₃ er gitt i likning (2.37). Likningen viser at oksygenvakanser er den kompenserende defekten. Den forenklede elektronøytraliteten kan skrives

$$[Y_{Ce}'] = 2[V_O^{**}] = \text{konstant} \quad (2.47)$$

Kombinert med likning (2.44) blir oksygenavhengigheten av elektronene

$$n = \sqrt{2} \frac{K_{V_O^{**}}^{1/2}}{[Y_{Ce}']^{1/2}} p_{O_2}^{-1/4} \quad (2.48)$$

Konsentrasjonen av elektronhull under disse betingelsene vil være gitt ved kombinasjonen av likning (2.27) og (2.48)

$$p = K_i \sqrt{2} \frac{[Y_{Ce}']^{1/2}}{K_{V_o}^{1/2}} p_{O_2}^{1/4} \quad (2.49)$$

Ved et økende oksygenpartialtrykk vil konsentrasjonen av elektronhull øke med $p_{O_2}^{1/4}$. Elektronøytraliteten kan dermed etter hvert forenkles til

$$[Y_{Ce}'] = p = \text{konstant} \quad (2.50)$$

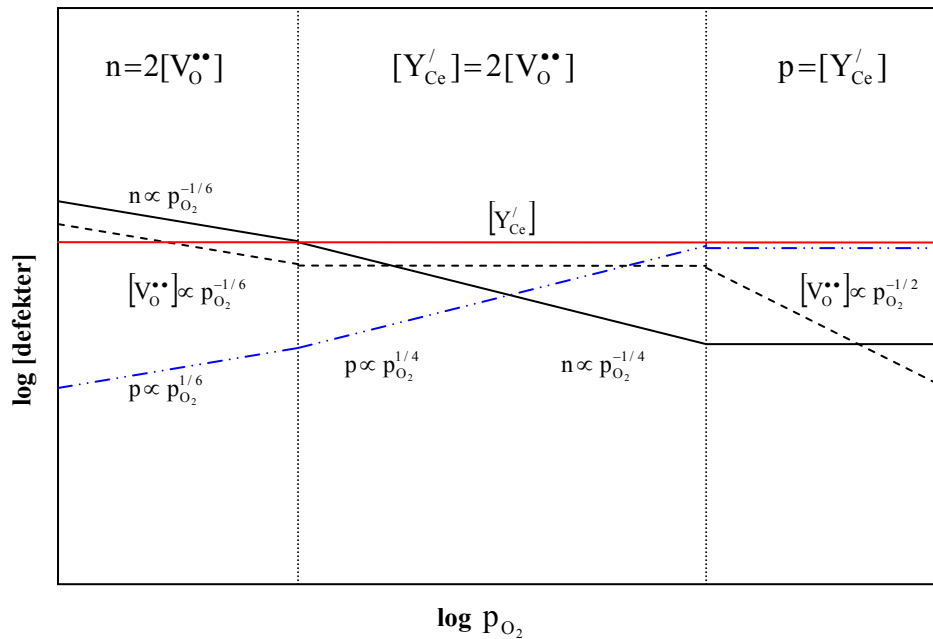
Ved å kombinere likningen over med likning (2.27) får man

$$n = \frac{K_i}{p} = [Y_{Ce}'] \quad (2.51)$$

der konsentrasjonen av de elektroniske defektene vil være uavhengig av oksygenpartialtrykket. Konsentrasjonen av oksygenvakanser får man ved å løse likning (2.27) med hensyn på konsentrasjonen av oksygenvakanser, likning (2.43) og å benytte den forenklete elektronøytraliteten fra likning (2.50)

$$[V_o^{**}] = \frac{K_{V_o^{**}}}{K_i^2} [Y_{Ce}']^2 p_{O_2}^{-1/2} \quad (2.52)$$

Defektsituasjonen med hensyn på varierende oksygenpartialtrykk kan ved likningene over nå beskrives i et Brouwer-diagram, figur 2.3.



Figur 2.3 Brouwer-diagram for konsentrasjonen av defekter med hensyn på oksygenpartialtrykket.

2.2.7 Konsentrasjon av defekter som funksjon av vanndamppartialtrykket

Type og mengden av defekter vil som vist i foregående kapittel være avhengig av oksygenpartialtrykket. På samme måten vil defektsituasjonen endre seg ved en forandring i vanndamppartialtrykket. For enkelthets skyld holdes partialtrykket av oksygen konstant, mens vanndamppartialtrykket økes. Protoner løses i oksider ved likning (2.34) og (2.35). Likningen for løseligheten av protoner i de aktuelle oksidene kan skrives ved et forbruk av oksygenvakanser, gjennom en kombinasjon av likning (2.35) og likning (2.42)



Den korresponderende defektlikevekten blir da

$$K_{\text{hydr}} = \frac{[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]^2}{[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \quad (2.54)$$

der K_{hydr} er likevektskonstanten for hydratiseringen. Den totale elektronøytraliteten for defekter med hensyn på økende vanndamppartialtrykk vil være

$$[\text{Y}_{\text{Ce}}'] + n = [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] + 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + p \quad (2.55)$$

I en tørr atmosfære antas det at dopanten primært blir kompensert ved dannelsen av oksygenvakanser gjennom likning (2.47). Vanndamptrykk-avhengigheten til hydroksiddefekter $[\text{OH}_\text{O}^\bullet]$ fåes ved å kombinere likning (2.47) med (2.54)

$$[\text{OH}_\text{O}^\bullet] = 2^{-1/2} K_{\text{hydr}}^{1/2} [Y_{\text{Ce}}']^{1/2} p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad (2.56)$$

I dette partialtrykkområdet vil både konsentrasjonen av hull og elektroner være uavhengige av vanndamppartialtrykket sett fra likning (2.48) og (2.49).

Konsentrasjonen av hydroksiddefekter vil øke med økende $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Elektronøytraliteten kan dermed etter hvert forenkles

$$[\text{OH}_\text{O}^\bullet] = [Y_{\text{Ce}}'] \quad (2.57)$$

Ved høye vanndamppartialtrykk vil defektsituasjonen være dominert av disse to defektene. Settes likning (2.57) inn i likning (2.54) vil oksygenvakansavhengigheten være gitt ved

$$[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = \frac{[Y_{\text{Ce}}']^2}{K_{\text{hydr}}} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \quad (2.58)$$

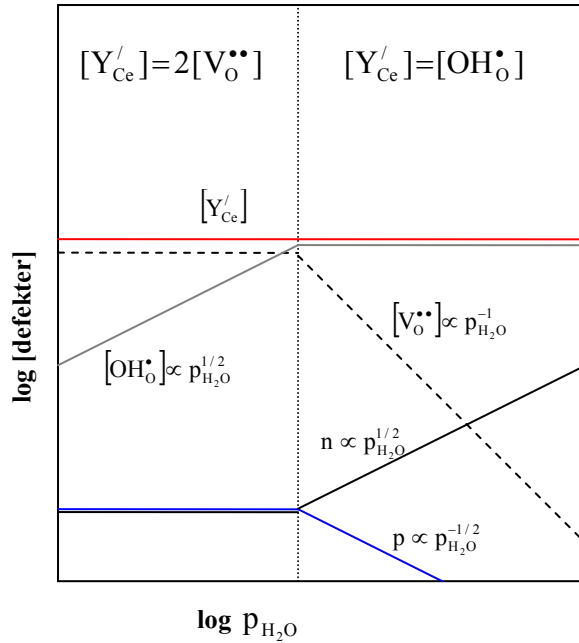
En kombinasjon mellom likning (2.43) og (2.57), vil gi avhengigheten av vanndamppartialtrykket til elektronkonsentrasjonen

$$n = \frac{K_{\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}}^{1/2} K_{\text{hydr}}^{1/2}}{[Y_{\text{Ce}}']} p_{\text{O}_2}^{-1/4} p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad (2.59)$$

Konsentrasjonen av elektronhull vil da være gitt ved likning (2.27) i kombinasjon med likningen over

$$p = \frac{K_i}{n} = \frac{K_i [Y_{\text{Ce}}']}{K_{\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}}^{1/2} K_{\text{hydr}}^{1/2}} p_{\text{O}_2}^{1/4} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1/2} \quad (2.60)$$

Likningene (2.53) til (2.60) vil nå kunne benyttes til å konstruere et Brouwer-diagram (figur 2.4) med et økende innhold vanndamppartialtrykk mot konsentrasjonen av defekter.



Figur 2.4 Brouwer-diagram med konsentrasjonen av defekter med hensyn på vanndamppartialtrykket.

2.2.8 Defektkonsentrasjonen som funksjon av temperatur

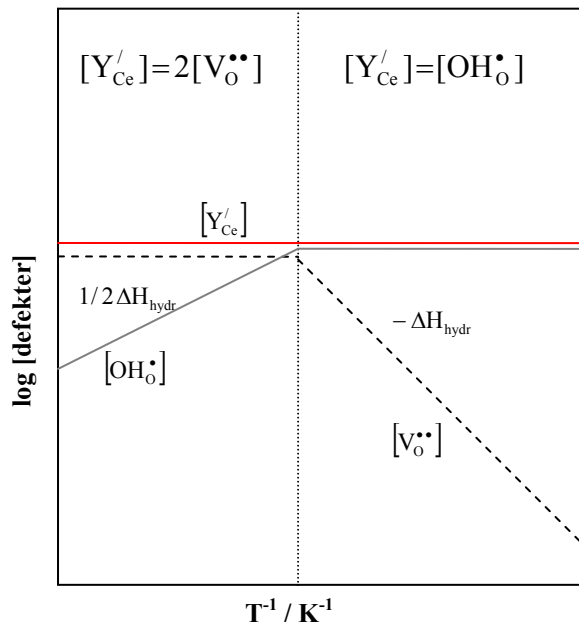
På samme måte som man kunne få overgang fra en defektstruktur til en annen ved å variere partialtrykket av H_2O og O_2 , kan en slik overgang forekomme som funksjon av temperatur. Konsentrasjonen til den dominerende defekten som funksjon av temperaturen finnes ved innsetting av den respektive likevektskonstanten i likning (2.19) og å holde andre variabler konstante. Ved høye temperaturer vil den dominerende defektstrukturen kunne beskrives av likning (2.56). Fra denne likningen ser vi at konsentrasjonen av protoner er proporsjonal med $K_{hydr}^{1/2}$. Temperaturavhengigheten er da gitt ved

$$[OH_O^{\bullet}] \propto K_{hydr}^{1/2} = (K_{hydr}^0)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_{hydr}}{2RT}\right) \quad (2.61)$$

der $(K_{hydr}^0)^{1/2}$ inneholder entropileddet. Entalpien for inkorporeringen av protoner er negativt og fører til at protonkonsentrasjonen vil avta i dette området. Ved lavere temperatur vil protonkonsentrasjonen nå dopingsnivået og bli den dominerende landingskompenserende defekten. Defektstrukturen kan da beskrives ved likningene (2.58) til (2.60). Mens konsentrasjonen av protoner er konstant i dette området vil konsentrasjonen av oksygenvakanser avta med K_{hydr}^{-1} . Dette gir følgende temperaturavhengighet

$$[V_O^{••}] \propto K_{hydr}^{-1} = (K_{hydr}^0)^{-1} \exp\left(\frac{\Delta H_{hydr}}{RT}\right) \quad (2.62)$$

De to nevnte temperaturavhengighetene er vist i figur 2.5. Skifte av defektstruktur er en direkte konsekvens av forandringen i likevektskonstanten K_{hydr} . Likevekten i likning (2.53) vil være forskjøvet mot høyre ved lave temperaturer, oksygenvakansene vil fylles igjennom likevekten med vanndamp i atmosfæren.



Figur 2.5 Temperaturavhengigheten til konsentrasjonen for noen utvalgte defekter

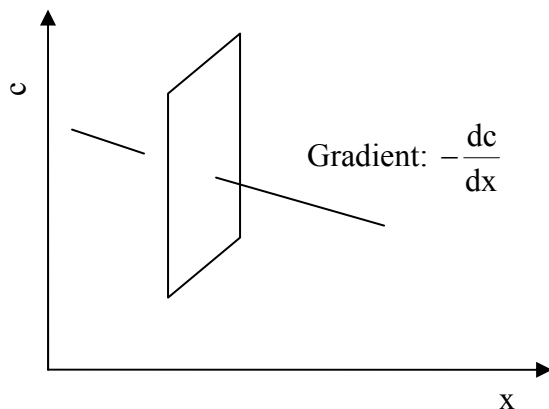
2.3 Diffusjon

Diffusjon vil foregå på grunn av tilstedeværelsen av defekter i et fast materiale, hvor punktdefekter fører til gitterdiffusjon. En stort sett raskere diffusjon enn diffusjonen i gitteret vil foregå langs lineære-, planare- og overflatedefekter, som for eksempel korngrenser og dislokasjoner. Det relative bidraget fra forskjellige typer diffusjon i oksider vil være avhengig av temperatur, partialtrykk og/eller aktiviteter, mikrostrukturen, kornstørrelsen, porøsiteten osv. Diffusjon er viktig med tanke på hvordan og hvor raskt ioner beveger seg igjennom et materiale. Fluksen sier noe om hastigheten for diffusjonen og kan teoretisk forklares ved Ficks lover.

2.3.1 Ficks lover

Denne første loven fra Fick beskriver fluksen som proporsjonal med en konsentrasjonsgradient i planet.

Figur 2.6 viser en skjematisk illustrasjon av Ficks 1. lov, hvor det er en konsentrasjonsgradient som er den drivende kraften.



Figur 2.6 Skjematisk illustrasjon av Ficks første lov.

Ficks 1. lov uttrykkes matematisk ved

$$J_{\text{Partikkel}} = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.63)$$

der J er fluksen til partiklene, D er diffusjonskoeffisienten og $\frac{dc}{dx}$ er konsentrasjonsgradienten til partiklene. Det negative fortegnet forteller at partiklene beveger seg fra høy til lav konsentrasjon.

Ficks første lov kan utledes ved å se på parallelle plan som er separert ved en avstand s . Konsentrasjonen av partikler i hvert plan kan betegnes c_1 , c_2 osv. En partikkel i et plan kan hoppe til neste plan med en hoppefrekvens kalt Γ . Dersom konsentrasjonen i plan 2 er større enn konsentrasjonen i plan 1, vil partikkelfluksen kunne uttrykkes ved

$$J_{\text{Partikkel}} = \frac{1}{2}(c_1 - c_2)s\Gamma \quad (2.64)$$

Sammenhengen mellom c_1 og c_2 kan ved hjelp av konsentrasjonsgradienten normalt på planet uttrykkes ved

$$c_1 = c_2 - s \frac{dc}{dx} \quad (2.65)$$

Den totale strømmen av partikler vil nå bli

$$J_{\text{Partikler}} = -\frac{1}{2} s^2 \Gamma \frac{dc}{dx} \quad (2.66)$$

Fra likning (2.63) er det nå mulig å se at diffusjonskoeffisienten er gitt ved $D = \frac{1}{2} s^2 \Gamma$. Dette gjelder bare for diffusjon av partikler i en dimensjon. Ficks første lov gjelder kun for ideelle tilfeller med diffusjon av nøytrale partikler og med en konstant kjemisk konsentrasjonsgradient som eneste drivkraft.

I mange praktiske tilfeller vil konsentrasjonen og konsentrasjonsgradienten endres over tid. Endringen i konsentrasjon per tidsenhet ved en posisjon er proporsjonal med gradienten i fluks ved den samme posisjonen

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \quad (2.67)$$

Selv om konsentrasjonen og konsentrasjonsgradienten endres over tid, vil Ficks første lov være gyldig ved én tid og posisjon. Vi vil derfor kunne si at

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.68)$$

Dersom diffusjonskonstanten er uavhengig av konsentrasjonen blir likning (2.68)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.69)$$

Likning (2.68) og (2.69) kalles Ficks andre lov.

2.3.2 Diffusjonsmekanismer

Gitterdiffusjon skjer som tidligere nevnt ved bevegelse av punktdefekter. Type defekt avgjør type diffusjonsmekanisme.

Vakans

Denne typen diffusjon skjer ved at et atom på en normal gitterplass hopper til en naboliggende vakans. Atomene vil bevege seg i motsatt retning av vakansene.

Interstitielt

Et atom på en interstitiell plass beveger seg til en naboliggende interstitiell plass. Denne mekanismen involverer en relativt stor deformasjon av gitteret. Mekanismen er derfor bare sannsynlig når det interstitielle atomet er lite. En annen mulighet for interstitiell diffusjon skjer dersom forvridningen blir for stor, på grunn av for stort atom. Et interstitielt atom kan

”dytte” et av sine nærmeste atomer på normal plass til en annen interstitiell plass, og selv okkupere den normale plassen.

2.3.3 Diffusjon av protoner i oksider

Protoner som løses i oksider danner sammen med oksygenioner, hydroksidioner. Protonet har ikke elektroner og vil dermed føle en sterk påvirkning av elektronskyen til oksygenionet. Protonets likevektsposisjon i hydroksidionet vil dermed være inne i valenselektronskyen.

Transportmekanismen for protoner i metalloksider er ”fri – proton” mekanismen (Grotthuss mekanismen). Denne mekanismen involverer en protontransport mellom nærliggende OH⁻ og O²⁻ orienteringer. En mekanisme ved OH⁻ diffusjon har tidligere vært den gjeldende mekanismen. I Grotthuss mekanismen beveger protonet seg ved å strekke oksygen/hydrogenbindingen så mye at det danner en binding til et oksygen på en nabogitterposisjon. Siden det er vanskelig for protonet å bryte O-H bindingen på egenhand, trenger det dynamikken til nabo-oksygeniongitteret, slik at hoppet kan skje når OH-O avstanden er på det korteste. Store kationer og et åpent gitter gir oksygenion med stor dynamikk, som i perovskittene BaCeO₃ og SrCeO₃, og fører til at brytingen av O-H bindingen kan skje. En videre diffusjon krever en rotasjon av protonet rundt oksygenionet, slik at protonet kommer i posisjon til å hoppe til et tredje oksygenion.

2.4 Elektrisk ledningsevne

I metalloksider er de elektrisk ladede partiklene ioner og elektroner. De ioniske ladningsbærerne innebefatter kationer, anioner, og fremmede ioner fra forurensninger og/eller doping. De elektroniske ladningsbærerne innebefatter elektroner og hull. Konsentrasjonen av ladningsbærerne er direkte relatert til defektstrukturen av oksidet. De fleste oksider er elektronisk ledende, siden mobiliteten av elektroner og elektronhull normalt er mye høyere enn for ioner. Likevel kan noen oksider bli ionisk ledende eller blandet ionisk/elektronisk ledende ved visse temperaturer og oksygentrykk. Ofte er denne ledningsevnen et resultat av doping med aliovalente ioner. Noen oksider kan også vise protonledningsevne i hydrogen- eller vanddampinnholdende atmosfærer, som for eksempel dopet bariumcerat og dopet strontiumcerat.

2.4.1 Transport i en elektrisk potensialgradient

Kraften som utøves på en ladet partikkel av type ”i”, med ladning $z_i e$ er gitt ved

$$F = -z_i e \frac{d\phi}{dx} = z_i e E \quad (2.70)$$

hvor ϕ er det elektriske potensial og $E = -\frac{d\phi}{dx}$ er det elektriske feltet. Fluksen til en partikkel av type ”i” er produktet av konsentrasjonen c_i , mobiliteten til partikkelen B_i og kraften F

$$j_i = c_i B_i F = z_i e c_i B_i E \quad (2.71)$$

Strømtettheten i_i er gitt ved produktet av flux og ladning

$$i_i = z_i e j_i = (z_i e)_2 B_i c_i E \quad (2.72)$$

Produktet av mobiliteten B_i og ladningen på hver partikkel, $z_i e$, kalles ladbingsbærermobiliteten u_i

$$u_i = z_i e B_i \quad (2.73)$$

Likning (2.72) kan nå skrives

$$i_i = z_i e c_i u_i E = \sigma_i E \quad (2.74)$$

hvor $\sigma_i = z_i e c_i u_i$ er den elektriske ledningsevnen fra ladbingsbærere av type "i".

Den totale elektriske ledningsevnen σ_{total} for et stoff er lik summen av de partielle ledningsevnene σ_i for de forskjellige ladbingsbærerne

$$\sigma_{total} = \sum_i \sigma_i \quad (2.75)$$

Transporttallet for speciet i er definert som forholdet mellom den partielle ledningsevnen σ_i og totalledningsevnen

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{total}} \quad (2.76)$$

2.4.2 Ladbingsbærere i oksider

I binære og ternære oksider er de vanlige ladbingsbærerne kationer, anioner, elektroner og elektronhull. Den totale ledningsevnen er summen av alle de individuelle ledningsevnene

$$\sigma_{total} = \sigma_k + \sigma_a + \sigma_n + \sigma_p \quad (2.77)$$

Ved bruk av likning (2.76) kan alle de individuelle ledningsevnene uttrykkes ved transporttall

$$\sigma_k = t_k \sigma_{total} \quad \sigma_a = t_a \sigma_{total} \quad \sigma_n = t_n \sigma_{total} \quad \sigma_p = t_p \sigma_{total} \quad (2.78)$$

Den totale ledningsevnen kan nå uttrykkes ved transporttallene til de individuelle ledningsevnene

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{total}} (t_k + t_v + t_n + t_p) \quad (2.79)$$

Fra likningen over følger

$$t_k + t_v + t_n + t_p = 1 \quad (2.80)$$

Ofte blir den totale ledningsevnen delt opp i et elektronisk og ionisk bidrag, der $\sigma_{\text{el}} = \sigma_n + \sigma_p$, og $\sigma_{\text{ion}} = \sigma_k + \sigma_v$. Den totale ledningsevnen blir da

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{ion}} \quad (2.81)$$

2.4.3 Nernst-Einstein likningen

Nernst-Einstein likningen viser en sammenheng mellom mobilitet og diffusjonskoeffisienten. Under vises noen former av likningen,

$$D_i = B_i kT = u_i \frac{kT}{z_i e} = \sigma_i \frac{kT}{c_i z_i^2 e^2} \quad (2.82)$$

og forutsetter vilkårlig diffusjon. Relasjonen gir mening for diffusjon av atomer og ioner, men er kun gjeldende for elektroniske defekter der transporten er en aktivert hoppeprosess. Det er også forutsatt at ioner og elektroniske defekter beveger seg uavhengig av hverandre.

2.5 Elektrokjemisk transport

2.5.1 Elektrokjemisk potensial

I ioniske medier vil kjemiske og elektriske potensialer virke samtidig. Det er derfor nyttig å kombinere dem til et elektrokjemisk potensial. For speciet "i" vil det elektrokjemiske potensialet være

$$\eta_i = \mu_i + z_i e \phi \quad (2.83)$$

Den elektrokjemiske potensialgradienten blir da

$$\frac{d\eta_i}{dx} = \frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\phi}{dx} \quad (2.84)$$

Denne kombinasjonen mellom kjemisk og elektrisk potensial og potensialgradienter danner basisen for teorien av massetransportprosesser som involverer ladede specier i faste ioniske materialer. Teorien ble først beskrevet av Carl Wagner, og kalles derfor Wagner-teorien. Teorien kan blant annet si noe om den elektriske spenningen til en brenselcelle ifra partialtrykkene til brenselet.

2.5.2 Flukslikninger – Wagner teori

Denne teorien vil vise hvordan de elektriske potensialene for en brenselcelle har en sammenheng med de kjemiske potensialene.

En kraft, uttrykt som en gradient i et potensial P_i som virker på et specie "i", gir opphav til en flukstetthet som er proporsjonal til speciets diffusjonskoeffisient D_i . Ved å anta at potensialet er det elektrokjemiske potensialet får vi

$$j_i = -\frac{D_i c_i}{kT} \frac{dP_i}{dx} = -\frac{D_i c_i}{kT} \frac{d\eta_i}{dx} = -\frac{D_i c_i}{kT} \left[\frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (2.85)$$

I likningen over sees benyttelsen av Ficks første lov, likning (2.63). Ved å benytte Nernst-Einsteins likning (2.82) er det mulig å bytte ut den vilkårlige diffusjonen med ledningsevnen og få et alternativt uttrykk for flukstettheten

$$j_i = -\frac{\sigma_i}{(z_i e)^2} \left[\frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (2.86)$$

Dersom speciet har en ladning vil flukstettheten for "i" gi opphav til en partiell strømtetthet i_i ved

$$i_i = z_i e j_i = -\frac{\sigma_i}{z_i e} \left[\frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (2.87)$$

Den totale strømtettheten i prøven fåes ved å summere alle de partielle strømtetthetene over alle speciene "g"

$$i_{\text{total}} = \sum_g z_g e j_g = -\sum_g \frac{\sigma_g}{z_g e} \left[\frac{d\mu_g}{dx} + z_g e \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (2.88)$$

Prøven i en brenselcelle vil være koblet til en ekstern elektrisk krets. For en brenselcelle ved åpen cellespenning vil den totale strømmen være null. For en brenselcelle under belastning vil derimot strømmen ikke være lik null.

Dersom den totale ledningsevnen (2.75) og definisjonen av transporttallet (2.76) benyttes kan følgende likning uttrykkes

$$\frac{d\phi}{dx} = -\frac{i_{\text{total}}}{\sigma_{\text{total}}} - \sum_g \frac{t_g}{z_g e} \frac{d\mu_g}{dx} \quad (2.89)$$

Denne likningen relaterer den elektriske potensialgradienten til den totale strømtettheten og den totale ledningsevnen i tillegg til summen av transporttallet og den kjemiske potensialgradienten til alle ladningsbærere.

Siden det kjemiske potensialet for ladede specier ikke er godt definert, må det kjemiske potensialet representeres av nøytrale specier. Det antas derfor en likevekt mellom de nøytrale og ladede speciene og elektronene, det vil si en elektrokjemisk redoks reaksjon



S er det nøytrale speciet og z kan ha positiv og negativ ladning. Likevekten for denne reaksjonslikningen kan uttrykkes ifra kjemiske potensialer for produkter og reaktanter, se likning (2.13)

$$d\mu_{S^z} + zd\mu_{e^-} - d\mu_S = 0 \quad (2.91)$$

som videre kan uttrykkes

$$d\mu_{S^z} = d\mu_S - zd\mu_{e^-} \quad (2.92)$$

Dette uttrykket settes inn for alle ioniske specier "n" i likning (2.89). Ved å benytte $\sum_k t_k = 1$ får vi

$$\frac{d\phi}{dx} = -\frac{i_{\text{total}}}{\sigma_{\text{total}}} - \sum_n \frac{t_n}{z_n e} \frac{d\mu_n}{dx} + \frac{1}{e} \frac{d\mu_e}{dx} \quad (2.93)$$

Det kjemiske potensialet refererer nå til den nøytrale formen for hver bærer.

2.5.3 Spenningen over en prøve

For å finne spenningen over en prøve, må den elektriske potensialgradienten integreres over tykkelsen av prøven

$$\int_I^{\text{II}} d\phi = - \int_I^{\text{II}} \frac{i_{\text{total}}}{\sigma_{\text{total}}} dx - \sum_n \int_I^{\text{II}} \frac{t_n}{z_n e} d\mu_n + \int_I^{\text{II}} \frac{1}{e} d\mu_e \quad (2.94)$$

$$\phi_{\text{II}} - \phi_I = - \int_I^{\text{II}} \frac{i_{\text{total}}}{\sigma_{\text{total}}} dx - \sum_n \int_I^{\text{II}} \frac{t_n}{z_n e} d\mu_n + \frac{1}{e} (\mu_{e,\text{II}} - \mu_{e,I}) \quad (2.95)$$

Dersom spenningen måles på hver side ved bruk av det samme inerte materialet, for eksempel platina, vil forskjellen i kjemisk potensial for elektronene på de to sidene bli eliminert. Spenningen som måles mellom de to sidene blir dermed

$$U_{\text{II-I}} = \phi_{\text{II}} - \phi_I = - \int_I^{\text{II}} \frac{i_{\text{total}}}{\sigma_{\text{total}}} dx - \sum_n \int_I^{\text{II}} \frac{t_n}{z_n e} d\mu_n \quad (2.96)$$

Ved åpen cellespenning vil $i_{\text{total}} = 0$, og vi får

$$U_{\text{II-I}} = - \sum_n \frac{t_n}{z_n e} d\mu_n \quad (2.97)$$

Dette uttrykket kan benyttes til å beregne transporttall basert på åpen cellespenningsmålinger til en elektrokjemisk celle som eksponeres for veldefinerte gradienter i kjemiske aktiviteter. For brenselceller, der transporttallet for elektrolyttmaterialet er kjent, og ofte er én for den ioniske ladningsbæreren, kan uttrykket brukes til å finne den åpne cellespenningen.

Dersom det blir dratt strøm fra en brenselcelle må vi vite hvordan i_{total} varierer med X . Hvis denne variasjonen er konstant får vi

$$U_{\text{II-I}} = - \frac{i_{\text{total}} X}{\sigma_{\text{total}}} - \sum_n \int_I^{\text{II}} \frac{t_n}{z_n e} d\mu_n = - i_{\text{total}} r_{\text{total}} - \sum_n \int_I^{\text{II}} \frac{t_n}{z_n e} d\mu_n \quad (2.98)$$

hvor X er tykkelsen av prøven og r_{total} er den arealspesifikke motstanden over prøven. $i_{\text{total}} r_{\text{total}}$ kan byttes ut med IR , strøm og prøvemotstanden

$$U_{\text{II-I}} = - IR - \sum_n \int_I^{\text{II}} \frac{t_n}{z_n e} d\mu_n \quad (2.99)$$

Spenningen for en brenselcelle vil dermed inneholde en termodynamisk del, som kommer fra den kjemiske gradienten, og en IR del, som kommer fra den elektriske motstanden i prøven.

For en ren protonleder vil likning (2.99) bli

$$U_{II-I} = \phi_{II} - \phi_I = -IR - \frac{1}{2e} \int_I^{II} d\mu_{H_2(g)} \quad (2.100)$$

Det kjemiske potensialet for $H_2(g)$ kan uttrykkes

$$\mu_{H_2(g)} = \mu_{H_2(g)}^0 + kT \ln p_{H_2} \quad (2.101)$$

Den deriverte av det kjemiske potensialet blir

$$d\mu_{H_2(g)} = kT d \ln p_{H_2(g)} \quad (2.102)$$

Uttrykket for den rene protonlederen blir nå, ved å integrere over tykkelsen av prøven for å oppta spenningen over den, og sette inn uttrykket for det kjemiske potensialet

$$U_{II-I} = -IR - \frac{kT}{2e} \int_I^{II} d \ln p_{H_2} \quad (2.103)$$

Ved å integrere det siste leddet i likningen får vi

$$U_{II-I} = -IR - \frac{kT}{2e} \ln \frac{p_{H_2}^{II}}{p_{H_2}^I} \quad (2.104)$$

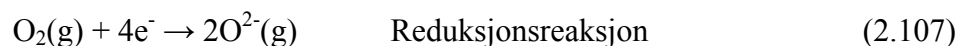
Ved åpen cellespenning er $i_{total} = 0$. Likningen over vil da gi den åpne cellespenningen for brenselcellen ved

$$U_{II-I} = -\frac{kT}{2e} \ln \frac{p_{H_2}^{II}}{p_{H_2}^I} \quad (2.105)$$

2.6 Elektrokjemisk celle

En elektrokjemisk celle består av to elektroder, eller en metallisk leder, i kontakt med en elektrolytt. Elektrolytten er ioneledende og kan være en løsning, en væske eller ett fast stoff. En galvanisk celle er en elektrokjemisk celle som produserer elektrisitet som et resultat av en spontan reaksjon som skjer inne i cella.

Redoks reaksjoner kan beskrives ved hjelp av to halvcellereaksjoner. Den ene reaksjonen beskriver oksidasjonen, der et eller flere elektroner blir donert av det reduserende speciet. Den andre reaksjonen beskriver reduksjonen, hvor et eller flere elektroner blir akseptert av det oksiderende speciet.



Reduksjons- og oksidasjonsreaksjonen danner til sammen den totale elektrokjemiske reaksjonen i en celle (likning (1.1)). De to reaksjonene skjer ved hver sin elektrode. Hydrogenet oksideres på anoden til protoner og elektroner. Elektronene går igjennom en ekstern krets. Ved katoden vil oksygen reduseres og danne sammen med protoner, vann.

I en galvanisk celle har katoden et høyere potensial enn anoden. Speciet som undergår reduksjonen tar opp elektroner fra elektroden, og står tilbake igjen med en relativ positiv ladning, som korresponderer til et høyt potensial. Ved anoden fører oksidasjonen til en frigjøring av elektroner til elektroden, som gjør at anoden får en relativ negativ ladning, som korresponderer til et lavt potensial.

En celle, hvor den totale reaksjonen ikke er i kjemisk likevekt, kan gjøre elektrisk arbeid hvor reaksjonen driver elektroner gjennom en ekstern krets. Det arbeidet en gitt mengde av transporterte elektroner kan gi er avhengig av potensialforskjellen mellom de to elektrodene. Dette potensialet kalles cellepotensialet og er målt i volt. Den maksimale mengden elektrisk arbeid et system kan gi er gitt ved verdien av ΔG .

$$w_{e,\text{maks}} = \Delta G \quad (2.108)$$

w_e blir brukt for elektrisk arbeid. For å kunne dra termodynamiske konklusjoner fra målinger av det arbeidet en celle kan gi, er det viktig at cellen opererer reversibelt (se kapittel 2.6.1). Den resulterende potensialforskjellen kalles den elektromotoriske kraften (emf) av cellen. Relasjonen mellom Gibbs reaksjonsenergi og emf er

$$-vFE = \Delta_r G \quad (2.109)$$

Her er F Faradays konstant ($F = eN_A$, dvs. mengden av ladning per mol elektroner).

Relasjonen mellom emf og aktiviteten av de deltagende speciene i cellereaksjonen er gitt ved Nernstlikningen. For å komme frem til likningen må man først se på hvordan Gibbs reaksjonsenergi er relatert til reaksjonsblandingen

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln Q \quad (2.110)$$

hvor Q er reaksjonskvotienten. Ved en kombinasjon med likning (2.109) og en divisjon på begge sider med $-vF$ følger

$$E = -\frac{\Delta_r G^\theta}{vF} - \frac{RT}{vF} \ln Q \quad (2.111)$$

Den første delen av likningen over skrives

$$E^\theta = -\frac{\Delta_r G^\theta}{vF} \quad (2.112)$$

og kalles standard emf for cellen. Det vil si at standard emf er standard Gibbs reaksjonsenergi uttrykt som potensial, i volt. Det følger at

$$E = E^\theta - \frac{RT}{vF} \ln Q \quad (2.113)$$

Denne likningen kalles Nernstlikningen. For en hydrogen/oksygen brenselcelle, vil reaksjonslikningen være



To elektroner blir transportert i reaksjonen, $v = 2$. Partialtrykket til hydrogen, oksygen og vann inkluderes i reaksjonskvotienten. Nernstlikningen for denne reaksjonen blir da

$$E = E^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (2.115)$$

Cellepotensialet man får av likningen over kalles åpen cellespenning (OCV), og har samme form som likning (2.105).

Gibbs energi er avhengig av temperaturen ved

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.116)$$

hvor ΔH er reaksjonsentalpien, T er temperaturen og ΔS er reaksjonsentropien. Entalpien og entropien er også avhengig av temperaturen, men til en så liten grad at denne avhengigheten ofte neglisjeres. Dersom man setter inn standard verdier for hydrogen og oksygen [7] inn i likning (2.112) fåes,

$$E_{\text{H}_2/\text{O}_2}^{\theta} = \frac{-237,3 \text{ kJ mol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1,229 \text{ V} \quad (2.117)$$

som gir den åpne cellespenningen ved 25 °C.

2.6.1 Måling av en celles elektromotoriske spenning (EMF eller OCV)

Et viktig prinsipp ved måling av en celles elektromotoriske spenning er at det ikke går noen strøm igjennom cellen, på grunn av kravet til termodynamisk reversibilitet i cellen [8]. Kravet innebærer at 1) motsattrettede krefter i et system kun er infinitesimalt forskjellige fra hverandre. Og 2) enhver endring som skjer, kan reverseres ved å pålegge en motkraft som er infinitesimalt større enn den drivende. En elektrokjemisk celle er reversibel når den tilfredsstillende disse to kravene. Dersom kravene ikke er oppfylt kalles cellen irreversibel, og termodynamiske likninger som tar utgangspunkt i reversibilitet vil ikke gjelde. Det må eventuelt benyttes komplisert irreversibel termodynamikk.

Hvis man kobler en reversibel celle med en ytre strømkilde, som har en elektromotorisk spenning som akkurat balanserer cellens egen elektromotoriske spenning, vil det ikke foregå kjemiske prosesser i cellen. Det vil ikke gå strøm igjennom cellen. Dersom den ytre elektromotoriske spenningen minskes noe, vil cellen begynne å levere strøm. Det skjer en cellereaksjon tilsvarende strømmengden som passerer cellen. Strømmen skal gå i den motsatte retning og cellereaksjonen skal bli eksakt den omvendte dersom den ytre spenningen økes tilsvarende. En celle er kun reversibel når det ikke går strøm, eller i praksis når strømmen er infinitesimal liten. Ved høyere strøm kan det dannes konsentrasjonsgradienter i cellen, noe som fører til at prosessene i cellen ikke er reversible.

2.6.2 Strøm/spenningsmålinger

Fluksen av protoner igjennom en brenselcelle er begrenset av motstanden til elektrolytten, elektrodekinetikken og motstanden fra den eksterne elektroniske lasten. Siden strømmen er den samme i hele brenselcellekretsen kan denne situasjonen uttrykkes som et spenningsstap, E , rundt i kretsen

$$E = E_{\text{OCV}} - IR_i - (\eta_{\text{anode}} + \eta_{\text{katode}}) \quad (2.118)$$

hvor I er strømmen, E_{OCV} er den åpne cellespenningen, R_i er den ioniske motstanden til elektrolytten, og η_{katode} og η_{anode} er henholdsvis katode- og anodeoverpotensialene.

Ved likevekt vil de kjemiske reaksjonene foregå frem og tilbake i samme hastighet r_0 på grunn av termisk energi. For grenseflater er det en utvekslingskoeffisient som kan uttrykkes $k_i = r_0 s_i$ som sier noe om de termiske svingningene for reaksjonen over grenseflaten med tykkelse s_i . Dette kan uttrykkes ved en utvekslingsstrømtetthet

$$i_0 = k_i n e c = r_0 s_i n e c \quad (2.119)$$

hvor n er antall elektroner som er involvert i reaksjonen og c er volumkonsentrasjonen av spesiene i grenseflate. Dersom det nå påføres en liten kraft over grenseflaten, vil vi få en netto fluks gitt ved

$$j = -c k_i \frac{dP}{kT} \quad (2.120)$$

hvor dP er potensialsteget over grenseflaten. Den totale strømtettheten er

$$i = j n e = c n e k_i \frac{dP}{kT} = i_0 \frac{dP}{kT} \quad (2.121)$$

Dersom dP er potensialsteget fra endringen i det elektriske overpotensialet vil

$$dP = \eta n e \quad (2.122)$$

Det totale overpotensialet blir da

$$\eta = \frac{kT}{n e} \frac{i}{i_0} \quad (2.123)$$

Dette uttrykket gjelder for små krefter. Ved å måle overpotensialet mot strømtetthet ved DC-voltametri eller AC-impedansspektroskopi, kan vi bestemme ladningsoverføringsmotstanden, R_{lo} ,

$$R_{lo} = \frac{\eta}{i} = \frac{kT}{n e i_0} = \frac{kT}{n^2 e^2 k_i c} \quad (2.124)$$

Ved større krefter vil en Butler-Volmer logaritmisk avhengighet av strømmen og fluksen til overpotensialene tas til betraktning

$$\eta = \frac{kT}{n e} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2.125)$$

Denne likningen gjelder bare dersom $i > i_0$

2.6.3 Overpotensialer

I en brenselcelle skiller man mellom tre overpotensialer.

- aktiveringsoverpotensial
- ohmske tap
- massetransportoverpotensial

Aktiveringsoverpotensialet kommer fra ladningstransportkinetikken over elektrode-elektrolytt grensesnittet. Med andre ord tapes en del av elektrodepotensialet ved å drive transporten av elektroner. Aktiveringsoverpotensialet er direkte relatert til egenskapene for de elektrokjemiske reaksjonene og representerer størrelsen på aktiveringsenergien når reaksjonen foregår i hastigheten som er bestemt av strømmen. I en hydrogen/oksygen brenselcelle vil aktiveringsoverpotensialet for anoden være neglisjerbar, siden reduksjonen av oksygen er signifikant tregere enn oksidasjonen av hydrogen. Aktiveringsoverpotensialet kan uttrykkes, ekvivalent til likning (2.125), [9]

$$\eta_{\text{akt}} = A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2.126)$$

der konstanten A er stor for en treg elektrokjemisk reaksjon, i er strømtettheten og i_0 er utvekslingsstrømtettheten. Likningen er kjent som Tafel-likningen. A er for en hydrogenbrenselcelle med to elektroner transportert per mol

$$A = \frac{RT}{2\alpha F} \quad (2.127)$$

Konstanten α kalles ladningsoverføringskoeffisienten og er proporsjonal til den påførte elektriske energien som benyttes ved å endre hastigheten til en elektrokjemisk reaksjon. Verdien er avhengig av reaksjonen og elektrodematerialet, men må være mellom 0 og 1,0. For de fleste hydrogenelektroder er verdien ca. 0,5 [9]. Likning (2.126) kan ved likning (2.127) skrives

$$i = i_0 \exp\left(\frac{2\alpha F \eta_{\text{akt}}}{RT}\right) \quad (2.128)$$

Det totale aktiveringsoverpotensialet er summen av potensialet for anoden og katoden

$$\eta_{\text{akt}} = A_{\text{anode}} \ln\left(\frac{i}{i_{0,\text{anode}}}\right) + A_{\text{katode}} \ln\left(\frac{i}{i_{0,\text{katode}}}\right) \quad (2.129)$$

Ohmske tap, også kjent som IR-tap, er et resultat av den elektriske motstanden i cella: ionisk motstand i membranen, ionisk og elektronisk motstand i elektrodene og i metalliske ledere.

Den dominerende delen av det ohmske tapet kommer som oftest fra motstanden i elektrolytten. Det ohmske tapet kan uttrykkes

$$\eta_{\text{ohmsk}} = -IR = -ir \quad (2.130)$$

Her er I strømmen, R den totale cellemotstanden, " i " strømtettheten og " r " arealspesifikk motstand.

Massetransportoverpotensialet kommer fra en begrensning av massetransporten til reaktanter mot elektroden. Elektrodereaksjonen krever en konstant tilgang av reaktanter for å holde en konstant strøm av elektroner. Når begrensningen i diffusjon reduserer tilgangen av reaktant, vil en del av den tilgjengelige energien benyttes til å drive massetransporten. Tapet i energi fører til et korresponderende tap i spenningen. Et liknende problem kan utvikle seg dersom reaksjonsproduktet hopper seg opp nær elektrodeoverflaten og hindrer diffusjonen eller fortynner reaktantene. For å matematisk uttrykke dette overpotensialet kan overpotensialet sees på som følge av en reduksjon i partialtrykket til hydrogen og oksygen når det dras strøm fra brenselcellen [9]. Denne endringen i partialtrykk vil føre til en endring i OCV. Dersom vi bare ser på anoden vil endringen i OCV sees ved bruk av likning (2.105)

$$\eta_{\text{masse,anode}} = -\frac{RT}{2F} \left(\frac{p_{\text{H}_2}^{\text{II}}}{p_{\text{H}_2}^{\text{I}}} \right) \quad (2.131)$$

En begrenset strømtetthet $i_{l, \text{anode}}$ kan antas. Den begrensede strømtettheten fåes når den maksimale mengden hydrogen som kan tilføres benyttes med en gang i den elektrokjemiske reaksjonen.. Strømtettheten kan ikke bli større enn verdien til $i_{l, \text{anode}}$ siden hydrogenet ikke kan føres raskere til anoden. Der strømtettheten er lik $i_{l, \text{anode}}$ vil hydrogentrykket på anoden være lik null. Dersom $p_{\text{H}_2}^{\text{I}}$ er partialtrykket når strømtettheten er null, og vi antar at trykket faller lineært ned til null ved strømtetthet lik i_l , vil partialtrykket $p_{\text{H}_2}^{\text{II}}$ ved alle strømtettheter være gitt ved

$$p_{\text{H}_2}^{\text{II}} = p_{\text{H}_2}^{\text{I}} \left(1 - \frac{i}{i_{l, \text{anode}}} \right) \quad (2.132)$$

Likning (2.131) vil nå kunne uttrykkes

$$\eta_{\text{masse,anode}} = -\frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{l, \text{anode}}} \right) \quad (2.133)$$

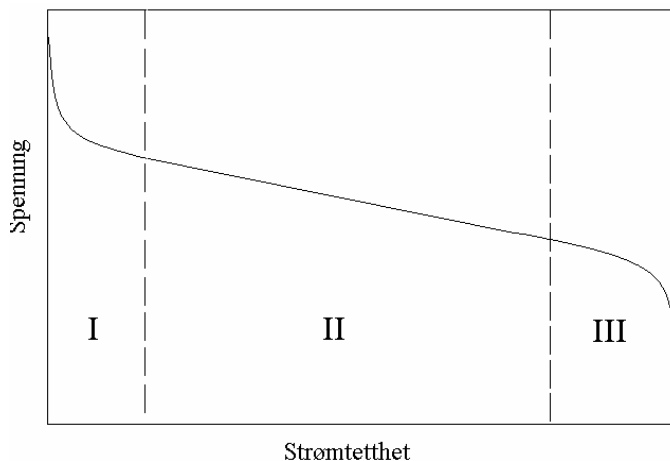
For katoden vil uttrykket bli ved samme fremgangsmåte som for anoden

$$\eta_{\text{masse, katode}} = -\frac{RT}{4F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{l, \text{katode}}}\right) \quad (2.134)$$

Et uttrykk for den totale spenningen i en brenselcelle, likning (2.118) vil nå bli

$$E = E_{\text{ocv}} - ir + \frac{RT}{2F} \left(\frac{1}{\alpha_{\text{anode}}} \ln\left(\frac{i}{i_{0, \text{anode}}}\right) + \frac{1}{2\alpha_{\text{katode}}} \ln\left(\frac{i}{i_{0, \text{katode}}}\right) \right) + \frac{RT}{2F} \left(\ln\left(1 - \frac{i}{i_{l, \text{anode}}}\right) + \frac{1}{2} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{l, \text{katode}}}\right) \right) \quad (2.135)$$

En typisk brenselcelles strømtetthet/spenning kurve er vist i figur 2.7. Kurven kan deles inn i tre områder, som tildeles hvert sitt overpotensial. Aktiveringsoverpotensial dominerer ved lave strømtettheter i område I. Område II er dominert av det ohmske tapet, mens helningen av kurven i område III skjer på grunn av massetransportoverpotensialet.



Figur 2.7 Klassisk strømtetthet-spenningskurve.

2.7 Impedansspektroskopi

Impedansspektroskopi er en viktig metode for å karakterisere de elektriske egenskapene til en elektrokjemisk celle. Ved å undersøke grenseflater er det med denne metoden mulig å få informasjon om elektrodekinetikk og dobbeltlag kondensatorer. Ledningsevne kan også måles, når bulk undersøkes. Det er og mulig å få informasjon om indre kondensatorer og motstander i korngrenser. Alle disse karakteristiske egenskapene har forskjellig avhengighet av frekvensen. Egenskapene kan dermed separeres ved å påføre vekselstrøm over et bredt frekvensområde.

2.7.1 Egenskaper til vekselstrøm

Ved vekselstrøm kan spenningen varieres ved sinusbølger, som resulterer i sinusstrøm. Sinusspenningen karakteriseres ved dens frekvens f , vinkelfrekvens $\omega = 2\pi f$ og amplitude U_0

$$U = U_0 \sin \omega t \quad (2.136)$$

hvor ωt kalles fasevinkelen. En sinusoidal AC-strøm fra den påsatte AC-spenningen vil ha den samme frekvensen som spenningen, men kan ha forskjellige amplitude og fasevinkel

$$I = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (2.137)$$

Faseforskyvningen, θ , kommer fra kapasitive elementer i kretsen.

2.7.2 Passive elektriske kretselementer

Motstand

En motstand er et element med langtrekkende transport av ladningsbærere. Antall ladninger, konsentrasjonen og mobiliteten av ladningsbærerne gir konduktansen G og motstanden R ($R = 1/G$). I en ideell motstand vil spenningen gi en umiddelbar stigning i strøm. Det motsatte vil også skje umiddelbart, en strøm vil gi en stigning i spenning. Siden denne responsen skjer umiddelbart, vil en AC-spenning og AC-strøm i en motstand være i fase. Motstanden i AC er gitt ved

$$R = \frac{U}{I} = \frac{U_0 \sin \omega t}{I_0 \sin \omega t} = \frac{U_0}{I_0} \quad (2.138)$$

og er uavhengig av frekvensen.

Kondensator

En kondensator innebefatter en ideell isolator mellom to ledere. Kondensatoren er vanligvis konstruert ved to parallelle plater separert ved enten vakuum, en gass eller et dielektrisk materiale. Platene kan lades opp ved å påføre en spenning over dem. Kapasitansen er definert som $C = Q/U$. Strømmen til en kondensator er endringen i dens ladning Q med tid

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt} \quad (2.139)$$

Med påført AC-spenning får vi videre

$$I = C \frac{d(U_0 \sin \omega t)}{dt} = \omega C U_0 \cos \omega t = \omega C U_0 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (2.140)$$

der strømmen over en kondensator er faseforskjøvet med $\pi/2$ foran AC-spenningen over den. Forholdet mellom en spenningstopp og en strømtopp når AC-spenning er påført over en kondensator er

$$R_C = \frac{1}{\omega C} \quad (2.141)$$

og kalles den kapasitive motstanden.

Induktører

En induktor er en lengde, ofte en spole, som ideelt er en leder uten motstand. Dersom en sinusoidal strøm går igjennom lederen, vil et korresponderende magnetfelt settes opp rundt lederen. Dette magnetfeltet vil så indusere en AC-spenning U_L over lederen. AC-spenningen U , som opprinnelig ble påført for å lede strømmen, må være like stor og av motsatt retning som U_L

$$U = -U_L = L \frac{dI}{dt} = L \frac{d(I_0 \sin \omega t)}{dt} = \omega L I_0 \cos \omega t = \omega L I_0 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (2.142)$$

der spenningen er $\pi/2$ foran strømmen. L er induktansen til en induktor. Den induktive resistansen blir

$$R_L = \omega L \quad (2.143)$$

dvs. proporsjonal med frekvensen.

2.7.3 AC-impedans

I AC-impedansmålinger måles strøm og spenning som sinusoidale spenninger, en over prøven, og en over en referansemotstand. I tillegg til størrelsen på de to spenningene måles fasevinkelen, θ , mellom dem. Strømmen kan sees å ha to komponenter, en som er i fase med spenningen, og en komponent som er 90° ute av fase.

Impedansspektrometeret kan arbeide slik at det splitter strømmen i disse to komponentene. En impedans som er spenningen dividert med i-fase komponenten av strømmen, R . Og en impedans som er spenningen dividert på 90° ute-av-fase komponenten av strømmen, X .

R , i-fase komponenten, kalles resistans og representerer den reelle motstanden for transport av ladningsbærere gjennom impedanselementet. En motstand er et eksempel på en komponent med reell impedans. Dette er den reelle delen av impedansen.

X , ute-av-fase komponenten, kalles reaktansen og representerer at ladningsbærerne ikke i virkeligheten transporteres gjennom impedanselementet eller i virkeligheten ikke har noen

motstand. Det vil si at ladningsbærerne bare lagres midlertidig, som en ideell kondensator eller ikke har noen motstand, som en ideell induktor. Dette er den imaginære delen av impedansen.

Den totale impedansen, Z kan nå representeres som en vektor i det komplekse planet, figur 2.8, og som et komplekst tall. Den komplekse impedansen Z^* er gitt ved

$$Z^* = R + iX \quad (2.144)$$

Det er nå mulig å tilegne hvor de tidligere nevnte passive elektriske kretselementene gir sine bidrag i den totale impedansen. Motstanden er reell mens de to andre, kondensatoren og induktoren, er imaginære. Siden den egentlige divideringen av spenning på strøm i en ideell kondensator kommer ut som $-R_C$, bli impedansen av en krets i serie bestående av en motstand, kondensator og en induktor

$$Z^* = R + i\left(\frac{-1}{\omega C} + \omega L\right) = R - \frac{i}{\omega C} + i\omega L \quad (2.145)$$

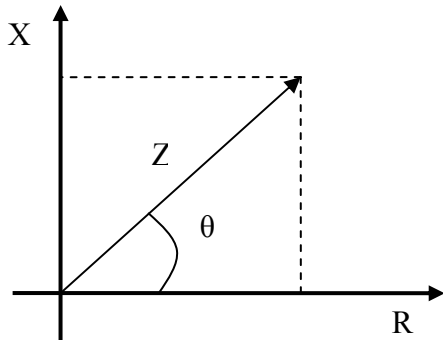
Den inverse av impedansen er admittansen $Y^* = 1/Z^*$. Admittansen fåes fra forholdet mellom strømmen og spenningen, og er som impedansen et komplekst tall. Den reelle delen av admittansen kalles konduktansen, G og den imaginære delen kalles suseptansen, B

$$Y^* = G + iB \quad (2.146)$$

En ideell motstand er også en ideell leder, derfor er $G = 1/R$. For en ideell kondensator har vi $B_C = -1/X_C = \omega C$, og for en ideell induktor har vi $B_L = -1/X_L = -1/(\omega L)$. I en krets der en motstand, en kondensator og en induktor er koblet i parallell får vi en reell del og to imaginære deler

$$Y^* = G + i\left(\omega C + \frac{-1}{\omega L}\right) = G + i\omega C - \frac{i}{\omega L} \quad (2.147)$$

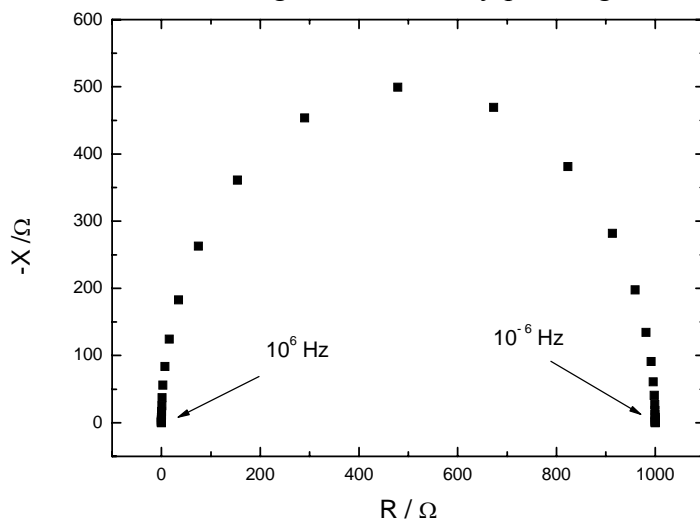
Ved en AC-impedans eller AC-admittansmåling vil det for måleinstrumentet være umulig å vite hvordan det skal tolke resultatene. Instrumentet vet bare forholdet mellom spenningen og strømmen samt fasevinkelen. For å kunne tolke resultatene videre må instrumentet få vite om den reelle delen av impedansen eller admittansen er koblet i serie eller i parallell med den imaginære delen.



Figur 2.8 Impedansen plottet som vektor i det komplekse planet.

2.7.4 Måling av impedansdata.

I et impedansspekter plottes den imaginære delen X mot den reelle delen R . For en (RC) krets, det vil si en motstand og en kondensator i parallell, vil spekteret vise en typisk halvsirkel illustrert i figur 2.9 ved et Nyquistdiagram.



Figur 2.9 Simulering av en (RC) krets med $R = 1000 \Omega$ og $C = 1 \mu\text{F}$

Et polykrystallinsk fast stoff gir flere forskjellige bidrag til det totale AC-impedansspekteret. Motstander i bulk, krongrenser og elektrodene, og kapasitanser for de samme delene. Kapasitansene er vanligvis uavhengig av temperaturen og verdiene ligger for bulk rundt 10^{-12} F, for korngrensene rundt 10^{-10} F og for elektrodene 10^{-6} F. Disse kapasitansene sier noe om avstanden mellom ”platene” i kondensatoren og i noen tilfeller hvor mange kondensatorer som adderes sammen. En elektrode er en kontakt mellom to forskjellige faser, elektrodematerialet og elektrolytten. Kapasitansen mellom disse to fasene vil bli relativt stor siden avstanden mellom fasene bare er noen atomlag tykk. Man vil kanskje anta det samme for korngrensene, siden avstanden mellom kornene også er veldig liten. Men siden

polykrystallinske materialer inneholder mange korn, vil kapasitansen for hver korn grense gi utslag i det samme frekvensområdet. Verdien på den totale korn grensekapasitansen vil reflektere en sum av alle korn grenseavstandene. Størrelsen på denne verdien blir dermed ofte mindre enn kapasitansen til elektroden. Motstanden for korn grensen blir summen av alle de individuelle korn grensemotstandene.

Korn grensene i polykrystallinske materialer vil ikke være identiske. Grensene vil blant annet være forskjellig orientert i forhold til strømmen og de vil være av forskjellig tykkelse. Motstanden og kapasitansen vil derfor variere for de individuelle korn grensene. Den totale korn grenseimpedansen blir dermed et resultat av den totale fordelingen av de forskjellige parametere og av tidskonstantene. Resultatet blir en nedtrykking av halvsirkelen til en bue. En måte å simulere en spredning i tidskonstanter er ved å tilknytte et konstant faseelement kalt CPE eller Q til kapasitansen. Et CPE har impedansen

$$Z_Q = [Y (i\omega)^n]^{-1} \quad (2.148)$$

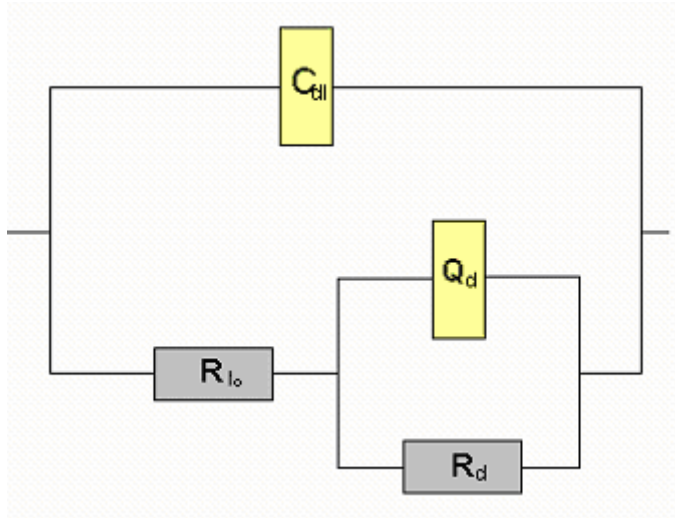
hvor n er en eksponent og kan fysisk variere mellom -1 og 1. Y er den numeriske verdien av Q. En konsekvens av likning (2.148) er at fasevinkelen for CPE impedansen er uavhengig av frekvensen. Dette gir CPE sitt navn. Når n = 1, vil CPE representere impedansen til en ideell kondensator. Ved n = 0 en ideell leder (motstand) og ved n = -1 en ideell induktor. I noen tilfeller kan den sanne kapasitansen beregnes fra Y og n. Der CPE er i parallell med en motstand vil følgende sammenheng gjelde [10]

$$C = \frac{1}{R \omega_{Maks}} = Y^{(1/n)} R^{(1/n-1)} \quad (2.149)$$

hvor ω_{Maks} er hvor den imaginære delen er på sitt maksimum.

Fra elektrodene kan det være flere ulike prosesser som kan gi halvsirkler i et AC-impedansspekter. En elektrode er en kontakt mellom to forskjellige faser, for eksempel et metall og en ionisk leder. Denne grenseflaten kalles dobbeltlaget. Kapasitansen til dette dobbeltlaget kalles da dobbeltlagkapasitansen. En typisk verdi på denne kapasitansen er 10^{-6} F. Elektroden har også en ladningsoverføringsmotstand. Denne motstanden sier noe om lengden elektronene og ionene må hoppe over barrieren, elektrode-elektrolytt grenseflaten. Ladningsoverføringsmotstanden er parallell med dobbeltlagkapasitansen, og danner sammen en halvsirkel i impedansspekteret ved en lavere frekvens enn for bulk og korn grensen. I serie med ladningsoverføringsmotstanden kan det være flere transportprosesser, for eksempel adsorpsjon og diffusjon. Disse prosessene gir kapasitanser som er mye større enn de til nå nevnte.

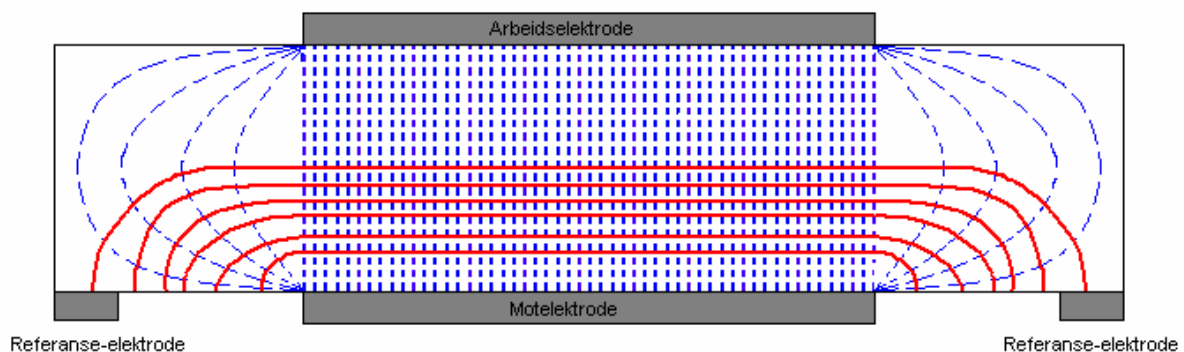
Totalt kan elektroder i kontakt med en elektrolytt uttrykkes ved en såkalt Randles krets. ($C_{dl}(R_{lo}(R_dQ_d))$) vist i figur 2.10.



Figur 2.10 Klassisk ekvivalentkrets for ikke-blokkerende elektroder. C_{dl} er dobbeltlagskapasitansen, R_{lo} er ladningsoverføringsmotstanden, Q_d er diffusjonskapasitansen og R_d er diffusjonsmotstanden.

2.7.5 3-elektrodemålinger

Denne metoden er en kombinasjon mellom 2- og 4- elektrode modus og benyttes for å studere elektrodeimpedans. En elektrode benyttes som både strøm- og spenningsprobe. Impedansen av denne elektroden er dermed inkludert i målingen. Denne elektroden kalles arbeidselektroden. De to andre elektrodene er motelektroden for strøm, og referanseelektroden for spenning. Siden referanseelektroden er fri for strøm, vil denne elektrodens impedans ekskluderes. 3-elektrodemålinger kan benytte 3 eller 4 ledninger, dvs. arbeidselektroden kan kontaktes med en eller to ledninger.



Figur 2.11 Strømfelt og ekvipotensielle linjer ved treelektrodemålinger.

De stiplede linjene i figur 2.11 simulerer strømmens vei gjennom elektrolytten. De andre linjene simulerer de ekvipotensielle linjene, disse linjene vil alltid være loddrette på strømlinjene. De ekvipotensielle linjene kan sammenliknes med kotene på et kart. Ved

trepunktsmålinger vil spenningsfallet fra den ekvipotensielle linjen og opp til over arbeidselektroden måles.

2.8 Elektroder

Elektrodene er avgjørende for en brenselcelles ytelse. Elektrodenes oppgave er å lede elektroner til den eksterne kretsen og transportere reaktanter og produkter til og fra elektrolytten. De elektrokjemiske reaksjonene skjer på en trefasegrense mellom gassfasen, elektrolytten og elektroden. Størrelsen på trefasegrensen er avhengig av en porøs elektrode, og sier noe om hvor mange elektrokjemiske reaksjoner som kan foregå. Desto større trefasegrense jo bedre elektrode. Det er gunstig med et elektrodemateriale som er katalytisk aktivt mot den elektrokjemiske reaksjonen for å senke aktiveringsenergien.

2.8.1 Metallelektroder

Enkle metallelektroder som for eksempel nikkel eller platinaelektroder er kjent for å ha en høy katalytisk aktivitet mot adsorpsjon og dissosiasjon av hydrogenmolekyler. I en studie av forskjellige metallelektroder for oksidasjonen av hydrogen viste nikkel å ha den høyeste begrensede strømmen sammenliknet med platina, sølv og gull [11]. Problemet med rent nikkel er at det gir en dårlig trefasegrense elektrode/elektrolytt/H₂, fordi nikkel viser en tendens til å sintre og agglomerere til en grov struktur ved temperaturer over 800°C [12].

De elektrokjemiske reaksjonene skjer ved trefasegrensen. Det er derfor en fordel at denne trefasegrensen er så stor som mulig for å unngå polariseringsmotstand. For en ren nikkelelektrode vil polariseringsmotstanden være for høy.

2.8.2 Cermetelektroder

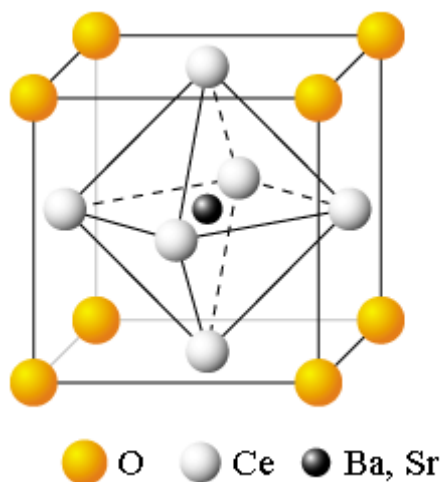
Cermetelektroder består av to faser, et keramisk materiale og metallisk nikkel. Blandingen sørger for en større trefasegrense enn en enkel metallelektrode. Det keramiske nettverket begrenser nikkelets mulighet til å vokse og sintre sammen, som betyr at det keramiske nettverket definerer den totale strukturen av kompositten, inkludert porøsiteten. Porøsiteten er nødvendig for å muliggjøre diffusjon av gassmolekyler inn til elektrolytten. Det er to parametere som hovedsakelig bestemmer egenskapene til cermetelektroder. 1) Metall/keram volumforholdet. Dette forholdet påvirker hovedsakelig den elektriske ledningsevnen til materialet. Det er behov for en høy ledningsevne for å sørge for en effektiv oppsamling av strøm på elektroden. 2) Porøsiteten og distribusjonen av partikkelstørrelsen. Det vil være en konkurrerende effekt mellom høy ledningsevne til metallisk nikkel og størrelsen på trefasegrensen. Ved store keramiske partikler trengs mindre nikkel for å oppnå kontakt mellom nikkelpartiklene. Men for å oppnå en stor trefasegrense trengs en relativt stor andel finfordelt små keramiske partikler, som er jevnt distribuert rundt nikkelpartiklene for å hindre at nikkelet vokser.

3 Litteratur

Høytemperatur protonledende brenselceller har i de siste 20 årene vært av stor interesse. En av pionerene innen dette fagfeltet, Iwahara, publiserte tidlig blant annet elektrokjemiske studier av SrCeO_3 -baserte materialer [13]. En høy protonledningsevne i de første materialene førte til et relativt omfattende søk etter nye materialer og en relativ stor forskning på ledningsevne-mekanismen. Norby [14] fant blant annet en vandampavhengighet for protonledningsevnen i Y_2O_3 . SrCeO_3 dopet med 5 % Yb og BaCeO_3 dopet med 10 % Y [15] er noen av metalloksidene med høyest protonledningsevne. Disse to basiske oksidene er valgt som elektrolytter i denne oppgaven.

3.1 Struktur

BaCeO_3 og SrCeO_3 er oksider med ABO_3 perovskitt-type struktur, figur 3.1. Perovskitt er det egentlige navnet på mineralet CaTiO_3 . Generelt for ABO_3 er A og B metallioner, der A er relativt mye større enn B. I strukturen er de store A kationene og oksygenatomene til sammen pakket på tettest mulige måte. Oksider som har perovskittstrukturen kan ha alle mulige kationer med oksidasjonstrinn som til sammen blir +6, eksempler på dette er KTaO_3 (I-V), SrCeO_3 (II-IV) og LaCrO_3 (III-III). I perovskitten er A-kationet 6-koordinert og B-kationet 12-koordinert.

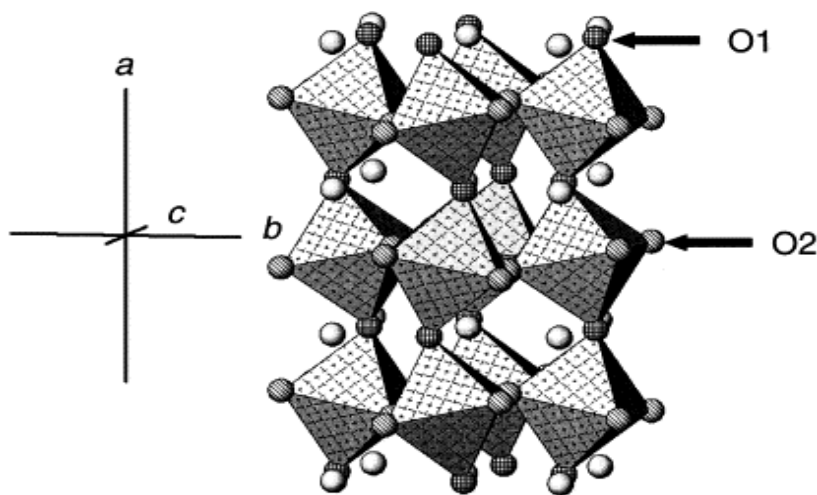


Figur 3.1 Perovskittstrukturen

Krystallstrukturen til udopet BaCeO_3 ble undersøkt i 1970 av Jacobson et al. [16] ved bruk av nøytrondiffraksjon. Knight et al. [17] bestemte senere strukturen av $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ ved pulset nøytronkilde og ”time of flight” diffraksjon. Knight [18] rapporterte senere en uoverensstemmelse mellom romgruppe og gitterkonstanter ved tidligere studier og gjorde derfor korreksjoner til strukturen. $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ ved romtemperatur er ortorombisk, med romgruppe $Pm\bar{c}n$.

BaCeO₃, dopet og udopet, gjennomgår tre strukturelle faseoverganger opp til 1273 K. Ved ca. 563 K fra ortorombisk *Pmcn*, til en andre ortorombisk, *Incn*. Neste faseovergang er ved ca. 673 K som er fra den ortorombiske til en romboedrisk fase med romgruppe *R-3c*. Den siste faseovergangen skjer ved ca. 1173 K, fra romboedrisk med romgruppe *R-3c* til en kubisk fase med romgruppe *Pm-3m* [19].

Krystallstrukturen i figur 3.2 indikerer to ulike oksygenplasser, O1 og O2. Oksygenvakansene som dannes ved doping fordeler seg ikke homogent mellom de to oksygenplassene, men utelukkende på O2 plassen. Ved faseovergangen til den romboedriske strukturen vil oksygenvakansene fordele seg homogent over alle oksygenplassene. Dette kan forklare en observert økning i transporttallet for oksygenioner [20] ved en temperatur akkurat over faseovergangen [19].



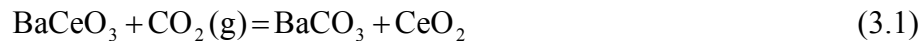
Figur 3.2 Krystallstrukturen av BaCeO₃ ved romtemperatur basert på strukturen til Knight [19], ortorombisk med romgruppe *Pmcn*. De krystallografiske uavhengige oksygenatomene er markert med piler. O1 ligger på speilplanet i strukturen mens O2 ligger på den generelle plassen.

SrCeO₃ og oksidets dopede derivater er isostrukturelle med BaCeO₃, men SrCeO₃ viser et større avvik fra den kubiske symmetri enn BaCeO₃. Som et resultat av dette har ikke SrCeO₃ en temperaturfremkallet polymorfisme, og beholder den ortorombiske *Pmcn* strukturen opp til minst 1000°C [20].

3.2 Stabilitet

Den relativt høye protonledningsevnen for dopet BaCeO₃ og SrCeO₃ gjør at disse materialene er attraktive for en rekke anvendelser, deriblant brenselceller. Høy basisitet for de to oksidene er fordelaktig med hensyn på løseligheten av protoniske ladningsbærere. Problemet med disse basiske oksidene er at de relativt lett reagerer med sure og amfotere gasser. SO₃, CO₂ og H₂O danner henholdsvis sulfater, karbonater og hydroksider. CO₂ er det kanskje det viktigste problemet spesielt med tanke på bruken av hydrokarboner som brensel i brenselceller og synteseveier med for eksempel karbonater som utgangstoffer.

Reaksjonen mellom BaCeO₃ og CO₂ kan skrives



Reaksjonen over kan deles opp i to reaksjoner, med hvert sitt metalloksid.



Ved standard betingelser, T = 298,15 K og P = 1 atm., er Gibbs energi for reaksjon (3.3), henholdsvis for BaCO₃ og SrCO₃ [21]

$$\Delta G_r(\text{BaCO}_3) = -269,2 \text{ kJ/mol} + (0,172 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}) \cdot T \quad (3.4)$$

$$\Delta G_r(\text{SrCO}_3) = -234,3 \text{ kJ/mol} + (0,172 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}) \cdot T \quad (3.5)$$

Siden entalpien og entropien for dannelsen av komponentene ikke varierer med mer en noen få prosent i temperaturintervallet 298,15 K – 1000 K, kan likning (3.4) og (3.5) benyttes til å evaluere den termodynamiske stabiliteten også ved operasjonstemperaturen til en brenselcelle.

For reaksjon (3.2) er det en bred enighet om at reaksjonsentalpien for dannelsen av perovskitter fra de individuelle oksidene viser en sammenheng med toleransefaktoren t, (Goldschmidt faktoren) [22], der

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{2^{1/2} (R_B + R_O)} \quad (3.6)$$

hvor R_A, R_B og R_O er radiene for elementene i perovskitten ABO₃. Toleransefaktoren beskriver størrelsen på fordreiningen av perovskittstrukturen fra den ideelle kubiske strukturen til en uoverensstemmelse mellom A-O og B-O bindingslengdene. En økende toleransefaktor vil gi en økning i stabilitet, t_{cerater} < t_{zirkonater} < t_{titanater} [23], dvs. titanater er mer stabile enn cerater.

Dannelsesenergien for BaCeO₃ og SrCeO₃ fra karbonatene (likning (3.1) for BaCeO₃) er studert av mange uavhengige grupper [24, 25]. Haile et al.s foretrukne verdier for entalpien er gjengitt i tabell 3.1 [22], sammen med entropier fra Gopalan et al[24].

Tabell 3.1 Termodynamiske parametere for reaksjonen $ABO_3 + CO_2 = ACO_3 + BO_2$ ved standardtilstand, $T = 298,15 \text{ K}$ og $p = 1 \text{ atm}$ Entalpiverdier er fra [22] og entropiverdiene er fra [24].

ABO_3	$\Delta H_r^\circ \text{ kJ/mol}$	$\Delta S_r^\circ \text{ kJ/mol K}$
$BaCeO_3$	-214	-0,268
$SrCeO_3$	-229	-0,262

En negativ ΔH_r° impliserer at dannelsen av karbonatet er gunstig sammenliknet med dannelsen av perovskitten ved lave temperaturer. Dette stemmer godt med eksperimentelle observasjoner, [26, 27].

$BaCeO_3$ og $SrCeO_3$ er termodynamisk stabile mot det aktuelle partialtrykkområdet av vanndamp ved høy temperatur. Ved lav temperatur vil en dårlig kinetikk føre til at en reaksjon med vanndamp ikke vil skje. Stabiliteten av $BaCeO_3$ og $SrCeO_3$ mot vanndamp er derfor ikke relevant [23].

3.3 Effekten av ikke-støkiometri på ledningsevnen

Effekten av ikke-støkiometri i ABO_3 perovskitter på protonledningsevnen, hvor ikke-støkiometrien er definert som avvikelse i molart forhold mellom A og B fra 1:1. Kreuer et al. [28] observerte eksperimentelt at en akseptordopet bariumceratforbindelse med et lite bariumunderskudd viste vesentlig lavere ledningsevne enn en støkiometrisk forbindelse. I det samme arbeidet ble det observert at et bariumoverskudd førte til en økning i ledningsevnen.

3.3.1 Bariumunderskudd

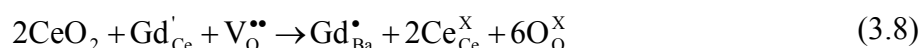
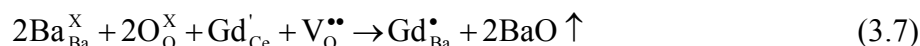
Studier på udopet bariumcerat viser at perovskittstrukturen ikke kan tolerere et vesentlig underskudd av barium [29]. XRD undersøkelser viste en tilstedeværelse av CeO_2 . Et underskudd av barium fåes ved å justere sammensetningen under syntesen, eller fra avdampning av BaO , som skjer når oksidet holdes ved høy temperatur over en lengre periode. Ma et al. [30] gir to mekanismer for hva som kan skje i dopet bariumcerat når det blir et underskudd på barium.

1. En del av Y^{3+} substitueres for Ba^{2+} , ikke bare for Ce^{4+} .
2. Underskuddet av barium danner kationvakanser på Ba^{2+} -plass.

Ma et al. konkluderer med at mekanisme 1 er lite sannsynlig, siden ioneradien til Y^{3+} er mindre enn ioneradien til Ba^{2+} , i 12-koordinert posisjon. Y^{3+} fra Ce^{4+} - til Ba^{2+} -plass vil dermed føre til et mindre volum av enhetscellen. Det eksperimentelle, ved XRD, viser at enhetscellevolumet øker med et lite underskudd av Ba^{2+} . Mekanisme 2 er derfor den mest sannsynlige.

Shima et al. [29] undersøkte gadolinium dopet bariumcerat, og fant i kontrast med Ma et al. [30] at inkorporeringen av dopanten på "feil" plass, mekanisme 1, er mest troverdig. Kreuer et

al. har også undersøkt og anerkjent denne mekanismen for både Y og Gd dopet BaCeO₃ [31]. Prosessen kan beskrives ved enten bariumunderskudd eller ceriumoverskudd



Data fra XRD og vannopptaksmålinger [29], viste at enhetscellevolumet minket med et økende underskudd av barium, som et resultat av at Gd går fra Ce- til Ba-plass. Et lavere vannopptak er resultat av at oksygenvakansene blir færre.

De forskjellige eksperimentelle resultatene fra Ma et al. og Shima et al gir motsatte forklaringer for effekten av bariumunderskudd. Det kreves derfor videre undersøkelser for å finne ut hva slags mekanisme som er den riktige.

3.3.2 Bariumoverskudd

Effekten av bariumoverskudd er undersøkt mer omfattende enn effekten av bariumunderskudd. Ma et al.[30] diskuterer fire forskjellige mekanismer.

- 1: Overskuddet av BaO går inn på Ce⁴⁺-plass og danner et tilsvarende antall oksygenvakanser.
- 2: Overskuddet av BaO danner kationvakanser på Ce⁴⁺-plass.
- 3: Overskuddet av BaO eksisterer i korn grensene som en amorf fase.
- 4: En kombinasjon av de tre mulighetene over.

Ma et al. kommer frem til at mekanisme 1 er lite sannsynlig. En substitusjon av Ba²⁺ for Ce⁴⁺ er relativt vanskelig siden ioneradien for Ba²⁺ er mye større enn radien til Ce⁴⁺. For mekanisme 3 er det rapportert for BaCe_{0,9}Gd_{0,1}O_{3-α} at noe BaO eksisterer i korn grensene som en amorf protonledende fase [32]. Ma et al. argumenterer med at dersom et overskudd av BaO befinner seg i korn grensene burde man ikke se en forskjell i gitterparameterne ved et varierende innhold av Ba²⁺. Det eksperimentelle viser at akselengden c og enhetscellevolumet øker bemerkelsesverdig med et økende innhold av Ba²⁺. Mekanisme 3 er derfor også lite sannsynlig. Ma et al. konkluderer, med bakgrunn i avvisningen av mekanisme 1 og 3, at mekanisme 2 er den mest sannsynlige.

Shima et al. [29] kommer frem til at mekanisme 1 er den mest sannsynlige. Denne mekanismen kan beskrives ved defektlikningen



Barium går inn på Ce plass og danner en oksygenvakans. Enhetscellevolumet skal dermed øke med økende bariuminnhold. Dette stemmer med eksperimentelle observerte diffraksjonsdata og vannopptakdata. Argumentet Ma et al. brukte for at denne mekanismen er

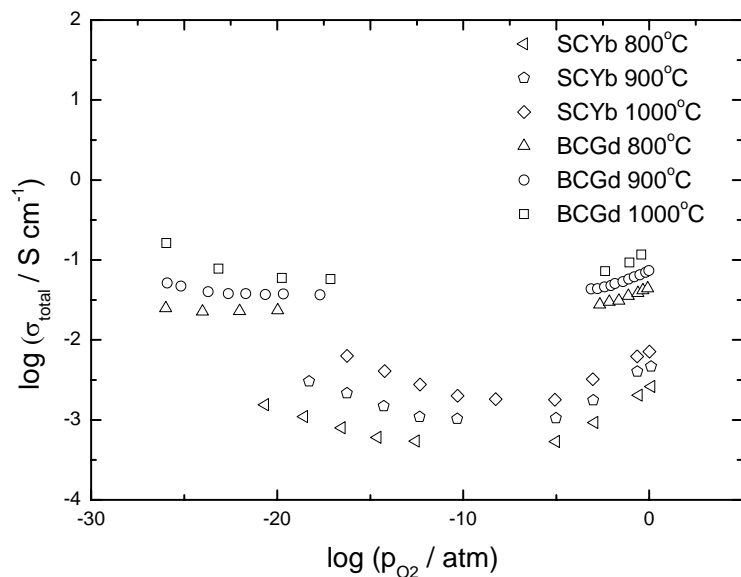
lite sannsynlig, behandles ikke. Shima et al. diskuterer også muligheten for mekanisme 2, og sier at dannelsen av en ceriumvakans med høy effektiv ladning er lite troverdig, i kontrast med Ma et al. Når det gjelder inkorporeringen av bariumoksid i korn grensene er det et samsvar mellom de to gruppene.

Konklusjonen fra Ma et al. (mekanisme 2) og Shima et al. (mekanisme 1) fører begge til en økt konsentrasjon av oksygenvakanser med økende innhold av barium. Denne økningen av antall oksygenvakanser burde føre til en økt ionisk ledningsevne. En slik økning er observert for udopet bariumcerat [33], men ikke ved alle undersøkelser av dopet bariumcerat. Shima et al. [29] observerte, ved lave temperaturer, en monoton nedgang i ledningsevnen for Gd-dopet bariumcerat med økende bariuminnhold i Ar mettet med vanndamp. Ved høye temperaturer var situasjonen motsatt, ledningsevnen økte med økende innhold av barium. Guan et al. [34] observerte for Y-dopet bariumcerat en økning i ledningsevnen med økende innhold av barium ved lave konsentrasjoner av yttrium (5 %). Ved en høyere konsentrasjon av yttrium (10 %) var situasjonen motsatt, ledningsevnen sank. En sammenliknbar reduksjon i ledningsevnen observerte Ma et al. [30] for 10 % Y-dopet bariumcerat under en rekke forskjellige atmosfærer.

Effekten av ikke-støkiometri på protonledningsevnen i bariumcerat er fortsatt ikke avklart. Kreuers observasjon [28] av en økning i ledningsevne med økende bariuminnhold og en minkende ledningsevne med minkende bariuminnhold er ikke generelt akseptert. Det er likevel en viss enighet, med tanke på ledningsevnen, at det ved lave konsentrasjoner av doping og ved høy temperatur, er en fordel med et lite bariumoverskudd.

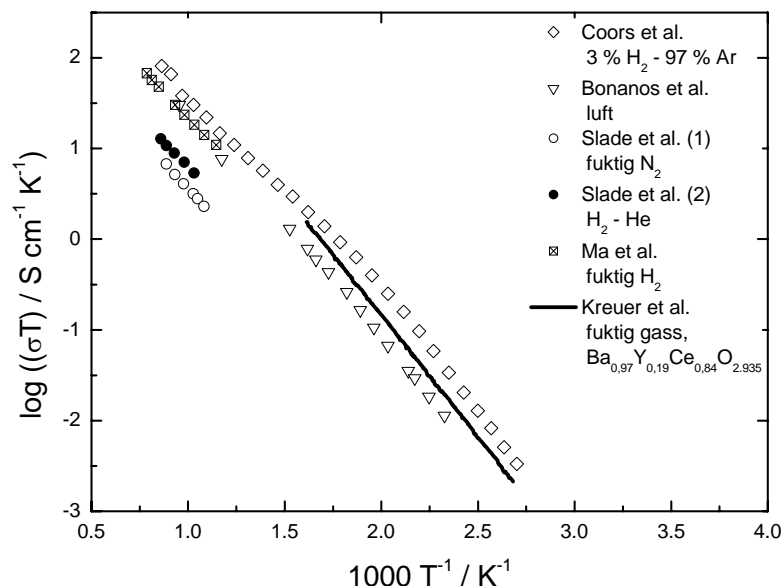
3.4 Elektriske egenskaper

Ledningsevnen til akseptordopet BaCeO_3 og SrCeO_3 er studert som funksjon av mange variabler, som for eksempel type og mengde doping, grader av ikke-støkiometri (kapittel 3.3), temperatur og gass-sammensetning. Ved variasjon av gass-sammensetning kan ulike ledningsevnebidrag kvantifiseres. Graf 3.1 viser en slik studie der ledningsevnen har blitt funnet i varierende reduserende/oksidierende forhold. I reduserende forhold er det kjent at forbindelsene har en n-type elektronisk komponent og i oksiderende forhold er det kjent at forbindelsene har en p-type elektronisk komponent. I området mellom reduserende og oksiderende forhold er forbindelsene ionisk ledende. Akseptordopet BaCeO_3 har også blitt undersøkt i brenselcelleforhold, med hydrogen på anodesiden og luft/ O_2 på katodesiden [20]. Dette forholdet gav den høyeste ledningsevnen sammenliknet med andre gass-sammensetninger, antageligvis på grunn av en høy aktivitet av vanndamp i elektrolytten.



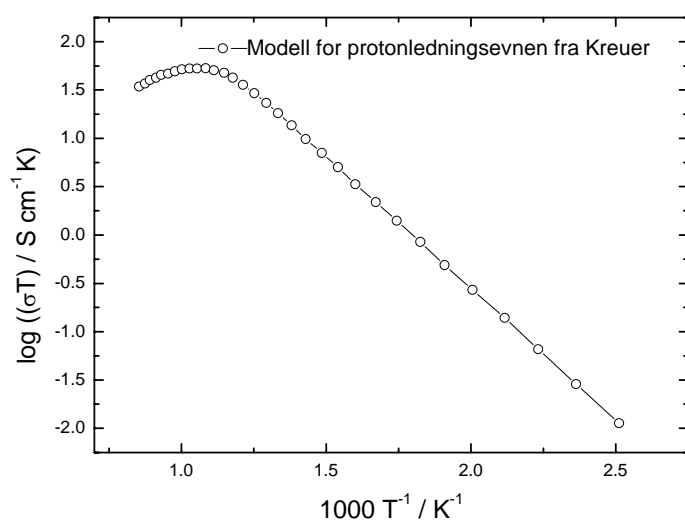
Graf 3.1 Elektrisk ledningsevne for Yb-dopet SrCeO_3 (SCYb) og Gd-dopet BaCeO_3 (BCGd) ved forskjellige temperaturer som en funksjon av p_{O_2} . SCYb data fra [35] og BCGd data fra [36]. Oppgitt vanndamppartialtrykk for BCGd $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ atm, for SCYb oppgitt hydrogenfri.

For akseptordopet BaCeO_3 har det, på grunn av den høye ledningsevnen, blitt publisert store mengder arbeid. BaCeO_3 har derfor en viktig rolle som et modellmateriale for høytemperatur protonledere [37]. Graf 3.2 viser noen publiserte ledningsevneverdier for yttriumdopet bariumcerat. Aktiviseringsenergien for 10 % yttriumdopet bariumcerat ved lav temperatur er fra Bonanos et al. [38] oppgitt til $50,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ mens for Slade et al. [39] til $45,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Graf 3.2 Sammenlikning av ledningsevne for yttriumdopet bariumcerat, 10 % dersom annet ikke er oppgitt. Publisert litteratur fra Coors et al. [40], Bonanos et al. [38], Slade et al.(1) [39], Slade et al.(2) [41], Ma et al. [42] og Kreuer et al. [31]. Alle dataene er fra AC-impedansspektroskopi.

Graf 3.3 viser en modell for protonledningsevnen fra Kreuer [43]. Modellen benytter Nernst-Einstein likningen (likning (2.82)) for å beregne protonledningsevnen. Denne likningen tar utgangspunktet i verdier for konsentrasjonen av hydroksidioner og verdier for diffusjonskoeffisienten til hydroksidionene. Konsentrasjonen av hydroksidioner beregnes fra K_{hydr} og fåes fra isobare TG-målinger (termogravimetri) ved varierende temperaturer [43]. Verdier for diffusjonskoeffisienten fåes fra et NMR-spektrometer med pulset magnetisk feltgradient (PFG) [31]. Fra grafen sees at protonledningsevnen synker relativt raskt over 600°C. Det vil ved temperaturer > 600°C skje en dehydratisering. Dette er i samsvar med figur 2.5.



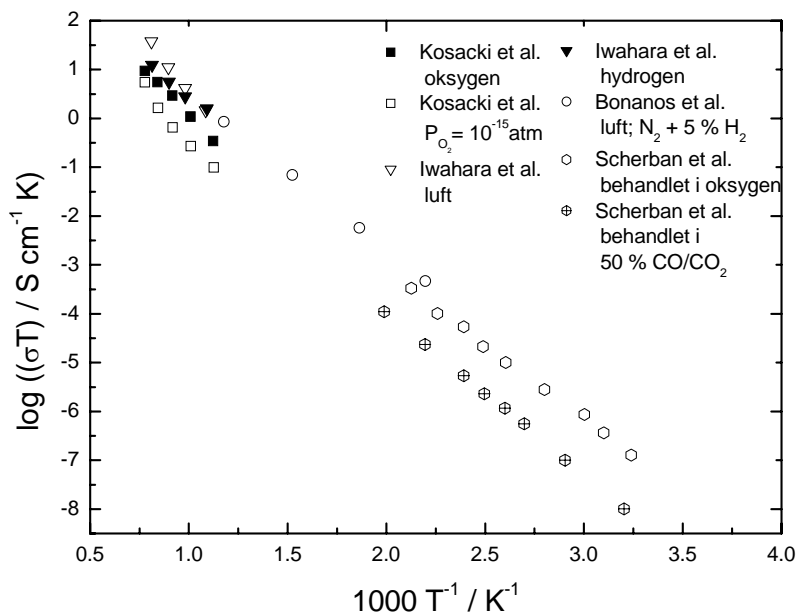
Graf 3.3 Modell av protonledningsevnen fra Kreuer [43]. Grafen er modifisert fra [40].

Guan et al. [34] har undersøkt graden av ionisk-elektronisk ledningsevne i 5 % yttriumdopet bariumcerat (BCY5) ved AC-impedansspektroskopi og OCV målinger. Ved måling av transporttallet i en konsentrasjonscelle med oksygen og vanndamp, dominerte protonledningsevnen ved lav temperatur og oksygenioneledningsevnen ved høy temperatur. I tillegg sank den totale ioneledningsevnen i forhold til den elektroniske ledningsevnen med økende temperatur. I en konsentrasjonscelle med hydrogen og vanndamp sank det totale ioniske transporttallet fra 0,90 til 0,79 ved en økning i temperatur fra 500 til 800°C. Dette transporttallet var høyere i hydrogen/vanndamp enn i oksygen/vanndamp atmosfærer. Guan et al. målte også at protontransporttallet synker fra 0,87 til 0,63 og oksygenionetransport-tallet øker fra 0,03 til 0,15 i hydrogen/vanndamp atmosfærer fra 500 til 800°C. Guan et al. konkludere med at protonledningsevnen dominerer den ioniske ledningsevne i temperaturområdet som ble undersøkt.

Den høye protonledningsevnen i SrCeO_3 ble, som nevnt i kapittelinnledningen, tidlig oppdaget og er derfor studert av flere grupper gjennom de siste 20 årene. Graf 3.4 viser noen publiserte ledningsevneverdier for ytterbiumdopet strontiumcerate.

For SrCeO_3 dopet med Yb har de Vries [44] utført en grundig undersøkelse av de elektriske egenskapene. de Vries viser ved AC-impedansspektroskopi, i en rekke forskjellige atmosfærer og i temperaturintervallet fra 350 – 800 °C, at $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ hovedsakelig er oksygenvakansleder i atmosfærer som ikke inneholder protoner, og protonledende i atmosfærer som inneholder protoner, for eksempel fuktete atmosfærer. Videre undersøkte de Vries aktiveringsenergien for bulkledningsevnen i hydrogen/vanddamp og fant en $E_a \sim 53 \text{ kJ mol}^{-1}$ med en preekspontentiell faktor $A \sim 350 \text{ K } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Verdien for aktiveringsenergien ligger i følge de Vries noe lavere enn andre litteraturverdier, $\sim 60 \text{ kJ mol}^{-1}$. Denne forskjellen forklares med en høyere kjemisk homogenitet på materialet som ble undersøkt.

Hamakawa et al. [45] har blant annet undersøkt n- og p-ledningsevnen til $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ ved 900°C i hydrogen og oksygeninnholdende atmosfærer. Ved å se på brenselcelleforhold, der det vil være n-ledningsevne på hydrogensiden og p-ledningsevne på oksygensiden, konkluderer Hamakawa et al. med at SCYb totalt kan sees som en blandet proton/p-leder. Dette begrunnes med at p-ledningsevnen $> 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ og den totale elektroniske ledningsevnen er $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Den totale elektroniske ledningsevnen vil dermed være dominert av p-ledningsevnen.



Graf 3.4 Sammenlikning av ledningsevne for 5 % ytterbiumdopet strontiumcerat. Publisert litteratur fra Kosacki et al. [35], Iwahara et al. [13], Bonanos et al. [46] og Scherban et al. [47]. Alle dataene er fra AC-impedansspektroskopi.

3.4.1 Proton- vs. oksygenioneledningsevne

Det er en bred enighet om at en elektrolytt bestående av bariumcerat både kan lede oksygenioner og protoner og at transporttallet til de to ionene er avhengig av temperaturen. En overgang fra dominerende proton til oksygenioneledningsevne i oksygenatmosfærer i temperaturintervallet 600 -1000°C, har blitt bekreftet ved flere eksperimentelle undersøkelser [20, 30, 36, 38, 48]. Bonanos et al. [20] så også denne overgangen i fuktig hydrogen ved målinger av vanddamptransport i en celle med Gd-dopet BaCeO₃. Dette er i kontrast med Guan et al [34], kapittel 3.4. I en annen studie av Bonanos et al. [36] observert de denne overgangen også ved undersøkelser av vanddampinnholdet av eksosgassen i en opererende brenselcelle. Denne observasjonen er gjengitt i graf 3.4. Dannelsen av vann på katodesiden bekrefter protontransport, mens dannelsen av vann på anodesiden signaliserer en oksygenionetransport. Dette fenomenet kan forklares enkelt ved å anta en endring i likevekten for vanninkorporering, likning (2.35). Vann drives ut av strukturen ved høy temperatur og reduserer dermed konsentrasjonen av hydroksidioner. Med denne forklaringen burde samme situasjonen oppstå for SrCeO₃ [20]. Dette er ikke tilfellet, SrCeO₃ beholder den dominerende protonledningsevnen opp til 1000°C og har derfor ingen blandet ionisk ledningsevne. I følge Bonanos et al. [20] kan overgangen i transportmekanismen være et resultat av faseovergangen for BaCeO₃ som SrCeO₃ ikke har. Som tidligere nevnt i kapittel 3.1 har lavtemperaturfasen av BaCeO₃ to krystallografiske ikke-ekvivalente oksygenplasser. I dopet BaCeO₃ ved lav temperatur, vil ikke oksygenvakansene okkupere disse plassene homogent. Dette indikerer at de to plassene også er energisk ulike. I høytemperaturfasen er oksygenplassene ekvivalente, og vil derfor ha en lik energi. Dette kan kvalitativt forklares med et bedre forhold for oksygenioneledningsevne ved høye temperaturer. Denne problemstillingen er undersøkt enda en gang av Bonanos, og er behandlet i neste kapittel.

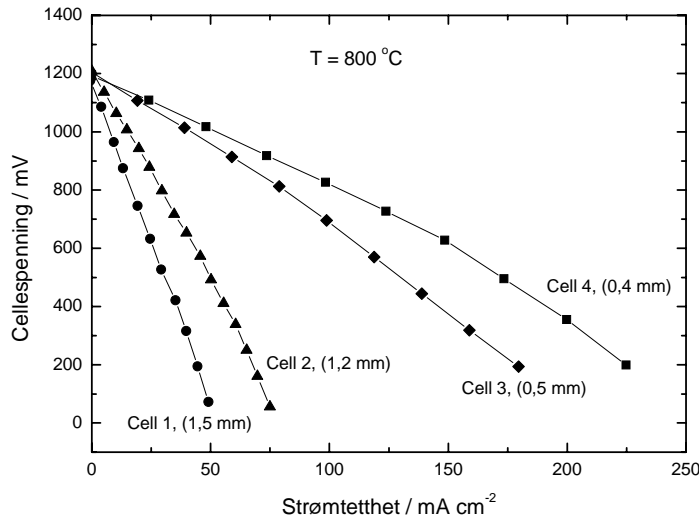
3.5 Brenselcelleforsøk

3.5.1 H₂/O₂-brenselcelle; arbeid av Bonanos et al. [48].

Bonanos et al. konstruerte en brenselcelle med Gd-dopet BaCeO₃ som elektrolytt, hvor målet var å studere ytelsen til en hydrogen/oksygen brenselcelle ved strømtetthet/spenningsmålinger. De ønsket også å identifisere typen ionetransport i Gd-dopet BaCeO₃ ved å se på vanninnholdet i eksosgassen. Brenselcellen ble operert ved 600 og 800°C i tørr hydrogen og tørr oksygen. AC-impedansspektroskopi ble benyttet til å estimere elektrolyttmotstanden. Vanninnholdet i eksosgassen ble målt ved gaskromatografi og i et annet forsøk med et duggpunktmeter.

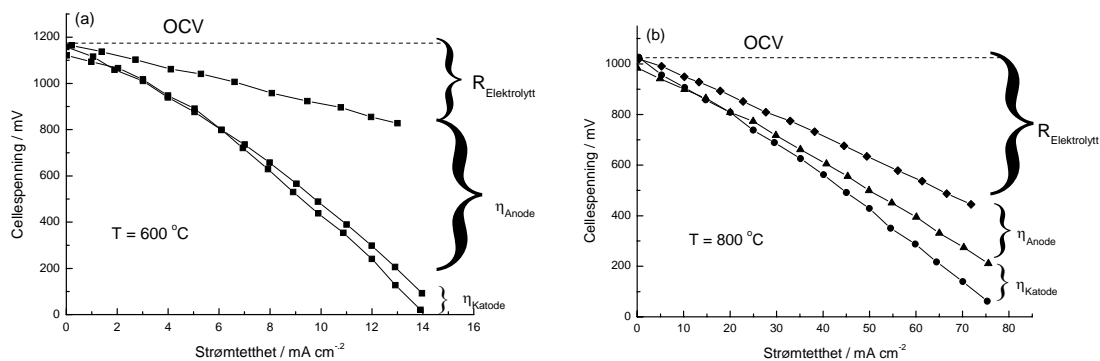
Den eksperimentelle åpne cellespenningen ved 600°C var i samsvar med den teoretiske, mens spenningen ved 800°C var ~150 mV under den beregnede. Dette avviket forklares med en ikke-elektrokjemisk reaksjon mellom H₂ og O₂ i porene til elektrolytten ved 800°C. Det dannes vann direkte på grunn av at prøven ikke er tett nok (< 91 %).

Strømtetthet/spenningsmålinger, gjengitt i graf 3.5, viser en økning i strømtetthet inverst med økningen i tykkelse på elektrolytten. Dette er i samsvar med at motstanden i elektrolytten er avhengig av tykkelsen.



Graf 3.5 Spenning/strømtetthet kurver for en brenselcelle basert på Gd-dopet BaCeO₃-tabletter med forskjellige tykkelser ved 800°C

Ved et 3-elektrodesystem ble de forskjellige bidragene til spenningsfallet undersøkt. Resultatene er gjengitt i graf 3.6.



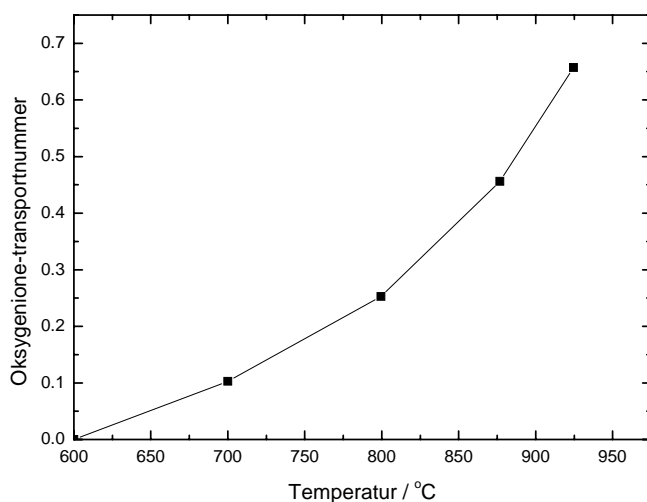
Graf 3.6 Forskjellige bidrag til spenningsfallet for en brenselcelle basert på Gd-dopet BaCeO₃-tablett, 1,2 mm, ved to forskjellige temperaturer, (a) 600°C, (b) 800°C.

Bonanos et al. kommenterer forskjellene i (a) og (b) fra graf 3.6, og er spesielt overrasket over det store bidraget i spenningsfallet forårsaket av platinaanoden. De forklarer denne store forskjellen med en for lite porøs Pt-anode. Et overpotensial på grunn av massetransport oppstår. At elektrolyttmotstanden er relativt høyt var mer forventet på grunn av at elektrolytten var relativt tykk (1,2 mm). Konklusjonen ble at Pt-anoden var den begrensede

faktoren for ytelsen, siden elektrolyttmotstanden kunne reduseres ved å benytte tynnere prøver.

Bonanos et al. utførte også en stabilitetstest, ved å konstant trekke 80 mA cm^{-2} i 1000 timer fra en brenselcelle som opererte ved 800°C . Spenningen til brenselcellen ble ikke lavere under perioden. Det konkluderes derfor med at ytelsen til Gd-dopet BaCeO_3 ikke ble negativt påvirket under brenselcelleforhold.

Bonanos et al. målte mengden vanndamp i anode- og katodegassene som funksjon av strøm og temperatur. Dette eksperimentet viste at ved økende strøm, økte mengden vann på de to sidene med forskjellige hastigheter. Mengden vanndamp på katodesiden var større enn mengden vanndamp på anodesiden. Ved 800°C var protontransporten tre ganger raskere enn oksygenionetransporten, dvs. $t_{\text{H}^+} = 0,75$ og $t_{\text{O}_2} = 0,25$. Graf 3.7 viser t_{O_2} mot temperatur. Bonanos et al. forklarer resultatet fra graf 3.7 med en overgang fra ren protontransport ved 600°C , til dominerende oksygenionetransport ved 900°C . Dette resultatet viser at det i dopet bariumcerat er en parallell transportprosess av oksygenioner og protoner, der hastigheten av de to varierer med temperaturen.

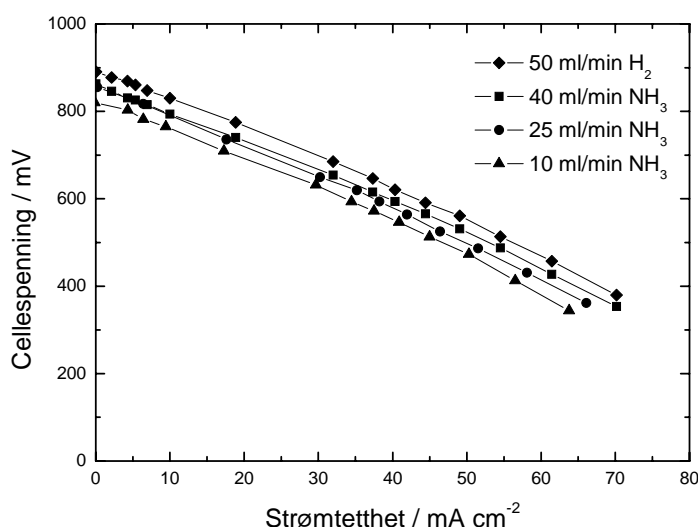


Graf 3.7 Transporttallet for oksygenioner i Gd-dopet BaCeO_3 bestemt fra konsentrasjonen av vanndamp i anode og katode eksosgassen fra en brenselcelle

3.5.2 NH_3/O_2 -brenselcelle; arbeid av McFarlan et al. [4]

Denne gruppen har operert en ammoniakkbrenselcelle med $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ som elektrolytt. Platina ble benyttet som både anode og katode materiale. I tillegg ble det benyttet to plater, bestående en nikkellegering for å holde elektrolytten på plass i celleoppsettet. Disse platene var elektrisk isolert.

Graf 3.8 viser spenning/strømtetthetmålinger som McFarlan et al. gjennomførte i forskjellige anodeatmosfærer. Cellespenningen er marginalt mindre med ammoniakk som brensel, sammenliknet med hydrogen. Denne effekten var reversibel og ble tilskrevet et lavere hydrogentrykk på grunn av at nitrogenet som ble dannet ved dekomponeringen av ammoniakk fortynnet mengden hydrogen. Dekomponeringen av ammoniakk antas å skje på nikkellegeringen. McFarlan et al. konkluderer med at en komplett dekomponering av ammoniakk er mulig på grunn av brenselcellens evne til å kontinuerlig fjerne hydrogen fra anodesiden og at brenselcellen tilfører den nødvendige varmen til dekomponeringsreaksjonen av ammoniakk. MacFarlan et al. diskuterer ikke en relativ lav OCV i forhold til teoretisk OCV. Lav OCV kan indikere en grad av elektronisk ledningsevne, eller komme fra lekkasje mellom anode og katodekammeret. Systemet ble bekreftet lekkasjefritt ved romtemperatur, men ikke ved operasjonstemperatur.



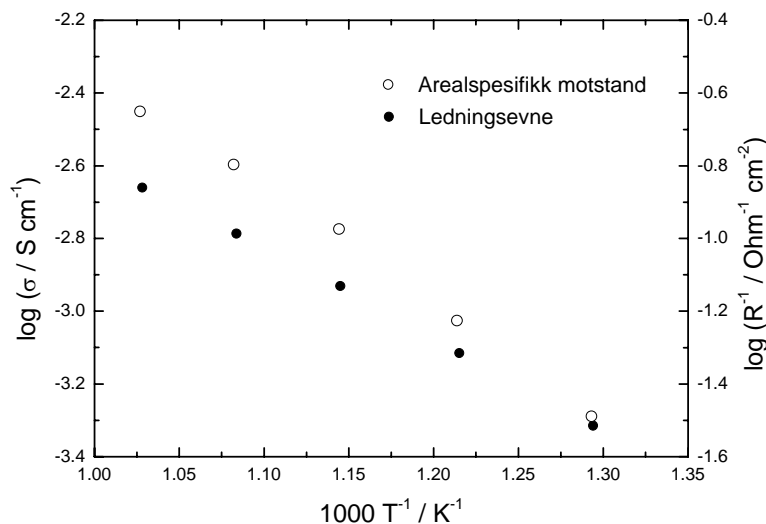
Graf 3.8 I-V plott for en $2 \text{ cm}^2 \times 1.3 \text{ mm}$ tykk $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -elektrolytt i hydrogen eller ammoniakk ved 700°C . Gassflowen på katodesiden var 50 mL min^{-1} luft.

3.6 Cermetelektroder; arbeid av Mather et al. [5]

G.C. Mather et al. [5] har syntetisert og karakterisert $\text{Ni-SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cermetanoder til bruk i brenselceller. Syntesen av cermetmaterialet ble gjort ved å forbrenne en blanding av smeltet nitrater og urea. Cermetmaterialet ble co-presset på en SCYb grønnkropp etterfulgt av sintring og reduksjon. For å oppnå en høy porøsitet og samtidig beholde en god anode/elektrolytt heft, ble det tilsatt kobolt til strontiumceratet for å senke

sintringstemperaturen (1250°C). Sammensetningen av cermeten var 33 % nikkel og 66 % SCYb.

De elektriske egenskapene til anoden ble karakterisert ved AC-impedansspektroskopi i temperaturområdet 400 – 700°C og i fuktig H₂ og H₂/N₂ atmosfærer. Graf 3.9 viser en ledningsevne med en aktiveringsenergi på ~ 39 kJ mol⁻¹. Polarisasjonsmotstanden ved 700°C er oppgitt å være ~ 5 Ω cm².



Graf 3.9 Arrheniusplott av Ni-SCYb/SCYb/Ni-SCYb symmetrisk oppsett som viser ledningsevne og arealspesifikk polarisasjonsmotstand.

Mather et al. undersøkte også stabiliteten til anodecermeten. Prøven ble utsatt for relativt sterkt reduserende atmosfærer (pH₂ = 0,87 atm, pH₂O = 0,13 atm) ved 700°C. Det viste seg at en betydelig degradering hadde skjedd. XRD undersøkelser viste tegn av en fluorittstruktur, med en noe større enhetscelle enn enhetscellen til CeO₂. Ekspansjonen av CeO₂ gitteret antydes å komme fra en delvis reduksjon av Ce(IV) til Ce(III). Spor av SrCO₃ ble også observert, som tydet på at overskuddet av SrO har reagert med CO₂ fra luften. Det ble konkludert at kjemiske reaksjoner med SCYb i reduserende betingelser utgjør et betydelig problem for inkorporeringen av cermetelektroder basert på ceratperovskitter til bruk i protonledende brenselceller. At elektrolyttkomponenten ikke reagerer på samme måten som elektroden, i det samme tidsintervallet hvor undersøkelsen ble gjort, antyder at degraderingsmekanismen er overflatekontrollert snarere enn at den skjer ved en absorpsjon av hydrogen i bulk etterfulgt av degradering.

4 Eksperimentelt

I oppgaven ble det benyttet 2 forskjellige prøver/elektrolytter, BaCeO₃ dopet med 10 % Y (BCY) og SrCeO₃ dopet med 5 % Yb (SCYb). Prøvekarakterisering ble utført ved XRD og SEM. Begge elektrolyttene ble benyttet i brenselcellemålinger (strømtetthet/spenningsmålinger og impedansspektroskopi) for hydrogen/oksygen brenselcellen, bare BCY i ammoniakk/oksygen brenselcellen. SCYb ble benyttet som elektrolytt i 3-elektrodemålinger (impedansspektroskopi) av Ni-SCYb cermetelektrode. Hydrogen/oksygen brenselcellemålingene ble utført i varierende hydrogeninnhold og varierende oksygeninnhold. Ammoniakk/oksygen brenselcellemålingene ble utført ved konstant ammoniakkinnhold og varierende oksygeninnhold. 3-elektrodemålingene ble utført i konstant ammoniakk og konstant hydrogeninnhold. Alle målingene ble også utført ved forskjellige temperaturer.

Ammoniakk-gassen til bruk i brenselcellen ble forsøkt fremstilt. Dette blir omhandlet til slutt i kapitlet.

4.1 Syntese og prøvepreparering

BCY ble syntetisert våtkjemisk ved sitratmetoden med etylenglykol [49], en modifisert Pechini prosess [50]. SCYb var ferdig syntetisert konvensjonelt ved spray pyrolyse (Praxair Surface Technologies, U.S.). Det ble benyttet to typer elektroder, Pt og Ni-SCYb cermet.

4.1.1 Prøvekarakterisering

Karakterisering av prøvene ble utført ved røntgenpulverdiffraksjon (XRD) og scanning elektron mikroskopi (SEM). Resultatene er gitt i kapittel 5.1.1.

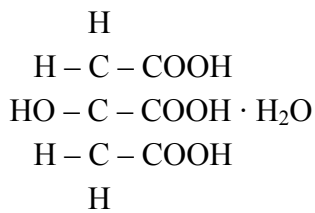
Diffraktometeret som ble benyttet var av typen X-ray diffraktometer D-5000 fra Siemens. Ved røntgenpulverdiffraksjon kan et materiales struktur, romgruppe og gitterparametere bestemmes basert på refleksjon fra de krystallografiske planene.

Elektronmikroskopet som ble benyttet var av typen FEG_SEM, Quanta 200F fra FEI, U.S. med tilhørende EDS fra EDAX. FEG_SEM står for feltemisjon-scanning elektron mikroskopi, EDS for energidispersiv spektroskopi. Alle bildene ble tatt i høyvakuum. Instrumentet har to mulige detektorer, en detektor for sekundærelektroner (ETD) og en for tilbakespredte elektroner (SSD). Detektoren som benyttes nevnes i billedtekst.

4.1.2 Syntese av BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95} ved sitratmetoden

Sitratmetoden er en avart av sol-gel metoden der man ved polymerisering av sitronsyrekomplekser søker å beholde den atomære homogeniteten fra væskefasen i det faste stoffet.

Sitronsyre er en treprotisk karboksylsyre med strukturformel som gitt i figur 4.1.

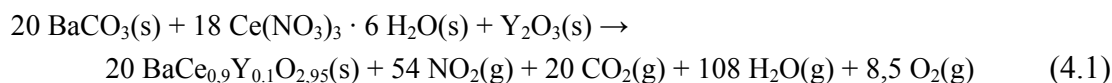


Figur 4.1 Strukturformel av sitronsyre.

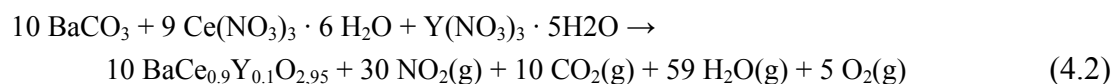
Forskjellige kationer vil danne komplekser med en smeltende sitronsyre, det vil oppstå en blanding av kationene på atomært nivå. Under forsiktig varmebehandlingen i luft av en løsning med sitronsyrekomplekser vil en polymerisering og dekomponering skje parallelt, inntil man får en gel. Ved å fjerne det resterende vannet fra gelen fåes en såkalt xerogel, som er et amorf, glassaktig materiale. Mesteparten av de organiske restene fjernes ved videre oppvarming av xerogelen i luft.

Reaksjonslikningen for dannelsen av BCY er som gitt i likning (4.1) og (4.2) med to forskjellige utgangsstoffer for yttrium.

Ved bruk av Y_2O_3 som utgangsstoff:



Ved bruk av $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ som utgangsstoff:



Utgangsstoffer for syntesen:

Yttriumnitrat pentahydrat ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), 99,9 %, Aldrich, U.S.

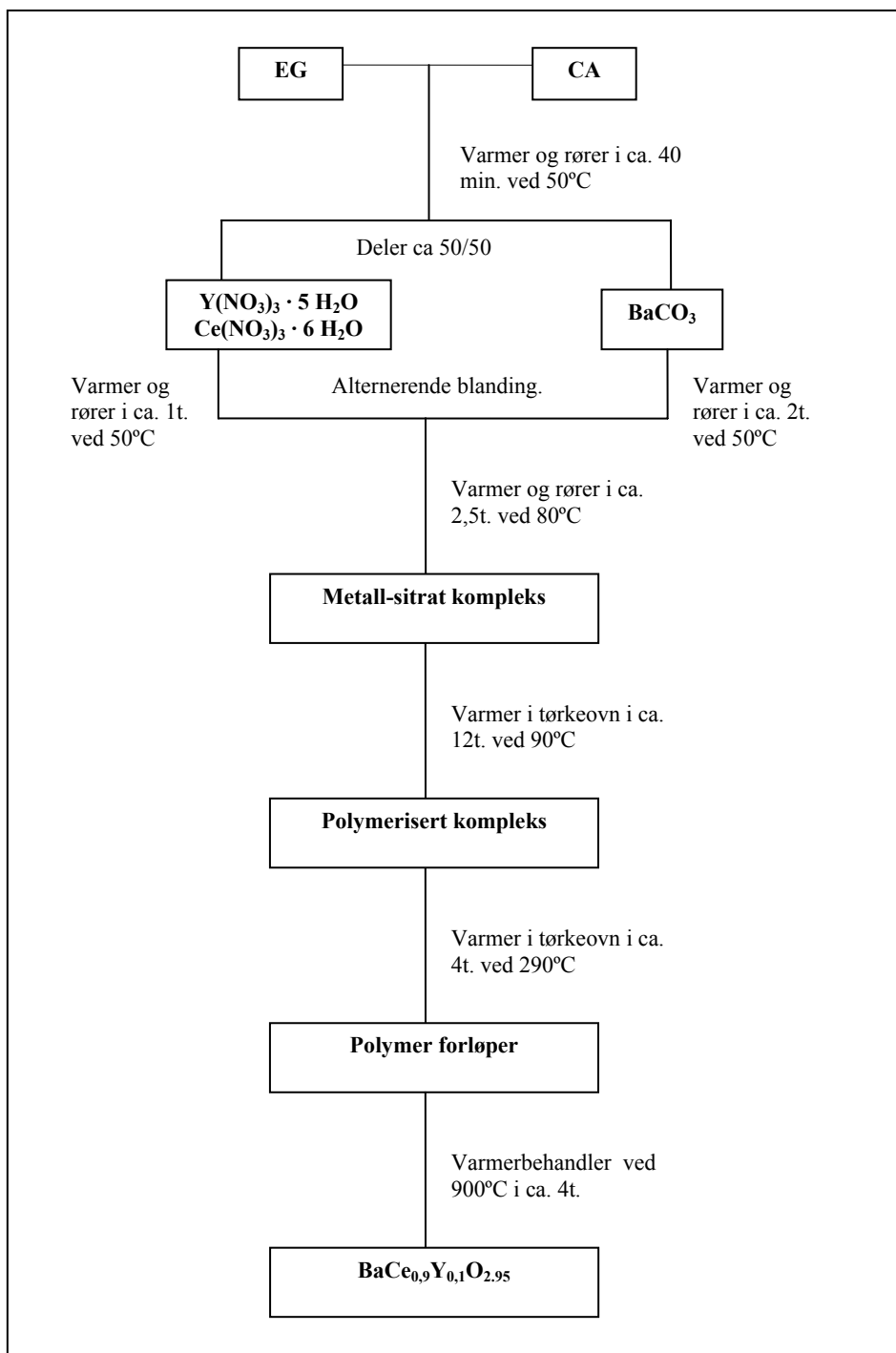
Ceriumnitrat hexahydrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), >99,0 % Fluka, Sveits.

Bariumkarbonat (BaCO_3), >99,0 %, Fluka, Sveits.

Etylen glykol, EG, ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), $\geq 99,5$ %, Merck, U.S.

Sitronsyre monohydrat, CA, ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 99 %, Prolabo, Frankrike.

Syntesegangen er vist figur 4.2.



Figur 4.2 Flytskjema for syntesen av BCY ved sitrat metoden.

Sitronsyren og etylenglykolen ble henholdsvis benyttet som kompleksbinder og reaksjonsmedium. Den molare mengden av EG/CA/Me (Me = $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ og BaCO_3) ble satt til 20:5:1. Syntesen startet med at sitronsyren ble løst i etylenglykolen under røring ved ca. 50°C i 40 minutter for å lage den kompleksbindende løsningen.

Løsningen ble så delt i to begerglass for å hindre at en tungtløselig ceriumforbindelse dannes når bariumkarbonat tilsettes. Ceriumnitrat-hexahydrat og yttriumnitrat-pentahydrat løste seg

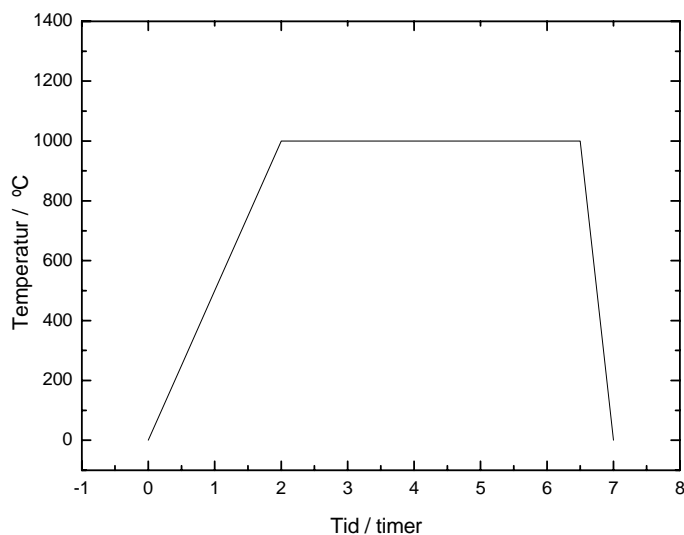
under røring ved 50°C i ca. 1 time til en klar gjennomsiktig løsning. Ved tilsetning av bariumkarbonat i det andre begerglasset ble brusing observert, noe som kan forklares ved at bariumkarbonatet løser seg og CO₂-gass utvikles. Denne løsningen ble satt til røring ved 50°C. Etter ca. 2 timer, kunne det fortsatt observeres små hvite ”korn” i løsningen av antageligvis ikke løst bariumkarbonat. Resten av løsningen hadde en hvit blakket farge.

De to separate løsningene ble blandet ved alternerende miksing (løsningene ble helt over i hverandres begerglass 5 ganger), og satt til røring ved 80°C. Etter ca. 5 timer var løsningen gulaktig og klar/gjennomsiktig uten synlige tegn til utfellinger, som tydet på at resterende bariumkarbonat var blitt løst. Løsningen hadde en sirupsliknende konsistens.

Begerglasset ble nå satt inn i tørkeovn for gelering i 12 timer ved 90°C. Gelen fikk en jevn brunaktig farge. Gelen ble så tørket i 4 timer ved 290°C. Etter tørkingen hadde gelen blitt en slags xerogel, dvs. et porøst gråaktig materiale. Xerogelen antas nå å være en homogen blanding av barium-, cerium- og yttriumforbindelser på atomært nivå.

Den siste behandlingen er kalsinering. Xerogel-pulveret ble mortet og deretter presset til tabletter for å henholdsvis få mindre korn og en kortere avstand mellom kornene. Tablettene ble overført til aluminabegre og temperaturbehandlet i en elektrisk ovn med vifte.

Temperaturprogrammet er vist i graf 4.1.



Graf 4.1 Temperaturprogram for kalsineringen av BCY.

For å minimere muligheten for at Ba reagerer med CO₂ fra luften, kapittel 3.2, ble aluminabegrene ble tatt ut av ovnen ved ca. 600°C for en raskere avkjøling til romtemperatur. Pulveret ble satt i eksikator så raskt det var mulig med hensyn på høy temperatur.

Syntesen ble utført totalt 5 ganger, med ”blandet hell”. En oppsummering av de 5 forsøkene er gitt i tabell 4.1.

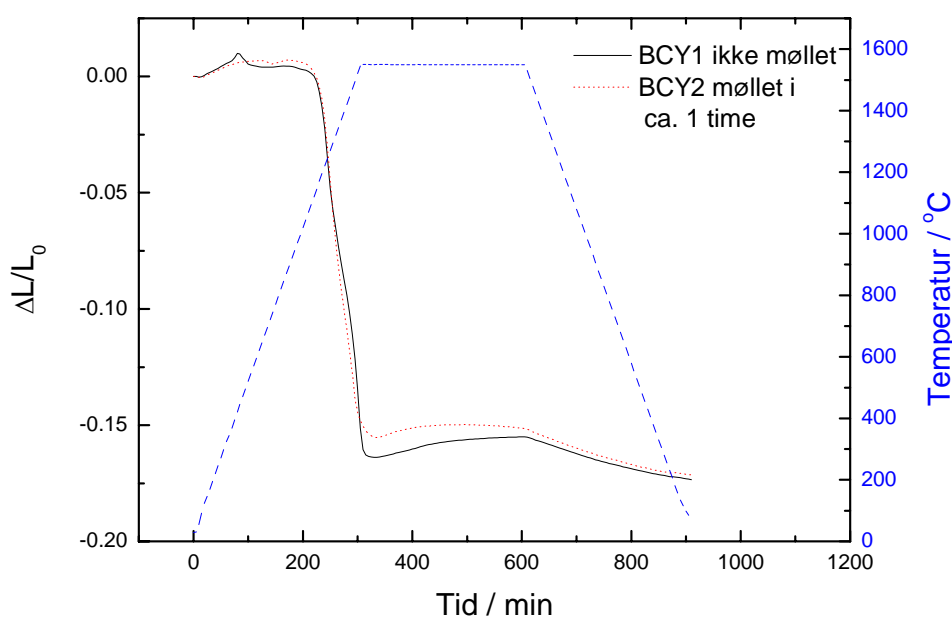
Tabell 4.1 Resultat fra syntesen av BCY. Det effektivt høye CO₂ partialtrykket under kalsineringen av batch III er tilstedet pga. at aluminabegeret som inneholdt reaksjonsblandingen var tildekket. Karbondioksidet som utviklet seg fra reaksjonen ble igjen inne i aluminabegeret.

Batch	Resultat
I	Bruk av Y ₂ O ₃ som utgangsstoff for yttrium, gjorde at dekomponeringen av sitronsyren skjedde for tidlig.
II	Tungtløselig CeO ₂ ble dannet under for rask tilsetning av bariumkarbonat.
III	Et for høyt effektivt CO ₂ trykk under kalsineringen førte til en forskyvning av likevekten mot BaCO ₃ og CeO ₂ som produkter, likning (3.1). Pulveret ble kalsinert på nytt, XRD viste at pulveret var BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{2,95} .
IV	Delvis ukontrollerbar dekomponeringsreaksjon av sitronsyren. Ved ca. 12 timers henstand, ble allikevel resultatet ok.
V	

4.1.3 Sintring

Et dilatometer (Dil 402C, Netzsch, GmbH, Tyskland) ble benyttet for å finne den ideelle sintringstemperaturen til SCYb og BCY. Dilatometeret er et instrument som måler ekspansjonen eller sammentrekningen av et materiale som funksjon av temperatur.

For BCY ble det utført 2 dilatometerforsøk for å se på om det var en signifikant forskjell på et møllet og et ikke-møllet pulver. Det ble benyttet aluminaskiver mellom prøven og dilatometeret for å unngå kontaminering fra delen av dilatometeret som var i direkte kontakt med prøven. Resultatet er gjengitt i graf 4.2.



Graf 4.2 Sintringskurve for BCY møllet og ikke-møllet utført i et dilatometer.

Tettheten på grønnkropp og sintret prøve ble målt med en mikrometerskrue, og er gjengitt i tabell 4.2.

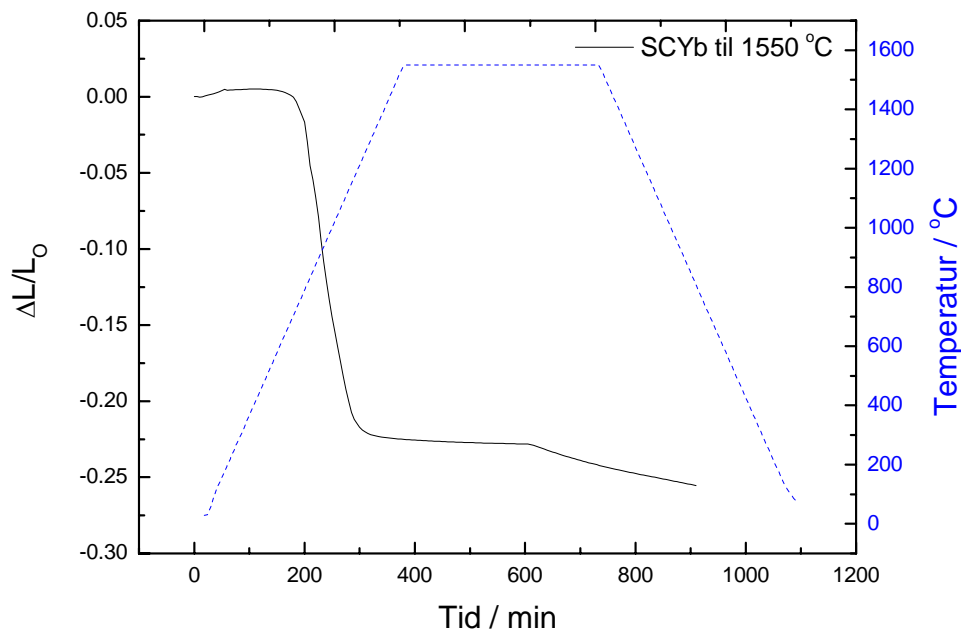
Tabell 4.2 Tetthet, i forhold til teoretisk tetthet, av grønnkropp og sintret prøver.

	Tetthet grønnkropp	Tetthet sintret prøve
BCY 1 ikke møllet	59 %	95 %
BCY 2 møllet	57 %	96 %

Fra graf 4.2 er det mulig å se at prøven, der pulveret ble møllet i en time, sintret bedre enn prøven der pulveret ikke ble møllet på forhånd. Det møllete pulveret gir også i følge tabell 4.2 en noe høyere tetthet. En stor usikkerhet ved målingen av tettheten gjør at forskjellen mellom tettheten av de to prøvene ikke er signifikant. Dette fører og til at det ikke med sikkerhet kan sies at det er fordelaktig å mølle pulveret.

Sintringstemperaturen for BCY finnes ved å derivere sintringskurven i graf 4.2. Der den deriverte er størst vil det foregå en maksimal sintring. For BCY2 er det to maksima, et ved ca. 1150°C og et ved ca. 1450°C. En generell tolkning av disse to toppene vil være at sintringen ikke kan gjøres ved 1150°C da det igjen skjer en økning i sintringen ved 1480°C. Ut i fra sintringsforløpene ble sintringstemperaturen av BCY tabletter satt til mellom 1450°C og 1550°C. Prøvene for elektrisk karakterisering ble presset i en 25 mm presse, og dilatometerprøvene ble presset i en 10 mm presse. Det viste seg at en prøve som ble sintret ved 1450°C, med 25 mm presse, fikk en relativ tetthet < 90 %. Denne forskjellen i tetthet, mellom prøvene presset med 10 og 25 mm presse sintret ved 1450°C, kan ha sammenheng med at det vil være et jevnere press, en mer optimal fordeling av pulveret, i 10 mm pressen. Videre sintring av BCY ble derfor utført ved temperaturer over 1500°C.

For SCYb ble det også utført dilatometri for å finne den mest ideelle sintringstemperaturen. Resultatet er gjengitt i graf 4.3.



Graf 4.3 Sintringscurve for SCYb utført i et dilatometer.

Ved samme type tolkning som for BCY ble sintringen av SCYb-prøver til elektrisk karakterisering utført mellom 1350- 1450 °C. Dilatometerprøven og prøvene som ble benyttet i brenselcelle og 3-elektrodemålingene hadde alle en tetthet over 95 % av teoretisk tetthet.

Det ble benyttet en binder under pressingen av grønnkroppene. Utgangspulveret ble mortet og blandet med en binder for å skape en bedre mekanisk stabilitet. Bindemiddelet består av totalt 10 vekt % av polymerene ”B-60” og ”B-72” i 90 vekt % etylacetat. Etter etylacetatet var dampet av ble pulveret presset til tablett under 5 tonns trykk for 25 mm tablett og 1 tonn trykk for 10 mm tablett. Tabell 4.3 viser tykkelse og relativ tetthet på prøvene som ble benyttet i oppgaven.

Tabell 4.3 Oversikt over prøvene som ble benyttet i brenselcelle og 3-elektrodemålinger. Tettheten for prøven benyttet i 3-elektrodemålingene kunne ikke bestemmes siden elektrodene ble malt direkte på grønnkroppen. Ved forsøk på å benytte en liknende prøve til brenselcellemålinger ble det funnet at prøven ikke hadde en tilfresstilende tetthet (> 93 %). Referanser til teoretisk tetthet er for SCYb[51] og for BCY[18].

Forsøk	Elektrolytt materiale	Sintrings-temperatur	Tykkelse	Relativ tetthet
Brenselcelle	BCY (Batch III)	1550°C	1,525 mm	> 93 %
	SCYb	1450°C	0,97 mm	> 96 %
3-elektrodemåling	SCYb	1250°C	1,10 mm	< 90 %

4.1.4 Elektroder

I oppgaven ble det benyttet to forskjellige elektroder. Platinaelektroder ble brukt ved brenselcelleforsøkene (strømtetthet/spenning og AC-impedansspektroskopi) både på BCY og SCYb elektrolyttene. En Ni-SCYb cermetelektrode ble undersøkt på SCYb elektrolytt ved en 3-elektrodemåling.

Platinaelektrodene ble festet på ferdig sintret BCY og SCYb. Et tynt lag med platinamaling (Peinture Pt A3788A, Metalor, Frankrike), ca. 1 cm i diameter, ble først malt på hver side av prøven. På det første laget ble det festet et platinanett, som så ble etterfulgt av 2 nye lag med platinamaling. Mellom hvert påmalte lag ble malingen tørket i varmeskap ved 150°C i ca. 1 time. Elektrodene ble varmebehandlet ved 1000°C i 1 time. For å undersøke elektrodene ble motstanden over hver elektrode målt med et multimeter (UniVolt DT-888). Ved en motstand under 0,5 Ω ble elektroden ansett for å være tilstrekkelig god. Tabell 4.4 viser en oversikt over elektrodearealet til prøvene som ble benyttet under de forskjellige målingene.

Ni-SCYb cermetelektroden ble preparert fra en NiO-SCYb forløper. En blanding av NiO (99,9 %, Baker Ltd, Nederland) og SCYb (99,9 %, Praxair Surface technologies, U.S.) ble fremstilt ved å kulemølle 10,00 g (0,143 mol) NiO og 5,03 g (0,018 mol) SCYb i isopropanol i 30 minutter. Slurryen som dannes ble helt over i en kolbe og tørket i varmeskap over natta ved 100°C. Forløperpulveret ble varmebehandlet ved 1000°C i 3 timer for å unngå en separasjon i den ferdige malingen. Etter varmebehandlingen ble pulveret siktet ($d = 0,036$ mm) for å få ut de små partiklene. 1,00 g av de små partiklene ble nå blandet med 0,72 g av polyvinylpyrrolidin (PVP K25, Fluka Chemie AG, Sveits) og gjort viskøst ved å tilsette 50 vol % etylenglykol i isopropanol.

I motsetning til Pt-elektroden ble cermetmalingen påført grønnkropptablettene. Det ble påført tre lag med cermetmalingen. Hvert lag ble tørket i tørkeskap ved 150°C i ca. 1 time. De ferdige malte tablettene ble sintret ved 1250°C i 5 timer. Langsom oppvarming/avkjøling var viktig for å unngå spenninger mellom cermetelektroden og prøven som følge av en forskjellig termisk utvidelse. Følgende temperaturprogram ble benyttet:

0 til 500°C – 120 K/time, 500 til 1000°C – 200 K/time, 1000 til 1250°C – 120 K/time, 5 timer isoterm ved 1250°C og 1250 til 0°C – 120 K/time.

Reduseringen av NiO til metallisk Ni, ble gjort etter at tablettene var montert i målecellen. Ved 1000°C, under oppvarming i argon, ble atmosfæren endret til en blanding av 10 % fuktig hydrogen og argon. Ledningsevnen til prøven ble målt som funksjon av tid under reduksjonen. Reduksjonen var antatt å være ferdig når ledningsevnen viste et stabilt nivå. Tabell 4.4 viser elektrodearealet til Ni-SCYb cermetelektroden som ble benyttet i 3-elektrodemålingen.

Tabell 4.4 Oversikt over elektrodemateriale og elektrodeareal for prøvene som ble benyttet i brenselcelle og 3-elektrodemålinger. For de respektive prøvene var elektrodearealet det samme for begge elektrodene. Elektrodearealet for referanseelektroden til prøven benyttet i 3-elektrodemålingene ble ikke målt.

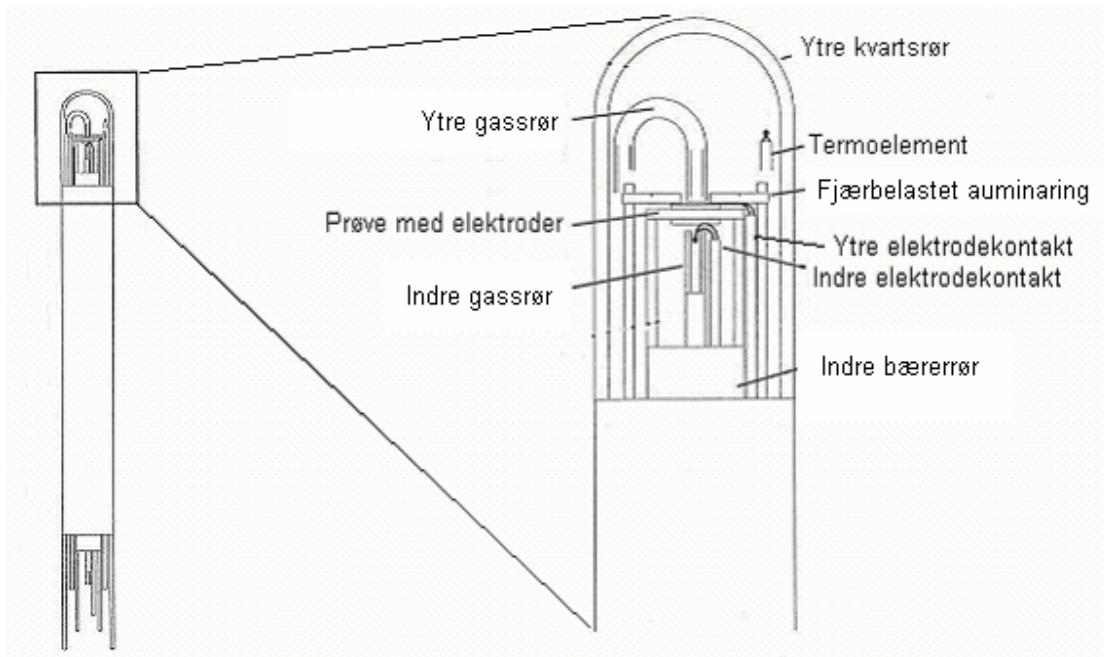
Forsøk	Elektrolyttmateriale	Elektrodemateriale	Elektrodeareal
Brenselcelle	BCY (Batch III)	Pt, med Pt nett	0,88 cm ²
	SCYb	Pt, med Pt nett	0,87 cm ²
3-elektrodemåling	SCYb	Ni-SCYb cermet	0,64 cm ²

En SCYb prøve med Ni-SCYb cermetelektrode ble forsøkt sintret tett til bruk i brenselcellemålinger. Denne prøven ble sintret ved 1250°C. Det viste seg at denne prøven ikke var tilstrekkelig tett med tanke på gasspermeabilitet, tabell 4.4. En ny prøve ble derfor sintret ved en høyere temperatur, 1350°C. Ved denne temperaturen viste det seg at cermetelektroden ikke heftet til elektrolytten. Cermetelektroden hadde antageligvis sintret først, og når elektrolytten sintret ble det et stort mekanisk stress på cermetelektroden. Det ble konkludert med at et videre arbeid var nødvendig for å kunne produsere en tett tablett med cermetelektrode. En mulig løsning kan være å tilsette kobolt til SCYb for å senke sintringstemperaturen [5].

Ni-BCY cermet ble syntetisert og malt på BCY elektrolytt med samme metode som Ni-SCYb cermeten. En prøve ble sintret ved 1500°C. Ved studie i SEM det viste seg at cermetmaterialet hadde smeltet/reagert (bilde 5.6). En ny prøve ble derfor sintret ved 1450°C. Denne prøven viste seg ved SEM/EDS analyse å ha et underskudd av barium (bilde 5.5). BaO vil lett kunne dampe av ved høye temperaturer (likning (2.32)). En mulig Ni-diffusjon inn i BCY elektrolytten ble også observert siden den gjennomgående fargen i elektrolytten var endret. Dette problemet er tidligere observert [52]. Videre forsøk med Ni-BCY cermet ble ikke utført. En mulig løsning på problemet med avdampning av BaO kan være å sintre i nærvær av BaO pulver. Damptrykket fra BaO pulveret vil da hindre avdampning av BaO fra Ni-BCY cermetelektroden.

4.2 Målecelle

Målecellen (Probostat, NorECs, Norge) som ble benyttet ved strømtetthet/spenning og AC-impedansspektroskopi er vist i figur 4.3 og 4.4. Den nedre delen av cellen, hvor inngangene for gass og elektrodene befinner seg, består av rustfritt stål for å kunne motstå ugjestmilde kjemiske forhold som ammoniakk-gass. Denne delen ble også avkjølt ved hjelp av et vannkjølesystem med temperert vann for å unngå høy temperatur, siden det ble benyttet gummiringer for å gjøre målecellen gasstett. Figur 4.3 viser hvordan den øvre delen av målecellen er bygget opp. Prøven blir holdt på plass av en fjærbelastet aluminaring som ved brenselcellemålingene også presser mot en gullring for å få en god forsegling. For å oppnå god kontakt mellom den ytre elektrodekontakten og elektroden, ble den ytre elektrodekontakten presset ned mot elektroden med det ytre kvartsgassrøret. Den indre elektrodekontakten settes ned i det indre aluminagassrøret, for å kunne bruke det indre gassrøret til å presse den indre elektrodekontakten mot den indre elektroden på prøven. Temperaturen ved prøven ble målt ved hjelp av et platina/platina-10 % rhodium termoelement. Temperaturmålinger med et slikt termoelement er basert på at det oppstår en temperaturavhengig spenning mellom to ulike materialer som er i kontakt med hverandre i to punkter.



Figur 4.3 Skisse av målecellen med en forstørret øvre del. Figuren er modifisert fra [53]



Figur 4.4 Bilder av målecellen som ble benyttet i brenselcelle- og 3-elektrodemålingene.

4.3 Gassmikserenheten

Strømtetthet/spenning og AC-impedansspektroskopi ble utført i forskjellige gass-sammensetninger. Gass-sammensetningen ble kontrollert ved en gassmikserenhet. To forskjellige varianter av denne enheten er vist i figur 4.5 og 4.6. Variant A for gass-sammensetninger med hydrogen og oksygen, og variant B for gass-sammensetninger med et innhold av ammoniakk.

4.3.1 Variant A; gassmikser for H_2/O_2 brenselcellen

Denne enheten ble benyttet til hydrogen/oksygen brenselcelleforsøk (strømtetthet/spenning og AC-impedansspektroskopi). Argon var i alle forsøkene fortynningsgassen. Helium, nitrogen og luft kunne om ønskelig også benyttes. Variant A kan sees å bestå av to deler, en del med hydrogen og en del med oksygen.

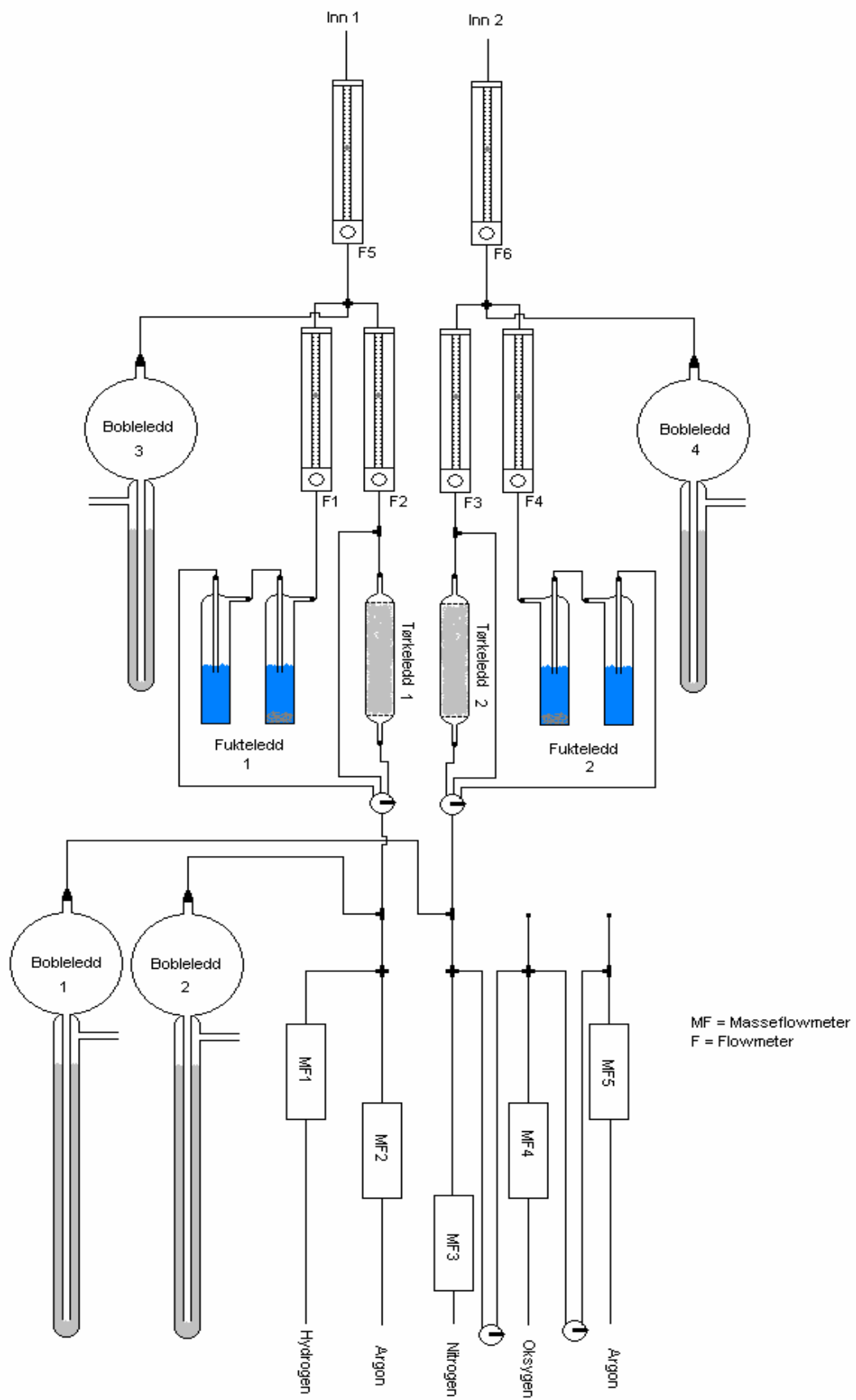
Blandingsforholdet mellom hydrogen/argon og oksygen/argon ble bestemt ved å kontrollere mengden av hver gass. Dette ble gjort ved hjelp av masseflowkontroller. Disse elektronisk kontrollerte flowmeterene ble operert ved hjelp av et LabView [54]. Programmet hadde innebygd kalibreringskurver for hver av de respektive gassene, som gjorde det mulig å få mengden gass i mL min^{-1} . De forskjellige blandingsforholdene ble dermed enkle å kontrollere.

Etter at blandingsforholdene er satt, kan gassblandingene fuktes, tørkes eller gå direkte til målecellen. Fuktingen foregår ved at gassblandingene bobles igjennom en mettet kaliumbromidløsning. Gassen oppnår da et vandampinnhold på $\sim 0,02$ atm (80 % av fullt fuktet gass). Ved tørking ledes gassene gjennom et tørkeledd med fosforpentoksid. Fosforpentoksid har svært høy affinitet for vann, som gjør at gassene vil få et vandampinnhold på mindre enn 1 ppm. Det er også mulig å blande tørr og fuktig gass, som vil muliggjøre en kontrollering av vandampinnholdet i gassblandingen. Dette gjøres via to manuelle flowmetere, som kan kontrollerer gass-strømmen/flowen ved å justere åpningen i en nålventil. Gass-strømmen ledes igjennom et glassrør, der høyden til en glasskule sier noe om mengden gass.

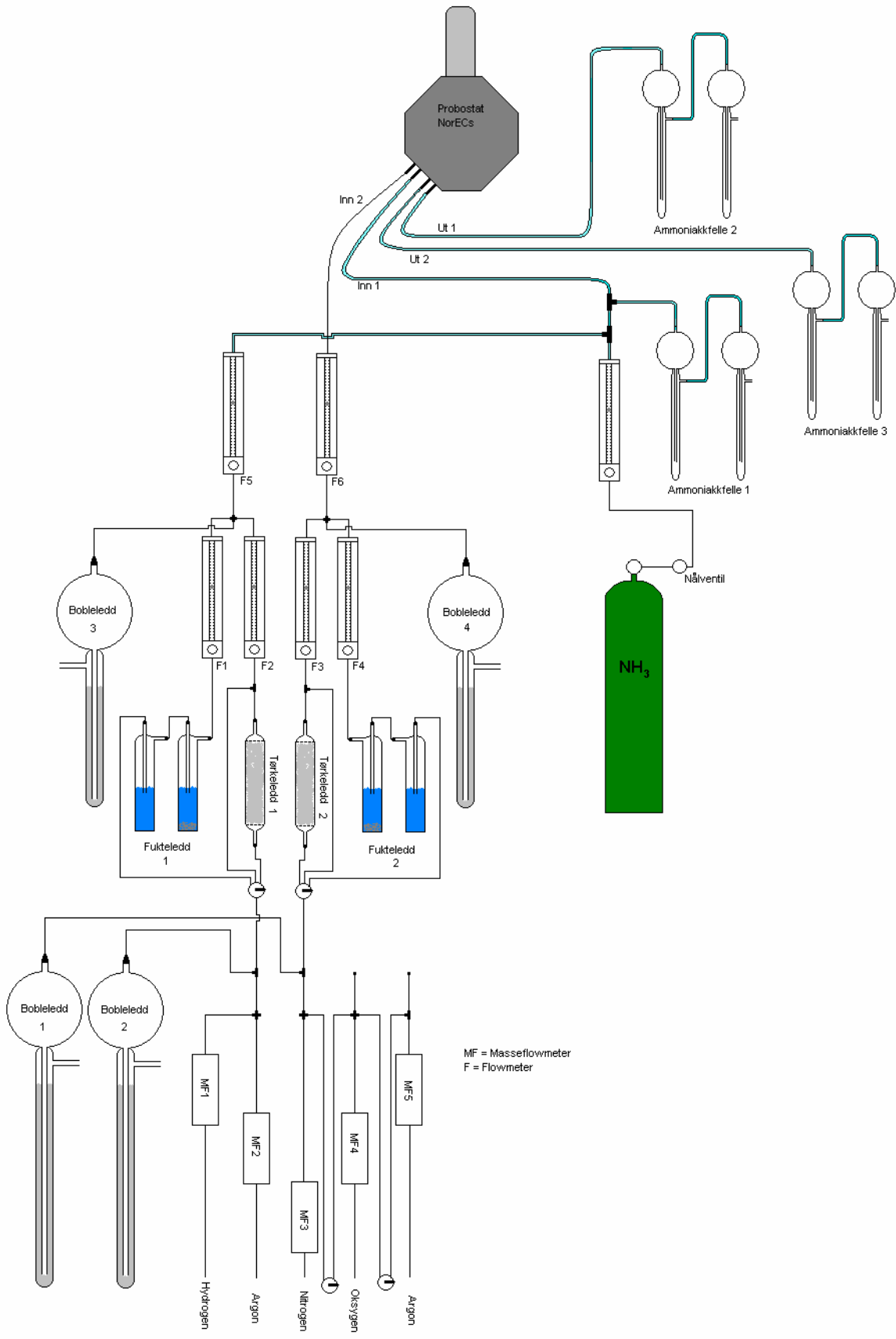
Den videre gass-strømmen går nå til et siste manuelt flowmeter som bestemmer strømmen av gass til cellen. Etter hvert mulige blandingspunkt er det montert bobleledd for å kontrollere trykket i systemet og for å ha en sikkerhet mot eventuelle tilstopninger. Disse leddene inneholder dibutylftalat. Dibutylftalat har et lavt damptrykk og omtrent den samme tettheten som vann, noe som gjør det meget godt egnet.

4.3.2 Variant B; gassmikser for NH_3/O_2 brenselcellen

Denne varianten, figur 4.6, ble benyttet til ammoniakk/oksygen brenselcelleforsøk (strømtetthet/spenning og impedansmålinger) og til hydrogen og ammoniakk 3-elektrodemålinger. Varianten er veldig lik variant A, ammoniakktilførselen og ammoniakkfeller er i tillegg. Ammoniakk-gassen ble hentet fra en gassbeholder med $p_{NH_3} \sim 6$ bar. En nålventil av stål kontrollerte mengden gass fra bomben til det manuelle flowmeteret. Fra dette flowmeteret ble ammoniakkgassen blandet med argon og deretter ført til målecellen. Argon kom fra den delen i modifikasjon A som leverte hydrogenet. For å sikre mot en tilstopning av gassen til målecellen ble det montert en ammoniakkfelle etter blandingspunktet. Denne ammoniakkfellen fungerte også som et bobleledd for å kontrollere trykket. I brenselcelleforsøkene ble oksygenet ført til cellen ved oksygendelen av variant A. Målecellens to gassutganger ble ført til hver sine ammoniakkfeller. Ammoniakkfellen er forklart i kapittel 4.7.



Figur 4.5 Gassmikserenheten, variant A, for H_2/O_2 brenselcellen.



Figur 4.6 Gassmikserenheten variant B, for NH₃/O₂ brenselcellen.

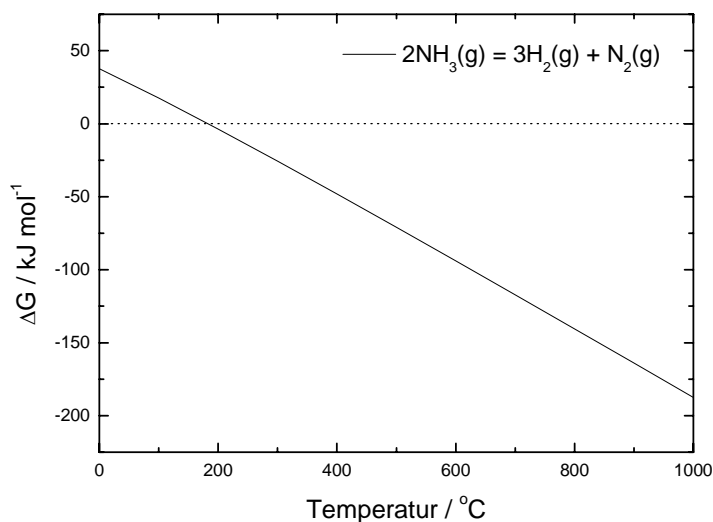
4.3.3 Måling av mengden ammoniakk

For å finne blandingsforholdet ble det benyttet et såpefilmflowmeter (Soap film flowmeter, HP, U.S.) og en stoppeklokke. Først ble mengden ammoniakk undersøkt ved å justere høyden på kula i det manuelle flowmeteret til ~ 70 mm, og måle tiden en såpeboble benyttet å bevege seg i et volum på 1 mL. Det samme forsøket ble utført for argon. En rekke målinger ble gjort. Målingene for ammoniakk var relativt ustabile. Resultatet var for ammoniakk 12 ± 3 s mL⁻¹ og for argon $11,3 \pm 0,1$ s mL⁻¹. Disse resultatene tilsvarer $5 \pm 1,25$ mL min⁻¹ ammoniakk og $5,3 \pm 0,1$ mL min⁻¹ for argon.

I brenselcelle og 3-elektrode-målingene ble ammoniakk fortynnet med argon. Både ammoniakk- og argonflowmeteret ble justert til ~ 70 mm. Mengden ammoniakk som ble benyttet i målingene er derfor ~ 50 % ut i fra beregningene over. Dersom det antas at all ammoniakk dekomponerer tilsvarer denne mengden ammoniakk ~ 38 % hydrogen gitt ved forholdet mellom antall mol nitrogen og hydrogen som dannes ved dekomponeringsreaksjonen gitt under



Termodynamisk sett vil denne dekomponeringsreaksjonen øke med økende temperatur i følge graf 4.4. I temperaturintervallet 600 til 900°C vil det ut fra denne grafen kunne antas at nesten all ammoniakk vil dekomponere, forutsatt at kinetikken ikke er begrensende.



Graf 4.4 Gibbs energi mot temperatur for dekomponeringsreaksjonen til ammoniakk. Termodynamiske data fra [21]

4.4 Strøm/spenningsmålinger

Disse målingene ble utført ved bruk av en kombinert galvanostat/potentiostat (EG&G modell 363 Princeton Applied Research, U.S), i galvanostatisk modus. Spenningen ble lest av med et multimeter (UniVolt DT-888, Tyskland). Potentiostaten/galvanostaten ble operert ved å manuelt endre mengden strøm som ble trukket. Målingene ble utført ved følgende betingelser:

Hydrogen/oksygen brenselcellen

Temperaturer: 600, 700, 800 og 900 °C.

Gass-sammensetning anode: 10, 20, 40 og 60 % fuktig hydrogen fortynnet med fuktig argon til en totalflow på 70 mL min⁻¹.

Gass-sammensetning katode: 10, 20, 40, 60, 80 % fuktig oksygen fortynnet med fuktig argon til en totalflow på 70 mL min⁻¹.

Ammoniakk/oksygen brenselcellen

Temperaturer: 600, 700, 800 og 900°C.

Gass-sammensetning anode: ~ 50 % ammoniakk, se kapittel 4.3.3, fortynnet med fuktig argon.

Gass-sammensetning katode: 10, 20, 40 og 60 % fuktig oksygen fortynnet med fuktig argon til en totalflow på 70 mL min⁻¹.

Fuktig gass betyr at gassen inneholder 2,1 % vanndamp. Verdier for totalflow er fra mengden gass blandet etter massflowkontrollerne.

4.5 AC-impedansspektroskopi

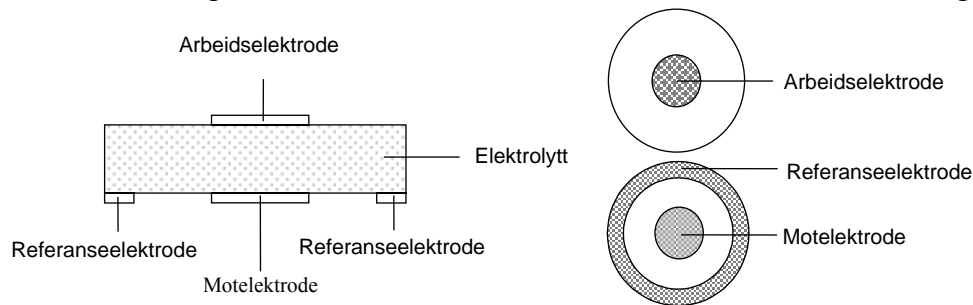
AC-impedansspektroskopi ble utført med en Schlumberger SI 1260 Impedance/gain-phase Analyzer, U.K som kan måle i frekvensområdet 10 µHz til 32 MHz. Amplituden til signalet kan varieres fra 0 til 3 V, og oppløsningen er 5 mV. Inngangsimpedansen til instrumentet er 1 MΩ.

4.5.1 Toppunktmålinger

Figur 4.5 viser det eksperimentelle oppsettet for toppunktmålinger. Det ble utført toppunkts AC-impedansspektroskopi på de samme prøvene som ble undersøkt ved I-V målinger. Impedansspektre ble målt ved 600, 700, 800 og 900°C, 10, 20, 40 og 60 % H₂ fortynnet med Ar på anodesiden og 10 % O₂ fortynnet med Ar på katodesiden. For cellen med BCY som elektrolytt ble det også målt impedansspektre ved 700, 800 og 900°C, med 10 og 60 % O₂ fortynnet med Ar på katodesiden og ~ 50 % NH₃ fortynnet med Ar på anodesiden. Målingene ble utført med en oscillasjonsspenning på 1 V, 0 bias og i frekvensområdet 0,1 Hz til 1 MHz.

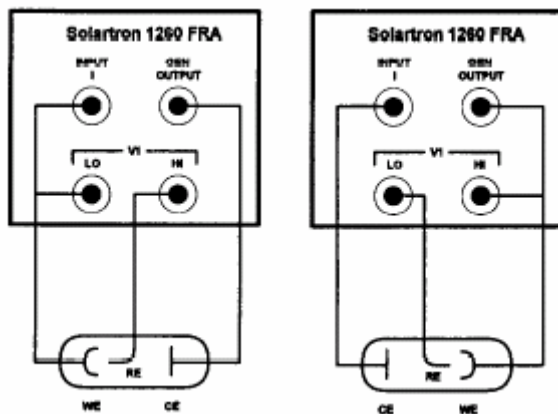
4.5.2 Trepunktsmålinger

Målingene ble utført på en prøve bestående av SCYb som elektrolytt og Ni/SCYb-cermet som arbeids-, mot- og referanseelektrode. Prøven med elektroder er skissert i figur 4.7.



Figur 4.7 Elektrodeoppsett for trepunktsmålinger, modifisert figur fra [53].

Referanseelektroden plasseres mellom det indre bærerøret og prøven i målecellen. For trepunktsmålinger er det to muligheter å koble elektrodeledningene til impedansspektrometeret [55], som illustrert i figur 4.8. En mulighet er å koble "low" spenningsledningen og "low" strømledning (INPUT 1) til arbeidselektroden ("LO-pin" konfigurasjon). Den andre muligheten er å koble "high" spenningsledningen og "high" strømledningen (GEN OUTPUT) til referanseelektroden ("HI-pin" konfigurasjon). I begge tilfeller kobles gjenværende spenningsledning med referanseelektroden, og den gjenværende strømledningen til motelektroden. Under målingene ble bare "LO-pin" konfigurasjonen benyttet. For å måle på motelektroden ble ledningene koblet om på målecellen.



Figur 4.8 "HI-pin" og "LO-pin" konfigurasjon for måling av elektrodeimpedanser [55].

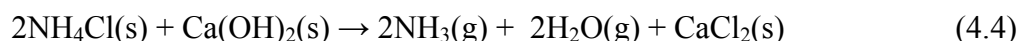
Trelektrodemålingene ble utført i temperaturområdet 500 – 900°C, hver 50ende grad, i 50 % H₂ fortynnet med Ar og ca. 50 % NH₃ fortynnet med Ar. AC-impedansspektroskopi ble utført for både arbeids og motelektroden. Målingene ble utført med en oscillasjonsspenning på 0,1 V, 0 bias og i frekvensområdet 0,1 Hz til 1 MHz.

4.6 Produksjon av ammoniakk til bruk i laboratoriet.

De aktuelle kildene for ammoniakk til bruk i laboratoriet er ammoniakkløsning, ammoniakk dannet i en kjemisk reaksjon og ammoniakk fra en gass-sylinder. Disse kildene ble undersøkt som videre forklart.

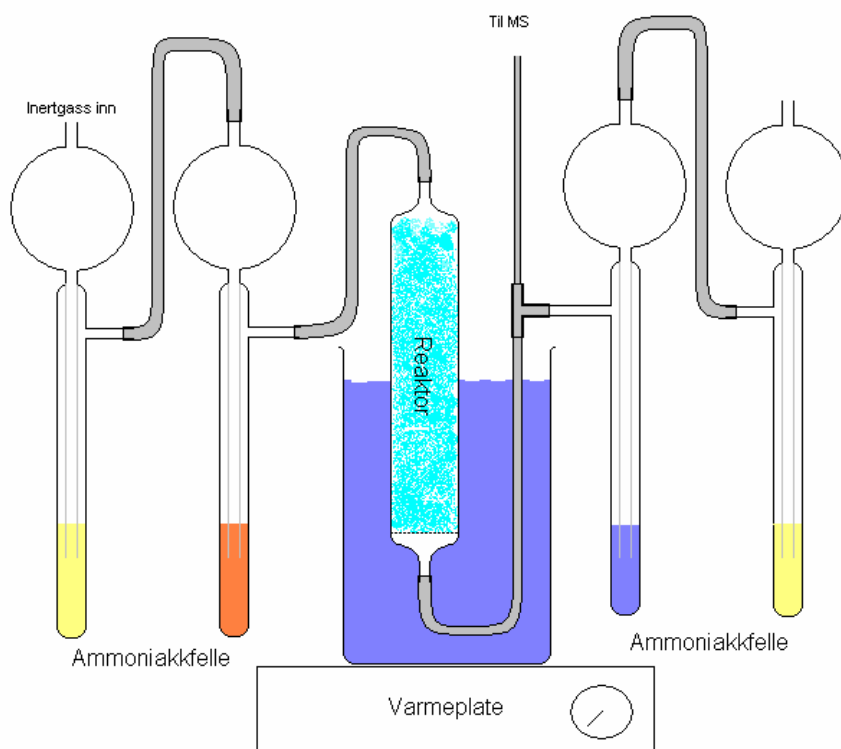
Ammoniakk fra en ammoniakkløsning er problematisk med tanke på at brenselcellen trenger en jevn tilgang på et relativt høyt partialtrykk av ammoniakk. Ved å boble en inert gass igjennom en konsentrert ammoniakkløsning (ca. 25 vol %) vil konsentrasjonen av ammoniakk i løsningen bli lavere med tid, siden antall mol NH_3 og H_2O ikke er den samme i væskefasen som i gassfasen, ammoniakk har en mye større flyktighet enn vann. For å tilfredsstille kravet om en jevn tilførsel av ammoniakk, dvs. at molmengdene må være like, må ammoniakkløsningen være veldig fortynnet. Denne metoden vil dermed gi et meget lav partialtrykk av ammoniakk, noe som gjør den uegnet som kilde av ammoniakk til brenselcellen der det som sagt kreves en mye større mengde ammoniakk.

Ammoniakk dannes i flere forskjellige kjemisk reaksjoner. På laboratorieskala er den mest vanlige metoden å varme på en blanding av ammoniums salt og en base. For å undersøke om denne metoden kunne benyttes til ammoniakk-kilde mot brenselcellen ble det satt opp et system der inert gass ble sendt igjennom en reaktor og videre til et massespektrometer (figur 4.9). I massespektrometret (QMG 421, Quadrupole Mass Spectrometer, Baltzers, Lichtenstein) ble produktgassen undersøkt med tanke på mengde ammoniakk og om mengden var stabil over en lengre periode. Valget av ammoniums salt og hvilken base som skulle benyttes ble gjort i fra termodynamiske betraktninger. Gibbs energi ble beregnet for forskjellige reaksjoner med data fra [7]. Reaksjonen som ble valgt for videre undersøkelse er gitt i likningen under,



Mengden ammoniakk fra reaksjonen kunne reguleres ved å endre temperaturen til reaksjonsblandingen.

Totalt ble det utført 3 forsøk på å lage ammoniakk fra reaksjon (4.4) med forskjellige reaksjonsbetingelser.



Figur 4.9 Forsøksoppsett for produksjon av ammoniakk til bruk i laboratoriet.

Forsøk 1

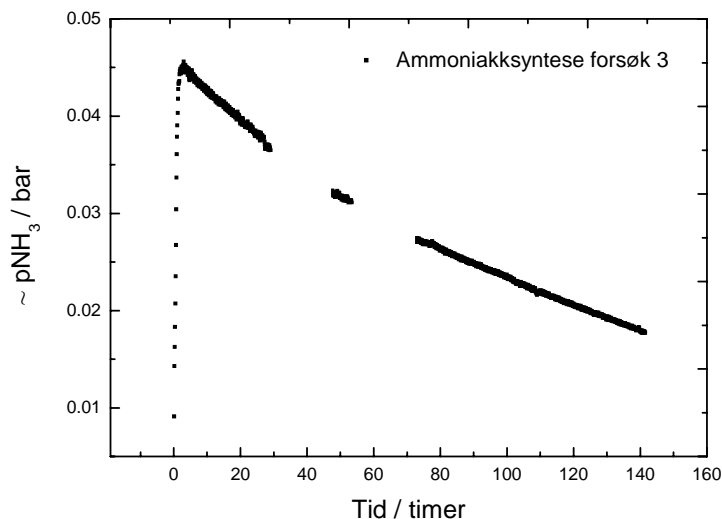
Molare mengder av ammoniumklorid og kalsiumhydroksid ble veid inn og blandet ved bruk av kuler i en plastkoneiter i ca 1 time. Blandingen ble så overført til en glassbeholder, reaktor, og satt inn i forsøksoppsettet. Temperaturen ble kontrollert med et vannbad, satt til 25°C. Resultatet fra dette første forsøket var ikke tilfredsstillende. Mengden ammoniakk var ustabil og for liten.

Forsøk 2

Samme oppsett som 1, men med høyere temperatur for å øke mengden ammoniakk. Resultatet var fortsatt ikke tilfredsstillende da det var ustabil.

Forsøk 3:

Reaksjonen gjøres "vått". En løsning mettes med molare mengder av saltet og basen. I tillegg tilsettes CaCl_2 , for å få en aktivitet av dette produktet lik 1 ved start. Teoretisk skulle nå mengden ammoniakk være konstant, til saltet eller hydroksidet ble brukt opp. Resultatet fra dette forsøket er vist i graf 4.4. Mengden ammoniakk var for liten. Temperaturen ble derfor økt fra 25°C til 50°C, som skulle gi en økning i mengden ammoniakk. Resultatet viste at mengden ammoniakk fortsatt ble for liten. I tillegg var heller ikke mengden ammoniakk stabil.

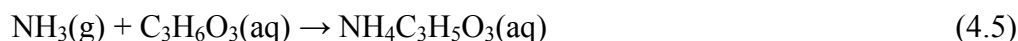


Graf 4.4 Produksjon av ammoniakk forsøk 3. ”Hullene” i grafen er på grunn av at målingene ble slått av. Mengden ammoniakk er for liten og ustabil til å kunne brukes i brenselcellen.

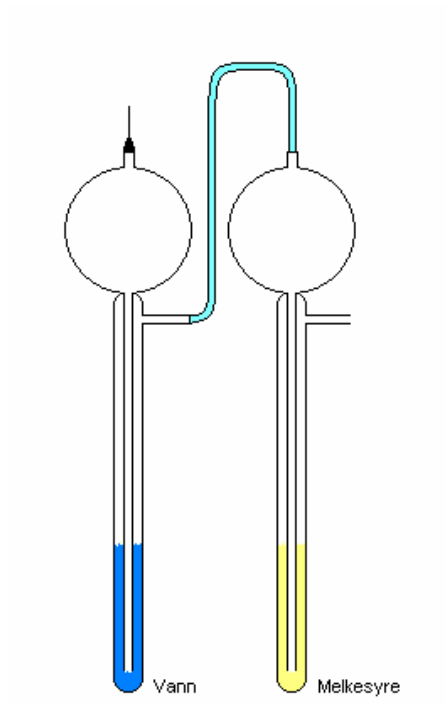
Eksperimentet med ammoniakk fra en kjemisk reaksjon ble etter disse forsøkene avsluttet. De eksperimentelle resultatene viste at det var vanskelig å lage en stabil mengde ammoniakk over en lengre periode. Til senere eksperimenter ble det benyttet en gassbeholder av ammoniakk.

4.7 Ammoniakkfelle

Ammoniakk er svært skadelig for mennesker. Ammoniakk-gassen som ble benyttet under forsøkene måtte derfor uskadeliggjøres eller fjernes på en sikker måte. Dette ble gjort ved bruk av en ammoniakkfelle. Ammoniakkfellen består av to bobleledd, ett med vann og ett med melkesyre (figur 4.10). Vannfritt melkesyre er flytende, og vil danne et flytende ammoniakk-kompleks. Begge forbindelsene er også løselige i vann. Nøytraliseringen kan sees ved følgende reaksjonslikning



Ammoniumlactat er flytende. Vannleddet fungerer som en buffer og en sperre, slik at melkesyren ikke har en direkte kontakt med ammoniakk-gassen. Det ble tilsatt indikator, fenolrødt, til melkesyren for å observere når melkesyren var blitt mettet med ammoniakkkomplekset.



Figur 4.10 Ammoniakkfelle

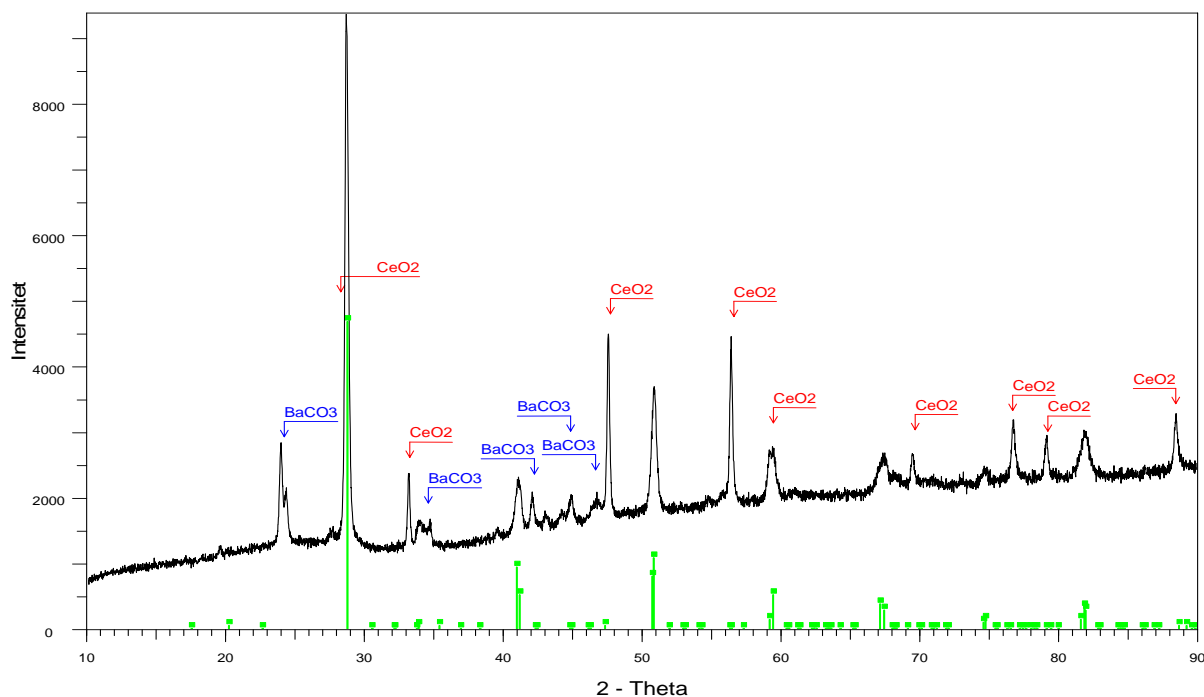
5 Resultater

Prøvekarakteriseringen ble utført ved XRD og SEM, kapittel 4.1.1. Hydrogen/oksygen og ammoniakk/oksygen-brenselcellen ble undersøkt ved I-V målinger (strømtetthet-spenning) og AC-impedansspektroskopi, henholdsvis kapittel 4.4 og 4.5. Ni-SCYb cermetelektroden ble undersøkt ved 3-punkts AC-impedansspektroskopi, kapittel 4.5.2.

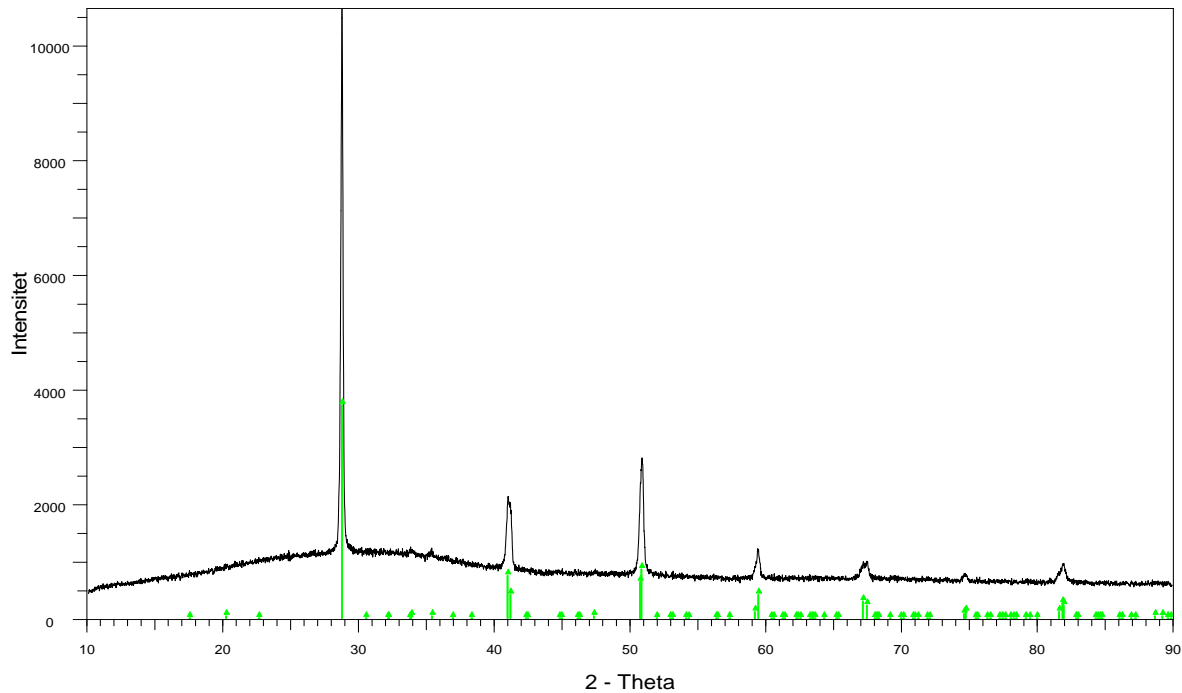
5.1 Prøvekarakterisering

5.1.1 Røntgendiffraksjon

Figur 5.1 viser spekteret av BCY batch III. Kalsineringen av denne batchen ble, som tidligere nevnt i tabell 4.1, utført i et for høyt effektivt partialtrykk av CO_2 . Diffraktogrammet viser topper som tilhører BaCO_3 og CeO_2 . Figur 5.2 viser røntgenspekteret til batch IV. Pulveret ble funnet å være enfase av $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$.



Figur 5.1 Røntgendiffraksjonsspekter av BCY, batch III. På grunn av et for høyt effektivt CO_2 -trykk under kalsineringen har likevekten blitt forkjøvet mot CeO_2 og BaCO_3 . Scannet ble utført med følgende parametere: PSD fast-scan. Start 10.000° - slutt 90.015° - step 0.016° - step tid 1s – temperatur 25°C .



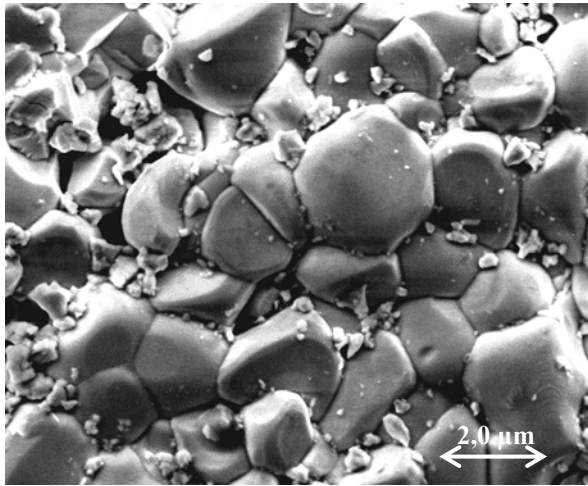
Figur 5.2 Røntgendiffraksjonsspekter av BCY, batch IV. Scannet ble utført med følgende parametere: PSD fast-scan. Start 10.000° - slutt 90.015° - step 0.016° - step tid 1s – temperatur 25°C.

5.1.2 SEM

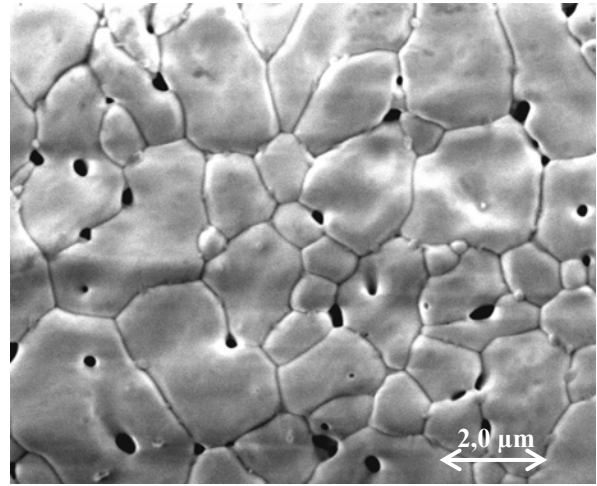
Bilde 5.1 og 5.2 viser mikrostrukturen av henholdsvis BCY og SCYb. Kornstørrelsen er ca. 2 μm i diameter for begge prøvene. Den tette sammengroingen av kornene, spesielt for SCYb-prøven, vitner om god sintring. Porene i BCY-prøven er vanskelig å se, mens porene i SCYb-prøven sees i bulk og korn grensene, spesielt i trippelpunktene. Den relative tettheten av de to prøvene er 94 % for BCY og 95 % for SCYb. BCY prøven ble sintret ved 1525°C og SCYb ved 1450°C.

Bilde 5.3 viser grenseflaten av en Ni-SCYb cermetelektrode på SCYb elektrolytt. Prøven med elektrode ble produsert som forklart i kapittel 4.1.4. Bildet viser at cermetelektroden er porøs og består av en relativt homogen blanding av nikkel og SCYb. Tykkelsen på cermetelektroden er $\sim 30 \mu\text{m}$. Bilde 5.4 viser en redusert Ni-SCYb cermetelektrode, de mørke nikkelkornene har en diameter på $\sim 4 \mu\text{m}$, mens diameteren på SCYb kornene er $\sim 2 \mu\text{m}$.

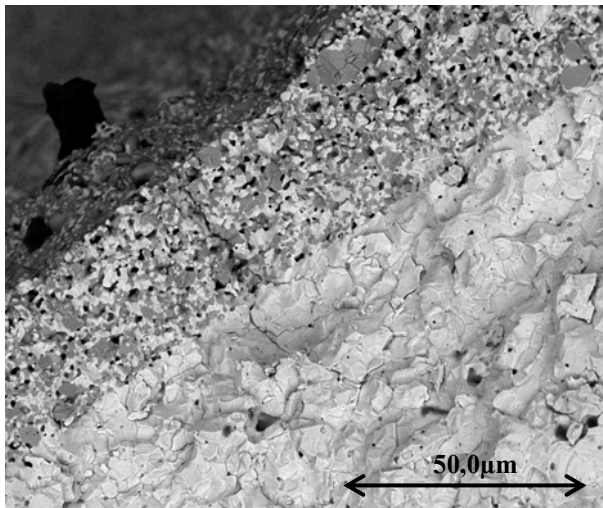
En cermetelektrode av nikkel og BCY er vist i bilde 5.5 og 5.6. Bilde 5.5 viser en Ni-BCY cermetelektrode sintret ved 1450°C, mens bilde 5.6 viser en Ni-BCY cermetelektrode sintret ved 1500°C. I elektroden som er sintret ved 1500°C ser det ut som om nikkelet har reagert med BCY, og dannet en tett elektrode. Dette ser ikke ut til å ha skjedd ved 1450°C. De små lyse kornene som sitter på større lyse korn i bilde 5.5 viste et underskudd av barium ved EDS analyse. Bariumoksid har antageligvis dampet av under sintringen.



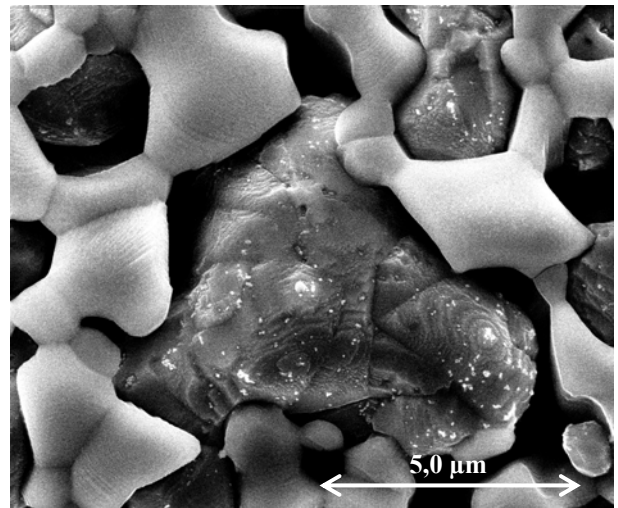
Bilde 5.1 BCY som viser kornstørrelsen. Bildet er tatt med ETD detektor.



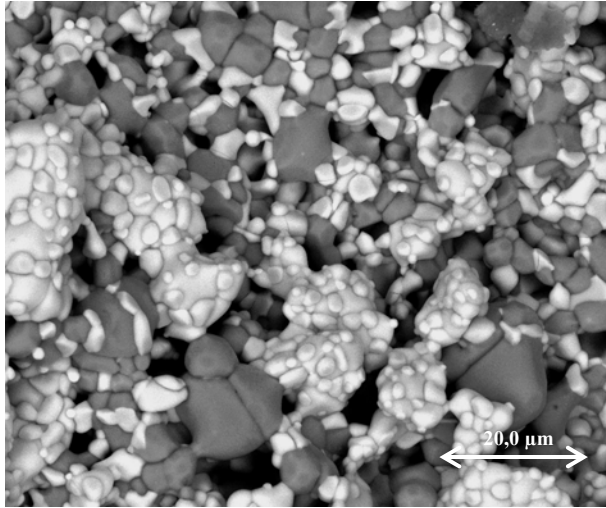
Bilde 5.2 SCYb som viser kornstørrelsen. Bildet er tatt med ETD detektor.



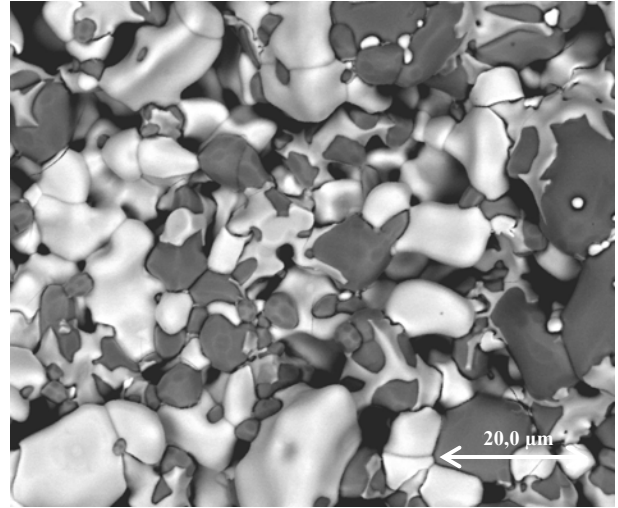
Bilde 5.3 Grenseflate av Ni-SCYb cermetelektrode på SCYb elektrolytt. Lyse områder SCYb, mørke Ni. Bildet er tatt med SSD detektor. Prøven ble produsert i samarbeid med [56].



Bilde 5.4 Redusert Ni-SCYb cermetelektrode. Lyse områder SCYb, mørke Ni. Bildet er tatt med ETD detektor.



Bilde 5.5 Cermetelektrode av BCY og Ni, ikke redusert, sintret ved 1450°C. Lyse områder BCY, mørke NiO. Små ”korn” på store ”korn” av BCY har et relativt stort bariumunderskudd. Bildet er tatt med SSD detektor.

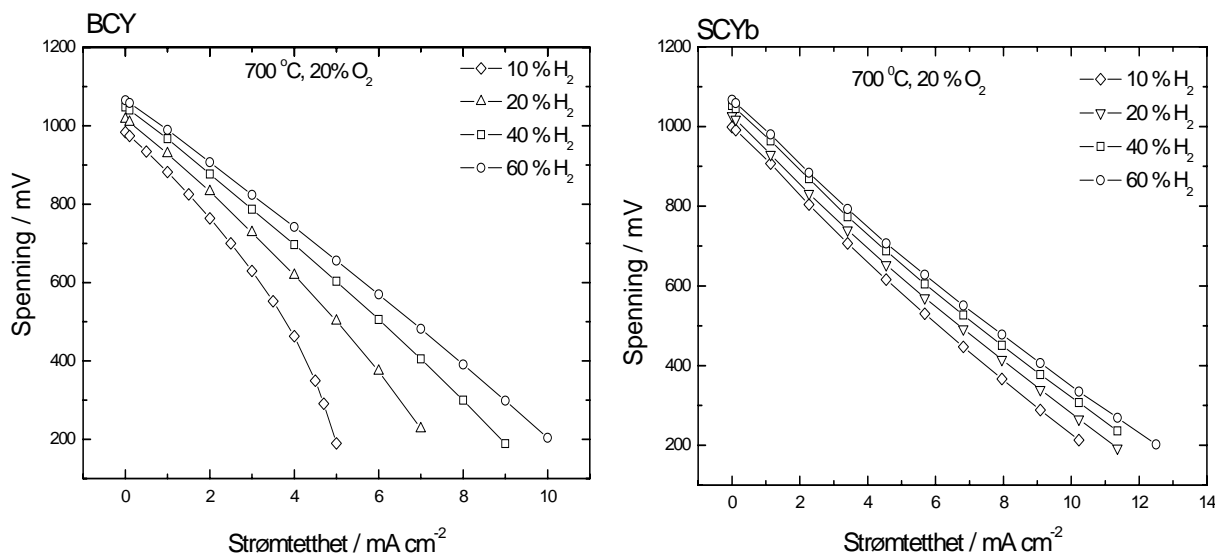


Bilde 5.6 Cermetelektrode av BCY og Ni, ikke redusert, sintret ved 1500°C. Det kan se ut som om cermetmaterialene har reagert. Bildet er tatt med SSD detektor

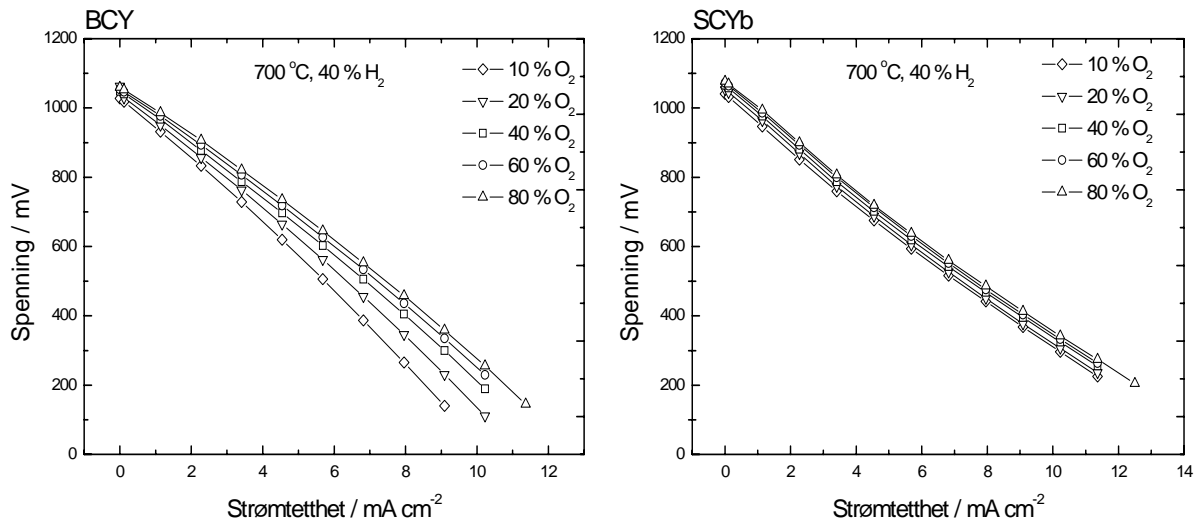
5.2 I-V karakterisering

5.2.1 Hydrogen/oksygen-brenselcelle

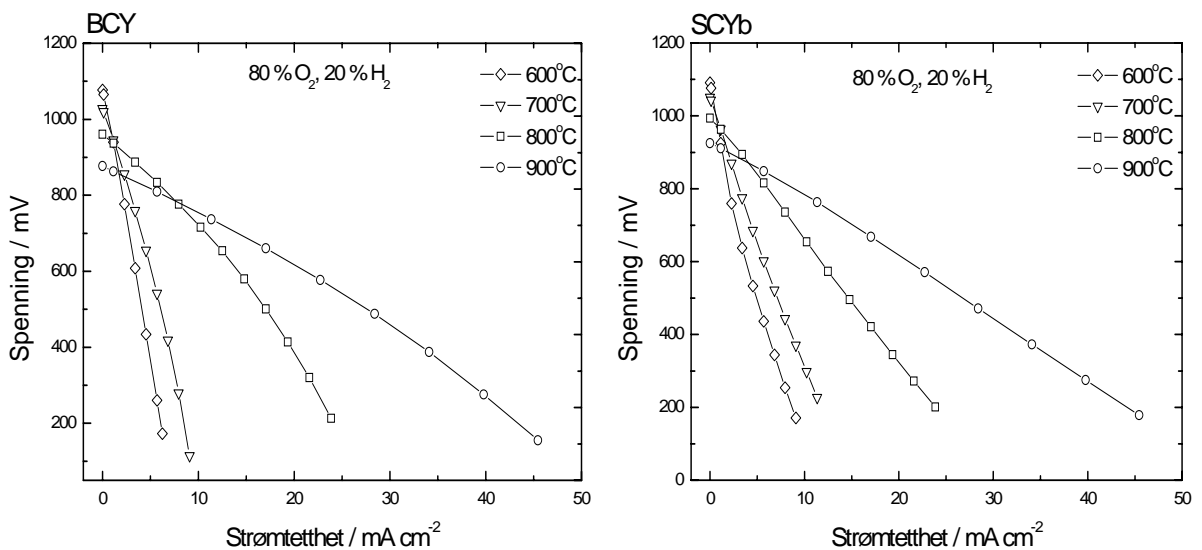
I-V (strømtetthet-spenning) karakteriseringskurver for en hydrogen/oksygen brenselcelle med $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ (BCY) og $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{2,95}$ (SCYb) som elektrolytt og platina som elektrodemateriale ved varierende gass-sammensetning og forskjellige temperaturer er vist i graf 5.1 til 5.3.



Graf 5.1 I-V karakteriseringskurve for BCY og SCYb med Pt-elektroder ved 700°C, 20 % oksygen og varierende mengde hydrogen, 10, 20, 40 og 60 %. Vanndampinnholdet er 2,1 % i alle gassblandingerne.



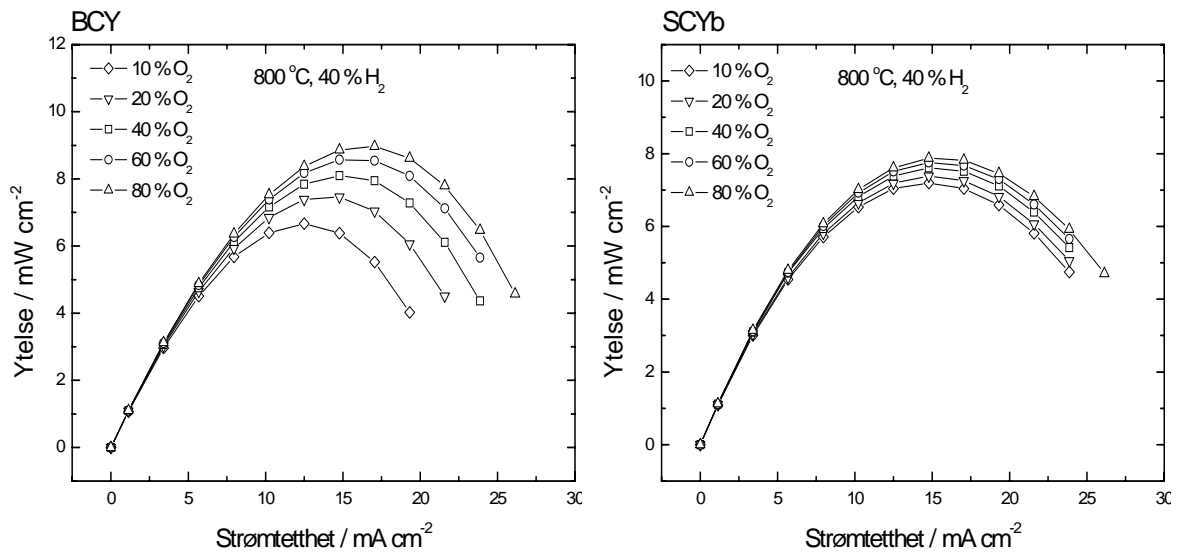
Graf 5.2 I-V karakteriseringskurve for BCY og SCYb med Pt-elektroder ved 700°C, 40 % hydrogen og varierende mengde oksygen, 10, 20, 40, 60 og 80 %. Vanddampinnholdet er 2,1 % i alle gassblandingerne.



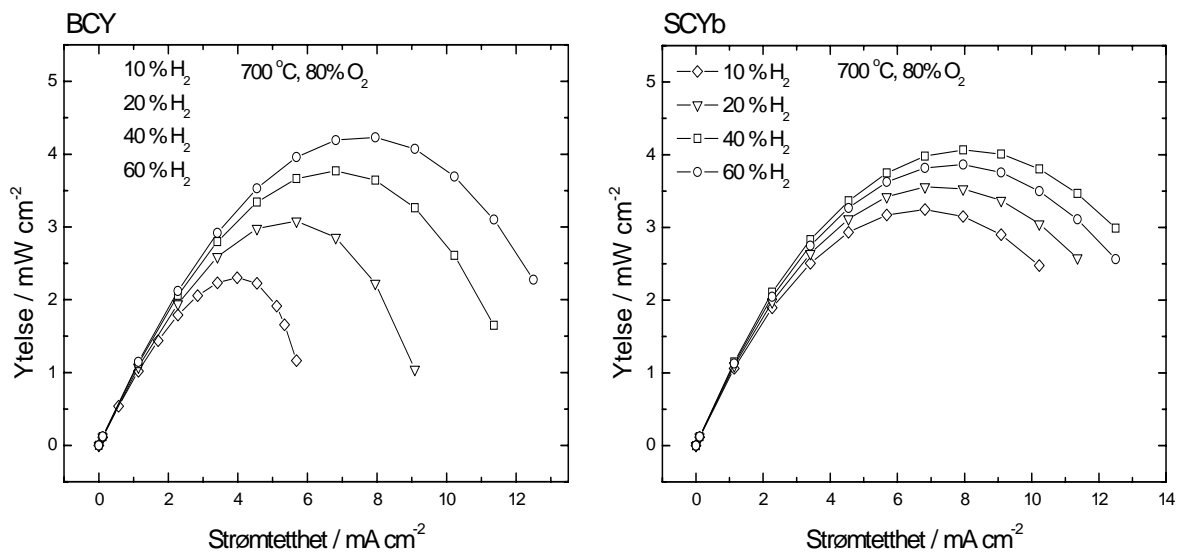
Graf 5.3 I-V karakteriseringskurver for BCY og SCYb med Pt-elektroder ved temperaturene 600, 700, 800 og 900°C, 80 % oksygen og 20 % hydrogen. Vanddampinnholdet er 2,1 % i alle gassblandingerne.

Strømtettheten øker med økende innhold av oksygen/hydrogen og ved stigende temperatur. En stigning i temperatur gir høyest økning i strømtetthet. Ved lave hydrogen og oksygeninnhold for BCY, får kurvene en avbøyning på grunn av et massetransportoverpotensial. Dette overpotensialet kommer på grunn av høy elektrodeimpedans.

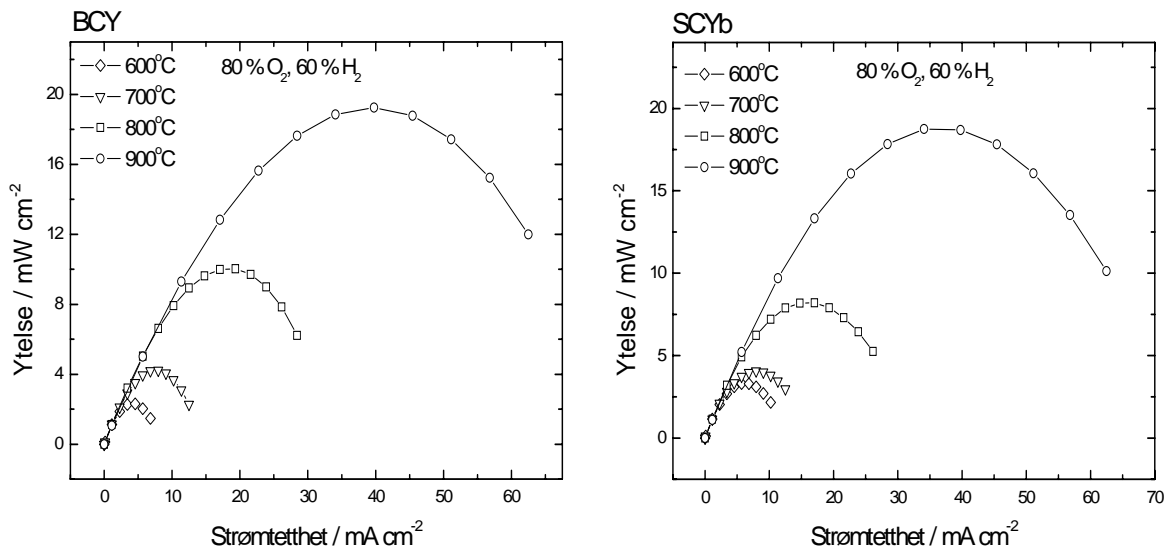
Graf 5.4 til 5.6 viser ytelse plottet mot strømtetthet, I-P kurver. Ytelse fåes fra strømtetthet multiplisert med spenning.



Graf 5.4 I-P karakterisering for BCY og SCYb med Pt-elektroder ved 800°C, 40 % hydrogen og varierende innhold av oksygen, 10, 20, 40, 60 og 80 %. Vanndampinnholdet er 2,1 % i alle gassblandingene.



Graf 5.5 I-P karakterisering for BCY og SCYb med Pt-elektroder ved 700°C, 80 % oksygen og varierende innhold av hydrogen, 10, 20, 40, og 60 %. Vanndampinnholdet er 2,1 % i alle gassblandingene.

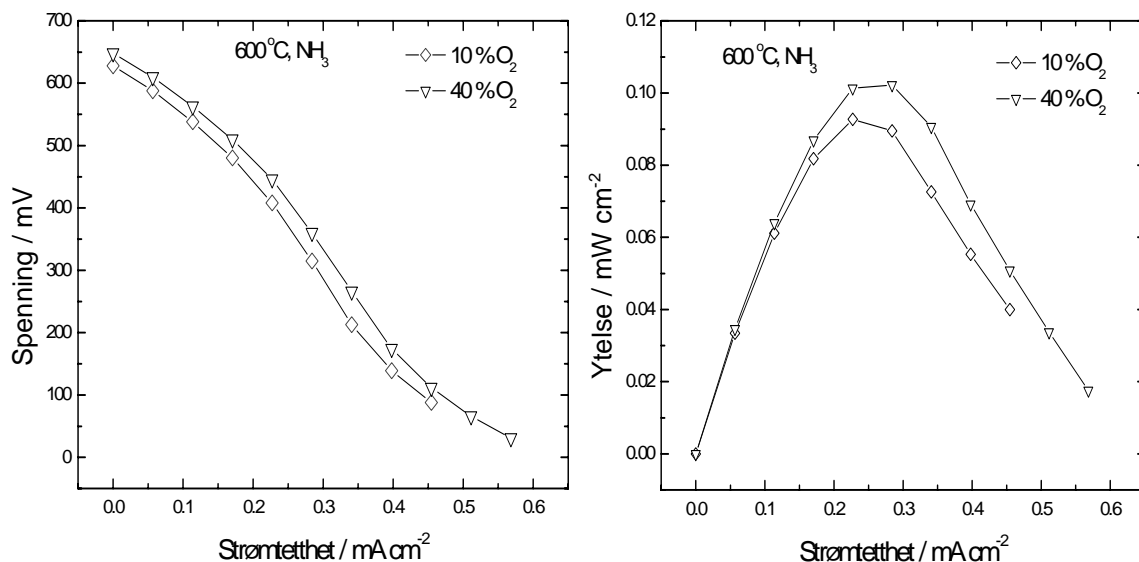


Graf 5.6 I-P karakterisering for BCY og SCYb med Pt-elektroder ved 600, 700, 800 og 900°C, 80 % oksygen og 60 % hydrogen. Vandampinnholdet er 2,1 % i alle gassblandene.

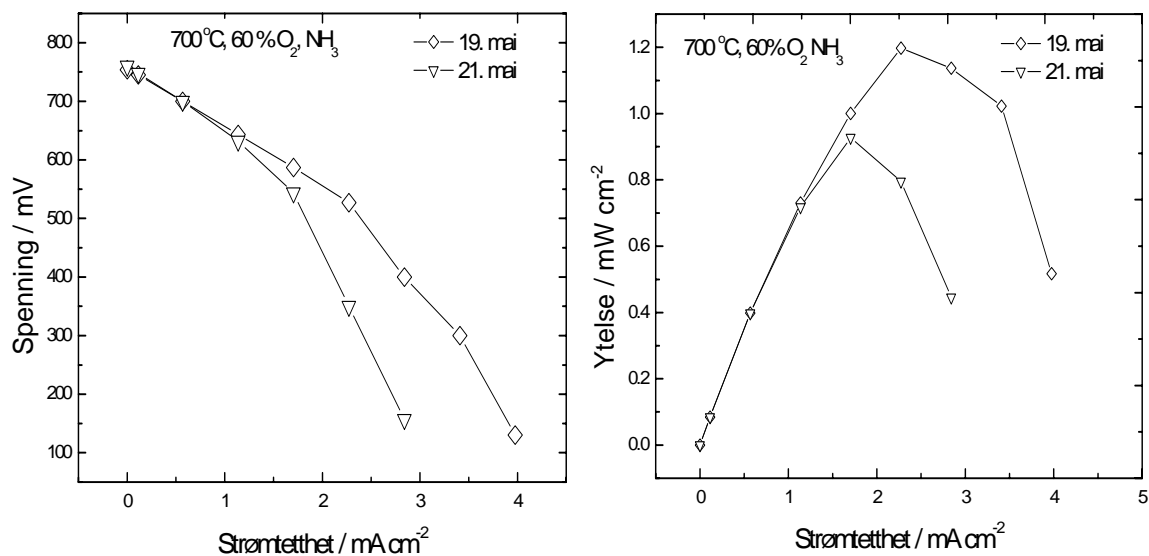
Ytelsen er størst for målingene ved 900°C, og med høyest innhold av hydrogen og oksygen.

5.2.2 Ammoniakk/oksygen-brenselcelle

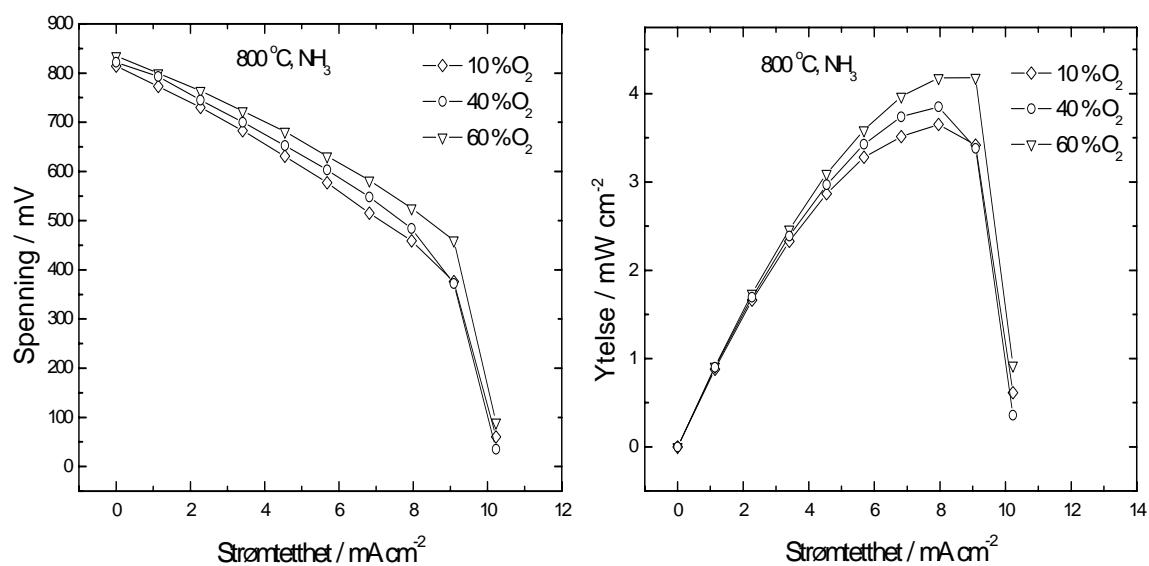
I-V og I-P karakteriseringskurver for en ammoniakk/oksygen brenselcelle med BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95} (BCY) som elektrolytt og platina som elektrodemateriale med varierende gass-sammensetninger ved forskjellige temperaturer er vist i graf 5.7 til 5.10.



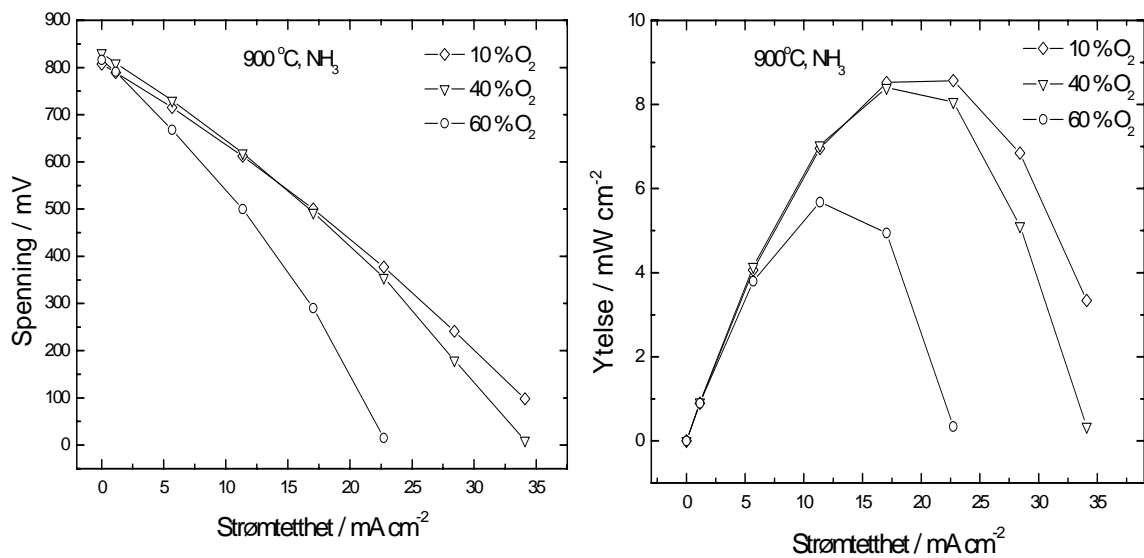
Graf 5.7 I-V og I-P karakteriseringskurver med BCY elektrolytt og Pt-elektroder ved 600°C med konstant ammoniakktrykk ~ 50 % og varierende oksygentrykk, 10 og 40 %. Vandampinnholdet er 2,1 % i oksygenblandene og ~ 1 % i ammoniakkblandingen.



Graf 5.8 I-V og I-P karakteriseringskurver med BCY elektrolytt og Pt-elektroder ved 700°C med konstant ammoniakktrykk ~ 50 % og 60 % oksygen. Vanddampinnholdet er 2,1 % i oksygenblandingen og ~ 1 % i ammoniakkblandingen. Grafene viser stabiliteten av målingene med tid.



Graf 5.9 I-V og I-P karakteriseringskurver med BCY elektrolytt og Pt-elektroder ved 800°C med konstant ammoniakktrykk ~ 50 % og varierende oksygentrykk, 10, 40 og 60 %. Vanddampinnholdet er 2,1 % i oksygenblandingene og ~ 1 % i ammoniakkblandingen.



Graf 5.10 I-V og I-P karakteriseringskurver med BCY elektrolytt og Pt-elektroder ved 900°C med konstant ammoniakktrykk ~ 50 % og varierende oksygentrykk, 10, 40 og 60 %. Vanndampinnholdet er 2,1 % i oksygenblandingene og ~ 1 % i ammoniakkblandingen. Målingene med lavt oksygentrykk er utført først.

I-V og I-P karakteriseringskurver for ammoniakk/oksygen-brenselcellen med BCY elektrolytt og Pt-elektroder viser en økning i strømtetthet ved økende temperatur, spesielt fra 600 til 700°C. Kurvene viser også generelt en økning av strømtetthet med økende innhold av oksygen. Graf 5.7 viser et tidlig massetransportoverpotensial. Graf 5.8 viser at stabiliteten til ammoniakkbrenselcellen synker med tid, massetransportoverpotensialet kommer ved en lavere strømtetthet. Dette overpotensialet er i graf 5.9 tydelig, og skjer ved ca. 9 mA cm⁻². I graf 5.10 blir strømtettheten lavere med et økt innhold av oksygen, stabiliteten av målingene er derfor dårlig.

5.3 Åpen cellespenning

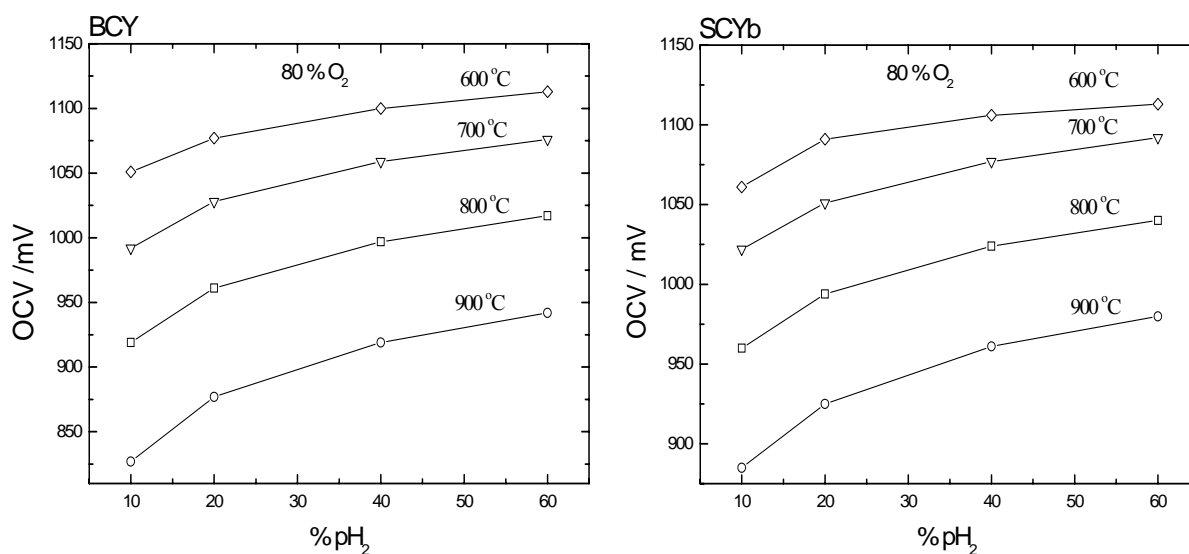
5.3.1 Hydrogen/oksygen-brenselcelle

Tabell 5.1 viser OCV (åpen cellespenning) eksperimentelt og teoretisk for temperaturene 600, 700, 800 og 900°C ved gass-sammensetningen 80 % O₂ og 60 % H₂. Gassblandingen har et vanndampinnhold på 2,1 %. Beregningen av teoretisk OCV er gjort ved bruk av Nernstlikningen (likning (2.115)). Protontransportallet er antatt å være lik 1.

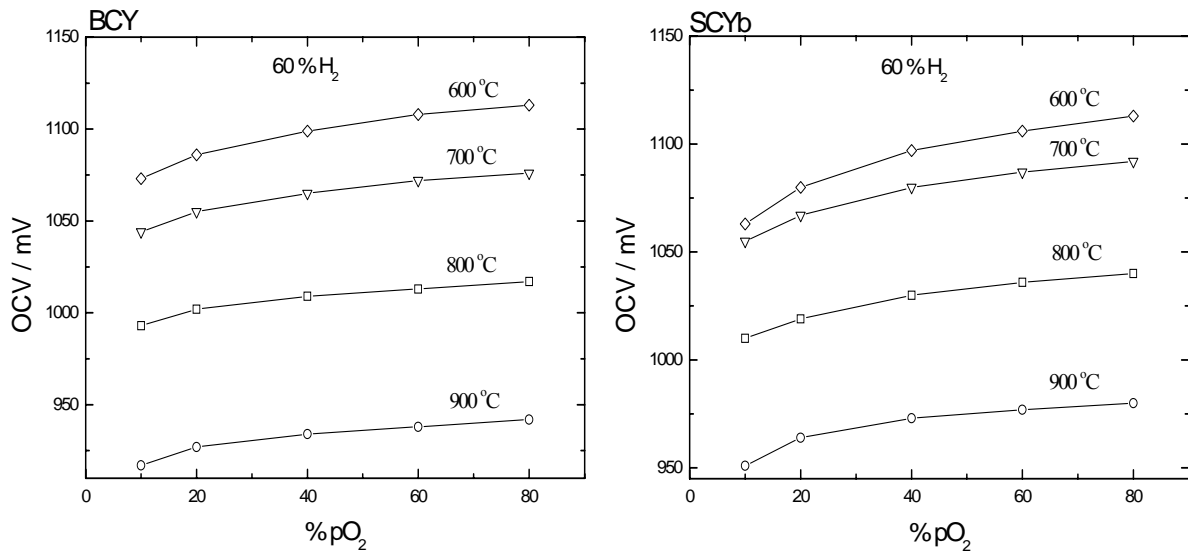
Tabell 5.1 Sammenlikning mellom målt og beregnet OCV ved gass-sammensetningen 60 % H₂ og 80 % O₂, med et vandampinnhold på 2,1 %. Prosent av teoretisk OCV i parentes, den relative forskjellen $\Delta OCV_{\text{teo} - \text{H}_2/\text{O}_2}$. Elektrolyttmaterialet er platina.

Temperatur / °C	Målt OCV BCY / mV	Målt OCV SCYb / mV	Teoretisk OCV / mV
600	1113 (96 %)	1113 (96 %)	1161
700	1076 (94 %)	1092 (95 %)	1147
800	1017 (90 %)	1040 (92 %)	1133
900	942 (84 %)	980 (88 %)	1119

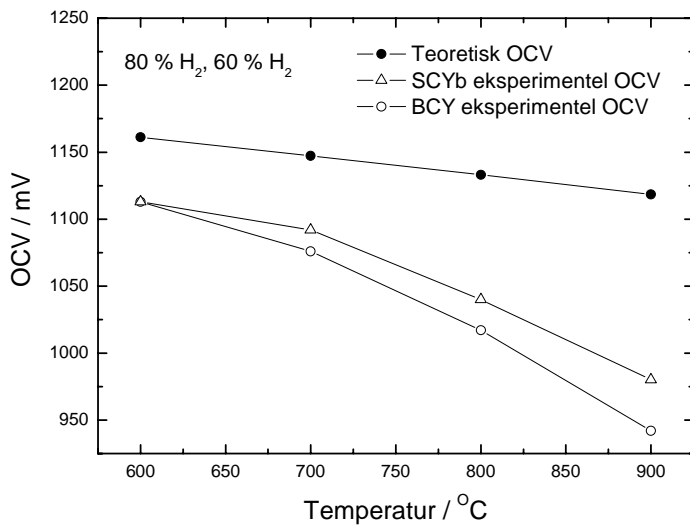
Variasjonen av OCV med gass-sammensetning er vist i graf 5.11 og 5.12. I graf 5.11 holdes oksygenmengden konstant, mens i graf 5.12 holdes hydrogenmengden konstant. Graf 5.13 viser variasjon av OCV med temperatur for teoretisk og eksperimentell hydrogen/oksygen brenselcelle.



Graf 5.11 OCV mot varierende hydrogeninnhold for BCY og SCYb med Pt-elektroder ved 600, 700, 800 og 900°C og 80 % oksygen. Vandampinnholdet er 2,1 % i alle gassblandinger.



Graf 5.12 OCV mot varierende oksygeninnhold for BCY og SCYb med Pt-elektroder ved 600, 700, 800 og 900°C og 60 % hydrogen. Vanndampinnholdet er 2,1 % i alle gassblandingene.



Graf 5.13 Variasjon av OCV med temperatur, teoretisk ved 80 % hydrogen og 60 % oksygen og eksperimentelt for BCY og SCYb ved 80 % hydrogen og 60 % oksygen. Vanndampinnholdet er 2,1 % i alle gassblandingene.

Graf 5.11 viser at OCV synker med temperatur og øker med økende innhold av hydrogen, og graf 5.12 viser at OCV synker med temperatur og øker med økende innhold av oksygen. I graf 5.13 øker forskjellen mellom teoretisk og eksperimentell OCV med økende temperatur.

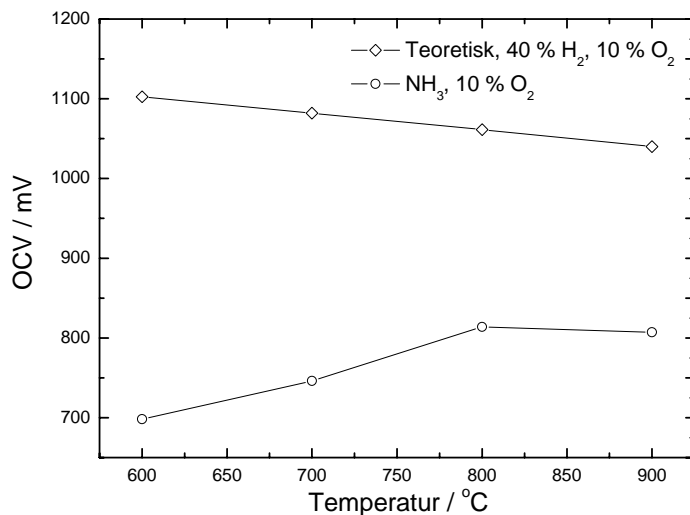
5.3.2 Ammoniakk/oksygen-brenselcellen

Tabell 5.2 viser eksperimentell OCV for BCY elektrolytt med Pt-elektroder ved temperaturene 600, 700, 800 og 900°C ved gass-sammensetningen 10 % O₂ og ~ 50 % NH₃. Vanndampinnholdet er 2,1 % i oksygenblandingen og ~ 1 % i ammoniakkblandingen.

Tabell 5.2 Sammenlikning mellom teoretisk OCV ved 600, 700, 800 og 900°C, 10 % oksygen og 40 % H₂ med målt OCV for ~ 50 % NH₃. Vanndampinnholde er 2,1 % i hydrogen- og oksygenblandingen og ~ 1 % i ammoniakkblandingen. Prosent av teoretisk H₂/O₂ OCV i parentes, den relative forskjellen $\Delta\text{OCV}_{\text{teo} - \text{NH}_3/\text{O}_2}$.

Temperatur / °C	Målt OCV / mV	Teoretisk OCV / mV
600	698 (63 %)	1103
700	746 (69 %)	1082
800	814 (77 %)	1061
900	807 (78 %)	1040

Graf 5.14 viser en sammenlikning av teoretisk OCV en for hydrogen/oksygen brenselcelle og ammoniakk/oksygen-brenselcellen mot temperatur.

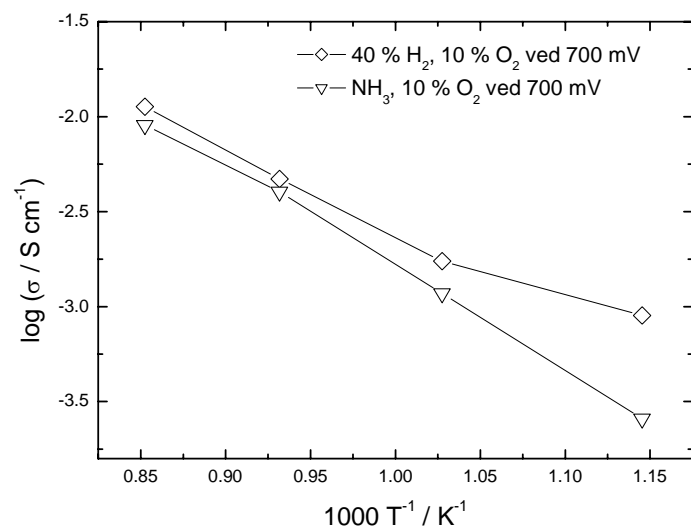


Graf 5.14 OCV mot temperatur for teoretisk og eksperimentelt for ammoniakk/oksygen-brenselcellen med BCY elektrolytt og Pt-elektroder. Vanndampinnholdet er 2,1 % i hydrogen- og oksygenblandingen og ~ 1 % i ammoniakkblandingen.

Den teoretiske OCV synker med økende temperatur, mens OCV for ammoniakk/oksygen-brenselcellen øker opp til 800°C og synker fra 800 til 900°C.

5.4 Ledningsevne fra I-V målinger

Fra I-V målingene ble ledningsevne beregnet for strømtetthetverdiene ved 700 mV. En sammenlikning mellom ledningsevnen for hydrogen/oksygen-brenselcellen og ammoniakk/oksygen-brenselcellen med BCY elektrolytt og Pt-elektroder er gitt i graf 5.15.



Graf 5.15 Ledningsevne mot invers av temperatur for hydrogen/oksygen-brenselcellen og ammoniakk/oksygen-brenselcelle beregnet fra I-V målingene. Vanddampinnholdet er 2,1 % i hydrogen- og oksygenblandingen, og ~ 1 % i ammoniakkblandingen.

Verdiene for arealspesifikk motstand og strømtettheten benyttet i graf 5.15 er gjengitt i tabell 5.3. Dersom det sees bort fra 600°C har de to kurvene i graf 5.14 en aktiveringsenergi $E_a \sim 45 \text{ kJ mol}^{-1}$.

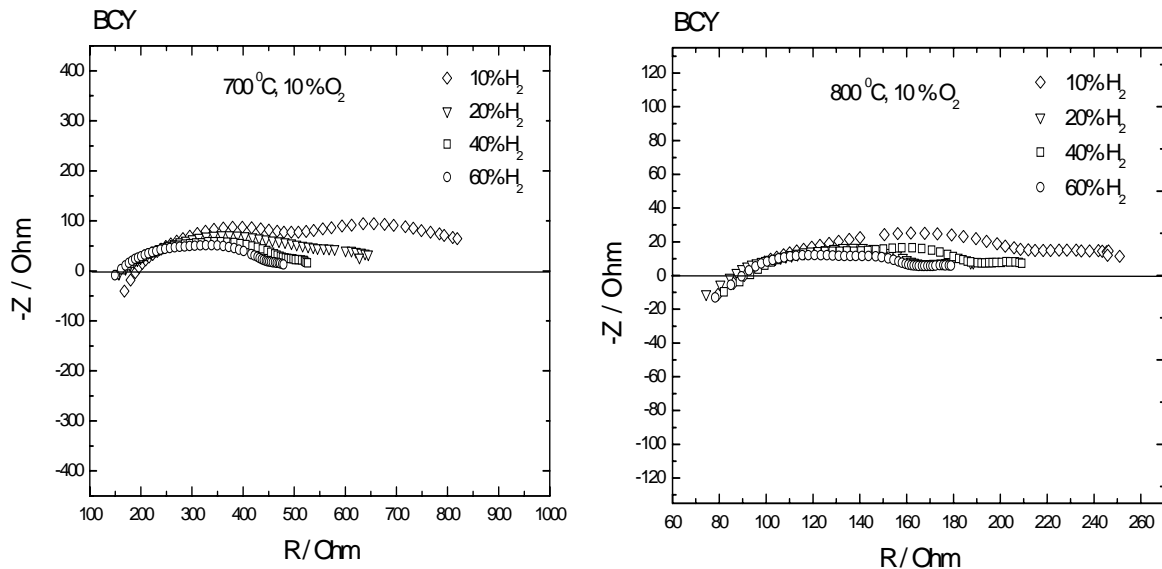
Tabell 5.3 Strømtetthet og arealspesifikk motstand for hydrogen/oksygen, 40 % H₂ og 10 % O₂ og ammoniakk/oksygen, ~ 50 % NH₃ og 10 % O₂, brenselcellene ved 700 mV. Vanddampinnholdet er 2,1 % for hydrogen- og oksygenblandingen og ~ 1 % for ammoniakkblandingen.

Temperatur / °C	Hydrogen/oksygen-brenselcellen		Ammoniakk/oksygen-brenselcellen	
	Strømtetthet / mA cm ⁻²	Arealspesifikk motstand / Ω cm ²	Strømtetthet / mA cm ⁻²	Arealspesifikk motstand / Ω cm ²
600	2	168	0,02	522
700	4	89	0,4	131
800	8	33	3	38
900	15	14	6	17

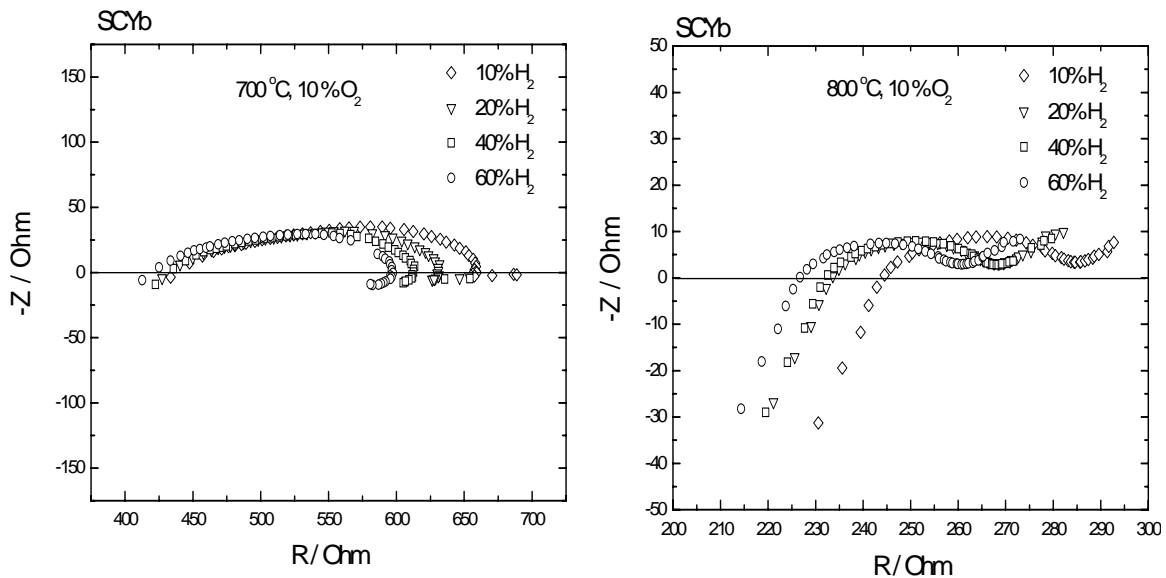
5.5 AC-impedansspektroskopi

5.5.1 Hydrogen/oksygen-brenselcellen

AC-impedanssveip for hydrogen/oksygen-brenselcellen med BCY og SCYb elektrolytt og Pt-elektroder ved 700 og 800°C samt varierende hydrogeninnhold er vist i graf 5.16 og 5.17.

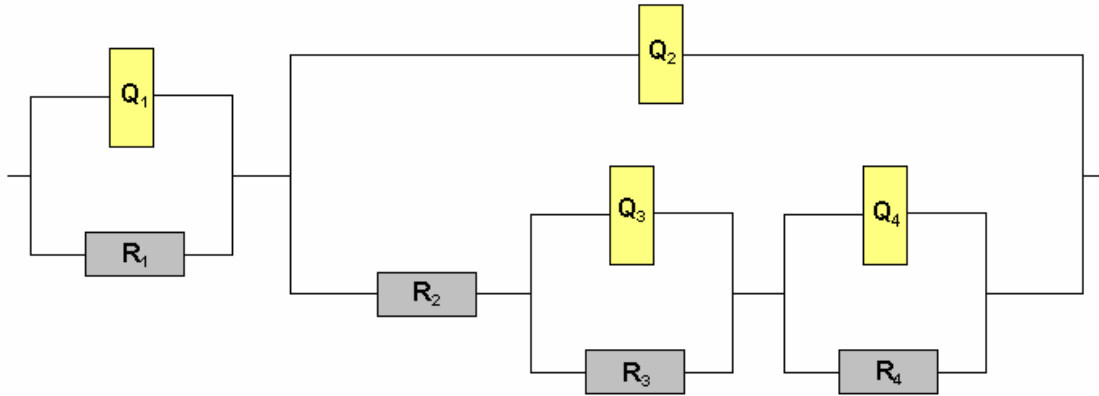


Graf 5.16 AC-impedansspektre for BCY med Pt-elektroder ved 700 og 800°C, 10 % oksygen og varierende hydrogeninnhold, 10, 20, 40, 60 %. Vanndampinnholdet er 2,1 % i alle gassblandingene.



Graf 5.17 AC-impedansspektre for SCYb med Pt-elektroder ved 700 og 800°C, 10 % oksygen og varierende hydrogeninnhold, 10, 20, 40 og 60 %. Vanndampinnholdet er 2,1 % i alle gassblandingene.

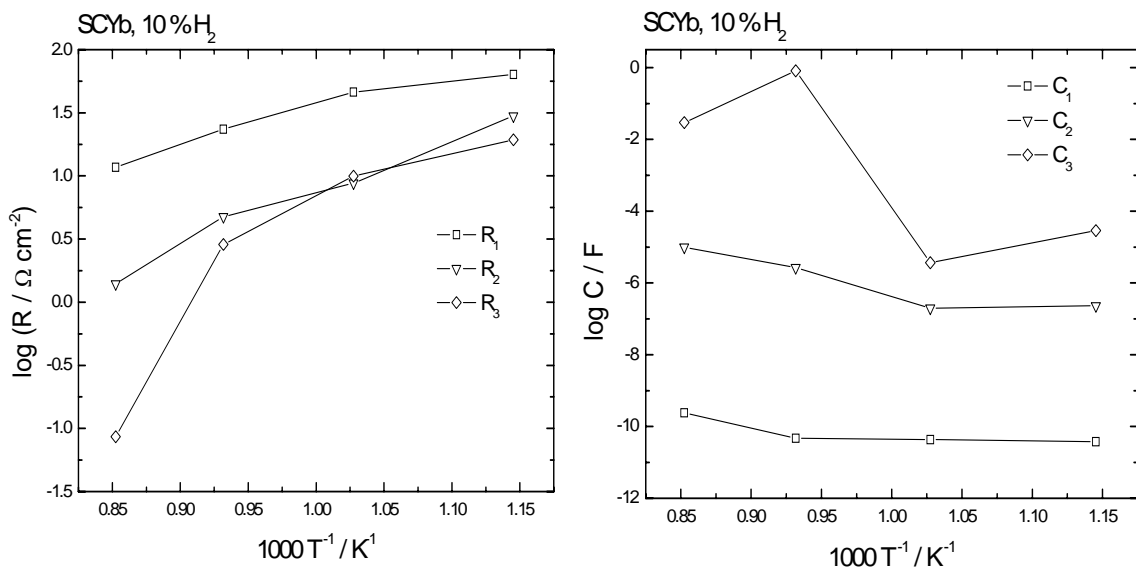
AC-impedansspektrene ble tolket med dataprogrammet EqC [57]. Generelt går den totale motstanden ned med økende innhold av hydrogen. Den totale motstanden synker også ved økende temperatur. Kretsen som ble benyttet til å tolke spektrene er gjengitt i figur 5.3, med motstander R_n og konstant fase elementer Q_n .



Figur 5.3 Ekvivalent krets benyttet i tolkingen av impedansspektre for brenselcellene. Ved høye temperaturer, er det i tillegg et induktivt ledd i starten av kretsen, L_1 . Mange av tolkningene er også uten det siste (R_4Q_4) leddet.

Kretselementene i figur 5.3 kan tilskrives forskjellige bidrag til den totale impedansen. (R_1Q_1): bulk og korngrenser, Q_2 : dobbeltlagskapasitansen, R_2 : ladningsoverføringsmotstanden, (R_3Q_3): diffusjon. (R_4Q_4) elementet er enda en elektrodeprosess.

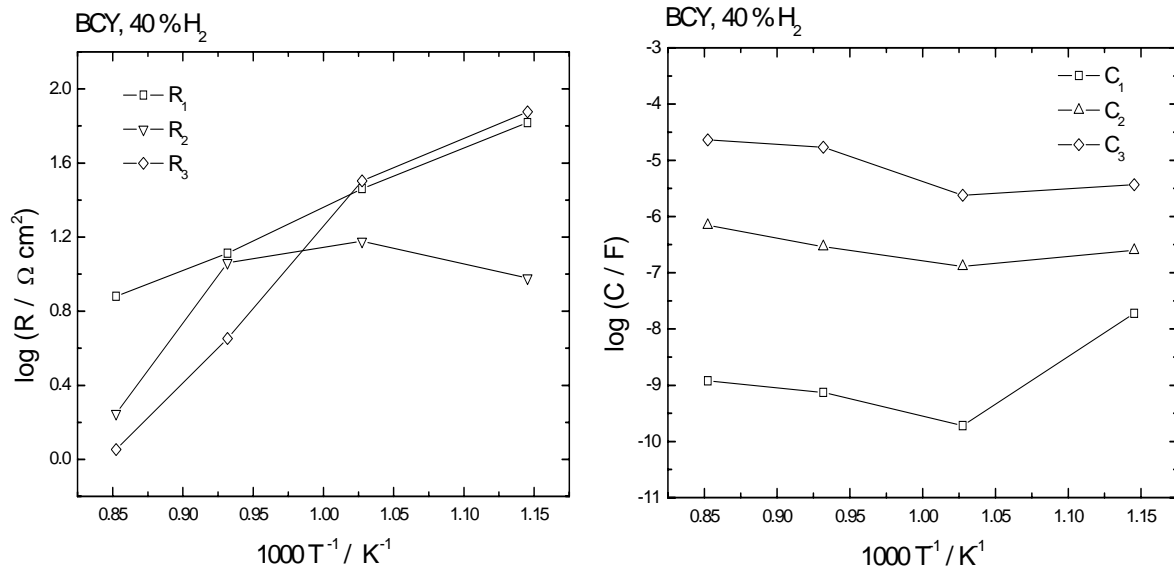
De forskjellige verdiene fra elementene i kretsen, figur 5.3, ble plottet i Arrheniusplott. Graf 5.18 og graf 5.19 viser slike plott for SCYb-brenselcellen med 10 % H_2 og 10 % O_2 og for BCY-brenselcellen med 40 % H_2 og 10 % O_2 . Kapasitansene ble beregnet fra CPE elementene ved likning (2.149).



Graf 5.18 Arrheniusplott av arealspesifikk motstand for R_1 , R_2 og R_3 beregnet fra motstander og Arrheniusplott av kapasitanser beregnet fra CPE (Q) for en brenselcelle med SCYb-elektrolytt, Pt-elektroder, 10 % H_2 og 10 % O_2 . Vanddampinnholdet er 2,1 % i alle gassblandingerne.

Aktiveringsenergien til ledningsevnen for SCYb-elektrolytten, beregnes fra R_1 , er $\sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$. Den arealspesifikke motstanden for R_2 er relativt lineær med temperatur og synker fra $\sim 30 \Omega \text{ cm}^2$ ved 600°C til $\sim 1,4 \Omega \text{ cm}^2$ ved 900°C . For R_3 er den arealspesifikke motstanden også relativ lineær

med temperatur og synker fra $\sim 19 \Omega \text{ cm}^2$ ved 600°C til $\sim 0,1 \Omega \text{ cm}^2$ ved 900°C . Arrheniusplottet for kapasitansverdiene viser at C_1 og C_2 er relativt stabile med temperatur, mens C_3 ikke er stabil med temperatur. Dette forteller at de arealspesifikke motstandene for R_3 er relativt usikre.



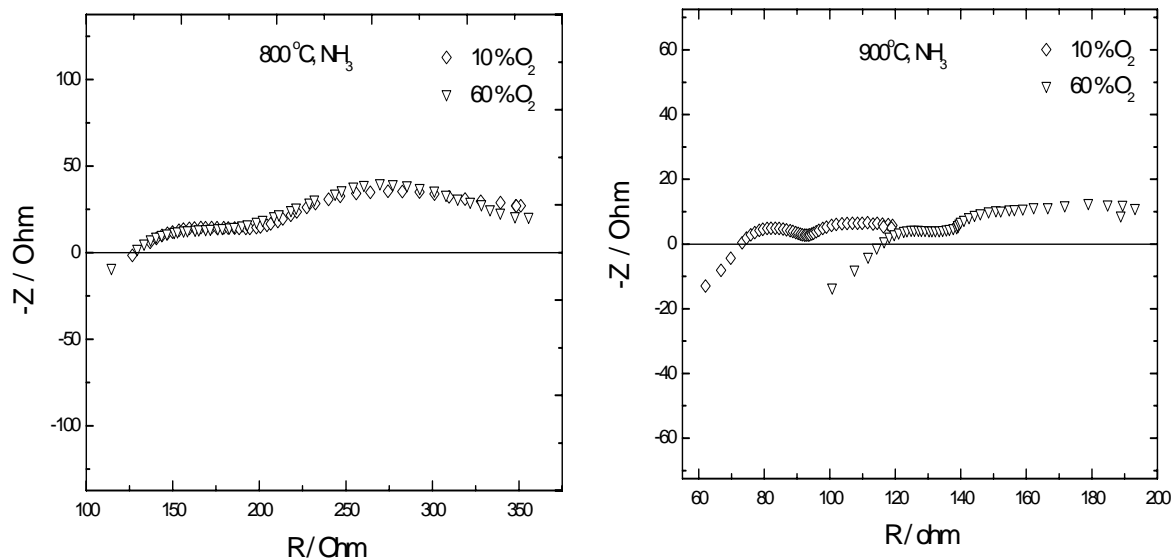
Graf 5.19 Arrheniusplott av den arealspesifikke motstanden for R_1 , R_2 og R_3 beregnet fra motstander og Arrheniusplott av kapasitanser beregnet fra CPE for en brenselcelle med BCY-elektrolytt, Pt-elektroder, 40 % H₂ og 10 % O₂. Vanndampinnholdet er 2,1 % i alle gassblandingene.

Aktiveringsenergien til ledningsevnen for BCY elektrolytten, beregnes fra R_1 , er $\sim 55 \text{ kJ mol}^{-1}$. Den arealspesifikke motstanden for R_2 er relativt stabil mellom 600 og 800°C , $\sim 9,5 \Omega \text{ cm}^2$, men er lavere ved 900°C , $\sim 1,8 \Omega \text{ cm}^2$. For R_3 er den arealspesifikke motstanden relativ lineær med temperatur og synker fra $\sim 75 \Omega \text{ cm}^2$ ved 600°C til $\sim 1,1 \Omega \text{ cm}^2$ ved 900°C .

Arrheniusplottet for kapasitansene viser at C_2 og C_3 er relativt stabile med temperatur, mens C_1 er noe mer ustabil. Dette forteller at usikkerheten for bulkmotstanden er relativ stor.

5.5.2 Ammoniakk/oksygen-brenselcelle

AC-impedanssveip for ammoniakk/oksygen-brenselcellen med BCY elektrolytt og Pt-elektroder ved 800 og 900°C samt varierende oksygeninnhold er vist i graf 5.20. Mengden ammoniakk var ved hver måling $\sim 50 \%$ (kapittel 4.3.3). Vanndampinnholdet var 2,1 % for oksygenblandingene og $\sim 1 \%$ for ammoniakkblandingen.



Graf 5.20 AC-impedansspektre for ammoniakk/oksygen-brenselcellen med BCY elektrolytt og Pt-elektroder ved 800 og 900°C med varierende oksygeninnhold, 10 og 60 %. Mengden ammoniakk er ~ 50 %. Vanndampinnholdet er 2,1 % i oksygenblandingen og ~ 1 % i ammoniakkblandingen.

AC-impedansspektrene ved 800°C og 900°C ble tolket ved samme ekvivalentkrets som for BCY og SCYb H₂/O₂ brenselcellene, figur 5.1. Impedansspektrene fra 700°C viste en ikke tolkbarhet ved Kramers-Krönig test i EqC. Verdiene for de forskjellige elementene i kretsen er gjengitt i tabell 5.4. Kapasitansene er beregnet med utgangspunkt i CPE gjennom likning (2.149). Kretsen ved 900°C og 60 % O₂ har en relativt stor usikkerhet.

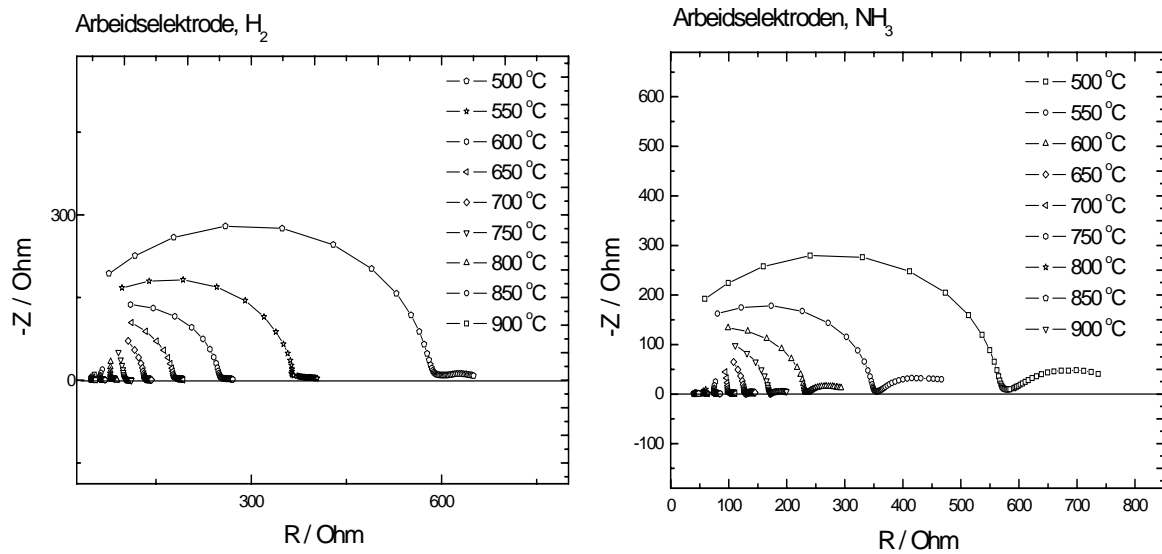
Tabell 5.4 Kretselementverdier for impedansspektre tatt opp ved 800 og 900 °C for ammoniakk/oksygen-brenselcellen med BCY elektrolytt og Pt-elektroder. R₁ tilsvarer bulk, mens R₂, R₃, R₄ og R₅ er elektrodemotstander.

T / °C, O ₂ / %	L ₁	R ₁ /Ω	C ₁ /F	C ₂ /F	R ₂ /Ω	R ₃ /Ω	C ₃ /F	R ₄ /Ω	C ₄ /F	R ₅ /Ω	C ₅ /F
800,10	9,5 · 10 ⁻⁶	129	4,8 · 10 ⁻¹⁰	9,3 · 10 ⁻⁸	39	33	1,0 · 10 ⁻⁶	169	3,2 · 10 ⁻⁴	----	-----
800,60	9,5 · 10 ⁻⁶	130	5,0 · 10 ⁻¹⁰	1,0 · 10 ⁻⁷	33	17	2,0 · 10 ⁻⁶	203	1,9 · 10 ⁻⁴	----	-----
900,10	9,6 · 10 ⁻⁶	70	9,2 · 10 ⁻¹⁰	2,2 · 10 ⁻⁷	54	10	1,8 · 10 ⁻⁶	20	9,4 · 10 ⁻⁴	11	3,4 · 10 ⁻²
900,60	9,0 · 10 ⁻⁶	114	5,5 · 10 ⁻¹⁰	2,1 · 10 ⁻⁷	77	11	5,8 · 10 ⁻⁶	25	5,1 · 10 ⁻⁴	27	6,9 · 10 ⁻³

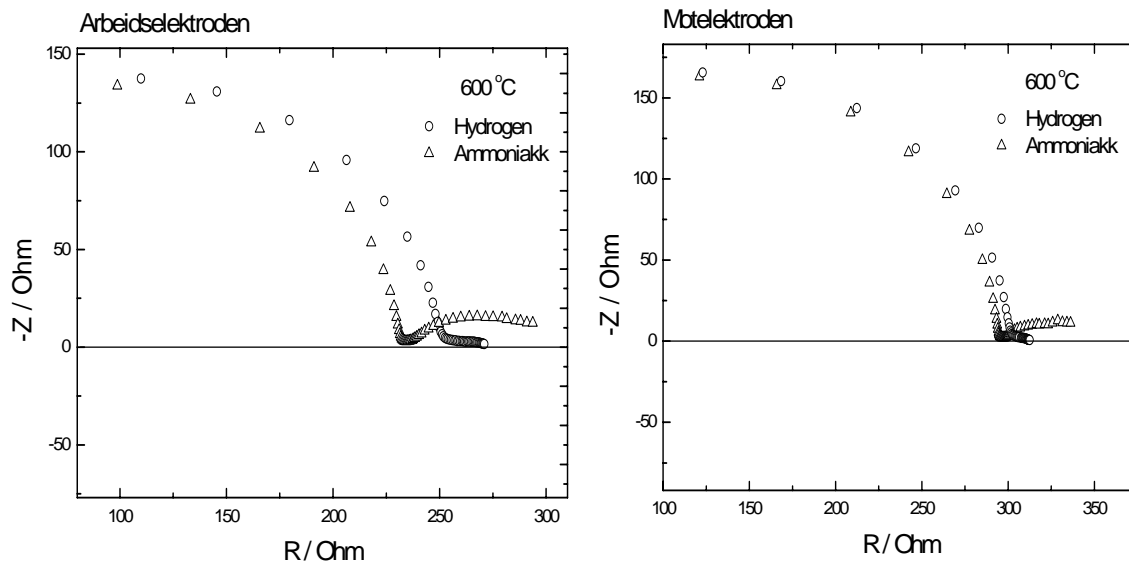
5.5.3 3-elektrodmålinger

Ved undersøkelsen av Ni-SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-δ} som elektrodemateriale ble AC-impedansspektroskopi benyttet. For en symmetrisk prøve med referanseelektrode det ble tatt opp AC- impedansspektre for hver femtiende grad mellom 500 og 900°C. Begge elektroder ble undersøkt i 50 % hydrogen, og ~ 50 % ammoniakk. Vanndampinnholdet i hydrogenblandingen var 2,1 %, mens ~ 1 % i

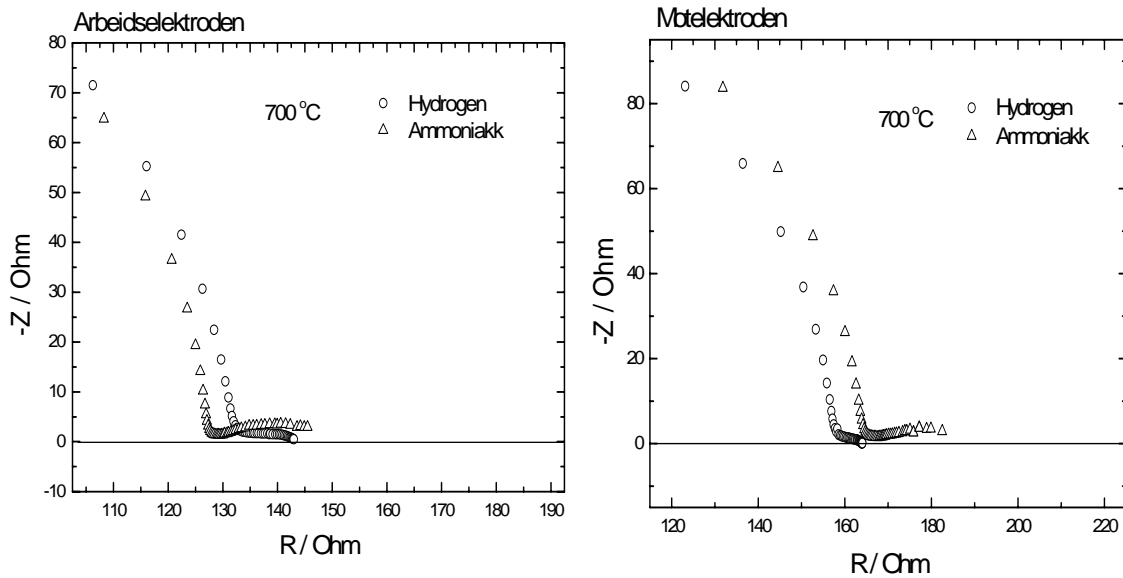
ammoniakkblandingen. Graf 5.21 viser AC-impedansspektrene for arbeidselektroden i hydrogen og ammoniakk. Utvalgte spektre ved forskjellige temperaturer er vist i graf 5.22 og 5.23.



Graf 5.21 AC-impedansspektre for Ni-SCYb arbeidselektroden i hydrogen og ammoniakk ved temperaturer mellom 500 og 900°C. Vanddampinnholdet er 2,1 % i hydrogenblandingen og ~ 1 % i ammoniakkblandingen.

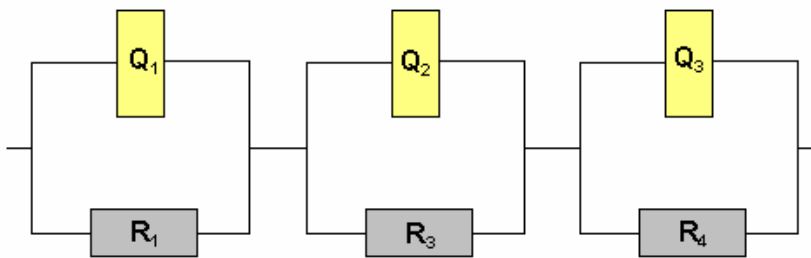


Graf 5.22 Impedansspektre for arbeids og motelektroden i hydrogen og ammoniakk ved 600 °C. Vanddampinnholdet er 2,1 % i hydrogenblandingen og ~ 1 % i ammoniakkblandingen.



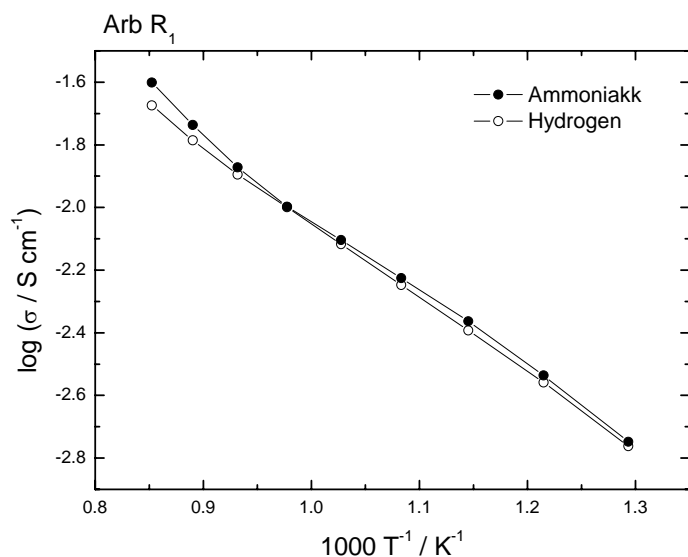
Graf 5.23 AC-impedansspektre for Ni-SCYb arbeids og motelektroden i hydrogen og ammoniakk ved 700°C. Vanndampinnholdet er 2,1 % i hydrogenblandingen og ~ 1 % i ammoniakkblandingen.

AC-impedansspektrene ble tolket ved følgende krets.

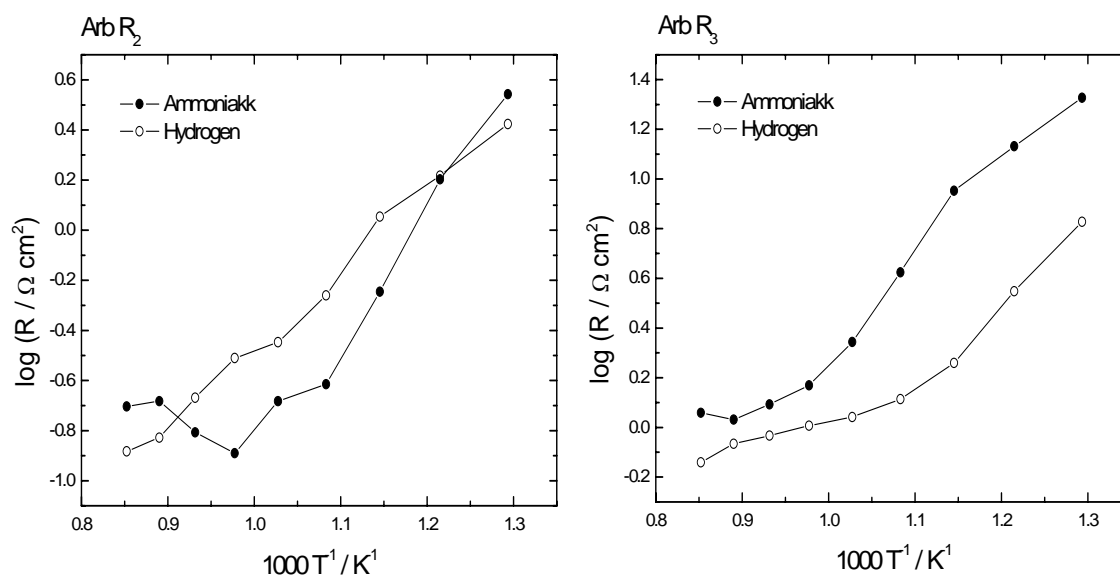


Figur 5.4 Ekvivalent krets for 3-elektrodemålinger på cermetelektrode.

Kretselementene i figur 5.4 kan tilskrives forskjellige bidrag til den totale impedansen. (R_1Q_1): bulk og korn grense, (R_2Q_2) og (R_3Q_3) kan tilskrives elektrodeimpedanser. Graf 5.24 Arrheniusplott av ledningsevnen, beregnet fra R_1 i temperaturintervallet 500 - 900°C. Graf 5.25 viser Arrheniusplott av R_2 og R_3 i samme temperaturintervall.



Graf 5.24 Ledningsevneplott for R_1 mot invers av temperatur.

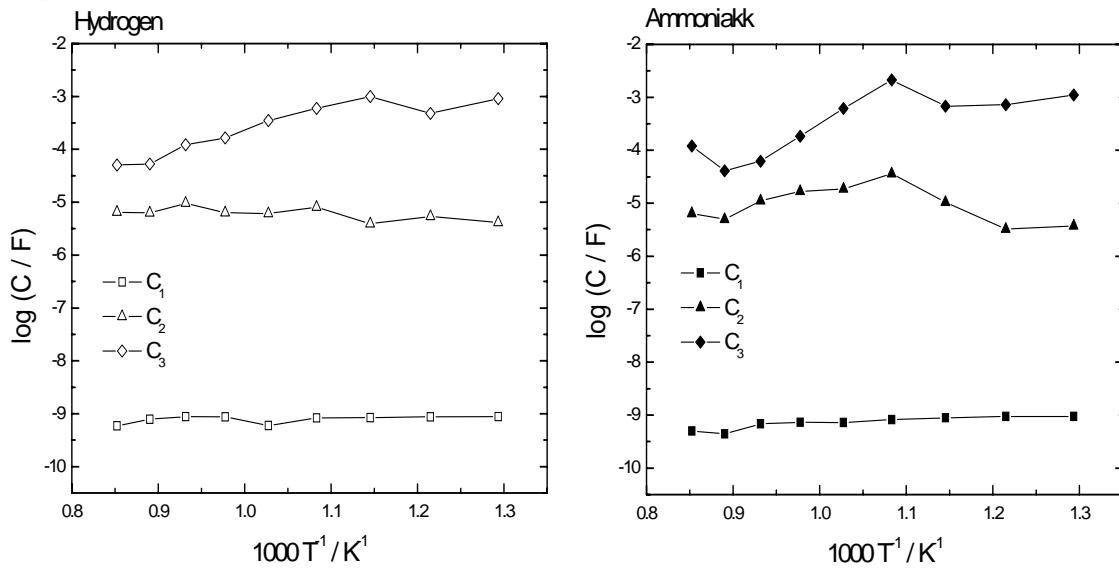


Graf 5.25 Arealspesifikk motstand for R_2 og R_3 mot invers av temperatur. Ammoniakkmålingene ved høy temperatur for R_2 er ikke signifikante.

Fra en lineær tilpassning av R_1 som ledningsevne i graf 5.23, fåes for både hydrogen og ammoniakk, aktiveringsenergien $E_a \sim 47 \text{ kJ mol}^{-1}$. For R_2 i graf 5.25, er det antatt at de arealspesifikke motstandene synker lineært med temperatur, verdiene for ammoniakk ved høy temperatur er derfor usikre. Arealspesifikk motstand ved 500°C for hydrogen er $\sim 2,7 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ og for ammoniakk $3,5 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$. Ved 900°C er arealspesifikk motstand for hydrogen $\sim 0,1 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ og for ammoniakk $\sim 0,2 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$. For R_3 , i graf 5.25, er det to lineære områder. I begge områdene synker den arealspesifikke motstanden med temperatur. Arealspesifikk motstand

ved 500°C er $\sim 6,7 \Omega \text{ cm}^2$ for hydrogen mens $\sim 21 \Omega \text{ cm}^2$ for ammoniakk Ved 900°C er den arealspesifikke motstanden $\sim 0,7 \Omega \text{ cm}^2$ for hydrogen og $\sim 1,1 \Omega \text{ cm}^2$ for ammoniakk.

Fra CPE elementene i kretsen i figur 5.4 ble kapasitanser beregnet ved likning (2.149), og plottet i graf 5.26. Plottet viser at verdiene på kapasitansene er relativt konstante med temperatur.



Graf 5.26 Arrheniusplott av kapasitansverdiene for kondensatorene i cermetelektroden.

6 Diskusjon

Figur 2.7 viser en klassisk I-V kurve for en brenselcelle. Dette kapittelet følger på mange måter denne kurven venstre mot høyre. Det vil først diskuteres protonledningsevnen i bulk, med bakgrunn i resultater fra AC-impedansspektroskopi, deretter OCV for H₂/O₂ og NH₃/O₂ brenselcellen, der Pt-elektroden blir viktig. Pt-elektroden diskuteres videre i elektrodeimpedansen, der resultater fra AC-impedansspektroskopi og I-V målinger relateres til hverandre. Pt-elektroden fører til slutt til massetransportoverpotensialet i område III i den klassiske I-V kurven. Den totale I-V kurven vil så modelleres og sammenliknes med litteratur. Til slutt diskuteres Ni-SCYb cermetelektroden og hvordan en slik elektrode ville fungert i en H₂/O₂ og NH₃/O₂ brenselcelle.

6.1 Protonledningsevnen for BCY og SCYb

Ytelsen til en brenselcelle med en protonledende elektrolytt er avhengig av størrelsen på protonledningsevnen. Denne protonledningsevnen er avhengig av mengden doping, vanndamppartialtrykket, temperatur og tykkelsen på elektrolytten.

Den totale bulkledningsevnen for BCY i hydrogen/oksygen-brenselcellen fra AC-impedansspektroskopi (graf 5.19) er $\sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ved 600°C i 40 % hydrogen og 10 % oksygen, med 2,1 % vanndamp i begge gassblandingene. Denne ledningsevneverdien er relativt lik litteraturverdien fra Slade et al. [39] i fuktig N₂, $\sim 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (graf 3.2). Ved 800°C er bulkledningsevnen $\sim 1 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ i 40 % hydrogen og 10 % oksygen og $\sim 8 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ i ~ 50 % ammoniakk og 10 % oksygen. Vanndampinnholdet er 2,1 % i hydrogen- og oksygen blandingene, mens ~ 1 % i ammoniakkblandingene. Den totale bulkledningsevnen er noe lavere i ammoniakk enn i hydrogen, og skyldes antageligvis det lavere vanndampinnholdet. Aktiveringsenergien for bulkledningsevnen i hydrogen og ammoniakk er relativt lik $\sim 55 \text{ kJ mol}^{-1}$ og dette forteller at ledningsevne mekanismen må være den samme. Aktiveringsenergiene er også sammenliknbar med litteratur $\sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ [38]. Ved den atmosfæren og de temperaturene brenselcellen opereres, kan det antas at protonledningsevnen dominerer (kapittel 3.4).

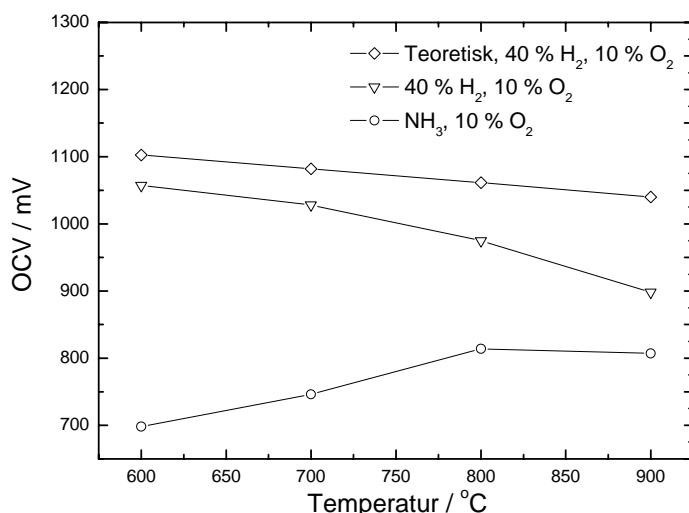
For SCYb-brenselcellen ved 700°C er den totale bulkledningsevnen $\sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ i 40 % hydrogen og 10 % oksygen, der vanndampinnholdet er 2,1 % for begge gassblandingene. Ved 3-elektrodemålingene, i både 50 % hydrogen (2,1 % vanndamp) og ~ 50 % ammoniakk (~ 1 % vanndamp), er bulkledningsevnen $\sim 8 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ved 700°C. Aktiveringsenergiene er relativt like og sammenliknbare med litteratur.

Protonledningsevnen for en bestemt elektrolytt, konduktansen, er avhengig av tykkelsen på elektrolytten. Elektrolyttens tykkelse vil påvirke ytelsen ved likning (2.98), som beskriver spenningen over en prøve i en brenselcelle under last. En god brenselcelle opererer ved 1000 mA cm⁻² ved 700 mV [9]. Dersom vi antar at elektrodemotstanden ikke er begrensende må, med utgangspunkt i denne strømtettheten, tykkelsen på elektrolytten i hydrogen/oksygen-

brønscellen med BCY som elektrolytt være $\sim 4 \mu\text{m}$. Verdien er beregnet fra den totale arealspesifikke motstanden (tabell 5.3). Tykkelser på under $20 \mu\text{m}$ er vanskelig å produsere [9]. Brønscellene må forbedres med tanke på elektroden, siden elektrodemotstanden er dominerende (kapittel 6.3).

6.2 OCV for hydrogen/oksygen og ammoniakk/oksygen med BCY

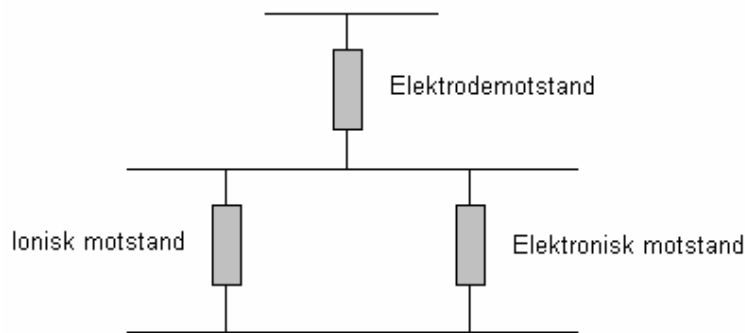
Gibbs energi for dannelsen av vann vil øke med stigende temperatur. Denne økningen fører til en lavere teoretisk OCV med stigende temperatur. Graf 6.1 viser at teoretisk og eksperimentell hydrogen/oksygen OCV synker, men eksperimentell OCV synker raskere ved høye temperaturer. Den relative forskjellen i teoretisk og eksperimentell OCV, $\Delta\text{OCV}_{\text{teo} - \text{H}_2/\text{O}_2}$, kan sees i tabell 5.1. Ved lav temperatur vil forskjellen i OCV antageligvis komme på grunn av lekkasje mellom anode- og katodesiden samt elektronisk ledningsevne. Lekkasjen antas å være stabil med stigende temperatur. Den totale elektroniske ledningsevnen vil øke med stigende temperatur (likning (2.23)). Dette gjelder både for n- og p-ledningsevnen. Relativt sett vil p-ledningsevnen være høyere enn n-ledningsevnen (kapittel 3.4). I brønscelleforhold kan det tenkes at anodesiden av elektrolytten får en økt n-ledningsevne, mens katodesiden får en økt p-ledningsevne, med stigende temperatur.



Graf 6.1 Sammenlikning i OCV mot temperatur for teoretisk og eksperimentell 40 % H₂/10 % O₂ og ~ 50 % NH₃/10 % O₂ brønscellen. Vanddampinnholdet er 2,1 % for hydrogen- og oksygenblandingen og ~ 1 % for ammoniakkblandingen. Eksperimentelt er for BCY-elektrolytt med Pt-elektroder.

Forskjellen i teoretisk hydrogen/oksygen OCV og eksperimentell ammoniakk/oksygen OCV, $\Delta\text{OCV}_{\text{teo} - \text{NH}_3/\text{O}_2}$, minker med stigende temperatur opptil 800°C, for så å synke til 900°C. Den relative forskjellen i teoretisk og eksperimentell OCV, $\Delta\text{OCV}_{\text{teo} - \text{NH}_3/\text{O}_2}$, kan sees i tabell 5.2. Aktiveringsenergien for ledningsevnen i bulk er lik for hydrogen/oksygen og ammoniakk/oksygen-brønscellen (graf 5.15), nedgangen i OCV kommer derfor antageligvis fra degradering av anoden. Dette kan forklares ved hjelp av figur 6.1, og kvantitativt ved å se

på $\Delta OCV_{\text{teo-NH}_3/\text{O}_2}$ ved 800°C i 10 % oksygen. Figur 6.1 viser tenkt elektrisk krets i BCY med Pt-anoden.



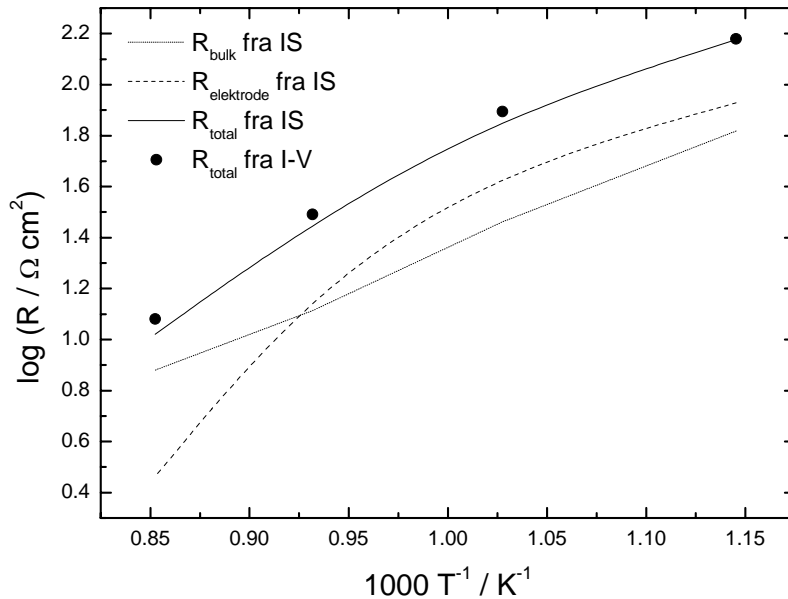
Figur 6.1 Tenkt elektrisk krets i BCY med Pt-anode.

Elektrodemotstanden, $R_{\text{elektrode}} \sim 200 \Omega \text{ cm}$, er summen av elektrodemotstandene i tabell 5.4 fra impedansspektroskopi. Den elektroniske motstanden i elektrolytten, $R_{\text{elektronisk}} \sim 600 \Omega \text{ cm}$ ($t_{\text{elektronisk}}$ fra Guan et al. [34] (kapittel 3.4)). Den ioniske motstanden, $R_{\text{ion}} \sim 160 \Omega \text{ cm}$, vil ikke være relevant for den videre beregningen. Andelen strøm som går igjennom elektrolytten vil være $\sim 25 \%$ av den totale strømmen (Kirchoffs lover [58]). Den teoretiske $OCV_{\text{H}_2/\text{O}_2}$ ved 800°C er 1061 mV . Tapet, på grunn av den elektroniske ledningsevnen i elektrolytten, vil være $\sim 25 \%$. OCV vil derfor falle til $\sim 750 \text{ mV}$ dersom vi i tillegg antar et tap fra gasslekkasje på $\sim 50 \text{ mV}$. Denne verdien er i relativ god overensstemmelse med den eksperimentelle $OCV_{\text{NH}_3/\text{O}_2}$ på 814 mV . Dette argumentet for lav OCV i ammoniakk/oksygen-brenselcellen er usikkert siden $OCV_{\text{H}_2/\text{O}_2}$ fra samme beregning skulle hatt verdier $\sim 900 \text{ mV}$.

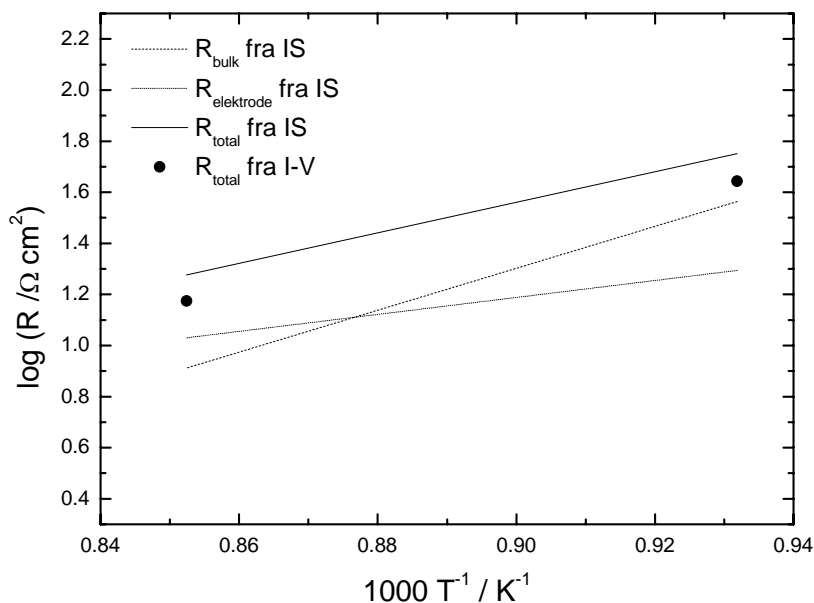
6.3 Elektrodeimpedans for Pt-elektroden med SCYb og BCY

Fra AC-impedansspektroskopi for SCYb hydrogen/oksygen-brenselcellen (graf 5.18) vil den arealspesifikke motstanden i elektrodene være $\sim 30 \%$ av den totale motstanden i elektrode/elektrolytt i temperaturintervallet $600 - 900^\circ\text{C}$. Ved 700°C er motstanden i elektroden $\sim 190 \Omega \text{ cm}$ og i elektrolytten $\sim 470 \Omega \text{ cm}$. IR-tapet i I-V kurvene for SCYb vil domineres av motstanden i elektrolytten, dvs. bulkledningsevnen. For BCY hydrogen/oksygen-brenselcellen (graf 5.19) vil $\sim 55 \%$ av tapet komme fra elektrodene og IR-tapet vil dermed domineres av motstanden i elektrodene i temperaturintervallet $600 - 800^\circ\text{C}$. Ved 700°C er motstanden i elektroden $\sim 300 \Omega \text{ cm}$ og i elektrolytten $\sim 190 \Omega \text{ cm}$. Ved 900°C dominerer bulkmotstanden. For BCY ammoniakk/oksygen-brenselcellen er det bare AC-impedansspektroskopi for 800 og 900°C (tabell 5.4). Det relative tapet i elektrodene er $\sim 70 \%$ ved 800°C og $\sim 40 \%$ ved 900°C . AC-impedansspektroskopi viser derfor at motstanden i elektroden, relativt til motstanden i elektrolytten, bedrer seg fra 800 til 900°C . Graf 6.2 og 6.3 viser arealspesifikk motstand fra AC-impedansspektroskopi og totalmotstanden fra IR-tapet i I-V målingene. Resultatene fra AC-impedansspektroskopi stemmer overens med resultatene fra I-V målingene i hydrogen/oksygen-brenselcellen. I ammoniakk/oksygen-brenselcellen er

totalmotstanden høyere ved AC-impedansspektroskopi enn i I-V målingene. Målingene i ammoniakk var relativt ustabile (graf 5.8 og 5.10).



Graf 6.2 Areal spesifikk motstand fra AC-impedansspektroskopi (IS), bulk, elektrode og total, og areal spesifikk motstand fra I-V karakterisering. Gass-sammensetning er 40 % H₂ og 10 % O₂. Vanndampinnholdet er 2,1 % for hydrogen- og oksygenblandingen.



Graf 6.3 Areal spesifikk motstand fra AC-impedansspektroskopi (IS), bulk, elektrode og total, og areal spesifikk motstand fra I-V karakterisering. Gass-sammensetning er ~50 % NH₃ og 10 % O₂. Vanndampinnholdet er 2,1 % for oksygenblandingen og ~ 1 % for ammoniakkblandingen.

Ingen av resultatene fra I-V karakteriseringen viser tegn til et aktiveringsoverpotensial (graf 5.1 til 5.3). Dette kan forklares ved likning (2.119) og (2.125). De kjemiske reaksjonene vil

ved likevekt foregå frem og tilbake i samme hastighet r_0 . Ved høy temperatur vil r_0 føre til at utvekslingsstrømtettheten vil være tilnærmet lik den totale strømtettheten.

Aktiveringsoverpotensialet i likning (2.135) vil, med $i_0 \approx i$, ikke gi noe bidrag til den totale spenningen. I modellen forklart i kapittel 6.5, vil derfor aktiveringsoverpotensialet kunne neglisjeres.

6.4 Massetransportoverpotensial i Pt-elektroden

I-V kurvene for BCY, ved lave innhold av oksygen eller hydrogen, viser et massetransportoverpotensial. Graf 5.1, BCY, viser en økning i dette overpotensialet med et synkende innhold av hydrogen. Det samme skjer ved et synkende innhold av oksygen, i graf 5.2, BCY, men ikke i like stor grad. Forskjellen i størrelsen på massetransportoverpotensialet for lavt hydrogen- og lavt oksygeninnhold burde være motsatt i forhold til det eksperimentelle. Dissosiasjonen av hydrogen er lettere. Årsaken til denne ”motsatte” effekten er at anoden er dårligere enn katoden. Dette kan også sees ved fraviket av massetransportoverpotensial i SCYb I-V kurvene (graf 5.1 og 5.2)

I-V kurvene for ammoniakk/oksygen-brenselcellen ved varierende temperatur og gass-sammensetning, har alle tydelige tegn til et massetransportoverpotensial. Det tidlige overpotensialet i I-V ammoniakkgrafene (graf 5.7 til graf 5.10) kan forklares med dårlig elektrode. Anoden fungerer enda dårligere for ammoniakk/oksygen-brenselcellen siden overpotensialene kommer tidligere i I-V kurvene. Dette kan tyde på en degradering av anoden i ammoniakk.

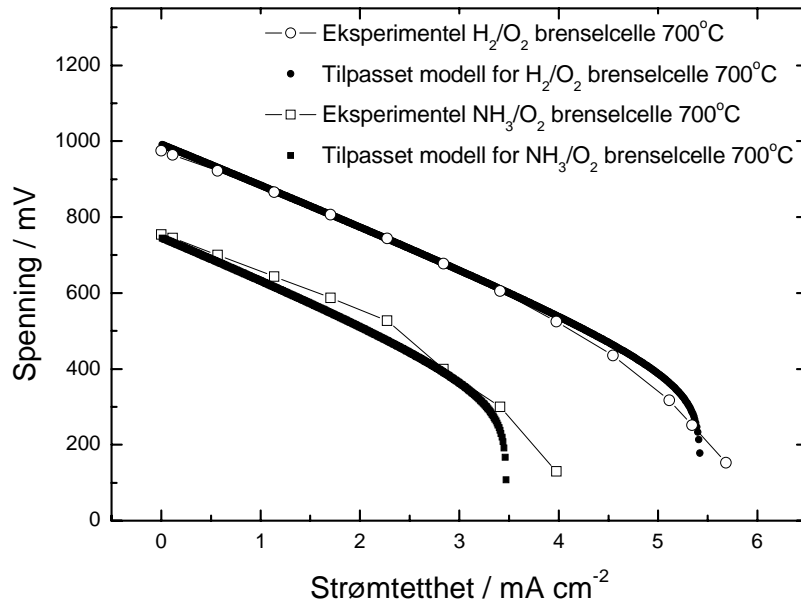
6.5 I-V kurve; modell og sammenlikning med litteratur

I kapittel 2.6.3 om overpotensialer ble det presentert en modell for den totale spenningen i en brenselcelle, likning (2.135). Hvis strømtetthet plottes mot spenning for denne likningen, vil en klassisk I-V kurve (figur 2.7) vises dersom ”normale” verdier tillegges de forskjellige komponentene. For en høytemperaturbrenselcelle vil ikke, som diskutert i kapittel 6.3, et aktiveringsoverpotensial bidra til tap i spenningen, aktiveringsoverpotensial-leddet vil derfor kunne neglisjeres. Likningen (2.135) kan forenkles

$$E = E_{OCV} - ir + \frac{RT}{2F} \left(\ln \left(1 - \frac{i}{i_{l,anode}} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{l, katode}} \right) \right) \quad (6.1)$$

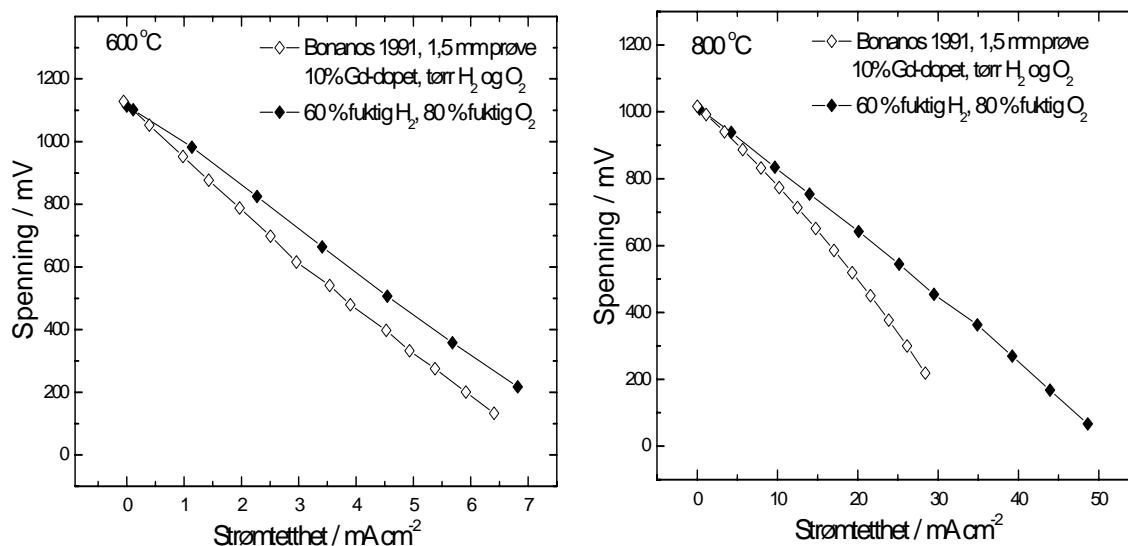
Graf 6.4 viser et I-V plott med eksperimentelle og modellerte verdier for hydrogen/oksygen og ammoniakk/oksygen-brenselcellen med BCY som elektrolytt og platina som elektrodemateriale. I modellen ble eksperimentelle OCV verdier og eksperimentelle arealspesifikke motstander benyttet. Verdiene for anode- og katodebegrensende strømtetthet, $i_{l, anode}$ og $i_{l, katode}$, ble funnet ved å tilpasse modellen til de eksperimentelle kurvene. Det er

antatt at $i_{l, \text{anode}} < i_{l, \text{katode}}$ fra tidligere diskusjon. For hydrogen/oksygen-brenselcellen er $i_{l, \text{anode}} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ og $i_{l, \text{katode}} = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ ved 700°C , 10 % H_2 og 20 % O_2 . For ammoniakk/oksygen-brenselcellen er $i_{l, \text{anode}} = 4 \text{ mA cm}^{-2}$ og $i_{l, \text{katode}} = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ ved 700°C , ~ 50 % NH_3 og 60 % O_2 .



Graf 6.4 I-V karakteriseringskurve med eksperimentelle og modellerte verdier for H_2/O_2 brenselcelle, 10 % H_2 og 20 % O_2 ved 700°C og for NH_3/O_2 brenselcelle, ~ 50 % NH_3 og 60 % O_2 ved 700°C . Vandampinnholdet er 2,1 % for hydrogen- og oksygenblandingen, mens ~ 1 % for ammoniakkblandingen.

Graf 6.5 viser en sammenlikning mellom I-V kurver fra Bonanos et al. [48], kapittel 3.5.1, og I-V kurver målt i dette hovedfagsarbeidet. Resultatene kan sammenliknes direkte siden tykkelsen på prøven er relativt lik. Sammenlikningen viser at ved 600°C er resultatet i hovedfagsarbeidet noe bedre enn arbeidet av Bonanos, mens situasjonen er motsatt ved 800°C . Bonanos konkluderte fra 3-elektrodemålinger på en 1,2 mm prøve, at den begrensende faktoren for ytelsen var Pt-anoden. Dette er i samsvar med resultater fra hovedfagsarbeidet.

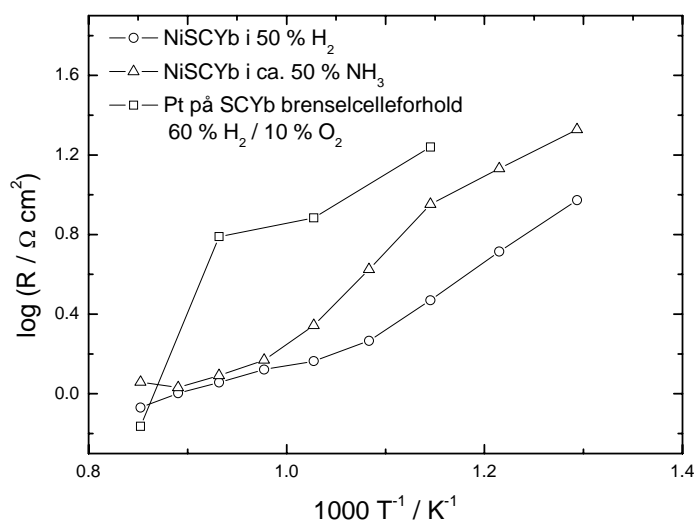


Graf 6.5 Sammenlikning mellom I-V kurver for Bonanos [48] og hovedfagsarbeidet ved 600 og 800°C. Tykkelsen på elektrolytten er den samme. Gass-sammensetningen til Bonanos var tørr H₂ og tørr O₂ og er sammenliknet med 60 % H₂ og 80 % O₂ med et vandampinnhold på 2,1 % i begge gassblandningene.

6.6 Cermetelektrode

En Ni-SCYb cermetelektrode ble undersøkt i hydrogen og ammoniakk. Det ble forsøkt å benytte en slik elektrode i brenselcellemålinger, men på grunn av problemer med forskjellig sintringstemperatur for elektrolytt og cermetelektrode, var ikke en slik måling gjennomførbar (kapittel 4.1.4). En Ni-BCY cermetelektrode ble forsøkt produsert uten hell på grunn av diffusjon av Ni inn i BCY-elektrolytten og avdampning av BaO fra BCY i elektroden (kapittel 4.1.4).

Graf 6.6 viser en sammenlikning mellom den arealspesifikke ledningsevnen til cermetelektroden i ammoniakk og hydrogen samt platinaelektroden i en SCYb brenselcelle. Elektrodebidragene i SCYb-brenselcellen ble halvert siden tolkningen av impedansspektrene ga summen av anode- og katodebidragene.



Graf 6.6 Areal spesifikk motstand mot invers temperatur for Ni-SCYb cermetelektrode i 50 % hydrogen og 50 % ammoniakk og Pt-elektroden i brenselcelleforhold, 60 % H₂ og 10 % O₂. Vanndampinnholdet er 2,1 % for hydrogen- og oksygenblandingen, mens ~ 1 % for ammoniakkblandingen.

Graf 6.4 viser at Ni-SCYb elektroden i hydrogen har en areal spesifikk motstand på ~ 1,5 $\Omega \text{ cm}^2$ i hydrogen og 2,2 $\Omega \text{ cm}^2$ i ammoniakk ved 700°C. Pt-elektroden i SCYb-brenselcellen har en areal spesifikk motstand ~ 7,6 $\Omega \text{ cm}^2$ ved 700°C. Her må det legges til at usikkerheten i den areal spesifikke motstanden til Pt-elektroden i SCYb-brenselcellen er stor siden denne elektroden er gjennomsnittet av anoden og katoden. Ved lave temperaturer har Ni-SCYb elektroden i ammoniakk en høyere areal spesifikk motstand enn Ni-SCYb elektroden i hydrogen. Årsaken til denne differansen kan være at noe av nikkelets aktive plasser benyttes i dekomponeringen av ammoniakk. Ved høye temperaturer vil dekomponeringen av ammoniakk antageligvis skje spontant, ikke på de aktive plassene til nikkell.

Resultatet fra tolkningen av impedansspektrene (graf 5.25) viser to forskjellige elektrodeprosesser, (R_2Q_2) og (R_3Q_3). Den første elektrodeprosessen (R_2Q_2) kan tenkes å være dobbeltlagskapasitansen og ladningsoverføringsmotstanden (kapittel 2.7.4). Siden denne motstanden har en Arrheniusavhengighet og kapasitansen ikke endres mye med temperatur (graf 5.25 og 5.26), kan det antas at det er den samme prosessen som er hastighetsbegrensende i hele temperaturintervallet. Den andre elektrodeprosessen (R_3Q_3) kan tenkes å være adsorpsjon/diffusjon. For denne prosessen er det to områder med en Arrheniusavhengighet med forskjellig aktiveringsenergi. Formen på kurven viser at det må være en prosess med to bidrag som er i serie og som varierer med temperatur. Det kan antas at det er diffusjonen som er hastighetsbegrensende ved lav temperatur, og adsorpsjonen av gass på overflaten som er hastighetsbegrensende ved høy temperatur. Forklaringen på disse to prosessene og overgangen mellom dem, gjøres med stor usikkerhet.

Dersom vi antar, ved 700°C, at den areal spesifikke motstanden for et eventuelt katodemateriale og elektrolytten er lik den areal spesifikke motstanden for Ni-SCYb

cermetanoden, må tykkelsen på en SCYb elektrolytt med bulkledningsevnen $\sim 8 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (fra AC-impedansspektroskopi) være 0,12 mm for hydrogen og 0,18 mm for ammoniakk. Ved tynnere elektrolytt vil motstanden fra elektrodene etter hvert bli dominerende. Maksimal strømtetthet for en brenselcelle med 60 % fuktig hydrogen og 80 % fuktig oksygen ved 700°C og 700 mV vil, dersom elektrolyttmotstanden neglisjeres og elektrodemotstandene antas å være uavhengig av mengden brensel, være 131 mA cm^{-2} . For en ammoniakkbrenselcelle, der hydrogenmengden fra ammoniakken tilsvarer 60 % hydrogen, vil strømtettheten være 89 mA cm^{-2} . Disse verdiene tilsvarer en ytelse på 92 mW cm^{-2} for hydrogenbrenselcellen og 62 mW cm^{-2} for ammoniakkbrenselcellen. For å få en enda høyere ytelse må den arealspesifikke motstanden for elektrodene bli lavere, elektrodene må bli bedre.

7 Konklusjon og framtidig arbeide

Resultater fra I-V karakterisering viser at protonledningsevnen til elektrolytten ikke påvirkes av ammoniakk. 10 % Y-dopet BaCeO₃ (BCY) med Pt-elektroder viste ved AC-impedansspektroskopi en lik aktiveringsenergi for bulkledningsevnen i hydrogen/oksygen-brenselcellen og i ammoniakk/oksygen-brenselcellen. 5 % Yb-dopet SrCeO₃ (SCYb) med cermetelektroder viste tilsvarende ved AC-impedansspektroskopi under 3-elektrodemålinger i ammoniakk og hydrogen. Bulkledningsevnene var sammenliknbare med litteratur.

OCV for BCY og SCYb hydrogen/oksygen-brenselcellen med Pt-elektroder var lavere enn teoretisk på grunn av lekkasje og elektronisk ledningsevne i elektrolytten. En økning av elektronisk ledningsevne med temperatur førte til en økning i forskjellen mellom teoretisk og eksperimentell OCV. En lav OCV for ammoniakk/oksygen-brenselcellen med Pt-elektroder skyldes hovedsakelig en dominerende elektrodeimpedans, ammoniakk forverret antageligvis Pt-anoden. Den dominerende elektrodeimpedansen førte også til en relativt lav ytelse for hydrogen/oksygen og ammoniakk/oksygen-brenselcellen med BCY som elektrolytt og Pt-elektroder, spesielt for ammoniakk/oksygen-brenselcellen. Et tydelig massetransportoverpotensial ved lave hydrogeninnhold viste for hydrogen/oksygen-brenselcellen at elektrodeimpedansen hovedsakelig kom fra Pt-anoden. En måling av AC-impedansspektroskopi på brenselcellen under last vil kanskje føre til en større forståelse av de prosessene som fører til overpotensialene, spesielt massetransportoverpotensialet. En sammenlikning mellom BCY og SCYb som elektrolytt, kan vanskelig konkluderes på grunn av den dominerende elektrodeimpedansen fra Pt-anoden i BCY-brenselcellen.

Ni-SCYb cermetelektroden viste mindre arealspesifikk motstand enn Pt-elektroden, både i hydrogen og ammoniakk. Benyttelsen av en slik cermetelektrode i en hydrogen/oksygen og ammoniakk/oksygen-brenselcelle ville ført til en høyere ytelse. Forutgående en slik undersøkelse, må problemer med en forskjellig sintringstemperatur for SCYb-elektrolytt og Ni-SCYb cermetelektrode løses. Ni-SCYb cermetelektroden viste noe høyere arealspesifikk motstand i ammoniakk enn i hydrogen ved lave temperaturer, men fortsatt lavere enn Pt-elektroden. Cermetelektroden vil derfor også være aktuell i en ammoniakk/oksygen-brenselcelle, spesielt med tanke på nikkels katalytiske aktivitet mot dekomponeringen av ammoniakk.

8. Referanser

1. Metkemeijer, R.,P. Achard, *Comparison of ammonia and methanol applied indirectly in a hydrogen fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, 1994. **19**(6): p. 535-542.
2. Metkemeijer, R.,P. Achard, *Ammonia as a feedstock for a hydrogen fuel cell; reformer and fuel cell behavior*. Journal of Power Sources, 1994. **49**(1-3): p. 271-282.
3. Farr, R.D.,C.G. Vayenas, *Ammonia high temperature solid electrolyte fuel cell*. Journal of the Electrochemical Society, 1980. **127**(7): p. 1478-1483.
4. Mcfarlan, A., L. Pelletier,N. Maffei, *An Intermediate-Temperature Ammonia Fuel Cell Using Gd-Doped Barium Cerate Electrolyte*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(6): p. A930-A932.
5. Mather, G.C., F.M. Figueiredo, D.P. Fagg, T. Norby, J.R. Jurado,J.R. Frade, *Synthesis and characterisation of Ni-SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-d} cermet anodes for protonic ceramic fuel cells*. Solid State Ionics, 2003. **158**(3,4): p. 333-342.
6. Glöckner, R., M.S. Islam,T. Norby, *Protons and other defects in BaCeO₃: a computational study*. Solid State Ionics, 1999. **122**(1-4): p. 145-156.
7. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*. 69th ed, ed. R.C. Weast. 1988-1989, Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc.
8. Atkins, P.,J. De Paula, *Physical Chemistry*. 7th ed. 2002, Oxford, UK: Oxford University Press.
9. Larminie, J.,A. Dicks, *Fuel cell systems explained*. 2nd ed. 2003, Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd.
10. Haile, S.M., D.L. West,J. Campbell, *The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate*. Journal of Materials Research, 1998. **13**(6): p. 1576-1595.
11. Kek, D., N. Bonanos, M. Mogensen,S. Pejovnik, *Effect of electrode material on the oxidation of H₂ at the metal-Sr_{0.995}Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2.970} interface*. Solid State Ionics, 2000. **131**(3,4): p. 249-259.

12. Mogensen, M., S. Primdahl, M.J. Jorgensen, C. Bagger, *Composite electrodes in solid oxide fuel cells and similar solid state devices*. Journal of Electroceramics, 2000. **5**(2): p. 141-152.
13. Iwahara, H., T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production*. Solid State Ionics, 1981. **3-4**: p. 359-363.
14. Norby, T., P. Kofstad, *Direct-current conductivity of Y₂O₃ as a function of water vapor pressure*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(11): p. 780-783.
15. Virkar, A.N., B.K. Das, S.K. Sundaram, H.S. Maiti, *Electrical conduction in pure and yttria-doped barium cerate*. Transactions of the Indian Ceramic Society, 1982. **41**(3): p. 63-66.
16. Jacobson, A.J., B.C. Tofield, B.E.F. Fender, *Structures of barium cerium oxide, barium praseodymium oxide, and barium terbium oxide by neutron diffraction. Lattice parameter relations and ionic radii in O-perovskites*. Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1972. **28**(Pt. 3): p. 956-961.
17. Knight, K.S., M. Soar, N. Bonanos, *Crystal structure of gadolinium- and yttrium-doped barium cerate*. Journal of Materials Chemistry, 1992. **2**(7): p. 709-712.
18. Knight, K.S., N. Bonanos, *Space group and lattice constants for barium cerate and minor corrections to the crystal structures of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} and BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{2.95}*. Journal of Materials Chemistry, 1994. **4**(6): p. 899-901.
19. Knight, K.S., *Structural phase transitions, oxygen vacancy ordering and protonation in doped BaCeO₃: results from time-of-flight neutron powder diffraction investigations*. Solid State Ionics, 2001. **145**(1-4): p. 275-294.
20. Bonanos, N., K.S. Knight, B. Ellis, *Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications*. Solid State Ionics, 1995. **79**: p. 161-170.
21. Outokumpu, *HSC Chemistry, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database*.
22. Haile, S.M., G. Staneff, K.H. Ryu, *Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(5): p. 1149-1160.

23. Kreuer, K.D., *On the development of proton conducting materials for technological applications*. Solid State Ionics, 1997. **97**(1-4): p. 1-15.
24. Gopalan, S.,A.V. Virkar, *Thermodynamic stabilities of strontium cerium oxide (SrCeO₃) and barium cerium oxide (BaCeO₃) using a molten salt method and galvanic cells*. Journal of the Electrochemical Society, 1993. **140**(4): p. 1060-1065.
25. Cordfunke, E.H.P., A.S. Booij,M.E. Huntelaar, *The thermochemical properties of BaCeO₃(s) and SrCeO₃(s) from T = (5 to 1500) K*. Journal of Chemical Thermodynamics, 1998. **30**(4): p. 437-447.
26. Shirsat, A.N., K.N.G. Kaimal, S.R. Bharadwaj,D. Das, *Thermodynamic stability of SrCeO₃*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(6): p. 2007-2013.
27. Scholten, M.J., J. Schoonman, J.C. Van Miltenburg,H.A.J. Oonk, *Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide*. Solid State Ionics, 1993. **61**(1-3): p. 83-92.
28. Kreuer, K.D., E. Schonherr,J. Maier. *Phase separation and grain boundary proton conductivity in BaCeO₃ based ceramics*. in *14th Risø International Symposium on Materials Science*. 1993. Risø Natl. Lab., Roskilde, Denmark.
29. Shima, D.,S.M. Haile, *The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinia-doped barium cerate*. Solid State Ionics, 1997. **97**(1-4): p. 443-455.
30. Ma, G., T. Shimura,H. Iwahara, *Ionic conduction and nonstoichiometry in Ba_xCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-a}*. Solid State Ionics, 1998. **110**(1,2): p. 103-110.
31. Kreuer, K.D., T. Dippel, Y.M. Baikov,J. Maier, *Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped BaCeO₃: A single crystal analysis*. Solid State Ionics, 1996. **86-88**(Pt. 1): p. 613-620.
32. Kreuer, K.D., E. Schoenherr,J. Maier, *Proton and oxygen diffusion in BaCeO₃ based compounds: A combined thermal gravimetric analysis and conductivity study*. Solid State Ionics, 1994. **70-71**(1-4): p. 278-284.
33. Ma, G., H. Matsumoto,H. Iwahara, *Ionic conduction and nonstoichiometry in non-doped Ba_xCeO_{3-a}*. Solid State Ionics, 1999. **122**(1-4): p. 237-247.

34. Guan, J., S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, *Transport properties of BaCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-a} mixed conductors for hydrogen separation*. Solid State Ionics, 1997. **100**(1,2): p. 45-52.
35. Kosacki, I., H.L. Tuller, *Mixed conductivity in SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃ protonic conductors*. Solid State Ionics, 1995. **80**(3,4): p. 223-229.
36. Bonanos, N., *Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors*. Solid State Ionics, 1992. **53-56**(Pt. 2): p. 967-974.
37. Norby, T., *Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects*. Solid State Ionics, 1999. **125**(1-4): p. 1-11.
38. Bonanos, N., B. Ellis, K.S. Knight, M.N. Mahmood, *Ionic conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites*. Solid State Ionics, 1989. **35**(1-2): p. 179-188.
39. Slade, R.C.T., N. Singh, *Systematic examination of hydrogen ion conduction in rare-earth doped barium cerate ceramics*. Solid State Ionics, 1991. **46**(1-2): p. 111-115.
40. Coors, W.G., D.W. Readey, *Proton conductivity measurements in yttrium barium cerate by impedance spectroscopy*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(11): p. 2637-2640.
41. Slade, R.C.T., N. Singh, *The perovskite-type proton-conducting solid electrolyte BaCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-a} in high-temperature electrochemical cells*. Solid State Ionics, 1993. **61**(1-3): p. 111-114.
42. Ma, G., T. Shimura, H. Iwahara, *Simultaneous doping with La³⁺ and Y³⁺ for Ba²⁺- and Ce⁴⁺-sites in BaCeO₃ and ionic conduction*. Solid State Ionics, 1999. **120**(1-4): p. 51-60.
43. Kreuer, K.D., *Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides*. Solid State Ionics, 1999. **125**(1-4): p. 285-302.
44. De Vries, K.J., *Electrical and mechanical properties of proton conducting SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-a}*. Solid State Ionics, 1997. **100**(3,4): p. 193-200.
45. Hamakawa, S., T. Hibino, H. Iwahara, *Electrochemical hydrogen permeation in a proton-hole mixed conductor and its application to a membrane reactor*. Journal of the Electrochemical Society, 1994. **141**(7): p. 1720-1725.

46. Bonanos, N., B. Ellis, M.N. Mahmood, *Oxide ion conduction in ytterbium-doped strontium cerate*. Solid State Ionics, 1988. **28-30**(Pt. 1): p. 579-584.
47. Scherban, T., A.S. Nowick, *Bulk protonic conduction in ytterbium doped strontium cerium oxide (SrCeO₃)*. Solid State Ionics, 1989. **35**(1-2): p. 189-194.
48. Bonanos, N., B. Ellis, M.N. Mahmood, *Construction and operation of fuel cells based on the gadolinium-doped barium cerium oxide solid electrolyte BaCeO₃:Gd*. Solid State Ionics, 1991. **44**(3-4): p. 305-311.
49. Lee, D.W., J.H. Won, K.B. Shim, *Low temperature synthesis of BaCeO₃ nano powders by the citrate process*. Materials Letters, 2003. **57**(22-23): p. 3346-3351.
50. Pechini, M.P., *Barium titanium citrate, barium titanate and processes for production*. 1966, (Sprague Electric Co.). Application: US. p. 5.
51. Longo, V., F. Ricciardiello, D. Minichelli, *X-ray characterization of strontium cerate(IV) and barium cerate(IV)*. Journal of Materials Science, 1981. **16**(12): p. 3503-3505.
52. Agarwal, V., M. Liu, *Electrochemical properties of BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃ electrolyte films deposited on Ni-BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃ substrates*. Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**(3): p. 1035-1040.
53. Eggenstein, M., *Development of a Ni/SCYb cermet anode for a protonic ceramic fuel cell (PCFC)*, in University of Oslo. 2004, Rheinisch Westfälische Technische Hochschule: Aachen.
54. National-Instruments, *LabVIEW*. 2001, National Instruments.
55. Hsieh, G., S.J. Ford, T.O. Mason, L.R. Pederson, *Experimental limitations in impedance spectroscopy. I. Simulation of reference electrode artifacts in three-point measurements*. Solid State Ionics, 1996. **91**(3,4): p. 191-201.
56. Perez-Sanchez, M., *Utvexsling gjennom OSSEP*. 2004, University of La Laguna, Tenerife.
57. Boukamp, B.A., *Equivalent Circuit for Windows*. 2003, University of Twente/WisseQ: Enschede. p. AC-immittance analysis system.
58. Sternheim, M.M., J.W. Kane, *General Physics*. 2nd ed. 1991, Massachusetts: John Wiley & Sons.

